DOI: 10.3901/JME.2021.20.047

热障涂层折射率与厚度的太赫兹无损检测*

张平¹ 钟舜聪^{1,2} 张秋坤¹ 戴晨煜¹ 陈伟强¹ 林杰文¹

(1. 福州大学机械工程及自动化学院 福州 350108;

2. 上海大学机电工程及自动化学院 上海 200072)

摘要: 精确提取陶瓷层(Top coat, TC)与热生长氧化层(Thermally grown oxide, TGO)层在太赫兹频段的折射率是进行热障涂层(Thermal barrier coatings, TBCs)太赫兹无损检测研究的重要条件。由于对涂层样品只能采取反射式测量,所以首先比较了反射式与传统透射式测量条件下提取样品太赫兹光学参数及厚度的结果,随后利用反射式太赫兹时域脉冲成像系统提取等离子体喷涂的8YSZ热障涂层(TBCs)中TC层与TGO层的折射率,并依据所提取折射率进一步对TC层的厚度分布进行测量及成像。试验结果表明在材料中衰减较小的有效频段下反射式测量同样可以精确提取样品的折射率以及厚度,反射式测量TC层的平均折射率为5.23, TGO层的折射率为2.91, TGO的主要成分 α - Al_2O_3 的折射率为2.85。TBCs样品中TC层的平均厚度为257 μm ,从TC层厚度的太赫兹图像中可观察到TC与粘结层(Bond coat, BC)界面的不均匀程度。反射式太赫兹无损检测可精确提取TBCs中TC与TGO的折射率和厚度,这对于TBCs中裂纹和气泡等缺陷的识别以及TGO生长太赫兹检测具有重要意义。

关键词: 太赫兹; 热障涂层; 热生长氧化物; 折射率; 厚度; 无损检测

中图分类号: TH741; TP206

Terahertz Nondestructive Testing of Refractive Index and Thickness of Thermal Barrier Coating

ZHANG Ping¹ ZHONG Shuncong^{1,2} ZHANG Qiukun¹ DAI Chenyu¹
CHEN Weiqiang¹ LIN Jiewen¹

(1. School of Mechanical Engineering and Automation, Fuzhou University, Fuzhou 350108;

2. School of Mechatronic Engineering and Automation, Shanghai University, Shanghai 200072)

Abstract: The accurate extraction of the refractive index of top coat (TC) and thermally grown oxide (TGO) layer in terahertz band is an important condition for terahertz nondestructive testing of thermal barrier coatings (TBCs). In view of the fact that only reflection measurement can be used for coating samples, we compare the results of THz optical parameters and thickness extraction under the condition of reflection measurement and traditional transmission measurement. Then, the refractive index of TC and TGO in plasma sprayed 8YSZ thermal barrier coating (TBCs) is extracted by using the reflection terahertz time domain pulse imaging system, and the thickness distribution of TC layer is further measured and imaged according to the extracted refractive index. The results show that the refractive index and thickness of the sample can also be accurately extracted by reflection measurement in the effective frequency band with small attenuation. The average refractive index of TC and TGO is 5.23 and 2.91 respectively. The refractive index of α - Al_2O_3 , the main component of TGO, is 2.85. The average thickness of TC in TBCs is 257 μm . The inhomogeneity of interface between TC and bonding layer (BC) can be observed from THz image of TC thickness. Reflection THz nondestructive testing can accurately extract the refractive index and thickness of TC and TGO in TBCs, which is of great significance for the identification of cracks and bubbles in TBCs and the THz detection of TGO growth.

Key words: terahertz; thermal barrier coatings; thermally grown oxide; refractive index; thickness; non-destructive testing

* 国家自然科学基金资助项目(51675103)。20201205 收到初稿, 20210805 收到修改稿

0 前言

由于航空发动机逐渐向高推重比发展,其发动机的设计进口温度也随之不断提高。如推重比为 10 一级的发动机涡轮叶片的表面工作温度可高达 1 170 °C 以上,而推重比为 12~15 及 15~20 一级发动机叶片的表面工作温度将会更高^[1]。目前最先进的镍基高温合金单晶的使用温度不超过 1 150 °C,因此单纯的传统合金甚至单晶合金已不能完全满足燃气轮机高温部件的要求。涡轮叶片的耐高温能力大大限制了航空发动机效率的提升,因此有效地提高涡轮叶片的耐高温能力显得尤为重要。热障涂层(Thermal barrier coatings, TBCs)是指由金属过渡层和耐热性、隔热性好的陶瓷热保护功能涂层组成的“层合型”金属陶瓷复合涂层系统^[2],可以进一步提高现代燃机的使用温度^[3],从而提高发动机热效率和推重比。TBCs 由陶瓷层(TC)与粘结层(BC)组成。其中 TC 的材料通常选用氧化钇部分稳定化的氧化锆(YSZ),且采用等离子体喷涂的方式制备。BC 的材料通常为 MCrAlY 合金,其中 M 为过渡族金属 Ni、Co 或 Ni 与 Co 的混合,其位于 TC 与高温合金基体(Superalloy substrate)之间,其作用主要是改善基体与 TC 之间的力学匹配和物理相容性。

随着服役时间的增长,TBCs 的隔热性能会由于 TC 的烧结及厚度的损耗而降低,且 TBCs 经过若干次冷热循环后,在金属过渡层与陶瓷工作层之间会出现一个新层,称其为热生长氧化层(Thermally grown oxide, TGO),TGO 的生长和微裂纹扩展是最终引起 TBCs 开裂、分层与剥落的主要原因^[3],因此对于 TC 与 TGO 层厚度的检测与管控十分重要。废旧件的 TC 与 TGO 厚度可以通过对叶片切片的横截面进行镜下观察来测量。然而,对于需要重复利用的部件,其 TC 与 TGO 的厚度必须采用一种无损的方式来进行测量。

包括干涉测量在内的光学测量技术是薄膜厚度测量的常用方法,但这些方法却难以用于 TBCs 中 TC 与 TGO 厚度的测量,其主要原因在于 TBCs 中 TC 相对较厚,通常为 200~400 μm ,且在等离子体喷涂过程中引入了大量的孔隙,这就导致了从紫外到红外整个范围内的电磁波在 TC 中的损耗严重,穿透性能较差,只能对厚度为几个微米的 YSZ 进行有效测量^[4-5]。太赫兹频段位于微波与红外之间,近年来,随着一系列新技术和新材料的发展,特别是

超快技术的发展,使得太赫兹成为全球研究的热点^[6]。太赫兹波在 YSZ 中有着良好的穿透性,因此可以用于 TBCs 中 TC 与 TGO 厚度及折射率的有效测量,何存富等^[7]对热障涂层厚度的毫米波无损检测方法进行了研究,结果表明频率越高检测灵敏度越高。美国密西根大学的科学家利用脉冲太赫兹反射技术对 TBCs 进行试验研究,初步的研究结果表明,平均的涂层厚度与太赫兹脉冲的延迟时间有一定的关系^[8]。日本电力工业中央研究所的研究人员利用太赫兹波对汽轮机叶片 TBCs 的折射率进行了提取^[8]。

考虑到 TBC 的基底材料为镍基高温合金,BC 的材料为 MCrAlY 合金,太赫兹波无法穿透 BC 和基底,自然无法采用透射的测量方法来对 TBCs 进行测量,所以在本研究采用反射的测量方法。在试验过程中通常需要测量样品的反射信号以及参考反射信号^[10],如果要准确测得 TBCs 中 TC 的折射率和厚度,那么就应该选取无 TC 的情况下 BC 表面的反射信号作为参考。但在 TBCs 实际工作环境下,BC 在经过高温氧化以及热循环之后,其厚度会由于元素的扩散以及热膨胀而发生改变,甚至在 BC 与 TC 界面处会由于应力集中而发生蠕变,所以在实际情况下无法选取有效的参考信号进而求解 TC 与 TGO 的折射率及厚度。为了解决这一问题,本研究中采用了 FUKUCHI 等提出的仅根据 TC 表面反射信号以及 TC 与 BC 界面的反射信号提取折射率的思想,并利用太赫兹反射式成像系统结合厚度与延迟时间的关系得到了 TC 的厚度分布太赫兹图像^[8]。另外,由于 TGO 处于 BC 与 TC 界面处且厚度仅为几个微米,TGO 层的反射太赫兹信号与 TC 底部的反射信号混叠在一起,所以难以在完整 TBCs 样品中通过氧化试验得到足够厚度的 TGO 层,为了得到足够厚度以便测量其折射率,本研究中对还未喷涂 TC 的 BC 样品进行氧化试验,这样可加快 BC 氧化成 TGO 且能得到足够厚度的 TGO 以便测量。

1 试验部分

1.1 试验系统

本研究中所使用的试验系统为英国 Teraview 公司的太赫兹时域光谱系统 Terapulse 4000。这套系统采用模块化设计,其中包括透射、反射以及可变量度模块可满足各类样品的测量要求。频谱范围为 0.06~4.50 THz,延迟时间扫描范围可达 1 200 ps,且扫描频率可达 50 Hz,足以对大部分材料进行光

谱及成像检测。本试验中主要采用该系统的反射模块对涂层样品进行检测, 系统原理图如图 1 所示。对于该模块, 太赫兹光束通过抛物面镜以入射角 45° 沿垂直平面聚焦在样品上, 然后由样品层反射,

随之再次由抛物线镜收集反射太赫兹光束, 并将其发送到激光门控光电导太赫兹探测器。在整个测试过程中, 样品被放置在充满氮气的样品室中, 以避免空气中的水分对试验的影响。

图 1 反射式太赫兹时域光谱系统原理图

1.2 样品制备

本研究中的 TBCs 样品由武汉理工大学硅酸盐建筑材料国家重点实验室曹学强教授课题组所提供, 采用 Oerlikon-Metco 公司的 Multicoat 自动热喷涂系统, 以等离子体喷涂的方式制成^[11]。

基体材料: 镍基高温合金块体材料, 并用线切割成小试片(尺寸 $30\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$)。

金属粘结层材料: 镍基高温合金粉, 其化学组成(质量分数 wt%): Ni 69.6, Cr 24.8, Al 5.0, Y 0.5, Si 0.03, Fe 0.08。

陶瓷层材料: 氧化钇部分稳定化的氧化锆(8YSZ), 化学组成(质量百分比 wt%): ZrO_2 90~92, Y_2O_3 6~8, $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0.5$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0.5$ 。

喷涂过程: 用酒精擦拭基体材料表面去除油污, 刚玉粉喷砂, 喷涂金属粉, 喷涂陶瓷粉。

在对 TBCs 进行太赫兹检测试验之前采用场发射扫描电子显微镜(SEM)对试验样品切片截面进行了显微结构分析。图 2 为 380 倍时 TBC 的 SEM 照片, 通过 SEM 可以观察到 TBCs 层与层之间具有较为明显的微观形貌差异, 因此可以通过 SEM 照片进行各层厚度的测量, 并将其与太赫兹测量的结果进行对比。

图 2 热障涂层截面形貌

2 反射测量中折射率与厚度提取方法

2.1 反射测量下涂层的厚度分析

当太赫兹脉冲以 θ 角入射到涂层表面, 则涂层厚度计算表达式可写成如下形式^[12]

$$d = c(t_2 - t_1) \cos \alpha / (2n_{\text{coating}}) \quad (1)$$

式中, d 为涂层的厚度, c 为真空中的光速, n_{coating} 为所测涂层的折射率, $(t_2 - t_1)$ 为空气/表面涂层界面和表面涂层/第二种涂层界面上的反射脉冲时间间隔, 即为太赫兹脉冲测量信号中代表两界面回波之间的时间差, α 为太赫兹波以 θ 角入射到涂层中的折射角, 根据折射定理, 有如下关系

$$n_{\text{air}} \sin \theta = n_{\text{coating}} \sin \alpha \quad (2)$$

2.2 反射测量下涂层的折射率提取

对于本文所研究的热障涂层而言, 其基底材料为镍基高温合金, 粘结层的材料为 MCrAlY 合金, 太赫兹波无法穿透粘结层和基底, 无法采用透射的测量方法来对热障涂层进行测量, 所以在本研究采用反射的测量方法。

采用反射模块对 TBCs 进行测量可得到如图 3 所示反射脉冲回波, 图 3 中 R_0 指的是 TBCs 表面即 TC 与空气层界面的回波, R_1 指的是 TC 与 BC 界面的反射回波, 而 R_2 指的是二次反射回波即太赫兹脉冲在 TC 中往返两次所得波形, 且由于 R_2 经历了一次陶瓷-空气界面的反射, 而 TC 的折射率大于空气, 这会导致反射后的太赫兹脉冲相较于入射光有 π 的相位跃变, 故 R_0 和 R_1 为正反射峰, 而 R_2 为负反射峰。

假设初始太赫兹脉冲以 θ 角入射, 其电场的频域特征为 F_0 , 反射太赫兹脉冲 R_0 、 R_1 和 R_2 的电场频域特征分别为 F_{R_0} 、 F_{R_1} 和 F_{R_2} 。根据太赫兹脉冲在涂层中的传输过程, 它们可写成如下表达式^[9]

$$F_{R_0} = F_0 \cdot r_{12} \quad (3)$$

$$F_{R_1} = F_0 \cdot t_{12} \cdot p_2^2 \cdot r_{23} \cdot t_{21} \quad (4)$$

$$F_{R_2} = F_0 \cdot t_{12} \cdot p_2^4 \cdot r_{23}^2 \cdot r_{21} \cdot t_{21} \quad (5)$$

式中, p_a 表示太赫兹波在介质 a 中的传输系数; t_{ab} 和 r_{ab} 分别为菲涅耳方程所描述的太赫兹波在两介质界面处的透射系数和反射系数。具体来说, t_{ab} 表示太赫兹波以入射角 θ 从介质 a 入射并以折射角 α 透射至介质 b 过程的透射系数; 而 r_{ab} 表示太赫

兹波以入射角 θ 在介质 a 中从介质 a -介质 b 界面反射过程的反射系数, 其中的角 α 仍然表示在介质 b 中的折射角。在考虑多层反射问题的时候, 内层界面的反射角会等于上一层界面的折射角, 如图 3 中陶瓷层-粘结层界面的反射角等于空气-陶瓷层界面的折射角。 t_{ab} 、 r_{ab} 和角 α 的表达式如下所示^[13]

$$t_{ab} = \frac{2n_a \cos \theta}{n_a \cos \alpha + n_b \cos \theta} \quad (6)$$

$$r_{ab} = \frac{n_b \cos \theta - n_a \cos \alpha}{n_a \cos \alpha + n_b \cos \theta} \quad (7)$$

$$\alpha = \arcsin\left(\frac{n_a \sin \theta}{n_b}\right) \quad (8)$$

图 3 热障涂层各次回波示意图

由于无法测量参考信号, 即式(3)的 F_0 无法实际测得, 所以将 F_{R_1} 和 F_{R_2} 同时除以 F_{R_0} 从而将 F_0 消去, 可得 $a_1 = F_{R_1} / F_{R_0}$ 、 $a_2 = F_{R_2} / F_{R_0}$ 。更进一步, 式(4)、(5)中所包含的传输系数 p_2 与涂层的厚度以及涂层的折射率有关, 同样是难以测量的量, 而 a_1 与 a_2 都与 p_2^2 成正比, 因此可通过求解 a_2 / a_1 来将其消去。令这一比值为 D , 具体表达式如下

$$D = \frac{a_2}{a_1} = \frac{F_{R_0} \cdot F_{R_2}}{F_{R_1}^2} \quad (9)$$

将式(3)~(5)代入式(9)可得

$$D = \frac{r_{12} \cdot r_{21}}{t_{12} \cdot t_{21}} \quad (10)$$

假设 $n_1=1$, 将式(6)~(8)代入式(10)可得

$$|D| = \frac{\left(n_2 \cos \theta - \sqrt{n_2^2 - \sin^2 \theta}\right)^2}{4 \cos \theta \sqrt{n_2^2 - \sin^2 \theta}} \quad (11)$$

考虑垂直入射的情况, 即初始入射角 $\theta = 0^\circ$, 可得

$$|D| = \frac{(n_2 - 1)^2}{4n_2} \quad (12)$$

解式(12)可得

$$n_2 = 2|D| + 2\sqrt{D^2 + |D|} + 1 \quad (13)$$

通常, 在提取折射率和厚度的试验过程中通常需要测量样品的反射信号以及参考反射信号, 如果要准确测得热障涂层中陶瓷层的折射率和厚度, 那么就应该选取无陶瓷层的情况下粘结层表面的反射信号作为参考。但在热障涂层实际工作环境下, 粘结层在经过高温氧化以及热循环之后, 其厚度会由于元素的扩散以及热膨胀而发生改变, 甚至在粘结层与陶瓷层界面处会由于应力集中而发生蠕变, 所以在实际情况下无法选取有效的参考信号进而求解陶瓷层与 TGO 的折射率及厚度。上述单次反射测量提取样品折射率的方法, 可以在无法测得参考信号条件下利用涂层的多次反射回波将折射率求出, 克服了无法获得参考信号的问题。

3 试验结果分析

3.1 反射与透射测量结果比较

考虑到 TBCs 中的 TC 难以进行透射式测量, 因此无法与透射测量进行对比, 为了验证本研究中所采用方法提取折射率以及厚度的可靠性, 我们选

择厚度为 $1000 \pm 1 \mu\text{m}$ 的硅片(型号/晶向: $N\langle 111 \rangle$; 电阻率: $5000 \Omega \cdot \text{cm}$)作为验证对象, 分别使用本文中所采用的反射方法以及传统透射方法提取其折射率以及厚度并进行对比。

在透射测量过程中可以很方便地获取参考信号, 因此可选用 DUVILLARET 等^[14]提出以同时精确提取样品厚度与折射率的方法对硅片透射太赫兹信号进行分析。在利用太赫兹时域光谱测量样品厚度时, 通常可以很好地将采样中多次反射引起的检测回波进行时间分离。因此, 可以从单个时间窗回波中提取光学常数。由于单个回波所穿透的材料有效厚度随回波数线性变化, 提取计算厚度的误差随回波数的增加而增强。因此, 提取的光学常数将取决于厚度和回波数, 而对于实际的厚度值是不依赖于回波数的。因此, 对从不同回波中提取的光学常数进行检验, 就可以得到样品厚度的实际值。故此

方法可在获得参考信号的基础之上对样品厚度进行预估, 在相位有效频段上利用样品的一次回波与多次回波分别求解折射率, 再根据两次测量折射率之间的误差关系对样品的实际厚度进行寻优, 最终求出样品在测量点的准确厚度值。时域测量结果如图 4a 所示, 图 4b 为参考信号和两种透射信号的相位情况, 其中 T_1 表示一次透射信号, T_2 表示二次透射信号。从图 4b 中可以看出在 $0.2 \sim 2.0 \text{ THz}$ 频率范围内三个信号的相位曲线较为光滑, 即可以在该频段内对硅片的折射率和厚度进行有效提取。有效频段内折射率提取结果如图 4c 所示, 在 $0.2 \sim 2.0 \text{ THz}$ 频段内折射率曲线较为平稳, 约为 3.13。厚度提取结果如图 4d 所示, 在厚度为 $998 \mu\text{m}$ 处一次透射与二次透射所计算折射率的偏差最小, 所以此厚度即为所求硅片厚度, 与硅片标准厚度 $1000 \mu\text{m}$ 有 $2 \mu\text{m}$ 的误差。

图4 硅片透射测量结果以及折射率与厚度提取结果

对同一块硅片进行反射式测量, 时域测量结果如图 5a 所示, 我们所关注的反射脉冲回波 R_0 、 R_1 和

R_2 已经在图 5a 中标出, 经傅里叶变换获取各反射脉冲回波的频域特征 F_{R_0} 、 F_{R_1} 和 F_{R_2} 如图 5b 所示。

从图 5b 中可以看出,相较于 R_0 而言, R_1 和 R_2 的频谱强度依次降低,这是由于在介质中传输过程中的损耗造成的。 R_1 、 R_2 和 R_0 的频谱宽度有所不同,这是由于 R_0 由硅片表面反射而来, R_1 为是从硅片底部反射而来,而 R_2 经历了两次反射,三个信号的传播环境有所区别所造成的,为此只能在公共的有效频段内计算折射率。太赫兹脉冲在涂层中历经多次反射和折射,必然伴随着一定程度的衰减,而对于不同涂层材料而言,其衰减的频率成分以及幅值会有所差别,大部分频率点可完全衰减以至于无法用于计算折射率,而在经频谱分析所得到的频谱中,中心频率幅值最高,其代表着信号经多次衰减后仍保存完好的主要频率值,利用该频率点进行提取结

果更为准确。因此,可选取衰减最为严重的 R_2 的中心频率 0.49 THz 作为提取频率,折射率提取结果如图 5c 所示,从图 5c 中可以看出,在 0.49 THz 处硅片的折射率为 3.127,这与图 4c 中透射法所求折射率十分接近。根据式(1)所计算厚度结果如图 5d 所示,可以看到厚度值为 1 000 μm ,这符合硅片的标准厚度,也和图 4d 中所计算的厚度值相差不大,甚至相较透射测量更加符合硅片的标准厚度值。因此,通过对各次回波进行频谱分析,可得到太赫兹脉冲在材料中传输的过程中频率成分以及幅值的损失情况,选择经多次衰减后信号中幅值最高,保存最好的主要频率值即中心频率来进行计算,反射式测量同样可以精确提取样品的折射率以及厚度。

图 5 硅片反射测量结果及折射率与厚度计算结果

3.2 TBCs 折射率与厚度测量

利用 Terapulse 4000 反射测量模块并结合二维扫描系统对第 2.2 节所述 TBCs 样品进行单点扫描测试, TBCs 样品尺寸为 30 mm×10 mm×2 mm, 扫描范围为 10 mm×5 mm, 扫描步长为 0.1 mm, 扫

描时长为 35 min。采用第 3.2 节所述反射法对扫描区域各点折射率以及厚度进行计算, 并在二维平面内对样品进行折射率以及厚度成像。TBCs 样品的反射太赫兹信号如图 6a 所示, 各次回波的频域特征如图 6b 所示。从图 6a 中可以看出太赫兹

脉冲在涂层中损耗相对较大, 二次回波 R_2 中大部分的频率成分衰减为 0, 因此应该选取 R_2 的中心频率来进行折射率和厚度的计算, 如图 6b 中二次反射回波 R_2 的中心频率为 0.2 THz, 在测量过程中, 不同材料太赫兹回波信号的中心频率值会有所不同, 这是因为对于不同涂层材料而言, 太赫兹波对其穿透性能以及材料对于太赫兹波的吸收特性区别较大, 其衰减的频率成分以及幅值会有所差别, 就会导致经多次衰减后保留下来的频率成分不一样, 从而导致中心频率的不一致。对

TBCs 样品扫描区域内各点的折射率和厚度进行提取, 折射率在样品空间内的分布情况如图 7a 所示, 扫描区域内折射率波动幅度较小, 平均折射率值为 5.23。区域平均厚度为 257 μm , 对扫描区域内 TBCs 样品 TC 的厚度进行成像, 其结果如图 7b 所示, 虽然该扫描区域内 TC 的折射率分布较为均匀, 但是其厚度的分布却波动较大, 这主要是由于 TC 与 BC 界面存在凹凸, 因此图 7b 可用于观察 TBCs 样品中 TC 与 BC 交界面处由于高温循环氧化而引起的凸起以及蠕变等情况。

图 6 TBCs 反射测量结果

图 7 TBCs 样品折射率与厚度成像结果

3.3 TGO 的折射率与厚度测量

TBCs 中 BC 与 TC 交界面在高温环境下由于陶瓷中氧扩散而生的热生长氧化层是 TBCs 研究领域的重点难点问题, 一方面 TGO 的生成可以防止氧元素进一步从 TC 向 BC 扩散, 可以起到保护涂层的作用, 而另一方面 TGO 的进一步增长会导致微裂纹的产生以及扩展, 是最终引起 TBCs 开裂、分层与剥落的主要原因。因此, TGO 是 TBCs 体系中最关键点

的环节之一, 直接影响 TBCs 的服役寿命和安全性。

为了测量本研究中所使用的 TBCs 中 TGO 在太赫兹频段的折射率, 我们在镍合金基底上仅喷涂一层粘结层(BC), 并将此 BC 样品在 1100 $^{\circ}\text{C}$ 下高温氧化 100 h, 高温下 BC 表面被空气中的氧分氧化成 TGO 并进一步向深层扩散, 对氧化之后的 BC 样品切片截面使用 SEM 结果如图 8 所示。从图 8 中可以看出, 样品横截面上有的部分已经全部被氧化为

TGO, 有的部分还未氧化完全。

图 8 粘结层样品氧化 100 h 截面 SEM 图

利用太赫兹时域光谱系统对经氧化试验之后的 BC 样品进行反射式测量, 测量结果如图 9 所示。由于未经氧化的 BC 本身为太赫兹波无法穿透的金属

图 9 反射式太赫兹检测 TGO 结果

图 10 TGO 折射率及厚度提取结果

3.4 TGO 的主要成分 α - Al_2O_3 折射率与厚度测量

由于 TGO 的主要成分为 α - Al_2O_3 ^[15], 为了验证本节中所提取 TGO 折射率的可靠性, 本节中对单层 α - Al_2O_3 样品的折射率进行了提取作为

材料, 所以当样品信号如图 9a 所示出现多次回波的时候可以判断样品此处已经被氧化有一定厚度的 TGO。这里的 R_0 为 TGO 与空气界面的反射回波, R_1 为 TGO 与金属基底或者参与 BC 交界面的反射回波, R_2 为 TGO 内部二次反射回波。从图 9b 可以看出, 由于 TGO 对于太赫兹脉冲较高频率部分的吸收, R_0 、 R_1 以及 R_2 的频谱宽度依次降低, 但是即便如此各次回波的中心频率仍保持一致, 中心频率在 0.45 THz 左右, 此频率附近的太赫兹波在经 TGO 传播仍保存完好, 可作为计算折射率以及厚度的有效频率, 提取结果如图 10 所示。TGO 在中心频率 0.45 THz 处折射率为 2.91, 可进一步计算该测量点 TGO 厚度为 113 μm 。

对比, 其测量信号以及折射率和厚度提取结果如图 11 所示, α - Al_2O_3 样品的折射率提取结果为 2.85, 这与本节中 TGO 折射率的提取结果 2.91 十分接近。

图 11 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 折射率及厚度提取结果

4 结论

(1) 本研究致力于太赫兹时域脉冲信号在 TBCs 无损检测方面的应用, 以等离子体喷涂的 8YSZ 热障涂层为研究对象, 由于对涂层样品只能采取反射式测量, 本文首先比较了反射式与传统透射式测量条件下提取样品太赫兹光学参数及厚度的结果, 结果表明反射测量与传统透射测量所提取折射率结果偏差较小。

(2) 采用反射式太赫兹时域脉冲成像系统对完整 TBCs 样品 TC 以及样品经高温氧化所形成的 TGO 层进行了测量, 根据样品的太赫兹时域脉冲信号及其频域特征在无需参考信号的情况下进一步提取了 TC 以及 TGO 层在太赫兹频段的折射率以及厚度, 计算得出 TC 的平均折射率为 5.23, TGO 层的折射率为 2.91, TGO 的主要成分 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的折射率为 2.85, 这对研究 TBCs 裂纹扩展以及 TGO 生长具

有十分重要的意义。

(3) 采用反射式太赫兹成像系统并结合本文中折射率和厚度的计算方法对单个 TBCs 样品中的 TC 进行了折射率以及厚度成像, 从图像中可以直观地看出 TBCs 折射率的分布情况以及 TC 与 BC 界面的不均匀程度, 其对于 TBCs 中裂纹和气泡等缺陷的识别具有重要意义。

参考文献

- [1] 郭洪波, 宫声凯, 徐惠彬. 先进航空发动机热障涂层技术研究进展[J]. 中国材料进展, 2009, 28(9): 18-26.
GUO Hongbo, GONG Shengkai, XU Huibin. Progress in thermal barrier coatings for advanced aeroengines[J]. Materials China, 2009, 28(9): 18-26.
- [2] RÖSLER J, BÄKER M, VOLGMANN M. Stress state and failure mechanisms of thermal barrier coatings: Role of creep in thermally grown oxide[J]. AcMat, 2001, 49(18): 3659-3670.
- [3] PADTURE P N. Thermal barrier coatings for gas-turbine

- engine applications[J]. Science, 2002, 296(5566): 280-284.
- [4] GARCIA G, FIGUERAS A, MERINO R, et al. Structural and optical properties of yttria-stabilized-zirconia films grown by MOCVD[J]. Thin Solid Films, 2000, 370(1-2): 173-178.
- [5] HEIROTH S, GHISLENI R, LIPPERT T, et al. Optical and mechanical properties of amorphous and crystalline yttria-stabilized zirconia thin films prepared by pulsed laser deposition[J]. Acta Materialia, 2011, 59(6): 2330-2340.
- [6] ZHONG S. Progress in terahertz nondestructive testing: A review[J]. Frontiers of Mechanical Engineering, 2019, 14(3): 273-281.
- [7] 何存富, 杨玉娥, 杨申, 等. 毫米波检测热障涂层缺陷的方法研究[J]. 机械工程学报, 2013, 49(20): 16-21.
- HE Cunfu, YANG Yue, YANG Shen, et al. Feasibility study on defects detection of thermal barrier coatings using millimeter wave[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2013, 49(20): 16-21.
- [8] CHEN C C, LEE D J, POLLOCK T, et al. Pulsed-terahertz reflectometry for health monitoring of ceramic thermal barrier coatings[J]. Optics Express, 2010, 18(4): 3477-3486.
- [9] FUKUCHI T, FUSE N, OKADA M, et al. Measurement of refractive index and thickness of topcoat of thermal barrier coating by reflection measurement of terahertz waves[J]. Electronics & Communications in Japan, 2013, 96(12): 37-45.
- [10] DUVILLARET L, GARET F, COUTAZ J L. A reliable method for extraction of material parameters in terahertz time-domain spectroscopy[J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2002, 2(3): 739-746.
- [11] 曹学强. 新型热障涂层材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(10): 1622-1635.
- CAO Xueqiang. Development on new thermal barrier coating materials[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2020, 48(10): 1622-1635.
- [12] PICKWELL E, WALLACE V P, COLE B E, et al. A comparison of terahertz pulsed imaging with transmission microradiography for depth measurement of enamel demineralisation in vitro[J]. Caries Res., 2007, 41(1): 49-55.
- [13] DORNEY T D, BARANIUK R G, MITTLEMAN D M. Material parameter estimation with terahertz time-domain spectroscopy[J]. J. Opt. Soc. Am. A, 2001, 18(7): 1562-1571.
- [14] DUVILLARET L, GARET F, COUTAZ J L. Highly precise determination of optical constants and sample thickness in terahertz time-domain spectroscopy[J]. Appl. Opt., 1999, 38(2): 409-415.
- [15] CAO X Q, VASSEN R, STOEVEER D. Ceramic materials for thermal barrier coatings[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(1): 1-10.
-
- 作者简介: 张平, 男, 1995 年出生。主要研究方向为太赫兹无损检测。
E-mail: zhangping_benjamin@hotmail.com
- 钟舜聪(通信作者), 男, 1976 年出生, 特聘教授, 博士研究生导师。主要研究方向为光学和太赫兹仪器、无损检测和结构健康监测、智能诊断。
E-mail: sczhong@fzu.edu.cn