

等离子喷涂-物理气相沉积 热障涂层的表征技术研究进展

李荣久^{1,2}, 邓畅光², 胡永俊¹, 邓子谦², 毛杰²

(1.广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510006; 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, 广州 510650)

摘要: 等离子喷涂-物理气相沉积技术 (PS-PVD) 是一门新型的热障涂层制备技术。概述了 PS-PVD 的技术优势, 包括高的沉积效率、制备不同结构涂层的灵活性和优良的复杂结构工件适用性等。基于此, 简单介绍了不同表征手段的测试原理与过程, 重点总结了近年来应用于 PS-PVD 涂层表征手段的研究进展。包括组织结构相的表征手段: X 射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、电子背散射衍射、工业用计算机断层成像技术等; 热防护性能的表征手段: 隔热性能、静态/循环氧化、抗热震性能、热腐蚀性测试等; 力学性能的表征手段: 拉伸性能实验、三点/四点弯曲实验、粒子冲蚀性实验以及纳米压痕实验等; 并详细介绍了交流阻抗谱这一电化学无损检测手段。最后, 对不同表征手段的准确性、便捷性、客观性等特性进行了总结, 根据不同技术的优缺点提出了相应的评价与建议。展望了未来 PS-PVD 表征手段的三个需要发展的方向: 便捷的非接触式诊断方法、高精度的涂层微区结构与性能表征和高效的仿真模拟技术应用。

关键词: 热障涂层; 等离子喷涂-物理气相沉积; 表征手段; 交流阻抗谱

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)11-0124-17

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.11.014

Research Progress on Characterization Methods of Thermal Barrier Coatings Prepared by Plasma Spraying-Physical Vapor Deposition

LI Rong-jiu^{1,2}, DENG Chang-guang², HU Yong-jun¹, DENG Zi-qian², MAO Jie²

(1.School of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2.National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, Guangdong Institute of New Materials, Guangzhou 510650, China)

收稿日期: 2020-03-06; 修订日期: 2020-10-19

Received: 2020-03-06; Revised: 2020-10-19

基金项目: 广东省重点领域计划 (2019B010936001); 国家科技重大专项 (2017-VI-0010-0081); 广东省科技计划项目 (2020B1515020036); 广东特支团队 (2019BT02C629); 广东省科学院项目 (2019GDASYL-0104022)

Fund: Supported by R & D Program in Key Fields of Guangdong Province (2019B010936001), National Science and Technology Major Project (2017-VI-0010-0081), Science and Technology Project of Guangdong Province (2020B1515020036), Guangdong Special Support Program (2019BT02C629), Project of Guangdong Academy of Sciences (2019GDASYL-0104022)

作者简介: 李荣久 (1996—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为高温功能涂层。

Biography: LI Rong-jiu (1996—), Male, Master, Research focus: high temperature functional coating.

通讯作者: 毛杰 (1979—), 男, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为高温功能涂层。邮箱: maojie@gdinm.com

Corresponding author: MAO Jie (1979—), Male, Doctor, Professor level senior engineer, Research focus: high temperature functional coating. E-mail: maojie@gdinm.com

引文格式: 李荣久, 邓畅光, 胡永俊, 等. 等离子喷涂-物理气相沉积热障涂层的表征技术研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(11): 124-140.

LI Rong-jiu, DENG Chang-guang, HU Yong-jun, et al. Research progress on characterization methods of thermal barrier coatings prepared by plasma spraying-physical vapor deposition[J]. Surface technology, 2020, 49(11): 124-140.

ABSTRACT: Plasma spraying-physical vapor deposition is a novel process for preparing thermal barrier coatings. The advantages of PS-PVD process were summarized, including high deposition efficiency, flexible preparation of different microstructures and excellent application of complex structural artifacts. Based on this, the test principle and process of different characterization methods were introduced briefly and the recent research progress of the characterization methods applied to PS-PVD coatings was mainly reviewed. The characterization methods of organizational microstructure and phase included XRD, SEM, TEM, EBSD, etc. The characterization methods of thermal protection performance included thermal insulation performance, isothermal/cyclic oxidation, thermal shock performance and hot corrosion performance. The characterization methods of mechanical properties included tensile performance, three/four-point bending test, erosion resistance and nano-indentation technique. The electrochemical characterization method called impedance spectroscopy was introduced in detail. Finally, the accuracy, convenience, objectivity and other features of different characterization methods were summarized, and some corresponding evaluations and improvement proposals were proposed based on the advantages and disadvantages of different technologies. Three key development directions of PS-PVD are prospected: convenient non-contact diagnosis methods, high-precision characterization of coating microstructures and properties and application of high-efficiency simulation technology.

KEY WORDS: thermal barrier coating; plasma spraying-physical vapor deposition (PS-PVD); characterization methods; impedance spectroscopy

随着航空、电力、海洋舰艇等领域中使用的燃气涡轮发动机的快速发展,其热端部件的服役温度要求越来越高,现有高温合金的承温能力已经不能满足发动机工作条件,必须采用高效隔热涂层技术^[1]。热障涂层(Thermal barrier coatings, TBC)具备良好的隔热性能,涂覆在部件热端表面,能够有效提升其服役温度,同时兼具抗高温氧化、耐高温腐蚀、耐冲刷等功能,因此被广泛应用^[2]。

传统的热障涂层制备技术主要有等离子喷涂技术(Plasma spray, PS)与电子束物理气相沉积技术(Electron beam-physical vapor deposition, EB-PVD)。其中,APS涂层为层状结构,具有良好的隔热性能,但易在热应力作用下失效;而EB-PVD涂层具有柱状晶结构,相比于APS涂层,可更好地释放内应力,服役时间更长,但涂层中柱状晶间隙容易成为热流传递的通道,导致涂层热导率较高,且EB-PVD沉积效率也远远低于APS。21世纪初,等离子喷涂-物理气相沉积技术(Plasma spray-physical vapor deposition, PS-PVD)作为一种新型热障涂层制备工艺被开发出来,其具备APS和EB-PVD两种技术的优势^[3-4]。PS-PVD涂层具备独特的羽柱状结构,应变容限高,隔热性能好,且PS-PVD工艺既可灵活调控参数,获得不同结构涂层,又能实现高效率沉积涂层,是未来极具潜力的涂层制备技术^[5-7]。

PS-PVD涂层具有独特的羽柱状结构,其内部存在次级枝晶、未熔颗粒等多种复杂的结构单元,传统组织结构分析大多依赖于二维电镜图观察,无法获取涂层三维直观形貌,这使得对涂层进行客观、整体的表征变得极为困难。此外,在热防护性能方面,目前对PS-PVD涂层宏观性能的研究主要以单因素试验为

主,更接近服役环境的多因素耦合表征研究较少,这使得PS-PVD涂层热防护性能表征结果欠缺说服力。在力学性能方面,PS-PVD涂层在生长方向上具有不同的区域性特征,每个区域具有不同的力学性能^[8]。多数研究往往关注涂层的宏观性能,忽略了精准的微区表征,而PS-PVD热障涂层的精准微区表征对进一步阐明涂层沉积机制,探清结构和涂层性能之间的关系至关重要。

本文主要从涂层的组织结构相、热防护性能和力学性能三个方面的表征手段入手,将仪器使用方法与重要文献结论相结合,阐述不同表征方法的作用,并结合PS-PVD涂层特性提出相应的改进建议,还介绍了交流阻抗谱在PS-PVD热障涂层中的应用,最后对PS-PVD涂层表征技术的未来发展进行了展望。

1 涂层组织结构相表征

涂层的宏观性能是其组织结构特征决定的,因此性能研究必须从微观结构表征入手。涂层中有着比较明显的特征结构,例如孔隙、微裂纹、颗粒等,因此观测与分析其微观组织形貌是不可缺少的环节。经过光、电等学科的长期发展,现已建立起一个较完整的涂层微观结构分析体系:X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)可结合相分析软件(例如JADE对试样的物相组成、晶粒尺寸等基础晶体学信息)进行分析^[9]。扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)主要用于观测涂层微观形貌,并可利用其设备上装配的能谱仪(Energy dispersive spectroscopy, EDS)对选定区域进行元素分布测定。XRD与SEM表征技术较为成熟且应用广泛,是PS-PVD涂层表征的基础手段。本节主要介绍透射电子显微镜(Transmission Electron

Microscope, TEM)、电子背散射衍射 (Electron backscattering diffraction, EBSD) 和工业用计算机断层成像技术 (Industrial computerized tomography, ICT)。

1.1 透射电子显微镜

分析涂层微观结构时, 对小于 $0.2\ \mu\text{m}$ 的亚显微结构或超微结构, 通常使用透射电子显微镜进行表征。该表征手段一方面可通过收集透过样品的电子信号来观察样品的内部形貌, 另一方面能够在衍射模式下对样品的晶体学信息进行衍射分析。TEM 主要分为三种: 普通透射显微镜 (TEM)、高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 和扫描透射电子显微镜 (STEM)。

Stefan 等^[10]利用 TEM 阐述了 PS-PVD 的成核/生长机理。如图 1 所示, 柱状结构的最小组成单元表现

为近单晶结构的亚柱。并且由于大部分沉积方式为气相沉积, 亚柱随机吸附气相原子而长大, 这是每个柱状晶取向不一致的主要原因。Zhang 等^[11]将镀铝技术应用在由 PS-PVD 技术制备的 EBC 涂层上, 并通过 TEM 表征 Al 在涂层上的反应产物, 得出结论: EBC 涂层经过表面镀铝和热处理后, Al 和 Yb_2SiO_5 在表面反应形成了 Al_2O_3 晶粒, 随着反应进行, 继而形成铝膜, 提高 EBC 涂层的耐热腐蚀性能。Zhang 等^[12]在 PS-PVD 涂层初始生长层 TEM 高分辨图像中观测到“楔形结构”, 涂层羽柱状晶是一种由微米相和纳米相混合组成的结构, 并基于此发现, 提出了 PS-PVD 涂层的三维生长模型。以上研究表明, 现阶段 TEM 在 PS-PVD 涂层的表征中主要用于两个方面: 高分辨率 ($<50\ \text{nm}$) 下的微区结构观测与元素标定。

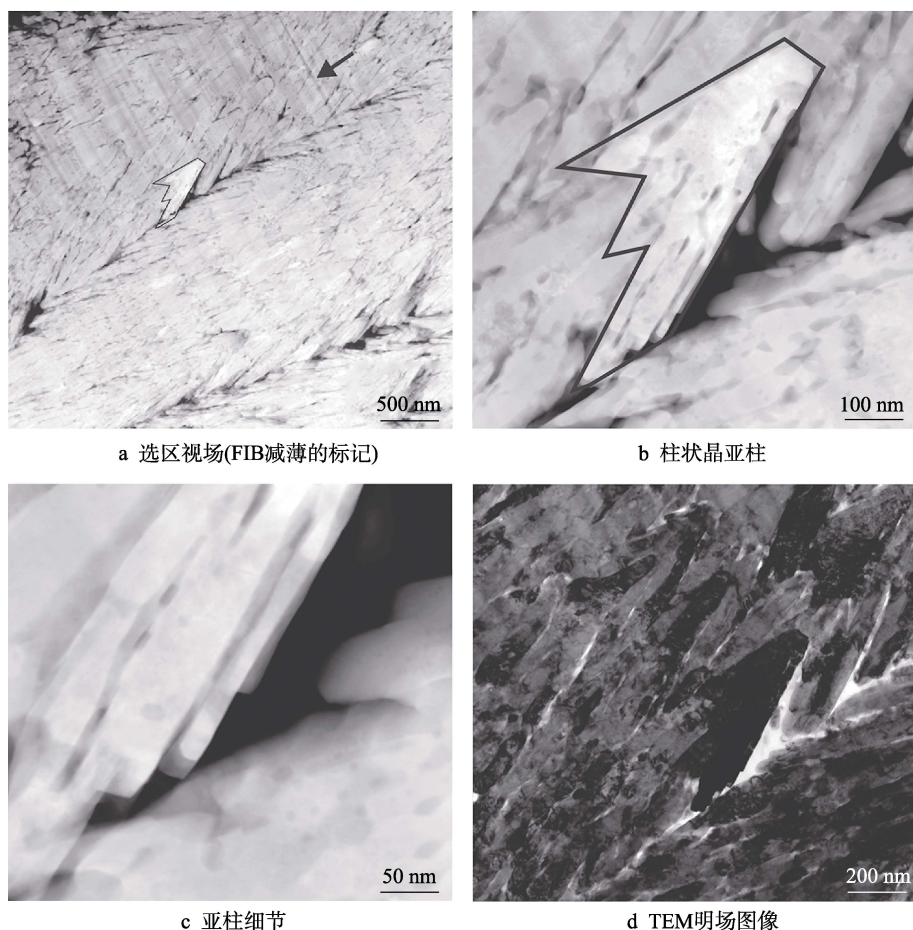


图1 PS-PVD 柱状晶 TEM 图^[10]

Fig.1 TEM image of PS-PVD columnar crystal^[10]: a) overview (marker of FIB artifact); b) columnar crystal subcolumn; c) detail of sub-column tip; d) corresponding TEM bright field image

TEM 具有高分辨、高精度的优点, 目前主要应用于定位的相鉴定。SAED 图可通过 Digital Micrograph 软件对试样的具体晶面指数和晶体类型进行分析, 对于涂层的微观结构探究起着关键作用。但是其不足之处也很明显: 在进行 FIB 离子减薄时, 微区选取困难, 减薄时间长, 使得 TEM 的检测效率大大降低。此外, 由于 TEM 样品大小与厚度被限制在纳米级别, 真实

测试的样品区域只占整体样品的极小一部分, 这样小的区域未必能真实反应样品的性质, 因此 TEM 表征倾向于多区域、多点位检测, 通过增加选区数量, 以提升 TEM 表征结果的准确性。

1.2 电子背散射衍射

EBSD 装配于 SEM 上, 用以晶体微区取向和晶

体结构的表征, 该技术的原理是: 入射样品的电子束在每一个晶粒内规则排列的晶格面上产生衍射, 这些从原子面上产生的衍射可以组成不同的“衍射花样图”, 对获得的样图进行分析, 可得到涂层大量的晶体学信息。

He 等^[13]通过喷枪定点与摆动喷涂两种不同方式, 制备了不同形貌的 PS-PVD 涂层, 并利用 EBSD 对相应的生长机理进行了分析。喷枪在基体上的周期性扫掠, 使得喷涂过程中等轴晶生长中断, 这类似于 EB-PVD 基体缓慢旋转影响涂层组织, 图 2 为其得到的 EBSD 图。在此基础上, 设置了不同位置的喷涂点进行喷涂, 并结合 EBSD 解释了其生长机理^[14]。涂层的生长分为三个阶段: 等轴生长、竞争生长和优先生长, 并阐述了高的生长率会增强涂层的宏观阴影效应。Zhang 等^[15]基于 PS-PVD 涂层的 EBSD 图, 得出 PS-PVD YSZ 层的平均晶粒尺寸为 $\sim 1.17 \mu\text{m}$, 平均取向

差角为 $\sim 35.4^\circ$, 涂层的平均晶粒尺寸位于 APS 与 EB-PVD 涂层之间。SEM 设备下的 EBSD 极限空间分辨率可达 50 nm, 但研究中发现, 涂层中往往存在着一些需要探究的纳米柱状晶以及微小的区域缺陷, 这些区域的尺寸往往低于 50 nm, 这意味着普通的 EBSD 技术无法对 PS-PVD 涂层的晶体学信息进行完整剖析。2012 年, 为对更细小的纳米晶粒进行分析, Keller 等^[16]对 EBSD 进行了改进, 首先提出了透射式电子背散射衍射技术 (t-EBSD)。同年, Trimby^[17]利用该技术获得媲美 TEM 空间分辨率的 t-EBSD 试样图, 证实了该技术可用于纳米尺寸试样的分析。与普通的 EBSD 技术不同, t-EBSD 技术将普通试样改为类似 TEM 的试样, 要求电子束可以穿过试样本身, 这一改动使得 EBSD 技术的空间分辨率最高可以达到 2 nm, 极大地提高了 EBSD 技术的适用性。

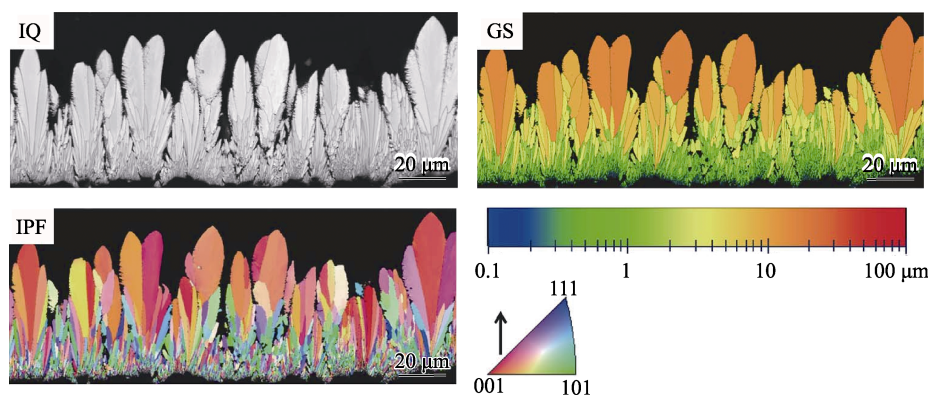


图 2 涂层 EBSD 图像质量图、反极图和颜色编码的粒度图^[13]

Fig.2 Quality map, orientation map and colorcoded grain size map of the coating EBSD image^[13]

EBSD 表征技术的出现改变了以往织构分析方法 (XRD), 并形成了“微观织构”这一新的学科领域。其将微观组织与微观晶体学分析相结合, 把原本为两个分支的研究方法融为一体。EBSD 相比 TEM 制样简单, 并且可对块状试样直接进行分析, 是未来 PS-PVD 涂层获取晶体结构、取向与应变信息的主流表征手段。

1.3 工业用计算机断层成像技术

工业 CT 集前沿的辐射检测技术、计算及信息技术、模式识别技术与图像重建技术为一体, 是一种先进的无损检测手段^[18-19]。该技术利用辐射源发出射线束, 穿过检测试样, 因试样的方向、体积衰减系数等不同, 使得探测器获得不同的透射能量信息, 通过一定的重建算法, 可得到试样的二维扫描断层图像, 后期二维图像经过分割处理, 可转化为三维扫描断层图像^[20]。张小锋等^[21]利用 ICT 技术研究了不同 7YSZ 粉末种类对 TBC 的影响, 发现烧结粉末制备的 TBC 孔隙率和微裂纹数量都低于空心球形粉末制备的 TBC, 并且验证了 ICT 技术可以有效地利用在热障涂

层的三维表征上。

图 3 为 PS-PVD 涂层通过 3D X 射线显微镜 (ZEISS Xradia 510 Versa) 在体素分辨率为 $0.1 \mu\text{m}$ 下表征得到的结果。利用 3DViewer 软件可以观察重构后的 2D 切片, 图 3 中每一个象限代表一个不同的正交虚拟实验。彩色线对应相同的边框颜色, 通过移动彩色线位置, 可以看到对应颜色线框的虚拟切片变化。如图 3c 所示, 通过 XZ 平面的虚拟切片, 可清晰看到 PS-PVD 涂层的陶瓷层、粘结层形貌以及各层的孔隙结构, 并可对层厚和孔隙尺寸进行准确地测量。

图 4 为通过 ORS (Object Research Systems) 软件分割得到的涂层三维形貌图, 可以看出, 现阶段 ICT 技术可以在不丢失涂层重要细节 (花菜头形貌、涂层微裂纹以及孔隙) 的情况下, 良好地渲染出涂层三维形貌。此外, ICT 技术亦可将单个麦穗状的柱状晶结构进行渲染, 如图 4b 所示, 这对于探究 PS-PVD 涂层晶粒长大方式, 挖掘深层次沉积机制有着重要意义。随着社会进入信息时代, 高效与精准的无损检测手段不断地被开发以及应用。传统人工判断涂层质量的方式容易掺杂个人主观意见, 并且检测结果准确度

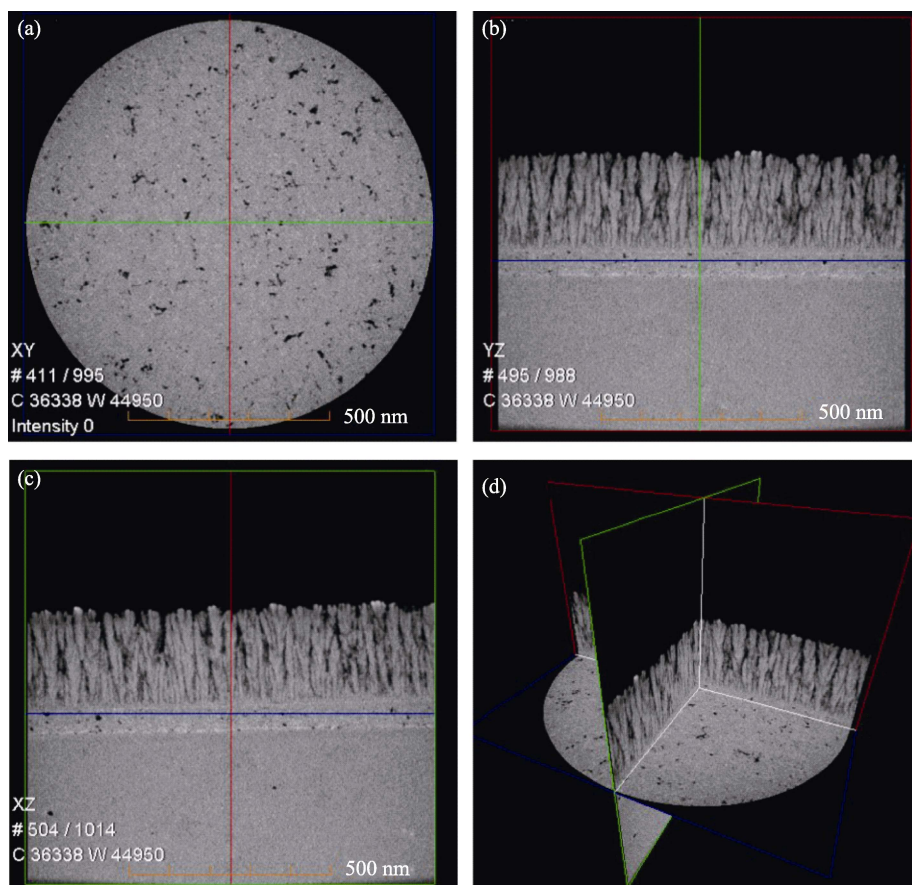
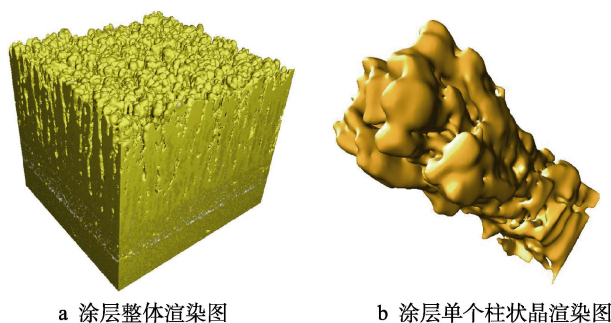


图3 PS-PVD柱状涂层三维X射线显微镜成像图
Fig.3 3D XRM diagram for columnar crystal of PS-PVD



a 涂层整体渲染图

b 涂层单个柱状晶渲染图

图4 PS-PVD柱状结构三维渲染图

Fig.4 3D models for columnar crystals of PS-PVD: a) rendering image of coating; b) rendering image of single columnar crystal

低,而ICT技术是当下最为先进的技术,不仅精准度高,而且成像快,可对试样进行相对客观地分析,因此在涂层检测中具有广阔的前景。

目前可应用于PS-PVD涂层组织结构相的表征手段较为齐全,装配有EBSD和EDS的扫描电子显微镜可以将试样的显微形貌、显微成分以及显微晶体取向三者集成为一体,这大大降低了涂层表征过程的繁琐程度。透射电镜可良好解决涂层在纳米尺度上的表征问题,在透镜下的EBSD技术则是填补了普通EBSD对于纳米微区的晶体织构分析的空白。工业CT技术的出现将PS-PVD涂层的表征从二维层面上

升至三维层面,通过先进的计算机技术使涂层整体的微观形貌获得直观展示,这极大辅助了对于涂层生长机制的探究。

此外,超声检测技术(Ultrasonic testing, UT)在涂层非接触式表征方面受到关注。由于喷涂时恶劣的高温环境,很难对PS-PVD涂层的结构信息进行实时表征,超声检测技术对于环境的影响不敏感,在未来涂层实时监测技术发展中具备良好前景。超声检测技术主要可以利用两种:激光超声表面波法和超声显微镜法,超声技术可利用超声波传播到工件的传播速度、声衰减、散射,对涂层的表面性质和内部缺陷进行分析。利用超声检测技术可以实现对不同喷涂遍数下,涂层结构和缺陷的非接触式检测。后期的工作应对超声检测技术装置进行改进,以实现与PS-PVD设备系统的结合,实时监测不同喷涂阶段下的涂层结构。

2 涂层热防护性能的表征手段

涂层的热防护性能直接决定了在高温服役环境下的承温能力和寿命,因此对于涂层热防护性能的表征,是研究和优化提升PS-PVD涂层质量的关键手段。根据高温服役工况要求,涂层的热防护性能主要涉及隔热、抗氧化、抗热震和耐腐蚀性能等。

2.1 隔热性能表征

隔热性能的优劣是评价热障涂层质量的重要因素^[22]。目前通常利用激光闪射法 (LFA) 测得试样的热扩散系数 D ，再通过式(1)计算热导率大小，进而表征试样的隔热性能。

$$\lambda = D\rho c \quad (1)$$

式中： ρ 为涂层的密度 (kg/m^3)； c 为涂层比热容 ($\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$)； D 为热扩散系数 (mm^2/s)。

图 5 为隔热性能测试装置结构示意图，涂层表面温度加热至 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 后保持不变，利用热电偶及温度采集器测量另一面中心的温度数值，每隔 5 s 进行一次测试并记录，绘制温度变化曲线，比较无涂层面与 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 加热表面的差值。其中温差越大代表隔热性能越好。

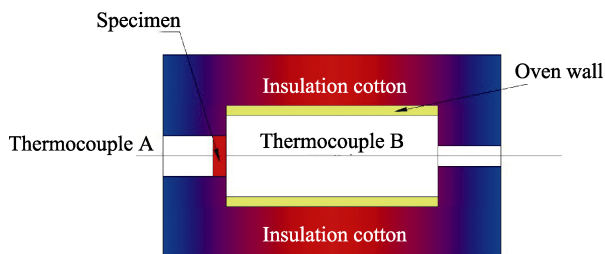


图 5 隔热性能测试装置结构示意图

Fig.5 Structural diagram of thermal insulation performance test device

此外，也可以通过测量孔隙率来间接表征涂层的隔热性能。实验表明，涂层热导率与涂层孔隙的结构和数量相关，当存在孔隙时，涂层热导率会下降，隔热性能会上升^[23]。孔隙率可以采用直接称量法来测定：将样品放入浓盐酸中腐蚀 $4\sim 6\text{ h}$ ，腐蚀基体后，适度打磨、量取尺寸，最后称取质量。可以利用式(2)进行测量孔隙率 η 。

$$\eta = 1 - \frac{\rho_c}{\rho_p} \times 100\% \quad (2)$$

式中： ρ_c 为涂层材料的理论密度； ρ_p 为涂层的实际密度（由实测涂层质量及体积算出）。

李太江等^[24]利用图像分析法研究了高温烧结后的涂层的热导率变化。如图 6 所示，高温烧结后，涂层的热导率会上升，这说明在实际应用中，高温连续热接触会降低涂层的质量，因此在工艺允许的范围内尽量提升涂层的厚度，或许可以提升其服役时间。Zhang 等^[25]通过镀铝技术在 7YSZ 涂层上制备了 Al 膜，利用 Al 和 ZrO_2 的原位反应，在顶层形成了多尺寸层，以模仿 PS-PVD 的柱状结构，这对非柱状结构涂层的隔热性能有着一定的影响。Wang 等^[26]基于热阻网络方法开发的数值计算软件，通过 LFA 对不同结构的涂层热导率进行了探究。如图 7 所示，层状结构的涂层热导率随着孔隙的尺寸减小而增加，而柱状结构涂层热导率随着尺寸的减小而减小。为提升热导

率测量的准确性，Wojciech 等^[27]提出了一种新的测量/计算方法，即利用 APDL 和脚本语言对现有问题进行调整后的商用有限元组件进行了直接求解。有效函数的构造使反演结果独立于所吸收的辐射能量和发射率之外。

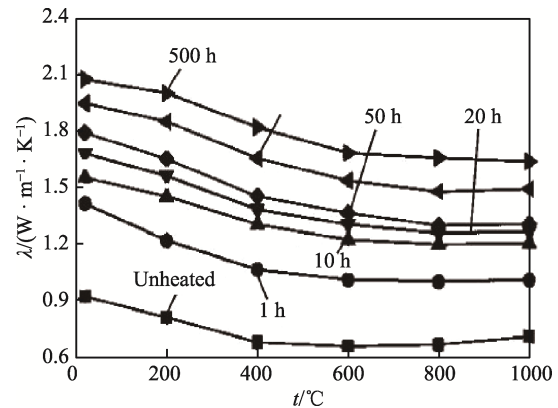
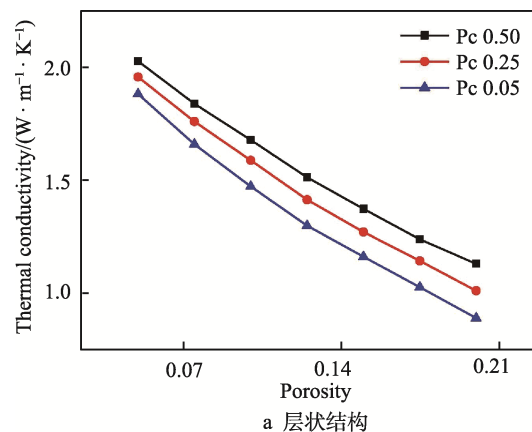
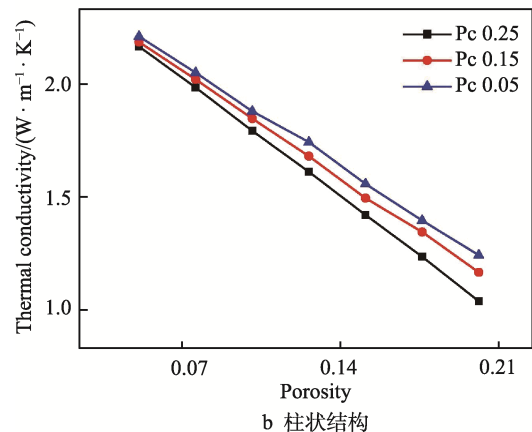


图 6 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理不同时间的 YSZ 涂层在不同温度下的热导率^[24]

Fig.6 Thermal conductivity of YSZ coatings at different temperature after heat treatment at $1300\text{ }^\circ\text{C}$ for different time^[24]



a 层状结构



b 柱状结构

图 7 不同结构的涂层热导率随孔隙大小变化曲线^[26]

Fig.7 Relationship between thermal conductivity and pore size of different structural coatings^[26]: a) layered structure; b) columnar structure

目前主要用于热导率测量的方法有三类：稳态、瞬态、周期性检测。其中瞬态方法运行时间相对较短，

对边界条件敏感性低,且可获取温度场变化,因此瞬态相比于其他两种检测方法获取的数据更稳定。目前常用的瞬态方法是 LFA 技术,其已成为 ASTM 标准。尽管 LFA 技术对涂层具备破坏性,但因其简单快捷,是 PS-PVD 涂层主流的热导率表征技术。LFA 测热导率时通常需要在涂层中剥离出小型块体试样,而 PS-PVD 涂层厚且脆,不易剥离,且在剥离过程中可能会因不当操作影响表征结果的准确性,因此 LFA 需要克服试样小而规则这一局限性,以提升其适用性。此外,LFA 也可不剥离出块体试样,对整体涂层进行表征。PS-PVD 涂层为多层结构,每层的参数容易获取,但层与层之间的界面热阻参数很难表征,因此后续要完善 LFA 的数学模型,结合类似商业有限元组件的求解软件不断提升表征结果准确性。

2.2 静态/循环氧化

热生成氧化物 (Thermal growth oxide, TGO) 位于涂层的粘结层和陶瓷层之间,是燃气中的氧在粘结层与陶瓷层界面发生氧化反应形成的产物。理想的 TGO 连续无缺陷,可以为粘结层提供一个抗氧化屏障,但是大多数涂层的失效都与 TGO 生长紧密相关,

因此探究涂层的抗氧化性能与改善涂层质量紧密相关。抗氧化性能的表征手段主要有两种:静态氧化与循环氧化。

2.2.1 静态氧化

静态氧化实验具体方法如下:将涂层样品放置在箱式电阻炉中,使样品在静态空气环境中恒温氧化一定时间,温度精确控制在 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,每隔一定的时间取出一个样品,之后对样品表面信息进行检测。邝子奇等^[28]通过静态氧化实验,研究了 PS-PVD 涂层预处理对涂层抗氧化性能的影响。如图 8 所示,预氧化处理(在陶瓷层喷涂前生成一层薄的 TGO 层)可以有效地降低涂层的氧化速率,减少微裂纹的出现,经预氧化的涂层抗氧化性能比未经预氧化的涂层提升了 9 倍左右。陈文龙等^[29]对 PS-PVD 涂层在 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的高温静态氧化曲线规律进行了总结,发现涂层的 TGO 在初期快速生长,而氧化 50 h 后,生长开始变得缓慢,曲线符合五次方抛物线规律,且抗氧化剥落性能优于传统的层状结构。Cheng 等^[30]等研究了 PS-PVD 涂层静态氧化实验后的力学性能演变:涂层的硬度和杨氏模量在 $1200\sim 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下呈现上升趋势,而在 $1300\sim 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间内则为下降趋势。

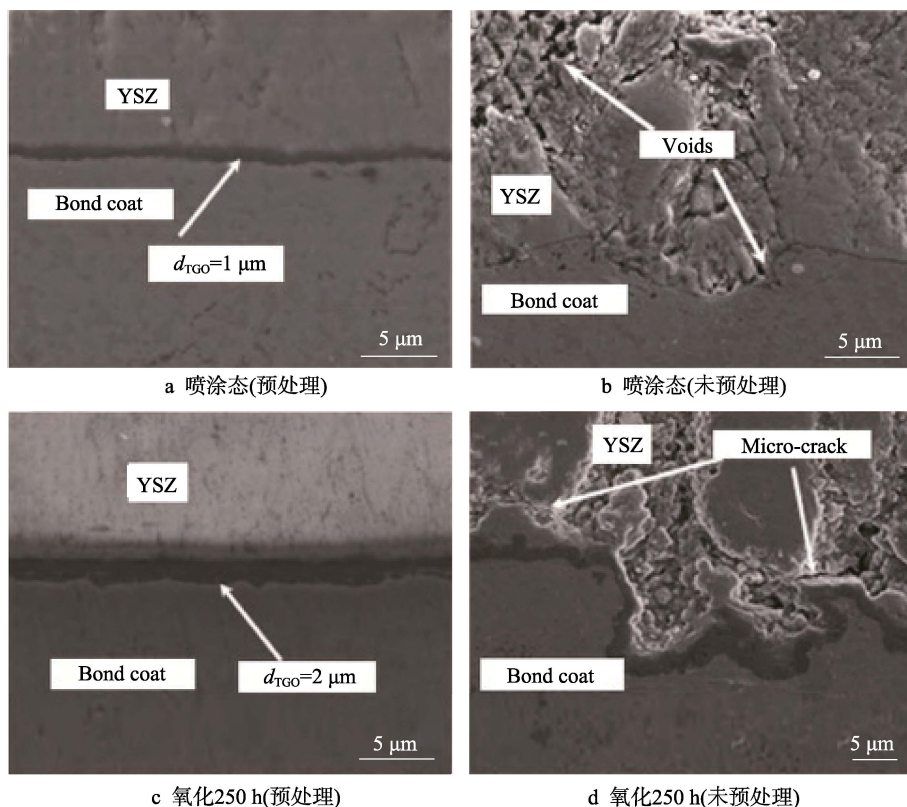


图 8 预处理涂层与未经预处理涂层静态氧化 250 h 后的涂层截面形貌^[28]

Fig.8 Cross-sectional morphology of the pretreated coating and the untreated coating after static oxidation for 250 h^[28]

2.2.2 循环氧化

循环氧化是将样品保温一段时间后冷却,经过多次热循环(加热-冷却一个周期记为一次热循环)直

至涂层表面出现鼓起剥落现象^[31]。与静态氧化相比,循环氧化多出了冷却的环节,这可能会影响 TGO 的生长速度与形貌。虞学红等^[32]在 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下对涂层进

行循环氧化实验,对试样采取强制空冷。得出结论,氧化局域化平均深度与氧化时间服从抛物线法则,在热循环实验中,循环频率越快,氧化局域化区域便越明显,这是因为粘结层在快的循环频率下的蠕变行为较为明显所导致。Scrivani 等^[33]利用稳态温度为 1150 °C 下的循环氧化实验结合拉曼光谱,探究了孔隙率对涂层抗热疲劳性的影响。随着 YSZ 涂层孔隙率的上升,样品抗热疲劳性能提高。Rezanka 等^[34]经过热循环实验,证明了 PS-PVD 制备的涂层热循环失效时间比传统 APS 高两倍以上。范佳锋等^[35]研究了 1050 °C 表面镀铝改性 PS-PVD 涂层的循环氧化性能,发现 PS-PVD 制备的 7YSZ 陶瓷层经过镀铝改性后,在空冷热循环实验中的表现优于未改性的涂层。

目前对于 PS-PVD 涂层静态/循环氧化性能的评价和分析大部分依赖于金相分析阶段,缺少对涂层服役寿命周期内损伤状态的无损检测和分析方法。近年来国内开展了红外热成像技术(Infrared thermography, IRT)对涂层内部损伤状态进行评价^[36]。红外线入射后产生的红外辐射异常区域代表涂层内部存在缺陷异常,通过对氧化后的涂层的热图信号进行原位捕捉,可获得涂层内部缺陷扩展与红外热成像信号之间的关系,继而获得直观的涂层内部缺损信息。红外热

成像技术可同时实现在线原位检测和非接触式检测,是值得关注的新型热障涂层内部损伤状态表征技术。

2.3 抗热震性能

由于涂层的工作环境存在急剧温度变化,因此对其抗热震性能有着较高的要求。主要表征方法有两种:水淬法与燃气冲击法。

水淬法可快速判断不同涂层材料、工艺以及温度下的服役性能差异,常用的测试标准是 HB7269-96。将试样置于高温的箱式电阻炉中保温 30 min,取出后迅速放入 25 °C 的去离子水中浸泡 3 min,吹干后置于箱式电阻炉,以此为一个循环直至失效^[37]。毛杰等^[38]对比了 NiCrAlY 与 NiCoCrAlYTa 两种不同粘结层的 7YSZ 涂层的热震性能,图 9 为两种不同粘结层涂层热震后的表面宏观照片,可以看出两种涂层的失效机制为:涂层顶层的菜花头在高温-低温循环下被破坏,形成小的点蚀坑,随着热震的进行,点蚀坑随机出现并扩大,进而连接形成较大的剥落区域。从 20 次与 60 次的水淬照片中的点蚀坑的数目与剥落面积可以看出,以 NiCrAlY 为粘结层的涂层热震性能优于以 NiCoCrAlYTa 作为粘结层的涂层。Zhang 等^[39]对水淬后的 PS-PVD 涂层进行了详细的表征,如图 10 所示,

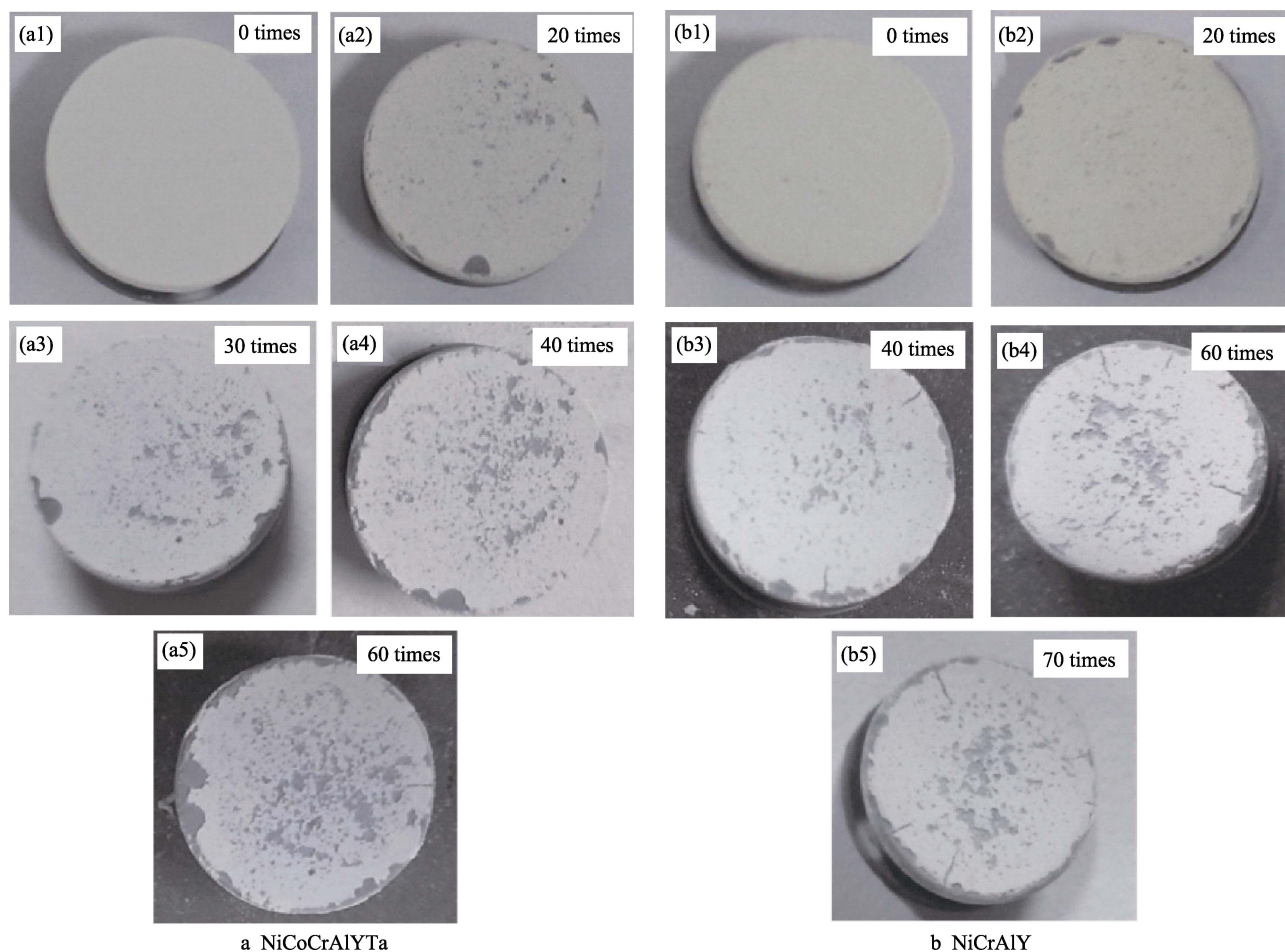


图 9 两种试样在 1100 °C 条件下不同次数热震后的表面宏观照片^[38]

Fig.9 Macroscopic photo of surface for two samples after different thermal shocks at 1100 °C^[38]

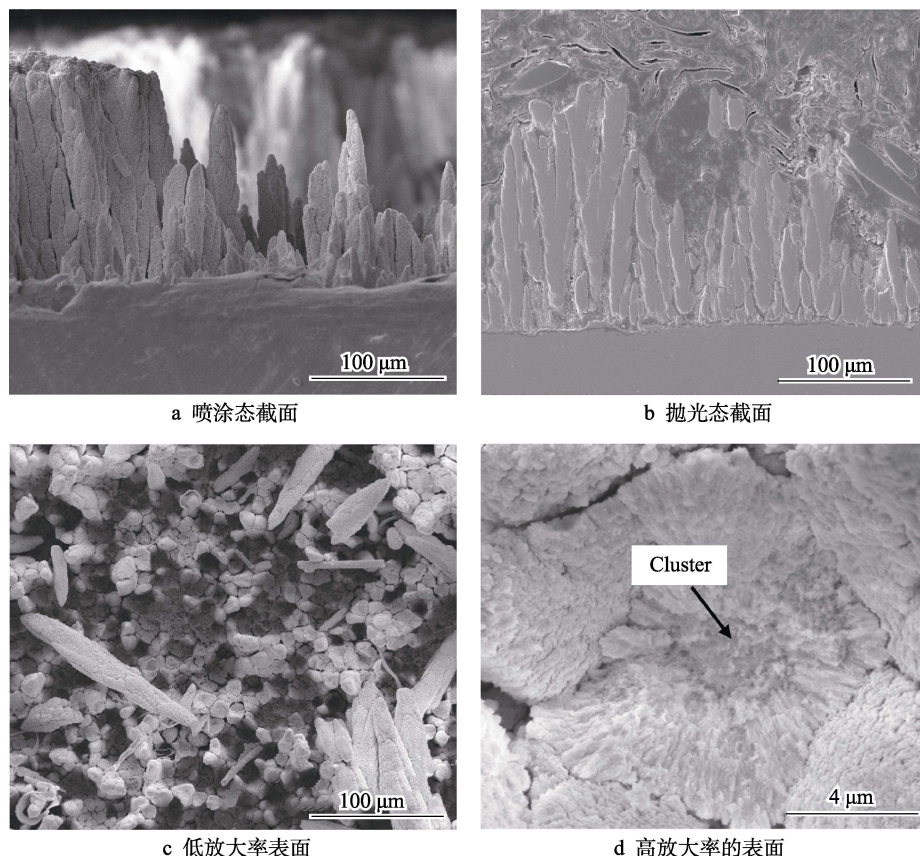


图 10 30 次水淬循环后的 7YSZ 涂层的截面和表面形貌^[39]

Fig.10 Cross section and surface morphology of 7YSZ coating after 30 water quenching cycles^[39]: a) as-sprayed cross section; b) polished cross-section; c) low magnified surface; d) high magnified surface

经过 30 次水淬后,在准柱状晶底部和中部产生了准柱状散裂,且普遍在中心区域观察到大量纳米等轴团簇,这说明在水淬实验中,准柱状晶与其他柱状晶结合较差,容易在团簇区发生散裂。此外,他们在此基础上进行了镀铝改性的 PS-PVD 涂层的水淬研究,结果显示,经过 160 个水淬循环后,未在镀铝改性的涂层发现明显裂纹,而未经处理的涂层则出现了辐射裂纹,这说明经过镀铝改性后 PS-PVD 涂层抗热震性能得到了提升^[40]。

目前大部分实验中水淬温度都被设定为 1050 °C,随着航空发动机推重比的不断提升,涡轮进口温度随之增加,在传统的标准温度下进行水淬实验,似乎已无法准确判断涂层合格与否。在未来几年应对水淬实验的温度应进行调整,以匹配不断提升的涡轮进口温度。

若要获得更精准的数据,则需要采用能较好模拟实际应用环境的燃气冲击法:将试样用 30 s 时间加热至一定高温下,并保温 5 min,用压缩空气对涂层的背面进行 2 min 降温,直至处理至室温,以此为一个循环至失效。张永等^[41]通过在 1250 °C 下的燃气热冲击实验比较了 PS-PVD 与 APS 两种涂层的性能,发现在经过燃气冲击后两种涂层主要物相为 γ' 相与 γ 相,APS 涂层会出现引发体积膨胀的 m 相,这区别于 PS-PVD 涂层。因此在燃气热冲击下,PS-PVD 涂层相结构比 APS 涂层更为稳定。

2.4 热腐蚀性能表征

由于涂层服役时内部燃料燃气,外部火山灰、沙尘的存在,热障涂层易遭受热腐蚀。本小节主要介绍模拟航空发动机工作环境下的 CMAS 热腐蚀实验。在 1200 °C 下,涂层工作环境下的沉积物(主要成分为 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_3$)对涂层的稳定性具有很大影响,多数涂层的失效也与之息息相关^[42]。热腐蚀实验的具体实验方法为:将试样表面预先沉积一层厚约 20 μm 的 CMAS 层,利用燃气热冲击仪器加热至预设温度,使 CMAS 发生熔融反应,以模拟涂层的服役环境,持续一定时间后,观察涂层的破坏程度。

Michael 等^[43]探究了 PS-PVD 涂层基于 CMAS 腐蚀的工艺-结构-性能之间的关系,阐明了腐蚀机理。从图 11 可以看出,PS-PVD 涂层的腐蚀速率先上升后逐渐平稳,介于最佳的 APS 涂层和最差的 EB-PVD 腐蚀速率之间,涂层呈现优良的耐腐蚀性。Zhang 等^[44]利用短时间参数的 CMAS 腐蚀试验,对扩散过程进行了论述:CMAS 在渗透 1 min 后,可以完全渗透 PS-PVD 的 YSZ 陶瓷层(厚约 100 μm),且在 30 min 之后,PS-PVD 与 EB-PVD 制备涂层的初始羽毛状晶粒($t\text{-ZrO}_2$)被球状晶粒($m\text{-ZrO}_2$)所取代,但与 EB-PVD 涂层不同的是,其 YSZ 陶瓷层未发生分层开裂,这说明 PS-PVD 涂层耐应变性优于 EB-PVD 涂

层。马景涛等^[45]单独对比了 PS-PVD 涂层与 APS 涂层,发现 CMAS 腐蚀对涂层的失效作用主要源自热机械作用,APS 涂层耐腐蚀性能要差于 PS-PVD 涂层。从以上研究中可知,PS-PVD 技术制备的涂层相比于传统的 APS 与 EB-PVD 技术制备的涂层具备优良的耐热腐蚀性,腐蚀机理为在遭受 CMAS 腐蚀后,涂层内部发生相变,产生的有害热机械作用造成涂层的失效。Rezanka 等^[46]发现在等离子射流中加入 H₂,可以减弱 CMAS 对涂层的腐蚀作用,耐腐蚀性明显优于未加 H₂的等离子 Ar/He 射流。Song 等^[47]在 PS-PVD 的 YSZ 陶瓷层上进行了镀铝处理,结果显示,经过镀铝后的涂层的耐 CMAS 热腐蚀性能得到了一定提升。

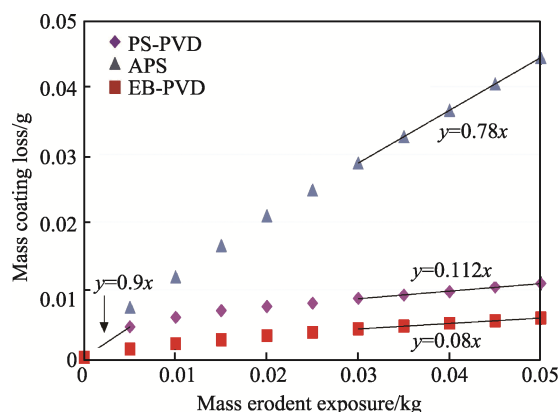


图 11 不同喷涂方式得到的涂层的腐蚀速率^[43]

Fig.11 Corrosion rate of coatings obtained by different spraying methods^[43]

当前,PS-PVD 涂层宏观性能表征手段多数局限于单一性能的测试,但是热障涂层的服役环境并不是单一的盐雾环境或是 CMAS 环境,而是一个复杂、多种因素相互作用的环境,如果使用单一环境变量下获得的实验结果,去评价涂层的服役情况与可靠性是不客观的。随着对 PS-PVD 涂层研究的深入,对涂层的性能考核也必将追求准确,以提高研发效率,故除了单一因素的考核以外,多因素耦合表征、动态表征逐渐被学者开发。在 20 世纪初期,国内北京航空航天大学、广东省新材料研究所等研究机构就已经开展了多因素耦合环境下热障涂层工作性能的研究^[44,48]。因此,后期的工作应基于前期热障涂层多环境模拟装置研究的基础,根据 PS-PVD 涂层的结构与性能特点,探究可以同时实现高-低温交替、粒子冲蚀、燃气冲击、热腐蚀等一种或几种耦合环境因素下的热障涂层性能表征装置,使获得的性能表征结果更准确可靠,更接近真实涂层服役环境。

3 涂层力学性能表征手段

力学性能是涂层应用方向的重要标准,也是评估涂层优良与否的关键准则。PS-PVD 独有的柱状晶结构不同于传统喷涂技术,未熔粒子和柱间间隙的存在

使得其力学性能与层状涂层相比存在较大差异^[49-50]。本节从宏观至微观,对 PS-PVD 涂层的结合强度、耐冲蚀性能、宏观/微区硬度与断裂韧性表征技术进行系统综述。

3.1 拉伸结合强度试验

涂层与基体的结合强度是涂层性能的关键因素,若结合强度过小,则会导致涂层剥落,提前失效。在研究工作中通常采用拉伸性能实验(标准 ASTM C633-79)来表征结合强度^[51]。利用热熔胶将圆片($\phi 25.4 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$)试样正反两面与对偶件粘合,并置入拉伸夹具中,接着放入电炉中保温固化,再冷却到室温,使热熔胶充分融化后固化。利用万能电子拉伸试验机可直接测得涂层断裂时的最大载荷 F 。利用公式(3)可计算出涂层的结合强度 σ 。

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3)$$

式中, A 为涂层面积。拉伸试验要求制样精细,对偶件对齐程度、接触面打砂均匀程度和热熔胶保温参数都会对拉伸实验产生影响,为保证结果准确,应严格把控制样标准。

3.2 三点/四点弯曲

杨氏模量是热障涂层的重要特性^[52-53]。涂层的应力-应变特性、接触应力场、综合表面硬度、开裂、剥落、弯曲和残余应力状态都是杨氏模量的函数,因此准确表征涂层的杨氏模量尤为重要^[54]。对于宏观的杨氏模量需要由臂弯曲实验测得。臂弯曲实验有两种:三点弯曲和四点弯曲实验。

三点弯曲实验中涂层试样为双面或单面。Xu 等^[54]基于传统的三点弯曲方法提出了新的改进方法,模型如图 12 所示。涂层孔隙率的降低和厚度增加与杨氏模量呈正相关关系。Wang 等^[55]结合声发射技术(Acoustic Emission, AE)和三点弯曲实验对 APS 涂层断裂形式进行了分析,结果显示,实际的断裂形式为基体上的金属涂层脱落和弯曲力矩作用下沿基体/粘结层界面水平裂纹的扩展,并证实了 AE 技术可以有效表征涂层的断裂形式。Zhang 等^[56]将 PS-PVD 涂层从金属基体上剥离出来,制作成具有超弹性的纳米切片,利用三点弯曲实验阐述了纳米切片在弯曲状态下 $t\text{-ZrO}_2$ 向 $m\text{-ZrO}_2$ 的马氏体相变,使涂层韧性大大提高。

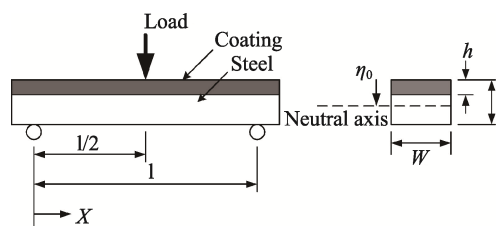


图 12 改进的三点弯曲测试演示^[54]

Fig.12 Advanced three-point bending test demonstration^[54]

四点弯曲实验中涂层试样为单面,实验前要先预制疲劳裂纹,利用涂层开裂时临界能量的释放率来测定涂层的结合能,可与有限元结合表征界面断裂参量。目前,四点弯曲实验多数应用在涂层的断裂韧性测试中。Zhou等^[57]基于Suo-Hutchinson模型,采用四点弯曲实验获得涂层的断裂韧性,阐述涂层表面粗糙度对断裂韧性的影响。四点弯曲实验预制裂纹较为困难,很难保证裂纹的对称性和均匀性,并且预制界面裂纹还需三点弯曲实验的帮助,因此该法少用于涂层的力学性能表征。传统的三、四点弯曲实验对试样破坏性较大,对于新型PS-PVD涂层少有结合使用。

3.3 粒子冲蚀实验

由于热障涂层工作环境恶劣,高温下颗粒不断冲蚀热障涂层表面,这会导致涂层寿命显著降低^[58]。为延长涂层服役时间,提高抗冲蚀性能是关键。涂层的抗冲蚀性一般由粒子冲蚀实验测得:将试样固定在夹具上,调整距离和角度,每个试样共冲刷25次,每隔一段时间对试样表面进行观测,图13为粒子冲蚀试验机。称量后得到涂层质量减少量 m_1 ,对比所用冲蚀粒子质量 m_2 ,利用公式(4)可获得粒子冲蚀速率 v 。

$$v = \frac{m_1}{m_2} \quad (4)$$



图13 粒子冲刷试验机^[59]
Fig.13 Particle erosion test machine^[59]

Cernuschi等^[60]利用抗冲蚀实验对比了不同涂层(标准多孔APS涂层、PS-PVD涂层和EB-PVD涂层)的抗冲蚀性能。如图14所示,标准的多孔APS涂层抗冲蚀性能最差,而具有柱状结构的PS-PVD涂层呈现较低的腐蚀率。刘飞等^[61]研究了等离子射流中加 H_2 后对PS-PVD涂层的影响,随着 H_2 组分流量的增大,热障涂层的孔隙率先增加后减小,抗冲蚀性能提升。

现阶段,通过调节环境温度、颗粒加料速度以及颗粒直径,粒子冲蚀实验可实现多环境下的模拟测试,这对探究涂层的关键失效机制和发现涂层的高危失效区域有极大帮助。同时可根据实验结果对涂层的服役年限和后续改良提供相应的理论支撑。此外,作为衡量涂层优良与否的重要参数,目前关于粒子冲蚀的数据欠缺总结,因此需要将不同喷涂参数下PS-PVD涂层的粒子冲蚀数据进行汇总,建立涂层失效参数的数据库。

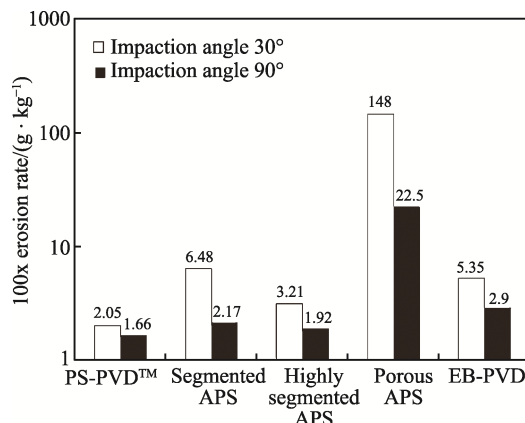


图14 不同涂层的粒子冲蚀腐蚀率^[60]
Fig.14 Particle erosion rate of different coatings^[60]

3.4 纳米压痕试验

纳米压痕技术可对涂层微区力学特性进行表征。其原理为在压头压入涂层时,试样会发生弹性和塑性变形,当载荷达到最大值时,移除载荷。在卸载过程中试样仅恢复弹性应变,因此涂层的硬度和弹性模量可以从应变曲线中获取^[62]。图15为典型压头压入材料和卸载后的示意图。在图15中, h_{max} 为最大载荷位移, h_s 为压头接触周边的偏离高度, h_f 为塑性深度, h_c 、 h_s 可通过公式算出。若要获取硬度值 H 和杨氏模量值 E ,需要获取压痕测试中的接触刚度 S 和接触面积 A 。公式如下:

$$P = Bh - h_f^m \quad (5)$$

利用式(5)对应变曲线卸载部分进行拟合,式中 B 与材料的塑性性能和压头几何形状有关, m 为常量^[62]。 S 可由式(6)获得^[63]:

$$S = \frac{dP}{dh} \Big|_{h=h_{max}} = Bm(h_{max} - h_f)^{m-1} \quad (6)$$

压痕面积 A 由原子力显微镜(AFM)获得^[64]。涂层硬度值 H 由式(7)获得:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (7)$$

利用Oliver-Pharr模型引入复合响应模量 E_r , E 可由式(8)获得^[65]:

$$\begin{cases} E = \frac{E_i E_r (1 - \nu^2)}{E_i - (1 - \nu_i^2) E_r} \\ E_r = \frac{\sqrt{\pi} S}{2\beta\sqrt{A}} \end{cases} \quad (8)$$

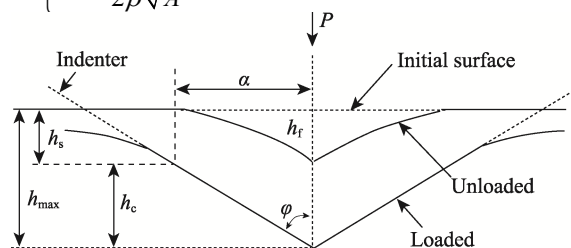


图15 压头压入材料和卸载后的示意图^[63]
Fig.15 Schematic diagram of indenter pressing material and unloading^[63]

目前弹性模量有多种测试方法, 上述式(8)仅为其中一种, 测试时还应根据本身材料性质选择最合适的方法。由于 PS-PVD 涂层为多层结构, 粘结层材料与陶瓷层材料之间会因热膨胀系数不匹配等原因, 在涂层内部产生残余应力, 因此测量涂层的残余应力, 对涂层的服役时间和揭示失效机制有着重要意义。目前主流的残余应力模型主要有 Suresh 模型、Lee 模型、Swademer 理论和 Xu 模型。

Gao 等^[66]对不同喷涂距离下 PS-PVD 涂层的杨氏模量和硬度进行了表征, 图 16a 为不同喷距下的典型

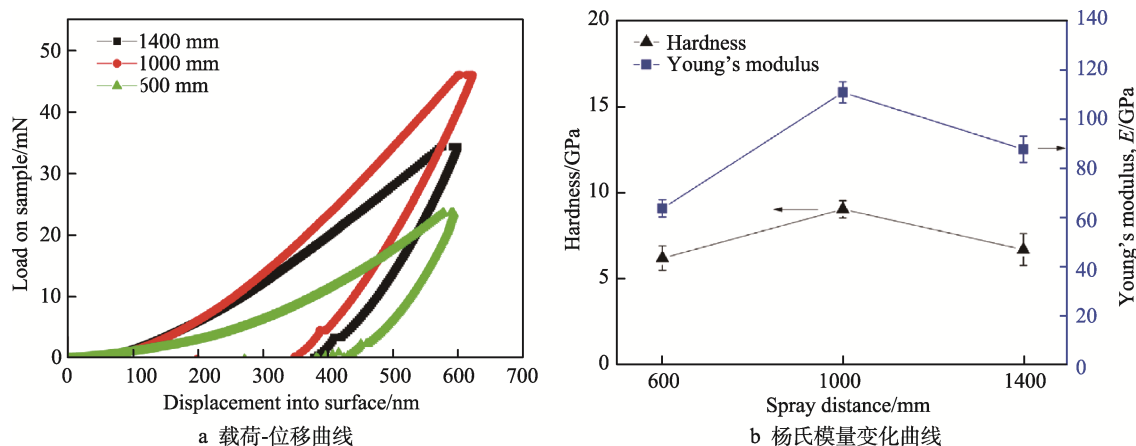


图 16 不同喷距下的载荷-位移曲线和杨氏模量变化曲线^[66]

Fig.16 Load-displacement curves and Young's modulus curves at different spray distances^[66]: a) load-displacement curves; b) young's modulus curves

PS-PVD 涂层应用于航空发动机的涡轮叶片时, 实际服役温度存在较大变化。有研究表明, PS-PVD 涂层的纳米晶粒在高温环境下长大, 晶界的减少对力学性能的影响显著^[67]。室温下拉断实验和压痕试验不足以为涂层力学性能研究提供完整理论支撑。对涂层进行原位高温力学性能表征, 可以有效获取高温下力学性能演变趋势, 这利于进一步探索涂层的失效机制。因此应根据 PS-PVD 涂层的结构特点, 补齐 PS-PVD 涂层原位高温表征技术的短板, 完善力学性能表征体系。此外随着科技的进步, 数字信息时代的到来, 表征手段应与数字化模型和先进计算机技术相结合。目前可被应用于力学性能表征的主要有声发射技术与数字图像相关法 (Digital Image Correlation, DIC)。通过建立理论模型, 利用 AE 技术结合数字散斑相关法, 可检测 PS-PVD 涂层弯曲载荷下的损伤过程, 得到涂层断裂时的临界阈值。DIC 技术是一种光学力学测试方法, 可通过涂层试样变形前后表面随机分布的散斑图像, 获得位移和应变的数据。综上, PS-PVD 涂层力学性能表征技术应朝两个方向发展: 原位高温表征的完善与数字化。

4 交流阻抗谱法表征 PS-PVD 涂层

现阶段大部分 TGO 的表征手段都具有破坏性,

载荷-位移曲线。由图 16b 可知, 硬度和杨氏模量数值随着喷距的增加, 先上升后下降, 在喷距为 1000 mm 时出现峰值。高的杨氏模量往往会承受较大应力, 导致涂层开裂, 因此需要进一步研究以获得涂层硬度和杨氏模量的最佳组合。总的来说, 纳米压痕技术基本满足了涂层微区表征需求, 但也存在不足之处, 由于 PS-PVD 涂层具有高孔隙率特点, 这会导致纳米压痕表征结果出现较大浮动, 为保证结果准确性, 可用例如 Weibull 模数法的数学模型对表征结果进行评估。

属于有损检测范畴。交流阻抗谱分析法 (Impedance spectroscopy, IS) 对涂层无损害, 可根据电阻的改变来监控涂层内部组织及微观结构, 是一种优良的监测分析方法, 能够对涂层的失效分析和寿命评估提供极大帮助。

在 YSZ 体系中, 随着 Y_2O_3 掺杂浓度的上升, 导电性随之上升, 在掺杂浓度为 8% 时, 导电性达到最佳^[68]。据研究, 7YSZ 热障涂层的微观结构变化在交流阻抗谱中有明显的阻抗响应^[69]。例如顶层内部烧结、TGO 的生长、裂纹的萌生和气孔的出现等。虽然交流阻抗谱早已与传统的 APS 和 EB-PVD 等技术相结合进行失效分析^[70], 但对于 PS-PVD 这一新型技术的结合却是一片空白。陈文龙等^[71]根据涂层的微观结构, 初步建立了羽柱状热障涂层体系的交流物理模型及等效电路, 如图 17a 所示。其包含四个容抗特征等效电路图: 由四个串联的 R-C 电路组成, 分别为电极效应形成的 (R-E, CPE-E) 电路, TGO 层形成的 (R-T, CPE-E) 电路, 二次柱状晶粒晶形成的 (R-YG, CPE-G) 电路, 二次柱状晶纳米间隙及柱状枝晶间孔隙形成的 (R-YB, CPE-YB) 电路, 如图 17b 所示。通过此等效电路与阻抗谱数据相拟合, 可以得到四个组元对应的阻抗值与电容值。

电化学工作站制备流程如下: 在陶瓷层上附着一层直径为 10 mm 的圆形导电铂胶, 为增强铂胶与涂

层的附着, 需要将试样放入 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的炉膛内进行烧结。在基体上焊接不锈钢铁丝作为对电极。将样品置于绝缘处理后的夹具中, 图 18 为工作站的示意图^[73]。交流阻抗谱法可通过等效电路组元数据变化, 来监测高温氧化后 TGO 层的厚度增加。因为常温下陶瓷层的电导率较小, 所以在测试之前需要加热, 以增加电导率。根据之前的研究可知, 陶瓷层在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下, 能良好地响应各组元的阻抗特征^[74]。

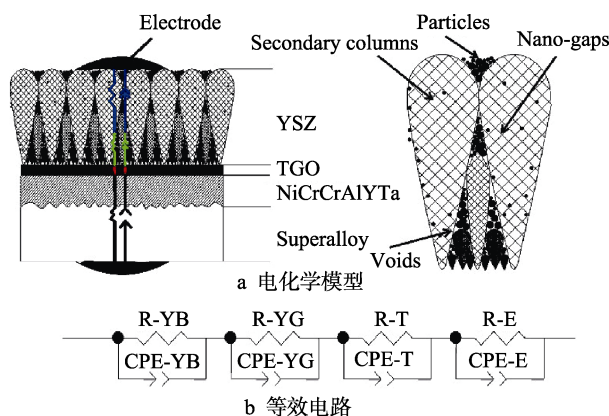


图 17 柱状结构 7YSZ 涂层的电化学模型和等效电路^[72]
Fig.17 Electrochemical physical model and equivalent circuit of columnar structure 7YSZ coatings^[72]: a) electrochemical physical model; b) equivalent circuit

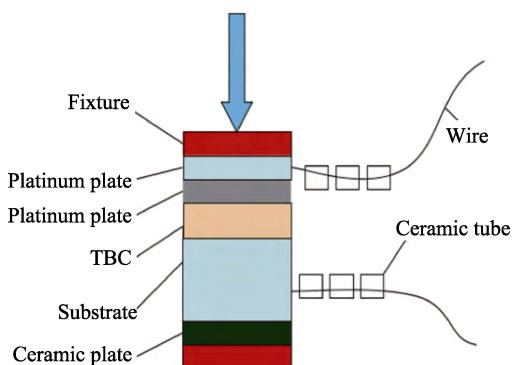


图 18 电化学工作站示意图^[68]
Fig.18 Schematic diagram of the electrochemical workstation^[68]

陈文龙等^[70]探究了 PS-PVD 涂层在高温氧化下的阻抗谱的参数变化, 羽柱状结构涂层的电容值减小和电阻值的增加速度呈现下降趋势, 这是由于氧化过程中二次柱状晶的烧结现象增强导致。邢岩等^[74]分析了等效电路测得的 TGO 电容值和厚度之间的关系, 提出一种新型利用交流阻抗谱预测 TGO 厚度的方法。Yang 等^[71]通过交流阻抗谱法对不同氧化时间下的涂层进行了分析, 结果显示, 高温氧化的前 4 h 内, 涂层的 TGO 会变厚, 这会导致电阻值上升, 而 8 h 后, TGO 成分发生由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向混合氧化物的转变, 这将导致电阻值下降。图 19 为得到的交流阻抗谱图。

交流阻抗谱法可提供多角度的界面状态, 便于获取涂层高温氧化方面的信息, 但其拟合曲线较为复

杂, 对检测分析者的电化学知识储备有较高的要求。目前交流阻抗谱的研究在 PS-PVD 热障涂层领域相对于其他涂层还比较少, 特别是交流阻抗谱线和热障涂层内部微观组织及结构变化之间的关系等, 尚需在后续涂层研究中进一步改进, 简化电路系统, 优化电极材料, 更好地服务于 PS-PVD 涂层表征。

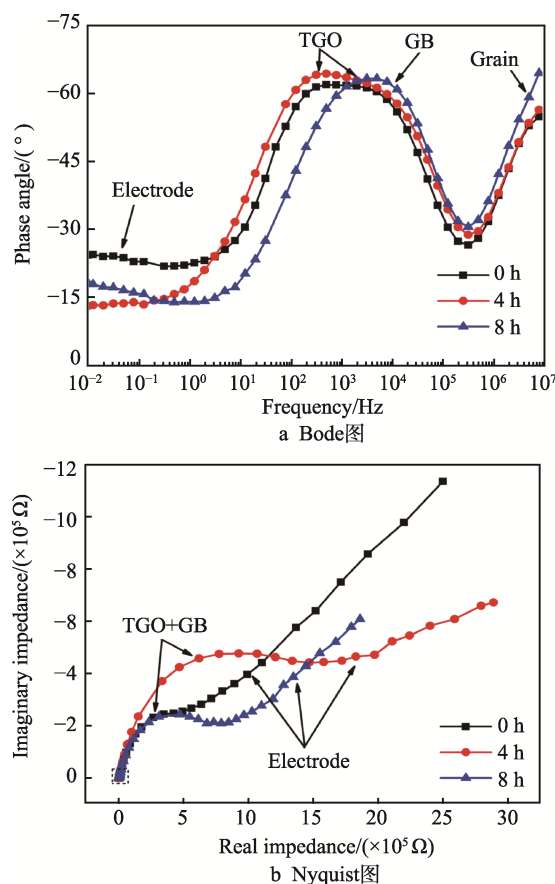


图 19 $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下试样氧化不同时间得到的交流阻抗谱图^[71]
Fig.19 Impedance spectra of the TBCs heat-treated for various durations at $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[71]: a) Bode plots; b) Nyquist plots

5 总结与展望

总的来说, PS-PVD 技术沉积效率高, 可通过调控工艺参数制备不同结构的涂层 (层状/柱状/层柱混合状), 具备良好的工业应用前景, 是未来极具潜力的涂层制备技术。PS-PVD 涂层结构与性能区别于传统的 APS 与 EB-PVD 涂层, 无论是宏观性能, 还是微观的结构和性能, 都需要合适的技术去准确表征。虽然目前的表征手段多样化, 越来越多的表征方法可应用在 PS-PVD 涂层研究中, 但实时监测技术和多环境耦合表征手段在热障涂层的研究中报道还较少。为进一步探究 PS-PVD 涂层沉积机理、涂层结构和涂层性能的相互关系, 需要更准确、更便捷、更先进的表征技术应用于 PS-PVD 技术。在之后的研究中, 作者认为以下三个方面需重点关注和发展突破:

1) 射流与基体的非接触式诊断技术。由于喷涂时高温高速射流、低压真空密闭环境等条件限制, PS-PVD 射流与基体性质的实时变化表征较为困难, 而这些实时数据是深层次探究涂层沉积机制的重要基础。光谱技术、红外热成像技术、超声检测技术是良好的非接触式诊断技术, 具备广阔研究前景, 但急需根据 PS-PVD 喷涂环境进行适应性改进, 同时更准确的信号采集、数据分析方法以及和涂层性能之间的关系还需进一步研究建立。

2) 涂层微区结构和性能的表征。目前大部分研究的重点都放在宏观性能与涂层结构的表征上, 针对涂层的微区性能的表征较少, 而涂层的微区性能表征是宏观性能与涂层结构之间的重要“桥梁”, 若能成功搭建这一“桥梁”, 将打通宏观性能与结构的关联, 深化 PS-PVD 涂层的研究。在后续的工作中应加强涂层微区结构和性能的表征, 同时结合涂层的宏观性能/结构, 得出不同工业需求下的特性化柱状晶结构, 为涂层的性能优化及新型涂层研发提供相应的理论基础。

3) 仿真与模拟软件的使用。等离子射流中的粒子分布与流体力场状态对涂层沉积存在极大影响, 而这些因素很难通过传统表征技术进行研究。模拟与仿真软件可通过建立模型, 便捷地调节不同参数对基体与射流状态进行分析。因此建立关于 PS-PVD 等离子射流与涂层沉积生长的仿真模拟平台和方法, 不断积累模拟和实验数据, 反馈修正和优化, 可以为涂层研究工作节省大量人力、物力和时间成本, 提供理论参考。

参考文献:

- [1] 黄维, 黄春峰, 王永明, 等. 先进航空发动机关键制造技术研究[J]. 国防制造技术, 2009, 6(3): 42-48.
HUANG Wei, HUANG Chun-feng, WANG Yong-ming, et al. Key manufacturing technology research of advanced aero-engine[J]. Defense manufacturing technology, 2009, 6(3): 42-48.
- [2] 王铀, 刘勇, 周飞飞, 等. 热喷涂纳米结构热障涂层的高温长效服役性能研究进展[J]. 航空制造技术, 2019, 62(21): 14-21.
WANG You, LIU Yong, ZHOU Fei-fei, et al. Research progress on high temperature and long service performance of thermal sprayed nanostructured thermal barrier coatings[J]. Aeronautical manufacturing technology, 2019, 62(21): 14-21.
- [3] REFKE A, GINDRAT M, NIESSEN K V, et al. LPPS thin film: A hybrid coating technology between thermal spray and PVD for functional thin coatings and large area application[C]// Thermal spray 2007: Global coatings solutions, Beijing: [s. n.], 2007: 705-710.
- [4] NIESSEN K V, GINDRAT M, REFKE A. Vapor phase deposition using plasma spray-PVDTM[J]. Journal of thermal spray technology, 2010, 19(1-2): 502-509.
- [5] HOSPACH A, MAUER G, VABEN R, et al. Columnar-structured thermal barrier coatings (TBCs) by thin film low-pressure plasma spraying (LPPS-TF)[J]. Journal of thermal spray technology, 2011, 20(1-2): 116-120.
- [6] MAUER G, JARLIGO M O, REZANKA S, et al. Novel opportunities for thermal spray by PS-PVD[J]. Surface & coatings technology, 2015, 268(25): 52-57.
- [7] HOSPACH A, MAUER G, VABEN R, et al. Characteristics of ceramic coatings made by thin film low pressure plasma spraying (LPPS-TF)[J]. Journal of thermal spray technology, 2012, 21(3-4): 435-440.
- [8] DENG Z Q, LIU M, MAO J, et al. Stage growth of columnar 7YSZ coatings prepared by plasma spray-physical vapor deposition[J]. Vacuum, 2017, 145: 39-46.
- [9] 李霞, 滕晓云. X 射线衍射原理及在材料分析中的应用[J]. 物理通报, 2008(9): 58-59.
LI Xia, TENG Xiao-yun. Principle of X-ray diffraction and its application in material analysis[J]. Physical bulletin, 2008(9): 58-59.
- [10] REZANKA S, SOMSEN C, EGGELER G, et al. A TEM investigation of columnar-structured thermal barrier coatings deposited by plasma spray-physical vapor deposition (PS-PVD)[J]. Plasma chemistry and plasma processing, 2018, 38(4): 791-802.
- [11] ZHANG X F, ZHOU K S, LIU M, et al. CMAS corrosion and thermal cycle of Al-modified PS-PVD environmental barrier coating[J]. Ceramics international, 2018, 44(13): 15959-15964.
- [12] ZHANG B P, WEI L L, GUO H B, et al. Microstructures and deposition mechanisms of quasi-columnar structured yttria-stabilized zirconia coatings by plasma spray physical vapor deposition[J]. Ceramics international, 2017, 43(15): 12920-12929.
- [13] HE W T, MAUER G, SCHWEDT A, et al. Advanced crystallographic study of the columnar growth of YSZ coatings produced by PS-PVD[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(5): 2449-2453.
- [14] HE W T, MAUER G, SCHWEDT A, et al. Investigation on growth mechanisms of columnar structured YSZ coatings in plasma spray-physical vapor deposition (PS-PVD)[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(10): 3129-3138.
- [15] ZHANG B P, WEI L L, GAO L H, et al. Microstructural characterization of PS-PVD ceramic thermal barrier coatings with quasi-columnar structures[J]. Surface & coatings technology, 2016, 311(15): 199-205.
- [16] 覃丽禄. 透射式电子背散射衍射技术(t-EBSD)在材料学中的应用研究进展[J]. 世界科技研究与发展, 2017, 39(2): 134-138.
QIN Li-lu. Research progress in application of transmission electron back-scattering diffraction(t-EBSD) technique for

- materials science[J]. World sci-tech R & D, 2017, 39(2): 134-138.
- [17] TRIMBY P W. Orientation mapping of nanostructured materials using transmission Kikuchi diffraction in the scanning electron microscope[J]. Ultramicroscope, 2012, 120: 16-24.
- [18] HELDELE R, RATH S, MERZ L, et al. X-ray tomography of powder injection moulded micro parts using synchrotron radiation[J]. Beam interactions with materials and atoms, 2006, 246(1): 211-216.
- [19] 田少军. 工业 CT 在铸件无损检测中的应用[J]. 现代工业经济和信化, 2017(22): 27-28.
TIAN Shao-jun. Application of industrial CT in nondestructive testing of castings[J]. Modern industrial economy and informationization, 2017(22): 27-28.
- [20] 王增勇, 汤光平, 李建文, 等. 工业 CT 技术进展及应用[J]. 无损检测, 2010, 32(7): 504-508.
WANG Zeng-yong, TANG Guang-ping, LI Jian-wen, et al. Development and application of industrial CT[J]. Non-destructive testing, 2010, 32(7): 504-508.
- [21] 张小锋, 周克崧, 陈焕涛, 等. 团聚及空心 ZrO_2 -7% Y_2O_3 热障涂层性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(6): 1301-1306.
ZHANG Xiao-feng, ZHOU Ke-song, CHEN Huan-tao, et al. Properties of thermal barrier coatings made of different shapes of ZrO_2 -7wt% Y_2O_3 powders[J]. Rare metal materials and engineering, 2015, 44(6): 1301-1306.
- [22] SHEFFLER K D, GUPTER D K. Current status and future trends in turbine application of thermal barrier coatings[J]. Journal of engineering for gas turbines and power, 1998, 110(4): 605-606.
- [23] 贾涵, 高培虎, 郭永春, 等. 热喷涂热障涂层孔隙与涂层性能关系研究进展[J]. 表面技术, 2018, 47(6): 151-160.
JIA Han, GAO Pei-hu, GUO Yong-chun, et al. Relationship between pores on thermal sprayed thermal barrier coatings and coating properties[J]. Surface technology, 2018, 47(6): 151-160.
- [24] 李太江, 李勇, 李巍, 等. 热处理对热障涂层孔隙率及热导率的影响[J]. 材料保护, 2017, 50(9): 23-26.
LI Tai-jiang, LI Yong, LI Wei, et al. Effect of heat treatment on porosity and thermal conductivity of thermal barrier coatings[J]. Materials protection, 2017, 50(9): 23-26.
- [25] ZHANG X F, ZHOU K S, XU W, et al. Reaction mechanism and thermal insulation property of Al-deposited 7YSZ thermal barrier coating[J]. Journal of materials science & technology, 2015, 31(10): 1006-1010.
- [26] WANG Y Z, LIU H Z, LING X X, et al. Effects of pore microstructure on the effective thermal conductivity of thermal barrier coatings[J]. Applied thermal engineering, 2016, 102(5): 234-242.
- [27] WOJCIECH P A, TADEUSZ K, GRZEGORZ M, et al. Nondestructive technique of measuring heat conductivity of thermal barrier coatings[J]. International journal of heat and mass transfer, 2017, 111: 442-450.
- [28] 邝子奇, 陈文龙, 刘敏, 等. 粘结层预处理对 PS-PVD 沉积 7YSZ 热障涂层氧化行为的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(3): 84-90.
KUANG Zi-qi, CHEN Wen-long, LIU Min, et al. Effect of bondcoats pretreatment on oxidation behavior of 7YSZ thermal barrier coating deposited by plasma spray-physical vapor deposition[J]. Surface technology, 2017, 46(3): 84-90.
- [29] 陈文龙, 刘敏, 张吉阜, 等. 等离子喷涂-物理气相沉积 7YSZ 热障涂层的高温氧化行为[J]. 中国表面工程, 2015, 28(5): 49-56.
CHEN Wen-long, LIU Min, ZHANG Ji-fu, et al. High temperature oxidation behavior of 7YSZ thermal barrier coating by plasma spraying-physical vapor deposition[J]. Chinese surface engineering, 2015, 28(5): 49-56.
- [30] CHENG Z F, YANG J S. Thermal stability of YSZ coatings deposited by plasma spray-physical vapor deposition[J]. Coatings, 2019, 9(8): 464.
- [31] 牟仁德, 许振华, 王占考, 等. 晶粒尺度对热障涂层高温循环氧化寿命的影响[J]. 真空, 2016, 53(3): 33-38.
MOU Ren-de, XU Zhen-hua, WANG Zhan-kao, et al. Effect of grain scale on the thermal cycling life of thermal barrier coatings[J]. Vacuum, 2016, 53(3): 33-38.
- [32] 虞学红, 周益春, 刘奇星. 循环氧化条件下热障涂层氧化局域化区域的演化[J]. 科技信息, 2008(15): 338-339.
YU Xue-hong, ZHOU Yi-chun, LIU Qi-xing. Evolution of localization of oxidation of thermal barrier coatings under cyclic oxidation[J]. Science and technology information, 2008(15): 338-339.
- [33] SCRIVANI A, RIZZI G, BARDI U, et al. Thermal fatigue behavior of thick and porous thermal barrier coatings systems[J]. Journal of thermal spray technology, 2007, 16(5-6): 816-821.
- [34] REZANKA S, MAUER G, VAßEN R. Improved thermal cycling durability of thermal barrier coatings manufactured by PS-PVD[J]. Journal of thermal spray technology, 2014, 23(1-2): 182-189.
- [35] 范佳锋, 张小锋, 周克崧, 等. 镀铝改性对 PS-PVD 7YSZ 热障涂层抗 CMAS 腐蚀影响机制[J]. 无机材料学报, 2019(9): 1-9.
FAN Jia-feng, ZHANG Xiao-feng, ZHOU Ke-song, et al. Influence of Al-modification on CMAS corrosion resistance of PS-PVD 7YSZ thermal barrier coatings[J]. Journal of inorganic material, 2019(9): 1-9.
- [36] 何箐, 吴鹏, 汪瑞军, 等. 模拟服役环境下热障涂层损伤趋势的红外原位检测技术[J]. 中国表面工程, 2013, 26(4): 19-26.
HE Qing, WU Peng, WANG Rui-jun, et al. Infrared thermography in-situ inspection for damage trend of TBCs in

- simulated service environment[J]. *China surface engineering*, 2013, 26(4): 19-26.
- [37] 高丽华, 冀晓鹏, 侯伟鹭, 等. 等离子物理气相沉积准柱状结构 YSZ 涂层的制备及抗热震性能[J]. *材料导报*, 2019, 33(12): 1963-1968.
- GAO Li-hua, JI Xiao-juan, HOU Wei-ao, et al. Thermal shock-resistance property of quasi-columnar YSZ thermal barrier coatings prepared by plasma spray-physical vapor deposition[J]. *Materials reports*, 2019, 33(12): 1963-1968.
- [38] 毛杰, 刘飞, 邓子谦, 等. 不同粘结层材料的 PS-PVD 热障涂层热震性能[J]. *材料研究与应用*, 2019, 13(1): 8-14.
- MAO Jie, LIU Fei, DENG Zi-qian, et al. Thermal shock performance of PS-PVD thermal barrier coatings with different bonding layer materials[J]. *Materials research and application*, 2019, 13(1): 8-14.
- [39] ZHANG X F, ZHOU K S, LIU M, et al. Mechanisms governing the thermal shock and tensile fracture of PS-PVD 7YSZ TBC[J]. *Ceramics international*, 2018, 44(4): 3973-3980.
- [40] ZHANG X F, LIU M, LI H. Structural evolution of Al-modified PS-PVD 7YSZ TBCs in thermal cycling[J]. *Ceramics international*, 2019, 45(6): 7560-7567.
- [41] 张永, 刘敏, 张吉阜, 等. 燃气热冲击对 PS-PVD 和 APS 热障涂层的微结构和隔热性能的影响[J]. *中国表面工程*, 2016, 29(3): 57-64.
- ZHANG Yong, LIU Min, ZHANG Ji-fu, et al. Effect of gas thermal shock on microstructure and thermal insulation properties of thermal barrier coatings by PS-PVD and APS[J]. *China surface engineering*, 2016, 29(3): 57-64.
- [42] MACK D E, LAQUAI R, MÜLLER B, et al. Evolution of porosity, crack density, and CMAS penetration in thermal barrier coatings subjected to burner rig testing[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(10): 6163-6175.
- [43] SCHMITT M P, HARDER B J, WOLFE D E. Process-structure-property relations for the erosion durability of plasma spray-physical vapor deposition (PS-PVD) thermal barrier coatings[J]. *Surface & coatings technology*, 2016, 297(15): 11-18.
- [44] ZHANG B P, SONG W J, GUO H B. Wetting, infiltration and interaction behavior of CMAS towards columnar YSZ coatings deposited by plasma spray physical vapor[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(10): 3564-3572.
- [45] 马景涛, 邓畅光, 王允良, 等. 高温燃气下 CMAS 混合盐覆盖对 YSZ 热障涂层性能的影响[J]. *金属热处理*, 2017, 42(9): 160-167.
- MA Jing-tao, DENG Chang-guang, WANG Yun-liang, et al. Effect of CMAS mixed salt on properties of YSZ thermal barrier coatings under high temperature gas[J]. *Heat treatment of metals*, 2017, 42(9): 160-167.
- [46] REZANKA S, MACK D E, MAUER G. Investigation of the resistance of open-column-structured PS-PVD TBCs to erosive and high-temperature corrosive attack[J]. *Surface & coatings technology*, 2017, 324(15): 222-235.
- [47] SONG J B, ZHANG X F, DENG C M, et al. Research of in situ modified PS-PVD thermal barrier coating against CMAS(CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂) corrosion[J]. *Ceramics international*, 2016, 42(2): 3163-3169.
- [48] 宫声凯, 张春霞, 徐惠彬. 热障涂层服役环境模拟装置及模拟环境控制方法: 中国, CN1699994[P]. 2005-07-21.
- GONG Sheng-kai, ZHANG Chun-xia, XU Hui-bin. The service environment simulation device and environment control method of thermal barrier coating: China, CN1699994[P]. 2005-07-21.
- [49] KONSTANTIN V N, MALKO G. Plasma spray-PVD: A new thermal spray process to deposit out of the vapor phase[J]. *Journal of thermal spray technology*, 2011, 20(4): 736-743.
- [50] KOTO K, AKIHIRO S, KIYOSHI A. Development of porous YSZ coatings with modified thermal and optical properties by plasma spray physical vapor deposition[J]. *The Japan Society of Mechanical Engineers*, 2010, 4(2): 94-106.
- [51] SUSANA P, ELIZETH L, PEDRO L, et al. Novel coating containing molybdenum oxide nanoparticles to reduce staphylococcus aureus contamination on inanimate surfaces[J]. *Plos one*, 2019, 14(3): 0213151.
- [52] GUO S Q, KAGAWA Y. Effect of thermal exposure on hardness and Young's modulus of EB-PVD yttria-partially-stabilized zirconia thermal barrier coatings[J]. *Ceramics international*, 2005, 32(3): 263-270.
- [53] NATH S, MANNA I, MAJUMDAR J D. Nanomechanical behavior of yttria stabilized zirconia (YSZ) based thermal barrier coating[J]. *Ceramics international*, 2015, 41(4): 5247-5256.
- [54] XU L Y, JING H Y, HUO L X. Young's modulus and stress intensity factor determination of high velocity electric arc sprayed metal-based ceramic coatings[J]. *Surface & coatings technology*, 2006, 201(6): 2399-2406.
- [55] WANG L, NI J X, SHAO F, et al. Failure behavior of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings under three-point bending test via acoustic emission technique[J]. *Journal of thermal spray technology*, 2017, 26(1-2): 116-131.
- [56] ZHANG X F, ZHOU K S, LIU M, et al. Toughness and elasticity behaviors in nano-structured 7wt.% Y₂O₃-stabilized ZrO₂ coating[J]. *Surface & coatings technology*, 2015, 276(25): 316-319.
- [57] ZHOU Y C, TONOMORI T, YOSHIDA A, et al. Fracture characteristics of thermal barrier coatings after tensile and bending tests[J]. *Surface & coatings technology*, 2002,

- 157(2-3): 118-127
- [58] 简中华, 王富耻, 曹素红. ZrO_2 热障涂层耐高温冲刷性能研究[J]. 新技术新工艺, 2006(7): 66-68.
JIAN Zhong-hua, WANG Fu-chi, CAO Su-hong. Study on high temperature erosion resistance of NiCoCrAlY/ZrO_2 thermal barrier coating[J]. New technology & new process, 2006(7): 66-68.
- [59] 马景涛. 工艺参数对 PS-PVD 7YSZ 热障涂层结构及性能的影响[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017
MA Jing-tao. Effect of process parameters on structure and properties of PS-PVD 7YSZ thermal barrier coatings[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017.
- [60] CERNUSCHI F, LORENZONI L, CAPELLI S, et al. Solid particle erosion of thermal spray and physical vapour deposition thermal barrier coatings[J]. Wear, 2011, 271 (11-12): 2909-2918.
- [61] 刘飞, 刘敏, 毛杰, 等. H_2 对等离子喷涂-物理气相沉积热障涂层的结构和抗冲刷性能的影响[J]. 材料研究学报, 2018, 32(9): 641-646.
LIU Fei, LIU Min, MAO Jie, et al. Influence of H_2 flow rate on structure and erosion resistance of thermal barrier coatings prepared by plasma spray-physical deposition[J]. Chinese journal of materials research, 2018, 32(9): 641-646.
- [62] 董美伶, 金国, 王海斗, 等. 纳米压痕法测量残余应力的研究现状[J]. 材料导报, 2014, 28(3): 107-113.
DONG Mei-ling, JIN Guo, WANG Hai-dou, et al. The research status of nanoindentation methods for measuring residual stresses[J]. Materials reports, 2014, 28(3): 107-113.
- [63] OLIVER W C, PHARR G M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology[J]. Journal of materials research, 2004, 19(1): 3-20.
- [64] ZHU L N, XU B S, WANG H D, et al. Determination of hardness of plasma-sprayed FeCrBSi coating on steel substrate by nanoindentation[J]. Materials science & engineering A, 2010, 528(1): 425-428.
- [65] 汪利斌, 秦黎, 闻寄勤, 等. 纳米压痕法测定 NiTi 形状记忆合金表面氧化膜纳米硬度和弹性模量[J]. 热加工工艺, 2019, 48(6): 182-187.
WANG Li-bin, QIN Li, WEN Ji-qin, et al. Measurement of nano hardness and elastic modulus of surface oxidation film on NiTi-shape memory alloy by nano-indentation[J]. Hot working technology, 2019, 48(6): 182-187.
- [66] GAO L H, GUO H B, WEI L L, et al. Microstructure and mechanical properties of yttria stabilized zirconia coatings prepared by plasma spray physical vapor deposition[J]. Ceramics international, 2015, 41(7): 8305-8311
- [67] YIN J A, ZHANG X, FENG J L. Effect of powder composition upon plasma spray-physical vapor deposition of 8YSZ columnar coating[J]. Ceramics international, 2020, 46(10): 15867-15875.
- [68] 曹学强. 热障涂层材料[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
CAO Xue-qiang. Materials of thermal barrier coating[M]. Beijing: Science Press, 2007.
- [69] 陈文龙, 刘敏, 张吉阜, 等. 燃气热循环下 7YSZ 热障涂层的微结构演变与阻抗谱特征[J]. 材料工程, 2017, 45(10): 79-87.
CHEN Wen-long, LIU Min, ZHANG Ji-fu, et al. Microstructural evolution and impedance spectroscopy characterization of thermal barrier coating exposed to gas thermal-shock environment[J]. Journal of materials engineering, 2017, 45(10): 79-87.
- [70] 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.
- [71] YANG X, WEI L, LI J, et al. Microstructural evolution of plasma spray physical vapor deposited thermal barrier coatings at 1150 °C studied by impedance spectroscopy[J]. Ceramics international, 2018, 44(9): 10797-10805.
- [72] 陈文龙, 刘敏, 张吉阜, 等. 等离子喷涂-物理气相沉积 7YSZ 热障涂层高温氧化过程中的阻抗谱分析[J]. 材料导报, 2019, 33(4): 37-41.
CHEN Wen-long, LIU Min, ZHANG Ji-fu, et al. Impedance spectroscopy analysis of 7YSZ thermal barrier coatings prepared by plasma spray-physical vapor deposition during high-temperature oxidation process[J]. Materials reports, 2019, 33(4): 37-41.
- [73] 陈文龙, 刘敏, 张吉阜. 7YSZ 热障涂层高温氧化过程中的微结构演变和阻抗谱分析[J]. 中国表面工程, 2016, 29(3): 48-56.
CHEN Wen-long, LIU Min, ZHANG Ji-fu. Microstructure evolution and impedance spectroscopy analysis of 7YSZ thermal barrier coating during high-temperature oxidation process[J]. China surface engineering, 2016, 29(3): 48-56.
- [74] 邢岩, 王子媛, 郭思枏, 等. 交流阻抗谱法检测热障涂层中热致氧化层的厚度[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(S1): 327-329.
XING Yan, WANG Zi-yuan, GUO Si-cong, et al. Development of measuring method for the thickness of TBC oxides scale by AC impedance spectroscopy[J]. Rare metal materials and engineering, 2018, 47(S1): 327-329.