

热喷涂涂层中残余应力分析和检测研究进展*

马维 潘文霞 张文宏 吴承康

DES. 中国科学院力学研究所, 北京 100080

摘要 综述热喷涂涂层中残余应力研究进展. 主要内容有: 对残余应力产生的最新认识, 残余应力分布实验测试技术、理论分析模型及其对热喷涂材料界面结合强度影响等领域的研究进展. 最后对该领域几个学术界和工程界关注的研究方向进行了展望.

关键词 热喷涂涂层, 残余应力, 界面韧性, 应变能释放率

1 引言

热喷涂材料制备工艺可以针对工件的具体工作环境改善材料的表面性能, 从而达到提高工件隔热、耐磨和抗腐蚀的目的. 因此, 在航空航天、石化及核电站等高科技工程领域具有广泛的应用潜力.

热喷涂材料的失效形式主要表现为界面“层离”. 这不仅与材料界面状态有关, 还与残余应力密切相关. 所以, 残余应力是影响界面韧性和结合强度的主要因素. 根据热力学原理: 物体的应力状态不会自发地向着应变能增加方向变化. 所以残余应力只能促进、而不会阻止界面裂纹扩展^[1]. 近年来, 在残余应力的起因及其对涂层材料性能影响等方面的研究已经取得许多进展^[1~8]. 但大多工作仍是建立在经验之上的定性认识. 相关研究主要分为两方面: 一是分析涂层沉积和冷却过程中残余应力的形成机理研究^[9~13]; 二是残余应力的实验检测及其对材料性能影响的研究^[14~20]. 到目前为止相关工作尚未形成完善的体系. 事实上, 在各种理论模型的分析结果和各种实验的研究结果间存在较大差异. 其原因既与理论模型、实验测试方法有关(分别见3、4节), 还与涂层中残余应力随测试点的位置变化规律、热物理参数的选取、材料微机制和材料制备工艺参数等多方因素有关. 因此要正确认识残余应力的本质, 还需要从理论和实验进行更广泛和更深入的研究.

本文主要对当前热喷涂材料残余应力和界面韧性等性能研究领域的最新进展做一综述. 主要从残余应力产生的起因、宏观实验测试技术、理论分析模型以及残余应力对界面韧性的影响等几部分进行评述, 最后对该领域值得进一步研究的问题进行展望.

2 残余应力产生的起因

由于热喷涂材料制备工艺涉及高温、大温变或高升温率等环节以及材料热物理性能差异的存在, 材料成品中必然存在残余应力. 事实上, 材料经机加工、焊接和表面改性等工艺处理都会

收稿日期: 2000-08-15, 修回日期: 2001-09-25

* 国家自然科学基金重点基金(59836220)、中科院“九五”重大项目(KJ95-1-20)和中科院力学所所长基金资助项目

产生残余应力。Mura^[21]把残余应力定义为：“存在于无外载作用和外界约束的自然状态物体中的自平衡内应力”。研究表明^[2,3]残余应力与诸多因素有关，如等离子体状态、基底和粉末的性能、样品的几何尺寸和形状、固结方式、材料微结构、温度、瞬态效应和耦合效应以及工作环境等。因此，关于残余应力的研究是一项涉及多学科、多领域的系统工程。虽然影响残余应力的因素繁多，但是关于其产生的原因可以归纳为以下四个方面^[8]。

2.1 淬火应力

淬火应力主要描述沉积层形成过程中后继涂层的各激冷薄片 (individual splats) 由熔点温度冷却到先前涂层温度时发生相变和状态变化产生的残余应力^[22~25]。尽管喷射粉末的温度远高于基底的温度，应该产生很大的失配应变，但实验证实样品的淬火应力一般小于 100 MPa。理论证明淬火应力的最大值为

$$\sigma_q = CE_d\alpha_d(T_{md} - T_s) \quad (1)$$

其中 E_d, α_d, T_{md} 和 T_s 分别为沉积层的弹性模量、热膨胀系数和熔点温度与基底温度， C 为任意常数。由于沉积层在冷却过程中存在多种应力松弛机制，例如，各激冷薄片间的相对滑移、陶瓷涂层中出现的微损伤和微裂纹以及金属沉积层中发生的屈服和蠕变现象等，使得实际淬火应力远低于由式 (1) 计算的理论值 (1 GPa)；沉积层的表面裂纹可以明显降低淬火应力；基底材料对淬火应力几乎不产生影响^[22]。图 1 的实验测试结果^[23]表明：不论是大气压还是低气压等离子喷涂工艺，淬火应力没有明显差别。

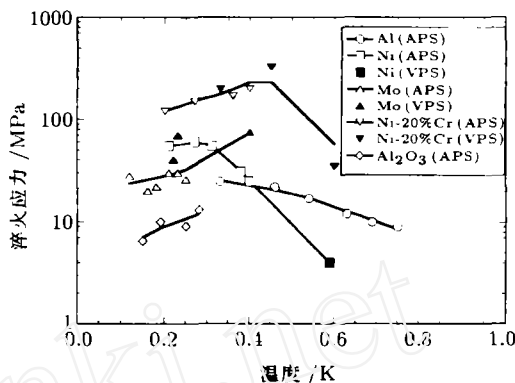


图 1 大气压和低气压等离子喷涂涂层的淬火应力与温度的关系^[23]

2.2 失配应变

材料热物理参数的差异是产生残余应力的主要因素。沉积过程结束后，涂层仍然处于高温状态。当材料由此高温冷却到常温时，涂层与基底不同的热膨胀系数可以产生充分大的失配应变。如果制备过程中材料维持弹性，失配应变产生的残余应力可以根据热弹性理论方便地确定^[26~29]。分析结果^[26]表明 (图 2)：在温度变化较缓慢时 (0 ~ 100 K)，可以产生较大的残余应力 (0 ~ 100 MPa)；沉积层与基底的厚度之比较小时 ($h/H = 0.1$)，沉积层中残余应力的最大值有所增加；对于等厚度情形 ($h/H = 1$)，残余应力的平均值可以很小，但其峰值没有明显的减小；当沉积层与基底的模量之比较小时 ($E_d/E_s = 0.1$)，残余应力的最大值明显减小；与 $E_s = 10$ GPa 的情形比较可以看出残余应力峰值与温度减小无关。失配应变对材料曲率产生影响 (图 3)。对于氧化铝 (涂层) 和钢 (基底) 的厚度分别为 1 mm 的喷涂材料，温度发生约 100 K 的变化时，曲率可以发生大于 $0.1 m^{-1}$ 的明显变化；基底厚度增加 (10 mm)，曲率迅速减小；对于具有较低失配系数的钛基底或较低硬度的氧化锆 ZrO_2 沉积层，曲率明显减小。

上述热弹性分析结果只是残余应力对材料性能影响的定性描述。要对该问题进行定量分析和计算，不仅需要应用数值模拟技术，更需要从合理的观点出发，考虑材料热膨胀系数等热物性参数随温度变化的影响。如果从温度 T_1 冷却到 T_2 ，则总失配应变由下式给出

$$\Delta\varepsilon = \int_{T_1}^{T_2} [\alpha_s(T) - \alpha_d(T)]dT \quad (2)$$

一般涂层和基底材料的热膨胀系数都随温度升高发生显著变化 (常常是增大)。从实验上确定其具体形式 $\alpha_s(T)$ 和 $\alpha_d(T)$ 是当前广泛研究的课题。因此分析失配应变产生的残余应力时，

把热膨胀系数作为常数或取为室温值处理往往会产生较大误差。这是理论分析和实验结果间存在较大差异的主要原因之一。

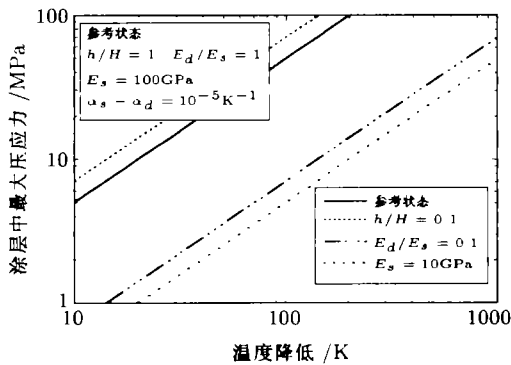


图 2 沉积层不同热膨胀系数产生的压应力峰值随温度降低的变化规律 [26]

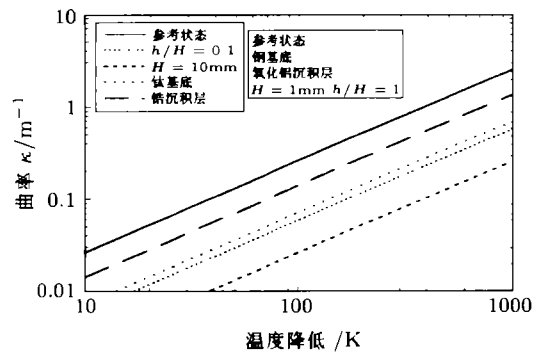


图 3 五种不同涂层材料的曲率与温度降低的关系 [26]

2.3 非弹性机制

实际上，能够利用热弹性理论合理描述涂层材料残余应力分布的情形极为有限。如果沉积层与基底中存在一个方向的平面内均匀失配应变，热弹性理论的计算结果是可信的。但前提条件是：(1) 在喷涂过程中样品的温度和曲率不发生显著的变化，即要求基底必须较厚和沉积层的淬火应力较小；(2) 在喷涂和后续冷却过程中要求金属涂层或基底中不发生塑性流动和蠕变；陶瓷涂层中不发生微损伤，即不发生非弹性机制。可是，等离子体喷涂制备工艺实际上是高温热冲击过程。材料相变、物质状态变化、物理和化学反应等现象难免发生，材料发生非弹性机制更是无法避免。

喷涂过程中涂层的应力、温度和非弹性因素随涂层厚度变化；金属材料的塑性屈服和蠕变一般集中在界面附近，而且随离界面距离的增加迅速减小；陶瓷涂层中微裂纹一般在涂层表面的密度较高；材料的热物理参数是时间、空间和温度的函数；失配应变也是时间、温度和涂层厚度的函数。在基底和沉积层的非弹性响应已知的前提下，这些局部非弹性机制的影响以及与其相关的各种局部特征，如沉积层中的微裂纹造成的材料硬度降低等，均能在理论建模时加以考虑。在忽略横向热流和沿厚度变化的应力条件下，Gill 等 [20,30~33] 利用有限差分 and 有限元方法分析了热喷涂沉积过程中残余应力、温度、曲率和能量释放率等随时间的变化规律，并进行了实验测试 (图 4) [26]。在厚、薄两种钛合金基底上沉积碳化硼 (Boron carbide) 时，基底材料

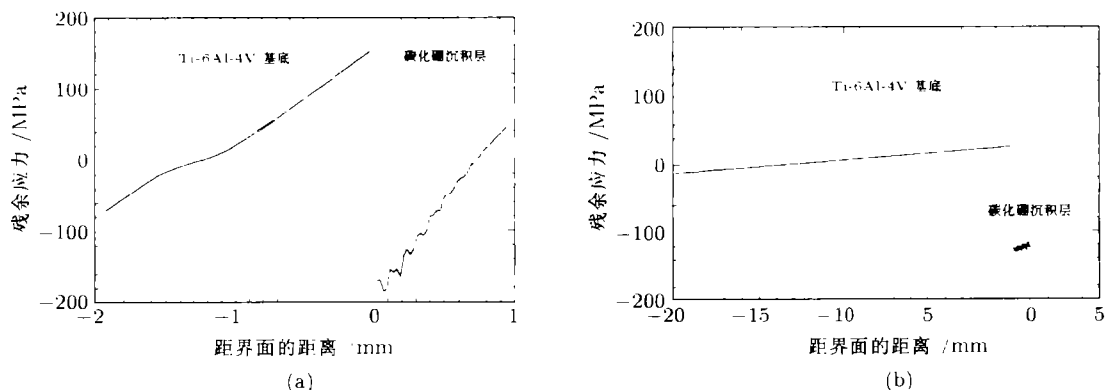


图 4 室温条件下的厚度分别为 (a) 2 mm 和 (b) 20 mm 的钛合金基底上沉积 1 mm 的 B_4C 涂层时样品中残余应力的分布 [26]

最易发生的非弹性机制是蠕变。薄基底中残余应力的值可以足够高以至产生明显的蠕变现象(图 4(a))。厚基底中线性分布的应力清楚地证实厚基底没有蠕变现象发生(图 4(b)); 温度和曲率变化在沉积层中产生非线性分布的应力。文献 [30] 中的理论模型考虑了蠕变机制, 实验测试随时间变化的曲率与考虑蠕变效应的分析结果的基本相符证实, 热喷涂沉积过程中钛合金基底发生了蠕变。

2.4 热梯度效应

热喷涂材料制备工艺的主要特点之一是瞬态喷射 (transient injection)。即被等离子体射流加热熔化的高温粉末溶滴瞬间内高速喷射到基底表面上(热冲击过程), 在沉积层中产生热梯度; 在涂层不同深度形成非均匀的热膨胀或热收缩, 产生局部失配应变。与非弹性效应一样, 热梯度现象也产生残余应力。

若喷射到基底表面的热流是稳态的, 沉积层的热梯度分布是沉积层厚度的线性函数, 这种简单情形在沉积层中不产生残余应力。因为线性分布的应变梯度可以通过样品的松弛效应最终由变形曲率完全消除(假设试样没有外界约束)。然而计算表明: 当整个基底在外界约束下维持平面状态时, 试样中产生残余应力。通过与其它因素产生的曲率比较可以研究瞬态喷射效应对样品曲率的影响。在稳态热流条件下, 试样曲率^[8]为

$$\kappa = \frac{\alpha Q}{K} \quad (3)$$

其中 Q 为输入热流密度 (W/m^2), K 是热导系数 ($W/m \cdot K$)。图 5 是由上式计算的曲率和输入热流密度的关系曲线。曲率大小对基底材料的选取是十分敏感的。钛材料具有较低的热传导性和较高的热膨胀系数, 因此具有较高的曲率; 热流密度较高时, 在钛基底中可以产生相当大的曲率 ($0 \sim 1 m^{-1}$); 相反, 钨材料具有较高的热传导性和较低的热膨胀系数, 曲率总是较低。

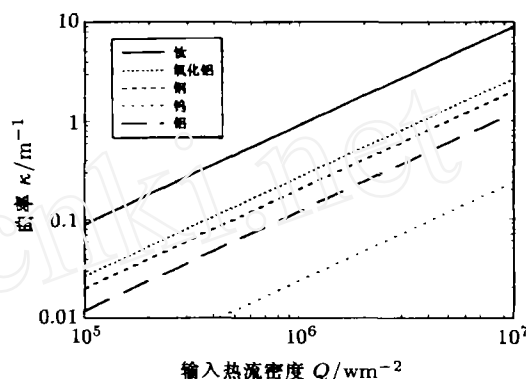


图 5 五种不同基底材料的曲率与输入热流密度的关系

3 残余应力的理论模型

残余应力的理论分析是一项复杂工作。涂层沉积时等离子体射流、粉末和基底性能、环境气氛和温度、材料相变和瞬态效应等流体和热力学因素是主控参数。这时描述残余应力形成机理的理论分析模型主要是涉及高温流体和材料相变的固-流耦合分析模型; 材料组合体冷却过程中的冷却方式、样品尺寸和形貌、失配应变、基底温度、涂层与基底的界面结合方式等因素是主要影响因素。相关理论分析模型主要有双层材料模型^[1,3,26~38]和增层模型^[4~6]。固-流耦合分析模型涉及到流体力学以及等离子体物理和化学等方面的知识, 其讨论超出了本文的内容, 有兴趣的读者可以参见文献 [2, 39]。这里只介绍双层材料模型和增层模型。

3.1 双层材料模型 (bimaterial model)

双层材料模型研究不同热物理参数引起的失配应变产生的残余应力。近年来, 虽然研究方法上还在用经典复合梁弯曲理论进行弹塑性分析^[26~29,36~38], 但内容上有了新的发展。

该模型^[1,3]认为残余应力(图 6(a))由三部分组成: 第一部分是涂层和基底中的平均正应力。可分别表示成 $E_d^* \varepsilon_{dr}$ 和 $E_s^* \varepsilon_{sr}$ (图 6(b)), 其中 ε_{dr} 和 ε_{sr} 为沉积层和基底的轴向应变, 是样品自然平衡状态的应变值。因整个梁处于平衡, 两者合力应等于零; 第二部分是沿沉积层和基

底厚度分布的应力梯度 (图 6(c)). 若沉积层和基底的横截面是矩形, 该应力梯度沿厚度线性变化, 且平均值为零. 相应的应力分布为 $\kappa_{dr} E_d^* y_d$ 和 $\kappa_{sr} E_s^* y_s$. 在涂层和基底自由变形并处于自然平衡状态时, 上述两部分应力消失. 因此 $\varepsilon_{dr}, \varepsilon_{sr}, \kappa_{dr}$ 和 κ_{sr} 四个参数完全确定了涂层材料层离破坏的应变能释放率; 第三部分是沉积层和基底中永久保留的随机分布的残余应力 (图 6(d)), 这部分应力对裂纹驱动力没有贡献. 因此利用双层材料模型残余应力可由下式表示

$$\begin{aligned}\sigma_d &= E_d^* \kappa_{dr} y_d + E_d^* \varepsilon_{dr} + \sigma_{dr(3)} \\ \sigma_s &= E_s^* \kappa_{sr} y_s + E_s^* \varepsilon_{sr} + \sigma_{sr(3)}\end{aligned}\quad (4)$$

一般地, 残余应力促使界面裂纹扩展, 但并不总是降低界面韧性. 例如, 残余应力在沉积层中产生表面裂纹, 释放了大部分引起界面裂纹扩展所需的残余应变能, 反而提高了界面韧性. 因此, 表面裂纹的出现改观了界面裂纹尖端场的应力分布和扩展机制.

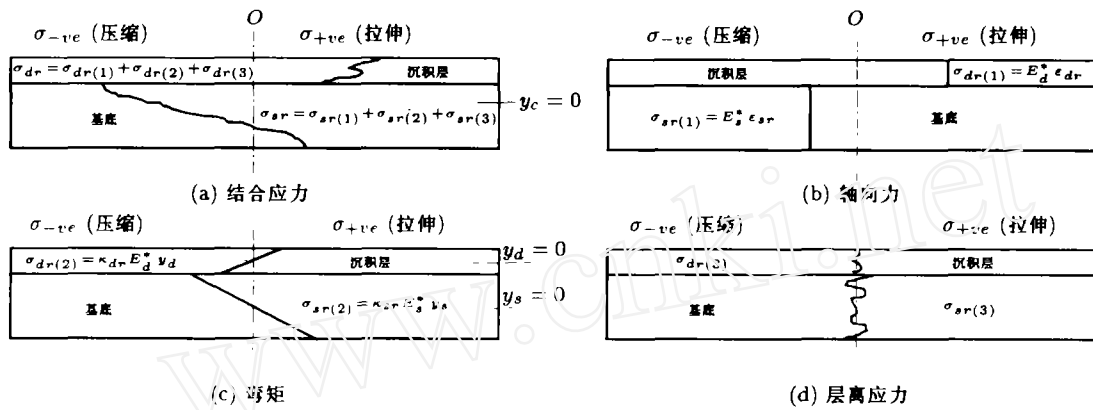


图 6 涂层材料中残余应力的分解: (a) 初始应力分布, (b) 沉积层与基底中产生正应变的应力, (c) 沉积层与基底中产生曲率的应力, (d) 不产生任何轴力和弯矩的残余应力

3.2 增层模型

研究^[40~44]表明对于金刚石涂层淬火应力的值可以达到 1 ~ 2 GPa, 这足以对涂层的剥离破坏产生影响. 增层模型^[4~6]就是分析沉积过程中产生的淬火应力.

此模型将涂层连续的生长过程分成 n 个有限厚度的薄层依次沉积过程 (图 7). 用复合梁理论^[43]可以确定第 i 层 ($i = 1, 2, \dots, n$) 沉积到复合梁上时, 该沉积层和整个复合梁中产生的轴向拉力 F_n , 复合梁的曲率变化 $\kappa_n - \kappa_{n-1}$, 总刚度 Σ_n 和中性轴距界面的距离 δ_n 为

$$\begin{aligned}F_n &= \sigma_q b w \left(\frac{H E_s + (n-1) w E_d}{H E_s + n w E_d} \right) \\ \kappa_n - \kappa_{n-1} &= \frac{F_n \left(\left(n - \frac{1}{2} \right) w - \delta_{n-1} \right)}{\Sigma_n} \\ \Sigma_n &= E_d b (n w) \left(\frac{(n w)^2}{3} - (n w) \delta_n + \delta_n^2 \right) + E_s b H \left(\frac{H^2}{3} - H \delta_n + \delta_n^2 \right) \\ \delta_n &= \frac{(n w)^2 E_d - H^2 E_s}{2((n w) E_d - H E_s)}\end{aligned}\quad (5)$$

基底上下表面和第 n 层的应力为

$$\begin{aligned} \sigma_{stn} = \sigma_s|_{y=0} &= \sum_{i=1}^n \left(\frac{-E_s F_i}{b(H E_s + (i-1)w E_d)} + E_s(\kappa_i - \kappa_{i-1})\delta_i \right) \\ \sigma_{sbn} = \sigma_s|_{y=-H} &= \sum_{i=1}^n \left(\frac{-E_s F_i}{b(H E_s + (i-1)w E_d)} + E_s(\kappa_i - \kappa_{i-1})(H + \delta_i) \right) \\ \sigma_{stn} = \sigma_s|_{y=(j-1/2)w} &= \frac{F_j}{bw} - E_d(\kappa_j - \kappa_{j-1}) \left(\left(j - \frac{1}{2} \right) w - \delta_j \right) + \\ &\quad \sum_{i=j+1}^n \left(\frac{-E_s F_i}{b(H E_s + (i-1)w E_d)} - E_d(\kappa_i - \kappa_{i-1}) \left(\left(j - \frac{1}{2} \right) w - \delta_i \right) \right) \end{aligned} \quad (6)$$

这里 $1 \leq j \leq n$. 图 7 中绘出相关残余应力的分布.

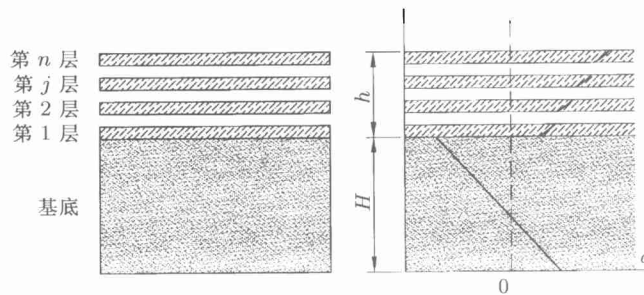


图 7 第 n 沉积层与复合梁结合后残余应力的分布

图 8^[4] 是在 PK33 基底上沉积 NiCrAlY ($n = 1, 5, 100$) 的淬火应力分布. $n = 1$ 时, 即涂层作为一整体沉积到基底上, 沉积层中残余应力分布和应力梯度明显与 $n = 5, 100$ 的情形不同. 原因是沉积过程中各层的拉伸应力在后续沉积层的淬火过程中明显减小 (6), 与界面应力相比沉积层表面更倾向于拉应力. $n = 1$ 时, 失配应变对沉积层产生影响, 在沉积层中引起负应力梯度, 改变了残余应力的分布规律. 事实上, 当 $n > 1$ 时, 各沉积层中都存在负应力梯度, $n = 5$ 的计算结果清楚地表明了这点. 效应逐渐消失. 残余应力分布的真实趋势是从沉积层的底部到顶部应力逐渐增加. 残余应力的这一特征在双层材料模型中是无法体现的.

事实上, 热喷涂过程是涂层逐层增厚过程, 增层模型理应更真实地反映热喷涂过程中残余应力的形成机理. 随着涂层的增厚, 涂层表面上形成结晶应力; 当后续涂层沉积完成后, 复合体中将叠加由于温度变化、邻近涂层结晶应力和外界约束等因素产生的应力; 在冷却过程中, 复合体中又产生热物理参数不同引起的失配应力; 外界约束的卸除和环境的变化也会产生应力. 这些应力的矢量和构成了热喷涂材料的残余应力. 增层模型同样可以分析热喷涂材料温度场特性. 相关内容可见文献 [39].

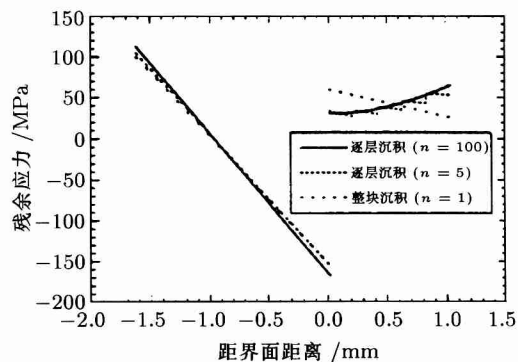


图 8 APS 条件下的 PK33 上沉积 NiCrAlY 涂层的淬火应力的理论估计^[4] 当沉积层的层数增大时, 这种负应力梯度

4 残余应力的测试技术

残余应力的实验测试具有重要意义. 随着高新技术的发展不仅形成了各种新颖的测试方法.

例如, 细观方法、激光云纹干涉方法和散斑方法等. 同时也促进了工程中常用的衍射法、物质去除法和曲率法^[8]等测试方法的发展. 例如, 采用现代激光技术可以测得量级为 10km 的曲率半径, 明显提高测试精度. 这里主要介绍残余应力宏观测试方法的特点和存在的局限性.

4.1 衍射法 (diffraction methods)

X 射线衍射法 (XRD)^[2,3,12,14,16~18,44] 是常用的方法之一. 其基本原理是测定涂层材料表面附近由于应力引起的晶格变形使 hkl 峰值相对同种材料晶体标准晶格指数的漂移量 (图 9). 由 hkl 峰值的相对漂移量求得涂层材料晶粒的点阵应变, 进而求得残余应力. 由 Bragg 方程只能粗略估计平面内某一选定方向 (如 x 方向) 的点阵应变或应力. 因为 hkl 峰值的漂移量是涂层表面的法向 (y 方向) 和衍射晶面的法向 (在 $x-y$ 平面内) 间夹角 φ 的函数 (图 9), 所以用下式可以较精确地计算残余应力

$$\sigma_x = \left(\frac{E}{1 + \nu} \right)_{\text{hkl}} \frac{1}{d_0} \left(\frac{\partial d}{\partial \sin^2 \varphi} \right) \quad (7)$$

其中 d 是被测晶体的面间距, d_0 是标准晶体的面间距, E 和 ν 是 hkl 晶面的 Young's 模量和 Poisson's 比, 需要通过实验预先确定.

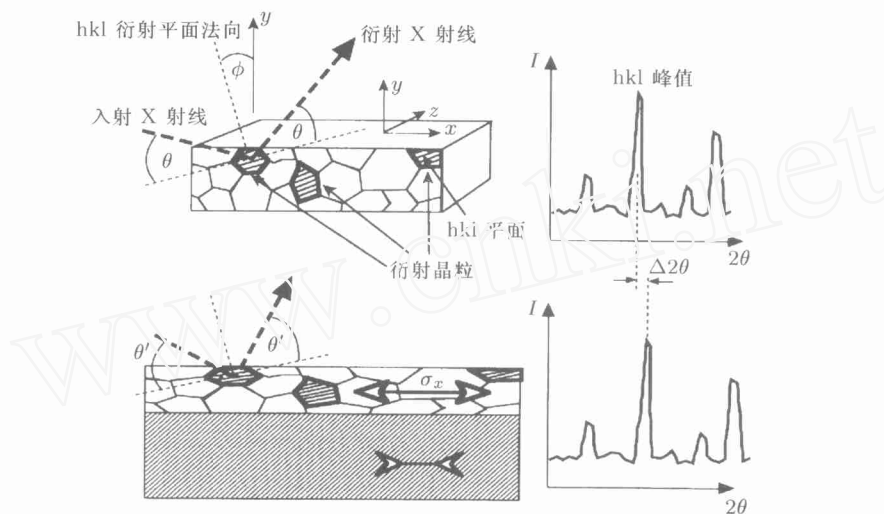


图 9 测试残余应力的 XRD 技术改造原理^[3]

该方法一般适用于具有良好晶体结构的材料. 当晶粒尺寸很小或材料成份分布不易预测时, 会导致衍射峰值变宽, 影响测试结果精度; X 射线在涂层材料中的穿透深度由其波长和涂层材料的性能决定, 通常约为 10~50 μm . 如此弱的穿透能力大大限制了该方法的应用. 因为实际测试时入射角 φ 的范围、量值和精度等在很大程度上受到入射深度的影响. X 射线的穿透深度一般小于涂层的表面粗糙度. 所以实际上只能测试涂层自由表面应力松弛区域的点阵应变; 残余应力随厚度变化也给测试结果造成误差.

另一种衍射法是中子射线技术^[45,46], 其主要优点是对于多数材料具有较强的穿透能力. 校准技术还可以用来描述残余应力沿涂层厚度的变化情况. 这就克服了 X 射线法的许多缺点. 但是, 中子射线的散射强度相对较低, 所以在规定时间内难以从涂层的微元体积得到足够的测试数据; 另外, 可用的中子源也很有限. 因此, 这种测试技术尚未在涂层材料残余应力的研究中得到广泛应用.

4.2 物质去除法 (material removal methods)

钻孔法与除层法是两种常用的机械物质去除法. 其基本原理是: 通过钻孔或研磨除层, 释

放涂层的残余应变能,同时监测样品曲率变化,计算残余应力的分布.图10示意除层法的技术过程.在磨去涂层的表面薄层后,样品中形成新的应力状态.由基底上粘贴的应变片测得样品曲率变化量,通过理论分析确定残余应力状态.该方法存在两个问题:(1)在去除陶瓷涂层等脆性物质时常引起材料损伤;在去除金属或合金等韧性材料时又常引起材料屈服.虽然在采取特殊技术处理的情况下能够避免这些问题,但样品预先具有曲率,实现均匀除层也是十分困难的.(2)即使在线弹性假设下,根据测得的曲率求解残余应力也不方便,往往需要应用数值计算.目前,常用单个应变片进行曲率测试(图10).这意味着假设样品平面内各点的曲率相等,残余应力只是涂层厚度的函数.这种粗略的近似大大简化了理论分析过程,但也引起实验测试和理论分析间的明显偏差.

另一种常用的物质去除法是化学除层法.其原理是针对不同的基底(或涂层)材料选用化学试剂,通过化学反应逐层腐蚀掉基底(或涂层)材料.通过监测保留材料单元的曲率确定样品残余应力.这种方法虽然克服了机械除层法的多数不足,但在许多情况下同样存在难以处理的问题.例如,腐蚀液与金属或合金材料发生化学反应时,腐蚀液往往沿晶界快速渗透.界面处腐蚀程度较重,首先发生基底和涂层的分离,难以实现逐层腐蚀材料的目的.因此,在许多场合无法应用.

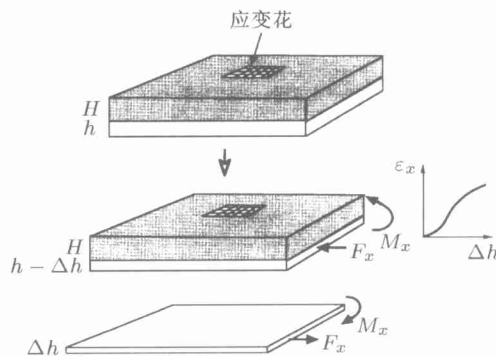


图10 测试涂层残余应力除层法的工作原理

4.3 曲率法 (curvature methods)

对于热喷涂材料,曲率法是学术界和工程界普遍认为最可取的方法之一.其基本原理是通过各种接触或非接触方法测试涂层材料的整体曲率,推算样品的残余应力分布.其特点是测试过程中无需对样品进行“破坏”.一般热喷涂材料的曲率为 10 m^{-1} 量级,比较容易测试.对于再小量级的曲率需要高精度测试仪器.曲率法没有前述几种方法的缺点.但是,从测试结果求解相应的残余应力且是一个复杂问题.原因是一个确定应力状态,系统的曲率可以唯一地确定,反之则不然.只有在特定边界条件下,才有可能从曲率推算系统的残余应力.

简单梁弯曲方法^[27]常用来分析双层梁(或板)仅有 x 方向失配应变 $\Delta\varepsilon$ 的应力分布 $\sigma_x(y)$ 和曲率 κ (图11).对系统施加等值反向的一对外力 P 和 $-P$ 消除失配应变.将两层梁(或板)结合为一体,这时系统中产生非平衡弯矩 M 和曲率 κ .弯矩 M 为

$$M = P \left(\frac{h + H}{2} \right) \quad (8)$$

其中 h 和 H 分别是沉积层与基底的厚度.曲率 κ 为

$$\kappa = \frac{M}{\Sigma} \quad (9)$$

Σ 是梁的刚度.失配应变为

$$\Delta\varepsilon = \frac{P}{b} \left(\frac{1}{HE_s} + \frac{1}{hE_d} \right) \quad (10)$$

其中 E_s 和 E_d 为基底和沉积层的 Young's 模量, b, H 和 h 分别为复合梁的宽度、基底和沉积层的厚度.曲率和失配应变的关系为

$$\kappa = \frac{6E_dE_s(h + H)hH\Delta\varepsilon}{E_d^2h^4 + 4E_dE_sh^3H + 6E_dE_sh^2H^2 + 4E_dE_s hH^3 + E_s^2H^4} \quad (11)$$

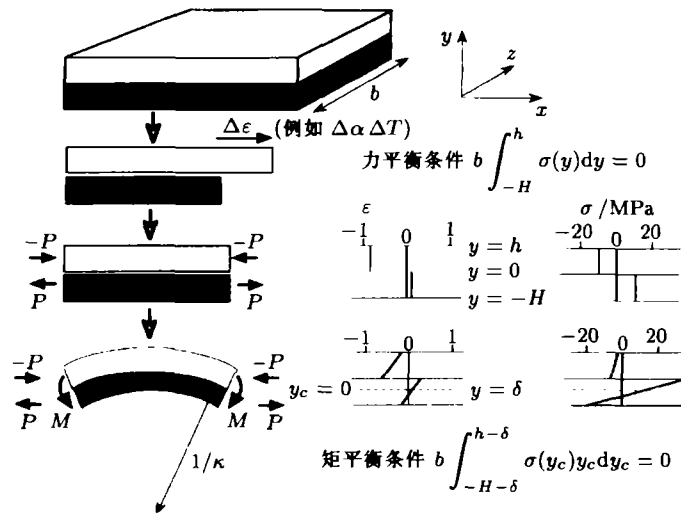


图 11 测试涂层残余应力曲率法的工作原理及相关应力分布

这里失配应变 $\Delta\varepsilon$ 由温度变化产生 ($\Delta\varepsilon = \Delta\alpha\Delta T$). 对于确定的沉积层 / 基底厚度比 h/H , 上式表明: 曲率 κ 与基底厚度 H 成反比. 实验测试时为了确保精度, 应使材料具有较大的曲率, 这就要求基底不能过厚.

如果存在正交应力 σ_x 和 σ_y , 与之相应的将有两个正交的主曲率 κ_x 和 κ_y . 考虑到 Poisson's 效应, 有

$$\frac{\sigma_x}{\varepsilon_x} = \frac{E}{1-\nu} = E' \quad (12)$$

其中 Young's 模量的修正形式 E' 在涂层材料性能的研究中很有用.

应力 σ_x 和 σ_y 在涂层材料中产生的多方向曲率可能导致材料变形过程中发生失稳. 小变形条件下, 梁 (或板) 的初始平面为各向曲率相等的凸或凹的球面. 当变形增大时, 曲率不可能维持各向等值. 在曲率增加的路径上存在一个分岔点. 这时材料一个方向的曲率急剧增大, 而另一个方向的曲率急剧减小. 整个材料的中性球面变为椭球面或柱面. 在分岔点, 不易确定曲率和应力的关系. 事实上, 对于热喷涂材料由于残余应力的存在, 确定材料分岔的临界曲率本身就是一个十分复杂的问题. 如果基底横截面为矩形, 涂层又很薄, 可以认为涂层中应力均匀分布. 这种情况下, 临界曲率与弹性常数、沉积层与基底厚度比 (h/H)、基底厚度与长度比 (H/L)、样品宽度与长度比 (b/L) 以及样品长度 (L) 有关^[47]

$$\kappa_B = \frac{1}{L} \left(\frac{H}{L} \right) \left\{ 12\gamma \left(\Gamma \left(\frac{h}{H} \right)^2 - 1 \right)^2 + 48\gamma \Gamma \left(\frac{h}{H} \right) \left(1 + \left(\frac{h}{H} \right) \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (13)$$

其中 Γ 是沉积层与基底的剪切模量之比 (G_d/G_s). γ 为无量纲常数

$$\gamma = \frac{4 \left\{ \Gamma \left(\frac{h}{H} \right) \psi_d + \psi_s \right\} + 5 \left\{ \Gamma \left(\frac{h}{H} \right) (\psi_d + 1) + \psi_s + 1 \right\} \left\{ \left(\frac{L}{b} \right)^2 + \left(\frac{b}{L} \right)^2 \right\}}{2 \left\{ \Gamma \left(\frac{h}{H} \right) \psi_d + \psi_s \right\} \left\{ \Gamma \left(\frac{h}{H} \right) + 1 \right\}^2 \left(\frac{b}{L} \right)^2} \quad (14)$$

其中 $\psi_d = (1 + \nu_d)(1 - \nu_d)$, $\psi_s = (1 + \nu_s)(1 - \nu_s)$. 图 12 表示临界曲率的一些主要特征. 基底长度和宽长比增加时, 临界曲率的值减小; 材料弹性性能和宽长比对临界曲率影响较小; 对狭长样品 ($b/L < 0.2$), 几乎不可能发生分岔失稳. 因此在曲率的实际测试中常常采用狭长形样品.

当沉积层为薄膜时 ($h \ll H$), 基底的残余应力可以忽略. 沉积层的淬火应力很小, 失配应变产生的应力就是沉积应力 $\sigma_d = E_d \Delta \varepsilon$, 方程 (11) 简化为

$$\kappa = \frac{6\sigma_d(1 - \nu_s)h}{E_s H^2} \quad (15)$$

这是著名的 Stony's 方程, 常用来描述薄膜涂层材料中应力与曲率间的关系; 当沉积层很厚时, 沉积层与基底的应力和应力梯度是影响材料性能的重要因素. 失配应变产生的应力分布可以方便地求出 (图 11). 曲率对应力和沿厚度分布的应力梯度产生明显影响, 而且应力分布是尺度无关的.

热喷涂材料在发生界面破坏时, 残余应力与曲率的关系为^[1]

$$\begin{aligned} \sigma_d &= \frac{2\Sigma_d(\kappa_d - \kappa_c) + 2\Sigma_s(\kappa_s - \kappa_c)}{bh(h + H)} + E_d(\kappa_d - \kappa_c)y_d \\ \sigma_s &= \frac{2\Sigma_d(\kappa_d - \kappa_c) + 2\Sigma_s(\kappa_c - \kappa_c)}{bh(h + H)} + E_s(\kappa_s - \kappa_c)y_s \end{aligned} \quad (16)$$

其中 $\kappa_c, \kappa_d, \kappa_s, \Sigma_d$ 和 Σ_s 分别为涂层材料的曲率、材料破坏后沉积层与基底的曲率和刚度. y_d 和 y_s 分别为沉积层与基底中关注点距各自中性轴的距离. 应力表现为线性分布规律; 这些结果的普适性为残余应力的实验研究提供了可靠的理论依据. 但对厚基底 / 薄涂层材料有 $\Sigma_s \gg \Sigma_d$. 曲率差 ($\kappa_s - \kappa_c$) 是影响残余应力的敏感因素 (是一微量), 实验测试难以保证精度. 所以应用上述结果测试 $h/H \ll 1$ 的系统的残余应力时往往产生较大误差.

5 残余应力对界面结合强度的影响

残余应力对涂层材料界面韧性和结合强度的影响可以用临界应变能释放率和应力强度因子来描述. 近来, 相关研究工作^[48~59] 取得了较大进展, 其内容主要涉及了涂层层离时残余应力与应变能释放率的关系等问题.

5.1 界面层离的应变能释放率

如果沉积层很薄, 失配应变近似为均匀分布. 应变能释放率可以认为是单位界面面积存储的弹性应变能

$$G = \frac{\sigma_d^2 h}{2E_d} + \frac{\sigma_s^2 h}{2E_s} \quad (17)$$

其中 σ_d 和 σ_s 分别是沉积层与基底中均匀分布的应力. 根据平衡条件有

$$G = \frac{\sigma_d^2 h}{2E_d} \left\{ 1 + \left(\frac{h}{H} \right) \left(\frac{E_d}{E_s} \right) \right\} \sim \frac{\sigma_d^2 h}{2E_d} \quad (18)$$

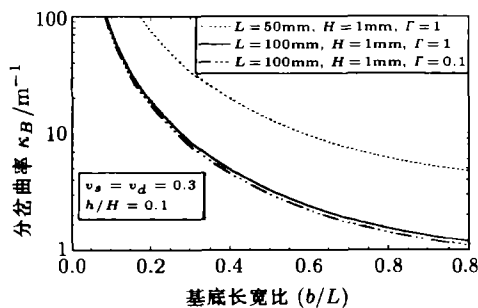


图 12 涂层材料分岔的临界曲率随样品基底宽长比的变化规律^[47]

通常认为这是涂层自发层离的驱动力, 与涂层厚度成线性关系. 值得注意的是这里只考虑了平面内残余应力的一个分量. 实际上, 涂层平面内的应力是双向等值的. 在涂层与基底完全分离时, 两个方向的应力同时得到松弛. 但是, 裂纹扩展时裂尖区域只在平行于裂纹扩展方向上应力得到松弛, 而在沿裂纹前沿方向上应力并未得到松弛. 那么在后继应力松弛过程中释放的应变能是否可以再反馈给裂纹尖端, 成为裂纹扩展所需能量的一部分, 尚难确定. 但由式 (12) 知裂纹前沿方向的应力分量可以通过有效弹性模量对应变能释放率产生影响. 裂纹驱动力式 (18) 可用来估计界面临界应变能释放率 G_{ic} (常称为界面断裂能或界面韧性). 如果已知涂层自发剥离的应力, 那么可以认为临界应变能释放率 G_{ic} 等于此时的应变能释放率 G . 这里未考虑影响裂纹起裂机理, 只考虑裂纹稳态扩展过程的能量平衡.

对于热喷涂材料, 基于一个方向沉积应力的分析结果不可能对界面断裂能做出正确估计. 涂层层离过程中应变能完全释放的假设和相关的简化计算都会产生较大误差. 事实上当涂层与基底分离时, 只有试样的伸长、缩短或弯曲变形引起的应力松弛才对能量释放率有贡献. 数值模拟表明^[60]: 涂层与基底中应力为线性分布; 涂层与基底分离后, 这些应力保留很小的残余值, 但不为零.

界面层离时残余应力通过松弛效应转变成应变能释放率或界面断裂能. 应变能释放率可以通过热喷涂和后继冷却过程中的随时监测加以确定. 图 13^[61] 是不同喷涂温度和沉积层厚度条件下, 在制备工艺相同的钢基底上沉积 6 种氧化铝涂层时测得的应变能释放率随时间的变化曲线. 其中四种涂层在温度冷却到室温前发生层离, 相应的应变能释放率为 $400 \sim 500 \text{ J/m}^2$; 另外两种涂层未发生破坏, 相应的应变能释放率始终小于此破坏值. 实验结果显然只与涂层材料破坏需要的临界应变能释放率相关.

热障涂层等材料具有较厚的沉积层. 涂层中不仅存在沿界面法向的正应力分量, 还存在界面内非均匀分布的剪应力分量. 理论上^[27~29] 剪应力在样品的边界处达到最大值, 在对称点上为零. 所以, 样品的边界点往往是材料破坏的起始点. 但是, 由于热喷涂材料界面上不可避免地存在微裂纹或微孔洞. 这些微缺陷的存在改变了残余应力在涂层界面上的宏观分布, 致使材料的破坏起始点是无法确定的. 目前研究表明^[62]: 界面上的微缺陷往往是材料破坏的起源.

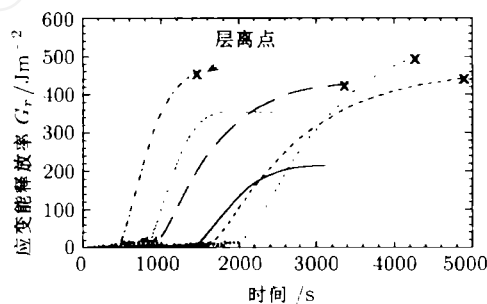


图 13 钢基底上沉积的 6 种氧化铝涂层发生界面层离时能量释放率的变化规律^[61]

5.2 界面裂纹的混合度

研究界面裂纹的复杂性在于裂尖应力场不再是单纯的张开型 (I 型) 或剪切型 (II 型), 而是两种裂纹模型的组合^[1,51~53,62~67]. 基底和涂层弯曲变形松弛的残余应力在裂纹尖端产生 I 型加载条件; 伸缩变形松弛的残余应力产生 II 型加载条件. 与均匀介质中裂纹传播规律不同, 界面裂纹的传播沿特殊的几何路径, 取决于界面韧性和两边介质的性质. 对于热喷涂材料界面韧性较低, 界面裂纹扩展是材料的主要破坏形式. 由于剪应力的存在, 沿界面传播的裂纹尖端始终处于高度混合型应力状态, 不会偏离界面沿 I 型裂纹路径扩展. 通常定义相角 ψ 表征界面裂纹混合度. 由 I 型和 II 型裂纹的应力强度因子得

$$\psi = \tan^{-1} \left(\frac{K_{II}}{K_I} \right) \quad (19)$$

当 $\psi = 0^\circ$ 时表示纯张开型裂纹, $\psi = 90^\circ$ 时表示纯剪切型裂纹.

裂纹面的剪应力和粗糙度造成的摩擦效应增加了裂尖区域材料的能量耗散, 所以界面裂纹扩展的断裂能普遍增高; 剪应力为裂纹扩展的主要驱动力, 引起材料屈服. 基底表面粗糙度和屈服现象使界面裂纹扩展的断裂能增加; 残余应力、临界应变能释放率和界面断裂能对相角产生明显影响. 尽管它们对相角的具体依赖关系还未研究清楚, 但已有结果^[68,69]表明临界应变能释放率随相角的增加而增大; 当韧性材料发生屈服时, 临界应变能释放率的增加更加明显.

5.3 残余应力和外载荷共同作用

服役的热喷涂材料同时承受残余应力和外载荷作用. 不论是实际应用还是界面韧性的实验测试, 弯矩是外载荷的主要形式之一. 因此外加弯矩和残余应力共同作用下热喷涂材料性能的研究长期以来倍受关注^[70~78]. 在这种复合载荷作用下材料维持线弹性, 总应力等于弯矩产生的应力与残余应力的叠加. 可是材料的净应变能释放率不等于两种应力独立作用时对应应变能释放率的简单相加. 已知残余应力的独立作用加剧了界面层离, 但残余应力与外加载荷共同作用可能降低应变能释放率. 已经证明^[1]净应变能释放率为

$$G = \frac{P^2}{4b} \left(\frac{dC}{da} \right) + \frac{P}{2b} \left(\frac{du_r}{da} \right) + G_r \quad (20)$$

这里 P 是外载荷, b 是试样宽度, C 是材料韧性, u_r 是残余应力引起的位移, G_r 是残余应力松弛引起的应变能释放率. 即残余应力对能量释放率的贡献. (20) 式右边第一项只是外载荷对能量释放率的贡献 G_P ; 第二项是外载荷与残余应力相互影响对能量释放率的贡献 G_{Pr} . 图 14 是有残余应力的厚涂层材料在外载荷作用下发生层离的实验结果^[58]. 主要表示上述三个能量项 G_P , G_{Pr} 和 G_r 在材料破坏时随外载荷的变化规律. 碳化硼涂层残余应力项的值较高 (图 14(a)), 氧化锆涂层残余应力项的值较低 (图 14(b)). 原因是氧化锆涂层中存在较多微裂纹和硬度低; 两种涂层材料残余应力和外载荷相互作用项 G_{Pr} 具有不同的正负号导致不同应力分布; 两种涂层材料的基底处理工艺和喷涂条件相同, 界面断裂韧性基本一致.

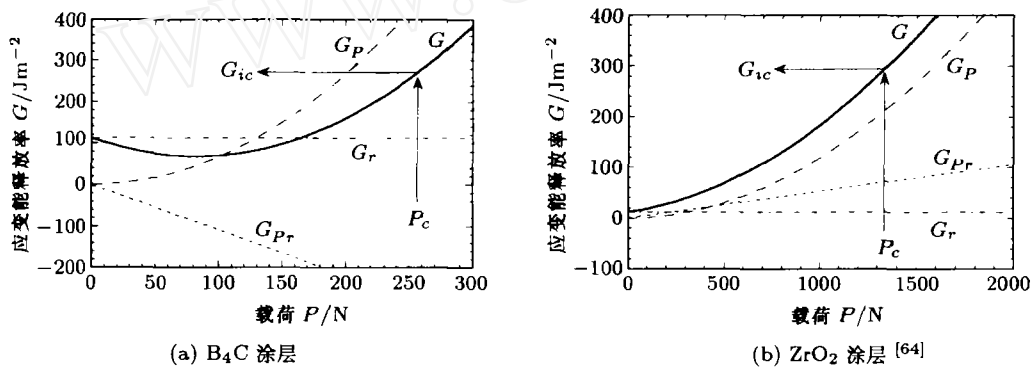


图 14 三种应变能释放率与外载荷的关系

6 热喷涂材料力学性能研究的进一步展望

就当前热喷涂材料力学性能研究状态看需要深入开展以下方面的工作.

(1) 实验测试技术 关于残余应力测试技术的研究应侧重于两个连续性和一个规范性. 时间连续性: 在热喷涂材料的制备过程中随时对样品进行监测, 以便测试涂层沉积和样品冷却过程中残余应力的形成过程, 确定残余应力的时间历史. 空间连续性: 样品的残余应力是空间点的函数, 建立多点测试方法确定残余应力在样品空间内的连续分布规律. 测试实验应该符合实验力学的规范, 力求标准化和简单化.

(2) 瞬态效应 热喷涂材料制备工艺过程实际上是热冲击过程, 涉及到多种瞬态效应: 如瞬态温变和相变、高速撞击、应力波和温度波的波动现象等, 最终材料中形成的残余应力状态与

这些瞬态现象密切相关。因此在热力学范围内建立理论模型时应该充分考虑时间的瞬时性、材料惯性和热载率等因素,考虑固体与流体相互冲击作用现象产生的瞬态效应,如高温流体与低温固体间的瞬时热传输效应,应力波和温度波的相互影响以及热-力耦合效应等。

(3) 尺度效应 热喷涂材料的界面粘结层具有一定厚度,存在多种微尺度效应。能够正确刻画界面性能的理论模型应该是可以考虑这些尺度效应的非局部理论。因此,应该对经典连续介质力学加以改造,建立相关的非局部本构理论以及相应的分析方法。

(4) 热物理参数 涂层材料的热物理参数一般是时间、空间和温度的函数。热喷涂材料的制备工艺涉及高温、瞬态等特殊现象,分析残余应力时沿用常温的材料参数必然产生误差。因此,通过实验确定材料物性参数随温度的变化规律对精确确定残余应力是必不可少的。例如热膨胀系数 $\alpha(T)$ 作为温度 T 的泛函形式的确定就是目前十分关注的课题之一。该泛函的确定对于研究残余应力具有重要意义。

(5) 材料各向异性 热喷涂陶瓷涂层和烧结陶瓷间存在明显的性能差异,主要表现为材料的机械性能和热物理性能的各向异性。如同样外载下可以引起不同的破坏现象;同样的高温环境,引起不同的温度分布等。这方面的研究对改善隔热涂层的性能具有重要意义。

(6) 界面接合方式 热喷涂材料界面层形成不同物质间的化学键联结。其联结方式对残余应力的性质和界面韧性产生重要影响。这方面的研究属于化学、力学和材料科学的交叉学科,并且在国外也属于研究的起步阶段。

(7) 极端加载条件 在航空发动机中应用的热障涂层材料承受高温热冲击载荷作用,产生随时间剧烈变化的高幅值温度梯度,经历热疲劳和热-力耦合效应。热物理参数随温度变化、材料发生蠕变和微结构演化。这种特定环境下估计材料的服役寿命得到工程界的特别关注。

(8) 氧化失效 热障涂层在热冲击和周期交变载荷作用下,界面过度层与基底间常发生氧化失效破坏。氧化失效的形成机理以及这种现象对界面韧性和界面裂纹扩展机理的影响研究是目前热障涂层材料性能研究的主要焦点之一。

参 考 文 献

- 1 Howard S J, Tsui Y C, Clyne T W. The effect of residual stresses on the debonding of coatings-I. A model for delamination at a bimaterial interface. *Acta Metall Mater*, 1994, 42: 2823~2836
- 2 Noyan I C, Cohen J B. Residual Stress-Measurement by Diffraction and Interpretation. NY: Springer-Verlag, 1989
- 3 Tsui Y C, Howard S J, Clyne T W. The effect of residual stresses on the debonding of coatings-II: An experimental study of a thermally sprayed system. *Thin Solid Films*, 1994, 306: 2837~2844
- 4 Tsui Y C, Clyne T W. An analytical model for predicting residual stresses in progressively deposited coatings. Part 1: Planar geometry. *Thin Solid Films*, 1997, 306: 23~33
- 5 Tsui Y C, Clyne T W. An analytical model for predicting residual stresses in progressively deposited coatings. Part 2: Cylindrical geometry. *Thin Solid Films*, 1997, 306: 34~51
- 6 Tsui Y C, Clyne T W. An analytical model for predicting residual stresses in progressively deposited coatings. Part 3: Further development and applications. *Thin Solid Films*, 1997, 306: 52~61
- 7 Mellali M, Fauchais P, Grimaud A. Influence of substrate roughness and temperature on the adhesion/cohesion of alumina coating. *Surface and Coatings Technology*, 1996, 81: 275~286
- 8 Clyne T W, Gill S C. Residual stresses in thermally sprayed coatings and their effect on interfacial adhesion: A review of recent work. *J Thermal Spray Technology*, 1996, 5(4): 401~408
- 9 Rickerby D S, Scott K T, Eckold G. Analysis of the residual stresses in plasma sprayed coatings. In: Eschnauer H, Huber P, Nicoll A R, Blum-Sandmeier S, eds. Proc 1st Plasma-Technik Symp. Plasma-Technik, Wohlen, Switzerland, 1988. 267~276
- 10 Elsing R, Knotek O, Balting U. Calculation of residual thermal stress in plasma-sprayed coating, *Surf Coat Technol*, 1990, 43/44: 416~425
- 11 Takeuchi S, Ito M, Takeda K. Modelling of residual stress in plasma-sprayed coating: Effect of substrate temperature. *Surf Coat Technol*, 1990, 43/44: 426~435

- 12 Lee J D, Ra H V, Hong K T, Hur S K. Analysis of deposition phenomena and residual stress in plasma sprayed coatings. *Surf Coat Technol*, 1990, 56: 27~37
- 13 Greving D J, Rybicki E F, Shadley J R. Residual stress evaluations of thermal spray coatings by a modified layer removal method, thermal spray industrial applications. In: Berndt C C, Sampath S, eds. ASM International, 1994. 647~662
- 14 Hobbs M K, Reiter H. Residual stresses in $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ plasma sprayed thermal barrier coatings. *Surf Coat Technol*, 1988, 34: 33~42
- 15 Zhuang H, Gu C. A study on residual stress $ZrO+MgO$ plasma sprayed coating. In: Eschnauer H, Huber P, Nicoll A R, Blum-Sandmeier S, eds. Proc 1st Plasma-Technik Symp. Plasma-Technik, Wohlen, Switzerland, 1988. 277~284
- 16 Selvadurai U, Reimers W. Characterization of phase composition and residual stress state in plasma sprayed ceramic coatings, high performance ceramic films and coatings. In: Vincenzini P, ed. Amsterdam: Elsevier Science, 1990. 319~328
- 17 Stover D, Jager D A, Schutz H G. Residual stress in low pressure plasma sprayed chromia coating. In: Bernercki T F, eds. Proc 4th National Thermal Spray Conf. Materials Information Society, 1991. 215~219
- 18 Kingswell R, Scott K T, Sorensen B. Measurement of residual stress in plasma sprayed ceramic coatings. In: Blum-Sandmeier S, Eschnauer H, Huber P, Nicoll A R, eds. Proc 2nd Plasma-Technik Symp. Plasma-Technik, Wohlen, Switzerland, 1991. 377~388
- 19 Brown S R, Turner I G, Reiter H. Residual stress measurement in thermal plasma sprayed hydroxyapatite coatings. *J Mater Sci Mater Med*, 1994, 5: 756~759
- 20 Gill S C, Clyne T W. Investigation of residual stress generation during thermal spraying by continuous curvature measurement. *Thin Solid Films*, 1994, 250: 172~180
- 21 Mura T. Mechanical of Defects in Solids. Netherlands: Martinus Nijhoff Publishers, Hague, 1982
- 22 Kuroda S, Clyne T W. The origin and quantification of the quenching stress associated with a spray cooling during spray deposition. In: Nicoll A, Eschnauer H, Huber P, Sandmeier S B, eds. Proc 2nd Plasma-Technik Symp. Plasma-Technik, Wohlen, Switzerland, 1991. 273~284
- 23 Kuroda S, Clyne T W. The quenching stress in thermally sprayed coatings. *Thin Solid Films*, 1991, 200: 49~66
- 24 Kuroda S, Fukushima T, Kitahara S. Significance of the quenching stress in the cohesion and adhesion of thermally sprayed coatings. In: Berndt C C, ed. Proc 13rd Int Conf Thermal Spraying. ASM International, 1992, 903~909
- 25 Pawlowski L. The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings. Chichester, U K: John Wiley & Sons, 1995
- 26 Clyne T W. Residual stresses in surface coating and their effects on interfacial debonding. *Key Eng Mater*, 1996, 116/7: 307~330
- 27 Suhir E. Stresses in Bi-metal thermostats. *J Appl Mech*, 1986, 53: 657~660
- 28 Suhir E. Interfacial stresses in bimetal thermostats. *J Appl Mech*, 1989, 56:595~600
- 29 Suhir E. Approximate evaluation of the elastic interfacial stresses in thin films with application to high- T_c superconducting ceramics. *Int J Solids Structure*, 1991, 27(8): 1025~1034
- 30 Tsui Y C, Gill S C, Clyne T W. Simulation of the effect of creep on the stress fields during thermal spraying onto titanium substrates. *Surf Coat Technol*, 1994, 64: 61~68
- 31 Gill S C, Clyne T W. The effect of substrate temperature and thickness on residual stresses in plasma sprayed deposits during thermal sprayed. In: Clyne T W, Withers P J, eds. 2nd European Conf. Advanced Materials and Processes (Euromat'91), Institute of Materials, 1992. 289~297
- 32 Gill S C, Clyne T W. Stress distributions and material response in thermal spraying of metallic and ceramic deposits. *Metall Trans B*, 1990, 21B: 377~385
- 33 Gill S C, Clyne T W. Monitoring of residual stress generation during thermal spraying by curvature measurements. In: Berndt C C, Sampath S, eds. Thermal Spray Industrial Applications, ASM International, 1994. 581~586
- 34 Sou Z, Hutchinson J W. Sandwich specimens for measuring interface toughness. *J Mater Sci Engng, A* 1990, 107: 135~143
- 35 Sou Z. Failure of brittle adhesive joints. *Appl Mech Rev*, 1990, 43(5): S276~S279
- 36 Brenner A, and Senderoff S. Calculation of stress in electrodeposits from the curvature of a plated strip. *J Res Natl Bur Stand*, 1994, 42: 105~123
- 37 Hsueh C H, Evans A G. Residual stresses in metal/ceramic bonded strips. *J Am Ceram Soc*, 1985, 68: 241~248
- 38 Suresh S, Giannakopoulos A E, Olsson M. Elastoplastic analysis of thermal cycling: layered materials with sharp interfaces. *J Mech Phys Solids*, 1994, 42: 979~1018
- 39 巴尔维诺克 B.A. 等离子体喷涂性能及其应力状态的控制. 唐福林译. 中国科学院力学研究所, 2000

- 40 Peng X L, Tusi Y C, Clyne T W. Stiffness, residual stresses and interfacial fracture energy of diamond films on titanium. *Diad Relat Mater*, 1997, 6(11): 1612~1621
- 41 Schwarzbach D, Haubner R, Lux B. Internal stresses in CVD diamond layers. *Diad Relat Mater*, 1994, 3: 757~764
- 42 Windschmann H, Epps G F, Chong Y, Collins R W. Intrinsic stress in diamond films prepared by microwave plasma CVD. *J Appl Phys*, 1991, 68: 2231~2237
- 43 Timoshenko S P, Gere J M. *Mechanics of Material*. D Van Nostrand Company, 1972
- 44 Pina J, Dias A M, Costa V, Goncales A, Zaouali M, Lebrum S L. Residual stresses in plasma sprayed coatings. In: Blum-Sandmeier S, Huber P, Nicoll A R, eds. *Proc 2nd Plasma-Technik Symp. Plasma-Technik, Wohlen, Switzerland*, 1991. 99~108
- 45 Hutchings M T. Neutron diffraction measurement of residual stress fields: overview and points for discussion. In: Hutchings M T, Krawitz A D, eds. *Measurement of Residual and Applied Stress Using Neutron Diffraction*. Kluwer Academic Publishers, 1992. 3~20
- 46 Webster P J, Mills G, Wang X D, Kang W P, Holden T M. Residual Stresses in Alumino-thermic Welded Rails. *J Strain Anal*, 1997, 32(6): 381~401
- 47 Salamon N J, Masters C B. Bifurcation in isotropic thin film/substrate plates. *Int J Solids Struct*, 1995, 32: 307~330
- 48 Rickerby D S. A review of the methods for the measurement of coating-substrate adhesion. *Surf Coat Technol*, 1988, 36: 541~557
- 49 Hu M S, Thouless M D, Evans A G. The decohesion of thin films from brittle substrates. *Acta Metall*, 1988, 36: 1301~1307
- 50 Rice J R. Elastic fracture mechanics concepts for interfacial cracks. *J Appl Mech (Trans ASME)*, 1988, 55: 98~103
- 51 Hutchinson J W. Mixed mode fracture mechanics of interfaces. Harvard technical report mech-139, division of applied sciences, Harvard University, 1989
- 52 He M Y, Hutchinson J W. Kinking of a crack out of an interface. *J Appl Mech*, 1989, 56: 270~278
- 53 Evans A G, Hutchinson J W. Effects of non-planarity on the mixed mode fracture resistance of bimaterial interfaces. *Acta Metall*, 1983, 37: 909~916
- 54 Suo Z, Hutchinson J W. Interface crack between two elastic layers. *Int J Fract*, 1990, 43: 1~18
- 55 Evans A G, Ruhle M, Dalgleish B J, Charalambides P G. The fracture energy of bimaterial interfaces. *Mater Sci Eng*, 1990, A126: 53~64
- 56 Jemsen H M. The blister test for interface toughness measurement. *Eng Fract Mech*, 1991, 40: 475~486
- 57 Bartlett A, Evans A G, Ruhle M. Residual stress cracking of metal/ceramic bonds. *Acta Metall Mater*, 1991, 39: 1570~1585
- 58 Howard S J, Clyne T W. Surface preparation of titanium for vacuum plasma spraying and its effect on substrate. *Coating Interfacial Fracture Toughness, Composites*, 1993, 24: 603~610
- 59 Tvergaard V, Hutchinson J W. Toughness of an interface along a thin ductile layer joining elastic solids. *Philos Mag A*, 1994, 70: 641~656
- 60 Tsui Y C, Howard S J, Clyne T W. Application of a model for the effect of residual stresses on debonding of coatings under applied loads. In: Vincenzini P, ed. *Advances on Inorganic Films and Coatings*. Elsevier, 1995, 19~26
- 61 Itoh A, Gill S C, Clyne T W. The effect of cooling conditions on the spontaneous desponding of thermally sprayed coatings. In: Vincenzini P, ed. *Advances on Inorganic Films and Coatings*. Elsevier, 1995, 451~458
- 62 Shetty D K, Rosenfield A R, Duckworth W H. Mixed-mode fracture in biaxial stress state: Application of the diametral-compression (brazilian disk) test. *Eng Fract Mech*, 1987, 26: 825~840
- 63 Williams J G. On the calculation of energy release rates for cracked laminates. *Int J Fract*, 1988, 36: 101~119
- 64 Charalambides M, Kinloch A J, Wang Y, Williams J G. On the analysis of mixed-mode failure. *Int J Fract*, 1992, 54: 269~291
- 65 Reimanis L E, Dalgleish B J, Evans A G. The fracture resistance of a model metal/ceramic interface. *Acta Metall Mater*, 1991, 39: 3133~3141
- 66 Touless M D. Mixed-mode fracture of a lubricated interface. *Acta Metall Mater*, 1992, 40: 1281~1286
- 67 Tvergaard V, Hutchinson J W. The influence of plasticity on mixed-mode interface toughness. *J Mech Phys Solids*, 1993, 41: 1119~1135
- 68 Phillips A R, Clegg W J, Clyne T W. Fracture of ceramic laminates in bending. Part II: Comparison of model predictions with experimental data. *Acta Metall Mater*, 1993, 41: 819~827
- 69 Akisanya A R, Fleck N A. Brittle fracture of adhesive joints. *Int J Fract*, 1992, 58: 931~114
- 70 Charalambides P G, Evans A G. Debonding properties of residually stressed brittle matrix composites. *J Am Ceram Soc*, 1985, 72: 746~753

- 71 Hutchinson J W, Suo Z. Mixed mode cracking in layered materials. *Adv Appl Mech*, 1991, 29: 63~191
- 72 Evans A G, Drory M D, Wu M S. The cracking and decohesion of thin films. *J Mater Res*, 1988, 3: 1043~1049
- 73 Akisanya A R, Fleck N A. The edge cracking and dec cohesion of thin films. *Int J Solids Struct*, 1994, 31: 3175~3199
- 74 Munz D, Yang Y Y. Stress singularities at the interface in bonded dissimilar materials under mechanical and thermal loading. *J Appl Mech*, 1992, 59: 857~861
- 75 Munz D, Sckuhr M A, Yang Y Y. Thermal stresses in ceramic-metal joints with an interlayer. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78: 285~290
- 76 Ho S, Hillman C, Lange F F, Suo Z. Surface cracking in layers under biaxial, residual compressive stress. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78: 2353~2359
- 77 Beuth J L. Cracking of thin bonded films in residual tension. *Int J Solids Struct*, 1992, 29: 1657~1675
- 78 Itoh A, Clyne T W. Initiation and propagation of interfacial cracks during spontaneous debonding of thermally sprayed coatings. In: Berndt C C, Sampath S, eds. *Advances in thermal spray science and technology*. ASM international, 1995. 425~431

A REVIEW OF RESEARCHES ON THE RESIDUAL STRESS IN THERMAL SPRAY COATINGS *

Ma Wei Pan Wenxia Zhang Wenhong Wu Chengkang

DES. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China

Abstract An overview is presented of the development of researches on residual stresses in thermal spray coatings. It includes some new ideas on the origins of the residual stresses, the main experimental techniques for measurement of the residual stresses, the analytic models for determining the distributions of the residual stresses, and their effects on interface toughness. Finally, some prospective research topics in this field, which are interesting both in science and engineering, are given.

Keywords thermal spray coatings, residual stress, interfacial toughness, strain energy release rate

* The project supported by the National Natural Sciences Foundation of China (59836220), Chinese Academy of Sciences (KJ951-1-20), and Director's Foundation of Institute of Mechanics, CAS.