

# 基于 RVM 表征热障涂层孔隙率与孔隙形貌对超声纵波声速的影响

Characterization of Ultrasonic Longitudinal Velocity Evolution in TBCs with Different Porosity and Void Morphology Based on Random Void Model

马志远<sup>1</sup>, 罗忠兵<sup>1</sup>, 林莉<sup>1,2</sup>

(1 大连理工大学 无损检测研究所, 辽宁 大连 116085;

2 船舶制造国家工程研究中心, 辽宁 大连 116085)

MA Zhi-yuan<sup>1</sup>, LUO Zhong-bing<sup>1</sup>, LIN Li<sup>1,2</sup>

(1 NDT & E Laboratory, Dalian University of Technology,

Dalian 116085, Liaoning, China; 2 National Engineering

Research Center of Shipbuilding, Dalian 116085, Liaoning, China)

**摘要:** 依据由电子束物理气相沉积法 (Electron Beam Physical Vapor Deposition, EB-PVD) 制备的  $\text{ZrO}_2$ -7% (质量分数)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Yttria Stabilization Zirconia, YSZ) 涂层显微分析结果, 采用统计学方法和随机介质理论建立了涂层的随机孔隙模型。针对孔隙率分别为 0%, 5%, 10% 且具有不同孔隙形貌的涂层模拟结果, 采用数值计算方法得到不同孔隙率及孔隙形貌差异引起的纵波声速变化。结果表明: 含孔隙涂层纵波声速明显减小, 与致密涂层相比, 孔隙率为 5% 和 10% 的 YSZ 涂层, 纵波声速分别减小 14.4% 和 23.9%。此外, 孔隙率恒定时, 孔隙形貌变化也会引起超声纵波速度波动, 对于孔隙率 5% 和 10% 的涂层, 声速波动分别为 5.0% 和 6.8%, 该模拟计算结果与对应孔隙率的实验测量结果 5.9% 和 7.5% 是相当的。

**关键词:** 热障涂层; 孔隙率; 孔隙形貌; 纵波声速; 随机孔隙模型

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2014.05.015

**中图分类号:** TB52      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1001-4381(2014)05-0086-05

**Abstract:** To describe the non-uniform microstructure of  $\text{ZrO}_2$ -7% (mass fraction)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  deposited by EB-PVD, a novel YSZ random void model (RVM) was proposed based on the random media theory and statistical analysis method. The ultrasonic testing of YSZ coatings, whose porosities were 0%, 5% and 10%, respectively, were simulated with finite difference time domain (FDTD) method. The variation of the longitudinal wave velocity caused by the porosity and void morphology was analyzed. Results show that the velocity decreases with the increase of porosities in YSZ coatings. In the case of 5% and 10% porosity, the decreased values are 14.4% and 23.9%, respectively, compared with that of the dense coating. Furthermore, the corresponding velocity fluctuations caused by the difference of void morphology are 5% and 6.8%, respectively, which match with 5.9% and 7.5% of experimental results.

**Key words:** TBCs; porosity; void morphology; ultrasonic longitudinal velocity; RVM

热障涂层内部的微孔隙和微裂纹是影响涂层物理、力学、隔热以及抗氧化等性能的重要因素<sup>[1,2]</sup>。利用超声无损方法对这些微结构进行定量表征和评价已成为涂层应用及材料无损检测领域的热点和难点问题。研究表明, 随着涂层孔隙率的提高, 超声纵波声速降低、衰减系数随之增大<sup>[3,4]</sup>。但由于涂层本身的非均质性以及微观组织结构的复杂性和随机性, 给定量

超声表征带来很大困难。对涂层进行物理建模并借助数值计算方法开展研究工作是一种行之有效的途径。然而, 由于涂层内部孔隙形貌复杂, 目前研究中采用球形、椭球形或硬币形等规则形貌构建的模型与实际孔隙形貌不符, 导致材料性能预测结果出现较大误差<sup>[5-7]</sup>。因此, 建立能够真实反映 TBCs 内部孔隙真实形貌的物理模型, 并结合超声检测数值计算方法, 研

究随机形貌孔隙对超声波在其内部传播特性的影响,对于揭示涂层非均质性的本质以及研究超声波在涂层中的传播机理均具有重要意义。

本课题组围绕 TBCs 超声检测与表征开展了大量研究<sup>[8-12]</sup>,并率先尝试提出了建立涂层随机孔隙模型的概念,其基本思路是将 TBCs 看作由大尺度的均匀性及随机分布在均匀介质中的小尺度扰动构成,构建的随机孔隙模型的有效性已得到初步验证<sup>[11]</sup>。在此基础上,本工作针对 EB-PVD 工艺制备的 YSZ 涂层,构造了无孔隙以及孔隙率分别为 5%,10%且孔隙形貌不同的多组 YSZ 随机孔隙模型,利用数值计算方法结合实测结果,讨论了孔隙率以及孔隙随机形貌对涂层纵波声速的影响规律。

## 1 随机孔隙模型

TBCs 随机孔隙模型能够用于描述涂层中的孔隙形貌特征。建模原理及方法详见文献[12]。基于该研究思路,对于热障涂层而言,孔隙可以视为在涂层内部随机出现的扰动点,孔隙尺寸对应扰动范围,扰动位置则代表孔隙的分布情况。使用高斯型和指数型二维混合型自相关函数进行建模<sup>[13]</sup>,其表达式为:

$$\phi(x, z) = \exp\left[-\left(\frac{x^2}{a^2} + \frac{z^2}{b^2}\right)^{\frac{1}{1+r}}\right] \quad (1)$$

式中: $a$ 和 $b$ 分别是随机介质在 $x$ 方向和 $z$ 方向上的自相关长度; $r$ 为粗糙度因子。通过调整 $a$ 和 $b$ 值,可以控制孔隙的尺寸;调整 $r$ 值,可以控制孔隙的分布。将 TBCs 试样解剖,利用金相显微镜观察并统计得到其横截面孔隙率和每个孔隙的长度 $L$ ,宽度 $W$ ,长宽比 $R$ 等一系列值,重复上述步骤以得到 TBCs 试样的体

积孔隙率及孔隙特征的样本空间。自相关长度 $a, b$ 与粗糙度因子 $r$ 的数值通过与试样的样本空间对比修正得到。

## 2 实验

超声检测系统连接示意图如图 1 所示。利用 EB-PVD 方法制备获得不同致密度的 YSZ 涂层试样 1 和 2,借助超声水浸回波方法,采用频率为 25MHz 的探头对其进行测量。结果发现:对于试样 1,不同位置的纵波声速在 5636~5980m/s 之间,声速波动为 5.9%。对于试样 2,随着测试位置的不同,纵波声速波动范围为 5189~5594m/s,声速波动为 7.5%。对两个试样声速有差异的多个位置进行解剖,通过 SEM 测量孔隙率并观察孔隙形貌。解剖及统计结果表明,YSZ 试样 1 的孔隙率 $P$ 为 4.8%~5.3%,平均孔径长度 $L=3.6\mu\text{m}$ ,宽度 $W=10.3\mu\text{m}$ ,代表性 SEM 观测结果如图 2(a)所示。YSZ 试样 2 统计的孔隙率 $P$ 为 9.4%~10.1%,平均孔径长度 $L=5.2\mu\text{m}$ ,宽度 $W=14.5\mu\text{m}$ ,代表性 SEM 观测结果如图 2(b)所示。据此,通过调整第 1 节中的 $a, b$ 和 $r$ 值,可以获得不同孔隙形貌及分布的模型。

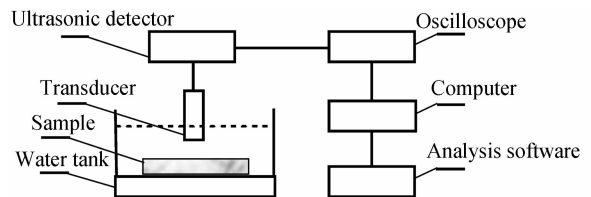


图 1 超声检测系统连接示意图

Fig. 1 Sketch of ultrasonic testing system

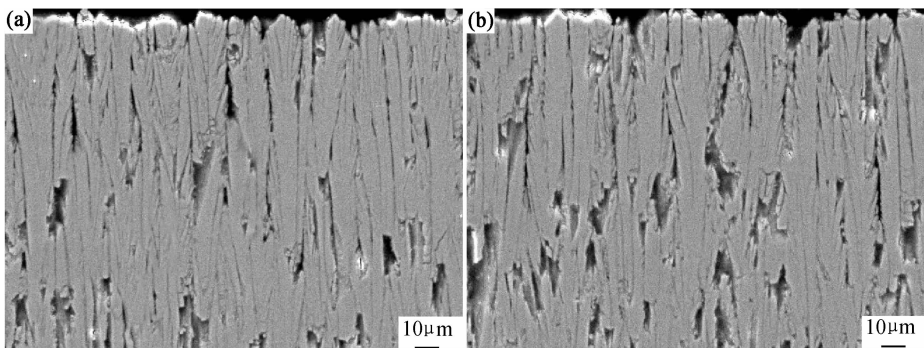


图 2 YSZ 涂层截面 SEM 形貌 (a)试样 1;(b)试样 2

Fig. 2 Cross-sectional morphology of YSZ coating (a)specimen 1;(b)specimen 2

## 3 超声检测数值计算

### 3.1 YSZ 涂层随机孔隙模型

本研究中依据图 2 的涂层横截面 SEM 观测结果,

分别构建了无孔隙以及孔隙率为 5%,10%的 YSZ 涂层随机孔隙模型。为了模拟涂层局部孔隙尺寸、形状及分布等形貌特性存在的差异,每个孔隙率下构建了 3 组随机孔隙模型,结果见图 3 与图 4。观察发现,随机孔隙模

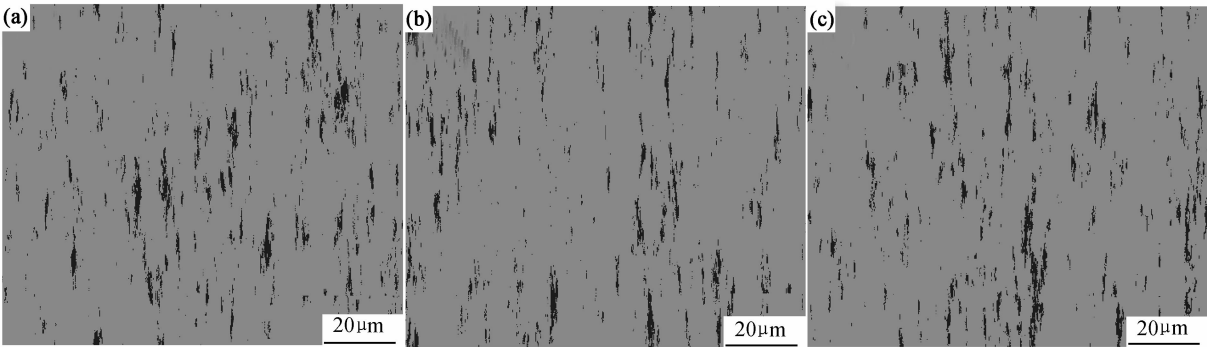


图 3 孔隙率  $P=5\%$  的 YSZ 涂层随机孔隙模型 (a)形貌 1;(b)形貌 2;(c)形貌 3  
Fig. 3 Random void models of YSZ coating with 5% porosity (a)morphology 1;(b)morphology 2;(c)morphology 3

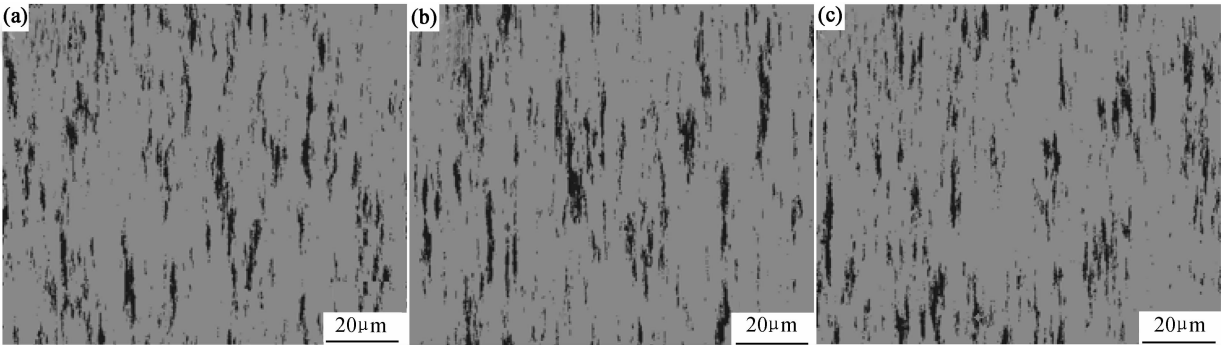


图 4 孔隙率  $P=10\%$  的 YSZ 涂层随机孔隙模型 (a)形貌 1;(b)形貌 2;(c)形貌 3  
Fig. 4 Random void models of YSZ coating with 10% porosity (a)morphology 1;(b)morphology 2;(c)morphology 3

型与 SEM 结果在几何形貌上具有较强的相似性,前者能够灵活反映真实孔隙形貌的多样性和随机性。

3.2 数值计算

采用时域有限差分法进行超声检测数值计算。探头频率 25MHz,声源波形如图 5(a)所示,涂层的反射回波波形如图 5(b)所示。模型宽度 0.2mm,水层厚度 1mm,YSZ 涂层和基体(GH33)厚度分别为 0.2, 1.5mm。计算中所需的其他材料参数见表 1<sup>[11]</sup>。

表 1 超声检测数值计算所需的材料参数<sup>[11]</sup>

Table 1 Material parameters used for ultrasonic testing numerical simulation<sup>[11]</sup>

Material	$c_{33}/\text{MPa}$	$c_{23}/\text{MPa}$	$c_{55}/\text{MPa}$	Density/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
Water (25℃)	2241	2241	0	1.0
YSZ	111274	29896	40689	5.55
GH33	221925	147161	74764	8.17

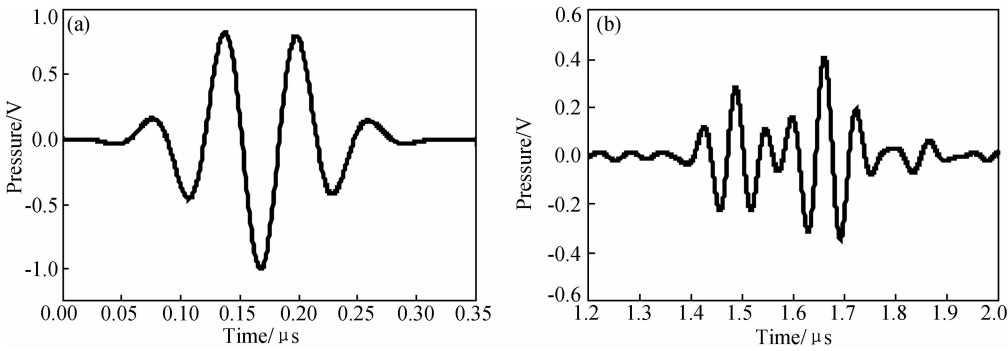


图 5 数值计算中的声源与反射回波 (a)声源波形;(b)反射回波波形  
Fig. 5 Waveforms of sound source and echo in numerical simulation  
(a)sound source waveform;(b)echo waveform

## 4 结果分析与讨论

将数值计算得到的时域信号进行频谱分析处理, 获得涂层的声压反射系数幅度谱, 如图 6 所示。观察发现, 相对于无孔隙涂层, 孔隙率  $P=5\%$  和  $P=10\%$  的涂层声压反射系数幅度谱中谐振频率均向低频偏移, 而且随着孔隙率的增加偏离越严重。采用声压反射系数幅度谱的方法对纵波声速进行测量, 声压反射系数幅度谱(Ultrasonic Reflection Coefficient Ampli-

tude Spectrum, URCAS)的谐振频率表达式为<sup>[9]</sup>:

$$f_n = nv/4d \quad (2)$$

式中:  $n$  为谐振频率阶数, 值取正整数;  $v$  为涂层纵波声速;  $d$  为涂层厚度。由式(2)可知, 获得谐振频率值与涂层厚度即可通过计算得到涂层的纵波声速。分析认为, 对同一涂层试样, 数值计算过程中涂层厚度  $d$  为定值, 因此, 涂层的谐振频率  $f_n$  与声速  $v$  存在正比例关系, 谐振频率向低频偏移应该是由涂层声速  $v$  减小引起的。

为了说明纵波声速随孔隙率以及孔隙形貌的变

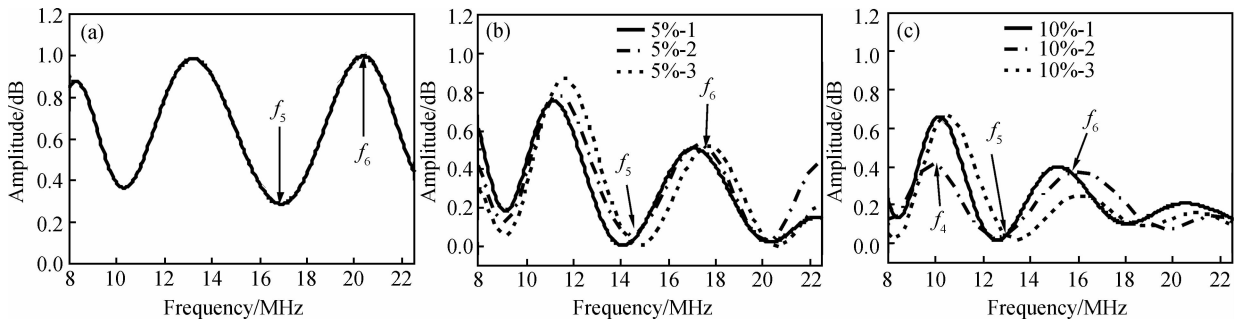


图 6 不同孔隙率的 YSZ 涂层声压反射系数幅度谱的数值模拟结果 (a)  $P=0\%$ ; (b)  $P=5\%$ ; (c)  $P=10\%$

Fig. 6 Numerical simulation results of URCAS of YSZ coating with different porosities (a)  $P=0\%$ ; (b)  $P=5\%$ ; (c)  $P=10\%$

化情况, 图 7 给出了 3 组涂层对应的纵波声速结果。可以看出, 无孔隙涂层对应声速为 6749m/s; 随着孔隙率增加, 声速降低, 对于孔隙率 5% 和 10% 的涂层, 声速分别减小 14.4% 和 23.9%。该结果与 Lescrbaa 等<sup>[3]</sup> 针对  $ZrO_2$  涂层孔隙率与声速关系的研究结果类似。

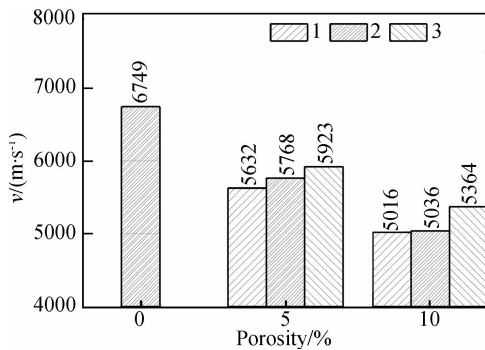


图 7 三种孔隙率 YSZ 涂层对应的纵波声速值

Fig. 7 Ultrasonic longitudinal velocity of YSZ coating with different porosities

对于同一孔隙率  $P=5\%$ , 3 组不同孔隙形貌的模拟结果对应声速分别为 5632, 5768m/s 和 5923m/s, 最大声速波动为 5.0%; 对于  $P=10\%$ , 3 组模拟结果对应的声速分别为 5016, 5036m/s 和 5364m/s, 最大声速波动为 6.8%。上述两个涂层试样纵波声速模拟计算结果与对应的实验测量结果是相当的。

TBCs 的密度、弹性模量等受其孔隙特征影响导致取值不唯一的问题一直广受关注, Choi 等<sup>[14]</sup> 采用拉伸实验、压缩实验、梁弯曲实验等方法对 EB-PVD 法制备的 YSZ 涂层弹性模量进行了研究, 测量结果在 20~120GPa 之间变化; Sevostianov 等<sup>[7]</sup> 采用规则等效孔隙形貌模拟非均匀材料真实性能的有效性时, 也发现不同等效孔隙形貌对弹性模量的影响不同。但是这些研究中均未说明导致材料性能预测结果波动或者出现较大误差的本质原因。本研究结果显示超声声速值不仅随孔隙率增大而减小, 而且在同一孔隙率下也会随着孔隙形貌的差异而变化, 孔隙率越大孔隙形貌的影响越明显。该结果确认了同一孔隙率下, 涂层孔隙形貌的差异会导致纵波声速的变化, 也间接证明了孔隙随机形貌差异会引起涂层局部区域密度与弹性模量的扰动。

## 5 结论

(1) 借助统计学原理与随机介质理论, 构建出 YSZ 涂层的随机孔隙模型, 能够灵活反映孔隙形貌的多样性和随机性。

(2) 随着涂层孔隙率的增加, 涂层纵波声速减小, 孔隙率为 5% 和 10% 的涂层, 其纵波声速比无孔隙涂层分别减小 14.4% 和 23.9%。

(3) YSZ 涂层孔隙形貌随机性对纵波声速有影

响,对于孔隙率 5% 和 10% 的涂层,孔隙形貌差异导致的声速波动分别为 5.0% 和 6.8%,而且对应孔隙率的实测结果较好地验证了该模拟计算结果的有效性。

### 参考文献

- [1] 张红松,王富耻,马壮. 等离子涂层孔隙研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(7): 16—26.  
ZHANG H S, WANG F C, MA Z. Research development of pores in plasma sprayed coatings[J]. Materials Review, 2006, 20(7): 16—26.
- [2] 杨晓光,耿瑞,熊昌炳. 航空发动机热端部件隔热陶瓷涂层应用研究[J]. 航空动力学报, 1997, 12(2): 183—188.  
YANG X G, GENG R, XIONG C B. A survey on application of TBC for aeroengine hot sections[J]. Journal of Aerospace Power, 1997, 12(2): 183—188.
- [3] LESCIBAA D, VINCENT A. Ultrasonic characterization of plasma sprayed coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 81(3): 297—306.
- [4] ROGE B, FAHR A, GIGUERE J S R, et al. Nondestructive measurement of porosity in thermal barrier coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2003, 12(4): 530—535.
- [5] LEIGH S H, BERNDT C C. Modeling of elastic constants of plasma spray deposits with ellipsoid-shaped voids[J]. Acta Materialia, 1999, 47(5): 1575—1586.
- [6] ALLEN A, ILAVSKY J, LONG G G, et al. Microstructural characterization of yttria-stabilized zirconia plasma-sprayed deposits using multiple small-angle neutron scattering[J]. Acta Materialia, 2001, 49(9): 1661—1675.
- [7] SEVOSTIANOV I, KACHANOV M. Is the concept of “average shape” legitimate for a mixture of inclusions of diverse shapes? [J]. International Journal of Solids and Structures, 2012, 49(23—24): 3242—3254.

- [8] ZHAO Y, LIN L, LI X M, et al. Simultaneous determination of the coating thickness and its longitudinal velocity by ultrasonic nondestructive method[J]. NDT & E International, 2010, 43(7): 579—585.
- [9] LI J C, LIN L, LI X M, et al. Ultrasonic characterization of modified  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  coatings by reflection coefficient spectroscopy[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2010, 20(3): 418—424.
- [10] ZHAO Y, LIN L, LI X M, et al. Measurements of coating density using ultrasonic reflection coefficient phase spectrum[J]. Ultrasonics, 2011, 51(5): 596—601.
- [11] ZHAO Y, MA Z Y, LIN L, et al. Correlating ultrasonic velocity and porosity using FDTD method based on random pores model[J]. Materials Science Forum, 2011, 675—677: 1221—1224.
- [12] 赵扬,林莉,马志远,等. 基于随机介质理论的热障涂层随机孔隙模型构建[J]. 中国表面工程, 2010, 23(2): 78—81.  
ZHAO Y, LIN L, MA Z Y, et al. Establishing TBC random pore model based on random media theory[J]. China Surface Engineering, 2010, 23(2): 78—81.
- [13] 牟云飞. 基于随机孔隙模型的 CFRP 孔隙率超声检测研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2009.
- [14] CHOI S R, ZHU D M, MILLER R A. Mechanical properties/database of plasma-sprayed  $\text{ZrO}_2\text{-}8\text{wt}\% \text{Y}_2\text{O}_3$  thermal barrier coatings[J]. Applied Ceramic Technology, 2004, 1(4): 330—342.

收稿日期: 2013-02-04; 修订日期: 2014-03-07

作者简介: 马志远(1986—), 男, 博士研究生, 从事材料无损检测与评价研究, 联系地址: 辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号大连理工大学材料科学与工程学院 234 室(116085), E-mail: dahai2296@sina.com  
通讯作者: 林莉(1970—), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 从事材料无损检测与评价研究, 联系地址: 辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号大连理工大学材料科学与工程学院 230 室(116085), E-mail: linli@dlut.edu.cn

\*\*\*\*\*

(上接第 72 页)

- [3] JONES R L. Some aspects of the hot corrosion of thermal barrier coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1997, 6(1): 77—84.
- [4] LAI G Y. High Temperature Corrosion and Materials Applications[M]. Ohio State, USA; ASM International, 2007. 140—180.
- [5] SCHULZ U, PETERS M, BACH Fr W, et al. Graded coatings for thermal, wear and corrosion barriers[J]. Materials Science & Engineering: A, 2003, 362(1—2): 61—80.
- [6] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications[J]. Science, 2002, 296(4): 280—284.
- [7] GUO H B, MURAKAMI H, KURODA S. Thermal cycling behavior of plasma sprayed segmented thermal barrier coatings[J]. Materials Transactions, 2006, 47(2): 306—309.
- [8] WESSEL E, STEINBRECH R W. Crack propagation in plasma-sprayed thermal barrier coatings[J]. Key Engineering Materials, 2002, 223: 55—60.
- [9] KARGER M, VAßEN R, STÖVER D. Atmospheric plasma

sprayed thermal barrier coatings with high segmentation crack densities: spraying process, microstructure and thermal cycling behavior[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 26(1): 16—23.

- [10] GUO H B, KURODA S, MURAKAMI H. Segmented thermal barrier coatings produced by atmospheric plasma spraying hollow powders[J]. Thin Solid Films, 2006, 506—507: 136—139.
- [11] ZHANG K, LIU M M, SUN C, et al. Hot corrosion behaviour of a cobalt-base super-alloy K40S with and without NiCrAlYSi coating[J]. Corrosion Science, 2011, 53(5): 1990—1998.
- [12] SONG Ying-xue, ZHOU Chun-gen, XU Hui-bin. Corrosion behavior of thermal barrier coatings exposed to NaCl plus water vapor at 1050 °C [J]. Thin Solid Films, 2008, 516(16): 5686—5689.

收稿日期: 2012-10-15; 修订日期: 2014-03-10

作者简介: 何箐(1983—), 男, 博士研究生, 工程师, 主要从事热障涂层方面研究工作, 联系地址: 北京市朝阳区北沙滩 1 号中国农业机械化科学研究院表面所(100083), E-mail: heqing68@gmail.com