

# 交流阻抗谱法检测热障涂层中热致氧化层的厚度

邢 岩, 王子媛, 郭思枏, 潘 伟

(清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

**摘 要:** 采用交流阻抗谱法对 1000 °C 高温氧化的热障涂层材料 (TBCs) 样品进行分析。结果显示, 氧化时间 100 h 后, 致密氧化物层形成, 其厚度随氧化进程增加且成分也由氧化铝向混合氧化物转变。通过等效电路模拟对交流阻抗测试结果进行分析, 得到了热致氧化层 (TGO) 电容与厚度倒数的正比例关系, 实现了对 TGO 层厚度的检测。

**关键词:** 交流阻抗谱; 热障涂层; 热致氧化层

**中图分类号:** TG174.453

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2018)S1-327-03

热障涂层是从 20 世纪 60 年代开始发展的高温热端部件表面防护技术。通过使用热障涂层, 可降低高温合金的表面温度, 进而提高热机效率并延长使用寿命<sup>[1,2]</sup>。然而, 热障涂层的工作寿命难以预测, 一旦涂层在轮机工作过程中发生破裂或者剥落将带来严重后果。因此, 关于热障涂层使用寿命的研究是至关重要的。

热障涂层失效的主要原因是服役过程中金属连接层和陶瓷层界面间形成的热致氧化物层 (TGO)。研究表明当 TGO 层的厚度达到 15  $\mu\text{m}$  时将导致涂层的剥落, 所以为了预测 TBCs 的使用寿命, 我们需要对 TGO 的厚度进行检测。目前, 对热障涂层使用的无损检测手段有声发射法, 光致发光荧光光谱法, 红外热成像技术法和交流阻抗谱法。前 3 种方法虽然可以对 TBCs 中的缺陷定性分析, 但是无法探测涂层受损的程度并预测其寿命。由于在热障涂层失效过程中伴随着裂纹的生长和增殖, TGO 层的增厚和微观组织变化等物理化学变化, 所以使用交流阻抗谱法较为合适<sup>[3-6]</sup>。

本实验采用交流阻抗法作为无损检测手段对热障涂层系统各个结构进行检测, 主要分析氧化层的生长以及组成结构, 并通过交流阻抗谱法分析出的电学参数对氧化层的厚度进行计算。

## 1 实 验

实验样品尺寸 20 mm $\times$ 20 mm, 陶瓷层 (YSZ) 层厚度 1.0 mm, 1000 °C 下进行高温氧化 (CWF1200, Carbolite), 分别在氧化时间达到 100、500、1000 和 1500 h 后分别取出一组样品。

用电化学工作站 (SI 1260 Impedance/Grain-Phase analyzer/Solartron 1296 Dielectric Interface) 分析样品的电学性能。首先将样品金属表面打磨, 然后在样品金属及陶瓷表面涂抹银浆, 并各引出银线一段, 在 550 °C 下烧结 30 min, 完成电极制备。测试交流电压振幅为 100 mV, 交变频率范围为 1~1 $\times$ 10<sup>7</sup> Hz。阻抗图谱结果使用 ZsimpWin 软件进行等效电路模拟。样品的微观形貌及成分分析通过配备能谱仪的扫描电镜进行分析 (SEM, MERLIN VP Compact, Zeiss Co., Oberkochen, Germany)。

## 2 结果与分析

### 2.1 显微结构分析

图 1 显示样品在氧化时间分别为 100, 500, 1000 和 1500 h 时的截面背散射电子图像。从图中可看出氧化时间 100 h 时已经在金属连接层和陶瓷层界面间形成了一层致密的氧化物层。通过能谱分析, 该黑色带状区域为氧化铝, 在氧化时间达 1000 h 时, 有少量灰色区域出现, 但并未形成致密带状层。灰色区域为混合氧化物, 组成可能为氧化铝、氧化铬、氧化镍、氧化钴以及 (Ni, Co)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石。

### 2.2 氧化动力学分析

图 2 为氧化层厚度与氧化时间的平方根的关系。由此可推断, 本实验中反应离子通过氧化层的扩散是氧化反应进行的控速步骤。

### 2.3 交流阻抗谱分析

阻抗图谱的表现方式主要有 Bode 图和 Nyquist

收稿日期: 2017-07-09

基金项目: 国家自然科学基金 (51323001)

作者简介: 邢 岩, 女, 1992 年生, 博士, 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084, 电话: 010-62772859, E-mail: xingy14@mails.tsinghua.edu.cn

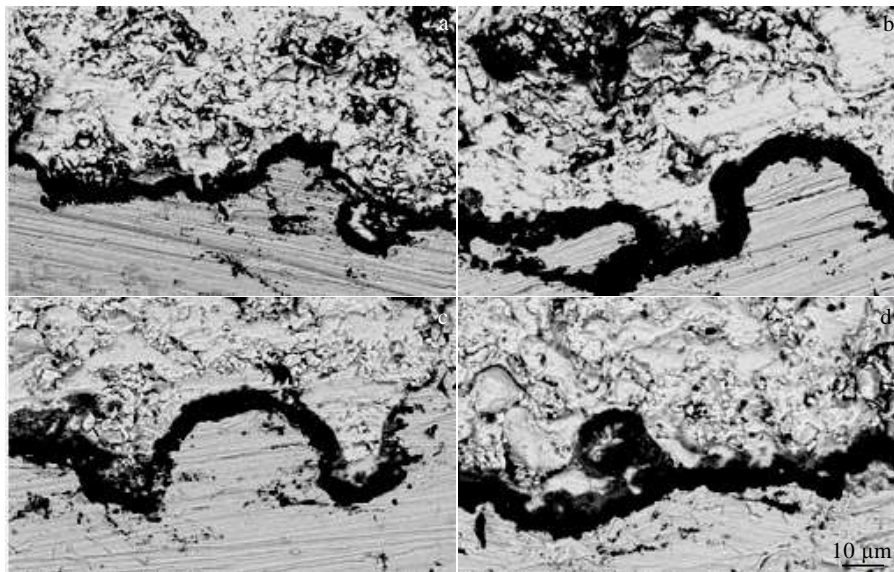


图 1 不同氧化时间下样品 SEM 背散射电子图像

Fig.1 SEM Back scattered electron images of TBCs after different oxidation time: (a) 100 h, (b) 500 h, (c) 1000 h, and (d) 1500 h

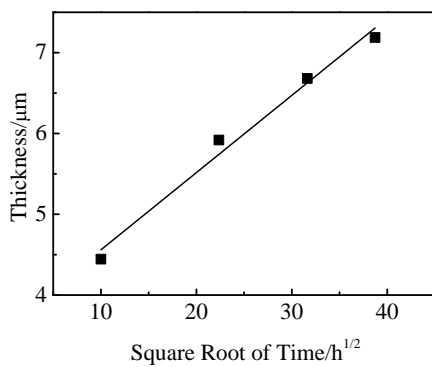


图 2 TGO 层生长氧化动力学曲线

Fig.2 Oxidation kinetics plots of TGO layer

图。图 3 是样品的 bode 图。自高频至低频出现的 4 个弛豫过程分别代表 YSZ 晶粒, YSZ 晶界, TGO 层和电极的弛豫过程。图 4 是样品的 Nyquist 图。在低频部分显示电极效应, 在高频部分出现 YSZ 晶界以及 TGO 层的弧段。图中显示两弧段没有明显重叠, 且 TGO 阻抗弧随氧化时间的增加呈现持续的增长趋势, 表示 TGO 层的成分并没有发生明显变化且厚度随时间增加。这一结果与扫描电镜分析相吻合。

### 2.4 等效电路设计

基于扫描电镜以及能谱分析结果, 样品中包含 YSZ 层, TGO 层(带状氧化铝以及点状分散混合氧化物), 金属连接层和超高温合金基底。由于金属连接层和基底导电性好, 其阻抗可以忽略, 所以在进行等效电路设计时, 分别使用不同的电阻-电容 (R-C) 回

路表示 YSZ 晶粒、YSZ 晶界和 TGO 层的弛豫过程<sup>[7,8]</sup>。

图 5 为等效电路设计方案, 其中,  $R_s$  代表电极,  $R_C$ - $CPE_C$

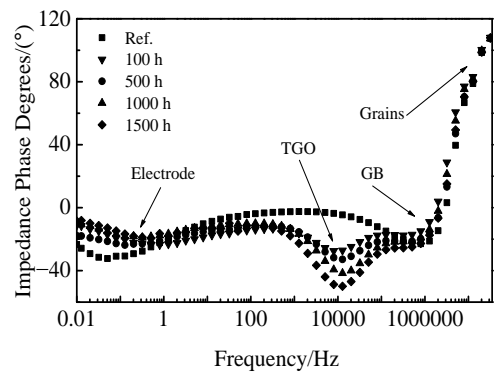


图 3 样品的 Bode 图

Fig.3 Bode plots of TBCs

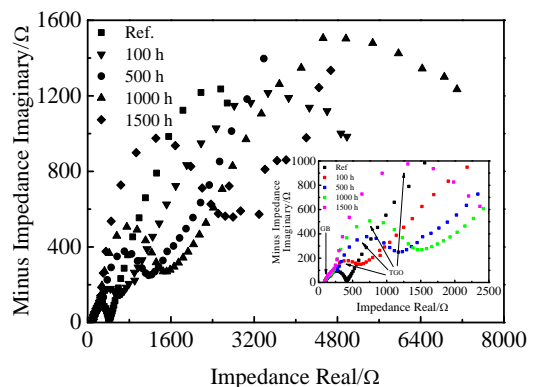


图 4 样品的 Nyquist 图

Fig.4 Nyquist plots of TBCs

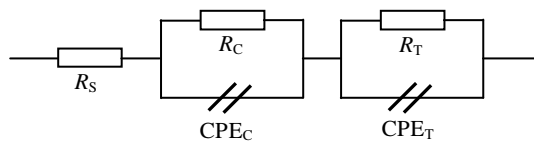


图 5 等效电路模型

Fig.5 Equivalent circuit model

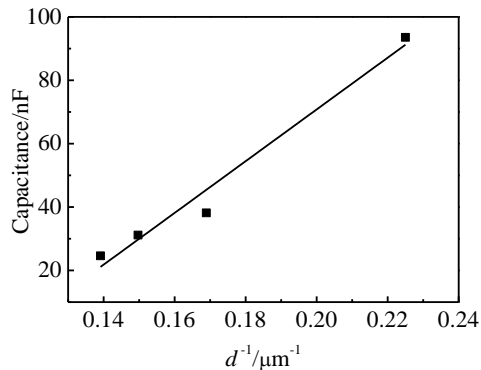


图 6 样品 TGO 层电容与厚度的倒数的关系

Fig.6 Capacitance of TGO layer as the function of the reciprocal of TGO thickness

回路代表 YSZ 层,  $R_T$ - $CPE_T$  回路代表 TGO 层。

### 2.5 等效电路模拟结果分析

通过等效电路模型拟合, 可从各样品的 Nyquist 图中提取电容等信息。图 6 为样品的 TGO 层电容值与厚度 ( $d$ ) 的倒数的关系。由此可知, TGO 的电容与

厚度的倒数呈正比例关系。

## 3 结 论

1) TGO 层主要成分为氧化铝, 其厚度随氧化时间延长而增加。

2) 通过等效电路拟合分析得到 TGO 层电容值和厚度倒数的正比例关系, 可以通过测量 TGO 层的电学性能来达到预测其厚度及使用寿命的目的。

### 参考文献 References

- [1] Nitin P Padture, Gell M, Jordan E H *et al.* *Science*[J], 2002, 296: 280
- [2] David R Clarke, Matthias Oechsner, Nitin P Padture, *MRS Bulletin*[J], 2012, 37: 891
- [3] Wang Xin, Mei Junfa, Xiao Ping. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2001, 21(7): 855
- [4] Song Shenhua, Xiao Ping. *Materials Science and Engineering* [J], 2003, 97(1): 46
- [5] Song Shenhua, Xiao Ping, Weng Lvqian. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2005, 25(7): 116
- [6] Ali Md Shawkat, Song Shenhua, Xiao Ping. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2002, 22(1): 101
- [7] MacDonald J R ed. *Impedance Spectroscopy*[M]. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 1987
- [8] Amaral S T, Muller I L. *Corrosion*[J], 1999, 55(1): 17

## Development of Measuring Method for the Thickness of TBC Oxide Scale by AC Impedance Spectroscopy

Xing Yan, Wang Ziyuan, Guo Sicong, Pan Wei

(State Key Laboratory of New Ceramic and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** The TBCs samples with 0.1 mm YSZ top coat after oxidation at 1000 °C were analysed by impedance spectroscopy. The SEM and EDS result shows that a continuous alumina layer formed after 100 h oxidation and the thickness increases with increasing oxidation time. Meanwhile, the chemical composition changes from alumina to mixed oxides. The oxidation kinetics demonstrates that the oxidation procedure is controlled by diffusion. By equivalent circuit model analysis, we obtain the direct proportional relationship between TGO thickness and capacitance, so the TGO thickness can be measured.

**Key words:** thermal barrier coating; impedance spectroscopy; non-destructive technique

Corresponding author: Pan Wei, Professor, School of Material Science and Engineering, Tsinghua University, P. R. China, Tel: 0086-10-62772859, E-mail: panw@mail.tsinghua.edu.cn