

特约专栏

先进涂层体系的跨尺度硬度及界面梯度效应研究

梁立红¹, 刘海燕², 宋晶如³, 王颖彪³, 魏悦广²

(1. 北京化工大学机电学院, 北京 100029)

(2. 北京大学工学院 力学与工程科学系, 北京 100871)

(3. 中国科学院力学研究所 非线性力学国家重点实验室, 北京 100190)

摘要: 作为先进涂层, 微米/纳米颗粒陶瓷涂层在航空发动机叶片等关键部件中应用广泛, 其力学性能在很大程度上决定着部件服役的寿命及可靠性。先进涂层的宏观力学性能紧密依赖于其微观结构, 即其具有跨尺度力学特性。对跨尺度力学行为的研究既是前沿热点, 又对先进涂层设计具有重要意义。首先观察和分析了微米/纳米颗粒(8YSZ)热障涂层/Ni基超合金体系的微观结构, 然后采用耦合纳米/宏观压痕法实验和基于应变梯度和表界面效应的跨尺度力学理论研究了硬度及弹性模量的跨尺度行为。跨尺度硬度研究发现, 涂层表面宏观硬度服从 Weibull 统计分布, 纳米结构涂层硬度分散性较小; 纳米压痕硬度较高且随压深增加而减小。进而开展了对界面粘结层附近的压痕硬度分布研究, 结果显示: 无论是涂层还是基底, 硬度及模量都随离开界面距离的增加而减小。

关键词: 陶瓷涂层; 纳米压痕; 硬度; 模量; 跨尺度; 界面

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)10-0723-05

Investigation on Trans-Scale Hardness and Interface Gradient Effect of Advanced Coating System

LIANG Lihong¹, LIU Haiyan², SONG Jingru³, WANG Yingbiao³, WEI Yueguang²

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

(2. Department of Mechanics and Engineering Science, College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

(3. The State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics (LNM), Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: As an advanced coating, micro-/nano-particle ceramic coating is widely used in key components such as aero-engine blades. Its mechanical properties determine the service life and reliability of components to a large extent. The macroscopic mechanical properties of the advanced coatings are closely dependent on their microstructure, that is to say, they have trans-scale mechanical properties. The study of trans-scale mechanical behavior is not only a hot spot, but also of great significance for advanced coating design. In this paper, the microstructure of micro-/nano-particle 8YSZ thermal barrier coating/Ni-based super-alloy system was observed and analyzed firstly. Then, the trans-scale behavior of hardness and elastic modulus was studied by coupling nano-/macro-indentation experiment and trans-scale mechanical theory based on strain gradient and surface/interface effect. It is found that the macroscopic hardness of the surface obeys the Weibull statistical distribution, and the hardness dispersion of the nano-structure coating is small; the hardness of the nano-indentation is high and decreases with the increase of the indentation depth. Moreover, the hardness and modulus decrease with the increase of the distance from the interface.

Key words: ceramic coating; nano-indentation; hardness; modulus; trans-scale; interface

收稿日期: 2020-05-08 修回日期: 2020-06-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(91860102, 11672296, 11890681, 11672301); 哈尔滨工业大学特种环境复合材料技术国防科技重点实验室基金项目(6142905180110)

第一作者: 梁立红, 女, 1974 年生, 教授, 博士生导师,
Email: lianglh@mail.buct.edu.cn

通讯作者: 魏悦广, 男, 1960 年生, 教授, 博士生导师,
Email: weiyg@pku.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202005005

1 前言

先进热障涂层广泛应用于航空航天等高新技术领域, 如涡轮发动机叶片关键部件等。热障涂层中, 表面陶瓷涂层对内部合金基底起到了很好的热防护作用^[1]。尽管

表层与基底之间经过合金粘结层的过渡改善了涂层的结合性能,然而,表层与粘结层之间、粘结层与基底之间的界面往往成为失效破坏的起源。部件服役时,界面几何、材料物理性能及界面粘结特性对涂层力学性能产生什么样的影响是人们感兴趣的问题,界面的总体粘结行为研究是关注的重点之一^[2]。对先进热障涂层微结构进行设计时,当微结构尺度减小到纳米级,涂层的粘结行为展示了强烈的尺度效应^[3],需要开展跨尺度力学研究^[4-6],从而有效地刻画并指导先进涂层的设计。

本文针对在 Ni 基超合金基底上通过大气等离子喷涂制备的微米/纳米结构氧化钇稳定氧化锆(YSZ)热障涂层的表面及截面硬度,首先开展耦合纳米压痕/宏观压痕的实验以及跨尺度力学理论研究,考察从纳米到宏观的硬度演化特征,揭示出硬度和模量的跨尺度变化规律;其次测量涂层表面及样品截面界面粘结层附近涂层及基底从界面处到较远处的硬度及弹性模量分布,结合统计模型刻画硬度的分散性,以期完整地揭示尺度效应及表界面效应等对涂层及基底力学性能的影响。

2 实验

2.1 样品制备

以 Ni 基超合金(GH3128)作为基底(厚度 1.2 mm),通过大气等离子喷涂制备 NiCoCrAlY 粘结层(厚度约 20 μm),再通过大气等离子喷涂制备厚度约为 300 μm 的 8YSZ(ZrO_2 -8% Y_2O_3 ,质量分数)涂层。喷涂工艺参数参考之前研究^[5]。陶瓷粉末原料分两种不同粒度,获得的 8YSZ 涂层相应分别为纳米结构(晶粒尺寸为 15~50 nm)与亚微米结构(320~650 nm)两种。样品尺寸为 20 mm \times 3 mm \times 1.5 mm、20 mm \times 20 mm \times 1.5 mm 及 Φ 14 mm \times 1.5 mm,分别用作截面形貌观测、宏观压痕测量和纳米压痕测量(及涂层表面微观结构观察)。

2.2 微观结构观察及硬度测量

采用 JSM-7500F 扫描电子显微镜(SEM)对样品截面形貌进行观察,并观察涂层表面微观结构形貌,样品在观察之前都进行了打磨抛光处理。

耦合纳米压痕/宏观压痕测试:一方面,采用纳米压入法测量涂层表面及样品截面的硬度及弹性模量,纳米压痕仪采用 Nano Indenter G200,针尖为金刚石布氏针尖(针尖曲率 20 nm),基于连续刚度法,获得硬度及弹性模量,表面及截面最大压深分别为 1000 及 1500 nm,位移控制载荷;另一方面,采用宏观压入法测量涂层表面硬度,宏观硬度计采用 Zwick ZHU2.5(量程 10~500 N),为确保宏观压入硬度不受压深影响,采用了不同载荷压深。载荷控制为 10~40 N,对应压深 12.2~30.4 μm (压

深不超过涂层厚度的十分之一);基于 Oliver-Pharr 方法,亦可得硬度及弹性模量。每个载荷值下至少取 10 个实验点测量。截面从距界面 50 μm 处向远离界面方向,分别在涂层和基底中每隔 20 μm (涂层)及 12.5 μm (基底)测量硬度及模量。涂层截面硬度测量选点示意图如图 1,与垂直界面方向呈 30°逐点远离界面测量。沿界面向基底纳米压入测量点的选取类似此示意图,方向-30°,间隔减小。因涂层较薄,选取的测量点之间间距较大以避免测量点之间干扰,测量点较基底少。表面硬度则垂直于涂层表面测量。

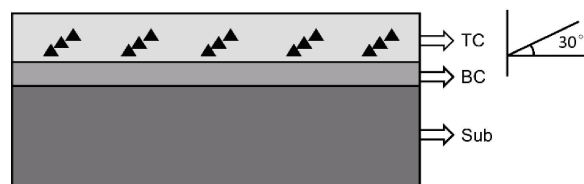


图 1 截面上沿界面向涂层纳米压入测量选点示意图(TC, BC 和 Sub 分别表示涂层、粘结层和基底)

Fig. 1 Illustration of cross-section nano-indentation in coating from the location near the interface to the location away interface(TC: top coat; BC: bond coat; Sub: substrate)

3 实验结果分析与理论刻画

3.1 截面形貌及涂层表面形貌

样品截面显示粘结层较薄,如图 2 所示,将粘结层考虑成界面,可见界面与基底及陶瓷涂层结合良好。

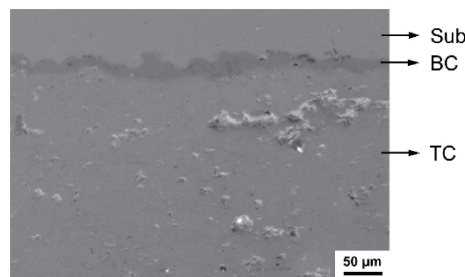


图 2 样品截面 SEM 照片

Fig. 2 Cross-section appearance of the sample based on SEM

涂层表面形貌 SEM 照片如图 3,将表面缺陷向内部逐级放大,可见片层(图 3d)及颗粒结构(图 3e)。截面微结构显示柱状晶粒沿垂直表面方向生长,如图 4 所示。纳米颗粒涂层与微米颗粒涂层表面形貌相似,截面片层厚度或柱状晶高度较小,如图 5 所示。

3.2 涂层表面及样品截面硬度

3.2.1 涂层硬度的实验表征

考虑到陶瓷涂层孔隙、裂纹、缺陷等非均匀问题,测量结果有一定分散性,因此首先对涂层表面开展了宏

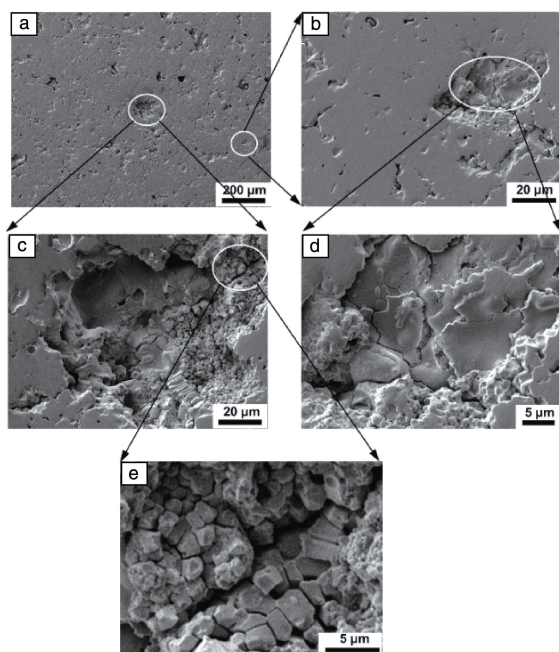


图 3 微米颗粒涂层表面 SEM 形貌微结构照片：(a, b, d) 和 (a, c, e) 分别逐级放大，显示片层及颗粒结构

Fig. 3 SEM images of the surface microstructure of micro-particle coating: (a, b, d) and (a, c, e) magnified step by step, respectively, showing splats and grains

观压痕实验，考察其统计分布。结果发现，测量载荷对测量结果影响不大，表面硬度及弹性模量均符合 Weibull 分布统计规律，如图 6 所示，图中 Weibull 函数曲线是实验数据点的拟合结果。当横坐标硬度 H 或模量 E 数据量

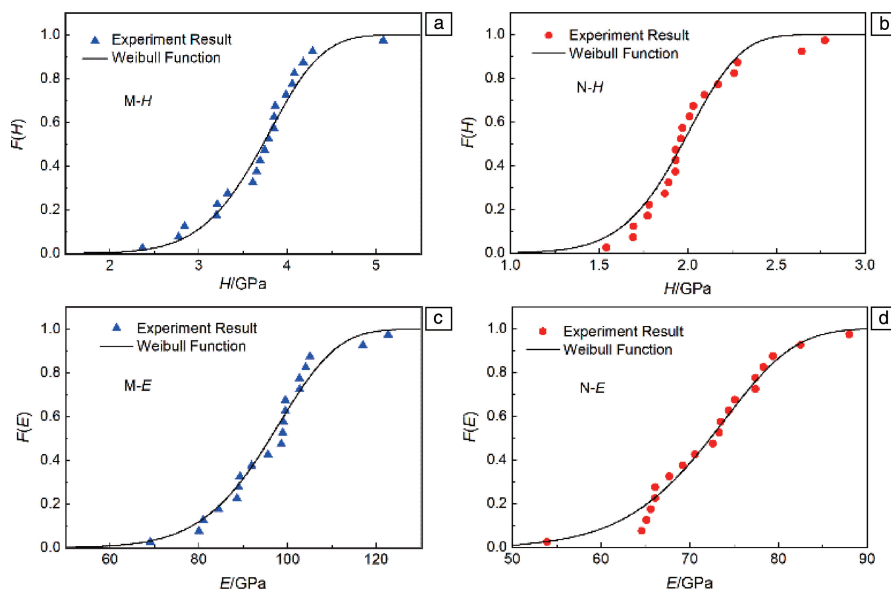


图 6 微米颗粒涂层(a)及纳米颗粒涂层(b)硬度的 Weibull 分布；微米颗粒涂层(c)及纳米颗粒涂层(d)的弹性模量 Weibull 分布；大量实验点拟合出了 Weibull 函数曲线

Fig. 6 Weibull distribution of hardness of micro-particle coatings (a) and nano-particle coatings (b), Weibull distribution of elastic modulus distribution of micro-particle coatings (c) and nano-particle coatings (d); experimental points and fitted function curves

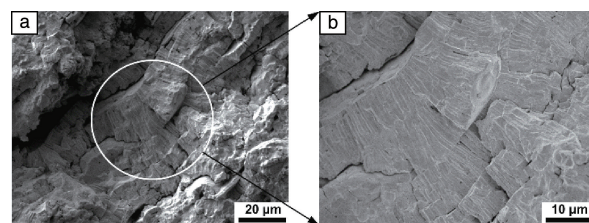


图 4 微米颗粒涂层截面微结构 SEM 照片：(b) 为 (a) 的局部放大图，显示柱状晶结构

Fig. 4 SEM images of the cross-section microstructure of micron-particle coating based on SEM: (b) is local magnification of (a), showing columnar crystals

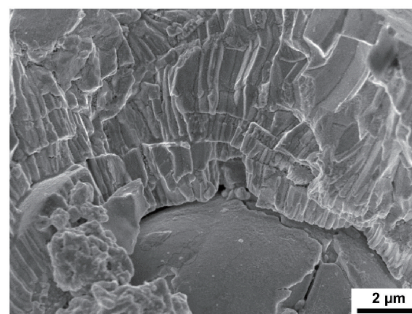


图 5 纳米颗粒涂层截面柱状晶 SEM 照片

Fig. 5 SEM image of the columnar crystals of nano-particle coating

很大时(固定载荷 10 N)，分布函数 F 趋于 1，得到的 Weibull 函数如式(1)和(2)：

$$F(H) = 1 - \exp[-(H/H_0)^m] \quad (1)$$

$$F(E) = 1 - \exp[-(E/E_0)^m] \quad (2)$$

其中,微米及纳米颗粒涂层的 H_0 值分别为 3.9 和 2.0 GPa;微米及纳米颗粒涂层 E_0 取值分别为 99.9 和 74.8 GPa。拟合指数 m 代表数据分散性, m 值越大,函数曲线越陡峭,数据分散性越小。纳米颗粒涂层硬度的 m 值为 9.8、模量 m 值为 11.4;微米颗粒涂层硬度的 m 值为 9.1、模量 m 值为 10.0,表明纳米涂层的分散性小于微米涂层,总体来说分散性都不大。另一方面,测量结果与 Weibull 分布也存在一定差异,统计规律还有待于进一步研究。

式(1)中 m 值越大,曲线越靠右,表明硬度的平均值越大。这里取当 $F(H) \approx 0.632$ 和 $F(E) \approx 0.632$ 时对应的 H 和 E 值作为平均值,一般可取 $F(H) = 0.5$ 和 $F(E) = 0.5$ 对应的 H 和 E 值作为试样硬度、模量的平均值。宏观硬度平均值约为 2~4 GPa。表 1 给出了微米/纳米颗粒涂层纳米压痕的硬度测量结果,由表可见,纳米压痕硬度平均值约为 11~25 GPa,因此宏观硬度比纳米压痕硬度小大约 5 倍,且硬度随压深增加而减小。

表 1 涂层表面的纳米压痕硬度

Table 1 Nano-indentation hardness of coating surface

Indent depth h/nm	H of micro-particle coating/GPa	H of nano-particle coating/GPa
Less than 200	19.1 \pm 2.1	24.6 \pm 1.5
200~300	15.7 \pm 1.9	17.0 \pm 1.7
300~400	14.7 \pm 1.9	16.0 \pm 1.5
400~500	14.1 \pm 1.8	15.1 \pm 1.5
500~600	13.7 \pm 1.7	14.3 \pm 1.5
600~700	13.3 \pm 1.7	13.5 \pm 1.3
700~800	12.9 \pm 1.8	12.8 \pm 1.3
800~900	12.4 \pm 1.6	12.3 \pm 1.2
900~1000	12.1 \pm 1.6	11.7 \pm 1.2

微米/纳米颗粒涂层的硬度实验测量结果如图 7 所示。纳米压痕实验测量结果和宏观压痕实验测量结果清楚地展示出了先进涂层材料的跨尺度硬度变化特征。

3.2.2 跨尺度硬度的理论表征

为了有效地刻画先进材料压痕硬度对压入深度的依赖性(压痕尺度效应),通常采用考虑应变梯度效应的跨尺度力学理论^[4,7],或采用同时考虑应变梯度效应和表面界面效应的跨尺度力学理论^[5,8,9]。

前期针对先进涂层的纳米压痕研究结果已显示出纳米结构涂层硬度高于微米结构涂层硬度^[9],且硬度都随压痕深度增加而减小。尽管纳米压痕测的是局部硬度,这里取同样压深的多点测量平均结果。考虑应变梯度效应的跨尺度理论足以刻画微米结构涂层硬度的测量结果,

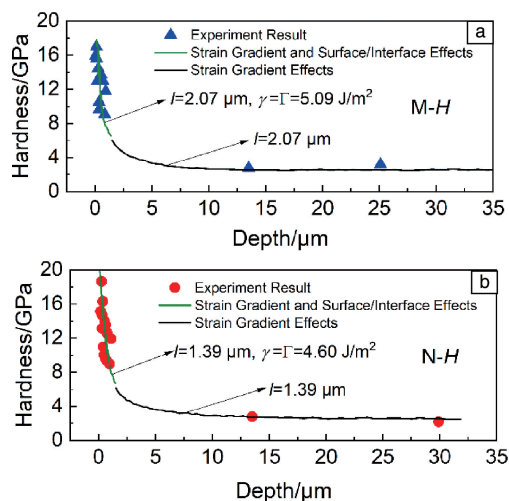


图 7 微米颗粒涂层(a)及纳米颗粒涂层(b)的硬度及跨尺度理论拟合曲线

Fig. 7 Hardness of micron-particle coatings (a) and nanostructured ones (b), and fitted curves based on the trans-scale model

而纳米结构涂层硬度则需同时考虑应变梯度效应和表面界面效应的跨尺度力学理论进行刻画^[9],相应的跨尺度硬度的无量纲形式为:

$$\frac{H}{H_0} = f\left(\frac{h}{l}, \frac{E}{H_0}, \nu, N, \beta, \frac{\gamma}{H_0 h}, \frac{\Gamma}{H_0 d_0}\right) \quad (3)$$

其中, H 表示硬度, h 表示压深, d_0 表示颗粒的尺寸, l 是应变梯度特征尺度, H_0 为深压痕硬度测量值, ν 是泊松比, N 是幂硬化指数, β 刻画等效压头半锥角的余角, E 是弹性模量, γ 和 Γ 分别表示材料的表面能密度和颗粒间之界面能密度。通过采用跨尺度力学理论,可详细获得式(3)所示硬度-参数关系。

图 7a 和 7b 中的实线为采用跨尺度力学理论的模拟结果。图中绿色曲线是对纳米压痕实验结果进行拟合的结果,既考虑了应变梯度效应,又考虑了表面界面效应;黑色曲线是对宏观压痕实验结果进行拟合的结果,只考虑了应变梯度效应。由图 7 可见,对微米颗粒涂层的纳米压入实验结果拟合,得到微米颗粒涂层的应变梯度特征尺度是 2.07 μm ,表面能密度是 5.09 J/m^2 ;对宏观压痕实验结果进行拟合,得到应变梯度特征尺度也是 2.07 μm 。对纳米颗粒涂层的纳米压痕实验结果进行拟合,得到了纳米颗粒涂层的应变梯度特征尺度是 1.39 μm ,表面能密度是 4.60 J/m^2 ;对宏观压痕实验结果进行拟合,得到的应变梯度特征尺度也是 1.39 μm 。从纳米压痕的特征尺度和宏观压痕的特征尺度相同可以看出,同一个特征尺度对纳米压痕和宏观压痕的实验结果都符合,表明了跨尺度理论的可靠性。且纳米颗粒涂层表面能密度低于微米颗粒涂层,也与尺度依赖的表面能相吻合^[10,11]。另外,图 7 也显示了宏观硬度的均匀性。

3.2.3 截面硬度从界面到远离界面的梯度效应

截面的纳米压痕硬度测量结果如图 8 所示, 图中 M-TC 代表微米颗粒涂层, N-TC 代表纳米颗粒涂层, Distance 代表距离界面的距离。从图 8 中可以看出在大部分情况下, 纳米颗粒涂层的硬度和弹性模量比微米颗粒涂层的硬度和弹性模量大, 但到了远离界面约 $80 \sim 90 \mu\text{m}$ 处后不再如此。虽然微米/纳米颗粒涂层的硬度和弹性模量都随着离界面越远测量值越小, 但是纳米颗粒涂层的硬度和弹性模量下降更快, 而微米颗粒涂层下降得较为缓慢, 说明纳米颗粒涂层的界面影响效应更明显; 随着测量点逐渐远离界面, 纳米颗粒涂层界面效应下降得也较快。

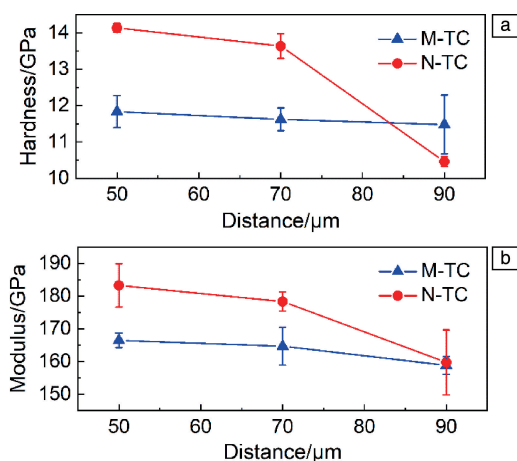


图 8 微米及纳米颗粒涂层的截面硬度(a)及弹性模量(b)

Fig. 8 Hardness and elastic modulus of micro-particle coatings (a) and nano-particle coatings (b)

类似地, 对金属基底的硬度测量也显示了界面效应, 如图 9 所示, 图中 M-Sub 和 N-Sub 分别代表微米颗粒涂层和纳米颗粒涂层样品界面对金属基底的影响, Distance 代表距离界面的距离。从图 9 中可以看出, 无论对微米颗粒涂层或纳米颗粒涂层样品, 基底的弹性模量基本一致, 除了距界面非常近的情况 ($<60 \mu\text{m}$)。纳米颗粒涂层界面由于有纳米结构的存在而表现出比微米颗粒涂层界面更好的结合性能, 反映在金属基底上则表现为硬度比微米颗粒涂层要高, 随着离界面越远, 界面对其的影响越弱, 硬度和弹性模量随之减小; 同时硬度的界面效应比弹性模量的尺度效应要明显。这与纳米材料强度的尺度效应比弹性模量要明显是类似的, 不过这里不是尺度效应, 而是界面的应变梯度效应。这种界面效应仅在界面附近发生, 整体来讲硬度还是均匀的。

4 结 论

通过耦合纳米压痕、宏观压痕实验及跨尺度理论模

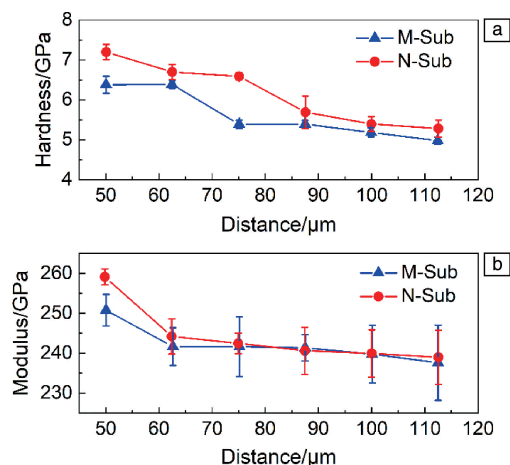


图 9 微米及纳米颗粒涂层样品的基底硬度(a)及弹性模量(b)

Fig. 9 Hardness (a) and elastic modulus (b) of substrates for both coatings

拟, 研究了微纳米结构陶瓷涂层/基底的表面及截面硬度及弹性模量的尺度效应及界面影响。表面宏观硬度及弹性模量服从 Weibull 统计分布, 结合纳米压痕结果, 硬度及弹性模量随压痕深度减小而增加, 与基于考虑应变梯度效应及表界面效应的跨尺度理论相符。涂层及基底截面纳米压痕测量显示硬度及弹性模量随远离界面层距离的增加而减小, 反映了界面的强化效应, 纳米结构涂层样品的界面应变梯度影响更显著。

参考文献 References

- [1] ZHANG B P, WEI L L, GUO H B, *et al.* Ceramics International[J], 2017, 43(15): 12920–12929.
- [2] SHEN Q, YANG L, ZHOU Y C, *et al.* Surface & Coatings Technology [J], 2017, 325: 219–228.
- [3] LIANG L H, LIU H Y, LONG H, *et al.* Engineering Fracture Mechanics[J], 2018, 199: 635–646.
- [4] WEI Y G, HUTCHINSON J W. Journal of the Mechanics and Physics of Solids[J], 1997, 45: 1253–1273.
- [5] WU B, LIANG L H, MA H S, *et al.* Computational Materials Science [J], 2012, 57: 2–7.
- [6] SONG J R, WEI Y G. Engineering Fracture Mechanics [J], 2019, 221: 106679.
- [7] WEI Y G, WANG X Z, WU X L, *et al.* Science in China Series A [J], 2001, 44: 74–82.
- [8] SONG J R, FAN C C, MA H S, *et al.* Acta Mechanica Sinica [J], 2015, 31: 364–372.
- [9] LIU H Y, WEI Y G, LIANG L H, *et al.* Coatings [J], 2020, 10: 345.
- [10] LU H M, JIANG Q. Journal of Physical Chemistry B [J], 2004, 108: 5617–5619.
- [11] AKDENIZ M V, MEKHRABOV A O. Journal of Alloys and Compounds [J], 2019, 788: 787–798.

(编辑 张雨明)