

温度和厚度对纳米金刚石涂层残余应力的影响

张勇¹, 袁建辉¹, 谭礼明^{1,2}, 陈晓晓¹, 姚阳光¹, 顾青山¹

(1.上海工程技术大学, 上海 201620; 2.上海硅酸盐研究所, 上海 201620)

摘要: **目的** 通过改善液相等离子喷涂制备纳米金刚石涂层的工艺参数, 提高纳米金刚石涂层的显微硬度和结合强度。**方法** 利用 Ansys 有限元软件对纳米金刚石涂层中的残余应力进行数值模拟。建立纳米金刚石涂层的有限元分析模型与热传导方程, 探讨了涂层的厚度与降温速度对纳米金刚石涂层残余应力的影响。通过扫描电子显微镜对制备的纳米金刚石涂层表面进行分析, 并且利用显微硬度计和表面划痕仪测定纳米金刚石涂层的显微硬度和结合强度。**结果** 纳米金刚石涂层的主应力为拉应力, 涂层的最大主应力随着厚度的增大而具有先增大、后减小、再增加的特点。随着涂层厚度的增加, 涂层的最大剪应力由涂层表面转移到涂层界面, 其值先减少, 后保持稳定。涂层整体、涂层界面和涂层表面的最大主应力与最大剪应力, 随涂层温度的升高而呈线性递减的趋势。纳米金刚石涂层的主应力集中在涂层的四周, 而涂层的剪应力分布在涂层表面。纳米金刚石涂层表面较光滑, 由大量纳米级的细小扁平颗粒紧密排布而形成。**结论** 采用适当的工艺参数制备出厚度为 0.1 mm 的纳米金刚石涂层, 其显微硬度和结合强度分别约为 150HV 和 9 N。

关键词: 纳米金刚石涂层; 残余应力; 数值模拟; 热传导方程; 最大主应力; 最大剪应力

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)08-0265-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.08.036

Effects of Temperature and Thickness on Residual Stresses of Nano-diamond Coating

ZHANG Yong¹, YUAN Jian-hui¹, TAN Li-ming^{1,2}, CHEN Xiao-xiao¹, YAO Yang-guang¹, GU Qing-shan¹

(1.Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China;

2.Shanghai Institute of Ceramics, Shanghai 201620, China)

ABSTRACT: The work aims to improve microhardness and bonding strength of nano-diamond coating by changing process parameters of nano-diamond coating which was prepared in the method of suspension plasma spraying. Numerical simulation was applied to residual stress of nano-diamond coating using finite element software ANSYS. Finite element analysis model and heat conduction equation were established for nano-diamond coating. The effects of coating thickness and cooling rate on residual stress of the nano-diamond coating were discussed. Surface of the nano-diamond coating was analyzed by scanning electron microscope, and microhardness and bonding strength were measured by microhardness tester and surface scratch tester. Principal stress of the nano-diamond coating was tensile stress, and the maximum principal stress first increased, then decreased and finally increased as the coating thickness increased. The maximum shear stress of the coating was transferred from coating sur-

收稿日期: 2018-01-18; 修订日期: 2018-07-02

Received: 2018-01-18; **Revised:** 2018-07-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51301192); 研究生创新项目 (16KY0511)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51301192), Graduate Student Innovation Project (16KY0511)

作者简介: 张勇 (1992—), 男, 硕士研究生, 研究方向为表面工程与数值模拟。

Biography: ZHANG Yong (1992—), male, Master, Research focus: surface engineering and numerical simulation.

通讯作者: 袁建辉 (1982—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为表面工程。

Corresponding author: YUAN Jian-hui (1982—), male, Doctor, associate professor, Research focus: surface engineering.

face to coating interface as the coating thickness increased. Moreover, the maximum shear stress first decreased and then remained stable. For the bulk coating, coating interface or coating surface, the maximum principal stress and the maximum shear stress decreased linearly with the increase of coating temperature. The maximum principal stress was concentrated around the coating while the shear stress was distributed on the coating surface. The surface of the nano-diamond coating was smooth because its smooth surface consisted of compact flat particles through a large number of nanoscale particles. The microhardness and bonding strength of the 0.1 mm thick nano-diamond coating prepared provided with proper process parameters is about 150HV and 9 N, respectively.

KEY WORDS: nano-diamond coating; residual stress; numerical simulation; heat conduction equation; maximum principal stress; maximum shear stress

金刚石是一种集众多优异性能于一身的功能材料,例如硬度高、热导率高、电阻率大、载流子迁移率高、介电常数低等性质^[1-2]。这些优异性能使得金刚石常被选为涂层材料,制备得到的金刚石涂层在各行各业得到广泛的应用^[3-5]。随着技术的进步,制备出了纳米结构的金刚石涂层^[6-8],其更加优异的性能吸引着大量学者去研究。

残余应力^[9-13]的大小主要受材料的热膨胀系数影响,涂层材料与基体的热膨胀系数相差较大时,涂层产生过高的残余应力,导致涂层材料发生基底剥落或开裂破坏等失效。纳米金刚石涂层在不受外力作用的情况下,残余应力主要在冷却过程中产生,其残余应力过大,会导致金刚石与基底钛片难以紧密结合。

热喷涂的纳米金刚石颗粒与钛基基底是一种机械结合,涂层与基底具有明显的分层结构,且纳米金刚石涂层的孔隙相对较小,涂层表面较平整,因此适合采用数值模拟的方式进行分析与研究。林欢庆等^[14]通过建立金刚石涂层 CVD 沉积系统流场的三维模型,得出进气口分布对系统流场均匀性存在影响。简小刚等^[15]建立硬质合金基底/金刚石涂层膜基界面模型,研究了温度对金刚石涂层膜基界面力学性能的影响。Z. Nibennaoune 等^[16]建立金刚石涂层和 Ti-6Al-4V 基板的数学模型,研究了不同参数(如温度、薄膜厚度、材料特性、几何形状和边缘效应)对涂层残余应力的影响。降低纳米金刚石涂层的残余应力能有效提高涂层的性能,而现有的研究方法难以测出涂层在冷却过程中残余应力的变化,难以实现对纳米金刚石涂层残余应力的研究,而采用数值模拟方法能实现对纳米金刚石涂层残余应力的研究。因此本文采用有限元软件 Ansys 对纳米金刚石涂层的残余应力进行模拟,研究温度变化和厚度对纳米金刚石涂层残余应力的影响。

1 数学模型

1.1 模型假设

假设:(1)纳米金刚石与基底钛片的界面结合良好且整体不受外力作用,涂层和基体之间没有缺陷,

即不考虑涂层的裂纹和气孔等缺陷;(2)材料为线弹性和各向同性;(3)设纳米金刚石沉积在钛片基体时处在温度均匀且无应力状态下;(4)在已知的状态条件下,纳米金刚石颗粒不向石墨发生转变;(5)纳米金刚石颗粒与基底钛片的性能参数不随温度变化,两者的性能参数为定值。

1.2 几何模型与有限元网格模型

图1为纳米金刚石涂层的有限元网格模型,上层为纳米金刚石涂层,下层为基底钛片。基底钛片的几何参数为 50 mm×50 mm×5 mm,采用自由划分方式对纳米金刚石涂层进行网格划分,并对上层的金刚石层进行加密。

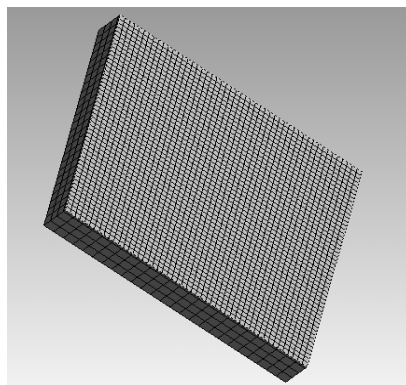


图1 纳米金刚石涂层的有限元网格模型
Fig.1 Finite element mesh model of nano-diamond coating

1.3 材料参数的确定

本文采用液相等离子喷涂制备纳米金刚石涂层,涂层制备完毕时,涂层初始温度经红外测温仪实测高达 2000 °C。为了模拟的准确性,可设定纳米金刚石涂层的初始温度为 2000 °C,基底钛片的初始温度为 25 °C。

材料性能参数:纳米金刚石层与基底钛片的弹性模量分别为 980 GPa 和 96 GPa,泊松比分别为 0.2 和 0.36,纳米金刚石层与基底钛片的热膨胀系数取冷却温度范围内的平均值,分别为 $2.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 和 $9.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。

1.4 模型方程的建立

1.4.1 热传导的基本方程

三维瞬态温度场的微分方程:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(k_x \frac{\partial \phi}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(k_y \frac{\partial \phi}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(k_z \frac{\partial \phi}{\partial z}\right) + pQ = pc \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (1)$$

边界条件:

$$\phi = \bar{\phi} \quad (2)$$

$$k_x \frac{\partial \phi}{\partial x} n_x + k_y \frac{\partial \phi}{\partial y} n_y + k_z \frac{\partial \phi}{\partial z} n_z = q \quad (3)$$

$$k_x \frac{\partial \phi}{\partial x} n_x + k_y \frac{\partial \phi}{\partial y} n_y + k_z \frac{\partial \phi}{\partial z} n_z = h(\phi_1 - \phi) \quad (4)$$

式(2)、(3)、(4)分别为在 Γ_1 、 Γ_2 、 Γ_3 边界上的约束条件。 Γ_1 、 Γ_2 、 Γ_3 满足式(5)要求。

$$\Gamma_{\text{总}} = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 \quad (5)$$

式中: p 为材料的密度 (kg/m^3); c 为材料的比热容 ($\text{J/(kg}\cdot\text{K)}$); t 为时间 (s); k_x 、 k_y 、 k_z 分别为材料沿 x 、 y 、 z 方向的导热系数 ($\text{W/(m}\cdot\text{K)}$); Q 为在 (x, y, z, t) 的热源密度 (W/kg); n_x 、 n_y 、 n_z 为边界外法线的余弦; ϕ 为瞬态温度场在 (x, y, z, t) 的场变量; $\bar{\phi}$ 为 t 时刻在 Γ_1 边界上的温度 (K); q 为 t 时刻在 Γ_2 边界上的定流热量 (W/m^2); h 为放热系数 ($\text{W/(m}^2\cdot\text{K)}$); ϕ_1 为自然对流条件下的环境温度, 强迫对流条件下是边界层绝热壁温度。

1.4.2 热应力的计算

由温度引起的应变为:

$$\varepsilon = \alpha(\phi - \phi_0) \quad (6)$$

式中: ε 为材料的热应变; α 为材料的线膨胀系数 (m/K)。

由于涂层的外在约束及弹性体内各部分之间相互约束, 结合材料各向同性的特点, 在场变量 ϕ 为 (x, y, z, t) 时的形变分量为:

$$\varepsilon_{x\phi} = \frac{1}{E}[\sigma_{x\phi} - \nu(\sigma_{y\phi} + \sigma_{z\phi})] + \alpha\phi \quad (7)$$

$$\gamma_{xy\phi} = \frac{2}{E}(1 + \nu)\tau_{xy\phi} \quad (8)$$

式中: E 为弹性模量 (Pa); $\varepsilon_{x\phi}$ 为 (x, y, z, t) 时 x 方向的正应变; $\sigma_{x\phi}$ 为 (x, y, z, t) 时 x 方向的正应力 (Pa); $\gamma_{xy\phi}$ 为 (x, y, z, t) 时 xy 平面的剪切应变; $\tau_{xy\phi}$ 为 (x, y, z, t) 时 xy 平面的剪切应力 (Pa); ν 为比例系数。

在 (x, y, z) 点位置上的总形变分量为:

$$\varepsilon_x = \varepsilon_{x\Delta t} + (\varepsilon_{x2\Delta t} - \varepsilon_{x\Delta t}) + (\varepsilon_{x3\Delta t} - \varepsilon_{x2\Delta t}) + \cdots + (\varepsilon_{xt_{\text{总}}} - \varepsilon_{x(t_{\text{总}} - \Delta t)}) \quad (9)$$

$$\gamma_x = \gamma_{x\Delta t} + (\gamma_{x2\Delta t} - \gamma_{x\Delta t}) + (\gamma_{x3\Delta t} - \gamma_{x2\Delta t}) + \cdots + (\gamma_{xt_{\text{总}}} - \gamma_{x(t_{\text{总}} - \Delta t)}) \quad (10)$$

2 分析和讨论

2.1 涂层厚度变化对残余应力的影响

在不改变其他参数的条件下, 改变纳米金刚石涂层的厚度, 涂层的厚度设计为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1 mm。

图 2 为涂层整体、涂层界面和涂层表面在不同涂层厚度下的最大主应力与最大剪应力, 其中最大主应力主要是拉应力。图 2a 的最大拉应力与最大剪应力主要在图 2b 涂层界面和图 2c 涂层表面产生, 若涂层

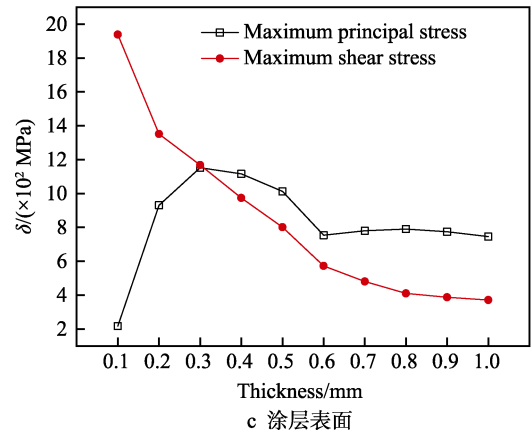
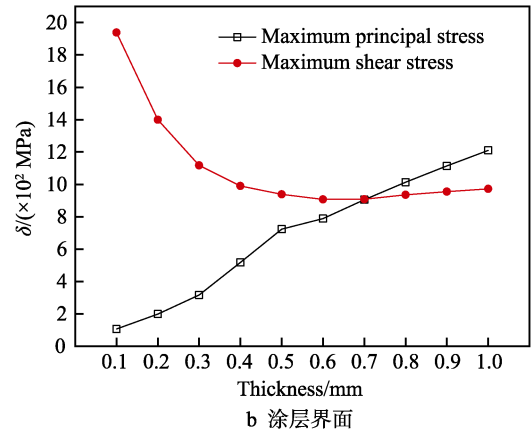
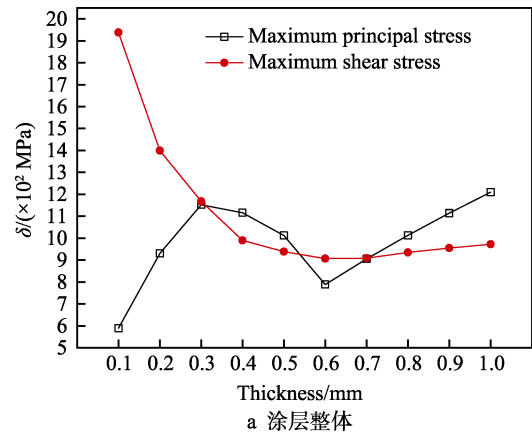


图 2 不同厚度下涂层的最大主应力与最大剪应力
Fig.2 Maximum principal stress and maximum shear stress at different thickness: (a) bulk coating; (b) coating interface; (c) coating surface

较薄时,涂层的拉应力在涂层四周边界处产生。

从图 2a 看出,随着涂层厚度的增加,涂层最大拉应力的变化规律是先增加、后降低、再增加。当涂层较薄时,涂层的最大拉应力主要由涂层表面的最大拉应力决定(图 2b),且涂层表面的最大拉应力具有先增大后减小的特点;当涂层较厚时,涂层的最大拉应力主要由涂层界面的最大拉应力决定(图 2c),且涂层界面的最大拉应力随涂层厚度的增加而增加。涂层的最大拉应力随涂层厚度的增加由涂层表面转移到涂层界面,这是由于涂层与基体的热膨胀系数存在很大的差异,涂层表面存在对流换热,造成两者的形变量有很大差异,涂层厚度较小时,涂层表面与界面的形变量差异较小,涂层厚度较大时,涂层表面与界面的形变量差异较大。从图 2a 可以看出,随着涂层厚度的增加,涂层的最大剪应力先减少后保持稳定,其最大剪应力主要由涂层界面决定,这是因为涂层与基体之间最容易导致涂层剥落。

2.2 涂层温度变化对残余应力的影响

液相等离子喷涂制备的纳米金刚石涂层较薄,因此选用 0.1 mm 厚的纳米金刚石涂层分析不同温度变化对纳米金刚石涂层残余应力的影响,纳米金刚石涂层温度变化的具体参数如图 3 所示。

图 4 是不同温度下涂层整体、涂层界面和涂层表面的最大主应力与最大剪应力。结合图 3 和图 4 可以看出,随着涂层的温度迅速降低,涂层的最大主应力

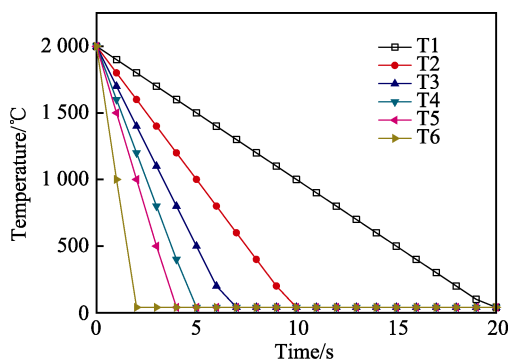
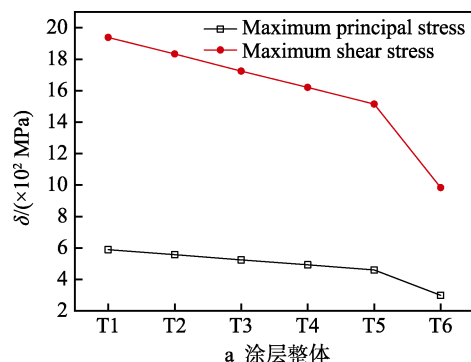


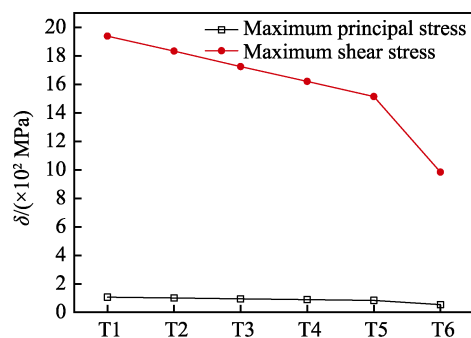
图 3 金刚石涂层不同的温度变化

Fig.3 Different temperature variations of diamond coatings

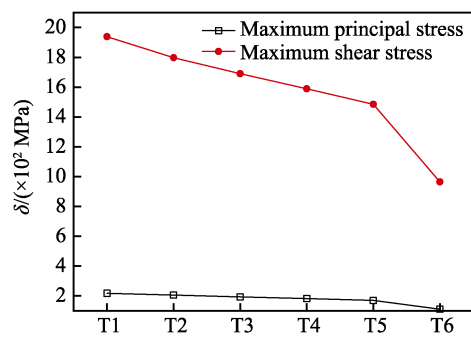
与最大剪应力减小,无论是涂层最大主应力的变化,还是最大剪应力的变化,都与温度的变化存在线性关系。从图 5a 可以看出,涂层最大主应力主要集中在涂层四周;从图 5b 可以看出,涂层最大剪应力在涂层表面产生,剪应力主要分布在涂层表面。



a 涂层整体

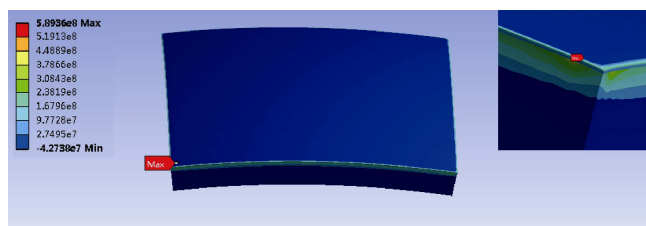


b 涂层界面

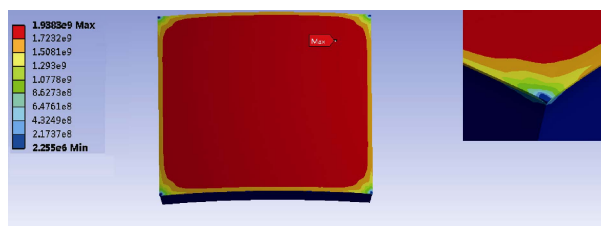


c 涂层表面

图 4 不同温度下涂层的最大主应力与最大剪应力
Fig.4 Maximum principal stress and maximum shear stress at different temperature: (a) bulk coating; (b) coating interface; (c) coating surface



a 最大主应力



b 最大剪应力

图 5 涂层最大主应力与最大剪应力分布图

Fig.5 Stress distribution diagram of the maximum principal stress (a) and maximum shear stress (b) of the coating

3 纳米金刚石涂层的制备

实验采用液相等离子喷涂工艺制备金刚石涂层，喷涂设备的参数如表 1 所示。采用 T1 的冷却速度制备出如图 6 所示较光滑平整的纳米金刚石涂层，涂层厚度在 0.1 mm 左右，使用显微硬度计和划痕仪对纳米金刚石涂层的显微硬度与结合强度进行测试，测得显微硬度和结合强度的值分别约为 150HV 和 9 N。显微硬度的测定方法是：试样先用砂纸打磨，再进行抛光处理，加载载荷为 0.98 N，加载时间 15 s，在试样上选取 5 个测定点，取其平均值作为显微硬度的值。结合强度的测定采用划痕法，利用划痕仪中光滑圆锥顶尖的划针，在加载载荷的作用下，划针沿水平匀速拖动，从而在试样表面留下划痕，当涂层被破坏时，所加载的载荷即作为涂层与基体的结合力。

表 1 制备涂层的喷涂参数
Tab.1 Spraying parameters for coating preparation

Current/ A	Voltage/ V	Working airflow/ (L·min ⁻¹)	Spraying distance/ mm	Liquid material delivery/ (L·min ⁻¹)
400	55	50	100	50

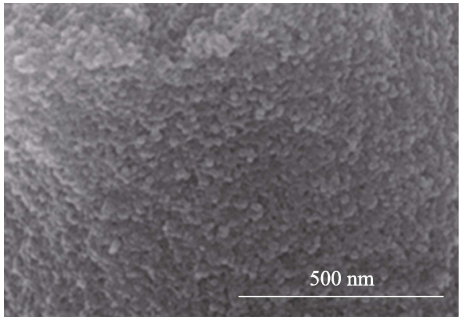


图 6 纳米金刚石涂层的表面形貌
Fig.6 Surface morphology of nano-diamond coating

4 结论

- 1) 模拟结果的最大主应力主要是拉应力，薄涂层的最大主应力主要由涂层表面的最大主应力决定，且薄涂层表面的最大主应力具有先增大后减小的特点。厚涂层的最大主应力主要由涂层与基体界面的最大主应力决定，且涂层界面的最大主应力随着涂层厚度的增加而增加。
- 2) 涂层的最大剪应力随着涂层厚度的增加，由涂层表面转移到涂层界面，其值先减少后保持稳定。
- 3) 涂层整体、涂层界面和涂层表面的最大主应力与最大剪应力随着涂层温度的升高而呈线性递减的趋势。
- 4) 涂层最大主应力出现在涂层四周，涂层最大剪应力出现在涂层表面。

5)测得 0.1 mm 厚的纳米金刚石涂层的显微硬度和结合强度分别约为 150HV 和 9 N。

参考文献：

[1] 周东晨, 赵国权. 金刚石合成工艺[M]. 北京: 机械工业出版社, 1998.
ZHOU Dong-chen, ZHAO Guo-quan. Diamond synthesis process[M]. Beijing: Machinery Industry Press, 1998.

[2] 戴达煌, 周克崧. 金刚石薄膜沉积制备工艺与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
DAI Da-huang, ZHOU Ke-song. Deposition preparation process and application of diamond film[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001.

[3] WAN B Q, SUN X Y, MA H T, et al. Plasma enhanced chemical vapor deposition of diamond coatings on Cu-W and Cu-WC composites[J]. Surface and coatings technology, 2015, 284(25): 133-138.

[4] 卢文壮, 左敦稳, 任卫涛, 等. 金刚石涂层的纳米压痕力学性能研究[J]. 人工晶体学报, 2009, 38(1): 159-164.
LU Wen-zhuang, ZUO Dun-wen, REN Wei-tao, et al. Mechanical properties of diamond coatings on YG6 cutting tools characterized by nano-indentation method[J]. Journal of synthetic crystals, 2009, 38(1): 159-164.

[5] 王强, 王四根, 唐伟忠, 等. 沉积温度对硬质合金金刚石涂层附着力影响的研究[J]. 金属热处理学报, 2000, 21(4): 6-12.
WANG Qiang, WANG Si-gen, TANG Wei-zhong, et al. Influence of deposition temperature on adhesion of diamond coating on cemented carbide cutting tools[J]. Heat treatment of metals, 2000, 21(4): 6-12.

[6] 王大志, 徐康, 贾云波, 等. 纳米金刚石及其稳定性[J]. 无机材料学报, 1995, 10(3): 281-287.
WANG Da-zhi, XU Kang, JIA Yun-bo, et al. Nanocrystalline diamond and its stability[J]. Journal of inorganic materials, 1995, 10(3): 281-287.

[7] REN X D, TANG S X, ZHENG L M, et al. Direct transfer-adsorption: The new molecular dynamics transition mechanism of nano-diamond preparation by laser shock processing[J]. Journal of crystal growth, 2015, 421(1): 1-7.

[8] 刘巧平, 杨延宁, 张富春, 等. 纳米金刚石场发射阴极制备及性能研究[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(7): 1976-1980.
LIU Qiao-ping, YANG Yan-ning, ZHANG Fu-chun, et al. Study on the preparation and property of nano-diamond field emission cathode[J]. Journal of synthetic crystals, 2016, 45(7): 1976-1980.

[9] 王志平, 董祖钰, 李丽, 等. 热喷涂残余应力的测试与分析[J]. 焊接学报, 1999, 20(4): 278-285.
WANG Zhi-ping, DONG Zu-yu, LI Li, et al. Measuring and analysis of residual stress in thermal sprayed coating[J]. Transactions of the China welding institution, 1999, 20(4): 278-285.

- [10] 李德英, 张坚, 赵龙志, 等. 激光沉积制备 SiC_p/Cu 梯度涂层残余应力分析[J]. 中国激光, 2015, 42(12): 169-175.
LI De-ying, ZHANG Jian, ZHAO Long-zhi, et al. Study on the residual stress of SiC_p/Cu gradient coating by laser deposited[J]. Chinese journal of lasers, 2015, 42(12): 169-175.
- [11] 黄贞益, 曹奔, 牛亚然, 等. 等离子喷涂高温涂层残余应力模拟比较研究[J]. 热喷涂技术, 2015(1): 15-17.
HUANG Zhen-yi, CAO Ben, NIU Ya-ran, et al. Analysis of residual stress in plasma spray coating[J]. Thermal spray technology, 2015(1): 15-17.
- [12] LIU Jiang-wei, WANG Yan, COSTIL S, et al. Numerical and experimental analysis of molten pool dimensions and residual stresses of NiCrBSi coating treated by laser post-remelting[J]. Surface and coatings technology, 2017, 318(25): 341-348.
- [13] YU Q M, CEN L. Residual stresses distribution along interfaces in thermal barrier coating system under thermal cycles[J]. Ceramics international, 2017, 43(3): 3089-3100.
- [14] 林欢庆, 卢文壮, 左敦稳, 等. 整体硬质合金铣刀上制备 CVD 金刚石涂层的系统三维流场研究[J]. 人工晶体学报, 2010, 39(2): 345-349.
LIN Huan-qing, LU Wen-zhuang, ZUO Dun-wen, et al. Study on three-dimensional flow field of CVD diamond coating cemented carbide milling cutter preparation system[J]. Journal of synthetic crystals, 2010, 39(2): 345-349.
- [15] 简小刚, 张允华. 温度对金刚石涂层膜基界面力学性能的影响[J]. 物理学报, 2014, 64(4): 269-273.
JIAN Xiao-gang, ZHANG Yun-hua. The effect of temperature on the mechanical properties of the diamond coating at the film-substrate interface[J]. Acta physica sinica, 2014, 64(4): 269-273.
- [16] NIBENNAOUNE Z, GEORGE D, AHZI S, et al. Numerical simulation of residual stresses in diamond coating on Ti-6Al-4V substrate[J]. Thin solid films, 2009, 518(12): 3260-3266.