

$\text{Al}_2\text{O}_3 / 3\text{wt}\% \text{TiO}_2$ 爆炸喷涂层的纳米压痕力学特性

翟长生¹, 杨力², 王俊¹, 赵文明¹, 孙宝德¹

(1. 上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030 2 上海纳米材料检测中心, 上海 200237)

摘要: 研究了 $\text{Al}_2\text{O}_3 / 3\text{wt}\% \text{TiO}_2$ 爆炸喷涂层的微观结构特征和纳米压痕力学特性。涂层的纳米压痕力学性能具有明显的各向异性行为和离散性。涂层表面比断面具有更为优良的抵抗外加负载和卸载后良好的弹性恢复的能力。表面和断面平均硬度分别为 10.3 GPa 和 2.9 GPa 而表面和断面平均弹性模量分别为 170.7 GPa 和 234.5 GPa。涂层各向异性的力学性能是由于爆炸喷涂的投影本质导致涂层断面的片层结构和平行于基体界面的裂纹形成。涂层断面比表面存在着尺度分布较宽的孔洞、裂纹等缺陷。

关键词: 爆炸喷涂层; 纳米压痕; 硬度; 弹性模量; 微观结构

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2005)02-0038-06

由于热喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ 陶瓷涂层具有良好的耐磨、耐蚀、抗高温氧化及隔热性能, 因而在航空航天、能源、电子、汽车、机械制造、医学等领域中得到了广泛的应用, 并产生了很高的经济、社会效益及安全效能^[1~4]。目前, $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ 陶瓷涂层主要采用普通等离子喷涂方法制备。然而, 普通等离子喷涂的粒子速度低 ($< 340\text{ms}^{-1}$), 射流温度高 (> 10000), 射流温度梯度大, 粒子接触基体时冷却速度快 ($\sim 10^6\text{ks}^{-1}$), 使得涂层亚稳相增多、孔隙率高、热应力大。然而爆炸喷涂工艺的射流温度较低, 且射流速度极高, 使得制备的涂层性能明显优于等离子喷涂, 本研究利用爆炸喷涂技术制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ 涂层^[5~12]。

为了真实客观地评价爆炸喷涂层的质量, 有必要对其力学性能(如弹性模量和硬度)进行测试和评估。目前通常采用维氏压痕方法测试热喷涂层的显微硬度, 但是这种方法存在以下问题, 首先, 维氏硬度定义为残余压痕表面积上单位面积所承受的平均力, 它反映样品抵抗残余变形的能力。由于压头的卸载而导致材料本身的弹性恢复而使测量的硬度值不能真实地反映材料本身的硬度特性。其次, 显微硬度测量方法是通过卸载后的显微照片测试压痕表面积或压痕对角线数值而获得的, 而由于人为地读取压痕面积和对角线的数值造成的误差是不可避免的。另外, 随着测试技术的发展, 纳米压痕检测技

术已应用于 PVD 等薄膜的弹性模量、硬度等力学性能的测试, 充分显示出这种测试技术的优越性。与维氏压痕测试技术相比, 纳米压痕技术具有以下优点, 纳米压痕硬度的定义为在压入过程中某一压痕表面积投影上单位面积所承受的瞬时力, 它是样品对接触载荷承受能力的度量, 因而反映材料本身的真实硬度力学性能; 纳米压痕硬度是通过测量压痕深度后再根据经验公式计算接触面积, 不存在人为观察压痕面积或对角线数值而造成的主观误差, 使测试数值更具可比性和客观性^[13~18]。但是, 关于将纳米压痕技术应用于热喷涂层的力学性能的测试与分析的研究目前很少有文献报道。

1 实验

实验用基体材料为 45# 钢 (20mm × 5mm), 喷涂材料为 $\text{Al}_2\text{O}_3 / 3\text{wt}\% \text{TiO}_2$ 陶瓷粉末。试样喷涂前经表面喷砂、除油除锈预处理, 并预热到 200。喷涂设备为乌克兰制造的 GEMEMOH 气体爆炸喷涂系统。喷涂工艺参数示于表 1。在测试性能前首先将试样研磨、机械抛光, 而后利用超声波清洗。

表 1 $\text{Al}_2\text{O}_3 / 3\text{wt}\% \text{TiO}_2$ 爆炸喷涂工艺参数

Table 1 Detonation gun spraying parameters for the as-sprayed powders

O_2 / H_2	Frequency / shot s^{-1}	Distance / mm	Velocity / $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$
1.2:1	6	100	0.6

涂层的弹性模量和硬度利用纳米压痕检测技术进行测试^[13~15]。该方法通过测量加卸载过程中三

收稿日期: 2004-09-20 修订日期: 2004-11-20

作者简介: 翟长生 (1971-), 男, 博士, 主要从事表面涂层技术和仿生结构纳米复合材料研究。

菱锥的作用力和位移而获得样品的弹性模量和硬度等。利用纳米硬度计获得的典型载荷 P 与压入深度 h 关系曲线如图 1 所示。

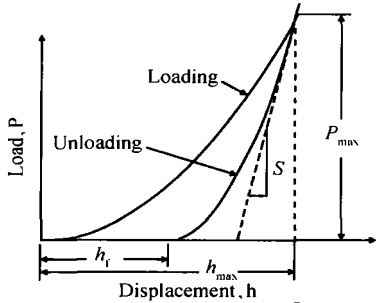


图 1 纳米压痕试验的典型载荷-位移曲线

Fig 1 Schematic representation of load versus indenter displacement data for an indentation experiment

其硬度和有效弹性模量分别由下式表示:

$$H = P_{\max} / A \quad (1)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{S}}{2\sqrt{A}} \quad (2)$$

其中, P_{\max} 最大载荷; A 接触面积; $S = dP/dh$ 弹性接触刚度。那么杨氏模量可由式 (3) 得出。

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (3)$$

其中, $\nu = 0.18$ 为涂层的泊松比; $E_i = 1141 \text{GPa}$ 和 $\nu_i = 0.07$ 为金刚石压头的弹性模量和泊松比。在纳米压痕实验中, 选用 MTS Nano Indenter XP 系统的 XP 组件, 压针为金刚石 Berkovich 控制参数: 应变率 0.05S^{-1} , 热漂移率 0.05nm/s , 压痕深度为 2000nm 。涂层的微观结构通过 SEM 进行观察与分析。

2 结果与讨论

2.1 负载-位移曲线特性

图 2 给出了当最大压痕深度为 2000nm 时涂层表面和断面随机四个测试点的负载-位移曲线。涂层表面和断面力学特性的不同主要体现在两者在最大压痕深度同为 2000nm 时所施加载荷的差异。由图 2 可知, 涂层表面和断面的峰值载荷分布有明显的差异。涂层断面的峰值载荷分布范围在 $200 \sim 250 \text{mN}$ 之间。而涂层表面的峰值载荷分布则在 $450 \sim 750 \text{mN}$ 的范围内。尽管其数值分布存在较大的波动性, 但是其峰值载荷明显地高于涂层断面。因此, 涂层表面比断面具有较强的抵抗外加负荷的能力。当卸载后, 涂层断面纳米压痕的残余深度均大于 1800nm , 而其表面的纳米压痕残余深度则保持在 $1300 \sim 1600 \text{nm}$ 之间。为了更精确地评价涂层在卸载后的弹性恢复能力, 本工作根据图 2 绘制出了涂层的表面和断面典型的无量纲的标准化卸载曲线 (图 3)。横坐标 $(h-h_f)/h_{\max}$ 代表卸载过程中压痕的弹性恢复程度, 纵坐标 P/P_{\max} 代表标准化后的压头压力, 两者均是无量纲量。由图 3 可知, 在同样的压力条件下, 当卸载后, 涂层表面比断面具有更优异的弹性恢复能力。可见, $\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{wt}\% \text{TiO}_2$ 爆炸喷涂层具有各向异性的弹性、塑性性能及弹性恢复能力。另外, 涂层表面较宽的峰值载荷和残余深度分布, 客观地反映了垂直于基体方向涂层内部的孔隙、裂纹缺陷分布的不均匀性。涂层的表面和断面这种弹性、塑性性能的差异反映了垂直和平行于基体表面爆炸喷涂层的硬度和弹性模量等力学特性的不同。

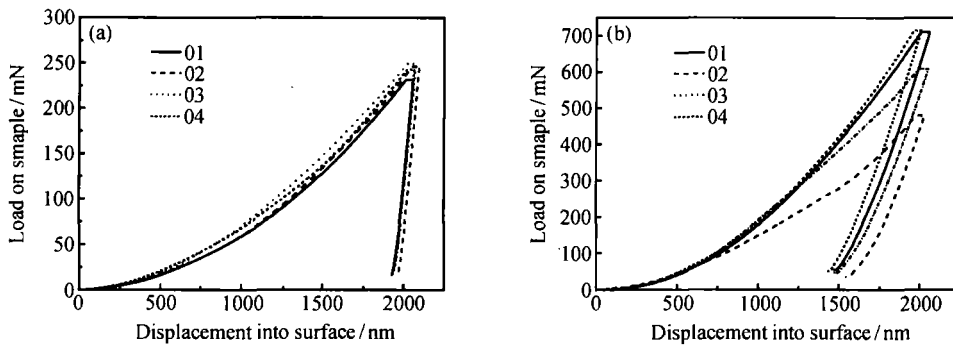


图 2 最大压痕深度为 2000nm 爆炸喷涂层的纳米压痕载荷-位移曲线

(a) 断面; (b) 表面

Fig 2 Load versus indenter displacement for 2000nm indenter displacement at peak indentation load experiment performed on the detonation sprayed coating (a) the cross-section; (b) the surface

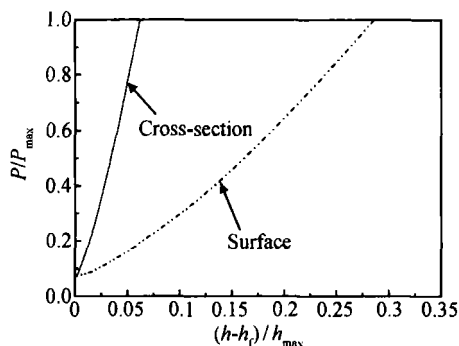


图 3 爆炸喷涂层的标准化卸载曲线

Fig 3 Normalized final unloading curves for the detonation sprayed coating

2.2 弹性模量和纳米硬度

根据等式 (1) ~ (3) 通过载荷-位移曲线可以求出涂层的弹性模量和硬度, 其结果示于图 4 和图 5。对于纳米压痕试验, 由于试样表面的粗糙度和压针尖端曲率半径等影响, 在压痕深度较小的初始阶段,

数据不能可靠地反映材料的特性, 因此, 本试验取纳米压痕深度大于 200nm 时的数据进行分析^[19]。涂层断面纳米压痕硬度随着压痕深度的增加而减小并趋于定值, 特别是当压痕深度大于 1600nm 时, 各测试点的硬度值分布区间为 2.5~3GPa。涂层表面各测试点的纳米压痕硬度分布范围在 6~12GPa 之间。图 5 表明, 涂层断面和表面的弹性模量分布范围分别在 250GPa 和 150GPa 附近。涂层纳米压痕硬度和弹性模量宽的分布范围以及随压痕深度变化所呈现的波动性客观地反映了涂层内部微观结构分布的非均匀性: 涂层内部的相、孔洞等缺陷及颗粒熔化程度的非均匀分布。通过对测试数据分析表明, 涂层表面的平均硬度和平均弹性模量分别为 10.3GPa 和 170.7GPa 而涂层断面的平均硬度和平均弹性模量分别为 2.9GPa 和 234.5GPa (表 2)。很显然, 涂层表面的平均硬度明显地高于断面。相反, 其表面的平均弹性模量却低于断面。由以上分析可知, 无论是弹性模

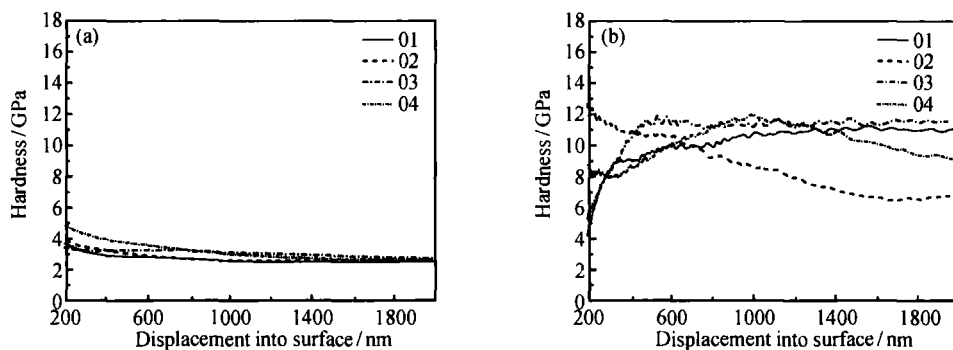


图 4 爆炸喷涂层的纳米压痕硬度随压入深度的变化

(a) 断面; (b) 表面

Fig 4 The hardness as a function of indentation depth for the detonation sprayed coating

(a) the cross-section; (b) the surface

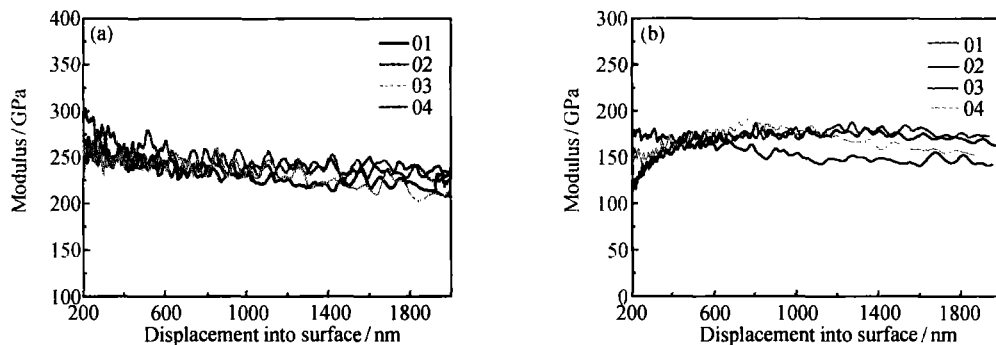


图 5 爆炸喷涂层的弹性模量随压入深度的变化

(a) 断面; (b) 表面

Fig 5 The modulus as a function of indentation depth for the detonation sprayed coating

(a) the cross-section; (b) the surface

量和硬度的分布特征, 还是其平均特性, 在涂层的表面和断面均呈现出各向异性现象。而这种纳米力学特性的各向异性是沿垂直和平行方向基体界面的喷涂层微观结构的各向异性本质外在反映。

表 2 爆炸喷涂层平均硬度和弹性模量

Table 2 Average hardness and Young's modulus of the as-sprayed coating

Properties	Average Young's modulus	Average hardness
	range/GPa	range/GPa
Surface	170-670	10-302
Cross-section	234-499	2-896

2.3 微观结构特征和相结构

图 6 和图 7 分别给出了涂层典型的表面和断面

的微观结构低倍和高倍 SEM 图像。涂层表面和断面最显著的差异特征是两者的孔洞、微裂纹等缺陷尺寸及其分布不同。涂层表面的孔洞尺寸相对均质地分布在 1~6 μm 之间, 而涂层断面则存在着尺度分布较宽的各种宏观和微观孔洞、微裂纹等缺陷。大部分孔洞的尺度分布在 1~12 μm 之间。可见, 涂层的断面比表面存在更多的、尺度分布更广的缺陷, 即涂层的孔洞分布具有各向异性的特征。图 6 和图 7 表明涂层断面存在明显的片层结构特征 (白色箭头所示) 以及平行于基体界面的微裂纹 (黑色箭头所示)。正是这种片层结构以及微裂纹的存在能显著地降低涂层断面的力学性能, 而涂层的表面不存在这种现象, 从而使 Al₂O₃/T O₂ 爆炸喷涂层呈现各向异性的微观结构。这种各向异性的微观结构主要归因于爆炸喷涂的投影特性。爆炸喷涂层最为突出

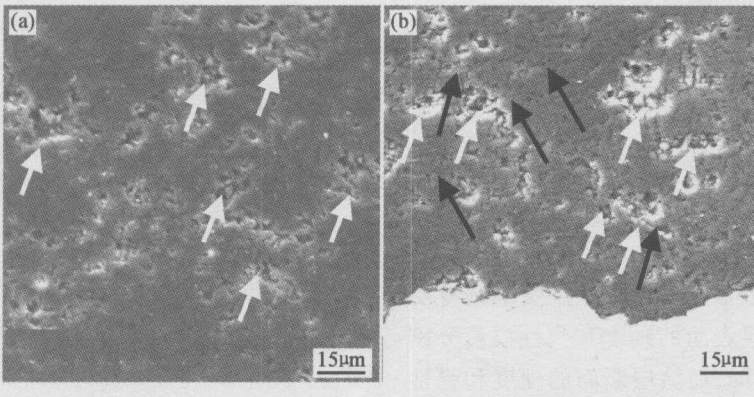


图 6 典型的爆炸喷涂层低倍 SEM 图像 (黑色箭头表示微裂纹和片层界面, 白色箭头表示空洞)
(a) 表面; (b) 断面

Fig 6 Typical features of the detonation Al₂O₃/3w% T O₂ coating (the black arrows indicate microcracks and split interface, and the white arrows indicate pores)
(a) surface; (b) cross-section

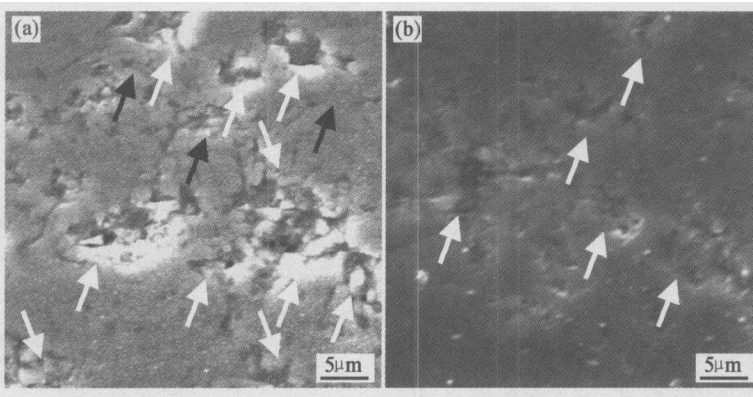


图 7 典型的爆炸喷涂层高倍 SEM 图像 (黑色箭头表示微裂纹和片层界面, 白色箭头表示空洞)
(a) 断面; (b) 表面

Fig 7 Typical features of the detonation Al₂O₃/3w% T O₂ coating (the black arrows indicate microcracks and split interface, and the white arrows indicate pores)
(a) cross-section; (b) surface

的特征在于爆炸喷涂射流的温度和速度的共同作用以及喷涂粒子撞击基体的快速凝固使得喷涂粒子呈现扁平化效应。因此, 涂层断面实质上是由平行于基体界面的、相互嵌合的片层结构组成。而爆炸喷涂层的这种各向异性特征将导致力学性能的各向异性。涂层断面的片层结构和平行于基体界面的微裂纹将显著地降低涂层断面的弹性、塑性、弹性模量和硬度等力学性能。涂层表面相对优异的微观结构将使涂层表面的力学性能优于涂层断面, 从而使涂层的纳米力学性能呈现明显的各向异性特征^[20-22]。另外, 涂层内部孔隙、微裂纹等缺陷的分散性使涂层内部的弹性、塑性、弹性模量和硬度分布呈现一定程度的离散性和随机性。缺陷的存在有降低力学性能的趋势, 而致密的部位有提高力学性能的倾向。与维氏显微硬度测试法相比, 纳米压痕技术更能真实地反映出这种微观结构的细微差别。

3 结 论

(1) 爆炸喷涂层弹性和塑性特性具有明显的各向异性特征。相对于涂层断面, 涂层表面具有优良的抵抗外加负载性能和卸载后良好的弹性恢复的能力。

(2) 涂层断面和表面的硬度和弹性模量具有明显各向异性特征。涂层表面的硬度和弹性模量分别为 10.3 GPa 和 170.7 GPa, 而涂层断面的硬度和弹性模量分别为 2.9 GPa 和 234.5 GPa, 涂层的各向异性的力学性能反映了爆炸喷涂层微观结构的各向异性本质。

(3) 无论是涂层断面还是涂层表面, 纳米硬度、弹性模量等力学特性沿压痕深度方向呈现波动性。多点测试结果表明, 涂层的纳米力学特性具有一定的分散性。涂层力学性能的波动特征和分散特性是涂层内部孔洞、微裂纹等缺陷分布不均匀的外在表现。

(4) $Al_2O_3/3w\% TiO_2$ 爆炸喷涂层具有各向异性的微观结构特征。涂层表面的孔洞尺寸相对均质地分布在 1~6 μm 之间, 而涂层断面则存在着尺度分布较宽的各种宏观和微观孔洞、微裂纹等缺陷, 大部分孔洞尺度分布在 1~12 μm 之间。爆炸喷涂的投影特性导致涂层断面片层结构和平行于基体界面的裂纹的形成, 从而导致涂层力学性能的各向异性特征。

参考文献:

- [1] SOYKAN S, USTEL F, CELIK E, *et al*. Investigation of friction and wear behaviours of plasma sprayed ceramic coating [J]. *Journal of Turkish Eng and Environ Sciences* 1997, 21: 417-423
- [2] WANG You, JIANG STEPHEN, WAN M e-dong *et al*. Abrasive wear characteristics of plasma sprayed nanostructured alumina/titanium coatings [J]. *Wear* 2000, 237 (2): 176-185
- [3] CALLUS P J, BERNDT C C. Relationships between mode II fracture toughness and microstructure of Thermal spray coatings [J]. *Surface and Coatings Technology* 1999, 111: 114-128
- [4] KM JH, KM M C, PARK C G. Evaluation of functionally graded thermal barrier coatings fabricated by detonation gun spray technique [J]. *Surface and Coatings Technology* 2003, 168: 275-280
- [5] AHMED R, HADFIELD M. Rolling contact fatigue performance of detonation gun coated elements [J]. *Tribology International* 1997, 30: 129-137
- [6] LI C J, OHMORI A. The lamellar structure of a detonation gun sprayed Al_2O_3 coating [J]. *Surface and Coating Technology* 1996, 82: 254-258
- [7] TYURIN YU N, POGREBNJAK A D. Advanced in the development of detonation technologies and equipment for coating deposition [J]. *Surface and Coatings technology* 1999, 111: 269-275
- [8] KM JH, KM M C, PARK C G. Evaluation of functionally graded thermal barrier coatings fabricated by detonation gun spray technique [J]. *Surface and Coatings Technology* 2003, 168: 275-280
- [9] KADYROV E, KADYROV V. Advanced gas detonation coating process DEMETON [A]. *Proceedings of ITSC '95* [C]. Kobe, Japan: Japan High Temperature Society, 1995: 417-424
- [10] WANG Jun, ZHANG L, LI Ke, *et al*. Gas detonation spray Cr_3C_2-NiCr coating and its application in contact roller mills [J]. *Journal of Shanghai Jiaotong University* 2000, 34: 1019-1021
- [11] SARAVANAN P, SELVARAJAN V, JOSHI S V, *et al*. Experimental design and performance analysis of alumina coatings deposited by a detonation spray process [J]. *J Phys D: Applied Physics* 2000, 123: 44-54
- [12] GLEDHILL H C, TURNER I G, DOYLE C. Direct morphological comparison of vacuum plasma sprayed and detonation gun sprayed hydroxyapatite coatings for orthopaedic applications [J]. *Biomaterials* 1999, 20: 315-322
- [13] MURAKAMI Y, TANAKA K, ITOKAZU M, *et al*. Elastic analysis of triangular pyramidal indentation by the finite element method and its application to nanoindentation measurement of glasses [J]. *Phil Mag A*, 1994, 69: 1131
- [14] OLIVER W C, PHARR G M. An improved technique for

- determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments [J]. *Journal of Materials Research*, 1992, 7: 1564–1582
- [15] THURN JEREMY, COOK ROBERT F. Simplified area function for sharp indenter tip indentation sensing indentation [J]. *J Mater Res*, 2002, 17: 1143–1146
- [16] WORGARD J CABDOCH T, RVIERE JP, *et al*. Nano-indentation characterization of SiC coatings prepared by dynamic mixing [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1998, 100: 128–131
- [17] XU Zh-hu, DAVID ROWCLIFFE. Nanoindentation on diamond-like carbon and alumina coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 161: 44–51
- [18] Standard Test Method for Microhardness of Materials [R]. ASTM E384-89, 1984
- [19] MOODY N R, STROJNY A, MEDLIN D L, *et al*. Substrate composition effects on the interfacial fracture of tantalum nitride films [J]. *Journal of Materials Research*, 1999, 14: 2306–2313
- [20] KERKENEN J STENBERG T, MNTYL T, *et al*. Microstructural characterization of detonation gun sprayed boride-based cement coatings [J]. *Surface & Coating Technology*, 196, 82: 29–37
- [21] ROY M, RAO C V S, RAO D, *et al*. Abrasive wear behaviour of detonation sprayed WC-Co coatings on mild steel [J]. *Surface Engineering*, 1999, 15: 129–136

Nanoindentation Mechanical Properties of A₁O₃/3w% TiO₂ Detonation Sprayed Coatings

ZHAI Chang-sheng¹, YANG L², WANG Jun¹, ZHAO Wen-ming¹, SUN Bao-de¹

(1. State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China; 2. Shanghai Testing Center of Nanometer Materials, Shanghai 200237, China)

Abstract Both the microstructures of the detonation sprayed A₁O₃/3w% TiO₂ coating and the indentation load-displacement behavior of the coating tested with a Berkovich indenter were investigated. The coatings exhibited apparently an isotropic nanoindentation mechanical behaviors and dispersibility. Compared to the cross-section, the surface of the coatings had better ability to resist applied load and better elastic recovery after unloading. The mean hardness of the surface and cross-section of the coating were 10.3 GPa and 2.9 GPa, respectively. While mean Young's modulus of the surface and cross-section of the coating were 170.7 GPa and 234.5 GPa, respectively. The anisotropic nanoindentation mechanical properties were mainly due to anisotropic microstructures of the detonation sprayed coating. Other than the surface, the cross-section structure corresponded to splat interface and many cracks parallel to the substrate. The cross-section had more pores, bigger pore size and a more nonhomogeneous distribution than the surface.

Key words detonation sprayed coating; nanoindenter; penetration hardness; Young's modulus; microstructure