

文章编号: 0258-7025(2008)11-1746-06

涂层界面失效破坏临界位置的 理论分析与实验研究

冯爱新 叶勇 殷苏民 程昌 曹宇鹏

(江苏大学机械工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要 根据红外激光划痕时在涂层表面产生的温度场的理论分析,找出涂层界面失效破坏的临界位置。在实验研究中,分析红外热成像仪对激光划痕涂层的实时温度检测结果,表明在涂层逐渐失效破坏的过程中,其表面的温度状况呈现出与理论分析结果相一致的两阶段的变化,进而说明了温度变化的转折点即是该涂层从基体脱落下来的临界位置;并通过计算得知,该涂层临界脱落点对应的激光辐射功率大约为31.92 W,这一结果直接反映了该涂层与基体结合强度的情况。

关键词 激光技术;激光划痕;涂层临界破坏点;热成像仪;温度场;结合强度

中图分类号 TN 249 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20083511.1746

Theoretical Analysis and Experimental Research on the Broken Critical-Position of Coating Interface

Feng Aixin Ye Yong Yin Sumin Cheng Chang Cao Yupeng

(School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China)

Abstract In order to find out the broken critical-position of coating interface, a theoretical analysis is made on the thermal field generated when the coating is scratched by infrared laser. The examined results of real-time temperature of coating being scratched by laser are analyzed. It is indicated that the change of surface temperature of the coating presents a two-phase process, which corresponds with the results of theoretical analysis. The turning point of temperature is just the critical position where the coating breaks off from substrate. The laser power is calculated to be about 31.92 W at the critical position. The result directly reflects the adhesion strength between coating and substrate.

Key words laser technique; laser scratch; broken critical position of coating; thermograph; thermal field; adhesion strength

1 引言

涂层技术的广泛应用,使人们对涂层的可靠性、信赖性提出了越来越高的要求。然而,保证涂层可靠性最重要一点就是保证涂层在其寿命期内与基体间具有良好的结合性能,不能出现与基体产生起泡、脱落等现象^[1,2]。因此涂层的结合性能是反映涂层质量好坏的重要指标之一。为了更好地检测薄膜涂层的结合强度,国内外许多研究人员都努力开展相关的研究工作,发表了许多论文^[3-5],并且提出了激

光层裂法、划痕法、压痕法、界面压入法等多种检测涂层与基体结合强度的检测方法^[4]。然而,这些方法在理论分析和测量技术上都存在有待进一步解决的问题,具体表现为同一种方法检测的结果不稳定,或不同方法检测的结果差别比较大^[6]。

激光划痕技术是一种界面结合强度检测的新方法。在激光划痕涂层过程中,当以激光功率、涂层温度再结合材料物性等参数来表征界面结合强度时,必须首先判断出涂层开始破坏的临界位置,因为该

收稿日期:2008-05-21;收到修改稿日期:2008-08-21

基金项目:国家自然科学基金(50405035),江苏省自然科学基金青年科技创新人才学术带头人项目(BK2007512)和先进数控技术江苏省高校重点实验室开放基金项目(KXJ07126)资助课题。

作者简介:冯爱新(1970—),男,江苏人,副教授,主要从事激光加工与检测技术方面的研究。

E-mail: yeyong_1@163.com.cn

位置最能真实地反映出涂层与基体的结合状况,因此研究判定涂层从基体脱落下来的临界位置是一个重要内容和关键问题。本文即在激光划痕温度场理论分析的基础上,提出了一种涂层界面破坏临界位置判定的方法。

2 红外激光划痕涂层失效破坏的机制

2.1 激光划痕涂层温度场的数学模型

激光划痕技术的原理是利用长脉冲红外激光束直接辐照在涂层-基体系统上,对试样表面几十微米厚的涂层准静态加热,从而在涂层-基体系统中形成温度场。由于涂层、基体材料的热膨胀系数、导热系数和温度的不同,从而在涂层及其界面中形成热应力,当热应力达到一定值时,涂层-基体的结合界面就开始脱粘、发生机械变形,随后,伴随激光能量的逐渐增大,涂层进一步发生界面脱粘、产生裂纹、翘起并以最终从基体上剥离下来^[7,8]。如此同时,涂层试样相对于激光束作进给运动,从而在涂层试样表面形成如图 1 所示的涂层破坏失效示意图。

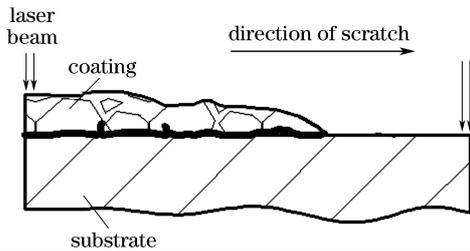


图 1 涂层界面失效破坏示意图

Fig. 1 Sketch map of failure of coating interface

从激光划痕涂层的原理可知,其本质是涂层试样对激光能量的吸收,然后转换成热及随后产生热应力的过程。在分析移动光源辐照材料而使材料表面温度场变化规律时,作如下假设^[9]: 1) 试样模型为半无限大的双层平板,且被加热材料是均匀各向同性的; 2) 材料的光学和热力学参数与温度无关; 3) 忽略传热过程中的辐射和对流对热传导所造成的影响。

图 2 所示为激光划痕涂层示意图,设光束照射方向为 z ,试样表面为 xy 平面,光束功率 $P(t)$ 为随时间变化的量,均匀辐照在涂层表面上,设试样表面每单位面积上吸收的功率为 I ,对于半无限大物体,材料内任一点都满足热传导方程

$$\frac{1}{k} \times \frac{\partial T(x, y, z, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \quad (1)$$

式中 k 为热导率, t 为激光在涂层表面某一点辐照的

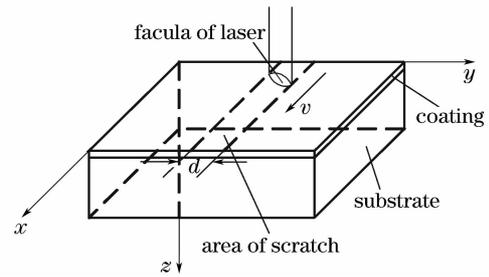


图 2 激光划痕示意图

Fig. 2 Sketch map of laser scratch

时间, T 为该点的温度。当加热区的横向尺寸远远大于加热深度时,则可按一维热传导求解,考虑到其边界条件,则微分方程的解为

$$T(x, t) = \frac{2I}{k} \left[\sqrt{\frac{Kt}{\pi}} e^{(-x^2/4Kt)} - \frac{x}{2} \operatorname{ierfc} \frac{x}{\sqrt{4Kt}} \right], \quad (2)$$

式中 K 为热扩散系数; ierfc 为互补误差函数

$$\operatorname{ierfc} x = \int_x^{\infty} \operatorname{erfc} s \, ds, \quad \operatorname{erfc} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-s^2} \, ds.$$

实际上,激光束是经过聚焦后辐照到 xy 平面上的,光束具有一定的半径 $d/2$,如图 2 所示。因而,不能认为整个面是受到激光的均匀辐照的,这时,随激光移动 x 方向涂层温度随时间变化的规律应该是

$$T(x, t) = \frac{8P(t) \sqrt{Kt}}{\pi d^2 k} \times \left[\operatorname{ierfc} \frac{x}{\sqrt{4Kt}} - \operatorname{ierfc} \frac{\sqrt{x^2 + (d^2/4)}}{\sqrt{4Kt}} \right]. \quad (3)$$

另一方面,激光照射到材料表面时,材料的表面温度 T 与材料的比热容 c_p ,激光功率 P ,光斑直径 d 和划痕扫描速度 v 满足关系^[9]

$$T \propto \frac{\beta P}{c_p dv}, \quad (4)$$

式中 β 为材料表面的能量吸收率。

由(3),(4)式可以看出当激光功率越大,材料表面能量吸收率越大,表面热扩散系数越小;比热容越小时,材料的温度就会升高得越快。

2.2 划痕涂层临界破坏点位置的理论分析

在分析激光划痕涂层,找出其涂层临界破坏点位置时,是以不锈钢板作为基体,以其他非金属材料作为涂层来研究。红外激光首先对涂层加热,然后通过热传导使基体上表面的温度逐步发生变化。由于涂层和基体的激光吸收率、热膨胀系数、导热率和对热的敏感度等不同^[10],导致在激光划痕过程中涂层表面温度-激光功率将会呈现如图 3 所示的规律,即随激光功率的增大涂层的温度呈现出 AB, BC 两

个阶段的变化,在 AB 段,涂层温度升高得较快,BC 段涂层温度升高得较缓慢,并且 B 点是温度速率明显变化的转折点。

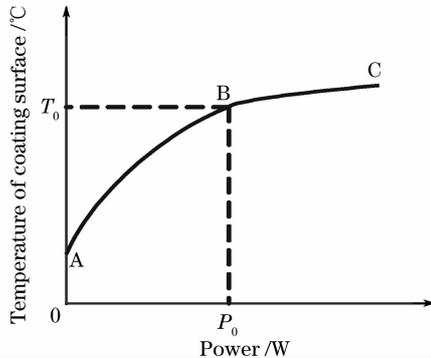


图 3 理论上的涂层温度-功率曲线图

Fig. 3 Theoretical relationship between the temperature and power of the coating

出现该规律变化的原因为,在 AB 段时,由于激光光束一开始是辐照在涂层上,而非金属涂层材料对长波长的激光具有良好的吸收性,并且其导热率小,热量的传导损失很小,能吸收大部分的人射光束的能量,所以涂层的温度快速上升。当激光功率不断增大时,涂层温度也随之增大,涂层中产生的热应力也随着增大,使涂层发生局部变形,部分表面涂层起泡或裂开脱落,从而使涂层表面变得凹凸粗糙不平,这反过来又加大了涂层对激光能量的吸收率,使涂层的温度进一步快速升高,同时也加剧了涂层及界面热应力的产生,进一步使涂层从基体上脱落直到完全剥离脱落下来。

在 BC 阶段里,由于在前一阶段的激光划痕过程中,激光功率已达到一个较高的值,基体上的涂层材料表面温度也很高,瞬间使涂层表面部分材料

气化蒸发^[11],并且材料在气化膨胀过程中产生的压力加快了涂层与基体的裂开,并从基体上脱落,激光辐照的能量就主要集中在基体表面上。又由于基体是金属材料,而金属材料相对于非金属材料的涂层对长波长激光的吸收率比较低,反射率比较高^[12],再根据理论分析的结论就可以看出涂层试样表面温度的升高的速率会变得缓慢,但由于在划痕过程中,激光功率是持续增大的,逐渐增大的激光功率会使基体材料对激光的吸收率略有增加^[13],所以涂层试样表面的温度还是会缓慢地升高。

由分析可知,在激光划痕涂层过程中,划痕处涂层温度场速率变化的两个阶段的转折点 B 附近位置即应该是涂层开始完全剥离基体,并从基体表面脱落的临界位置,而该位置对应的激光功率 P_0 就是该涂层从基体脱落下来所需的最小功率,此时对应的涂层脱落临界位置温度为 T_0 。

3 实 验

3.1 试样制备

将一块长 150 mm,宽 100 mm,厚约为 1.5 mm,牌号为 304 的不锈钢板经过 1000[#] 砂纸磨光,其表面平均粗糙度大约为 Ra1.6,再均匀涂上一层厚度约 50 μm 的涂层,该涂层主要成分为丙烯酸有机高分子,其主要性能如表 1 所示^[14]。

表 1 丙烯酸高分子涂层主要性能

Table 1 Main characteristics of acrylic acid paint coating

Density / (g/cm^3)	1.05
Modulus of elasticity E / GPa	1.32~1.42
Poisson ratio μ	0.3~0.34
Thermal expansion coefficient	2.5~5.0

表 2 实验参数

Table 2 Test parameters

Group	Laser power / W	Facula diameter / mm	Scratch speed / (mm/s)	Scratch length / mm	Scratch time / s	Sampling point number
First group	0~50	1.00	0.75	100	133.3	83
Second group	0~50	1.00	1.00	100	100.0	62
Third group	0~50	1.00	1.50	100	66.7	41
Thermo-graph	Detection range of temperature / °C		Sampling precision / °C		Sampling frequency / Hz	
	-25~300		0.1		0.625	

3.2 实验参数

在实验时,为了能说明问题,采样不同的激光划痕速度,最终选定的激光划痕实验参数如表 2 所示。

3.3 实验装置及方法

图 4 所示为激光划痕装置示意图^[15]。该装置由激光器系统、反射镜、聚焦透镜、平移工作台、热成

像仪和工控机等组成。激光器系统是一种功率可以在 0~200 W 范围内线性调节的半导体激光器,输出波长为 976 nm 的连续红外激光,经过聚焦后其光斑直径大约为 1.0 mm。热成像仪能够实时检测并记录激光划痕时涂层的温度场参数和图像参数,其温度采样频率为 0.625 Hz,采样精度可达 0.1 °C,检测温

度范围为 $-25 \sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。工控机能控制平移工作台和红外激光器按照要求进行工作。

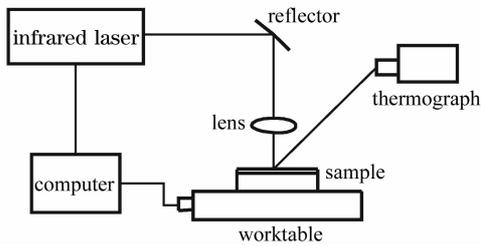


图 4 实验装置示意图

Fig. 4 Sketch map of testing equipment

共进行三组实验。在激光划痕时首先将涂层试样放置在平移工作台上,然后工控机控制激光器和工作台按照表 2 所示的划痕实验参数进行工作。即如进行第一组实验时,让工控机控制工作台带动涂层试样以 0.75 mm/s 的速度作匀速直线运动大约 133.3 s ,同时经过聚焦镜聚了焦的红外激光光束直接辐射在涂层试样表面上,激光功率也在 133.3 s 时间内从 0 W 线性增大到 50 W ,这样就会在涂层试样表面划一道 100 mm 长的划痕。与此同时,红外热像仪以 0.625 Hz 的频率实时检测并记录激光划痕全过程中涂层温度的变化情况。

4 实验结果与分析

4.1 不同激光划痕速度下的实验结果

图 5(a)~(c) 是当激光划痕速度分别为 0.75 mm/s , 1.00 mm/s , 1.50 mm/s 时,划痕涂层各采样点处温度的变化情况。

从图中可以看出激光划痕时涂层表面温度变化的速率都明显地呈现出两个阶段的变化。在前一个阶段(A1B1 段, A2B2 段和 A3B3 段)涂层温度升高的很快;在后一个阶段(B1C1 段, B2C2 段和 B3C3 段)涂层温度升高的相对比较缓慢,并且 B1, B2 和 B3 点分别是对应各自两个阶段的温度转折点。这与理论分析预期的结果相一致。从而说明温度转折点 B1, B2 和 B3 点是涂层从基体脱落下来临界位置的具体反映。

图 6(a)~(c) 是对应图 5(a)~(c) 所划的 3 道 100 mm 长的划痕涂层上找到对应的温度转折点 B1, B2 和 B3 附件位置的实际划痕效果的显微照片。从显微照片可以看出,涂层粗糙凹凸不平,与基体界面明显,表明涂层已经完全从基体上脱落下来。图 7(a)~(c) 是对应图 5(a)~(c) 温度转折点 B1, B2 和 B3 处激光划痕时红外热成像仪实时检测到的

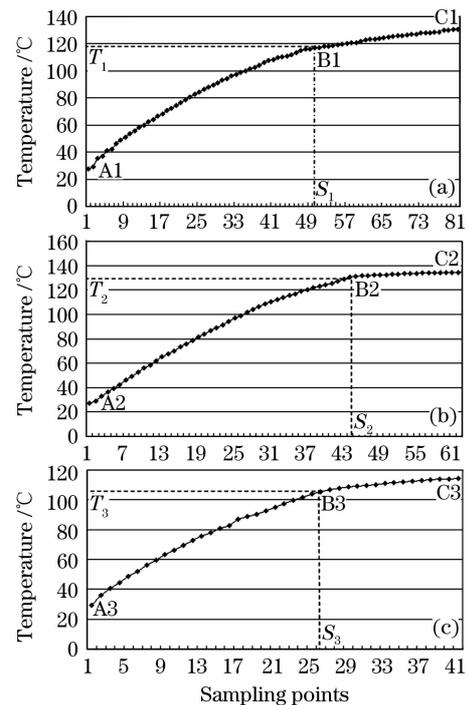


图 5 激光以不同速度划痕涂层时划痕区域的温度变化情况

Fig. 5 Temperature of scratching area of coating scratched by laser with different speeds

(a) 0.75 mm/s ; (b) 1.00 mm/s ; (c) 1.50 mm/s

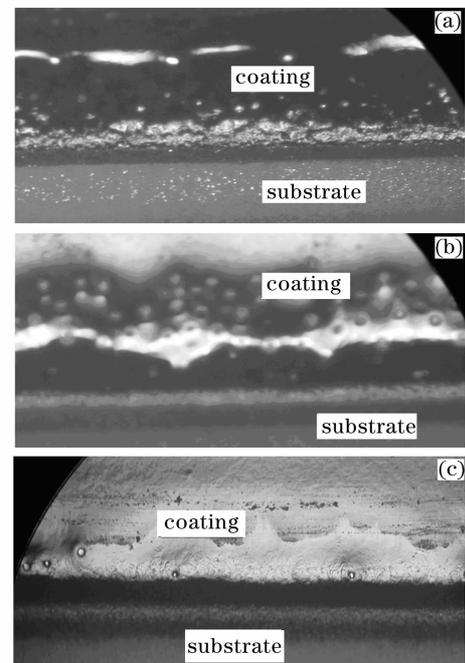


图 6 划痕涂层(a)B1,(b)B2,(c)B3 点区域的显微照片

Fig. 6 Optical micrographs of (a) B1, (b) B2, (c) B3 areas of scratched coating

涂层表面温度值。此时转折点的温度分别为 $T_1 = 118\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_2 = 127\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $T_3 = 106\text{ }^{\circ}\text{C}$,可以看出温度

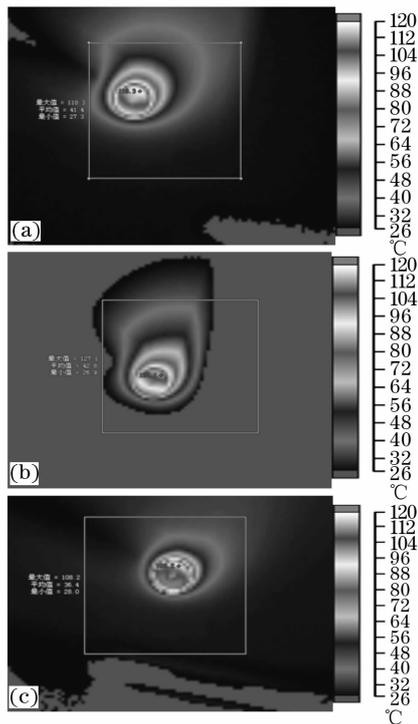


图 7 涂层温度转折点(a)B1,(b)B2,(c)B3 处的温度值

Fig. 7 Temperature distributions at turning points

(a) B1, (b) B2, (c) B3 of coating's temperature

值都比较接近。

4.2 转折点处对应的激光功率

图 5(a)所示为温度转折点 B1 所对应的红外热像仪所采的大约第 50 个样点,即 $S_1 = 50$ 。由于热成像仪采样的频率为 0.625 Hz,设当热成像仪采样到第 50 个点时所用的时间为

$$t_1 = 50 \times (1/0.625) = 80 \text{ s},$$

又根据表 2,当激光划痕速度为 0.75 mm/s 时,设定的是在 133.3 s 的划痕时间内,激光功率从 0 W 线性增加到 50 W,所以,可以计算出当采样点 $S_1 = 50$ 时,对应的激光功率为

$$P_1 = (50/133.3) \times t_1, \quad (6)$$

将 $t_1 = 80 \text{ s}$ 代入(6)式,即得 $P_1 = (50/133.3) \times 80 \approx 30.0 \text{ W}$ 。也就是说,温度转折点处 B1 所对应的激光功率大约为 30.0 W。

图 5(b)所示为温度转折点 B2 所对应的红外热像仪所采的大约第 43 个样点,即 $S_2 = 43$ 。同理,可以计算出当热成像仪采样到第 43 个点时所用的时间为 68.8 s。

同样,根据表 2,可以计算出当采样点 $S_2 = 43$ 时,对应的激光功率为 34.4 W。也就是说,温度转折点处 B2 所对应的激光功率大约为 34.4 W。

图 5(c)所示为温度转折点 B3 所对应的红外热像仪所采的大约第 26 个样点,即 $S_3 = 26$ 。同理,可以计算出当热成像仪采样到第 26 个点时所用的时间为 41.6 s。

同样,根据表 2 所示参数,可以计算出当采样点 $S_3 = 26$ 时,对应的激光功率约为 31.2 W。也就是说,温度转折点处 B3 所对应的激光功率大约为 31.2 W。

根据已有的研究结论显示^[16],涂层界面结合力的大小主要由涂层与基体的剥离应力和涂层底面与基体上表面间的剪切应力所决定。而涂层的温度变化又是引起剥离应力和剪切应力大小的主要因素,因此,涂层的温度变化在一定程度上能够反映涂层的结合状况。

另一方面,根据(4)式,可以得出红外激光功率的大小是引起涂层温度变化的主要因素。因此,涂层的结合状况最终可以由激光功率大小来反映。

忽略实验设备及其他人为误差,从温度转折点处对应的激光功率 $P_1 \approx 30.0 \text{ W}$, $P_2 \approx 34.4 \text{ W}$ 和 $P_3 \approx 31.2 \text{ W}$ 可以看出,虽然激光划痕涂层时的速度不一样,但得出的激光功率却十分接近。这说明激光功率的大小可以反映该涂层与基体结合的状况;涂层温度速率变化转折点处是该类型涂层开始从基体完全脱落下来的临界位置的具体反映。

为了较为准确地得出该类型情况下涂层临界破坏点处对应的激光功率,将 $P_1 \approx 30.0 \text{ W}$, $P_2 \approx 34.4 \text{ W}$ 和 $P_3 \approx 31.2 \text{ W}$ 进行均方根计算,即

$$P_0 = \sqrt{\frac{\sum(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2)}{N}} = \sqrt{\frac{\sum(30.0^2 + 34.4^2 + 31.2^2)}{3}} \approx 31.92 \text{ W}.$$

31.92 W 更接近地反映出了涂层从基体临界完全脱落下来所需要的最小功率和涂层与基体结合强度的状况。

5 结 论

通过对红外激光划痕涂层时产生的温度场的理论分析和红外热像仪对激光划痕涂层时的温度实时跟踪,分析并验证了在划痕过程中涂层温度速率变化会呈现出两个阶段的变化,并进一步判断温度变化转折点即是涂层从基体脱落下来的临界位置,转折点处对应的激光功率 $P_0 \approx 31.92 \text{ W}$ 反映了该涂层与基体间结合强度的情况。

参 考 文 献

- 1 Zeng Danyong, Zhou Ming, Yu Zilan *et al.*. Quantitative measurement of adhesive strength by the laser spallation technique [J]. *Applied Laser*, 2001, **21**(4):240~246
曾丹勇, 周明, 於自岚等. 用激光技术定量测量涂层/基体的结合强度[J]. *应用激光*, 2001, **21**(4):240~246
- 2 Yang Banquan, Chen Guangnan, Zhang Kun *et al.*. A review on measurement methods for interfacial bonding strength between coating and substrate [J]. *Advances in Mechanics*, 2007, **37**(1):67~79
杨班权, 陈光南, 张坤等. 涂层/基体材料界面结合强度检测方法的现状与展望[J]. *力学进展*, 2007, **37**(1):67~79
- 3 R. Ikeda, H. Cho, A. Sawabe. Laser spallation method to measure strength against mode-I decohesion of CVD diamond films [J]. *Diamond & Related Materials*, 2005, **4**:631~636
- 4 K. L. Mittal. Adhesion measurement of films and coatings [C]. *The First International Symposium on Adhesion Measurement of Films and Coatings*, Netherlands USA: VSP, 1995. 1~435
- 5 K. L. Mittal. Adhesion measurement of films & coatings [C]. *The Second International Symposium on Adhesion Measurement of Films and Coatings*, Boston USA: VSP, 2001. 1~351
- 6 Feng Aixin, Xie Huakun, Zhang Yongkang *et al.*. Study on laser scratching technique for testing of interfacial strength of film-substrate system [J]. *Tool Technique*, 2003, **37**(9):10~13
冯爱新, 谢华崑, 张永康等. 膜-基界面结合性能激光划痕检测方法技术优势分析[J]. *工具技术*, 2003, **37**(9):10~13
- 7 A. X. Feng, Y. K. Xie, L. Cai *et al.*. A study on the new method of laser scratch testing technique to characterize interfacial adhesion and bond strength between thin film and substrate [J]. *Key Engineering Material*, 2004, **259-260**:615~619
- 8 Kong Dejun, Zhang Yongkang, Chen Zhigang *et al.*. Effects of laser heat treatment on properties of Ni-P alloy film by chemical deposition [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(6):871~875
孔德军, 张永康, 陈志刚等. 激光热处理对化学沉积 Ni-P 合金薄膜性能的影响[J]. *中国激光*, 2007, **34**(6):871~875
- 9 Zhang Yongkang, Zhou Jianzhong, Ye Yunxia. Machining Technique of Laser [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004. 83~84, 111~115
张永康, 周建忠, 叶云霞. 激光加工技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 83~84, 111~115
- 10 Lin Xiuchuan, Shao Tianmin. Lumped method for the measurement of laser absorptance of materials [J]. *Acta Physica Sinica*, 2001, **50**(5):856~859
蔺秀川, 邵天敏. 利用集总参数法测量材料对激光的吸收率[J]. *物理学报*, 2001, **50**(5):856~859
- 11 Cui Chunyang, Wu Wei, Yu Gang *et al.*. On laser absorptivity of ductile iron [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(7):977~980
崔春阳, 吴炜, 虞钢等. 球墨铸铁材料对激光的吸收率[J]. *中国激光*, 2006, **33**(7):977~980
- 12 Chen Qinghua. Selection of absorption films and its application in infrared laser treatments of metallic materials [J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **A29**(11):1023~1026
陈庆华. 吸收膜的选择及其在红外激光金属表面处理中的应用[J]. *中国激光*, 2002, **A29**(11):1023~1026
- 13 Huang Yanlu, Yang Fuhua, Liang Gongying *et al.*. Using in-situ technique to determine laser absorptivity of Al-alloys [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(5):449~453
黄延禄, 杨福华, 梁工英等. 用原位法测定铝合金对激光的吸收率[J]. *中国激光*, 2003, **30**(5):449~453
- 14 Xian Guan, Shen Zhicong, Wang Tang. Coefficient of thermal expansion and adhesion strength of coating [J]. *Coatings and Finishing Consultation*, 2007/8/10
贤官, 沈志聪, 王塘. 涂层的热膨胀系数与附着力[J]. *涂料涂装资讯网*, 2007/8/10
- 15 Feng Aixin, Zhang Yongkang, Zhou Ming *et al.*. The method and equipment of infrared laser scratch testing technique to characterize interfacial bond strength of film-substrate [P]. China Patent: 02138511.4, 2003-03-26
冯爱新, 张永康, 周明等. 界面结合强度的准静态激光划痕测量方法及装置[P]. 中国专利: 02138511.4, 2003-03-26
- 16 Zhang Yongkang, Kong Dejun, Feng Aixin *et al.*. Study on the determination of interfacial binding strength of coatings (I): theoretical analysis of stress in thin film binding interface [J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(6):2897~2900
张永康, 孔德军, 冯爱新等. 涂层界面结合强度检测研究(I): 涂层结合界面应力的理论分析[J]. *物理学报*, 2006, **55**(6):2897~2900