

HIPIB 辐照前后 Cr_2O_3 陶瓷涂层 超声衰减特性研究

李继承, 林 莉, 赵 扬, 李喜孟, 雷明凯¹⁾

(大连理工大学 无损检测研究所, 大连 116024)

摘 要:采用等离子体喷涂方法在不锈钢基体上制备了厚度为 50 μm 的 Cr_2O_3 陶瓷涂层, 借助强流脉冲离子束(HIPIB)对涂层进行辐照, 改变了涂层中的孔隙率及微裂纹阵列分布。利用超声水浸聚焦方法获得了辐照前后涂层试样的回波信号及其反射系数谱。结果表明, 辐照前后涂层材料中超声波衰减系数与频率之间的关系分别为 $\alpha=0.28f+9.50\times 10^{-4}f^2+7.04\times 10^{-6}f^4$ 和 $\alpha=0.11f+2.10\times 10^{-4}f^2+8.73\times 10^{-6}f^4$, 数据拟合与实验结果相符, 超声表征结果与陶瓷涂层横截面的 SEM(Scanning electric microscope)基本一致。

关键词:超声波衰减系数; Cr_2O_3 陶瓷涂层; 辐照; 超声表征

中图分类号: TG115.28

文献标识码: A

文章编号: 1000-6656(2007)10-0580-04

Study on Ultrasonic Attenuation of Cr_2O_3 Coatings Before and After Irradiated by HIPIB

LI Ji-cheng, LIN Li, ZHAO Yang, LI Xi-meng, LEI Ming-kai¹⁾

(Nondestructive Testing & Evaluation Laboratory, Dalian Technical College, Dalian 116024, China)

Abstract: Plasma sprayed method was used to prepare Cr_2O_3 coatings on stainless steel and the depth of the coatings were 50 μm . The porosity and distribution of micro-cracks of the coatings were changed by high-intensity pulsed ion beam(HIPIB). The reflection wave signal and the reflection coefficient spectrum of the coatings before and after irradiation were obtained using ultrasonic immersed focusing method, the relationships between ultrasonic attenuation coefficient and frequency of the coatings before and after irradiation were compared. The results indicate that the relationships of the coatings before and after irradiation were $\alpha=0.28f+9.50\times 10^{-4}f^2+7.04\times 10^{-6}$ and $\alpha=0.11f+2.10\times 10^{-4}f^2+8.73\times 10^{-6}f^4$, the data fitting results accord with the examination results, and the ultrasonic characterization results accord with SEM photos basically.

Keywords: Ultrasonic attenuation coefficient; Cr_2O_3 ceramic coatings; Irradiation; Ultrasonic characterization

近年来针对零件表面失效的形式、特征和机理, 利用各种材料表面改性技术制备出了大量性能优异的材料表面改性层(如热障涂层等)。由于材料表面改性层使零件整体具有比基体材料更高的耐磨损、抗腐蚀和耐高温等性能, 所以在航空航天、石化、汽车制造和微电子等工业领域中得到了广泛应用。同时针对涂层特性的无损检测技术也得到了相应的发展。超声检测涂层特性已经成为研究热点之一^[1-4]。

超声波在材料中的衰减与其频率、波长、材料的晶粒度和各向异性等因素有关。利用超声波衰减系数表征材料的孔隙率、致密度和晶粒尺寸等性能具有重要的应用价值。国内外学者已经在该方面进行了大量研究工作^[5-10]。比较有代表性的包括浙江大学的华志恒和刘继忠等人^[5,6]利用超声波衰减系数对碳纤维复合材料中的孔隙率进行了测定。法国的 Laux D 等人^[7]研究了核燃料 UO_2 中超声波衰减系数与孔隙率和晶粒尺寸之间的对应关系。印度的 Anish Kumar 等^[8]利用超声波衰减对不同固溶退火温度得到的 VT14 钛合金进行了组织区分。

收稿日期: 2006-12-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50401021)

作者简介: 李继承(1981—), 男, 硕士研究生。

1) 大连理工大学 材料学院, 大连 116024

1 工作原理

1.1 超声波在三层结构中的传播

当超声波垂直入射水/涂层/基体三层结构中时, Brekhovskikh LM^[11] 计算出了涂层的声压反射系数, 其表达形式如下:

$$V = \frac{V_{12} + V_{23} \exp(2ik_{2z}d)}{1 + V_{12}V_{23} \exp(2ik_{2z}d)} \quad (1)$$

式中 V_{ij} ——声波从介质 i 入射到 ij 界面上的声压反射系数($i, j=1, 2, 3$, 分别代表水、涂层和基体);

d ——涂层的厚度;

k_{2z} ——超声波在涂层中沿 z 轴方向的波数。

当考虑涂层中的衰减 k_{2z} 为复数时, 可以将其表示为 $k_{2z} = k + i\alpha$, 其中 k 为涂层中的波数, α 为涂层的衰减系数。将 k_{2z} 的表达式代入式(1)中进一步求解, 可以得出反射系数 V 的模 $|V|$ 的表达式:

$$|V| = \left\{ \frac{[V_{12} + V_{23} \exp(-2\alpha d)]^2 - M}{[1 + V_{12}V_{23} \exp(-2\alpha d)]^2 - M} \right\}^{1/2} \quad (2)$$

式中 $M = 4V_{12}V_{23} \exp(-2\alpha d) \sin^2 \frac{2\pi f d}{c_2}$;

f ——超声波频率;

c_2 ——涂层中的声速。

当 $\sin^2(2\pi f d / c_2) = 1$ 时, $|V|$ 取得一系列的极小值, 此时:

$$|V|_{\min} = \left| \frac{V_{12} - V_{23} \exp(-2\alpha d)}{1 - V_{12}V_{23} \exp(-2\alpha d)} \right| \quad (3)$$

各极小值之间的频率间隔满足

$$\Delta f = \frac{c_2}{2d} \quad (4)$$

在本研究中, 涂层的厚度 d 已知, 各极小值之间的频率间隔 Δf 可由实验数据的频谱分析结果求出, 此时根据式(4)可计算出涂层中的声速 c_2 。进而根据式(2)可以实现对涂层中衰减系数 α 的分析。

1.2 超声波在介质中的衰减

超声波在材料中的衰减包括扩散衰减、吸收衰减和散射衰减。平面波传播时不存在扩散衰减, 只有吸收衰减和散射衰减。此时材料中的衰减系数 α 可以表示为吸收衰减系数 α_a 和散射衰减系数 α_s 之和, 即

$$\alpha = \alpha_a + \alpha_s \quad (5)$$

美国的 Mason W P 等人的研究结果表明^[12], 吸收衰减系数 α_a 和散射衰减系数 α_s 都与超声波的频率有关:

$$\alpha_a = C_1 f \quad (6)$$

$$\begin{cases} \alpha_s = C_2 F a^3 f^4 & (a \ll \lambda) \\ \alpha_s = C_3 F a f^2 & (a \approx \lambda) \\ \alpha_s = \frac{C_4 F}{a} & (a \gg \lambda) \end{cases} \quad (7)$$

式中 C_1 ——材料的吸收系数;

C_2, C_3, C_4 ——不同晶粒直径时材料的散射系数;

F ——材料的各向异性因子;

a ——晶粒直径;

λ ——超声波波长。

与体材料不同, 陶瓷涂层内部通常含有很多气孔和微裂纹, 其衰减特性十分复杂。美国的 Haines N F 等人^[13] 研究了铝表面的环氧树脂涂层和中碳钢表面氧化形成的 Fe_3O_4 层, 给出了两者衰减系数的表达式, 分别为 $0.11f$ Np/mm 和 $0.078f$ Np/mm, 并指出 Fe_3O_4 层中衰减系数采用 $\alpha = 0.078f$ Np/mm 的形式尚不能完全符合实验结果, 衰减系数和频率之间的关系可能是界于一次和二次之间。

考虑到陶瓷涂层特性的复杂性, 研究中采用如下超声衰减系数的组合表达式对涂层中的声衰减系数进行拟合:

$$\alpha = A_1 f + A_2 f^2 + A_3 f^4 \quad (8)$$

其中 A_1, A_2 和 A_3 都为正的系数。

2 实验

2.1 实验样品

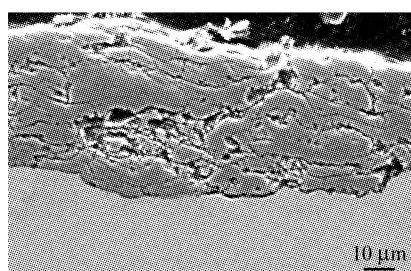
采用等离子体喷涂方法在不锈钢基体上制备厚度为 $50 \mu\text{m}$ 的 Cr_2O_3 陶瓷涂层, 借助强流脉冲离子束(HIPIB)对涂层试样进行辐照以改变涂层特性。HIPIB 辐照使材料表面被快速加热、熔化及随后快速冷却, 造成材料表面形态、结晶状态及晶体结构和化学成分等变化, 能够提高材料表面耐蚀性、抗热冲击及硬度等性能^[14]。图 1 所示为辐照前后涂层试样的横截面 SEM 结果。可以看出, 辐照前涂层中存在大量的气孔和尺寸较大、密度较高的微裂纹阵列。辐照后涂层中的气孔数量明显减少, 裂纹尺寸减小, 裂纹阵列密度降低, 涂层变得较为致密。

2.2 实验装置

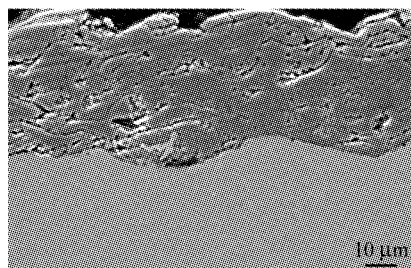
实验所用装置为超声脉冲回波水浸聚焦检测系统^[15]。采用晶片直径为 6.4 mm 、中心频率为 25 MHz 的水浸点聚焦探头发射和接收超声波。

3 实验结果及讨论

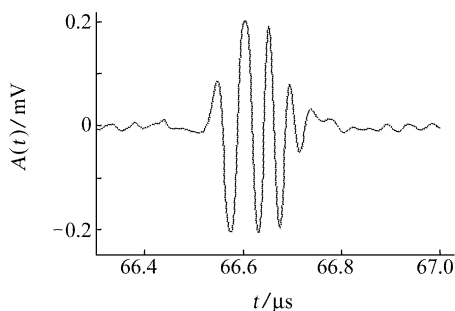
图 2 所示为辐照前后水/涂层及涂层/基体界面超声反射信号的时域波形, 图 3 为辐照前后归一化



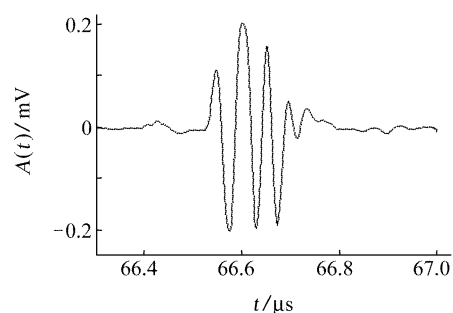
(a) 原始试样



(b) 辐照试样

图1 原始及 HIPIB 辐照后 Cr_2O_3 涂层横截面 SEM 照片

(a) 原始试样



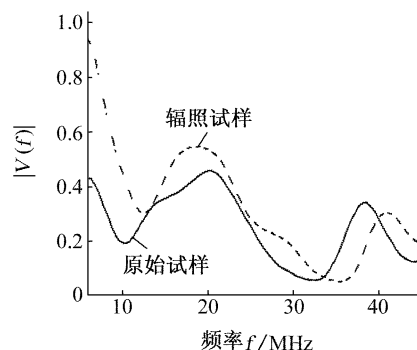
(b) 辐照试样

图2 辐照前后涂层试样反射信号的时域波形

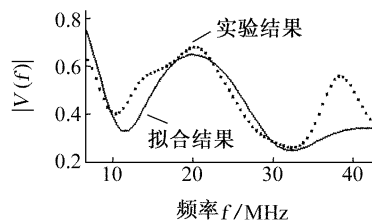
超声反射系数模 $|V(f)|$ 的变化曲线。

观察图3发现,辐照前后试样的 $|V(f)|$ 在 0~45 MHz 范围内都出现了两个极小值,其频率间隔分别为 21.97 MHz 和 22.94 MHz。已知涂层的平均厚度为 50 μm ,应用式(5)可以计算出,辐照前后涂层试样中的声速分别为 2 197 m/s 和 2 294 m/s。

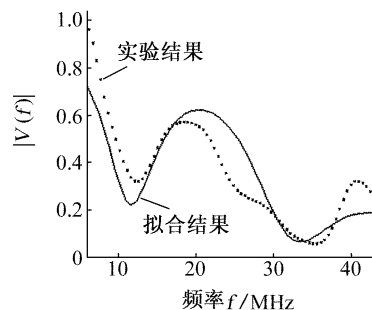
式(2)中的衰减系数 α 目前为未知量,下面采用

图3 涂层试样辐照前后 $|V(f)|$ 的实验结果

数据拟合的方法求出式(8)中的 A_1 、 A_2 和 A_3 值。将衰减系数 α 的表达式代入式(2)中,采用非线性拟合程序拟合反射系数的模 $|V(f)|$,即可求出衰减系数 α 。 $|V(f)|$ 的拟合结果如图4所示,拟合时所用到的常数见表1。拟合得到的辐照前后试样衰减系数表达式中的 A_1 、 A_2 和 V_3 值见表2。图4中辐照前后试样的拟合曲线与实验结果之间的变化趋势基本一致。对于原始试样,18~35 MHz 频率范围内的拟合结果与实验数据符合较好,而对于辐照后试样,15~20 MHz 以及 30~35 MHz 频带内的实验与拟合曲线比较一致。在 35~40 MHz 频率范围内,原始及辐照后试样实验结果与拟合数据之间的偏差都较大。



(a) 原始试样



(b) 辐照试样

图4 辐照前后 $|V(f)|$ 的实验与拟合结果

从表2可见,辐照前后涂层中的衰减系数与频率之间的关系发生了较大变化。辐照后与频率成一次和二次幂关系的系数 A_1 和 A_2 值比辐照之前明显减小,分别减小为原来的 39.3% 和 22.1%。与频

表 1 数据拟合时所用到的常数值

材料	声速/ $\times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	密度/ $\times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
水	1.5	1.0
原始试样	2.197	1.5
辐照试样	2.294	1.8
不锈钢基体	5.9	7.8

表 2 超声衰减系数的拟合结果

试样状态	A_1	$A_2/\times 10^{-4}$	$A_3/\times 10^{-6}$
原始试样	0.28	9.50	7.04
辐照试样	0.11	2.10	8.73

率成四次幂关系的系数 A_3 值则比辐照之前有所增加,增大了 24%。结合图 2 给出的 SEM 照片推测,辐照前后涂层中气孔和微裂纹含量的变化是造成衰减系数值变化的主要原因。对于辐照前后涂层中衰减系数变化与其内部孔隙率和散射体尺寸之间关系的定量分析,还有待于今后进一步的研究。

4 结论

(1) Cr_2O_3 陶瓷涂层中超声波衰减系数与频率之间的关系满足 $\alpha = A_1 f + A_2 f^2 + A_3 f^4$ 的形式,辐照前后 A_1 , A_2 和 A_3 值分别为 0.28, 9.50×10^{-4} , 7.04×10^{-6} 和 0.11, 2.10×10^{-4} , 8.73×10^{-6} 。辐照后的 A_1 , A_2 值分别减小为辐照前的 39.3% 和 22.1%; A_3 值则比辐照前增大了 24%。

(2) 辐照后涂层内部气孔数量和尺寸减小,同时微裂纹阵列密度降低、尺寸减小,涂层变得较为致密,是导致超声波衰减系数变化的主要原因。

参考文献:

- [1] 徐志辉,林莉,李喜孟,等.基于功率谱分析的表面涂层厚度超声无损测量方法[J].中国表面工程,2004,69(6):7—9.
- [2] Canumalla, Sridhar. Thin layer acoustic image interpretation and metrology for microelectronics using a broadband model[J]. IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, 2005, 28(2): 353.
- [3] Kinra VK, Zhu C. Ultrasonic nondestructive evaluation of thin coatings[J]. Journal of the Acoustical So-

ciety of America, 1993, 93(5): 2454—2467.

- [4] Lescrbaa D, Vincent A. Ultrasonic characterization of plasma-sprayed coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 81(3): 297—306.
- [5] 华志恒,周晓军,李凌.碳纤维复合材料对超声衰减的频域分析[J].复合材料学报,2006,23(2):123.
- [6] 蒋志峰,吴作伦,刘继忠.基于超声频域分析的碳纤维复合材料孔隙率检测[J].计量学报,2006,27(1):53.
- [7] Laux D, Cros B, Despau G, et al. Ultrasonic study of UO_2 : effect of porosity and grain size on ultrasonic attenuation and velocities[J]. Journal of Nuclear Materials, 2002, 300(2): 192—197.
- [8] Anish Kumar, Jayakumar T, Baldev Raj, et al. Characterization of solutionizing behavior in VT14 titanium alloy using ultrasonic velocity and attenuation measurements[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 360(1): 58—64.
- [9] Jayakumar T, Palanichamy P, Baldev Raj. Detection of hard intermetallics in β -quenched and thermally aged Zircaloy-2 using ultrasonic measurements[J]. Journal of Nuclear Materials, 1998, 255(2): 243—249.
- [10] Biwa S, Idekoba S, Ohno N. Wave attenuation in particulate polymer composites: independent scattering/absorption analysis and comparison to measurements[J]. Mechanics of Materials, 2002, 34(10): 671.
- [11] Brekhovskikh L M, 著. 分层介质中的波[M]. 杨顺仁,译. 北京: 科学出版社, 1985: 44—134.
- [12] Mason W P, Mcskimin J H. Attenuation and scattering of high frequency sound waves in metals and glasses[J]. Journal of the Acoustical Society of America, 1947, 19(2): 464—473.
- [13] Haines N F, Bell J C, McIntyre P J. The application of broadband ultrasonic spectroscopy to the study of layered media[J]. The Journal of the Acoustical Society of America, 1978, 64(6): 1645—1651.
- [14] 朱小鹏. 强流脉冲离子束特性及其烧蚀作用的实验研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2003.
- [15] Li Lin, Ximeng Li, Zhihui Xu, et al. Thickness measurement approach for plasma sprayed coatings using ultrasonic testing technique[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2004, 14(special 2): 88—91.

(上接第 570 页)

problems as a pipeline inspection tool-part 1[J]. Corrosion Prevention & Control, 1994, 41(6): 148—152.

- [2] 盛沙,戴波,谢祖荣,等. 超声波智能清管器信号处

理技术研究[J]. 北京石油化工学院学报, 2004, 12(1): 38—41.

- [3] 赵恒凯,方振和,章俊. 输油管道探伤机器人的数据采集技术[J]. 无损检测, 2002, 24(3): 103—107.