

热障涂层材料性能和失效机理研究进展*

马 维 潘文霞 吴承康 (缩译)

中国科学院力学研究所, 北京 100080

摘 要 热障涂层材料破坏由大尺度屈曲和层离机制产生, 而这些机制又是微裂纹形核、扩展及相互连通结果的积累. 由于特殊制备工艺和使用环境, 材料性能涉及到许多特殊机制. 近半个世纪的研究, 人们对其性能有了充分认识. 综述近几年的研究结果, 内容包括: 热生长氧化现象及其热力学描述; 热生长应力与材料失效的联系; 材料破坏机理与性能控制参数和材料微组织的联系; 微缺陷演化产生的材料屈曲和层离所需的能量释放率; 破坏准则、服役寿命预计模型和评价标准等.

关键词 热障涂层, 热生长氧化, 屈曲, 层离, 服役寿命, 微组织, 能量释放率

1 引 言

热障涂层材料系统 (thermal barrier coatings, TBC) 一般由具有一定厚度和耐久性的绝热陶瓷涂层和承受机械载荷的合金基底组成. 陶瓷涂层的主要功能是在高温载荷下, 形成沿涂层厚度的高温梯度, 减弱向基底的传热. 在热周期载荷环境下, 涂层与基底间可以存在一定温度差, 使合金基底工作温度降低, 提高材料抗热疲劳损伤和蠕变失效的耐久性. 因此, 热障涂层材料逐渐应用在涡轮发动机的一些高温零部件上^[1~11]. 为进一步开发热障涂层材料在推进器和发电厂涡轮机等装置上的应用潜力, 在材料设计和制备中应充分考虑实际应用需求. 事实上, 热障涂层材料能否在工程中推广应用, 并在未来材料科学迅猛发展时代迎接面临的新机遇和新挑战, 取决于能否建立一整套以实际需求为背景, 对材料制备工艺和物理性能进行综合评价和分析的方法^[11~14]. 这是未来设计寿命更长、工作气体温度更高、可靠性更好的新型涂层材料的主要研究方向, 是更深层次认识热障涂层材料基本热力学性能的研究方法, 也是本文综述的主要内容^[1,2].

2 热障涂层材料系统

热障涂层材料系统由 4 个材料基元构成 (图 1). 即陶瓷涂层、超合金基底、基底与涂层间含铝元素的过渡层 (bond coat, BC) 以及在陶瓷涂层与过渡层之间形成的以氧化铝为主要物质成分的热生长氧化层 (thermally grown oxide, TGO). 陶瓷涂层是隔热材料; 过渡层上生成的热生长氧化层是过渡层中活性物质与氧元素化学反应的产物, 对基底起抗高温氧化防护作用; 超合金基底主要承受机械载荷. 在热循环载荷作用下, 各材料基元间遵循动力学原理相互作用, 以动平衡方式控制整体材料的热力学性能和使用寿命.

热障涂层是陶瓷氧化物材料, 有良好的绝热性和变形柔韧性. 研究表明^[15] 固溶体钇部分稳定氧化锆陶瓷材料 ($ZrO_{2m}\%Y_2O_3$) 具有低热导性 ($\sim 1 W/mK$) 和良好温度稳定性的特点, 是目前沉积热障涂层最通用的陶瓷材料. 陶瓷涂层的设计和制备必须考虑材料的应变韧性, 目的是减轻热膨胀失配产生的瞬态层离现象. 采用不同工艺沉积的陶瓷涂层可以具有不同微结构, 获得良好的应变韧性. 电

收稿日期: 2003-07-01

* 国家自然科学基金 (10275085) 资助项目

† Elsevier Science 惠允版权缩译此文 (Abridged translation from Progress in Materials Science, Vol 46, Evans A G, Mumm D R, Hutchinson J W, et al, Mechanisms Controlling the Durability of Thermal Barrier Coatings, 505~555, ©2001, with permission from Elsevier.)

子束物理气相沉积 (electron beam-physical vapor deposition) 工艺^[4,7,16]是从锭块上蒸发陶瓷氧化物,再沉积到预热工件表面上形成涂层.控制工艺参数和沉积条件可使陶瓷涂层具有多尺度孔洞柱状晶微结构.这种微结构拥有良好应变韧性和较低热传导性($\sim 0.5 \text{ W/mK}$,图2).大气压等离子体喷涂(atmospheric plasma spray)工艺^[17~19]是一种低成本制备方法.控制工艺条件可使陶瓷涂层获得币状多层重叠式微结构.涂层各个急冷薄片(cooling splats)间形成孔洞和裂纹状的孔网同样可以使涂层获得足够的应变韧性和较低的热传导性(图3).

热生长氧化层是影响热障涂层材料热力学性能和耐久性的关键因素^[10~14,20~22].根据热力学平衡原理和材料动力学原理^[23],充分考虑材料成分和元

素离子扩散规律设计的合金过渡层含有铝元素,见图1.高温环境下多孔介质氧化锆陶瓷涂层是氧的良好导体.氧通过陶瓷涂层向过渡层扩散,与过渡层中的铝元素在界面处形成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层.这种物质具有氧离子扩散率低和附着力强等特点.可以明显改善材料抗氧化失效功能,起到对合金基底的防护作用.当整个材料系统从高温工作状态冷却到常温环境时,涂层与基底间的热膨胀失配现象在热生长氧化层中生产大小为(3~6)GPa的残余压应力^[24~30].热生长氧化层增厚过程中其本身也产生应力^[21,24].其值一般小于1GPa,但对材料性能的影响很明显.热生长氧化层的厚度通常仅为(3~10) μm ,其中积蓄的应变能密度可以相当高,足以诱发各种使材料破坏和失效的机制.

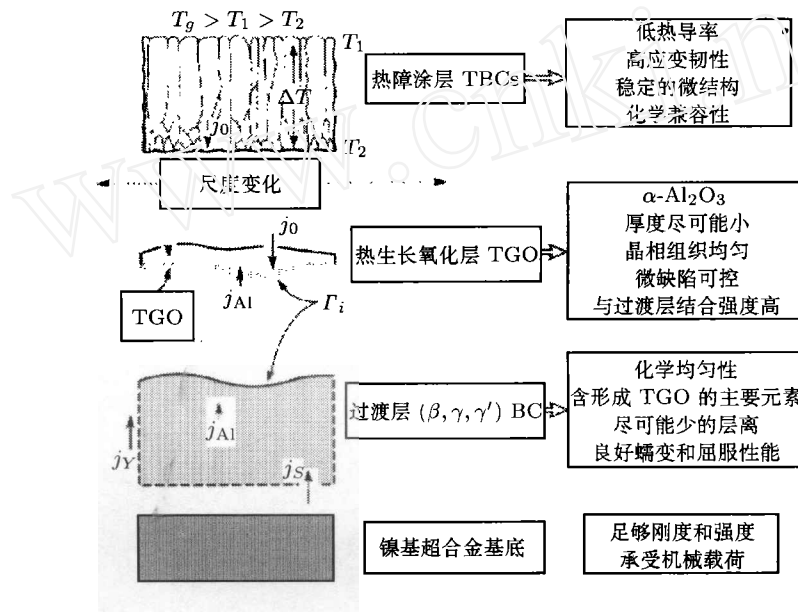


图1 热障涂层材料系统的组成基元与功能^[2]

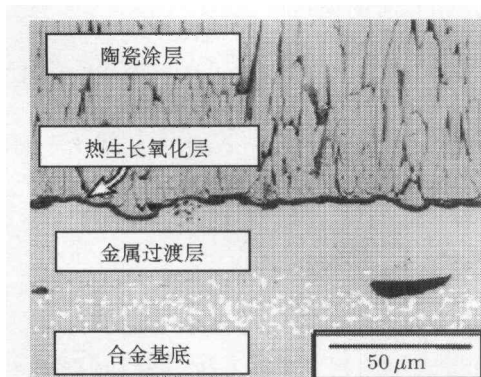


图2 电子束物理气相沉积工艺制备的热障涂层材料具有多尺度孔洞柱状晶微结构^[35]

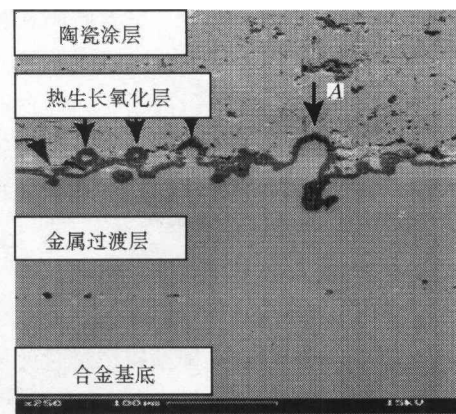


图3 空气等离子体喷涂工艺制备的热障涂层材料具有币状多层重叠式微结构^[35]

过渡层 是热障涂层材料系统重要的组成单元, 其化学成分和微组织决定了热生长氧化层的形成机制、成分和微结构。从而确定了整体材料性能和耐久性^[21]。此外, 材料性能还与其蠕变和屈服特性有关。低压等离子体喷涂 (low-pressure plasma spraying) 工艺常用来制备 β -NiAl 和固溶体 γ -Ni 或 γ' -Ni₃Al 两相物质组成的镍钴铬铝钇 (NiCoCrAlY) 过渡层。 γ/γ' 物质相中有多种元素, 添加低浓度钇元素可以改善热生长氧化层的结合强度^[30~33]; 采用电镀工艺^[21] 通过扩散铂元素也能形成铂-氧化铝过渡层, 其金相组织是典型 β -铂单相固溶体。在高温环境下铝元素扩散到基底中在 β 晶粒晶界上形成 γ' 相固溶体。

热生长氧化层与过渡层的界面是影响材料性能的一个关键因素。向该界面扩散的砷元素和其它元素可以使其脆化并降低界面韧性^[31~34]。材料在高温环境中砷元素从合金中向该界面扩散, 过渡层的部分组成元素可以吸附大部分砷元素, 从而削弱了界面的脆化现象。例如, 镍钴铬铝钇过渡层中添加钇元素的目的正是如此。铂-氧化铝过渡层对砷元素扩散阻力较大, 并不含吸收砷元素的物质。热周期环境下表现出比镍钴铬铝钇过渡层更好的耐久性^[33]。

3 热生长氧化

3.1 物理现象及热力学描述

近几年的研究对生长氧化机理的本质有了新认识^[23]。热生长氧化过程由热障涂层材料系统中离子扩散机理所控制 (图 1)。层离破坏前热生长氧化层的厚度基本上遵循抛物线规律, 即

$$h^2 = 2k_p t \quad (1)$$

这里 h, t, k_p 分别为氧化层厚度、扩散时间和扩散系数。 α -Al₂O₃ 的形成和生长主要是通过阴离子沿物质晶界扩散, 扩散系数 k_p 受阳离子扩散机制和温度影响。热生长氧化层的外延生长规律受氧化铝中阳离子浓度影响; β -NiAl 物质存在时, θ 相氧化铝物质首先形成然后转变成 α -Al₂O₃^[35,36]。铝元素外延生长机制表明 θ 相氧化铝的微组织是针形晶体^[37], 并在相结构转化过程中维持不变。随后 α -Al₂O₃ 生长过程不受先前相结构转化影响; 镍钴铬铝钇过渡层上生成的热生长氧化层主要消耗过渡层中氧化钇^[38]。足够大氧化钇块体融合到热生长氧化层中时, 融合区厚度迅速增加并产生缺陷。氧化钇与周围氧化铝反应还能形成钇-铝氧化物生长层; 陶瓷涂层使热生长氧化层具有 2 种微观组织明显不同区域: 一个是毗邻过

渡层的柱状晶的区域 (columnar zone)。另一个是毗邻陶瓷涂层的等轴区域 (equi-axed zone)^[21]。实验观察到镍钴铬铝钇涂层的等轴区域中含有纳米级铁和铬阳离子氧化物杂质; 铂-氧化铝过渡层的等轴区域由氧化钇和氧化铝混合物组成。

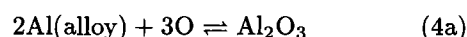
用热力学相平衡图可以解释热生长氧化过程中各氧化物的相稳定性。图 4 是 Ni-Al-O 材料系统的一个热力学相平衡图^[21], 描述 Al₂O₃, NiAl₂O₄, NiO 氧化物和 Ni-Al 合金间的相平衡关系。其中氧活性 a_O 是纵坐标, 铝活性 a_{Al} 和镍活性 a_{Ni} 分别是横坐标。铝活性与氧化性 X_{Al} 间的关系由铝活性系数 γ_{Al} 确定, 即

$$a_{Al} = \gamma_{Al} X_{Al} \quad (2)$$

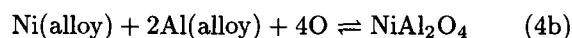
镍活性系数与镍、铝氧化性的关系由 Gibbs-Duhem 方程确定, 即

$$\log a_{Ni} = - \int_{X_{Ni}=1}^{X_{Ni}} \frac{X_{Al}}{X_{Ni}} d \log \gamma_{Al} \quad (3)$$

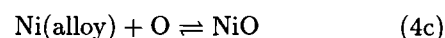
热生长氧化过程主要涉及 5 个相平衡状态 (图 4)。其化学反应过程分别为 Al₂O₃ 与 Ni-Al 合金间的相平衡状态 (线段①)



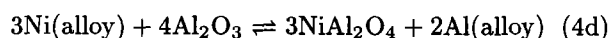
NiAl₂O₄ 与 Ni-Al 合金间的相平衡状态 (线段②)



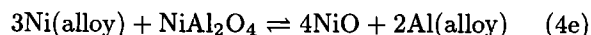
NiO 与 Ni-Al 合金间的相平衡状态 (线段③)



Ni-Al 合金、Al₂O₃ 和 NiAl₂O₄ 三相间的平衡状态 (线段①、②和④的交点)



和 Ni-Al 合金、NiAl₂O₄ 和 NiO 三相间的平衡状态 (线段①、②和⑤的交点)



如果镍和铝的活性在氧化过程中发生了变化, 那么线段④和⑤表示的相平衡状态可以用 (4d) 和 (4e) 描述。

相平衡理论研究表明^[21] 过渡层中铝活性大于 10^{-17} 时, 化学反应 (4a) 是主要相变机制。这个热力学过程很有利于延长热障涂层材料的服役寿命。当

Al₂O₃ 相达到稳态时, 界面上氧活性变低, 不能形成其它氧化物. Al₂O₃ 生长同时铝活性随之降低, 界面上氧元素活性沿线段①增加. 当到达线段①与②的交点时, Al₂O₃ 通过化学反应 (4d) 转换成 NiAl₂O₄. 此时表征陶瓷涂层材料性能的弹性模量和屈服极限等性能指标明显降低.

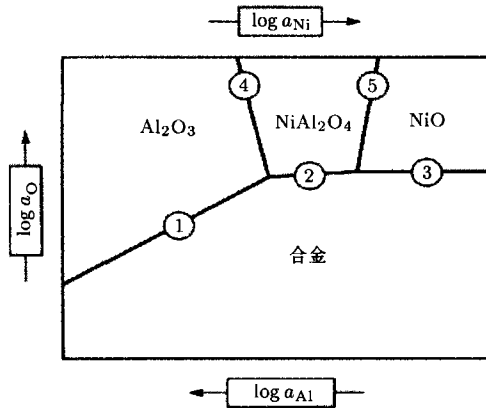


图 4 热生长氧化过程的相平衡状态图 [2]

热生长过程的动力学演化规律尚不完全清楚, 但研究表明 [23,39] 材料动力学过程起着重要作用. 过渡层中铝元素活性降低到形成尖晶石时, 氧元素向过渡层的扩散率超过铝元素的扩散率并进入热生长氧化层. 在过渡层和热生长氧化层界面上形成 Al₂O₃ 沉淀物; 氧元素活性增加时, 热生长氧化层中镍、铬或铁等元素的溶解性也增加, 导致阳离子通过热生长氧化层向陶瓷涂层扩散. 在热生长氧化层和陶瓷涂层界面上形成尖晶石. 这些新氧化物对热障涂层热力学性能产生明显影响.

3.2 应力特征

热生长应力是指热生长氧化层形成过程中和之后热障涂层材料系统中产生的应力. 了解其特性对各种寿命预计模型的建立具有重要意义. 热生长氧化层增厚和冷却过程中各材料基元间的热膨胀失配现象是应力产生的 2 个主要原因 [21,24~30,39~41]. 热周期环境下其应力状态可能发生从拉伸到压缩的变化. 合金过渡层的周期塑性效应 [42] 和热生长氧化层的蠕变机制 [43~46] 均可明显改变应力特性. 微缺陷演化和分布变化产生应力松弛现象 [42,47]. 使热生长应力的幅值可能远远偏离平均值. X-射线衍射 [30] 和压电-频谱分析 [24] 技术测试结果表明热膨胀失配现象产生大小为 (3~6) GPa 的压应力 (图 5). 高温 X-射线峰值漂移测试技术 [30,48] 测得热生长应力也是压应力, 其值仅是 (0~1) GPa, 但对涂层材料破坏的影响十分明显.

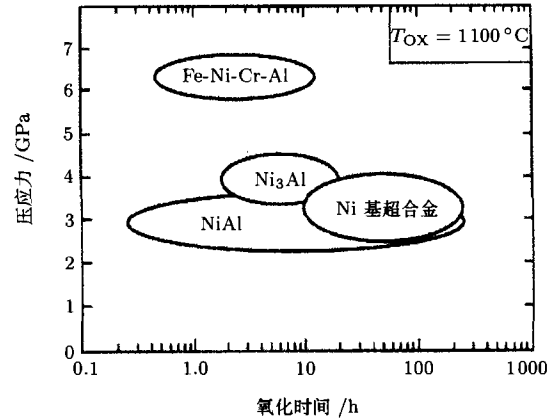


图 5 热生长氧化层中测得的压应力分布 [24]

热膨胀失配应力是温度变化时 2 种材料不同性能参数产生的应力 [49]. 在热生长氧化层凹凸曲面的波峰或波谷处存在法向正应力, 而在拐点附近存在剪应力 [50,51]. 应力状态与材料弹性失配性质和凹凸曲面的特征——幅度 A 和波长 L 有关. 热生长氧化层较薄时, 即 $h/L \ll 1$, 应力为 [50]

$$\sigma_{ij}/\sigma_0 = H_{ij}(\alpha_D)A/L \quad (5)$$

这里 σ_0 是失配应力, α_D 是 Dundur's 参数 [49]. 图 6 给出热生长氧化层厚度对应力状态的影响.

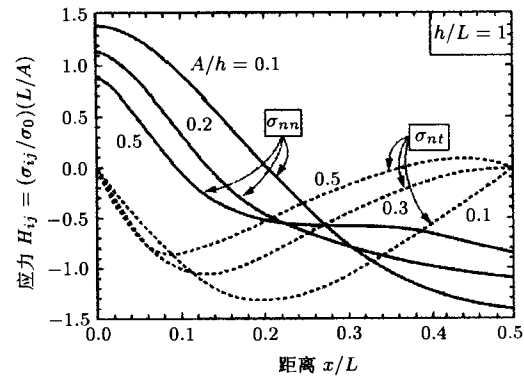


图 6 热生长氧化层厚度对应力状态的影响 [50]

热周期载荷作用下过渡层蠕变和屈服效应使应力分布发生变化. 微缺陷产生的局部失配应力远大于屈服应力, 产生周期屈服现象 [42]. 图 7 [2,42,52] 表示热障涂层材料的响应划分为弹性、稳定和周期塑性三种状态以及材料应力状态随热生长氧化层曲面特征的变化趋势. 在弹性区内, 热生长氧化层中的应力状态由弹性解确定. 过渡层屈服后, 热生长氧化层中的压应力减小 (图 8). 再升温时, 热生长氧化层中形成拉伸应力, 并发生蠕变松弛. 有时可以引起热生长氧化层破坏. 后继热周期加载中, 初次热载荷产生

的屈服效应改变应力加载路径, 使应力状态重新分布^[42]. 材料响应取决于材料系统的应力状态是位于图 7 中的稳定区或塑性区. 在稳定区应力状态随温度在初次热周期载荷产生的屈服极限范围内线性变化, 几个热周期载荷作用后材料恢复弹性响应; 当应力状态进入周期塑性区后, 应力表现出非线性特征并有滞后现象.

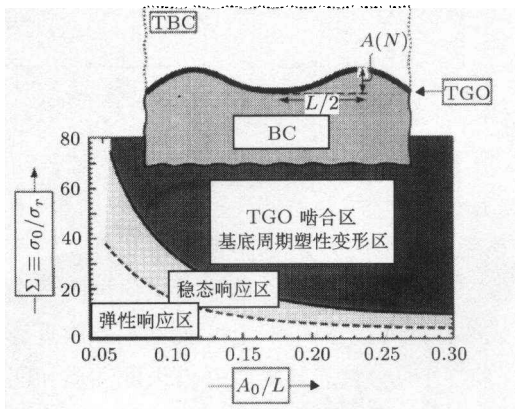


图 7 热障涂层材料的响应划分为弹性、稳定和周期塑性 3 种状态^[42]

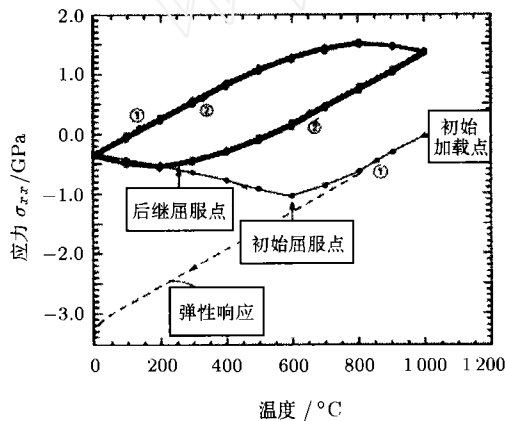


图 8 应力随热周期温度载荷的变化^[42]

热生长氧化应变^[42,53,54]由氧化层平面的法向应变和切向应变 2 个分量构成, 表示合金过渡层中铝元素与氧元素结合转化成 Al_2O_3 后材料整体体积的增加. 热生长过程中形成的法向增厚应变产生刚体位移^[53,54]. 横向热生长应变与界面垂直晶界上形成 Al_2O_3 的沉积分数 β 成正比. 横向应变产生的平面内压应力充分大并超过其临界值^[53] $\sigma_c \approx -3\text{GPa}$ 时, 可能消除内部热生长氧化层的形成. 一般情况实测热生长应力均小于该值, 原因是热生长氧化层的蠕变效应影响了材料的应力状态. 通过热生长氧化过程中直接测试厚基底样品的热生长应力^[21,24,26,27,30,48]和薄过渡层样品的热膨胀应变^[27]可以确定沉积分数

β 及其对热生长应力的影响. 厚基底样品中高应力状态产生蠕变松弛效应, 形成热生长应力产生的稳态动平衡状态. 相应的材料沉积分数 $\beta \approx 0.1$. 该结果在金属薄片样品的试验中也观察到; 当 $\beta = 0$ 时, 热生长应变完全垂直界面. 这时对于界面平面部分不存在热生长应力. 目前, 根据热生长氧化和蠕变基本机理的研究还无法精确确定沉积分数的影响规律. 在界面凹凸部分或是微缺陷存在处, 界面法向热生长氧化变形不能与刚体位移协调, 热生长应力表现出完全不同的形成机理^[47]. 凹形微缺陷模型近似分析结果表明热生长氧化层的应力分布是环向拉伸和径向压缩. 这种应力状态对于解释啮合现象产生的周期破坏机理很有用; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的应力状态是热生长氧化机制的主要影响因素^[25,55~58], 其特征也有别于阴阳离子扩散机理产生的应力状态.

阴阳离子沿晶界的扩散也使材料发生蠕变. 等晶尺寸多晶 α -氧化铝材料的蠕变变形可以作为一个基本参考标准. 应力小于 50 GPa 时材料蠕变规律为^[59]

$$\dot{\epsilon}_c = \frac{100\mu D_b \delta_b \Omega_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{2/3}}{kTg} \left(\frac{\sigma_c}{\mu_0} \right)^2 \quad (6)$$

这里 g 是晶粒尺寸, μ 是剪切模量, $\Omega_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 是氧化铝物质的分子体积, σ_c 是相应应力. $D_b \delta_b$ 为 Al^{3+} 离子沿晶界的扩散率. 添加钇元素可以减小热生长氧化层蠕变应变率^[45,46]. 热生长氧化层的高应力状态使其具有复杂的蠕变机制. 关系式 (6) 只能对蠕变应变率进行近似估计.

3.3 结合强度

没有化学反应物的清洁金属 / 氧化物界面本身是高强度和高韧性的, 其界面韧性可超过 200Jm^{-2} (图 9)^[60,61]. 最具说服力的证据^[62] 是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和镍、金、铝、钴和铌等元素物质构成的界面裂纹发生钝化现象. 即使金属材料为多晶或非外延晶体, 其界面为非连续或具有高密度失配位错, 其界面结合强度也能达到这个量级. 实验清楚地观察到^[61,63] 清洁界面上有意注入异质物使界面形成夹杂或分离缺陷, 可引起界面韧性变化. 其断裂韧性范围降至 $(2 \sim 20)\text{Jm}^{-2}$ (图 9). 含有镍和金元素的^[60] 界面破坏被认为是界面湿度产生的金属超应力腐蚀 (stress corrosion) 失效. 这种现象对热生长氧化层 / 过渡层界面韧性有明显影响^[27,64].

界面断裂主要由材料弹性失配应变能释放率引起. 模型混合角 ψ 描述了 I/II 型裂纹的混合程度, 第一 Dundur's 参数是主控参数. 非 I 型裂纹加载条

件下, 裂纹仍可沿直线界面扩展. 断裂韧性是模型混合角的函数 [49]

$$\Gamma_i = \Gamma_{Ii} \tan^2\{(1 - \lambda)\psi\} \quad (7)$$

其中 Γ_{Ii} 为 I 型裂纹断裂韧性, 参数 λ 是混合指数. 其值较小时, II 型裂纹影响明显增强. 这对于了解热障涂层材料发生屈曲、层裂和断裂破坏的基本机理很有用 [49,65]; 模型混合角增加表明存在较大的剪切载荷作用. 材料响应主要有裂纹粗糙界面相互接触产生摩擦及金属中裂纹尖端形成狭长塑性屈服区等现象. 这些现象减小了转换成界面裂纹尖端变形的位移量, 使界面裂纹产生稳定屈曲和边缘层离现象.

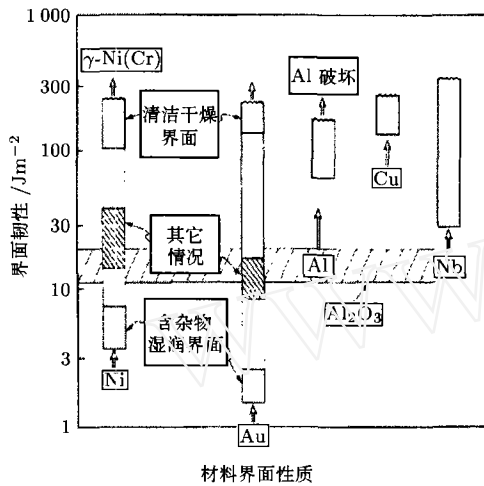


图 9 热障涂层材料界面韧性实验测试结果 [60]

直接测试热生长氧化层 / 过渡层界面断裂韧性的研究结果很少 [27,38,65]. 微压痕实验可以方便地确定塑性基底上薄膜或涂层材料的界面韧性 [45,66], 也可以通过使材料发生屈曲进行测试 [65]. 微压痕方法是利用具有特定几何形状的压针使基底材料发生塑性变形. 压痕沿表面产生平面内随其中心距离不等而变化的压应变, 并传播到薄膜中. 薄膜中由压痕和热膨胀失配产生的应变能为裂纹扩展提供能量释放率. 能量释放率随距压痕的距离增加而减小. 压痕深度增加可以引起涂层层离稳态扩展; 屈曲方法确定 I 型裂纹断裂韧性的结果为 $(5 \sim 10) \text{ Jm}^{-2}$, 其混合角为 50° . 如此低的断裂韧性是脆性 Ni/Al₂O₃ 界面的特征 (图 9) [61]. 微压痕和边缘层离方法测试陶瓷热障涂层材料断裂韧性结果表明 II 型裂纹界面断裂韧性约为 60 Jm^{-2} [38]. 此值明显高于采用屈曲方法测试的断裂韧性值, 说明界面摩擦效应在起作用, 在式 (7) 中体现为混合指数的影响.

小尺度屈曲产生层离现象可引起热生长氧化层破坏 [65], 界面韧性阻止层离发生, 热生长氧化层存

储的应变能促使破坏发生. 使界面层离的氧化层最小厚度是 [10]

$$h_{\min} = E_0 \Gamma^0 / \sigma_0^2 (1 - \nu) \quad (8)$$

材料实际破坏涉及热生长氧化层的临界厚度是

$$h_c = \xi h_{\min} \quad (9)$$

这里 $\xi > 1$. 最小厚度范围由 Γ^0 和 σ_0 2 个参数确定, 为 $70 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ [10]. 该值小于实际热生长氧化层的厚度 ($3 \sim 10$) μm . 原因是实际不可能把应变能完全转化成材料层离破坏的驱动力和存在微缺陷的影响 [51,67~69]. 事实上, 材料失配、蠕变和损伤等机制只能把部分应变能转化成裂纹扩展需要的能量释放率, 使层离扩展形成小尺度屈曲和层裂破坏 [70].

微缺陷处特别是在界面凹凸部位, 可以产生垂直界面的拉应力. 其值可以相当大以至诱导界面分离形成. 此时引起界面分离的能量释放率增加到最大值 (图 10) [71]. 界面分离过程中能量释放率降低,

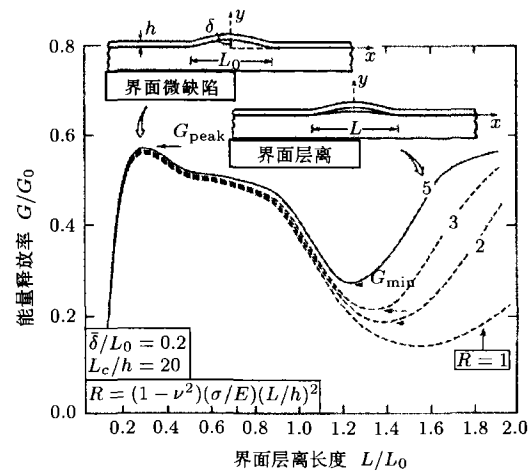


图 10 微缺陷引起界面分离的能量释放率 [71]

可以形成界面分离的稳态过程和自发止裂现象. 当界面分离部分充分大到满足材料屈曲条件时, 裂纹面张开, 能量释放率曲线上出现一个表征材料屈曲传播的临界状态. 此时微缺陷尺寸达到小尺度屈曲发生所需的临界值 L_c .

$$L_c \approx 5h_{\min} \sqrt{E/\sigma_0} \quad (10)$$

2 个临界长度尺寸 h_c 和 L_c 是决定材料是否破坏的主要参数. 材料不发生破坏的安全准则是条件 $h < h_c$ 和 $L < L_c$ 同时成立. 即认为尽管存在界面分离, 热生长氧化层也保持连续. 可是 2 个不等式之一不成立, 热生长氧化层就发生小尺度屈曲.

4 破坏机制及微缺陷效应

4.1 破坏机制

热障涂层材料复杂的自身结构, 微组织成分和服役环境等因素决定了其破坏机制的多样性. 研究表明热生长氧化层界面上存在尖晶石, 其脆性是造成材料层离破坏的原因之一^[21]; 构件局部区域受高温颗粒物冲刷和外界物体挤压作用, 合金过渡层中形成的局部烧蚀现象是导致材料破坏的另一原因^[72]; 热周期加载条件下, 热生长氧化层的应变能密度是时间函数, 形成随时间交变的裂纹驱动力. 微缺陷通过微裂纹形核、扩展和贯通等连续过程导致材料破坏^[10,27~30,50,67~69]; 裂纹扩展过程中, 陶瓷涂层以残余丝带形式保持与过渡层结合. 当足够大面积上的丝带分离后, 将引起陶瓷涂层大尺度屈曲 (large scale buckling) 或边缘分离^[70].

边缘层离与屈曲驱动层离是陶瓷涂层破坏的 2 个主要机制. 图 11 表示这 2 种机制各自对材料破坏机理影响的基本特性^[70]. 该图右上部表明陶瓷涂层有较高平面内刚度和应变韧性, 及相应的残余应力和应变能密度. 热生长氧化层存储的能量为边缘层离破坏提供了足够强的驱动力. 但是, 沿陶瓷涂层、热生长氧化层或其界面等材料脆性界面 II 型裂纹断裂韧性是起阻碍边缘层离破坏的作用; 在该图的左下部表明陶瓷涂层平面内低模量不能阻止热生长氧化层的小尺度屈曲破坏. 热障涂层材料破坏条件与热生长氧化层类似; 该图中间部分对应于实际应用中材料平面内模量, 小尺度屈曲和边缘层离破坏现象均被遏止, 整个材料系统处于安全状态. 小尺度屈曲或边缘层离破坏机制的发展意味着此安全区面积缩小, 形成围合之势表明材料性能明显劣化.

材料破坏机理很大程度取决于材料中存在的应力状态. 微缺陷尺度增加和热生长氧化层增厚过程中拉应力逐渐增强, 相应的能量释放率或应力强度因子是材料破坏机理的主控参数; 热生长氧化层经历平面内压缩变形, 冷却过程中压缩变形程度增强. 其自身伸长和平面外位移变形可以减小变形强度和相应的应变能密度, 并引起陶瓷涂层屈曲和合金过渡层黏塑性变形. 与平面法向位移对应并垂直于界面的拉应力足以产生层离破坏; 热生长氧化层中存在或形成微缺陷时, 也产生垂直于界面的拉应力. 这种应力使陶瓷涂层中邻近界面区域的微裂纹形核、扩展和相互贯通, 最终导致材料破坏; 不论陶瓷涂层材料的柔韧性如何, 其刚度总能承受热生长氧化层的小尺度屈

曲 (small scale buckling) 变形. 因此, 材料最终破坏是足够大界面面积发生分离, 其尺寸在毫米量级的条件下由大尺度屈曲引起. 事实上, 热障涂层材料使用寿命取决于形成这种界面分离机制所需的时间或周期及热生长氧化层的能量密度及微缺陷尺度等因素.

材料中拉应力控制热生长氧化层界面裂纹的扩展行为和陶瓷涂层的破坏机制^[35,42,47,72]. 热生长氧化层与过渡层的啮合现象、过渡层的蠕变效应和材料中形成的微缺陷均可产生拉应力. 其作用是使材料破坏过程中微裂纹形成、扩展并穿透热生长氧化层最终在过渡层中贯通和微裂纹在陶瓷涂层中扩展相互贯通. 由于高周期啮合现象影响, 小幅值热循环载荷条件下材料破坏机理由热生长氧化现象产生的拉应力控制; 微缺陷附近热生长氧化层变厚现象引起材料体积变化不可能全部协调地转换成刚体位移. 体积变化在陶瓷涂层中产生的切向拉应力导致材料径向断裂; 在热生长氧化过程中过渡层蠕变效应和热失配应变使陶瓷涂层中拉应力明显增大. 热生长氧化层厚度达到临界值时界面层离破坏发生; 裂纹间残余连接部分处于受压状态, 其收敛过程中没有能量释放率. 所以造成材料大尺度屈曲发生的原因是微裂纹.

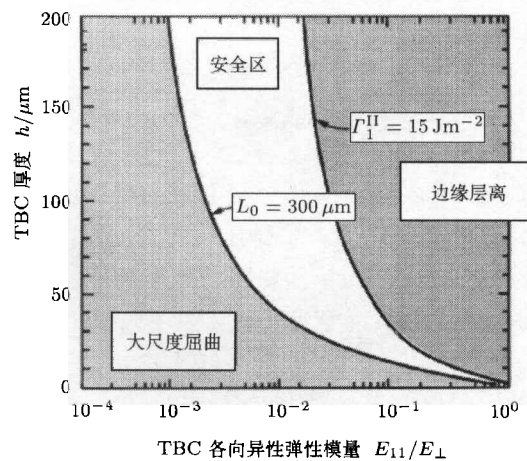


图 11 边缘层离和大尺度屈曲机制对材料破坏机理产生的影响^[70]

实验观察表明陶瓷涂层与基底分离表面的 2 种组织形貌与材料破坏机理存在着对应关系^[21,38]. 电子束物理气相沉积涂层材料的镍钴铬铝钇过渡层分离后, 基底一侧表面由镍钴铬铝钇过渡层和嵌入其中的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒构成^[38]. 陶瓷涂层一侧表面由热生长氧化层及与过渡层中断裂相形成镜面对应的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒构成. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒多面体解理断裂平面特征表明这些嵌入物是通过机械作用从热生长氧化层本体中分离出来的^[45]; 大气压等离子体喷涂工艺制备的热障涂层材料断裂机理是大部分层离区横

穿陶瓷涂层本身, 只有部分进入到热生长氧化层和过渡层的界面上 [35].

热障涂层材料系统主要有 2 个应用领域——引擎推进和发电涡轮机。引擎推进器和工作高峰期发电涡轮机载荷特点是高周期热循环, 而绝大多数发电系统是在温度各向同性和低周期循环热载荷环境下运行的。不同服役条件, 热力学过程差异较大, 材料失效表现出完全不同的破坏机理。热载荷频率对热障涂层材料性能和耐久性产生重要影响; 热载荷环境下, 镍钴铬铝钇过渡层和铂-氧化铝过渡层分别生成化学成分、微组织特征不同的热生长氧化层, 其本身蠕变、损伤和塑性变形等材料性能也不同; 大气压等离子体喷涂工艺和电子束气相沉积方法制备的涂层材料在微结构、晶相组织和热物理性能方面具有完全不同特性。所以, 热障涂层材料性能由多方面因素决定。其设计、制备和性能评价是涉及多学科、多领域的综合课题。只有对这些基本问题有充分的定性认识和定量表征, 才有可能建立一个系统评价热障涂层材料性能的有效方法。

4.2 微缺陷效应

热障涂层的失效与热生长氧化层和微缺陷特性相关。微缺陷可以产生与陶瓷涂层垂直的拉应力, 使裂纹沿材料断裂韧性最低路径扩展 [21,42]。在高温和热周期环境下微缺陷形核同时也有宏观裂纹扩展。材料破坏涉及的微缺陷效应包括微缺陷生长机制、微缺陷发展成宏观裂纹过程中能量释放规律以及尺寸效应和空间拓普特征等。

各向等热条件下, 失配应变在陶瓷涂层微缺陷处产生高幅值拉应力 [47]。周期热载荷使热生长氧化层粗糙度增大 [40], 结果导致热生长氧化层与过渡层啮合。随着界面粗糙度增加, 陶瓷涂层中拉应力也增大, 最终导致陶瓷涂层大范围界面分离和大尺度屈曲发生; 冷却过程中过渡层的剪应力超过屈服强度, 塑性变形从粗糙曲面的波谷向波峰流动, 粗糙度随之增加。此过程连续数周期后进入稳定状态 [42]; 高温环境下热生长应变的影响又反馈到此过程中。啮合现象总是在粗糙度超过某个与过渡层屈服强度和热生长应变有关的临界值时发生。

热生长氧化层厚度增长产生的微缺陷也是引起材料失效的一个原因 [73]。在低界面粗糙度的情况下这种微缺陷的影响特别明显。其形成和生长在氧离子扩散率较大的区域。其物质成分不仅有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 还有其它氧化物。混合氧化物的存在本能地降低了对氧离子扩散阻力。例如, 热生长氧化层可以从过渡层中

吸取钇元素形成钇-铝混合物, 使热生长氧化层厚度局部增大 [38,71].

5 材料性能与破坏特征参数

5.1 材料性能

为了提高材料应变韧性, 陶瓷涂层微组织设计成多孔介质结构。其热学和力学性能表现为复杂非线性特征, 需要建立合理本构模型加以描述。图 12 是大气压等离子体喷涂工艺制备涂层材料的应力 / 应变曲线, 表明了涂层材料的主要本构特征 [19]。即材料变形表现为非弹性并有滞后现象。这是多孔脆性材料和陶瓷复合材料所具有的特征 [74]。对于这类材料已经提出多种经验基础上的本构模型, 但尚未形成描述材料性能的一般理论。一个常用的本构模型是把材料切向模量 E_T 作为平面内预应力 σ_0 的函数 [75]。该模型现已发展成单一模量本构理论的统一表述形式 $E_T(\sigma_0)$, 并应用于涂层材料设计或寿命预计研究中。在材料寿命预计模型中单一模量被选为主控参数, 必然需要对其材料性能参数进行适当的修正。应用结果表明该模型尚不能合理地解释应力 / 应变曲线中出现的滞后和永久变形现象。显然采用单一模量本构理论分析陶瓷热障涂层材料性能过于简单化。因此, 有必要发展更完善涉及多模量的热力学本构理论, 在模型建立中考虑非弹性现象。

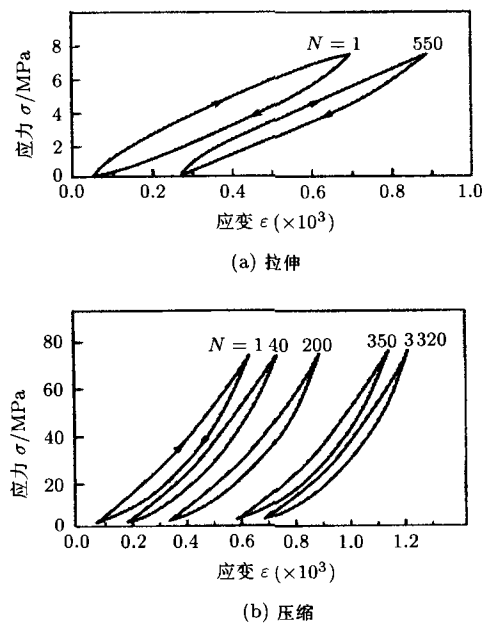


图 12 涂层材料的应力 - 应变曲线 [70]

陶瓷涂层断裂韧性表现为各向异性 [19,76~79], 受曲率半径和 I/II 型混合度影响, 是裂纹长度的函数,

并与材料制备方法有关. 对宏微观断裂情形, 也需要利用非线性理论建立表征方法. 图 13 表示与基底平行层离平面上 I 型和 II 型裂纹断裂韧性与裂纹长度的基本关系. 对于长度范围是 $a \leq 100 \mu\text{m}$ 短裂纹情形, I 型裂纹断裂韧性较低. 研究表明^[19,38] 热障涂层材料断裂韧性范围是 $(0.1 \sim 1) \text{MPam}^{1/2}$, 这是氧化锆陶瓷材料的特点. 裂纹扩展过程中断裂韧性曲线呈上升趋势. 由于裂纹面相互摩擦现象影响, II 型裂纹情形断裂韧性增加更明显; 对于 $a \geq 1 \text{mm}$ 的 II 型长裂纹情形, 断裂韧性达到 $(3 \sim 5) \text{MPam}^{1/2}$ ^[76~79]. 裂纹面摩擦现象的影响表现为界面微观特征使陶瓷涂层在裂纹扩展过程中产生法向位移, 发生弹性变形并形成裂纹扩展的应变能释放率和裂纹接触面相互摩擦的能量耗散.

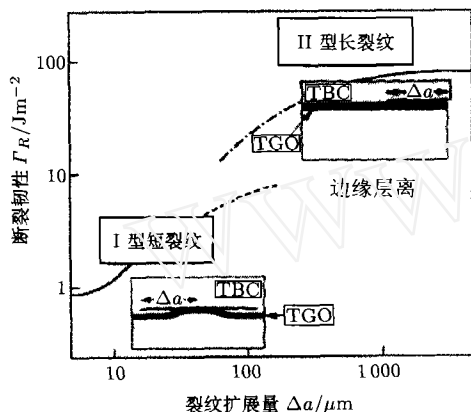


图 13 陶瓷涂层韧性 with 裂纹长度的关系^[2]

5.2 破坏特征参数

研究表明^[47] 界面层离破坏是在低界面韧性的陶瓷涂层大尺度微缺陷处优先形成. 相应的临界应力为

$$\sigma_c = \frac{E(\varepsilon_g - 1)}{2(1 - \nu)\varepsilon_g} \left(\frac{h}{R} \right) \quad (11)$$

其中 ε_g 是热生长应变, R 和 h 分别为微缺陷特征尺度和热生长氧化层厚度. 材料层离破坏机制由热生长应变、微缺陷特征尺度和热生长氧化层厚度决定. 由临界应力可以确定材料层离破坏发生时裂纹长度 a . 即

$$a/R = \frac{3\sigma_c\sqrt{R}}{2(1 + \nu)\sqrt{\pi}K_{Ic}^{tbc}} \quad (12)$$

以上结果表明界面层离破坏应在界面韧性较小微缺陷尺度较大的陶瓷涂层处发生. 裂纹长度由热生长应变和热膨胀失配应变控制. 在冷却条件下才产生使界面层离和热生长氧化层断裂的应力.

在式 (12) 中使裂纹长度等于两微缺陷间的距离

得到热生长氧化层的临界厚度为^[47]

$$h_c = \frac{2\sqrt{\pi}(1 - \nu^2)\varepsilon_g d^{3/2} K_{Ic}^{tbc}}{(\varepsilon_g - 1)RE_{tbc}} \left(\frac{h}{R} \right) \quad (13)$$

可见该临界厚度与微缺陷特征尺度 R , 微缺陷间距 d , 断裂韧性, 热生长应变及热膨胀失配应变有关. 利用式 (1) 和式 (3) 可得

$$t_f = h_c^2 / 2k_p \quad (14)$$

考虑到 k_p 是依赖于温度的函数, 断裂韧性又是影响陶瓷涂层性能的敏感因素. 结果式 (13) 和式 (14) 常作为建立材料寿命预计模型的根据.

热周期加载环境下, 热周期疲劳寿命是描述材料破坏的主要参数. 热生长应力与微缺陷产生的热失配应变共同作用使热生长氧化层沿过渡层弱晶向生长, 以啮合方式向过渡层中延伸^[42,80], 在陶瓷涂层中产生拉应力. 当微缺陷尺寸足够大时, 裂纹起裂并产生啮合位移. 利用尺度定律可以建立联系啮合位移、失配应变及材料破坏周期的联系

$$N_f \approx \frac{2\sqrt{\pi}t(1 - \nu^2)d^{3/2} K_{Ic}^{tbc}}{EL(d\Delta_R/dN)} \quad (15)$$

这里 L 是微缺陷半长度. 啮合率 $d\Delta_R/dN$ ^[42,81] 近似与热生长率成正比, 与材料微缺陷尺寸和热膨胀失配应力和过渡层屈服强度相关.

针对热障涂层材料不同特征微缺陷, 其断裂韧性的表述也不同. 对于陶瓷涂层中热生长氧化失配应变产生的半径为 a 的币形裂纹, 断裂韧性为^[47]

$$K_{tgo} = \frac{3\sigma_c\sqrt{R}}{2(1 + \nu)\sqrt{\pi}} \left(\frac{R}{a} \right)^{3/2} \quad (16)$$

对于啮合位移在热生长氧化层和陶瓷涂层界面上产生的半径为 a 的裂纹, 断裂韧性为^[42]

$$K_{rd} = \frac{E(d\Delta_R/dN)N}{2\sqrt{\pi}(1 - \nu^2)\sqrt{L}} \left(\frac{L}{a} \right)^{3/2} \quad (17)$$

这里没有考虑材料弹性模量失配的影响, 是近似分析结果.

6 总结

随着材料性能测试技术的发展, 观察层次不断细化, 范围不断扩大. 热障涂层材料系统基本破坏模式的观察结果归纳为: 热生长氧化层界面微缺陷热生长和热失配应变产生的压应力是材料破坏的主要驱动力; 对超过陶瓷涂层层离破坏界面韧性可承受的尺寸足够大的微缺陷, 材料失配现象产生裂纹扩展的应变能释放率; 裂纹贯通产生充分大的界面分

离,使其满足大尺度屈曲和界面层裂破坏;高周期热加载情形,热生长和热失配变形产生的啮合机制使微缺陷生长,促进能量释放率并加速材料破坏。

迄今关于热障涂层材料性能研究的积累已对其破坏机理有了充分认识,建立了相关破坏准则,并明确了寿命评价标准。在一些场合已初步形成包括材料成分、微结构和工作条件的标准化。这些成果业已用于各种陶瓷热障涂层材料的寿命预计模型中。主要揭示材料性能参数和微缺陷拓扑特性间的相互影响并给予尺度定律的描述。存在的问题是各种分析模型缺乏实用性及遵照分析模型如何开展改善材料性能的优化工作。这两者均要求材料性能和微缺陷特征在模型确定的单参数空间内系统地变化;对过渡层和陶瓷涂层制备工艺的技术要求是在沉积过程中能够控制表面/界面拓扑特征、微结构和微化学特性。到目前为止,学术界和应用界对这项工作的研究仍是处于起步阶段。可以肯定这项研究成果将为设计性能更优越的陶瓷热障涂层材料系统提供强有力的支持。

参 考 文 献

- Schulz U, Leyens C, Fritscher K, et al. Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings. *Aerospace Science and Technology*, 2003, 7: 73~80
- Evans A G, Mumm D R, Hutchinson J W, et al. Mechanisms Controlling the Durability of Thermal Barrier Coatings. *Progress in Materials Science*, 2001, 46: 505~555
- Miller R A. Oxidation-based model for thermal barrier coating life. *J Amer Ceram Soc*, 1984, 67: 517~521
- Maricocchi A, Bartz A, Wortman D. PVD TBC experience on GE aircraft engines. Thermal barrier coating workshop. NASA CP 3312, 1995. 79~89
- Bose S, DeMasi-Marcin J T. Thermal barrier coating experience in gas turbine engines at Pratt & Whitney. Thermal barrier coating workshop. NASA CP 3312, 1995. 63~77
- DeMasi-Marcin J T, Gupta D K. Protective coatings in the gas turbine engine. *Surf Coating Tech*, 1994, 68/69: 1~9
- Hillery R, ed. Coatings for high temperature structural materials. NRC report, National Academy Press, 1996
- Strangman T E. Thermal barrier coatings for turbine airfoils. *Thin Solid Films*, 1985, 127: 93~105
- Mumm D R, Evans A G, Spitsberg I T. Characterization of a cyclic displacement instability for a thermally grown oxide in a thermal barrier system. *Acta Mater*, 2001, 49: 2329~2340
- Wright P K, Evans A G. Mechanisms governing the performance of thermal barrier coatings. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1999, 4: 255~265
- Wright P K. Influence of cyclic strain on life of a PVD TBC. *Mat Sci Eng*, 1998, A245: 191~200
- Shum D K M, Huang Y Y. Fundamental solutions for microcracking induced by residual stress. *Engr Fract Mech*, 1990, 37: 107~117
- Eaton H E, Novak R C. Sintering studies of plasma-sprayed zirconia. *Surf Coating Tech*, 1987, 32: 227~236
- Meier S M, Nissly D M, Sheffler K D. Thermal barrier coating life prediction model development. *ASME J of Engineering for Gas Turbines and Power*, 1992, 114: 258~263
- Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. Introduction to Ceramics. New York: Wiley and Sons, 1976
- Rigney D V, Viguie R, Wortman D J, Skelly W W. Proc of the Workshop on Thermal Barrier Coatings, NASA CR-3312, NASA Lewis Research Center, 1995. 135~150
- DeMasi-Marcin J T, Sheffler K D, Bose S. Mechanisms of degradation and failure in a plasma deposited thermal barrier coating. ASME Paper 89-GT-123. New York: American Society of Mechanical Engineering. 1989
- Lee E Y, Sisson R D. The effect of bond coat oxidation on the failure of thermal barrier coatings thermal spray industrial applications. In: Berndt C C, Sampath S, eds. Proc of the 7th National Thermal Spray Conference, Boston, Mass, Materials Park, 1994-06-20-24. Ohio: ASM International, 1994. 55~59
- Fauchais P, Vardelle A. Heat, mass and momentum transfer in coating formation by plasma spraying. *Int J Therm Sci*, 2000, 39: 852~870
- Busso E P, Lin J, Sakurai S, Nakayama M. A mechanistic study of oxidation-induced degradation in a plasma-sprayed thermal barrier coating system, Part I: model formulation. *Acta Mater*, 2001, 49: 1515~1528
- Busso E P, Lin J, Sakurai S, Nakayama M. A mechanistic study of oxidation-induced degradation in a plasma-sprayed thermal barrier coating system, Part II: life prediction model. *Acta Mater*, 2001, 49: 1529~1536
- Quadackers W J, Tyagi A K, Cleemens D, et al. The significance of bond coat oxidation for the life of TBC coatings. In: Hampikian J M, Dahotre N B, eds. Elevated Temperature Coatings: Science and Technology III, Warrendale (PA): TMS Society, 1999. 119~130
- Balmain J, Loudjani M K, Huntz A M. Microstructure and diffusional aspects of the growth of Alumina. *Materials Science and Engineering*, 1997, A224: 87~100
- Lipkin D M, Clarke D R. Measurement of the stress in oxide scales formed by oxidation of aluminum-containing alloys. *Oxid Metals*, 1996, 45: 267~280
- Tolpygo V K, Clarke D R. Competition between stress generation and relaxation during oxidation of a Fe-Cr-Al-Y alloy. *Oxid Metals*, 1998, 49: 187~211
- Clyne T W. Residual stresses in thick and thin surface coatings. In: Withers P J, ed. Encyclopaedia of Materials: Science and Technology, §4.1-Elasticity and Residual Stresses, Elsevier, 2001
- Sergo V, Clarke D R. Observation of subcritical spall propagation of a thermal barrier coating. *J Amer Ceram Soc*, 1998, 81: 3237~3242
- Tolpygo V K, Clarke D R. Wrinkling of α -alumina films grown by thermal oxidation-I. quantitative studies on single crystals of Fe-Cr-Al alloy. *Acta Mater*, 1998, 46: 5153~5166
- Christensen R J, Tolpygo V K, Clarke D R. The influence of the reactive element yttrium on the stress in Alumina scales formed by oxidation. *Acta Mater*, 1997, 45: 1761~1766

- 30 Sarioglu C, Blachere J R, Pettit F S, Meier G H. Room temperature and in-situ high temperature strain (or stress) measurements by XRD techniques. In: Newcomb S B, Little J A, eds. *The Microscopy of Oxidation 3*. London: The Institute of Materials, 1997. 41~45
- 31 Smeggil J G. Some comments on the role of yttrium in protective oxide scale adherence. *Mater Sci Engr*, 1987, 87: 261~265
- 32 Smialek J L, Jayne D T, Schaeffer J C, Murphy W H. Effects of hydrogen annealing, sulfur segregation and diffusion on the cyclic oxidation resistance of superalloys: a review. *Thin Solid Films*, 1994, 253: 285~292
- 33 Meier G H, Pettit F S. Interaction of steam/air mixtures with turbine airfoil alloys and coatings. Report on AFOSR Contract F49620-981-0221. University of Pittsburgh, 1999-09-01
- 34 Haynes J A, Zhang Y, Lee W Y, et al. Elevated temperature coatings: science and technology. In: Hampiklan J M, Dahotre N B, eds. Warrendale (PA): TMS, 1999. 185
- 35 Rabiei A, Evans A G. Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings. *Acta Mater*, 2000, 48: 3963~3976
- 36 Mennicke C, Mumm D R, Clarke D R. Transient phase evolution during oxidation of a two-phase NiCoCrAlY bond coat. *Zeitschrift fur Metallkunde*, 1999, 90: 1079~1085
- 37 Graham M J, Eldridge J I, Mitchell D F, Hussey R J. Anion transport in growing Cr_2O_3 and Al_2O_3 scales. *Mater Sci For*, 1989, 43: 207~242
- 38 Mumm D R, Evans A G. On the role of imperfections in the failure of a thermal barrier coating made by electron beam deposition. *Acta Mater*, 2000, 48: 1815~1827
- 39 Busso E P, Lin J, Sakurai S, Nakayama M. A mechanistic study of oxidation-induced degradation in a plasma-sprayed thermal barrier coating system. Part I: model formulation. *Acta Mater*, 2001, 49: 1515~1528
- 40 Rhines F N, Wolf J S. The role of oxide microstructure and growth in the high-temperature scaling of nickel. *Met Trans*, 1970, 1: 1701~1710
- 41 Dundurs J. Edge-bonded dissimilar orthogonal elastic wedges under normal and shear loading. *Transaction of the ASME, Journal of Applied Mechanics*, 1969, 9: 650~652
- 42 He M Y, Evans A G, Hutchinson J W. The ratcheting of compressed thermally grown thin films on ductile substrates. *Acta Mater*, 2000, 48: 2593~2601
- 43 Cannon R M, Rhodes W H, Heuer A H. Plastic deformation of fine-grained alumina (Al_2O_3): I, interface-controlled diffusional creep. *J Am Ceram Soc*, 1980, 63: 48~53
- 44 马维, 潘文霞, 吴承康. 热喷涂涂层中残余应力分析和检测研究进展. *力学进展*, 2002, 32: 41~56
- 45 Cho J, Harmer M P, Chan H M, Rickman J M, Thompson A M. Effect of Yttrium and Lanthanum on the tensile creep behavior of Aluminum oxide. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80: 1013~1017
- 46 Fang J, Thompson A M, Harmer M P, Chan H M. Effect of Y and La on the sintering behavior of ultra-high purity Al_2O_3 . *J Am Ceram Soc*, 1997, 80: 2005~2012
- 47 Evans A G, Hutchinson J W, He M Y. Mechanics-based scaling laws for the durability of thermal barrier coatings. *Materials Science*, 2001, 46: 249~271
- 48 Noyan I C, Cohen J B. Residual Stress - Measurement by Diffraction and Interpretation. NY: Springer-Verlag, 1989
- 49 Hutchinson J W, Suo Z. Mixed mode cracking in layered materials. *Adv Appl Mech*, 1992, 29: 62~191
- 50 He M Y, Evans A G, Hutchinson J W. Effects of morphology on the decohesion of compressed thin films. *Mat Sci Eng*, 1998, A245: 168~181
- 51 Suresh S. Fatigue of Materials. 2nd ed. Cambridge University Press, 1998
- 52 Ckarke D R, Sergio V, He M Y. Elevated temperature coatings: science and technology. In: Hampiklan J M, Dahotre N B, eds. Warrendale (PA): TMS, 1999, 67
- 53 Wright J K, Williamson R L, Hou P Y, et al. Finite element modeling of the effect of interface anomalies on thermal stresses in Alumina scales. In: Hou P Y, McNallan M J, Oltra R, et al, eds. Proc of the Sympo on High Temperature Corrosion and Materials Chemistry, 1998-12. NJ, Pennington: Electrochemical Society Inc, 1998, 98/99: 53
- 54 Evans A G, Cannon R M. Stresses in oxide films and relationship with cracking and spalling. *Mater Sci Forum*, 1989, 43: 243~368.
- 55 Hindam H, Whittle D P. Microstructure, adhesion and growth kinetics of protective scales on metals and alloys. *Oxid Met*, 1982, 18: 245~258
- 56 Brumm M W, Grabke H J. The oxidation behaviour of NiAl-I, phase transformation in the alumina scale during oxidation of NiAl and NiAl-Cr alloys. *Corros Sci*, 1992, 33: 1677~1690
- 57 Stott F H, Atkinson A. The modeling of growth stresses during high temperature oxidation. *Mater High Temp*, 1994, 12: 195
- 58 Huntz A M, Schutze M. Stresses generated during oxidation sequences and high temperature fracture. *Mater High Temp*, 1994, 12: 151~161
- 59 Forst H J, Ashby M F. Deformation Mechanisms Maps. New York: Pergamon Press, 1982
- 60 Evans A G, Hutchinson J W, Wei Y. Interface adhesion: effects of plasticity and segregation. *Acta Mater*, 1999, 47: 4093~4113
- 61 Gaudette F A, Suresh S, Evans A G. Effects of sulfur on the fatigue and fracture resistance of interfaces between γ -Ni(Cr) and α - Al_2O_3 . *Met Mater Trans*, 2000, 31A: 1977~1983
- 62 Gaudette F A, Suresh S, Evans A G, et al. The influence of chromium addition on the toughness of γ -Ni/ α - Al_2O_3 interfaces. *Acta Mater*, 1997, 45: 3503~3513
- 63 Lipkin D, Clarke D R, Evans A G. Effect of interfacial carbon on adhesion and toughness of gold-sapphire interfaces. *Acta Mater*, 1998, 46: 4835~4850
- 64 Janakiraman R, Meier G H, Pettit F S. The effects of water vapor on the oxidation of alloys that develops alumina scales for protection. *Met Mater Trans*, 1999, 30A: 2905
- 65 Wang J S, Evans A G. Effects of strain cycling on buckling, cracking and spalling of a thermally grown alumina on a nickel-based bond coat. *Acta Mater*, 1999, 47: 699~710
- 66 Wang J S, Sugimura Y, Evans A G, Tredway W K. The mechanical performance of DLC films on steel substrates. *Thin Solid Films*, 1998, 325: 163~174

- 67 Gong X Y, Clarke D R. On the measurement of strains in coatings formed on a wrinkled elastic substrate. *Oxidation of Metals*, 1998, 50(3/4): 355~376
- 68 Gell M, Vaidyanathan K, Barber B, et al. Mechanism of spallation in platinum alumina electron beam physical vapor-deposited thermal barrier coating. *Met Mater Trans*, 1999, 30 A: 427~435
- 69 Evans A G, He M Y, Hutchinson J W. Micromechanics model for the detachment of residually compressed brittle films and coatings. *Acta Mater*, 1999, 47: 1513~1522
- 70 Choi S R, Hutchinson J W, Evans A G. Delamination of multiplayer thermal barrier coatings. *Mechanics Materials*, 1999, 31: 431~447
- 71 Hutchinson J W, He M Y, Evans A G. The influence of imperfection on the nucleation and propagation of buckling driven delaminations. *J Mech Phys Solids*, 2000, 48: 709~734
- 72 He M Y, Hutchinson J W, Evans A G. Simulation of stresses and delamination in a plasma-sprayed thermal barrier system upon thermal cycling. *Material Science and Engineering*, 2003, A345: 172~178
- 73 Hsueh C H, Fuller E R Jr. Residual stresses in thermal barrier coatings: effects of interface asperity curvature/height and oxide thickness. *Mat Sci and Engr*, 2000, A283: 46~55
- 74 Levi C G, Yang J Y, Dalgleish B J, Zok F W, Evans A G. Processing and performance of an all-oxide ceramic composite. *J Am Ceram Soc*, 1998, 81: 2077~2086
- 75 Johnson C A, Ruu D J A, Bruce R, Wortman D. Relationships between residual stress, microstructure and mechanical properties of electron beam-physical vapor deposition thermal barrier coatings. *Surf Coatings Tech*, 1998, 108/109: 80~85
- 76 Clyne T W, Gill S C. Residual stresses in thermal spray coatings and their effect on interfacial adhesion: a review of recent work. *J Thermal Spray Tech*, 1996, 5: 401~418
- 77 Bartlett A H, DeMaschio R. Failure mechanisms of a zirconia-8wt% Ytria thermal barrier coating. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78: 1018~1024
- 78 Tusi Y C, Cline T W. Adhesion of thermal barrier coating systems and incorporation of an oxidation barrier layer. In: Cincinatti, Berndt C C, eds. *Proceeding of the 9th Nat Thermal Spray Conf, ASM. Thermal Spray: practical solutions for engineering problems*, 1996. 275~284
- 79 McPherson R. The relationship between the mechanism of formation, microstructure and properties of plasma sprayed coatings. *Thin Solid Films*, 1981, 83: 297~310
- 80 Schaeffer J, Kim G M, Meier G H, Pettit F S. The role of active elements in the oxidation behavior of high temperature metals and alloys. Elsevier, 1989. 231

PROGRESS IN RESEARCH ON THE MATERIAL PROPERTIES AND FAILURE MECHANISMS OF THERMAL BARRIER COATINGS*

MA Wei PAN Wenxia WU Chenkang

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

Abstract The failure of thermal barrier coatings is controlled by a sequence of events of micro-crack nucleation, propagation and coalescence, which accumulate prior to the final failure by large scale bucking and spalling. With special manufacturing approaches and operating environments, several specific mechanisms are involved, which have been well studied in the research in the last half century. This paper reviews the understandings and recent progress related to this field. It includes that thermally grown oxidation and its thermodynamic description, the relationships between grown stresses and material failure mechanisms, the relationship between the interface cracking, governing material properties and microstructure morphological features, the energy release rate in the micro-crack evolution for buckling and spalling of TBCs. The material fracture criteria, and the prediction models of coating life and the systematic approaches to evaluate TBC performance.

Keywords thermal barrier coatings, thermally grown oxide, buckling, spalling, performance life, morphology, energy release rate

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China (10275085).