

文章编号: 1674-8190(2023)05-109-11

双层氧化物生长下热障涂层的界面失效与应力演化

杜浩, 柴怡君, 杨雄伟

(西安交通大学 航天航空学院, 西安 710089)

摘要: 在长时高温服役环境下, 热障涂层(TBCs)会在内部的陶瓷层(TC)和粘结层(BC)之间生成由 Al_2O_3 层和混合性氧化物层(MO)组成的双层热生长氧化物(TGO)。其中, 后期生成的MO由于其疏松多孔、脆性大等特点, 极易造成涂层内微裂纹的形成和扩展, 导致涂层的过早剥落。因此, 依据双层TGO生长的扩散-氧化模型, 在考虑材料非线性变形行为的基础上, 运用生死单元法模拟TBCs内双层TGO异向生长下涂层界面的失效与应力演化过程。结果表明: MO的生长会大幅提升涂层界面的拉伸应力水平, 易导致MO/TC界面在高温阶段波峰区域和冷却阶段斜坡中心区域发生破坏及失效; MO/TC界面的失效会引起BC层波峰处更高的拉伸应力, 促进冷却阶段 Al_2O_3 /BC界面从波峰向波谷的破坏; MO/TC界面失效后, $h_{\text{Al}_2\text{O}_3}/h_{\text{MO}}$ 的增加会加速 Al_2O_3 /BC界面的破坏。

关键词: 热障涂层; 双层热生长氧化物; 界面失效; 异向生长

中图分类号: V261.93+3

文献标识码: A

DOI: 10.16615/j.cnki.1674-8190.2023.05.14

Interface failure and stress evolution of thermal barrier coatings under double-layer oxide growth

DU Hao, CHAI Yijun, YANG Xiongwei

(School of Aerospace Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710089, China)

Abstract: In the high temperature service environment for a long time, thermal barrier coatings (TBCs) generate a double layer of thermally grown oxide (TGO) consisting of an Al_2O_3 layer and a mixed oxide layer (MO) between the internal top coat layer (TC) and the bond coat layer (BC). Among them, the late generated MO is highly susceptible to the formation and expansion of microcracks within the coating due to its looseness and porosity and brittleness, which leads to premature spalling of the coating. Therefore, in this paper, based on the diffusion-oxidation model of double-layer TGO growth, the failure and stress evolution process of the coating interface under the anisotropic growth of double-layer TGO within TBCs is investigated by using the birth-death element method, considering the nonlinear deformation behavior of the material. The results show that the growth of MO will significantly increase the level of tensile stress at the coating interface, which will easily lead to damage and failure of the MO/TC interface in the peak area at the high temperature stage and in the center of the slope at the cooling stage, failure of the MO/TC interface causes higher tensile stresses at the peak of the BC layer and promotes the destruction of the Al_2O_3 /BC interface from the peak to the valley during the cooling stage; after the failure of the MO/TC interface, the increase of $h_{\text{Al}_2\text{O}_3}/h_{\text{MO}}$ accelerates the damage of the Al_2O_3 /BC interface.

Key words: thermal barrier coatings; double-layer thermally grown oxide; interface failure; anisotropic growth

收稿日期: 2023-05-17; **修回日期:** 2023-09-24

基金项目: 中国博士后科学基金特别资助项目(2020TQ0241); 中央高校基本科研业务费(xjh012020003)
陕西省自然科学基金基础研究计划(2021JQ-006)

通信作者: 柴怡君, chaiyj@xjtu.edu.cn

引用格式: 杜浩, 柴怡君, 杨雄伟. 双层氧化物生长下热障涂层的界面失效与应力演化[J]. 航空工程进展, 2023, 14(5): 109-119.

DU Hao, CHAI Yijun, YANG Xiongwei. Interface failure and stress evolution of thermal barrier coatings under double-layer oxide growth[J]. Advances in Aeronautical Science and Engineering, 2023, 14(5): 109-119. (in Chinese)

0 引言

热障涂层系统 (Thermal Barrier Coating System, 简称 TBCs) 作为先进航空发动机叶片的核心技术之一具有良好的耐高温性、抗氧化性和耐腐蚀性。目前常用的 TBCs 结构主要由外层的陶瓷层 (Top Coat, 简称 TC) 和内层的粘结层 (Bond Coat, 简称 BC) 构成。在高温服役环境下, 空气中的 O_2 会透过 TC 中的孔隙或裂缝进入到 TBCs 内部, 并与 TBCs 中的 BC 发生氧化反应, 在 TC 层和 BC 层之间生成热生长氧化物 (Thermally Grown Oxide, 简称 TGO)。长期氧化生成的 TGO 呈现双层形态, 包括第一阶段生成的 Al_2O_3 层和第二阶段生成的含 NiO、 Cr_2O_3 等多种物质的混合性氧化物 (Mixed Oxides, 简称 MO)^[1-2]。

涂层的破坏和失效与双层 TGO 的生长有着密不可分的联系。A. Rabiee 等^[3]通过实验观察到, 随着 TGO 厚度的增加, TBCs 界面上的缺陷周围会形成微裂纹, 并沿着界面传播。根据这一实验现象, H. E. Evans^[4]建立了涂层使用寿命预测的理论模型并进行了验证; M. Bialas^[5]利用内聚力单元来模拟 TGO-BC 界面失效的过程, 对 APS 制备的 TBCs 中的裂纹失效发展进行了仿真计算, 也得到了和 H. E. Evans 等人在实验中观察到的类似结论。

随后, Wei Zhiyuan 等^[6]开发了一种新的耦合裂纹扩展和 TGO 生长的数值模型, 研究了包括连续裂纹扩展、合并和剥落在内的整体动态破坏过程, 并进一步研究了动态生长的 TGO 对周围水平和垂直裂纹对整体裂纹扩展的影响, 总结了涂层在氧化环境下周围水平裂纹和垂直裂纹对整体裂纹演化和涂层破坏的影响^[7-8]。

同时, 双层 TGO 中的不同组成成分, 例如 $\alpha-Al_2O_3$ 、 Cr_2O_3 、NiO 和 (Ni, Co) $(Cr, Al)_2O_4$, 对 TBCs 的破坏机制也有不同的影响。TC/BC 界面形成的 $\alpha-Al_2O_3$ 对 BC 的进一步氧化有一定的保护作用, 具有均匀致密的组织和较低的生长速率, 有利于提高 TBCs 的耐久性能^[9]。而 MO (Cr_2O_3 、NiO 和 (Ni, Co) $(Cr, Al)_2O_4$ 的统称) 多孔易碎、生长速率高且与陶瓷涂层的附着力较差, 因此被认为对 TC/BC 界面的完整性有很大的危害^[10-11]。为了探究 MO 的生长对 TC/BC 界面的破坏机制, Xu Rong 等^[12]采用 ABAUQS 代码中结合“Debond”方法和用户子程序 UEXPAN 的有限元模型, 研究了 MO 间距及其增长速率如何影响界面分层的发生

和扩展过程, 证明了 MO 生长对界面的不利影响。此外 MO 对热失配应力的影响也不容忽视。基于此, 范学领等^[13]和于庆民等^[14]分别对热失配应力下界面和表面裂纹的扩展进行了数值模拟, 得到了涂层断裂行为的一般性规律。

综上所述, 双层 TGO 中后期生成的非保护性 MO 是导致热障涂层失效的重要因素之一。而目前 TGO 对 TBCs 失效的研究大多集中在前期生成的单层 TGO 生长上, 同时鲜有建立考虑后期生长效应的双层 TGO 生长模型来研究涂层服役过程总的失效。基于此, 本文在双层 TGO 扩散—氧化生长的模型基础上, 利用生死单元法的思想研究双层 TGO 生长对 TBCs 界面失效的影响。

1 双层 TGO 生长及界面失效模型

1.1 双层 TGO 扩散—氧化控制方程

本文基于双层 TGO 生长的扩散—氧化模型^[11], 以时间作为分离氧化判据, 模拟 TBCs 内双层 TGO 的异向生长过程。由于实际服役环境下涂层内部会发生多种复杂的化学反应, 相关氧化机理也尚不十分明确, 因此在模型将在氧化理论方面采取如下假设^[15]:

- 1) 氧化初期只生成 Al_2O_3 , 后期只生成 MO;
- 2) Al_2O_3 只在 BC/TGO 之间生成, 并且向内生长;
- 3) MO 只在 TC/TGO 之间生成, 并且向外生长;
- 4) 在生成 Al_2O_3 的阶段, 只考虑 O^{2-} 由 TC 层向 BC 层表面的扩散, 不考虑 Al^{3+} 的扩散;
- 5) 在生成 MO 的阶段, 只考虑 Cr^{3+} 由 BC 层向 TC 层表面的扩散, 不考虑 O^{2-} 的扩散。

氧化过程中, TGO 的生长被认为是逐步进行的, 氧化层与被氧化层之间存在氧化过度区域 (Oxidation Transition Layer, 简称 OTL)。定义 Al_2O_3 、BC、TC 和 MO 的无量纲体积分数分别为 $\xi_{Al_2O_3}$ 、 ξ_{BC} 、 ξ_{TC} 和 ξ_{MO} , MO 生长的临界时间为 t_0 。MO 的组成成分及氧化过程较为复杂, 作为初步研究, 本文仅选择在氧化第二阶段最先生成的 Cr_2O_3 来代表 MO 进行模拟计算^[8], 则双层 TGO 的扩散—氧化控制方程可以表示为

$$\begin{cases} \dot{c}_O = D_O \operatorname{div}(\nabla c_O) - \kappa_O \dot{\xi}_{Al_2O_3} & (t < t_0) \\ \dot{c}_{Cr} = D_{Cr} \operatorname{div}(\nabla c_{Cr}) - \kappa_{Cr} \dot{\xi}_{MO} & (t \geq t_0) \end{cases} \quad (1)$$

式中: \dot{c}_O 、 \dot{c}_{Cr} 分别为 O^{2-} 和 Cr^{3+} 的浓度变化; D_O 和

D_{Cr} 分别为 O^{2-} 和 Cr^{3+} 在相应材料中的扩散系数; κ_0 和 κ_{Cr} 分别为生成单位体积TGO所需要消耗的 O^{2-} 和 Cr^{3+} 摩尔数; $\dot{\xi}_{Al_2O_3} = \gamma_O(1 - \xi_{Al_2O_3})c_O$; $\dot{\xi}_{MO} = \gamma_{Cr}(1 - \xi_{MO})c_{Cr}$; γ_O 和 γ_{Cr} 氧化过程中的氧化相关的待定常数。

1.2 考虑材料非线性的本构方程

考虑BC/MO/ Al_2O_3 为蠕变、塑性材料;TC为各向同性弹性材料。其中,氧化过度层利用Voigt本构模型假设进行构建,氧化第一阶段的本构方程表示为

$$\sigma_{Al_2O_3} = D_{Al_2O_3}^e : (\epsilon_{Al_2O_3} - \epsilon_{Al_2O_3}^{th} - \epsilon_{Al_2O_3}^g - \epsilon_{Al_2O_3}^p - \epsilon_{Al_2O_3}^c) \quad (2)$$

$$\sigma_{BC} = D_{BC}^e : (\epsilon_{BC} - \epsilon_{BC}^{th} - \epsilon_{BC}^p - \epsilon_{BC}^c) \quad (3)$$

$$\sigma = \xi_{Al_2O_3} D_{Al_2O_3}^e : (\epsilon_{Al_2O_3} - \epsilon_{Al_2O_3}^{th} - \epsilon_{Al_2O_3}^g - \epsilon_{Al_2O_3}^p - \epsilon_{Al_2O_3}^c) + (1 - \xi_{Al_2O_3}) D_{BC}^e : (\epsilon_{BC} - \epsilon_{BC}^{th} - \epsilon_{BC}^p - \epsilon_{BC}^c) \quad (4)$$

式中: $\epsilon_{Al_2O_3}^p$ 、 ϵ_{BC}^p 分别为 Al_2O_3 、BC的塑性应变,可以根据Von-Mises理想弹塑性理论求得; $\epsilon_{Al_2O_3}^{th}$ 、 ϵ_{BC}^{th} 分别为 Al_2O_3 、BC的热膨胀应变; $D_{Al_2O_3}^e$ 、 D_{BC}^e 分别为 Al_2O_3 、BC的弹性刚度阵; $\epsilon_{Al_2O_3}^g$ 为氧化初期引起的永久性体积膨胀,可由Pilling-bedworth ratio^[16]计算得到; $\epsilon_{Al_2O_3}^c$ 、 ϵ_{BC}^c 分别为 Al_2O_3 和BC的蠕变应变,可由Norton蠕变准则求解。

同理,氧化第二阶段MO生成的本构方程可表示为

$$\sigma_{MO} = D_{MO}^e : (\epsilon_{MO} - \epsilon_{MO}^{th} - \epsilon_{MO}^g - \epsilon_{MO}^p - \epsilon_{MO}^c) \quad (5)$$

$$\sigma_{TC} = D_{TC}^e : (\epsilon_{TC} - \epsilon_{TC}^{th}) \quad (6)$$

$$\sigma = \xi_{MO} D_{MO}^e : (\epsilon_{MO} - \epsilon_{MO}^{th} - \epsilon_{MO}^g - \epsilon_{MO}^p - \epsilon_{MO}^c) + (1 - \xi_{MO}) D_{TC}^e : (\epsilon_{TC} - \epsilon_{TC}^{th}) \quad (7)$$

式中: ϵ_{MO}^p 为MO的塑性应变,可以根据Von-Mises理想弹塑性理论求得; ϵ_{MO}^{th} 、 ϵ_{TC}^{th} 分别为MO、TC的热膨胀应变; D_{MO}^e 、 D_{TC}^e 分别为MO、TC的弹性刚度阵; ϵ_{MO}^g 为氧化后期引起的永久性体积膨胀,可由Pilling-bedworth ratio计算得到; ϵ_{MO}^c 为MO的蠕变应变,也由Norton蠕变准则求解。数值计算是基于商软ABAQUS开发的自定义子程序(User-defined Element,简称UEL)来求解扩散—氧化

反应方程和力平衡方程。

1.3 基于生死单元的界面失效判断

生死单元法通过对单元刚度阵进行合理缩放实现单元的状态控制,优化计算资源并得到较广泛的应用。本文利用基于生死单元思想的破坏失效模型来模拟界面破坏域的扩展依赖于选定的判定准则、模型的网格划分和“死”单元的失效属性。垂直于界面方向的法向应力 σ_{22} 已经被证实可以很好地预测界面处的破坏路径,并最终预测TBCs的分层,已被广泛应用于涂层内部失效的判断^[17]。但对于界面波动较大或极端垂直界面的预测还存在一定的局限性。为了克服由单一向应力判断引起的预测误差,本研究中界面单元的破坏采用最大主应力准则来进行判断,如式(8)所示,这种判断方式的可靠性也已被证实^[18]。

$$f = \left\{ \frac{\langle \sigma_{max} \rangle}{\sigma_{max}^c} \right\} \quad (8)$$

式中: σ_{max}^c 为临界最大主应力值;尖括号意味着纯压应力状态不会出现破坏,假设 f 达到1.0时单元出现破坏; σ_{max} 为最大主应力。

$$\sigma_{max} = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2} + \sqrt{\left(\frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{2} \right)^2 + \sigma_{12}^2} \quad (9)$$

式中: σ_{11} 、 σ_{22} 、 σ_{12} 分别为 x_1 、 x_2 方向的主应力和剪切应力。

在本文中,赋予氧化过渡层(OTL)单元“生”与“死”两种状态,引入破坏因子 D_0 来判断单元的“生死”状态,通过依次“杀死”达到判定准则的单元来实现界面破坏域的逐步扩展,同时利用UMAT子程序进行“死”单元的可视化处理,如图1所示。

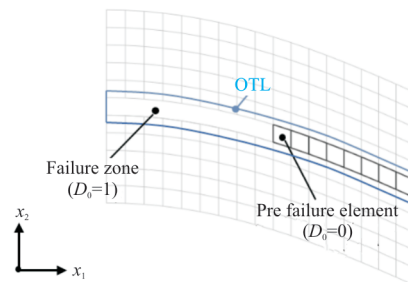


图1 有限元模型中界面单元破坏过程
Fig. 1 Failure process of interface element in finite element model

2 有限元模型及参数

2.1 几何模型与载荷

为了更加精确地模拟热障涂层的实际界面形态,采用标准正弦曲线界面的 TBCs 模型进行计算研究,具体的模型和边界条件如图 2 所示。

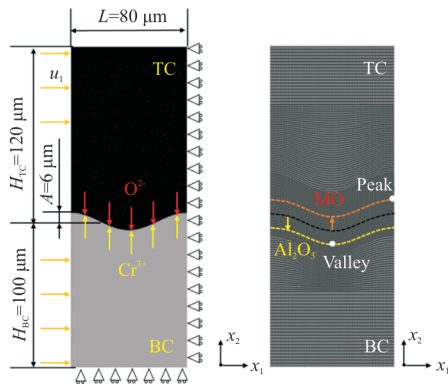


图 2 双层 TGO 异向生长模型示意图
Fig. 2 Schematic illustration of the double-layer TGO heterotopic growth model

有限元模型一共由 14 960 个四节点的等参四边形单元组成,对 TGO 生长及界面失效计算区域的网格进行了加密处理。同时为提高计算过程的收敛性,在网格划分时尽量保证网格的规整性。

假设 TBCs 无初始应力,上边界为自由边界,右边界为对称性边界条件;由于基底厚度远远大于 TBCs 厚度,TBCs 对基底的热变形影响可忽略。在冷却阶段,考虑到基底的收缩变形对 TBCs 的影响,在 TBCs 左边界和下边界施加沿 x_1 方向的均匀位移 u_1 ,其数值由基底尺寸、温度和热膨胀系数决定。

环境温度载荷如图 3 所示,前 400 h 为 1 100 °C 下的高温氧化阶段,后 120 s 为降温至 20 °C 的冷却阶段。

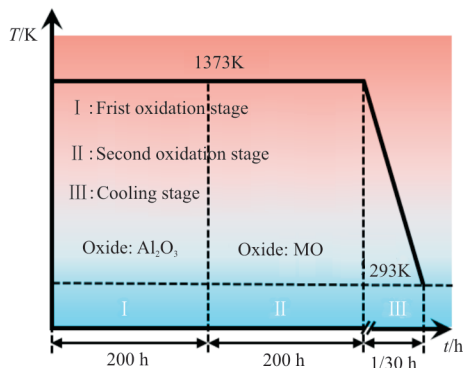


图 3 环境温度载荷
Fig. 3 Temperature load curve

2.2 材料参数

本文计算中涉及的扩散和氧化参数如表 1 所示。

表 1 扩散及氧化参数^[19-22]
Table 1 Diffusion and oxidation parameters^[19-22]

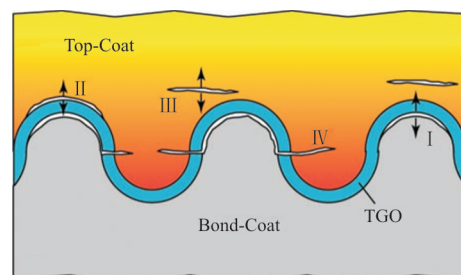
参数	符号	取值
O^{2-} 在 BC 中的参考扩散系数 ^[19]	$D_{0,BC}^O / (m^2 \cdot s^{-1})$	7.5×10^{-9}
O^{2-} 在 BC 中的扩散活化能 ^[19]	$Q_{BC}^O / (kJ \cdot mol^{-1})$	100
Cr^{3+} 在 TC 中的参考扩散系数 ^[20]	$D_{0,TC}^{Cr} / (m^2 \cdot s^{-1})$	2.14×10^{-5}
Cr^{3+} 在 TC 中的扩散活化能 ^[20]	$Q_{TC}^{Cr} / (kJ \cdot mol^{-1})$	275
TBCs 中 O^{2-} 浓度 ^[21]	$C_{Max}^O / (mol \cdot m^{-3})$	1.5
TBCs 中 Cr^{3+} 浓度 ^[22]	$C_{Max}^{Cr} / (mol \cdot m^{-3})$	1.024×10^3
单位体积 Al_2O_3 生成所需要的 O^{2-}	$\kappa_O / (mol \cdot m^{-3})$	1.18×10^5
单位体积 Cr_2O_3 生成所需要的 Cr^{3+}	$\kappa_{Cr} / (mol \cdot m^{-3})$	0.69×10^5
参考热力学温度	T_{ref} / K	1 373

设定 MO/TC 界面的临界最大主应力为 50 MPa^[23], Al_2O_3 /BC 界面的临界最大主应力为 270 MPa^[23]。

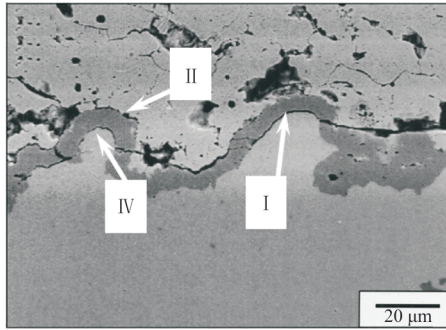
3 计算结果及分析

3.1 界面单元破坏及扩展

APS 制备的 TBCs 中常见的失效模式分为四种,如图 4 所示,其中界面的破坏域主要处于 TGO/TC 界面和 TGO/BC 界面波峰处。氧化物厚度的增长、后期 MO 的生成、界面的起伏、冷却阶段温度变化导致的热失配效应都是引起界面破坏失效的重要因素^[3,24]。



(a) APS 制备的 TBCs 失效示意图^[24]

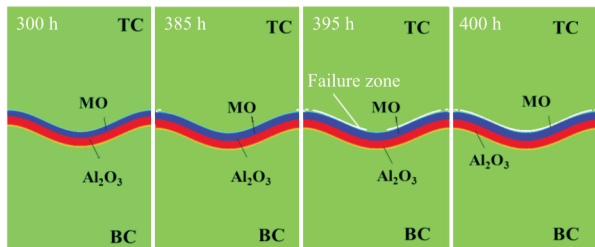


(b) TGO 为 5.5 μm 时界面失效情况^[3]

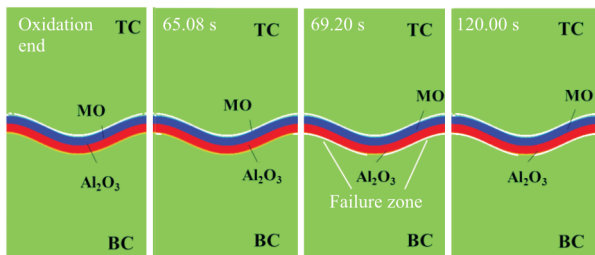
图 4 常见的几种失效机制

Fig. 4 Common failure mechanisms

计算得到的不同阶段 MO/TC 界面和 Al₂O₃/BC 界面单元破坏结果如图 5 所示,可以看出:氧化阶段中,MO 增厚加剧了界面的起伏程度和平面外应力,导致 MO/TC 界面附近的波峰处开始破坏,且破坏域在短时间内从波峰扩展到波谷处,导致 MO/TC 界面整体脱粘失效,失效模式符合图 4 中的 II 类失效;冷却阶段中,Al₂O₃/BC 界面的失效主要由 MO、Al₂O₃、BC 层材料之间的热膨胀系数差异支配,同时氧化阶段由 MO 造成的界面偏移也会造成应力的剧增,最终导致 Al₂O₃/BC 界面波峰处首先开始破坏,破坏域沿界面向波谷处快速扩展,失效模式符合图 4 中的 I 类失效。



(a) 氧化阶段



(b) 冷却阶段

图 5 MO/TC 界面和 Al₂O₃/BC 界面的破坏情况

Fig. 5 Failure of MO/TC interface and Al₂O₃/BC interface

由于模型的对称性,为了更好地探究失效域的形成及生长,本节输出半周期的 MO/TC 界面和 Al₂O₃/BC 界面破坏域长度随时间的演化情况,如图 6 所示。在氧化阶段,MO/TC 界面的破坏主要由 MO 的生长主导,MO 的厚度和生长速率都是其影响因素。定义破坏率为破坏域长度和波长之比,观察到,MO/TC 界面集中破坏域出现在 MO 生长后的 190 h 左右。而后的 5 h 内,界面的失效率从 7.88% 迅速增长到 84.28%,且在 10 h 内破坏域快速扩展并占据整个界面的 97.37%。因此可以认定 MO/TC 界面在氧化 395 h 时完全失效,此时 TGO 的厚度为 10 μm。

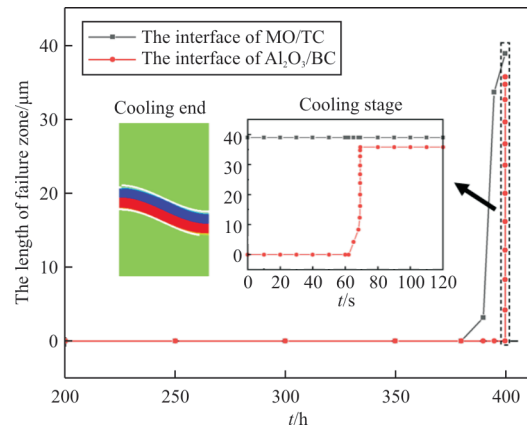


图 6 破坏域长度随时间的变化情况

Fig. 6 Variation of the length of the failure zone with time

Al₂O₃/BC 界面在高温阶段比较稳定,没有出现单元破坏的情况。但是在冷却阶段,由于各层材料之间热膨胀系数差异,温度变化引起各层之间的变形协调,在 60 s 左右,Al₂O₃/BC 界面于波峰处首先出现破坏现象。随后破坏域在 10 s 内沿 Al₂O₃/BC 界面快速延伸至波谷附近,界面破坏率达到 89.51%。

3.2 界面单元破坏过程的应力演化

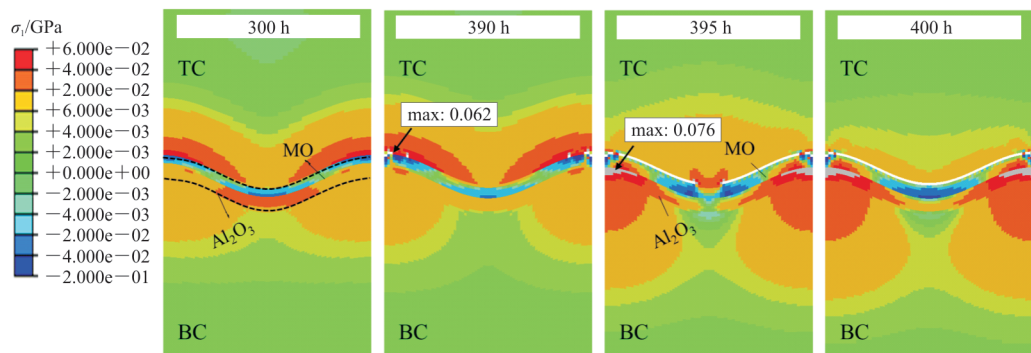
3.2.1 高温阶段

应力是引起涂层内部界面失效的根本原因,TGO 的生长应力、温度变化引起的热失配应力、微观缺陷造成的局部集中应力等都是容易导致界面失效的重要应力源。因此掌握涂层内部的应力演化行为是揭示 MO/TC 界面和 Al₂O₃/BC 界面失效机理的前提。本节计算分析在服役过程中涂层内

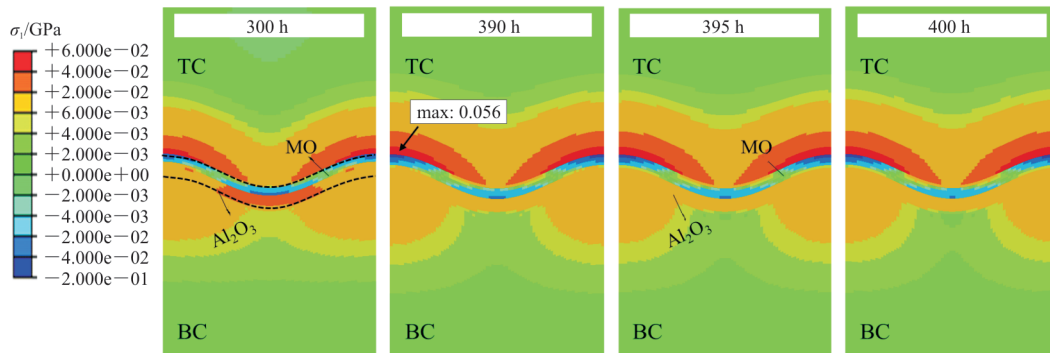
部的最大主应力 σ_1 的分布和演化特征。

系统停留在高温氧化阶段时,BC层氧化引起的TGO生长应力将极大地改变涂层中的应力分布。当氧化第二阶段出现的MO厚度达到一定值时,MO/TC界面出现破坏。考虑MO/TC界面和 Al_2O_3 /BC界面破坏模型以及理想模型氧化后期涂层内部最大主应力分布云图如图7所示,其中理想模型作为对照组不考虑任何界面的失效。可以看出:MO生长阶段,TC层的波峰处于拉伸应力状态,这种应力状态也是造成界面失效的主导因素。随着氧化过程的进行,拉伸应力区域逐渐扩大、应力水平缓慢上升。当氧化进行到390 h时,波峰处

界面部分单元出现破坏,局部应力状态重新分布,最大主应力依旧维持在TC层内部的波峰附近,达到了62 MPa。而随后破坏域在5 h内快速延伸至波谷附近,两侧TC层拉伸应力和MO内部挤压应力都得到了不同程度的释放。MO/TC界面波谷处的拉伸应力持续驱动破坏域前端不断扩展直至界面完全失效。此时,TC对MO的约束作用减弱, Al_2O_3 层受MO作用加强,最大拉伸应力转移到了 Al_2O_3 /MO界面的波峰周围,达到了76 MPa。同时拉伸应力区域进一步延伸至BC波峰处和TGO内部,增加了 Al_2O_3 /BC界面和MO/ Al_2O_3 界面的失效风险。



(a) 考虑MO/TC界面和 Al_2O_3 /BC界面破坏模型



(b) 不考虑界面破坏的模型

图7 最大主应力分布云图(虚线为TGO的边界)

Fig. 7 Contour plots of maximum principal stress (the dashed lines represent the boundary of TGO)

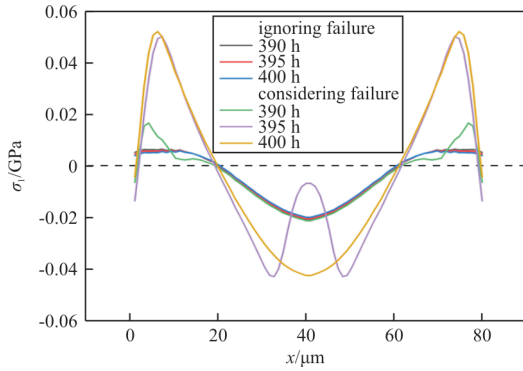
MO/TC界面失效后,TBCs内部应力分布状态出现了明显变化,为进一步探究界面失效对应力的影响规律,继续分析MO/ Al_2O_3 界面、 Al_2O_3 /BC界面及两个具有代表性路径上 σ_1 应力的分布状态。

两个界面的应力分布情况如图8所示。从图8(a)可以看出:氧化到390 h,部分单元的破坏导致MO/ Al_2O_3 界面局部拉伸应力呈现出明显的波动,

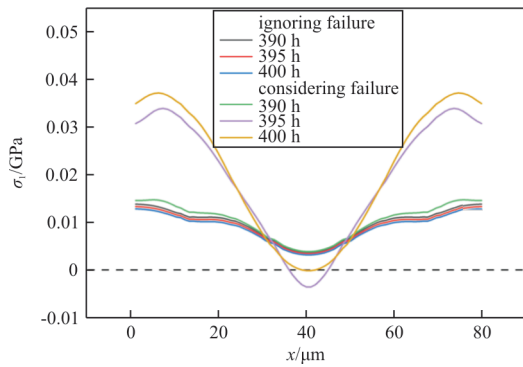
且最大应力由波峰转移到波峰周围;持续氧化5 h后,MO/TC界面的大面积失效加剧了这种波动,应力峰值从16.51上升到49.78 MPa,波谷处的挤压应力也受破坏域前端应力影响而减弱;氧化结束时,界面破坏率已经达到97.37%,波谷处的局部应力波动也因破坏域的合并而消失。 Al_2O_3 /BC界面的应力状态变化也是由相同的原因导致的。值得注意的是,尽管 Al_2O_3 /BC界面的应力峰值也从

14.70 跳跃到 37.10 MPa, 但是低于计算中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BC}$ 界面破坏的临界值, 故这种应力的跳跃在氧化阶段的计算中并未造成 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BC}$ 界面的破坏。

75.64 MPa, 增高了近 4 倍, 且 MO 厚度的增长还会加剧这种跳跃。如果 MO 持续增长, 将会很大程度上威胁到 $\text{MO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 界面和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BC}$ 界面的稳定性。



(a) $\text{MO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 界面



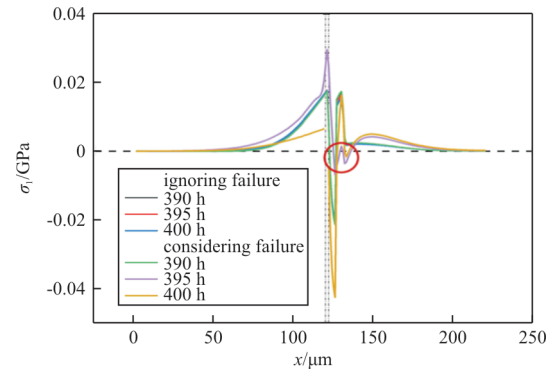
(b) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BC}$ 界面

图 8 不同界面的应力分布

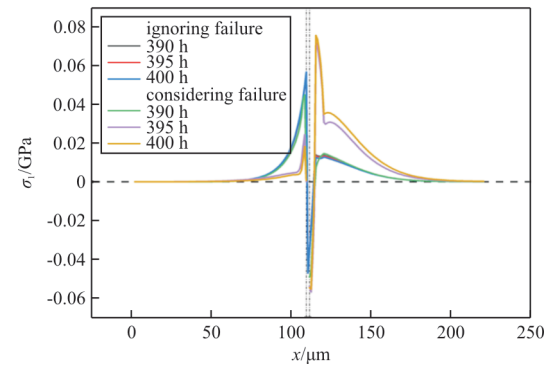
Fig. 8 Stress distribution curves at different interfaces

指定路径 1 从模型顶端中点沿 x_2 负方向穿过波谷; 路径 2 从模型顶端左端点沿 x_2 负方向穿过波峰。路径 1、2 上的应力分布如图 9 所示。从图 9(a) 可以看出: 未考虑破坏的模型在路径 1 上的应力状态基本相似, 路径上整体都受到拉伸应力, 到达 MO 内部时应力会出现滑坡式下降。当考虑界面破坏但破坏域未合并时, MO、 Al_2O_3 波谷处的应力值都出现了不同程度的降低。MO 波谷处的挤压应力降低可以归因于波谷处的拉应力集中, 而 Al_2O_3 的拉应力降低更倾向于是界面未完全失效导致 MO 生长引起的面外位移不均匀造成的, 因此这种波动在氧化结束界面破坏域合并时消失了。

给出了穿过波峰的路径 2 上的应力分布状态如图 9(b) 所示, 可以看出: 其中最为明显的便是 MO/TC 界面失效后对 TGO 和 BC 波峰处的应力提升, 这种提升在图 7 的应力云图中也可以清楚地观察到。通过比较数据可以发现, 在界面破坏的 10 h 内, 波峰处的应力从 14.42 跳跃到



(a) 路径 1



(b) 路径 2

图 9 不同路径应力分布(点划线为破坏域)

Fig. 9 Stress distribution curves of different paths (dotted lines represent failure zone)

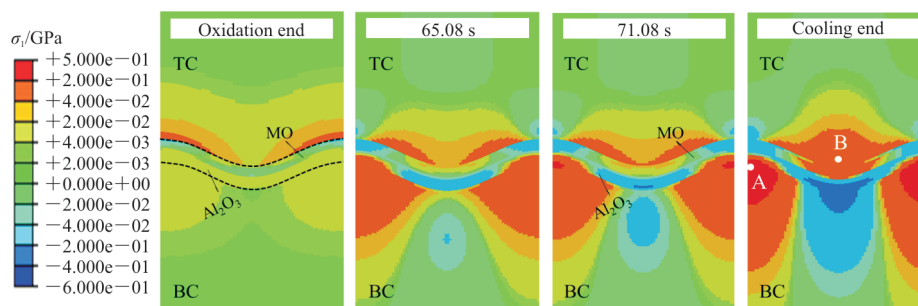
3.2.2 冷却阶段

MO/TC 界面的失效改变了冷却阶段的初始应力状态, 因此其失效必然会对冷却过程中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BC}$ 界面的破坏产生影响, 同时也会干扰应力状态的重新分布。为了更好地揭示 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BC}$ 界面的破坏机理和 MO/TC 界面失效对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BC}$ 界面的影响, 本节新增单独考虑 MO/TC 界面破坏、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BC}$ 界面破坏的模型来进行对比。

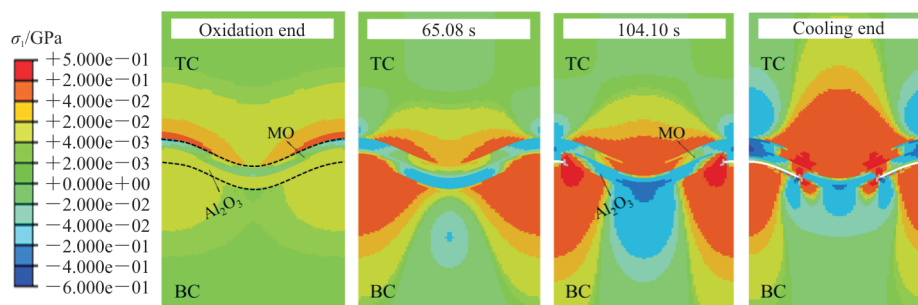
观察判断界面破坏的最大主应力 σ_1 , 如图 10 所示。从图 10(a)~图 10(b) 可以看出: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BC}$ 界面单元的破坏缓解了 Al_2O_3 和 BC 层波峰处所受的拉伸应力。破坏域前端的拉伸应力区域贯穿整个 TGO 内部, 同时 TC 及 MO 内拉应力覆盖区域较不考虑破坏的模型增幅显著。在 MO/TC 界面失效的情况下, TC 对 TGO 和 BC 的变形协调效果被削弱, 导致冷却阶段 BC 和 TGO 内热失配效应

引起的应力变化更剧烈。从图 10(c)也可以观察到该现象。对比图 10(b)和图 10(d)可以看出: MO/TC界面的失效对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BC}$ 界面的破坏有着促进作用,使得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BC}$ 界面会更早且更快地破坏失效; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BC}$ 界面失效后,会引起 TGO 内部

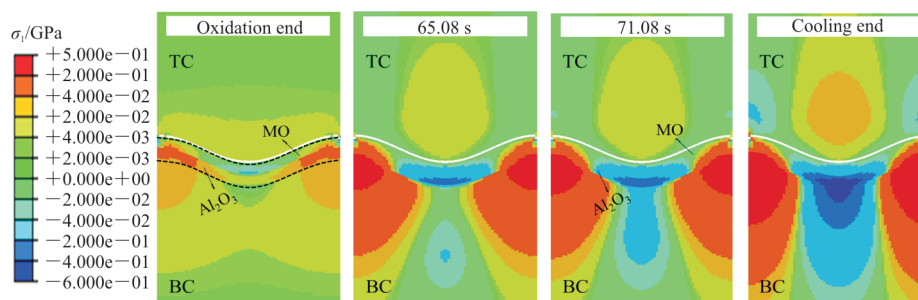
拉应力向界面波峰波谷中点处偏移,在波谷挤压应力的共同作用下,容易造成 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BC}$ 界面破坏域贯穿 TGO 内部并向 TC 延伸,形成 IV 类失效。Jiang Jishen 等^[25]通过实验发现了相同的现象,并通过数值模拟对这一现象做出了类似的解释。



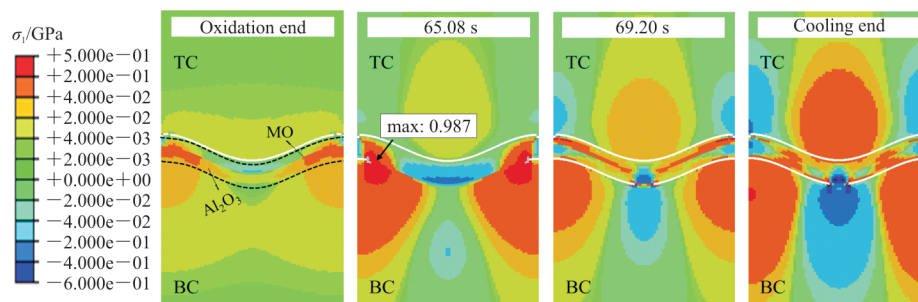
(a) 不考虑界面破坏的模型



(b) 只考虑 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BC}$ 界面破坏模型



(c) 只考虑 MO/TC 界面破坏模型

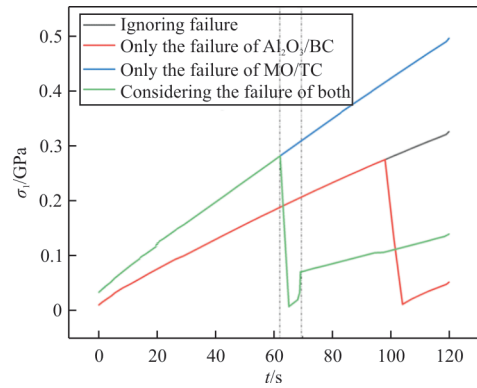


(d) 同时考虑两个界面的破坏模型

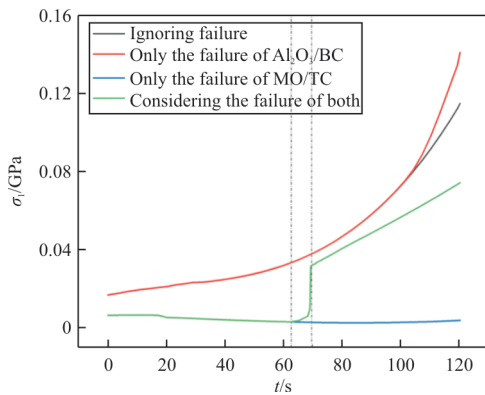
图 10 最大主应力分布云图(虚线为 TGO 的边界)

Fig. 10 Contour plots of maximum principal stress (the dashed lines represent the boundary of TGO)

选取 BC 波峰的 A 点及 TC 域波谷的 B 点作为特征点来分析界面破坏过程中应力演化情况,具体位置如图 10(a)所示。两点的应力随冷却时间的变化情况如图 11 所示。



(a) A 点的应力演化



(b) B 点的应力演化

图 11 特殊点处最大主应力随时间变化情况

Fig. 11 Variation of maximum principal stress with time at special points

从图 11(a)可以看出:冷却过程中 BC 波峰处主要承受拉伸应力,且随着时间的增加呈线性增长的趋势。当 MO/TC 界面失效时会促进 BC 和 TGO 之间的热失配效应,此时 A 点的应力增长速度约为 MO/TC 界面未失效时的 1.47 倍。当 Al₂O₃/BC 界面破坏发生时,A 点应力会出现断崖式下降。值得注意的是,这种应力下降非常迅速,基本不受 MO/TC 界面失效的影响。而后随着破坏域前端逐渐扩展并远离波峰时,A 点受到的拉伸应力又开始缓慢上升,此时 MO/TC 界面对 A 点的影响要大于离 A 点更近的 Al₂O₃/BC 界面。

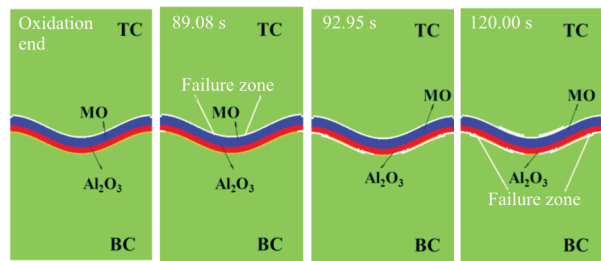
从图 11(b)可以看出:若 MO/TC 界面没有破坏,TC/TGO/BC 之间的变形协调会导致 TC 域波谷处的 B 点受到拉伸应力,应力随着冷却时间增

长,且增长速度也逐渐加快。比较理想模型和只考虑 Al₂O₃/BC 界面破坏模型可以看出:Al₂O₃/BC 界面破坏会加速 B 点应力的上升。这一现象主要归因于界面破坏在一定程度上缓解了 BC 层对 TGO 的作用效果,增强了 TGO 的诱导应力,从而导致整个 TGO 层对 TC 层波谷的拉拽作用更明显。

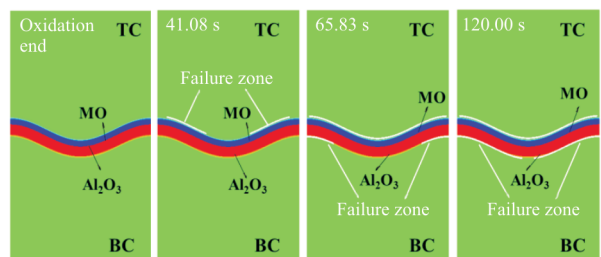
3.3 氧化物厚度比对界面失效的影响

为了进一步了解不同成分的 TGO 对界面破坏的影响规律,计算 TGO 中不同厚度比下 MO/TC 界面和 Al₂O₃/BC 界面的破坏情况。共设计四个 MO 的厚度比,分别为 $h_{Al_2O_3}/h_{MO}=1/2$ 、1、2 以及 $h_{MO}=0$ 的情况。

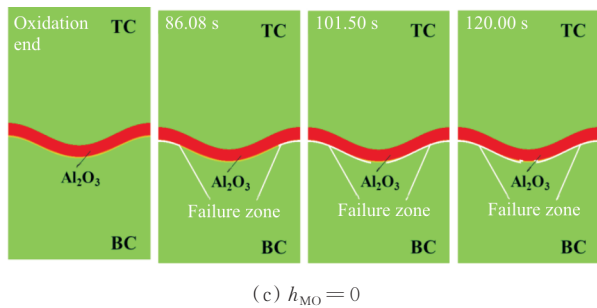
不同厚度比下冷却阶段的界面单元破坏情况如图 12 所示。结合图 5 可以发现,在 $h_{Al_2O_3}/h_{MO}=1/2$ 和 1 的情况下 MO/TC 界面在冷却开始前就已经失效。这归因于高温氧化阶段 MO/TC 界面破坏与 MO 厚度之间的强相关性。值得注意的是,考虑 MO 存在的模型中均出现了 MO/TC 界面的失效,但出现在不同的阶段:高温阶段的失效是由 TGO 生长应力主导的,破坏从界面波峰处开始向波谷延伸,且对 MO 的厚度有一定的要求;冷却阶段由热失配应力主导,界面的破坏从中间向波峰波谷处延伸。



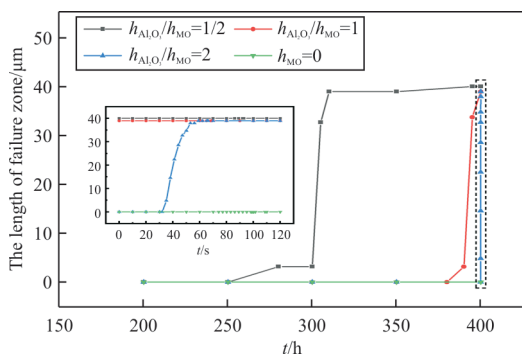
(a) $h_{Al_2O_3}/h_{MO}=1/2$



(b) $h_{Al_2O_3}/h_{MO}=2$

(c) $h_{MO} = 0$ 图 12 MO/TC界面和 Al_2O_3/BC 界面的破坏情况Fig. 12 Failure of MO/TC interface and Al_2O_3/BC interface

不同 $h_{Al_2O_3}/h_{MO}$ 下界面破坏域的长度随时间的变化情况如图 13 所示。从图 13(a)可以看出:尽管双层 TGO 中 $h_{Al_2O_3}/h_{MO}$ 的降低会提前 MO/TC 界面出现失效的时间,但是其达到失效时 MO 的厚度基本相同,且破坏速度及破坏程度也类似。由此可以猜测,在高温阶段 MO/TC 界面的破坏过程中,双层 TGO 中的 MO 占主导作用, Al_2O_3 的影响可以忽略不计。MO 生长阶段和 Al_2O_3 生长阶段涂层内部较为明显的应力水平差异也可以验证这一观点。



(a) MO/TC 界面

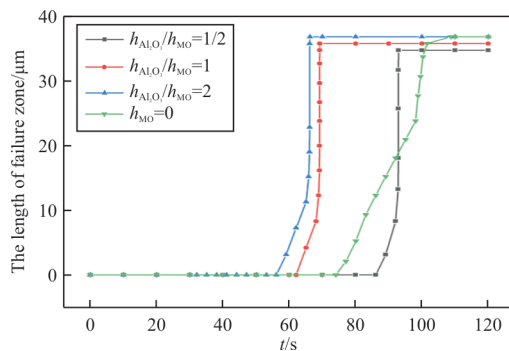
(b) Al_2O_3/BC 界面

图 13 破坏域长度随时间的变化情况

Fig. 13 Variation of the length of the failure zone with time

冷却阶段中,双层 TGO 中如果出现 MO 会加速 Al_2O_3/BC 界面的破坏,但 MO 占比的增加会延迟 Al_2O_3/BC 界面出现破坏的时间。主要原因是 MO 的存在极易导致 MO/TC 界面在各个阶段发生失效,从而减弱 TC 对 TGO 和 BC 的约束,加剧了冷却阶段内部各层材料的变形,进而促进 Al_2O_3/BC 界面的破坏。同时也可以看出,在 MO/TC 界面失效后, $h_{Al_2O_3}/h_{MO}$ 的增加会提高 Al_2O_3/BC 界面失效的风险。由此看来, Al_2O_3 对冷却阶段中 Al_2O_3/BC 界面失效的贡献高于 MO。

4 结 论

1) MO/TC 界面的破坏主要由双层 TGO 中的 MO 造成的:高温阶段,MO 的生长会大幅度提升界面波峰拉伸应力水平,造成界面由波峰向波谷的破坏和失效;冷却阶段,受热失配应力的影响,MO/TC 界面的破坏最早发生在斜坡中点处。

2) MO/TC 界面的失效会释放 TC 层内的拉伸应力,但会引起 BC 层波峰处拉伸应力的激增,从而促进 Al_2O_3/BC 界面在冷却阶段从波峰到波谷的破坏。

3) MO/TC 界面失效后, $h_{Al_2O_3}/h_{MO}$ 的增加会加速 Al_2O_3/BC 界面的破坏。

参 考 文 献

- [1] 刘艳玲,唐健江,贾华,等. 纳米 YSZ 热障涂层中 TGOs 层的生长行为[J]. 金属热处理, 2019, 44(10): 173-176.
LIU Yanling, TANG Jianjiang, JIA Hua, et al. Growth behavior of TGOs layer in nanometer YSZ thermal barrier coating [J]. Heat Treatment of Metals, 2019, 44(10): 173-176. (in Chinese)
- [2] 刘小菊,王腾,李德德,等. 等离子喷涂热障涂层高温 TGO 的形成与生长研究[J]. 表面技术, 2015, 44(11): 91-96, 103.
LIU Xiaojun, WANG Teng, LI Sisi, et al. Formation and growth behavior of TGO in air plasma sprayed thermal barrier coatings at high temperature [J]. Surface Technology, 2015, 44(11): 91-96, 103. (in Chinese)
- [3] RABIEI A, EVANS A G. Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings[J]. Acta Materialia, 2000, 48(15): 3963-3976.
- [4] EVANS H E. Oxidation failure of TBC systems: an assessment of mechanisms[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 206(7): 1512-1521.
- [5] BIALAS M. Finite element analysis of stress distribution in

- thermal barrier coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 202(24): 6002-6010.
- [6] WEI Zhiyuan, CAI Hongneng, LI Changjiu. Comprehensive dynamic failure mechanism of thermal barrier coatings based on a novel crack propagation and TGO growth coupling model[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(18): 22556-22566.
- [7] WEI Z Y, CAI H N, ZHAO Shengdun. Study on spalling mechanism of APS thermal barrier coatings considering surface vertical crack evolution affected by surrounding cracks[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(8): 11445-11455.
- [8] LIM L Y, MEGUID S A. Thermomechanical simulations of the transient coupled effect of thermal cycling and oxidation on residual stresses in thermal barrier coatings[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(3): 3133-3147.
- [9] MATSUMOTO M, HAYAKAWA K, KITAOKA S, et al. The effect of preoxidation atmosphere on oxidation behavior and thermal cycle life of thermal barrier coatings[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, 441(1/2): 119-125.
- [10] TANG Jianjiang, BAI Yu, ZHANG Jinchao, et al. Microstructural design and oxidation resistance of CoNiCrAlY alloy coatings in thermal barrier coating system[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 688: 729-741.
- [11] BAI Yu, DING Chunhua, LI Hongqiang, et al. Isothermal oxidation behavior of supersonic atmospheric plasma-sprayed thermal barrier coating system[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2013, 22(7): 1201-1209.
- [12] XU Rong, FAN Xueling, ZHANG Weixu, et al. Interfacial fracture mechanism associated with mixed oxides growth in thermal barrier coating system[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 253: 139-147.
- [13] 范学领, 张光辉, 江鹏. 瞬态热载荷下热障涂层系统界面断裂研究[J]. *固体火箭技术*, 2017, 40(6): 765-769.
FAN Xueling, ZHANG Guanghui, JIANG Peng. Investigation on the interfacial delaminating of thermal barrier coatings under transient thermal load[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2017, 40(6): 765-769. (in Chinese)
- [14] 于庆民, 石永志. 热失配应力下热障涂层表面裂纹扩展的数值模拟[J]. *稀有金属材料与工程*, 2018, 47(10): 3052-3057.
YU Qingmin, SHI Yongzhi. Numerical simulation of surface crack propagation in thermal barrier coatings under thermal mismatch stress[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2018, 47(10): 3052-3057. (in Chinese)
- [15] CHAI Yijun, YANG Xiongwei, LI Yueming. Growth prediction and interlayer stress evolution of double-layered TGO in breakaway oxidation of thermal barrier coating system[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2023, 458: 129348.
- [16] BERNARD B, QUET A, BIANCHI L, et al. Thermal insulation properties of YSZ coatings: suspension plasma spraying (SPS) versus electron beam physical vapor deposition (EB-PVD) and atmospheric plasma spraying (APS)[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 318: 122-128.
- [17] RANJBAR F M, ABSI J, MARIAUX G, et al. Crack propagation modeling on the interfaces of thermal barrier coating system with different thickness of the oxide layer and different interface morphologies[J]. *Materials & Design*, 2011, 32(10): 4961-4969.
- [18] WEI Zhiyuan, LIU Yang, CHENG Bo, et al. Influence of non-uniform feature of thermally grown oxide thickness on the local stress state and cracking behavior in TBC[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2022, 443: 1-11.
- [19] LOEFFEL K, ANAND L, GASEM Z M. On modeling the oxidation of high-temperature alloys[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(2): 399-424.
- [20] REVESZ A G, FEHLNER F P. The role of noncrystalline films in the oxidation and corrosion of metals[J]. *Oxidation of Metals*, 1981, 15(3/4): 297-321.
- [21] LIN Chen, LI Yueming. Interface stress evolution considering the combined creep-plastic behavior in thermal barrier coatings[J]. *Materials & Design*, 2016, 89: 245-254.
- [22] CHAPMAN P. Measurement and estimation of thermophysical properties of nickel based superalloys[J]. *Materials Science and Technology: a publication of the Institute of Metals*, 2009, 25(2): 154-162.
- [23] RANJBAR-FAR M, ABSI J, MARIAUX G, et al. Crack propagation modeling on the interfaces of thermal barrier coating system with different thickness of the oxide layer and different interface morphologies[J]. *Materials & Design*, 2011, 32(10): 4961-4969.
- [24] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications[J]. *Science*, 2002, 296: 280-284.
- [25] JIANG Jishen, XU Bingqian, WANG Weizhe, et al. Finite element analysis of the effects of thermally grown oxide thickness and interface asperity on the cracking behavior between the thermally grown oxide and the bond coat[J]. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 2017, 139(2): 022504.

作者简介:

杜浩(1999—),男,硕士研究生。主要研究方向:高温热障涂层的强度分析。

柴怡君(1991—),女,博士,助理教授。主要研究方向:高温热障涂层的力学行为。

杨雄伟(1986—),男,博士,副教授。主要研究方向:材料/结构多场动力学。

(编辑:马文静)