

基体表面分形维数对瓷釉涂层/金属基体密着性的影响*

李新梅, 王 勇, 栗文洗, 韩 涛

(石油大学 机电学院材料科学与工程系, 山东 东营 257061)

摘 要: 研究不同预处理后的基体表面形貌及分形维数, 以及反应后的瓷釉涂层/金属基体的界面分形维数和密着情况, 并与落球冲击结果相比较, 发现喷砂除锈处理后的试样表面分形维数最大, 其制备后的涂层/基体界面的分形维数最大, 密着性最好。

关键词: 分形; 分形维数; 喷瓷管道; 密着性

中图分类号: O485

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2005)02-0035-04

The Effect of Fractal Dimension of Interface Appearance on the Adherence of Enamel Coating / Base Metal

LI Xin-mei, WANG Yong, LI Wen-xi, HAN Tao

(Department of Materials Science and Engineering in the College of Mechanical and Electronic Engineering, University of Petroleum, Shandong 257061, China)

Abstract: In this paper, the surface morphology and fractal dimension of the base metal after different pretreatments were studied. The fractal dimension and adherence of interface of enamel coating/base metal after reaction were also analyzed. Compared with the falling ball impact test, the final result showed that the surface fractal dimension of sample after sandblast derusting was the biggest, the interface fractal dimension of fabricated enamel coating/base metal was also the biggest and the adherence was excellent.

Key words: fractal; fractal dimension; spray enameled-pipe; adherence

0 引 言

喷瓷管道技术是石油行业新兴的一门技术, 由于其高的耐磨性、耐蚀性以及使用期限长等优点, 大大优于有机涂层, 因而得到广泛应用。喷瓷管道质量的好坏, 除了和金属基体和瓷釉本身的成分性能有关外, 也与涂层的工艺性能有直接联系。在这些工艺性能中, 起决定作用的是涂层和基体的密着情况, 密着性是关系到涂层能否实际应用的首要指标。影响涂层和基体密着性的因素很多, 如基体表面预处理, 加热温度和保温时间等。其中, 基体表面预处理是制备涂层的首要工序, 资料表明^[1], 表面粗糙度值仅是一个表征表面凹凸程度的物理量, 不能反映表面的准确形貌, 基体表面的分形维数能

清楚准确地描述粗化后的基体表面形貌, 用分形维数评价表面形貌与电弧喷涂层结合强度更为恰当。瓷釉涂层属于反应性结合, 不同于电弧喷涂层的纯机械结合, 因而其密着性的研究更为复杂, 需要寻求一种能够准确描述瓷釉涂层基体表面形貌的参量。

分形(fractal)是Mandelbrot在 70 年代提出的一种研究非线性科学的有力工具^[2]。目前已广泛应用到材料研究的许多方面, 如材料的断裂、磨损等。分形的提出, 为研究复杂的表界面微观形貌提供了有效的途径, 通过测量计算分形维数, 寻求分形维数与材料性能之间的关系, 从而使用微观形貌描述材料宏观性能从定性的说明转变为定量的分析^[3]。瓷釉涂层和金属基体是在高温下发生一系列的物理、化学反应, 形成了一个组织、结构和性能复杂的过渡层。研究涂层破坏后的形貌, 发现涂层和基体的界面形貌具有分形的特征。文中通过研

收稿日期: 2004-09-29; 修回日期: 2005-01-05

基金项目: *高等学校骨干教师资助计划项目(K000307A)

作者简介: 李新梅(1980-), 女(汉), 山东省单县人, 硕士研究生。

究, 探寻不同的表面预处理的情况下, 瓷釉涂层/金属基体界面分形维数的变化情况, 结果发现, 喷砂除锈处理的基体密着性能较好, 可用分形维数可恰当地评价金属基体表面形貌和瓷釉涂层密着性。

1 试验材料和研究方法

1.1 试验材料

基体金属为 Q235, 其成分见表 1。试样的规格为 50×40×2 mm。瓷釉涂层为底釉层, 厚度约为 0.3~0.8mm。釉料成分见表 2。

表 1 Q235 基体金属的化学成分

Table 1 Chemical composition of base metal Q235					
元素	C	Si	Mn	S	P
含量 w/%	0.17	0.25	0.47	0.018	0.007

表 2 釉料成分(%)

Table 2 Components of enamel								
组成	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	MnO ₂	MoO ₃	WO ₃	NiO
底釉	22.32	7.08	14.71	31.26	0.11	18.5	5.03	1.0

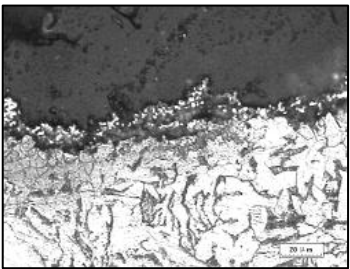
1.2 试验方法

试样表面的预处理采取以下 3 种粗化表面处理工艺: 46 号水砂纸打磨、砂轮打磨和喷砂除锈。制备涂层试样时的工艺参数为: 加热温度为 800℃, 保温时间为 15 min。

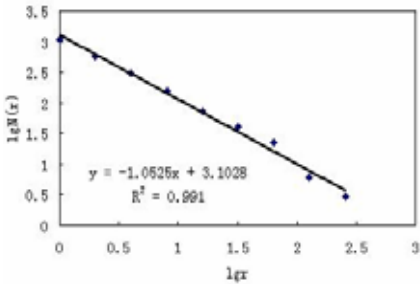
制备两组试样: 一组试样沿截面剖开, 抛光浸蚀, 用光学显微镜观察瓷釉涂层/金属基体界面的微观形貌; 提取瓷釉涂层和金属基体界面的分形曲线, 编制程序计算分形维数; 另一组试样按 GB7990-87 进行落球冲击试验。

研究证明, 粗化基体表面是一个随机的过程, 处理后形成的表面形貌可用分形来研究。对于制备的瓷釉涂层/金属基体的界面形貌, 由于瓷釉和基体发生反应, 形成了一个组织、性能和成分都比较复杂的过渡层, 文献^[4,5]也给出了证明, 可以用分形来研究界面的密着情况。根据数学上自相似的定义^[6], 文中利用盒维数法进行分析, 发现lgN(r)与lgr关系如图 1。结果发现两组对数呈很好的线性关系, 说明界面曲线具有自相似性, 即瓷釉涂层/金属基体的

过渡结合层具有分形特征。



(a) 涂层界面形貌的金相照片



(b) lg(r)—lgr 双对数关系图

图 1 涂层/金属的界面形貌及相应界面曲线的双对数关系图

Fig.1 Cross-section morphology of the steel-enamel interface and graph of the double-logarithm relation of corresponding border curve (a) Metallograph of cross-section morphology of the steel-enamel interface (b) Graph of the double-logarithm relation

2 试验结果与讨论

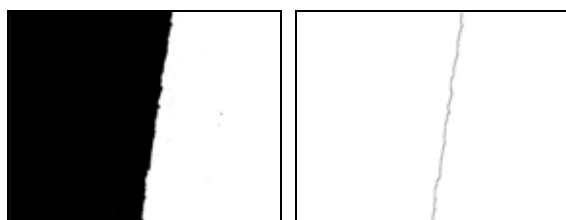
基体表面常常覆盖着氧化皮、锈斑和油污等, 在喷瓷之前必须除去这些油污和铁锈, 否则, 会使基体金属不易被瓷釉所润湿, 从而降低瓷层的密着性。所以基体表面处理对瓷层的质量有很大影响。本文主要分析上述 3 种粗化表面处理的方法, 对喷瓷质量及基体表面分形维数的影响, 以及对瓷层/基体界面分形维数及密着性的影响。

2.1 不同处理条件下基体界面形貌与分形维数

把试样分别进行表面处理, 使表面变得干净, 粗糙, 其界面形貌图如图 2、图 3、图 4 所示。

分析界面形貌图 2、图 3、图 4 可知, 砂纸打磨后的基体表面较平整、光滑; 砂轮打磨比砂纸打磨的略粗糙些, 表面的起伏较大和不规则; 喷砂表面的形貌也是比较均匀的, 由于砂粒的冲击作用,

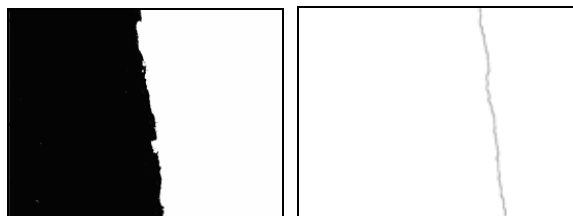
使表面产生了塑性变形和砂粒切削基体金属表面的痕迹,存在大量沟槽,沟槽边沿有棱有角。



界面形貌图 $\times 200$ 界面分形曲线 $D = 1.0019$

图 2 砂纸打磨试样界面形貌图和分形曲线

Fig.2 Cross-section morphology and fractal curve of interface of sample burnished by sand paper



界面形貌图 $\times 200$ 界面分形曲线 $D = 1.0117$

图 3 砂轮打磨试样界面形貌图和分形曲线

Fig.3 Cross-section morphology and fractal curve of interface of sample burnished by grinding wheel



界面形貌图 $\times 200$ 界面分形曲线 $D = 1.0540$

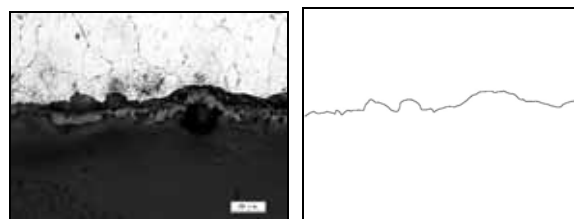
图 4 喷砂除锈试样界面形貌图和分形曲线

Fig.4 Cross-section morphology and fractal curve of interface of sample after sandblast derusting

比较各基体的界面分形曲线和分形维数可知,砂纸打磨试样的界面分形曲线最为平整,分形维数最小,因为该处理条件下的基体表面最平整,分形曲线最光滑,不规则程度最小。喷砂试样的基体界面分形曲线最复杂和不规则,分形维数最大,这是喷砂表面存在大量沟槽的缘故。砂轮打磨试样的分形维数处于两者之间。

2.2 喷瓷后的涂层与基体的界面形貌和分形维数
在较高的熔敷温度下釉料和基体发生反应,形

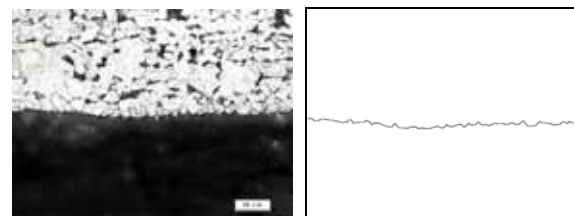
成了一个复杂的过渡层,如图 5、图 6、图 7 所示:



瓷层/基体界面形貌图 界面分形曲线 $D = 1.0287$

图 5 砂纸打磨试样瓷层/基体界面形貌图和分形曲线

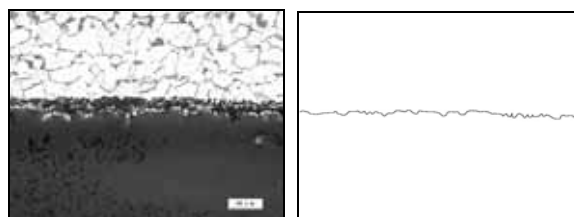
Fig.5 Cross-section morphology and fractal curve of the enamel/base-metal interface of sample burnished by sand paper



瓷层/基体界面形貌图 界面分形曲线 $D = 1.058$

图 6 砂轮打磨试样瓷层/基体界面形貌图和分形曲线

Fig.6 Cross-section morphology and fractal curve of the enamel/base-metal interface of sample burnished by grinding wheel



瓷层/基体界面形貌图 界面分形曲线 $D = 1.3301$

图 7 喷砂除锈试样瓷层/基体界面形貌图和分形曲线试样

Fig.7 Cross-section morphology and fractal curve of the enamel/base-metal interface of sample after sandblast derusting

分析各试样的瓷层和基体的界面形貌可知,无论是砂纸打磨,砂轮打磨还是喷砂除锈处理,喷瓷后的瓷层/基体的界面形貌与喷瓷前的金属基体表面形貌都有很大差别,喷砂除锈后的基体原有沟槽的边沿已经无棱无角,变得圆滑,证明瓷层制备过程中瓷釉一定与金属表面发生了相互反应,而不是

纯机械方式附着在原有的沟槽上面。

砂纸打磨试样的界面反应程度较小,瓷层和基体的界面曲线比较明显,几乎是一条平滑的曲线,分形维数仅为 1.0287,界面曲线不规则程度小,说明二者的密着性不好。砂轮打磨的试样反应程度略大些,过渡层也稍厚了些,分形维数为 1.058,界面曲线的不规则程度大了。喷砂除锈的试样,过渡层形貌非常复杂、不规则,形成的密着层是凹凸不平的,密着是较好的,分形维数为 1.3301,分形维数明显比砂纸打磨试样的和砂轮打磨试样的要大。

将在不同处理条件下制备的试样进行冲击试验,结果如表 1。

表 3 落球冲击试验结果

Table 3 Result of falling ball impact test

试样	首次出现裂纹冲击次数	露出基体冲击次数	冲击后基体表面形貌
砂纸打磨	7	2	露出白亮的基体金属,没有瓷层附着
砂轮打磨	10	17	瓷釉涂层大块剥落,露出白亮的基体金属,几乎没有残余瓷釉涂层
喷砂除锈	10	26	瓷层呈针状剥落,基体呈灰色,并附着有厚厚一层瓷釉

从表 3 可以看出,砂纸打磨的试样经过冲击后露出白亮的基体,没有瓷层附着,砂轮打磨的密着稍好一些,但是两者的密着性都比较差;喷砂除锈的试样在冲击后基体呈灰色,附有厚厚的一层瓷釉,密着性好。

对比各试样的分形维数和落球冲击结果可以看出,处理后的基体表面分形维数、瓷层/基体界面的分形维数和密着性的好坏呈现相同的变化趋势。

2.3 讨 论

瓷釉涂层与金属基体的结合,通常存在下列两种形式:

(1) 机械结合 高温状态下,熔融的瓷釉体侵蚀基体金属,使基体表面凹凸不平,液态瓷釉浸入粗糙不平的金属表面形成机械镶嵌,增加了瓷层与基体的接触面积,加强了界面密着。基体金属的原始

粗化表面影响瓷釉熔体在基体表面的铺展、润湿,对瓷层的密着起辅助作用,经过粗化处理后的表面,能够增强涂层与基体表面之间的结合面积,有利于提高密着强度。

(2) 反应性结合 在瓷层制备的过程中由于反应剧烈,过渡层中瓷釉涂层和金属基体互相渗透,界面凹凸不平。在瓷釉涂层与金属基体之间形成了一个过渡层,其中 Fe、Ni 等元素富集,其界面富集并不是一层而是断续的、分散的。在界面发生氧化还原反应生成岛状、块状、桥状的富铁、镍合金,合金以金属键与基体相连。在瓷层与基体的界面过渡层中,大量 FeO 溶入瓷釉熔体,破坏了玻璃相的硅氧网络,降低了熔体的粘度,形成了大量针状和枝状氧化物晶体。在瓷层中玻璃相与基体通过过渡层中晶相以 Fe-O, Si-O 键连接,即离子键连接。过渡区的存在使得瓷釉涂层与基体良好密着,增加了其密着强度。由于反应过程有光滑金属基体表面的作用,试样表面的粗糙情况在瓷层的形成过程中非常重要。

瓷釉和金属在反应时,瓷层密着性的好坏受预处理表面粗糙程度的影响很大,一般来说,在一定范围内基体表面越粗糙,涂层的密着性能越好。前面提到的 3 种表面处理方法主要是导致试样真实表面积的变化。比如喷砂除锈试样的真实表面积要比砂纸打磨试样的真实表面积要大许多。接触面积增大,反应程度就越大,瓷层和基体的密着性就越好。

3 结 论

(1) 在砂纸打磨、砂轮打磨和喷砂除锈 3 种表面粗化处理方法中,喷砂处理后的基体表面最粗糙,分形维数最大,瓷层/基体界面的分形维数也是最大,涂层的密着性最好;其次是砂轮打磨的基体;46 号砂纸打磨的基体分形维数最小,密着性最差。主要原因是粗化处理后基体的真实表面积变化不同。

(2) 反应前后基体表面的分形维数变化很大,证明了瓷釉涂层和金属基体在制备过程中发生了强烈的反应。试样表面的粗糙情况在瓷层的形成过程中非常重要,一般来说,在一定范围内,基体表面越粗糙,分形维数越大,密着性越好。

(下转第 43 页)