

文章编号: 1001-4888(2012)05-0535-10

热障涂层-基体体系界面高温疲劳 和断裂性能的实验研究^{*}

施惠基, 张洋洋, 邓虹霞

(清华大学 航天航空学院, 应用力学教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要: 热障涂层(TBCs)作为发动机叶片的热防护涂层,能够显著提高叶片在高温环境下的使用寿命。本文围绕 TBCs-镍基高温合金基体体系的界面性能,展开了比较系统的实验研究。通过实验方法得到了等温热处理前后陶瓷层的弹性模量、硬度及陶瓷层-粘结层界面的微结构的变化。结果显示,随着等温热处理时间的增加,弹性模量及硬度先增加后降低;氧化层随等温热处理时间和温度的增加逐渐增厚。利用本文提出的多相位角界面断裂韧性试验方法,建立了以应力强度因子为表征参数的 TBCs 界面失效准则。在假定界面间为粘性接触的条件下,预测了界面承载能力随陶瓷层弹性模量和氧化层厚度的变化趋势。通过热循环实验研究了 TBCs-基体体系的热疲劳性能及失效机理。随着热循环高温保温时间的增加,热疲劳寿命先升高后降低,失效模式由界面失效转化为界面失效与陶瓷层失效并存;体系的失效由陶瓷层及氧化层的应变能密度、陶瓷层、氧化层及界面的断裂韧性,以及它们和界面微结构缺陷的相互作用共同决定。

关键词: 热障涂层; 镍基高温合金; 界面失效机理; 热疲劳性能

中图分类号: TQ320.67⁺2; V231.95 **文献标识码:** A

0 引言

先进的燃气涡轮发动机不断向高推重比、高进口温度的方向发展,燃烧室中温度和压力不断提高。当热端部件材料(通常为镍基高温合金)的工作温度接近其熔点时,通过材料本身或发动机冷却系统的改进已无法进一步提高燃气温度。因此在热端部件表面使用低热导率的热障涂层(thermal barrier coatings, TBCs)则可有效地解决这一问题。然而涂层的使用也引发了一系列问题:涂层-基体界面的存在导致服役过程中裂纹过早萌生和扩展,高温下涂层微结构损伤引起的涂层剥落,循环温度引发的复杂疲劳-蠕变失效等。因此,合理地表征和评估防护涂层-基体体系的界面力学性能和疲劳强度对发展防护涂层应用理论和技术有重要的意义。

TBCs 的破坏通常发生在陶瓷层-粘结层界面附近,这主要和涂层与基体间的物理不相容以及粘结层发生高温氧化产生 TGO 有关。TGO 的生长,一方面带来了较大的氧化应力,更为重要的是,诱发了界面附近更多微结构缺陷的产生^[1],降低了界面强度。尽管 TBCs 种类、热处理方式等因素的改变会导致不同的界面附近微结构演化规律,但界面附近通常是 TBCs-基体体系中最薄弱的部位,是裂纹扩展的重要通道。因此,研究陶瓷层-粘结层界面的断裂韧性及其损伤演化规律对准确预测 TBCs 的失效并延

^{*} 收稿日期: 2012-3-24; 修订日期: 2012-06-18

基金项目: 国家自然科学基金(10872105 和 51071094)资助

通讯作者: 施惠基(1950—),男,教授,博导。研究领域:各向异性材料的断裂和疲劳性能;先进的试验和计算方法。E-mail: shihj@tsinghua.edu.cn

长其使用寿命至关重要。

Thompson 等^[2]通过悬臂梁实验研究了 PS 陶瓷层材料本身(与基体脱离后)经过高温等温热处理后弹性模量的变化,结果表明:随着热处理时间和温度的增加,弹性模量逐步增大。Zotov 等^[3,4]根据纳米压入实验的结果指出,随着在 1273K 下等温热暴露时间的增加,陶瓷层弹性模量及硬度先升高后降低。针对 EB-PVD 陶瓷层各向异性的特性,Guo 等^[5]通过最大压痕载荷为 50mN 的微米压入实验对陶瓷层表面和侧面弹性模量的演化规律分别进行研究,结果表明:经过 1473K 等温热暴露 100h 后,侧面弹性模量由初始状态的 53.5GPa 增加至 104.1GPa,表面弹性模量由初始的 142.8GPa 增加至 187.8GPa;经过 1673K 等温热暴露 25h 和 100h 后,表面弹性模量分别增加至 57.4GPa 和 108.8GPa,侧面弹性模量分别增加至 185.9GPa 和 161.1GPa。Guo 等^[5]认为弹性模量初始的增加主要归因于陶瓷烧结引起的结构致密,而随后的降低很有可能是由于陶瓷层曲率变化引入了陶瓷层表面的拉应力^[5]。

相比等温热处理后弹性模量或硬度的研究,热循环后的相关工作较少。Tang 等^[6]通过弯曲实验对热循环前后陶瓷层的弹性模量进行测试,测试结果表明在约前 700 周次内,随着热循环次数的增加,弹性模量急剧下降,而 700 周次后弹性模量保持不变(研究的循环周次为 1300 次以内)。

根据弹性材料界面裂纹附近应力场的理论求解及相关研究^[7,8],许多学者采用实验的方法获得双层材料的界面断裂韧性^[9,10]。Charalambides 等^[11]提出四点弯试验方法测得双层材料界面破坏的临界载荷,并基于能量原理,通过此临界载荷计算出界面断裂韧性。在此基础上,Hofinger 等^[12]通过加固层的使用,将四点弯试验方法应用到薄且脆的陶瓷层-金属基体界面断裂韧性的测试中,而 Yamazaki 等^[13]将此修正的四点弯试验法应用到 TBCs。由于四点弯法对试样大小和尺寸要求较高,Vasinonta 等^[14]和 Qi 等^[15]分别采用纳米压入和微米压入的方法对 TBCs 的界面断裂韧性进行测试。此外,还有一些学者采用诸如鼓泡法^[16](blister test)、倒拔出法^[17](barb pullout test)等方法获得材料的界面断裂韧性。

上述试验方法的提出大大推进了双层材料界面断裂韧性的研究,但这类试验方法存在一个共同的不足之处:在材料体系和几何构形确定前提下,通过这类试验只能获得与某个相位角(定义为 $\psi = \tan^{-1} \left[\frac{K_{II}}{K_I} \right]$,其中, K_I 与 K_{II} 分别为 I 型和 II 型应力强度因子)对应的界面断裂韧性。因此,一些学者提出新的试验方法以获得较广范围相位角的界面断裂韧性。Soboyejo 等^[17]提出修正的四点弯法,通过改变 b 与 c 的数值可得到不同相位角;Arai 等^[18]提出双轴加载法,通过改变载荷 P 或 Q 的大小可得到不同的相位角。

虽然在热障涂层-基体体系高温强度研究方面有许多显著的成果,然而由于工程应用环境的超常性和涂层结构的复杂性,仍有需要进一步解决的问题。从实验研究的角度来看, TBCs 为多层涂层体系。针对 TBCs 为多层涂层体系、陶瓷层薄且脆的特点, TBCs 界面断裂韧性研究的实验和理论方法均有待完善;同时,现有的大部分研究仅限于 TBCs 的零损伤态,未考虑高温环境下材料体系动态演化引起界面性能的变化。同时,有关材料体系微结构与力学性能之间联系的研究不够充分,如高温环境下陶瓷层烧结、粘结层氧化对界面性能以及寿命预测模型中体系复杂应力应变表征参数的影响。且陶瓷层又薄又脆, TBCs 界面断裂韧性测试方法的改进和精度的提高有重要的价值;如何用实验方法确定高温环境下陶瓷层烧结、粘结层氧化对界面疲劳性能的影响,对工程设计有重要的指导意义。

1 热障涂层陶瓷层的高温弹性性能的测定

高温环境下,陶瓷层会发生一系列的动态演化,例如陶瓷的烧结、相变等。这些变化将引起陶瓷层的物理和力学性能发生相应的变化,如热导率、硬度和弹性模量等。研究表明,这些性能的变化往往会增加陶瓷层剥落的几率,进而加速 TBCs 的失效,最终降低叶片的使用寿命。首先我们对 TBCs-基体体系进行 1173K 和 1323K 下的高温保温热处理,通过对热处理前后陶瓷层物相的鉴定、微结构的观察、弹性模量和硬度的测量,得到陶瓷层在高温环境下物相、微结构及基本力学性能的演化规律,为 TBCs-基体体系的断裂和疲劳实验及寿命评估提供必要的参数。

1.1 试件的制备和实验方法

将镍基高温合金基体制成尺寸为 $10 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$ 的块体, 在试样表面先喷涂粘结层, 其厚度约为 $30 \mu\text{m}$; 然后在试样的上、下表面沉积陶瓷层, 其厚度约为 $70 \mu\text{m}$ 。在等温热处理过程中, 首先将热处理炉预热到 1173 K 和 1323 K , 再将试样放入炉中。试样在高温下热处理的总时间分别为 1 h 、 2 h 、 4 h 、 12 h 、 24 h 、 48 h 、 96 h 、 192 h 和 200 h 。利用 SEM 扫描电镜观察热处理前后陶瓷层表面及截面微结构的变化。通过微米压入实验测量等温热处理前陶瓷层表面的硬度, 研究陶瓷层的压痕尺寸效应(indentation size effect, ISE), 换算出两种温度下热处理前后陶瓷层表面的弹性模量, 研究等温热处理温度及时间对陶瓷层表面的弹性模量及硬度的影响。

1.2 温度和时间历程对陶瓷层微结构的影响

分别用两种温度 1173 K 和 1323 K 对材料进行等温处理, 在高温时间里程中, 陶瓷层微结构发生了一系列的变化, 如图 1 所示。 1173 K 下等温热处理 200 h 或 1323 K 下等温热处理 24 h 后, 柱状晶内孔隙的大小、形状及分布发生了改变, 羽毛状结构逐步消失, 多孔的表面逐步趋于光滑, 如图 1(a) 与 (b) 箭头所指。当热处理温度较低或时间较短时, 陶瓷层仅发生了柱状晶内的烧结, 而柱状晶之间的烧结并不明显, 随着温度的升高和时间的增加, 烧结扩展至柱状晶间: 1323 K 下等温热处理 200 h 后, 柱状晶之间发生连接, 此时羽毛状结构几乎完全消失, 如图 1(c) 所示。柱状晶之间的烧结导致原本孤立、具有较强应变容限的柱状晶结构连成整体, 最终将导致陶瓷层应变容限的降低。

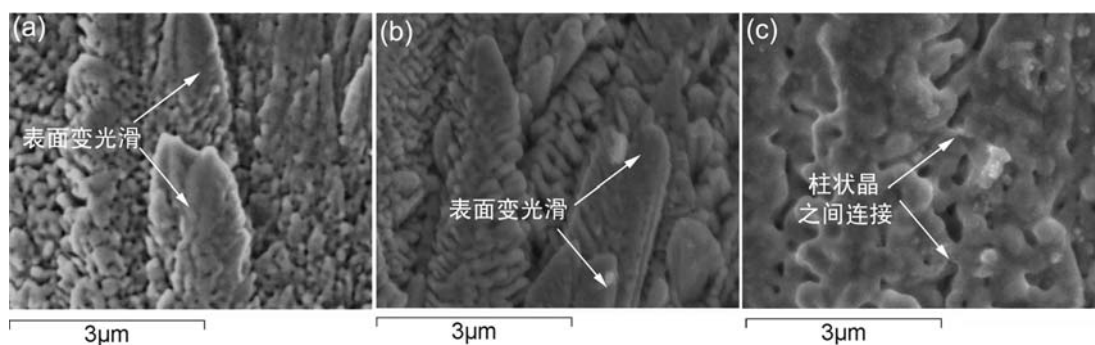


图 1 等温热处理后 EB-PVD 陶瓷层的侧面微结构 (a) 1173 K , 200 h ; (b) 1323 K , 24 h ; (c) 1323 K , 200 h

Fig. 1 Side-face microscopy of the EB-PVD ceramic layer after iso-thermal heat treatment

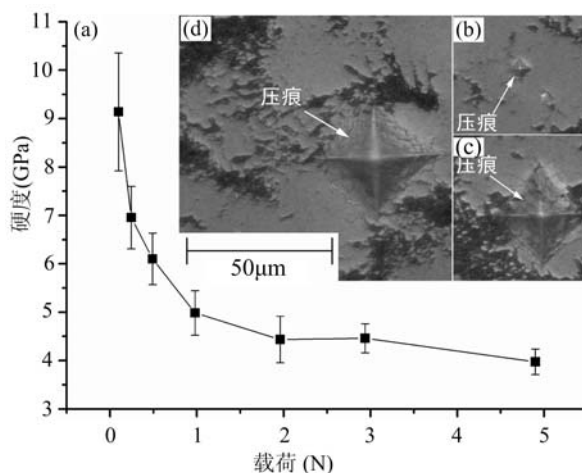


图 2 微米压入实验结果: (a) 硬度随压入载荷增加逐步减小; (b) 压痕, $P=0.245 \text{ N}$;

(c) 压痕, $P=2.940 \text{ N}$; (d) 压痕, $P=4.900 \text{ N}$

Fig. 2 Experimental results of nano-indentation tests

1.3 硬度及弹性模量的演化

不同压入载荷下, 热处理前陶瓷层表面的维氏硬度测试结果如图 2 所示。可以看出, 陶瓷层表面的维氏硬度随着压入载荷的增加逐步减小, 直至压入载荷 $P=1.96 \text{ N}$, 硬度值在 4.5 GPa 附近保持稳定, 这

意味着陶瓷层具有压痕尺寸效应。

通过纳米压入的实验对等温热处理前后陶瓷层表面的弹性模量及硬度进行测试。典型的纳米压入载荷一位移曲线如图 3(a)所示,可以看出,实验过程中,最大压入位移约为 2000nm(实验设定),而最大压入载荷则依赖于表面状态(此处为在 1173K 下的热处理时间)。值得注意的是,与其它状态相比,1173K 下热处理 96h 后试样的载荷一位移曲线有较大区别:曲线的斜率不一样,且最大压入载荷相对较大。1173K 下等温热处理不同时间后陶瓷层表面的弹性模量及硬度测试结果如图 3(b)所示。可以看出,等温热处理 4h、96h 和 192h 后,陶瓷层表面的弹性模量由初始状态的 122.18GPa 分别增加至 131.18GPa、145.19GPa 和 135.95GPa;表面硬度则由初始状态的 5.92GPa 先增加至 6.16GPa,再增加至 7.32GPa,最后降至 5.83GPa。

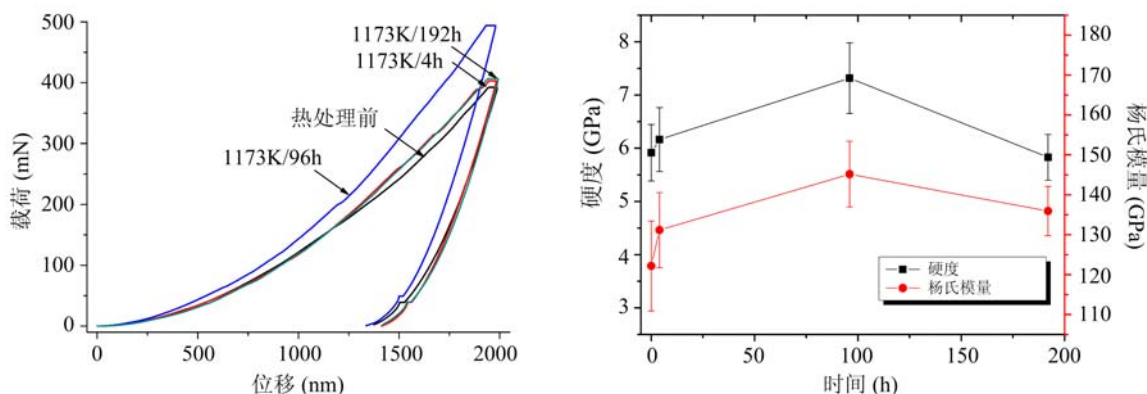


图 3 (a) 纳米压入实验过程中的载荷一位移曲线

(b) 陶瓷层表面的硬度及弹性模量随 1173K 下等温热处理时间的变化趋势

Fig. 3 The load-displacement curves during nanoindentation tests

上述等温热处理演化过程是陶瓷层结构的致密化与晶簇间裂纹的增加互相竞争的结果。烧结引起的结构致密化如柱状晶之间的连接,导致弹性模量和硬度增加;而烧结等因素引起裂纹的出现,则会导致弹性模量和硬度降低。可见,当结构的致密化占主导时,弹性模量和硬度将增加;反之,当裂纹效应占主导时,弹性模量和硬度将降低。

2 陶瓷层-粘结层界面的微结构演化和断裂性能测试

我们通过高温氧化实验,研究粘结层的抗氧化能力和陶瓷-粘结层界面的微结构演化特征;通过一种多相位角界面断裂韧性的测试方法,得到初始状态(零损伤)下 TBCs 对应于不同相位角的界面断裂韧性,并建立 TBCs 界面失效准则。

2.1 氧化实验界面微结构演化

对前述相同的试样进行 1173K 和 1323K 下的高温氧化实验,每个温度各 12 个试样。实验采用间断称重法,氧化介质为静止空气。实验过程中,先用精度为 0.1mg 的电子分析天平测出氧化前试样重量及坩埚重量,然后将加热炉温度升至 1173K 和 1323K,待温度稳定后,将试样置于坩埚内一并放入加热炉中保温。当总的保温时间达到一定值时(1h、2h、4h、12h、24h、48h、96h、192h 和 200h),将坩埚取出,冷却至室温,将试样与坩埚一起在天平上称重,记录不同氧化时间试样的增重;留下一个试样用于 TGO 层形貌的观察,其余试样则放入加热炉中继续氧化。

在 1173K 和 1323K 下,粘结层发生了不同程度的氧化。相比 1323K,1173K 下粘结层的氧化并不明显。在氧化的初始阶段(约 20h 以内),粘结层的氧化较快,之后随着氧化的进行,氧化速率逐渐降低,如图 4 所示。这表明氧化产物氧化铝膜具有较好的抗氧化能力。在 1173K 下,约 50h 后,试样的增重已经稳定;1323K 下,约 200h 后,也认为增重已经基本稳定(200h 时两个数据点对应的氧化速率已无明显差异)。

2.2 界面断裂韧性的测试

将带有预制界面裂纹的涂层-基体试样固定在夹具上, 并利用细钢丝绳穿过涂层内的细孔对试样进行加载。预制裂纹和试样的长度分别为 a 和 l , 涂层和基体的厚度分别 h_c 和 h_s 。 P 和 V 分别为载荷 F 平行于和垂直于界面的分量, 定义 $\tan^{-1}(\frac{P}{V})$ 为实验加载角。通过压力 P 与剥离力 V 混合加载的方式将涂层从基体上剥离, 如图 5 所示。整个测试方法的关键为可直接安装在拉伸试验机上并可旋转的试验夹具, 如图 6 所示。通过旋转夹具, β 可在 0° 至 90° 的范围内变化, 相应地, 相位角 ψ 随之变化(相位角定义为 $\psi = \tan^{-1}(\frac{K_{II}}{K_I})$, 其中, K_I 与 K_{II} 分别为 I 型和 II 型应力强度因子)。

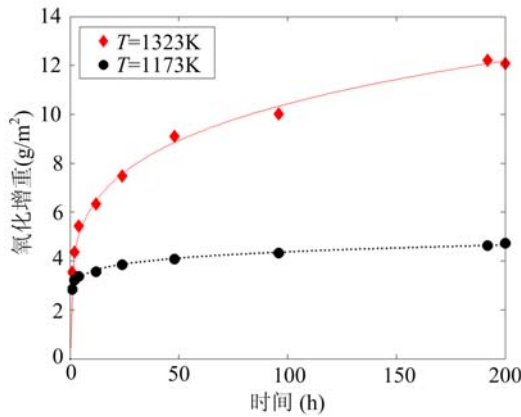


图4 试样氧化增重随时间的演化关系

Fig. 4 The mass growth behaviors during oxidation tests

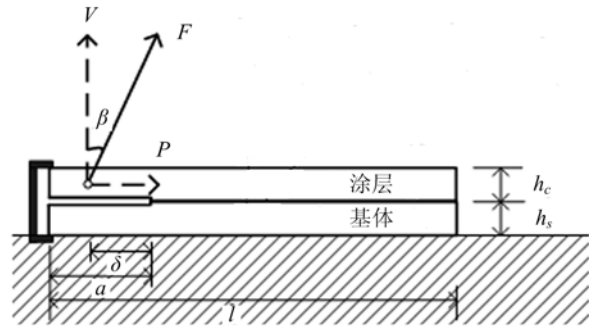


图5 双层材料多相位角界面断裂韧性实验示意图

Fig. 5 Schametic image showing the mixed-mode interfacial fracture toughness tests of bi-layer materials

本实验采用的 TBCs 由空气等离子喷涂 (air plasma spraying, APS) 的 10-11 wt. % Y-PSZ 和 NiCrAlY 粘结层组成, 厚度分别约为 0.3mm 和 0.15mm, 基体材料为 DZ125, 其尺寸为 $70 \times 10 \times 4 \text{mm}^3$ (长 $\times$ 宽 $\times$ 高)。此外, 为增加实验过程中陶瓷层储存应变能的能力以及防止陶瓷层先于界面发生断裂破坏, 在陶瓷层表面粘一层厚度为 4mm 的不锈钢材质加固层^[12, 13]。通过线切割的方法在陶瓷层与粘结层之间引入长约 29mm 的预制界面裂纹, 如图 6(b) 所示。需要说明的是, 由于初始状态的 TGO 层很薄 (厚度小于 $1 \mu\text{m}$), 实验中暂不考虑 TGO 层, 即涂层体系为加固层与陶瓷层, 而基体体系为粘结层与 DZ125 基体, 考虑的界面为陶瓷层-粘结层界面。

记录实验过程中的载荷-位移曲线, 认为最大载荷 $F_{\max}$ 对应陶瓷层被剥离的瞬间, 即认为 $F_{\max}$ 是界面破坏的临界载荷 F_c , 以此临界载荷确定临界能量释放率和临界应力强度因子。

通过能量理论、梁理论 (将涂层近似为梁, 认为剥离力 V 可引起“涂层梁”的弯曲, 弯曲力臂为 δ) 和“等效”的概念 (多层体系中采用等效模量和等效厚度), 能量释放率可由下式计算得到:

$$G = G_P + G_V + G_{PV} = \frac{1}{2E_{c,3}^*} \left[\frac{\bar{P}^2}{h_c} + 12 \frac{(\bar{V} \cdot \bar{\delta})^2}{h_r^3} + 4 \sqrt{3} \cos \gamma \frac{\bar{P} \bar{V} \bar{\delta}}{\sqrt{h_c h_r^3}} \right] \quad (1)$$

上式中 h_r 为涂层体系的等效厚度:

$$h_r = \sqrt[3]{12 \left\{ \frac{1}{E_{c,3}^*} \sum_{i=1}^3 E_i^* \left[\frac{h_i^3}{12} + h_i \left(\frac{y_i + y_{i-1}}{2} - Y_{o,3} \right)^2 \right] \right\}} \quad (2)$$

其中, G_P, G_V, G_{PV} 分别为由于压力、剥离力以及二者相互作用产生的能量释放率; $\bar{P} = P/\omega$ 和 $\bar{V} = V/\omega$ 分别为单位厚度的压力和剥离力; $I_{c,3}^*$ 和 $E_{c,3}^*$ 分别为涂层体系 (加固层、陶瓷层和 TGO 层) 的等效惯性矩和等效模量^[13]; γ 是与材料和试样几何尺寸相关的参数; $\bar{\delta} = \sqrt{\frac{\delta^4 (3a^2 - 4a\delta + \delta^2)}{4a^4}}$ 可根据梁理论得到^[18]。

根据实验结果及按文献所给出的多层材料临界能量释放率的计算方法^[18], 将我们的结果和文献结

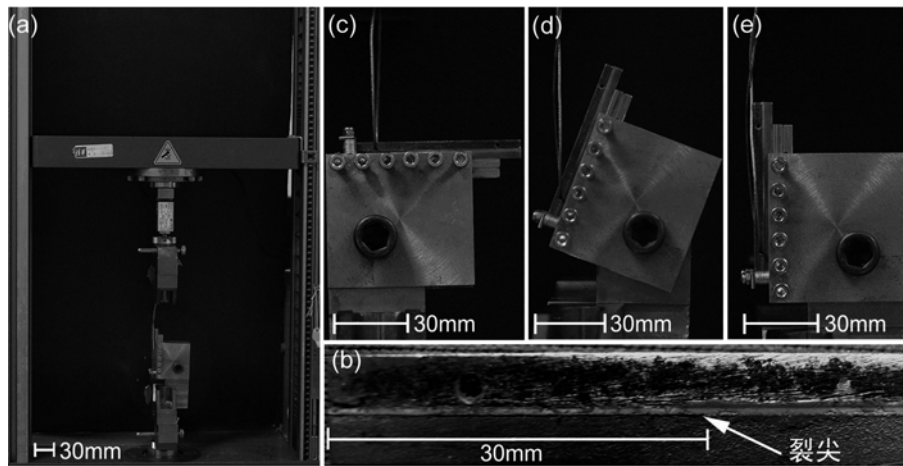


图 6 (a) 多相位角界面断裂韧性试验; (b) 含预制界面裂纹、粘有加固层的试样
(c) 加载角 $\beta=0^\circ$; (d) 加载角 $\beta=75^\circ$; (e) 加载角 $\beta=90^\circ$

Fig. 6 Photographs of the test facilities and specimens in the mixed-mode interfacial fracture toughness tests

果[18]进行了比较。可以看出,临界能量释放率具有较强的相位角相关性;在相位角由负到正的变化过程中,临界能量释放率先减小后增加(这种变化趋势与文献[19—21]的结果一致)。因此,鉴于临界能量释放率的相位角相关性,有关临界能量释放率的讨论都不应该脱离相位角。

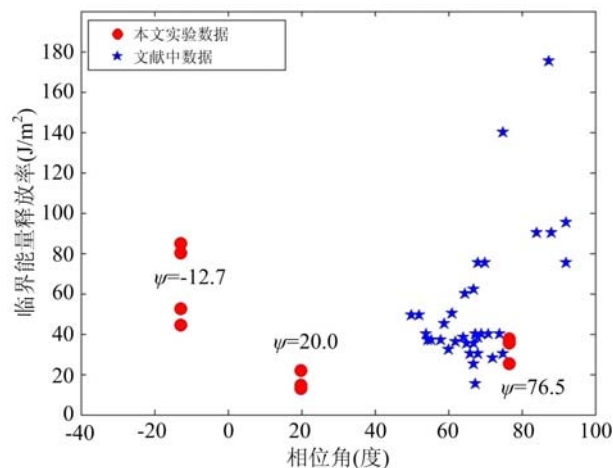


图 7 与相位角相关的临界能量释放率(五角星所标记数据来自文献[16])

Fig. 7 Curves of the phase-related critical energy release rate

图 7 显示,对应相位角范围 $-12.7^\circ < \psi < 76.5^\circ$, 本文得到的临界能量释放率范围为 $13 < G_c < 85 \text{ J/m}^2$; 文献[18]中,对应相位角范围 $50^\circ < \psi < 90^\circ$, 临界能量释放率的范围为 $15 < G_c < 190 \text{ J/m}^2$ 。尽管对应的相位角范围不同,但根据临界能量释放率随相位角增加而增大的变化趋势,认为本文的结果与文献[18]的结果吻合。

对于本文室温下陶瓷层-粘结层界面的断裂韧性,一方面,室温下的陶瓷层脆性较高,且加载曲线表明界面破坏前并无明显的非线性变形,故可认为界面裂纹周围的塑性区或损伤区很小甚至可忽略不计;另一方面,界面破坏后裂纹面的表面粗糙度较大(微米量级),故实验过程中极有可能发生裂纹面间的接触和摩擦。因此初步认为,本文临界能量释放率在 200 以后随相位角增加而提高的主要原因为:相位角增加导致剪切分量增加,引起了裂纹面间摩擦和接触增强,总体消耗的能量增加。通过临界能量释放率可以得到用应力强度因子表示的断裂韧性,进而推导相适应的断裂准则。

相应地,根据双层体系中复合应力强度因子与能量释放率的关系^[18]可得到应力强度因子的表达式为:

$$\begin{aligned} K_1 &= \operatorname{Re}[K] = \frac{1}{p} \left\{ \frac{\bar{P} \cos \phi}{\sqrt{2} h_c} + \sqrt{\frac{6}{h_r^3}} \bar{V} \bar{\delta} \cos(\phi + \gamma) \right\} \\ K_2 &= \operatorname{Im}[K] = \frac{1}{p} \left\{ \frac{\bar{P} \sin \phi}{\sqrt{2} h_c} + \sqrt{\frac{6}{h_r^3}} \bar{V} \bar{\delta} \sin(\phi + \gamma) \right\} \\ \phi &= \arg[K] = \tan^{-1} \left\{ \frac{\operatorname{Im}[K]}{\operatorname{Re}[K]} \right\} = \tan^{-1} \left\{ \frac{K_2}{K_1} \right\} \end{aligned} \quad (3)$$

其中, ϕ 为一个与材料和试样几何尺寸相关的参数; $\bar{P} = P/\omega$ 和 $\bar{V} = \bar{V}/\omega$ 分别为单位厚度的压力和剥离力; $I_{c,3}^*$ 和 $E_{c,3}^*$ 分别为涂层体系(加固层、陶瓷层和 TGO 层)的等效惯性矩和等效模量^[13]; γ 是与材料和试样几何尺寸相关的参数; $\bar{\delta} = \sqrt{\delta^4(3a^2 - 4a\delta + \delta^2)/4a^4}$ 可根据梁理论得到^[18]。

通过式(3)计算的临界应力强度因子,如图 8 实线圆标记。根据得到的临界应力强度因子拟合一条椭圆曲线(见图 8 红色实线),认为 TBCs 界面的失效可用此椭圆曲线表征,即认为当界面裂纹的应力强度因子位于椭圆内时,界面安全;反之,界面失效。最终以应力强度因子表征、椭圆形式的 TBCs 界面失效准则可表示为:

$$\left(\frac{K_1 \cos \theta + K_2 \sin \theta}{K_{1C}} \right)^2 + \left(\frac{K_2 \cos \theta - K_1 \sin \theta}{K_{2C}} \right)^2 = 1 \quad (4)$$

3 界面热疲劳行为的实验研究

采用内直径 6mm、外直径 8mm、长度 20mm 的空心圆管状试样。在试样表面制备 TBCs,其中粘结层厚度约为 30 μm ,陶瓷层厚度约为 50 μm 。热循环过程:初始温度为 $T_{\text{initial}} = 293\text{K}$,经 115s 升至最高温度 $T_{\text{max}} = 1323\text{K}$,保温一定时间后,经 5s 冷却至 $T_{\text{min}} = 293\text{K}$ (整个试样浸入冷水中,强制水冷),再由 $T_{\text{min}} = 293\text{K}$ 经 115s 升至 T_{max} ,如此往复循环。为研究热循环过程中高温保温时间对热疲劳性能的影响,制定如表 1 所示的四种实验方案。一定循环周次后,通过 SEM 方法观察试样侧面微结构。

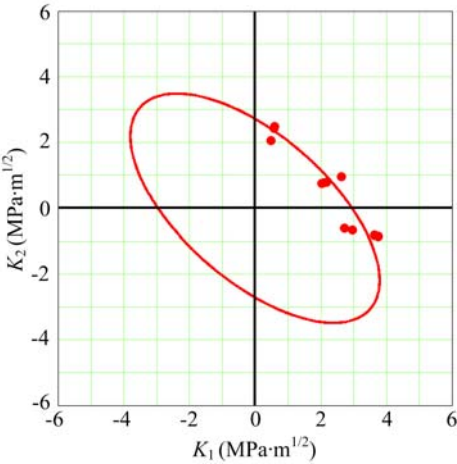


图 8 临界应力强度因子及以应力强度因子表征的界面失效曲线
Fig. 8 Critical SIF and the interfacial failure curve related with critical SIF

表 1 四种热循环实验方案

Tab. 1 Experimental scheme of the four thermal-cycling tests

方案	最低/最高温度(K)	升温/保温/降温(s)	试样总数目	失效试样数目
1	1323/293	115/0/5	6	4
2	1323/293	115/600/5	8	2
3	1323/293	115/1200/5	3	1
4	1323/293	115/2400/5	2	2

3.1 无高温保温的热循环疲劳

通过对经历无保温热循环界面附近微结构的观察,可以认为,无保温热循环中涂层的失效由 TGO 层-粘结层界面的位移失稳主导,而位移失稳与界面形状的初始缺陷(或认为陶瓷层的“玉米束”缺陷)密切相关。这类初始缺陷被 TGO 层内的热失配应力放大(或认为在界面初始缺陷处,应力集中,能量释放率较大),界面发生离面位移,TGO 层远离陶瓷层,引发 TGO 层或陶瓷层内裂纹或孔洞的萌生;随着循环次数的增加,离面位移不断增大(界面位移失稳),界面附近处新的裂纹或孔洞不断萌生、旧的不扩展与汇合(萌生、扩展及汇合的速度取决于缺陷附近的循环应力及相应的能量释放率);当这些裂纹或孔洞达到临界尺寸时,陶瓷层剥落,体系失效。图 9 给出了无保温的热疲劳实验试件侧面观测到的

界面损伤情况。

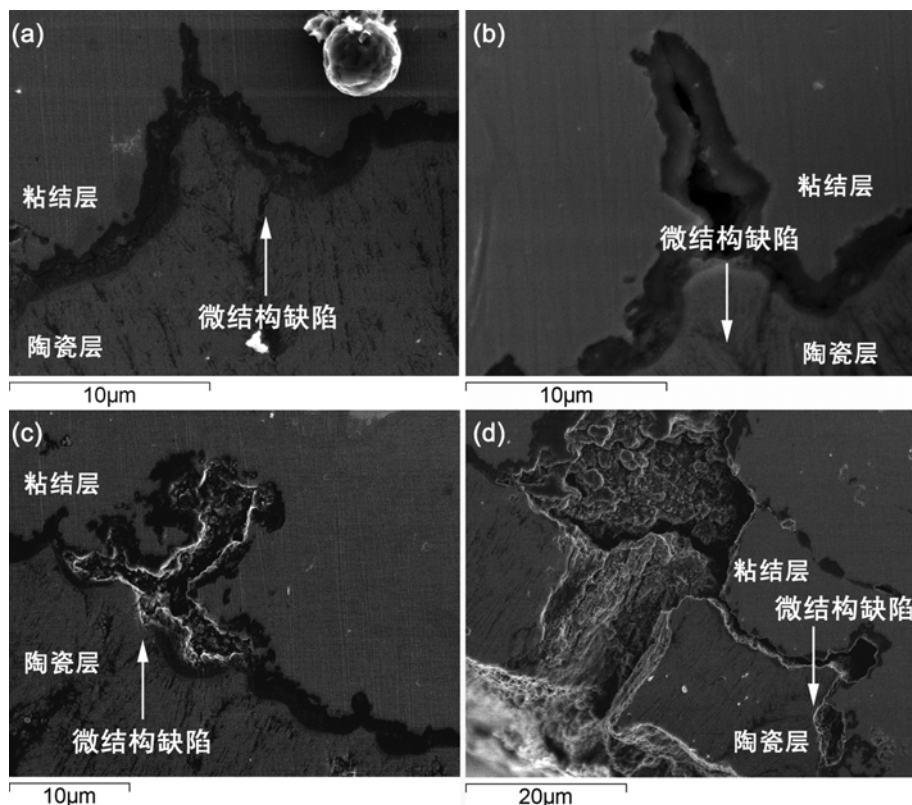


图 9 经历无保温热循环 350 周次后界面附近的微结构

(a) 裂纹在氧化层内沿界面扩展 (b-d) 裂纹穿透氧化层, 在界面处产生更多缺陷

Fig. 9 Microscopic images near the TBCs interface after 350 cycles without hold time

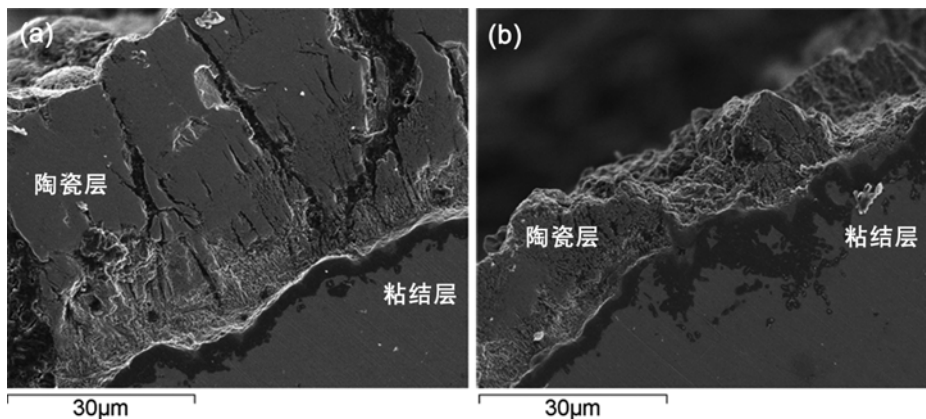


图 10 经历 20min 高温保温热循环 100 周次后

(a) 陶瓷层内出现大量垂直界面的裂纹 (b) 局部陶瓷层在其底部断裂

Fig. 10 Microscopic images near the TBCs interface after 100 cycles with 1200s hold time

3.2 有高温保温的热循环

首先, 陶瓷层内部发生大量的平行界面的断裂, 其厚度减半; 其次, TGO 层伸入生长且伴随裂纹; 最后, 在陶瓷层-粘结层界面附近, 涂层发生失效。而经历 10min 高温保温热循环的不同之处在于: 首先, TGO 层-界面位移失稳现象不严重; 其次, 陶瓷层内不仅出现了平行界面的裂纹, 还出现了垂直界面的裂纹; 最后, 在 TGO 层-粘结层界面处出现了平行此界面的裂纹。以经历 20min 高温保温热循环 100 周次的实验结果为例, 界面附近的微结构如图 10 所示, 可以看出: 一方面, 陶瓷层底部发生了较为明显的烧结, 层内产生了大量的垂直裂纹, 局部陶瓷层甚至已经在其底部发生了断裂; 另一方面, 陶瓷层-粘结

层界面处并未产生明显的缺陷(无明显裂纹或孔洞)。

从没有高温保温时间到保温时间逐渐增加的热疲劳损伤状态来看,体系最主要的形貌特征由 TGO 层-界面位移失稳逐步转化为陶瓷层的高温烧结,相应地,体系最薄弱的部位由陶瓷层-粘结层界面逐步转至陶瓷层底部和陶瓷层-粘结层界面,最终导致 TBCs 的失效模式由界面失效逐步转化为界面失效与陶瓷层底部失效并存。

4 结论

本文采用多种实验方法,研究热障涂层-基体体系的界面性能,力图将微观表征与体系的疲劳和断裂性能定性或定量地联系起来,并借助这些微观表征解释体系宏观力学尺度上的疲劳和断裂行为。首先通过 1173K 和 1323K 下的高温氧化实验研究粘结层的抗氧化能力和陶瓷层-粘结层界面附近的微结构演化特征;其次,提出一种多相位角界面断裂韧性测试方法,得到 TBCs 界面的临界能量释放率和临界应力强度因子,并建立以应力强度因子为表征参数的界面失效准则;最后进行了 TBCs-基体体系的热循环实验,通过观察循环一定周次后界面附近的微结构,确定体系的热疲劳失效模式及失效机理。今后的研究将致力于 TBCs 界面断裂韧性的损伤演化规律以及高温界面断裂韧性的研究,同时,从微观的角度解释界面的破坏并在解析解中考虑材料塑性屈服的影响。

参考文献:

- [1] Schulz U, Saruhan B, Fritscher K, et al. Review on advanced EB-PVD ceramic topcoats for tbc applications [J]. *Int J Appl Ceram Tec*, 2004, 1:302—315.
- [2] Thompson J A, Clyne T W. The effect of heat treatment on the stiffness of zirconia top coats in plasma-sprayed TBCs [J]. *Acta Mater*, 2001, 49:1565—1575.
- [3] Zotov N, Bartsch M, Chernova L, et al. Effects of annealing on the microstructure and the mechanical properties of EB-PVD thermal barrier coatings [J]. *Surf Coat Tech*, 2010, 205:452—464.
- [4] Zotov N, Bartsch M, Eggeler G. Thermal barrier coating systems - analysis of nanoindentation curves [J]. *Surf Coat Tech*, 2009, 203:2064—2072.
- [5] Guo S Q, Kagawa Y. Effect of thermal exposure on hardness and young's modulus of EB-PVD yttria-partially-stabilized zirconia thermal barrier coatings [J]. *Ceram Int*, 2006, 32:263—270.
- [6] Tang F, Schoenung J M. Evolution of young's modulus of air plasma sprayed yttria-stabilized zirconia in thermally cycled thermal barrier coatings [J]. *Scripta Mater*, 2006, 54:1587—1592.
- [7] Rice J R. Elastic fracture-mechanics concepts for interfacial cracks [J]. *J Appl Mech-T ASME*, 1988, 55:98—103.
- [8] Suo Z G, Hutchinson J W. Interface crack between 2 elastic layers [J]. *Int J Fracture*, 1990, 43:1—18.
- [9] Qi H Y, Yang X G, Wang Y M. Interfacial fracture toughness of APS bond coat/substrate under high temperature [J]. *Int J Fracture*, 2009, 157:71—80.
- [10] Guo S Q, Mumm D R, Karlsson A M, et al. Measurement of interfacial shear mechanical properties in thermal barrier coating systems by a barb pullout method [J]. *Scripta Mater*, 2005, 53:1043—1048.
- [11] Charalambides P G, Lund J, Evans A G, et al. A test specimen for determining the fracture resistarim of bimaterial interfaces [J]. *J Appl Mech-T ASME*, 1989, 56:77—82.
- [12] Hofinger I, Oechsner M, Bahr H A, et al. Modified four-point bending specimen for determining the interface fracture energy for thin, brittle layers [J]. *Int J Fracture*, 1998, 92:213—220.
- [13] Yamazaki Y, Schmidt A, Scholz A. The determination of the delamination resistance in thennal barrier coating system by four-point bending tests [J]. *Surf Coat Tech*, 2006, 201:744—754.
- [14] Vasinonta A, Beuth J L. Measurement of interfacial toughness in thermal barrier coating systems by indentation [J]. *Eng Fract Mech*, 2001, 68:843—860.
- [15] Qi H Y, Yang X G, Wang Y M. Interfacial fracture toughness of APS bond coat/substrate under high temperature [J]. *Int J Fracture*, 2009, 157:71—80.
- [16] Zhou Y C, Hashida T, Jian C Y. Determination of interface fracture toughness in thermal barrier coating system by blister tests [J]. *J Eng Mater-T ASME*, 2003, 125:176—182.

- [17] Soboyejo W O, Lu G Y, Chengalva S, et al. A modified mixed-mode bending specimen for the interfacial fracture testing of dissimilar materials [J]. *Fatigue Fract Eng M*, 1999, 22:799—810.
- [18] Arai M, Kajima Y, Kishimoto K. Mixed-mode interfacial fracture toughness for thermal barrier coating [J]. *Eng Fract Mech*, 2007, 74:2055—2069.
- [19] Wang J S, Suo Z. Experimental-determination of interfacial toughness curves using brazil-nut-sandwiches [J]. *Acta Metall Mater*, 1990, 38:1279—1290.
- [20] Mello A W, Liechti K M. The effect of self-assembled monolayers on interfacial fracture [J]. *J Appl Mech-T ASME*, 2006, 73:860—870.
- [21] Swadener J G, Liechti K M. Asymmetric shielding mechanisms in the mixed-mode fracture of a glass/epoxy interface [J]. *J Appl Mech-T ASME*, 1998, 65:25—29.

Experimental Investigation on High-Temperature Fatigue and Fracture Properties at the Interface Between Thermal Barrier Coatings (Tbcs) and Nickel Based Superalloy Substrate

SHI Hui-ji, ZHANG Yang-yang, DENG Hong-xia

(AML, School of Aerospace, Tsinghua university, Beijing 100084, China)

Abstract: Employed as thermal protection coating for engine blades, thermal barrier coatings (TBCs) can significantly increase service life of these components in a high-temperature environment. A systematic investigation on the properties of interface between TBCs and nickel based superalloy substrate was carried out. The elasticity modulus of ceramic layer, the hardness of ceramic coat and the microstructure change near the ceramic layer - adhesive layer interface before and after isothermal heat treatment were experimentally obtained and compared. Results show that during isothermal heat treatment, the ceramic coat sintering has occurred but there is not phase transformation; besides, both Young's modulus and the hardness increase first then decrease along with the heat treatment time increasing; the thickness of oxide layer grows along with the heat treatment time and temperature increasing. Moreover, by using multi-phase angle interfacial fracture toughness test method proposed in this paper, a failure criterion for TBCs interface was established in terms of stress intensity factors as characterization parameters. Assuming the interfaces is viscous contact, the evolution of interface carrying capacity along with the increasing of ceramic coat Young's modulus and oxide layer thickness was predicted. Thermal fatigue properties and failure mechanism of interface between TBCs and nickel based superalloy substrate were investigated by thermal cycling test. Results reveal that along with the increase of thermal cycle temperature holding time, the fatigue life increases first then decreases, and the failure mode translates from single interface failure into both interface failure and ceramic failure.

Keywords: thermal barrier coatings (TBCs); nickel-based superalloy; interfacial failure mechanism; thermal-cycling fatigue behavior