

文章编号:1673-9981(2016)03-0191-06

燃气热冲击下 7YSZ 热障涂层的阻抗谱特征

张永^{1,2}, 陈文龙^{2,3}, 刘敏², 张吉阜², 许晓嫦¹

1. 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083;

2. 广东省新材料研究所, 现代材料表面工程技术国家工程实验室, 广东省现代表面工程技术重点实验室, 广东 广州 510650;

3. 广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510006

摘要:在 1250 °C 的燃气热冲击条件下, 测试了等离子喷涂 7YSZ 热障涂层的抗热震性能, 并采用交流阻抗技术测量了 7YSZ 热障涂层的阻抗谱特征. 结果表明: 随着热冲击循环次数增加, 7YSZ 热障涂层内热生长氧化物不断生长变厚, 阻抗谱中频阶段的响应表现的愈加显著; 同时 YSZ 晶界电阻值增加, 电容值下降, 表明 YSZ 内微裂纹发生了生长和扩展.

关键词:燃气热冲击; 热障涂层; 阻抗谱

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

热障涂层(TBC)的服役环境恶劣, 会遭受高温氧化、热腐蚀、磨损及外来物质冲击等^[1-3], 使得热障涂层的失效机理变得复杂. 为了分析和评估热障涂层体系的失效模式及长期可靠性, 国内外许多学者在涂层服役环境模拟和服役寿命预测方面做了大量的工作.

交流阻抗谱是常用的一种电化学测试技术, 这种无损测试方法对所研究体系的物理化学性能的变化敏感, 且其监测频率范围宽广, 已广泛地应用于研究电极过程动力学、电极表面现象以及测定固体电解质电导率等方面^[4-6]. 热障涂层的 YSZ 陶瓷层为典型的固体氧化物电解质材料^[7], 氧离子空位在高温下的电导率非常高, 在燃料电池行业中采用阻抗谱法研究其电学性能已非常普遍. 热障涂层的微观结构特征, 如粘结层/YSZ 层界面处的热生长氧化物(TGO)及 YSZ 层内的气孔与裂纹等, 均对阻抗谱具有明显的频率响应特征. 因此, 交流阻抗谱被越来越多地用于对热障涂层失效机理研究与寿命评估^[8-14].

本文采用等离子喷涂技术制备 7YSZ 热障涂层(TBC), 在模拟燃气热冲击试验平台上对 TBC 的抗热震性能进行了测试, 并采用交流阻抗谱法监测 TBC 的微结构变化, 研究了热障涂层中 TGO 层及陶瓷层的微观结构的变化规律.

1 实验部分

1.1 TBC 涂层制备

试样基体材料为 K417 高温合金. 试样加工成直径 25.4 mm×6 mm 的试片, 边沿倒成 R1 角, 背部钻直径 3 mm 的孔用于放置热电偶. TBC 涂层的粘结层采用低压等离子喷涂技术(LPPS)制备, 所用粉末为 NiCoCrAlYTa, 粘结层厚度约为 100 μm. 陶瓷面层采用大气等离子喷涂技术制备(APS)制备, 粉末为 7YSZ. 涂层厚度约 300 μm, 喷涂工艺参数列于表 1.

收稿日期: 2016-05-04

作者简介: 张永(1989-), 男, 河南南阳人, 硕士.

通讯作者: 陈文龙(1988-), 男, 江西景德镇人, 博士研究生.

表 1 APS 喷涂 7YSZ 陶瓷层参数

Table 1 Parameters of 7YSZ coating by APS

涂层厚度 / μm	电流 /A	电压 /V	氩气 / $(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	氢气 / $(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	载气 / $(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	送粉率 / $(\text{r} \cdot \text{min}^{-1})$	喷距 /mm
300	680	67	45	5	4	2	110

1.2 热冲击试验

采用燃气热冲击试验机对 TBC 涂层的抗热震性能进行测试,设备外观如图 1 所示.该试验平台采用氧-丙烯混合燃烧加热,试样正面用红外测温仪监测温度,背面采用热电偶接触检测温度.首先在 30 s 内将试样正面温度加热至 1250 $^{\circ}\text{C}$,同时采用压缩空气降低背部温度,保持 2 min,随后 30 s 内用压缩空气将试样快速冷却至 80 $^{\circ}\text{C}$ 以下,形成一个热循环周期.热冲击循环次数分别为 100, 300, 600 和 1000 次.

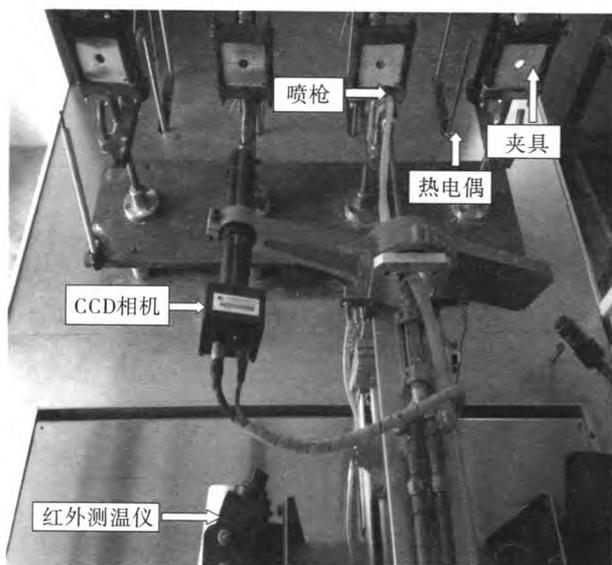


图 1 多工位燃气热循环试验机

Fig. 1 Multi-stage flame tester

1.3 涂层的阻抗谱表征

采用交流阻抗测量技术对不同热冲击循环次数后的试样进行阻抗谱测试,测试设备为美国 AMETEK 公司生产的 PARSTAT4000 型电化学工作站.YSZ 陶瓷层作为工作电极,在高温合金基体上焊接不锈钢丝作为对电极.将待测试样固定于特制夹具上,安装好后将试样夹具放入电阻炉内,设定好保温温度并在温度稳定后进行阻抗测试.阻抗测试的频率范围为 0.1 \sim 1×10^6 Hz,测量温度为 400

$^{\circ}\text{C}$,振幅为 100 mV.

2 结果与分析

2.1 7YSZ 热障涂层的结构演变

图 2 为经过不同热循环次数后 7YSZ 层的表面微观形貌.7YSZ 粉末在等离子火焰流中熔化后沉积在试样表面而形成涂层,凝固收缩后的颗粒之间不可避免会存在很多孔隙,由于熔融颗粒的冷却速度很快,热应力释放后会在凝固颗粒内部形成许多微裂纹,这些涂层内部的缺陷(孔隙和裂纹)在图 2(a)中可被观察到.经过不同热循环次数后(图 2(b)~图 2(e)),YSZ 层微观表面均可观察到更为明显的微裂纹,热冲击过程对 YSZ 内微裂纹产生和扩展具有促进作用.

YSZ 层内的缺陷部位同时也是氧气的良好通道,氧气透过 YSZ 层到达粘结层后在 YSZ/粘结层界面与铝元素等形成 TGO 层(图 3).从图中 3(a)可见,喷涂态的 7YSZ 涂层界面处已经能看到了一层薄的不连续的 TGO 层,这主要是由于喷涂粘结层时不可避免地会与空气发生接触,同时在喷涂陶瓷层的过程中会先对粘结层进行预热处理,这也会促使粘结层与空气中的氧气发生反应.经过 100 次热循环后(图 3(b)),粘结层/YSZ 界面即形成了连续的 TGO 层,但 TGO 厚度较薄.随热循环次数的增加(图 3(c)~图 3(e)),TGO 层厚度明显增加,同时粘结层金属组元会以低扩散速率向陶瓷层表面扩散,氧离子向粘结层内部扩散,在粘结层内接近界面的孔隙内生成了灰黑色的 TGO 产物.

2.2 7YSZ 热障涂层的阻抗谱分析

通常认为 YSZ 涂层的阻抗特征包括晶粒和晶界的阻抗响应,晶粒阻抗响应频率范围为 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7$ Hz,晶界阻抗响应频率范围为 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ Hz^[15].图 4 为不同热循环次数后的 APS 热障涂层的阻抗谱曲线图.大气等离子喷涂的 YSZ 陶瓷层由不同熔融颗粒相互堆积而成,颗粒之间存在很多

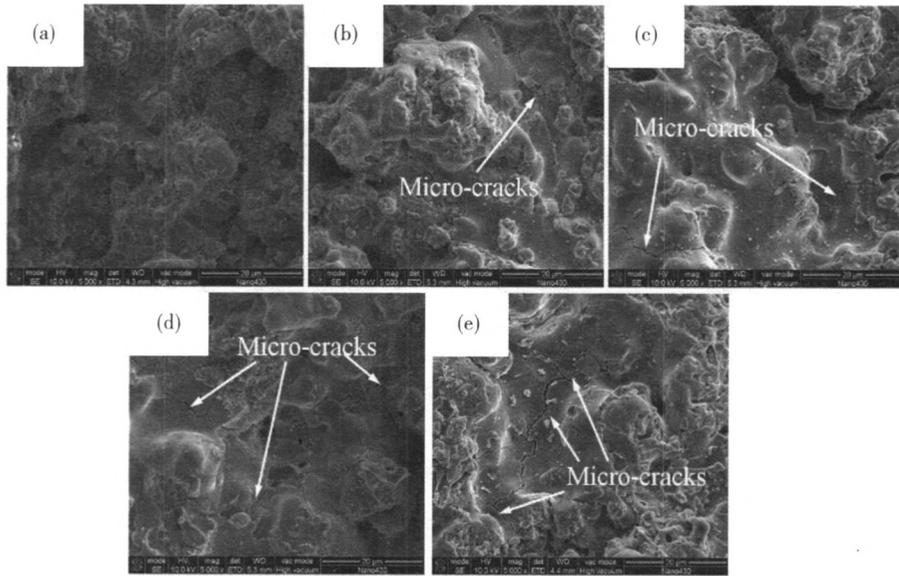


图 2 7YSZ 涂层不同热循环次数后表面微观形貌

(a)喷涂态;(b) 100 次;(c) 300 次;(d) 600 次;(e) 1000 次

Fig.2 Surface micro-topography of 7YSZ coat after thermal cycling for (a) as-sprayed;(b) 100 cycles;(c) 300 cycles;(d) 600 cycles;(e) 1000 cycles

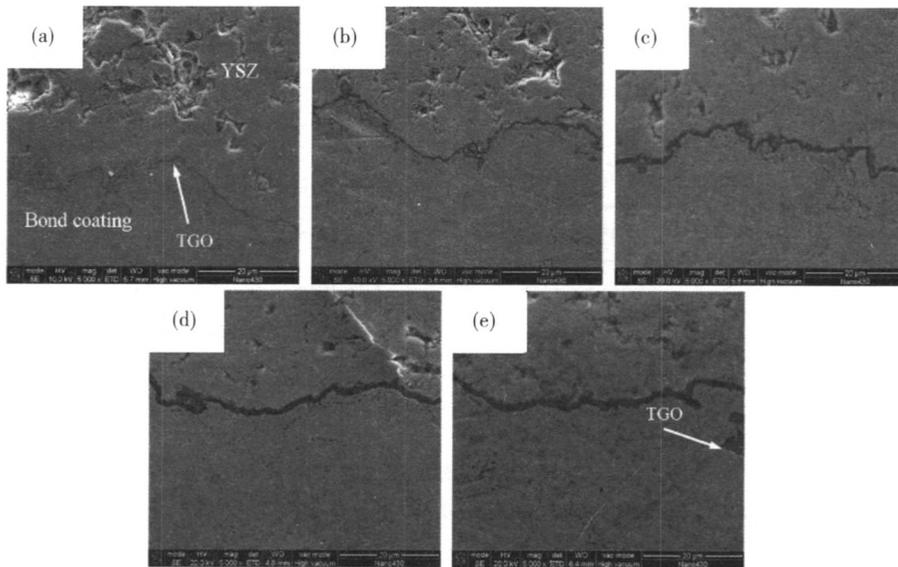


图 3 7YSZ 涂层不同热循环次数后涂层截面形貌

(a)喷涂态;(b) 100 次;(c) 300 次;(d) 600 次;(e) 1000 次

Fig.3 Cross-section micro-topography of 7YSZ coat after thermal cycling for (a) as-sprayed;(b) 100 cycles;(c) 300 cycles;(d) 600 cycles;(e) 1000 cycles

孔隙和微裂纹,将熔融颗粒类比为块体材料的晶粒,而熔融颗粒之间的间隙(孔隙和微裂纹)就是块体材料的晶界。从图 4 可见, $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ Hz 范围为熔融颗粒内部的阻抗响应, $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ Hz 为熔融颗粒间隙的阻抗响应。TGO 的阻抗响应频率范围为 $1 \times 10 \sim 1 \times 10^3$ Hz,而 $0.1 \sim 10$ Hz 的频率

范围通常对应电极响应特征。从图 4 还可以看到, TGO 层所对应的阻抗特征随着循环次数的增加更加明显,这与图 3 中所观察到的 TGO 厚度的变化规律相对应,即阻抗谱能够很好地反应 TGO 层厚度的变化规律。

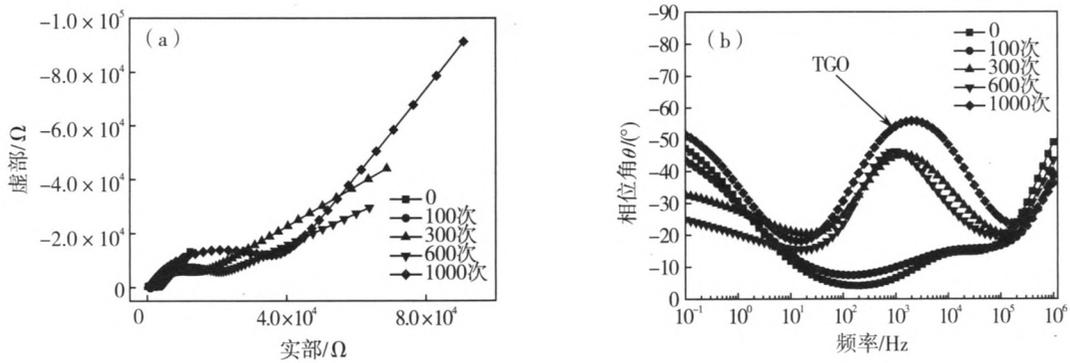


图4 热冲击后热障涂层的 Nyquist 图和 Bode 图

(a) nyquist 图; (b) bode 图

Fig. 4 Nyquist plot and bode plot for 7YSZ TBCs after thermal cycling test

(a) nyquist plot; (b) bode plot

根据燃气热冲击后 7YSZ 热障涂层阻抗谱特点,采用等效电路对喷涂态 7YSZ 热障涂层的阻抗谱曲线进行拟合.图 5 为 7YSZ 热障涂层等效电路及拟合曲线.从图 5 (a)可见,该等效电路中包含三个容抗电路,其中 YSZ 熔融颗粒阻抗特征由 CPE-YSZ G 和 R-YSZ G 并联表示,而沉积颗粒间隙阻

抗特征由 CPE-TGO 和 R-TGO 并联表示, TGO 阻抗由 CPE-TGO 和 R-TGO 并联表示.从图 5(b)可看出,喷涂态 7YSZ 热障涂层实测曲线与拟合曲线吻合性较好,这表明等效电路模型能够很好地对实验测得 7YSZ 热障涂层的阻抗谱特征进行拟合.

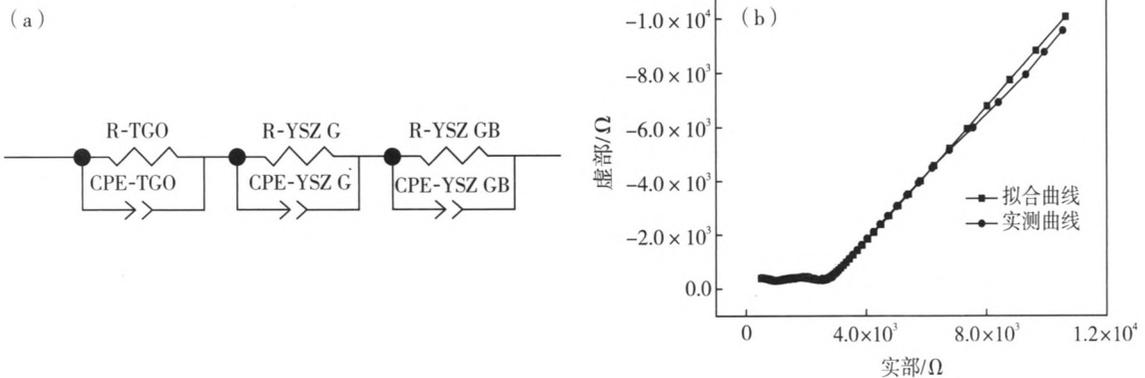


图5 7YSZ 热障涂层等效电路(a)及拟合曲线(b)

Fig. 5 (a) Equivalent circuits and (b) fitting plot for 7YSZ TBCs

采用图 5(a)的等效电路图对图 4 中的阻抗谱进行拟合分析,拟合得到的 TGO 电阻值和电容值随 TGO 厚度的变化曲线(图 6)及 YSZ 晶粒和晶界电阻值和电容值随氧化时间的变化曲线(图 7).从图 6 可见,TGO 电阻值随着热冲击循环次数的增加而增加,TGO 电容值随着热冲击循环次数的增加而减小.

TGO 层的电阻值、电容值与电极距离(TGO 层厚度)的关系如下^[4]:

$$R = \rho \cdot d / S. \tag{1}$$

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot S / d. \tag{2}$$

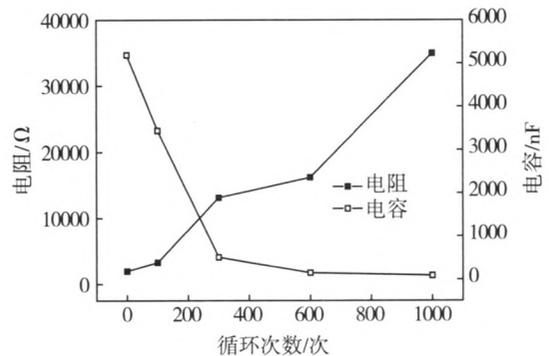


图6 TGO 电阻值与电容值随 TGO 厚度的变化曲线
Fig. 6 Electrical Resistance and capacitance of the TGO as a function of TGO thickness

式(1)~式(2)中 R 为电阻, ρ 为电阻率, d 为电极间距(TGO 厚度), ϵ_0 和 ϵ_r 分别为绝对介电常数和相对介电常数, S 为电极面积. 从式(1)和式(2)可知, TGO 层的电阻值与 TGO 厚度成正比, 电容值与 TGO 厚度也成反比. 因此, 可以通过测量 TGO 层电阻值或电容值, 计算出 TGO 厚度, 从而绘制出 TGO 层在热冲击循环过程中 TGO 演变的变化曲线.

图 7 为 YSZ 电阻值与电容值随氧化时间的变化曲线. 从图 7(a)可见: 7YSZ 的 TBC 涂层中 YSZ 颗粒的电阻及电容随热冲击循环次数的增加均呈波动变化, 而非单调增加或减少, 说明热冲击循环对熔融颗粒本身的电学特征影响不大. 从图 7(b)可见,

颗粒间隙的电阻值则随着热冲击循环次数的增加呈线性增长, 而电容值不断下降. YSZ 颗粒之间存在大量间隙, 若把间隙处看作平板电容, 根据公式(2)可知, 当间隙处出现开裂, 更多的空气进入界面中, 使相对介电常数下降, 同时加上界面间距 d 不断增大(裂纹扩展), 从而导致间隙电容不断下降. 此外, 陶瓷层中微裂纹的增加会造成陶瓷层的电导率下降, 从而引起 YSZ 颗粒间隙的电阻值不断增加^[14]. 由此可推断, 热冲击循环过程对陶瓷层中微裂纹的产生与扩展具有促进作用. 因此, 通过阻抗谱分析能有效地表征 TBC 涂层在热冲击循环过程中 TGO 的生长与 YSZ 陶瓷层微结构的演变.

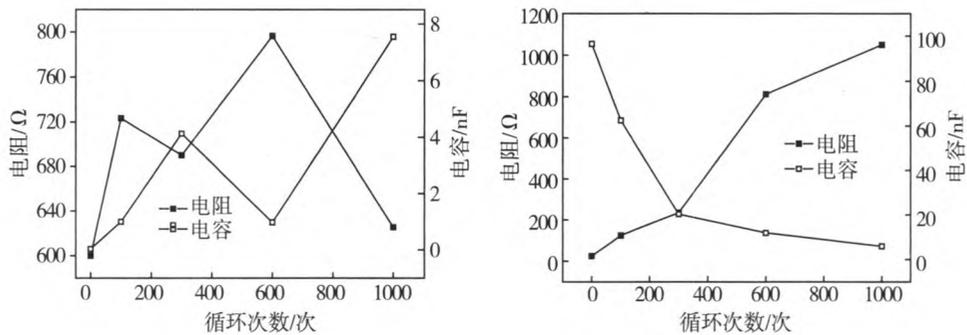


图 7 YSZ 电阻值与电容值随氧化时间的变化曲线

(a) YSZ 晶粒; (b) YSZ 晶界

Fig. 7 Electrical Resistance and capacitance of the YSZ as a function of oxidation time

(a) YSZ grain; (b) YSZ grain boundary

3 结 论

(1) 电化学阻抗谱技术能够有效地表征等离子喷涂制备的 7YSZ 热障涂层在热冲击过程中的结构演变. 阻抗谱分析表明, 随着热冲击循环次数增加, TBC 涂层内 TGO 不断生长变厚, 导致阻抗谱中频阶段的响应表现的愈加显著.

(2) 随着热冲击循环次数的增加, YSZ 晶界的电阻值增加、电容值下降, 表明 YSZ 内微裂纹增多, 燃气热冲击促进了 YSZ 层裂纹的生长和扩展.

参考文献:

[1] 刘大响. 世界航空动力技术的现状及发展动向[J]. 北京航空航天大学学报, 2002, 28: 490-496.
 [2] CAO X Q, VASSEN R, STOEVEER D. Ceramic materials for thermal barrier coatings [J]. Journal of

European Ceramic Society, 2004, 24: 1-10.
 [3] 徐惠彬, 官声凯, 刘福顺. 航空发动机热障涂层材料体系的研究[J]. 航空学报, 2000, 21(1): 7-10.
 [4] 张春霞, 官声凯, 徐惠彬. 交流阻抗谱法在热障涂层失效研究中的应用[J]. 航空学报, 2006, 27(3): 520-524.
 [5] SONG S H, XIAO P. An impedance spectroscopy study of high-temperature oxidation of thermal barrier coatings [J]. Materials Science and Engineering B, 2003, 97: 46-53.
 [6] WU N Q, OGAWA K, CHYU M, et al. Failure detection of thermal barrier coatings using impedance spectroscopy [J]. Thin Solid Films, 2004, 457: 301-306.
 [7] 林振汉, 张玲秀. 氧化锆基固体电解质离子导电的基本原理[J]. 热处理, 2009, 24(5): 6-10.
 [8] ALI M S, SONG S H, XIAO P. Evaluation of degradation of thermal barrier coatings using impedance spectroscopy [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(1): 101-107.

- [9] WANG X, MEI J F, XIAO P. Non-destructive evaluation of thermal barrier coatings using impedance spectroscopy [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21 (7):855-859.
- [10] SONG S H, XIAO P, WENG L Q. Evaluation of microstructural evolution in thermal barrier coatings during thermal cycling using impedance spectroscopy [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25 (7):1167-1173.
- [11] LIU C, HUANG H, NI L Y, et al. Evaluation of Thermal Barrier Coatings Exposed to Hot Corrosion Environment by Impedance Spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2011, 24(4):514-519.
- [12] ZHANG C X, ZHOU C G, GONG S K, et al. Evaluation of thermal barrier coating exposed to different oxygen partial pressure environments by impedance spectroscopy [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 201(1-2):446-451.
- [13] HUANG W, ZHU C, LIU X Y, et al. A comparative study of the microstructure and oxidation behavior in supersonic and conventional air plasma sprayed thermal barrier coatings [J]. *Surf & Coat Tech*, 2013, 235: 853-859.
- [14] WU J, GUO H B, ABBAS M, et al. Evaluation of plasma sprayed YSZ thermal barrier coatings with the CMAS deposits infiltration using impedance spectroscopy [J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2012, 22(1):40-47.
- [15] ANDERSON P S, WANG X, XIAO P. Impedance spectroscopy study of plasma sprayed and EB-PVD thermal barrier coatings [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2004, 185(1):106-119.

Impedance spectroscopy analysis of plasma sprayed 7YSZ thermal barrier coating after thermal cycling test

ZHANG Yong^{1,2}, CHEN Wenlong^{2,3}, LIU Min², ZHANG Jifu², XU Xiaochang¹

1. *School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China*; 2. *Guangdong Institute of New Materials, National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, The Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology Guangzhou, 510650, China*; 3. *School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China*

Abstract: Thermal cycling test of plasma sprayed 7YSZ thermal barrier coating (TBCs) was carried out with the sample surface temperature of 1250°C. The growth of thermal growth oxide layer (TGO) and microstructure evolution of YSZ were investigated by impedance spectroscopy testing. Results indicate that the thickness of TGO layer increased with increasing of thermal cycles, and the impedance response of middle frequencies were more and more remarkable. Meanwhile, the electrical resistance of YSZ grain boundaries increased with increasing of thermal cycles, but the capacitance decreased instead.

Key word: thermal cycling test; thermal barrier coating; impedance spectroscopy analysis