doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2010.02.016

基于随机介质理论的热障涂层随机孔隙模型构建*

赵 扬^a,林 莉^a,马志远^a,李喜孟^a,雷明凯^b (大连理工大学 a.无损检测研究所 b.表面工程研究室,辽宁 大连 116024)

摘 要:基于随机介质理论、采取统计学方法,将热障涂层(TBCs)中孔隙和裂纹引起的局部密度和弹性模量起伏 用空间自相关函数及某些统计参数来描述,借助极值搜索法对连续随机介质模型进行改造,并针对涂层孔隙率及各向 异性取向等进行模型参数优化,提出并建立了TBCs随机孔隙模型。将模型模拟结果与 ZrO₂ 涂层 SEM 观察结果进行 对比表明,所建立的模型能够较好地描述热障涂层中的孔隙、裂纹形貌特征。本研究对于确定 TBCs 孔隙特征与涂层 性能的理论关系以及涂层性能计算研究具有较大意义。

关键词:热障涂层;模型;孔隙;裂纹,非均匀性;随机介质理论 中图分类号:TG156.88;TB114.2 文献标识码:A 文章编号:1007-9289(2010)02-0078-04

Establishing TBC Random Pore Model Based on Random Media Theory

ZHAO Yang^a, LIN Li^a, MA Zhi-yuan^a, LI Xi-meng^a, LEI Ming-kai^b

(a. NDT & E Laboratory; b. Surface Engineering Laboratory, Dalian University of Technology, Dalian Liaoning 116024)

Abstract: The local variety of density and elastic modulus in thermal barrier coatings (TBCs) caused by pores and cracks is described by the spatial autocorrelation function and statistical parameters in this paper firstly, based on the random media theory and statistical analysis method. A novel TBCs random pore model (TRPM) is proposed and established through rebuilding the continuous random media model (RMM) by extremum search method and parameter optimization for the characteristics of coating porosity and anisotropy orientation. The comparison is carried out between the image of TRPM and scanning electron microscope (SEM) of ZrO2 coating with porosity 1%, which shows TRMM can better describe the morphology characteristics of pores and cracks in TBCs. This work is of great significance for determining the theoretical relation of TBCs pore character and coating performance, and investigation on the calculation of coating performance.

Key words: TBCs; model; porosity; microcrack; inhomogeneity; random medium theory

0 引 言

由于制备工艺自身的原因,目前采用等离子喷 涂和EB-PVD法制备的热障涂层(TBCs)内部都不可 避免存在一定数量的孔隙^[1],由于这些孔隙直接影 响涂层的物理和力学性质,如密度、硬度、强度、 弹性模量、扩散系数、导热系数等。认识和定量刻 画孔隙特征及其对涂层性能的影响,对于涂层的实 际应用具有十分重要的意义。然而,由于孔隙数量 多且形态复杂、随机分布且尺寸变化跨度大,难以 准确描述。目前的研究工作主要集中于采取定量金 相分析手段对孔隙形貌特征进行观察和统计分析 ^[2,3],但是,这种实验观测和表观描述无法全面、定 量地解析孔隙率、孔隙形貌特征以及孔隙间相互作 用等一系列因素对TBCs表观性质起决定作用的内 部机制。人们需要建立一种准确、可靠的涂层孔隙 模型,并借助这个模型对孔隙特性以及决定涂层性 质的本构关系进行定量描述。

目前已有的孔隙模型研究中大多仅考虑孔隙率 的数值变化^[4],很少考虑孔隙形状、大小和位置等形 貌特征,但孔隙率仅反映了涂层的密实程度,没有 涉及到孔隙形貌。少数孔隙模型的建立尽管对孔隙 形貌有所考虑,但都直接将孔隙简化为尺寸相等、 均匀分布的球形或椭球形,由于这种过于简化的假

收稿日期: 2009-12-15; 修回日期: 2010-03-03 基金项目: *国家973项目 (2009CB724305) 作者简介: 赵扬(1982---), 男(汉), 辽宁抚顺人,博士生。

设与实际情况存在较大偏差,导致不同研究结果之 间数据离散度大,没能建立具有普遍意义的孔隙模 型^[5,6]。近期研究表明,即使同样的孔隙率,如果孔 隙的形状、大小、取向和位置不同,对涂层性能的 影响也会有很大差异^[7]。并且涂层孔隙形貌具有明显 的随机性,不能沿用传统的确定性研究方法对进行 假设和分析。鉴于此,笔者提出了采取基于随机介 质理论的统计学方法对涂层孔隙加以描述的研究思 路。随机介质模型是针对非均匀介质提出的统计学 描述方法, 它由大、小两种尺度的非均匀性所组成。 大尺度上的非均匀性描述介质的平均特性,而小尺 度上的非均匀性是加在上述平均值上的随机扰动。 由于随机介质模型能够代替传统的确定性描述方 法,准确地描述各种非均匀介质,如大气湍流、溶 洞、土壤等,目前,考虑介质随机特性的分析方法 已在地球物理^[8]、光学^[9]、电磁学^[10]等方面获得广泛 应用,但在涂层材料领域的应用尚未见报导。

作为整体研究工作的第一步,文中将随机孔隙 引起的介质密度及弹性特性的突变作为小尺度上 的一种"扰动",叠加于涂层基体这个大尺度的"背 景"当中,这种"扰动"可以借助空间自相关函数及 相关统计参数加以描述,并结合孔隙率、孔隙尺寸、 形状、分布等形貌特征参数,建立适合于TBCs的 随机孔隙模型。利用该模型模拟得到的涂层结构与 EB-PVD方法制备的ZrO₂涂层SEM结果之间具有 较好的一致性,初步显示了该方法在涂层孔隙描述 中的优越性。

1 TBCs 随机孔隙模型

1.1 连续随机介质模型

连续随机介质模型是针对非均匀介质提出 的统计学描述方法。通常使用一个均值为零的二 阶平稳的空间随机过程来表示,因此仅仅用几个 统计量(空间自相关函数、相关长度及标准差等) 便可描述介质弹性参数的空间扰动^[11]。对于TBCs 而言,涂层中的孔隙、裂纹相当于在涂层基体内 部随机出现的扰动点。扰动的范围即为孔隙、裂 纹的尺寸,取向(横向与纵向)的扰动范围可理 解为其长度与宽度;扰动位置则描述了孔隙、裂 纹的分布情况。

1.2 TBCs随机孔隙模型构建原理

在弹性随机介质中,介质参数可以表示为:

$$\begin{cases} \rho(x, y) = \rho_0 + \delta \rho(x, y) \quad (1) \\ \lambda(x, y) = \lambda_0 + \delta \lambda(x, y) \quad (2) \end{cases}$$

式中ρ₀、λ₀、μ₀为背景介质参数,假设为常数 或随二维空间坐标(*x*, *y*)缓慢变化;*x*、*y*分别为二维 直角坐标系的水平与垂直方向坐标,下同;δρ、δλ、 δμ为加在上述背景上的非均匀扰动量,并假设其为 具有零均值、一定方差及某一自相关函数的空间平 稳随机过程。以密度参数ρ为例,λ和μ与之相似, 令:

$$\sigma(x,z) = \frac{\delta\rho}{\rho_0} \tag{4}$$

为介质空间的相对扰动。假设 $\sigma = \sigma(x, y)$ 为具 有零均值及一定自相关函数、方差的空间平稳随机 过程,由式(1)、(4)可得:

$$\rho = \rho_0 + \delta \rho = \rho_0 \left(1 + \sigma \right) \tag{5}$$

由随机过程理论可知,随机过程 $\sigma = \sigma(x, y)$ 的 功率谱就是其自相关函数 $\phi(x, y)$ 的傅立叶变换 $\phi(u, v)$ 。因此由已知的功率谱函数 $\phi(u, v)$ 模拟产生 由它描述的随机扰动 $\sigma = \sigma(x, y)$,在数学上就是随 机过程的谱展开问题。应用快速傅立叶变换技术, 可以方便地模拟产生以 $\phi(x, y)$ 作为自相关函数、具 有指定均值及方差的随机介质模型^[12]。本文使用的 是高斯型和指数型二维混合型随机介质模型,其自 相关函数表达式为:

$$\phi(x,z) = \exp\left[-\left(\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2}\right)^{\frac{1}{1+r}}\right]$$
 (6)

式中: a和b分别是随机介质在x方向和y方向上的自相关长度; r为粗糙度因子。通过调整a和b值,可以控制扰动的尺寸,进而间接控制孔隙的尺寸; r值控制小尺度上扰动的分布,进而影响孔隙边缘的光滑程度。图1给出了不同参数构造的连续随机介质。

由此得到的随机介质本质上是连续的,不适合 描述含有孔隙和裂纹这种密度及弹性参量突变特 征的扰动点,需要对其进行改造。本研究利用极值 搜索法将连续随机介质模型改造为适合于描述涂 层孔隙及裂纹特征的TBCs随机孔隙模型(图2)。 极值搜索法的基本思想是将随机介质分区,并将各 区域内节点数值由大到小排列,将排列在前的部分



(a) a=5 mm b=5 mm
 (b) a=10 mm b=1 mm
 (c) a=1 mm b=20 mm
 图 1 高斯-指数型自相关函数构造的连续随机介质
 Fig.1 Continuous random medium with gaussian–exponential autocorrelation faction



图 2 连续随机介质与 TBCs 随机孔隙模型 (a)高斯-指 数型自相关函数构造的连续随机介质 (b)TBCs 随机孔 隙模型(P=1%)

Fig.2 Continuous random medium and TRPM (a) Continuous random medium established by Gaussian– exponential autocorrelation function (b) TRPM (P=1 %) 节点标记为孔隙,节点数量在数值上与涂层孔隙率 P相等,其余节点对应区域标记为涂层介质。

由SEM测得的EB-PVD法制备的ZrO₂热障涂 层孔隙直径φ的范围为1-10 μm,孔隙率P为0.3%~ 4.6%。据此,通过调整1.2节中的a、b和r值,可以 获得不同孔隙率以及具有不同孔隙形貌特征的模 型。图3给出了利用TBCs随机孔隙模型模拟得到的 不同孔隙率下ZrO₂热障涂层的孔隙形貌,同时也给 出了对应的涂层横截面SEM结果。对比发现,二者 之间一致性较好,表明该模型能够准确描述含有裂 纹、气孔的涂层特性,特别是能够灵活反映孔隙与 裂纹形貌的多样性和随机性。



图 3 不同孔隙率 TBCs 随机孔隙模型与 SEM 结果 (a) P=0.5 % (b) P=1 % (c) P=1.5 % (d) P=3 % (e) P=4 % (f) P=5 % Fig.3 TRPM and SEM of TBCs with different porosities: (a) P=0.5 % (b) P=1 % (c) P=1.5 % (d) P=3 % (e) P=4 % (f) P=5 %

2 结 论

借助随机介质理论,在获得连续随机介质模型 的基础上,构建出具有随机孔隙特征的、用于描述 EB-PVD 涂层中的孔隙及裂纹的 TBCs 随机孔隙模 型,所建模型与 SEM 结果具有良好一致性,能够 准确地描述 TBCs 中的孔隙、裂纹形貌特征。由随 机介质理论可知,通过调整自相关长度等统计参数 的取值范围,还可以构造出适合于描述具有横各向 异性特征的等离子喷涂涂层的随机孔隙模型,相关 结果笔者将另文给出。在此基础上,还可以进一步 对孔隙特性以及决定涂层性质的本构关系进行定 量描述。

参考文献:

- [1] 曹学强. 热障涂层材料 [M], 北京: 科学出版社, 2007.
- [2] 李剑锋,周明霞,丁传贤.等离子喷涂 Cr3C22NiCr 涂层的气孔率统计分析 [J]. 航空材料学报,2000, 3(20):33-39.
- [3] 张红松, 王富耻, 马壮, 等. 等离子喷涂 ZrO2 涂层孔隙定量分析 [J]. 材料工程, 2006, s1, 407-410, 425.
- [4] 张红松,王富耻,马壮,等.等离子涂层孔隙研究进展 [J].材料导报,2006,20(7):16-26.
- [5] Costa M L., Almeida S F, Rezende M C. The influence of porosity on the interlaminar shear strength of carbon epoxy and carbon bismaleimide fabric laminates [J]. Composites Science and Technology, 2001, 61(14): 2101-2108.
- [6] Bowlse K H, Frimfong S. Void effects on the interlaminar shear strength of unidirectional graphite– fiber–reinforced composites [J]. Journal of Composites Materials, 1992, 26(10): 1487-1509.
- [7] Ricotta M, Quaresimin M. Mode I. Strain energy release rate in composite laminates in the presence of voids [J]. Composites Science and Technology. 2008, 68 (13): 2616-2623.
- [8] Iooss B. Seismic reflection travel times in a two dimensionally statistically anisotropic random media [J]. Geophysical Journal International. 1998, 135(3): 999-1010.
- [9] Meint P, Van Albada, et al. Observation of weak localization of light in a random medium [J]. Physics Review Letter, 1985, 55 (5): 2692-2695.
- [10] Cao H, Xu J Y, Zhang D Z et al. Spatial confinement of

laser light in active random media [J]. Physics Review Letter, 2000, 84(24): 5584-5587.

- [11] 何书元. 随机过程[M]. 北京: 北京大学出版社, 2008.
- [12] 刘嘉焜. 应用随机过程 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.

作者地址:大连理工大学无损检测研究所 116024

Tel: 135 0071 6761

E-mail: andyzhao527@yahoo.com.cn

- marine fouling [J]. Progress in Organic Coating, 1996, 29: 1-5.
- [4] Brady R F. Fouling–release coatings for warships [J].
 Defence Science Journal, Naval Materials Science and Technology, 2005, 55(1):75.
- [5] Rosenhahn A, Ederth T and Pettitt M. Advanced nanostructures for the control of biofouling: The FP6 EU Integrated Project AMBIO [J]. Biointerphases, 2008, 3(1), IR1-IR5.
- [6] Mirabedini S M, Mohseni M and PazokiFard Sh, et al. Effect of TiO₂ on the mechanical and adhesion properties of RTV silicone elastomer coatings [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2008, (317): 80-86.
- [7] 魏刚,黄海燕,熊蓉春.纳米二氧化钛的光催化性能及其在有机污染物降解中的应用[J].现代化工, 2003,23(1):20-23.
- [8] 高濂,郑珊,张青红.纳米氧化钛光催化材料及应用[M].北京:化学工业出版社,2003.
- [9] 陆长梅,张超英,吴国荣,等.纳米级 TiO₂ 拟制微囊
 藻生长的实验研究 [J].城市环境与城市生态,2002, 15(4):13-18.
- [10] Kallio T, Alajoki S, Pore V, et al. Antifouling properties of TiO₂: Photocatalytic decomposition and adhesion of fatty and rosin acids, sterols and lipophilic wood extractives [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 2006, 291: 162-176.
- [11] 黄宗国, 蔡如星. 海洋污损生物及其防除(上册) [M].第一版. 北京: 海洋出版社, 1984: 1-32.

作者地址: 辽宁省大连市凌海 路1号 116026 大连海事大学 交通与物流工程学院

Tel: (0411) 84723556 E-mail: yuhong_qi@dlmu.edu.cn