

## 热浸铝钢等离子体电解氧化陶瓷层的微观力学特性\*

吴振强 夏原 李光 徐方涛  
(中国科学院力学研究所, 北京 100080)

**摘要** 采用纳米压入方法表征了热浸镀铝钢表面由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层、Al 层和 FeAl 层组成的复合涂层的纳米硬度、弹性模量及断裂韧性等微观力学性能, 采用扫描电镜 (SEM) 观察了纳米压痕形貌, 并分析了孔洞对陶瓷层的纳米压入行为和压痕裂纹扩展的影响. 结果表明: 等离子体电解氧化 (PEO) 陶瓷层中包含许多微米和亚微米尺度的细小孔洞, 陶瓷层弹性模量约为 226.4 GPa, 纳米硬度约为 19.6 GPa. 当纳米压入深度为 250 nm 时, 所测得陶瓷层的力学参数分散性较大. 与 FeAl 层比较, PEO 陶瓷层具有较高的裂纹扩展阻力. FeAl 层纳米压痕顶端产生了沿直线扩展的径向裂纹, 而陶瓷层纳米压痕中除径向裂纹外出现了侧边裂纹.

**关键词** 热浸铝钢, 陶瓷层, 纳米压入, 纳米硬度, 弹性模量, 压痕裂纹

中图分类号 TG174.45

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2008)01-0119-06

## MICRO-MECHANICAL PROPERTIES OF CERAMIC COATING FABRICATED BY PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION ON HOT-DIP ALUMINIZED STEEL

WU Zhenqiang, XIA Yuan, LI Guang, XU Fangtao

Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080

Correspondent: XIA Yuan, professor, Tel: (010) 82544266, E-mail: xia@imech.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.10572141) and the 19th Opening Project of State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics (LNM), Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences

Manuscript received 2007-03-06, in revised form 2007-09-06

**ABSTRACT** Micro-mechanical properties such as nanohardness, elastic modulus, fracture toughness, etc., of a composite coating on hot-dip aluminized steel, which consists of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer, Al layer and FeAl layer, were evaluated by using nanoindentation method. The morphologies of nanoindentation were observed using SEM. There are some pores with micron scale or sub-micron scale within ceramic coating formed by plasma electrolytic oxidation, and the effects of pores on load-displacement response and crack propagation were analyzed. The results show that elastic modulus and hardness of ceramic coating are about 226.4 GPa, 19.6 GPa, respectively. Mechanical properties of ceramic coating are very discrete when the nanoindentation depth is 250 nm. The propagation resistance of crack in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer is larger than that in FeAl layer. Radial crack emerges from the corner of residual impression of FeAl layer and propagates along straight line. For ceramic layer in addition to radial crack, lateral crack also appears in nanoindentation.

**KEY WORDS** hot-dip aluminized steel, ceramic coating, nanoindentation, nanohardness, elastic modulus, impression induced crack

钢是应用最为广泛的金属材料之一, 它具备较高的刚

度、拉伸强度、塑性和韧性, 但在极端苛刻条件下, 其耐磨损、抗腐蚀性性能较差, 严重影响工件的使用寿命, 通过表面处理可改善钢的表面性能, 提高其服役寿命. 等离子体电解氧化 (plasma electrolytic oxidation, 本文简称为 PEO), 又称为微弧氧化, 是在 Al, Mg 和 Ti 等有色金属表面原位制备陶瓷层的新方法, 是通过微区瞬间的高温烧结作用直接把金属转变为陶瓷层, 结合性能较好<sup>[1-3]</sup>.

\* 国家自然科学基金项目 10572141 和非线性力学国家重点实验室第十九批开放课题项目资助

收到初稿日期: 2007-03-06, 收到修改稿日期: 2007-09-06

作者简介: 吴振强, 男, 1979 年生, 博士生

采用 PEO 方法直接在钢表面制备陶瓷层有一定难度, 但将 PEO 方法与其它表面技术复合, 通过制备过渡铝层后, 则可在钢表面获得特殊的陶瓷层复合体系, 如热喷涂/PEO 方法、等离子体溅射/PEO 方法和热浸镀铝/PEO 方法等<sup>[4-7]</sup>.

铝镀层与块状铝合金 PEO 陶瓷化后, 两者具有类似的结构特征: 陶瓷层包含表面疏松层和内部致密层两部分, 疏松层主要由  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  组成, 致密层主要包含  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[3]</sup>. 由于涂层为多层结构且厚度较薄, 用传统的拉伸、弯曲、划痕等实验较难精确测量出钢基陶瓷化复合涂层的力学性能, 而纳米压入法则是在微米或亚微米尺度测试涂层或微材料的力学性能最有效的方法之一<sup>[8-11]</sup>. 1996 年, Voevodin 等<sup>[12]</sup> 采用纳米压入法测试铝基 PEO 陶瓷层的纳米硬度和弹性模量. 1999 年, 薛文斌等<sup>[13]</sup> 采用此法研究了 LY12CZ 铝基 PEO 陶瓷层涂层/基体界面附近的硬度和弹性模量的分布特征, 发现陶瓷层中部纳米硬度和弹性模量数值最大, 界面两侧陶瓷层和基体硬度和弹性模量差别很大, 在一定程度上揭示出了陶瓷层的基本力学性能.

然而, PEO 方法制备的陶瓷层内包含许多细小的放电通道及孔洞等微观缺陷, Xin 等<sup>[14]</sup> 曾测试出在硅酸钠电解液中制备的陶瓷层的孔隙率为 7%—10%, Curran 等<sup>[15]</sup> 采用水银孔隙度法 (mercury porosimetry) 测试证实, 陶瓷致密层中含有大量 10—100 nm 的孔洞. 孔洞的存在对陶瓷层的微观力学性能将产生一定的影响. 值得关注的是, 当纳米压入载荷超过临界值时, 纳米压痕周围会产生径向或侧边裂纹, 孔洞如何影响压痕裂纹产生及扩展路径, 这都是评定 PEO 陶瓷层的断裂力学失效行为的关键. 目前, 许多研究多采用纳米压入法测量 PEO 陶瓷层的硬度和弹性模量, 而关于放电孔洞对其力学性能影响的研究较少.

本文采用纳米压入法表征了钢基铝层陶瓷化复合涂层的硬度、弹性模量和断裂韧性等微区域的力学性能, 并分析了硬度和弹性模量随纳米压入深度的变化规律, 讨论了孔洞对陶瓷层微观力学性能的影响.

## 1 实验方法

### 1.1 试样制备

压入实验材料为 PEO 陶瓷化处理过的 Q235 热浸镀铝钢试件, 陶瓷层和铝层的厚度分别为 30—45 和 20—30  $\mu\text{m}$ , FeAl 层的厚度约为 60  $\mu\text{m}$ . 等离子体电解氧化电源为 5 kW 双电极交流脉冲电源. 电解液为碱性的  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  水溶液, 工作电流密度为 4  $\text{A}/\text{dm}^2$ , 电解液温度保持在 15—30  $^\circ\text{C}$ , PEO 处理时间为 75 min. 试件喷碳后, 采用 FEI Quanta 200 FEG 型环境扫描电镜 (SEM) 观察涂层的表面和截面形貌.

### 1.2 纳米压入法

对试样进行金相镶嵌并打磨抛光, 采用 MTS Nano Indenter XP 型纳米测试仪, 沿涂层横截面测试各分层的力学性能. 陶瓷层测点选取在致密层的中部位置, 采用 SEM 观察复合涂层的压痕形貌. 实验中采用 Berkovich 压针和位移控制方式, 最大压入深度为 250—1500 nm, 压入应变率为 0.05  $\text{s}^{-1}$ , 硬度和弹性模量可根据下式得出<sup>[9,10]</sup>:

$$\begin{cases} \text{Hardness} = \frac{P_{\max}}{A_c} \\ E_r = \sqrt{\frac{\pi}{4A_c} \frac{dP}{dh}} \end{cases} \quad (1)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (2)$$

式中,  $P_{\max}$  为施加的最大载荷;  $E_r$  为约化弹性模量;  $E$  和  $\nu$  分别为测试材料的弹性模量和 Poisson 比, 金刚石压头的弹性模量和 Poisson 比分别为  $E_i=1141 \text{ GPa}$  和  $\nu_i=0.07$ ;  $A_c$  为接触面积. 采用连续刚度测试法, 可实现硬度和弹性模量随压入深度的连续测量. 通过测量纳米压痕的径向裂纹长度, 可计算脆性材料的断裂韧性<sup>[16]</sup>.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 陶瓷化涂层微观结构的典型特征

图 1a 示出复合涂层的表面形貌. 可见陶瓷层表面分布着许多微小的熔池结构形态, 它们之间相互连接, 该形

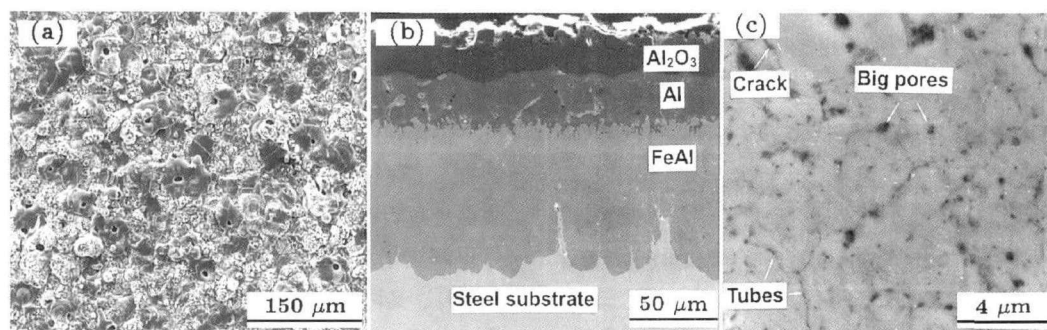


图 1 热浸镀铝陶瓷涂层的典型形貌

Fig.1 SEM micrographs of ceramic coating on the hot-dip aluminized steel Q235  
(a) surface (b) cross-section (c) high-magnified image of ceramic coating

态是由于等离子体火花放电过程中,产生的熔融氧化物和电解液快速反应、冷却凝固而成的,主要包括冷却的氧化物、放电孔洞和聚集在氧化物周围的絮状凝聚物等,其放电孔洞直径为 5—15  $\mu\text{m}$ 。

图 1b 为复合涂层的截面形貌。可见从表面到基体依次为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷层、Al 层和 FeAl 合金层 (FeAl 层主要是在热浸镀铝过程中形成)。本工作的前期研究表明<sup>[5]</sup>,在碱性的硅酸钠溶液中,PEO 陶瓷层的主要相结构除了  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  相外,还包含少量的莫来石相。在涂层表面莫来石相含量相对较多,而在陶瓷层内部其含量较少。

图 1c 给出致密陶瓷层局部的 SEM 形貌。可观察到分布着许多细小孔洞和一些错综分布的网状结构,这与 Curran 等<sup>[15]</sup>的研究结果相符。此网状结构正是等离子体火花放电产生的圆柱形孔洞或管状结构,它们贯穿于整个陶瓷涂层,并且在陶瓷层内部相互连接在一起。这进一步证实,致密陶瓷层内包含有许多微米尺度的孔洞和亚微米尺度的细小孔洞,还包含一些线性和网状结构。

## 2.2 各层弹性模量和纳米硬度分析

图 2 示出复合涂层的弹性模量和纳米硬度分布,纳米压入深度均为 500 nm。由图 2a 可知,陶瓷层弹性模量值约为 226.4 GPa,与 FeAl 层和基体弹性模量相近;由图 2b 可以得出,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷层的纳米硬度可达 19.6 GPa,远大于 FeAl 层的硬度,与钢基体的硬度相比提高了近 6 倍。

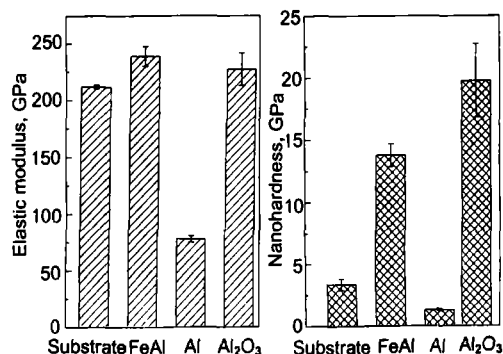


图 2 复合涂层的力学性能

Fig.2 Elastic modulus and nanohardnesses of substrate and composite coating (nanoindentation depth 500 nm)

图 3 为涂层纳米压入过程中的载荷 - 位移曲线。当压入深度为 500 nm 时,陶瓷层的弹性回复约为 34.5%,而 Al 层和钢基体的弹性回复仅为 6%。由此可见,在压入过程中钢基底和铝层主要经历了塑性变形,而 FeAl 层和陶瓷层则发生了较多的弹性变形。此外,陶瓷层和钢基体的最大承载力分别为 65.4 和 14.8 mN。可见陶瓷层提高了钢基体的载荷支撑能力。

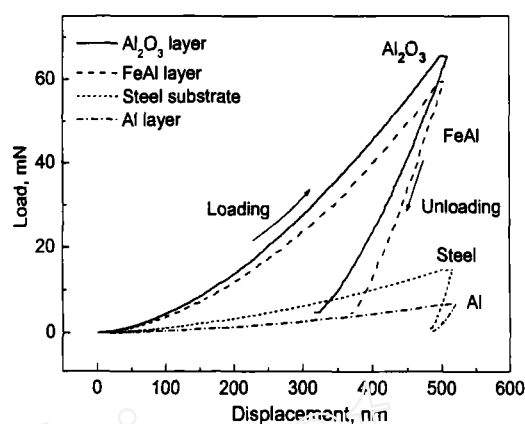


图 3 纳米压入载荷 - 位移曲线

Fig.3 Load-displacement curves of nanoindentation

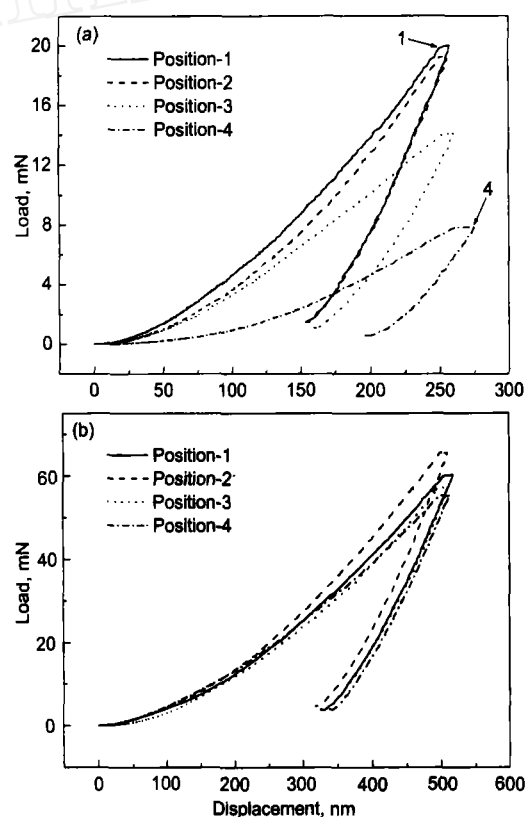


图 4 不同压入深度下陶瓷层不同测点的载荷 - 位移曲线

Fig.4 Load-displacement curves of different positions in ceramic coating when nanoindentation depths are 250 nm (a) and 500 nm (b)

## 2.3 不同深度的纳米压入行为

图 4 示出在不同压入深度下,陶瓷层的载荷 - 位移响应曲线。由图 4a 可知,当压入深度为 250 nm,陶瓷层载荷 - 位移曲线离散性较大。测点 1 的压入载荷最大 ( $\approx 20$  mN),纳米硬度约为 20.8 GPa;而测点 4 的压入载荷较小 ( $\approx 8$  mN),其纳米硬度也较低 ( $\approx 4.1$  GPa)。当压入深度为 500 nm (图 4b) 时,陶瓷层载荷 - 位移曲线差别相对较小,最大载荷介于 55—65 mN。由此可见,陶瓷层在微区域上的力学性能呈现为非均布状态。当压入深度较小时,由于压痕尺寸和压入影响区域均较小,更能

够反映出陶瓷层局部区域的微观力学特性。

#### 2.4 弹性模量和纳米硬度随压入深度的变化

图5示出复合涂层的弹性模量(图5a, b)和纳米硬度(图5c, d)随压入深度的变化规律。可见在压入的初始阶段(1—10 nm), 弹性模量和纳米硬度曲线均出现一尖峰。这可能是由于 Berkovich 压针顶端部分磨损钝化以及测试系统默认的接触面积偏小造成的<sup>[7,17]</sup>。

由图5a可见, 在初始压入阶段, FeAl层弹性模量值较高; 随压入深度的增加, 其弹性模量快速下降; 当压入深度超过50 nm时, FeAl层的弹性模量基本趋于恒定值, 且不同测点的数据吻合较好。

从图5b可见, PEO陶瓷层不同测试点的数据分散性较大。当压入深度超过150 nm时, 各测点数据变化趋势才趋于一致; 此后, 随压入深度增加弹性模量缓慢下降(下降速率约为0.12 GPa/nm)。与FeAl层不同的是, PEO陶瓷层在纳米压入过程中出现了异常曲线。在初始阶段, 弹性模量数值较小(≈135 GPa); 在10—150 nm区间, 弹性模量随压入深度增加反而快速增加; 当压入深度超过150 nm后, 其变化规律与其它测点类似。原因是PEO陶瓷层含有不同尺度的微观孔洞, 当压痕测点位置下恰好存在一较大孔洞时, 涂层载荷支撑能力较低, 因而所测的弹性模量也较低。随着压痕深度继续增加, 压针到

达陶瓷层致密位置时, 所测得材料的弹性模量也会增加。这种变化规律正是孔洞对PEO陶瓷层的弹性模量影响的体现。

从图5c可见, 当压入深度超过50 nm后, FeAl层的纳米硬度值缓慢下降。图5d表明, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层压入深度达到500 nm时, 不同测点的硬度值仍未趋于一致(介于15—20 GPa之间), 陶瓷层的硬度也出现了随压入深度的异常变化曲线。可见, 陶瓷层的微观缺陷对复合涂层体系的弹性模量和纳米硬度影响较大。

#### 2.5 压痕形貌和断裂韧性

图6a—c示出Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷层不同压入深度的SEM压痕形貌。当压入深度为250 nm时(图6a), 陶瓷层的纳米压痕呈现出明显的凹陷(sink-in)现象, 压痕周围未有裂纹产生。此时压痕尺寸也较小(仅为1 μm), 这与PEO陶瓷层孔洞尺度相当, 因而导致所测陶瓷层的硬度和弹性模量分散性较大。当压入深度为500 nm(图6b)时, 随压入深度的增加, 陶瓷层的压痕尺寸也有所增加, 在纳米压痕周围出现了侧边裂纹(lateral crack)。在压入深度为1000 nm(图6c)时, 陶瓷层的压痕尺寸约为5 μm, 远大于陶瓷层周围孔洞的尺寸。压痕周围不仅出现了侧边裂纹, 同时在压痕顶端出现了径向裂纹(radial crack), 又称为“Palmqvist”裂纹<sup>[18]</sup>。

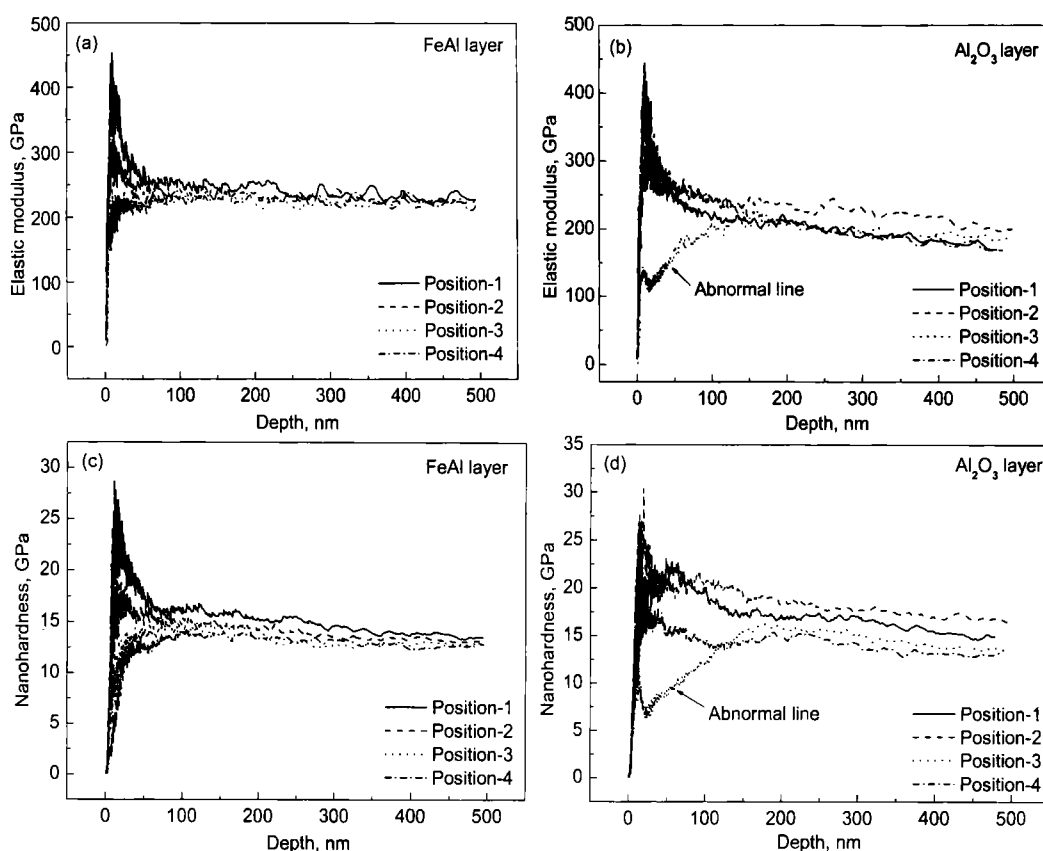


图5 弹性模量和硬度随压入深度的变化

Fig.5 Variations of elastic modulus (a, b) and nanohardness (c, d) along the indentation depth measured at four positions (a), (c) FeAl layer (b), (d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer

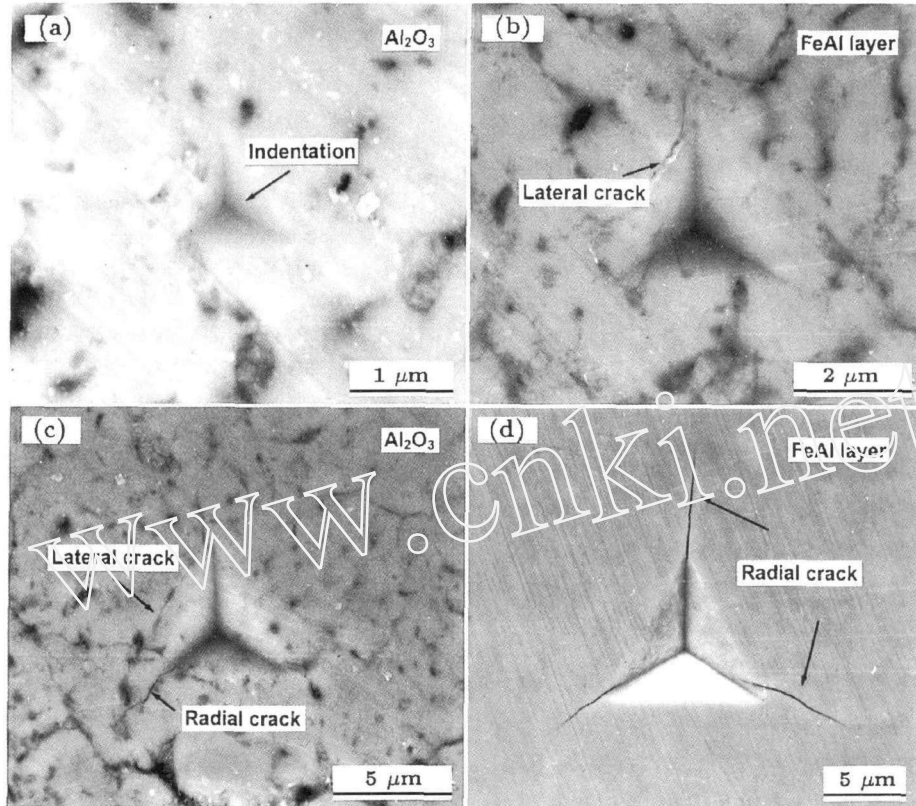


图 6 涂层纳米压痕的 SEM 形貌

Fig.6 SEM micrographs of nanoindentation in coatings

(a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 250 nm (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 500 nm (c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1000 nm (d) FeAl layer, 1500 nm

图 6d 为 FeAl 层在压入深度为 1500 nm 时的 SEM 压痕形貌. 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷层层相比, 其压痕顶端出现了清晰的沿直线扩展的径向裂纹, 并且裂纹的宽度相对较大.

纳米压痕裂纹的产生存在一临界载荷, 该值与脆性材料的力学性能及压针形状有关, 越尖锐的压头越容易在材料表面产生裂纹, 本工作为 Berkovich 压针. 依据压痕裂纹长度计算材料断裂韧性的 Anstis 公式如下<sup>[16,19]</sup>:

$$K_{IC} = \chi \left( \frac{E}{\text{Hardness}} \right)^{1/2} \left( \frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad (3)$$

式中,  $c$  为径向裂纹长度, 它表示从纳米压痕中心到径向裂纹尖端的长度;  $P$  为压入的最大载荷;  $\chi$  为与压头形状相关的经验系数 (Berkovich 压针: 0.016).

测试压痕顶端径向裂纹  $c$  的平均长度, 再代入式 (3) 即可分别计算出 FeAl 层和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层的断裂韧性, 如表 1 所示. 其中, FeAl 层 (压入深度为 1500 nm) 的断裂

韧性  $K_{IC} \approx 0.79 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3 (压入深度为 1000 nm) 为致密陶瓷层不同测点的断裂韧性, 其平均值  $\overline{K_{IC}} \approx 1.32 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

### 3 讨论

陶瓷层局部区域的相结构对其纳米压入行为也有一定影响. 本工作纳米压入测点均选择在陶瓷层中部, 其中 Si 的原子分数约为 1.0%<sup>[5]</sup>, 莫来石相较少, 陶瓷层主要由  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成. 当距涂层表面相同位置时,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相对含量近似为常数. 此外, 致密陶瓷层的晶粒子尺度约为数百纳米, 局部区域甚至小于 100 nm, 本文纳米压入影响区域的尺寸均为数微米 (如图 6 所示). 由此可见, 陶瓷层纳米压入结果的分散性主要是由涂层微观缺陷引起的.

PEO 陶瓷层可提高基体材料的力学性能, 但陶瓷层中微米 / 亚微米尺度的细小孔洞, 又在一定程度上降低了涂层的硬度、弹性模量和压入载荷. 如文献 [15] 所述, 当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷层中孔隙率为 20% 时, 可导致其刚度降低 30%, 硬度降低 60%—70%. Page 等<sup>[10]</sup> 对单晶蓝宝石 ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 纳米压入行为的研究表明, 在压入深度为 500 nm 时, 最大支撑载荷约为 83.0 mN, 弹性回复可达 50.1%. 可见由于单晶蓝宝石具有较少的孔洞等内部缺陷, 其载荷支撑能力和弹性回复均大于本工作 PEO 陶瓷层的测试结果.

表 1 涂层的断裂韧性

Table 1 Summary of fracture toughness of coatings

Layer	$(E/\text{Hardness})^{1/2}$	$P_{\max}$ mN	$c, \mu\text{m}$ $\mu\text{m}$	$K_{IC}$ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$
FeAl	4.15	415.69	10.70	0.79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1	3.74	187.08	3.85	1.48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2	3.43	196.22	4.19	1.26
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3	3.59	192.73	4.37	1.21

Xu 等<sup>[20]</sup>采用 Berkovich 压针研究氧化铝薄膜的纳米压入行为时发现, 纳米压痕周围出现了 3 条侧边裂纹; Luo 等<sup>[21]</sup>采用 Vickers 压针研究等离子体喷涂制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -13% $\text{TiO}_2$ (质量分数) 涂层时发现, 压痕周围的径向裂纹较短且出现了塌陷. 这两种现象与 PEO 陶瓷层的纳米压入行为类似. 对于致密的块体陶瓷材料来说, 一般压痕周围只产生径向裂纹, 主要是由纳米压痕顶端的环向拉应力引起的. 文献<sup>[20]</sup>中的氧化铝膜虽然比较致密, 但厚度较薄 ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ), 基体的载荷支撑能力较弱, 导致压痕边界处的弯曲应力过大, 因此产生了侧边裂纹. PEO 陶瓷层中存在许多的微米和亚微米尺度孔洞, 在一定程度上降低了涂层的载荷自身支撑能力, 因而比较容易在纳米压痕侧边产生裂纹.

PEO 陶瓷层的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和莫来石相具有相对较高的断裂韧性, 能够提高陶瓷层裂纹的扩展抗力. 放电孔洞可使压痕裂纹扩展方向偏转、裂纹尖端钝化和降低应力强度, 同时亦可产生多重微裂纹, 阻止裂纹扩展, 进而提高了涂层的断裂韧性. 但过高的孔隙率也会减少涂层的有效载荷支撑面积, 使材料的断裂韧性下降<sup>[21]</sup>. 相对而言, FeAl 层裂纹沿直线扩展, 断裂韧性较低. 此外, 计算脆性材料断裂韧性常用的 Anstis 公式适用于扩展良好的中位 (median) 裂纹或径向裂纹. 本文中, 虽然 FeAl 层和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层的径向裂纹长度  $c$  值偏小, 仍采用 Anstis 公式可能会对计算精度有一定的影响. 有关存在径向裂纹和侧边裂纹情况时陶瓷材料断裂韧性的精确公式仍需进一步深入研究.

#### 4 结论

(1) PEO 陶瓷层内包含有微米和亚微米尺度细小孔洞, 还存在相互连接的圆柱形孔洞或管状结构.

(2) 陶瓷层具有较高的纳米硬度和弹性回复能力. 在纳米压入过程中, 钢基体和 Al 层主要经历了塑性变形, 而 FeAl 层和陶瓷层则发生了较多的弹性变形. 孔洞的存在降低了陶瓷层的力学性能. 当压入深度小于 250 nm 时, 纳米硬度和弹性模量的测试结果与载荷-位移曲线分散性较大.

(3) 用连续刚度法测试陶瓷层的弹性模量和纳米硬度时, 由于孔洞的影响出现了异常变化曲线. 在纳米压入过程中弹性模量和硬度的异常变化规律, 正是 PEO 陶瓷层呈现为多孔影响的特征.

(4) 与 FeAl 层相比, PEO 陶瓷层具有较高的裂纹扩展阻力. FeAl 层的断裂韧性约为  $0.79 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ,

压痕形貌中产生了沿直线扩展的径向裂纹; PEO 陶瓷层的断裂韧性约为  $1.32 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 纳米压痕中出现了径向裂纹和侧边裂纹.

#### 参考文献

- [1] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A, Matthews A. *Surf Coat Technol*, 1999; 122: 73
- [2] Guan Y J, Xia Y. *Trans Nonferrous Met Soc Chin*, 2006; 16: 1097
- [3] Xue W B, Deng Z W, Chen R Y, Zhang T H. *Thin Solid Films*, 2000; 372: 114
- [4] Wu Z Q, Xia Y, Guan Y J. *Trans Mater Heat Treat*, 2006; 27(2): 103  
(吴振强, 夏原, 关永军. 材料热处理学报, 2006; 27(2): 103)
- [5] Wu Z Q, Xia Y, Zhang C J, Li G. *J Inorg Mater*, 2007; 22: 534  
(吴振强, 夏原, 张春杰, 李光. 无机材料学报, 2007; 22: 534)
- [6] Gu W C, Shen D J, Wang Y L, Chen G L, Feng W R, Zhang G L, Fan S H, Liu C Z, Yang S Z. *Appl Surf Sci*, 2006; 252: 2977
- [7] Yu S X, Xia Y, Guan Y J. *Trans Nonferrous Met Soc Chin*, 2004; 14(Suppl.2): 310
- [8] Fischer-Cripps A C. *Nanoindentation*. New York: Springer-Verlag, 2002: 96
- [9] Oliver W C, Pharr G M. *J Mater Res*, 1992; 7: 1564
- [10] Page T F, Oliver W C, McHargue C J. *J Mater Res*, 1992; 7: 450
- [11] Zhai C S, Yang L, Wang J, Zhao W B, Sun B D. *J Inorg Mater*, 2005; 20: 1500  
(翟长生, 杨力, 王俊, 赵文明, 孙宝德. 无机材料学报, 2005; 20: 1500)
- [12] Voevadin A A, Yerokhin A L, Lyubimov V V, Donley M S, Zabinski J S. *Surf Coat Technol*, 1996; 86-97: 516
- [13] Xue W B, Deng Z W, Chen R Y, Zhang T H. *Acta Metall Sin*, 1999; 35: 638  
(薛文斌, 邓志威, 陈如意, 张通和. 金属学报, 1999; 35: 638)
- [14] Xin S G, Song L X, Zhao R G, Hu X F. *Surf Coat Technol*, 2005; 199: 184
- [15] Curran J A, Clyne T W. *Surf Coat Technol*, 2006; 54: 1985
- [16] Anstis G R, Chantikul P, Lawn B R, Marshall D B. *J Am Ceram Soc*, 1981; 64: 533
- [17] Zhang T H. *J Exp Mech*, 2004; 19: 437  
(张泰华. 实验力学, 2004; 19: 437)
- [18] Palmqvist S. *Jernkontorets Ann*, 1957; 141: 303
- [19] Zhang S, Sun D, Fu Y Q, Du H J. *Surf Coat Technol*, 2005; 198: 74
- [20] Xu Z H, Rowcliffe D. *Surf Coat Technol*, 2002; 161: 44
- [21] Luo H, Goberman D, Shaw L, Gell M. *Mater Sci Eng*, 2003; A346: 237