

溶胶-凝胶法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 涂层及对 $\gamma\text{-TiAl}$ 合金高温氧化行为的影响

张学军, 高春香, 王 蕾, 李 琪, 王淑菊, 张 英

(沈阳化工学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘 要: 以异丙醇铝($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$)和氧氯化锆($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)为原料, 采用溶胶-凝胶法在 $\gamma\text{-TiAl}$ 基合金表面制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 涂层。研究涂层试样和空白试样在 1000 °C 静态空气中的长期氧化行为和循环氧化行为。结果表明: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 涂层降低了该合金的氧化速率, 提高了合金的抗循环氧化能力。对涂层的作用机制进行了探讨。

关键词: 溶胶-凝胶法; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 涂层; $\gamma\text{-TiAl}$ 合金; 高温氧化行为

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)02-0367-05

TiAl 合金由于具有优良的力学性能, 如高温条件下的高强度、高弹性模量等, 被认为是理想的高温结构材料。在高温条件下, 合金表面形成 Al_2O_3 和保护性较差的金红石型 TiO_2 混合物, 而不是致密的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 保护膜, 抗氧化性能不好, 限制了其进一步的应用。可以通过对合金表面进行处理和添加合金化组元的方法来改善其抗氧化性能。合金元素如 Mo、Nb 和 W 加入到二元 Ti-Al 合金中可以提高其抗氧化性^[1-3]。很多涂层为 Ti 合金提供保护作用且在高温条件下能有效地阻止氧的渗入^[4-8]。最近报道的表面处理主要有陶瓷涂层^[9]、铝涂层^[10]、硅涂层^[10-13]。大部分的涂层和基材之间存在显著的扩散^[14], 所以为进一步提高 Ti-Al 合金的抗氧化性就必须发展新的技术或新的涂层体系。

溶胶-凝胶法被广泛地用于制备各种涂层, 低温条件下可以改善基材的表面性质而不改变其原来的强度和韧性^[15,16], 该法制备的 Al_2O_3 和 SiO_2 涂层已用于 Ti 基合金的高温防护^[17,18]。然而, 溶胶-凝胶涂层和基材之间的热膨胀系数不匹配, 容易导致涂层开裂, 为氧和基体组元的扩散提供了通道。 ZrO_2 的热膨胀系数介于合金基材和涂层之间^[19], 本实验采用溶胶-凝胶法在 Al_2O_3 层和基体间添加 ZrO_2 的过渡层, 以期 ZrO_2 层能释放热应力, 提高 $\gamma\text{-TiAl}$ 基合金的抗氧化性。

1 实 验

合金的实际组成为 Ti-46.2Al-2Cr-2Nb-0.15Ba-1Si

(at%)。合金锭切割成尺寸大约 12 mm×10 mm×1.5 mm 的试片并在其边缘钻一个直径 1 mm 的孔。而后试样的各表面经细砂纸连续磨至 1000[#], 经水、丙酮和乙醇清洗并干燥。

20 g 异丙醇铝($(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Al}$), 纯度>98%, 溶解在 270 mL 蒸馏水中, 在 80 °C 搅拌 1 h, 加入 HNO_3 调节 pH 值大约在 3 左右。在 90 °C 下搅拌 5 h, 得到了透明溶胶^[20]。 Al_2O_3 溶胶中固体的含量在 5% 左右。

在室温条件下, 20 g 氧氯化锆($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 纯度>99%)溶解在 41 mL 蒸馏水和 41 mL 乙醇中, 用 NH_4OH 调 pH 值在 3~4 之间。在 30 °C 条件下继续搅拌 5 h 得半透明溶胶。其中锆溶胶中固体含量在 7.6% 左右。

将试片浸在 ZrO_2 溶胶中, 以 10 cm/min 的速度提拉出液面, 室温干燥 20 min, 然后在 75 °C 的真空干燥箱中干燥 40 min。重复 5 次浸涂后, 将试片放在管式炉中, 在氩气保护下进行热处理。以 5 °C/min 的速率加热到 200 °C, 并保温 1 h。然后以相同的加热速率加热到 500 °C, 并保温 2 h。将样品随炉冷却至室温得到氧化锆薄膜。本实验将试片浸涂 10 次 ZrO_2 溶胶并热处理 2 次。然后将涂有 ZrO_2 膜的试片浸在 Al_2O_3 溶胶中以 10 cm/min 的速度提拉出液面, 室温干燥 20 min, 75 °C 的真空干燥箱中干燥 40 min。重复 5 次浸涂后, 放在管式炉中, 在氩气保护下进行热处理。将管式炉以 5 °C/min 的速率加热到 300 °C, 并在此温度下保温 1 h。然后以相同的加热速率将管式炉加热到

收稿日期: 2009-09-04

基金项目: 辽宁省高等学校科学研究项目(05L342); 沈阳化工学院博士科研启动基金资助项目(200603206)

作者简介: 张学军, 男, 1971 年生, 博士, 副教授, 沈阳化工学院应用化学学院, 辽宁 沈阳 110142, 电话 024-89383297, E-mail: xjzhang_syict@163.com

500 ℃，并在此温度下保温 2 h。最后加热到 1000 ℃并保温 1 h。本实验中，样品浸涂 Al₂O₃ 溶胶 15 次，烧结 3 次。最后将样品随炉冷却至室温得 Al₂O₃/ZrO₂ 混合涂层。

采用非连续称重法测定样品的氧化动力学曲线。样品置于氧化铝坩埚中，在空气中进行静态氧化，每间隔 5~20 h 取出，室温冷却，用感量为 10⁻⁵g Sartorius 电子天平称重。将样品置于 1000 ℃的炉中氧化 1 h，然后取出、冷却 10 min，定义为一个周期，连续操作 100 个周期。氧化后的试样进行扫描电子显微镜 (SEM/EDAX) 观察及 XRD 物相分析。

2 试验结果

2.1 涂层的表面形貌

图 1 为 γ-TiAl 合金表面制备的 Al₂O₃/ZrO₂ 混合涂层形貌。从表面形貌可知，该涂层表面均匀、无裂纹。采用厚度计测量涂层的厚度大约为 3 μm。通过 XRD 物相分析，该涂层的主要组成为非晶的 ZrO₂ 和晶态的 γ-Al₂O₃。

2.2 氧化动力学

图 2 为空白样品和涂层样品在空气条件下静态氧化 110 h 和循环氧化 100 次的氧化动力学曲线。在静态氧化初始阶段 (0~20 h)，涂层样品的增重比空白样品慢，而在稳态氧化阶段二者的氧化速率基本一致。空白样的循环氧化曲线清楚地表明在剥落与氧化之间竞争的特征。剥落后，合金内部新的表面暴露在空气中，所以其后的氧化速率增加。剥落发生在 7 个循环之后，30 个循环以后，开始大面积的剥落。涂层样品在 24 h 以后开始慢慢剥落。涂层样品在整个实验中没有发生严重剥落。氧化实验表明 Al₂O₃/ZrO₂ 混合涂层提高了合金的抗氧化性。

2.3 氧化膜组成

图 3 为空白样品和涂层样品静态氧化 110 h 后，

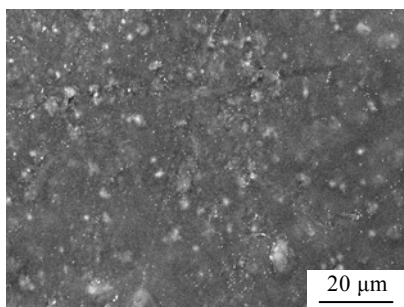


图 1 涂层的表面形貌

Fig.1 Surface morphology of Al₂O₃/ZrO₂ coating by sol-gel

用 XRD 分析氧化物的组成。空白样品和涂层样品的氧化膜均由金红石型 TiO₂ 和 α-Al₂O₃ 组成。相比较而言，涂层样品的氧化铝特征峰的强度比空白样品氧化铝特征峰的强度要强；而涂层样品 TiO₂ 特征峰的强度比空白样品的弱。该结果表明：该涂层抑制了 γ-TiAl 合金高温氧化时 TiO₂ 的生长。

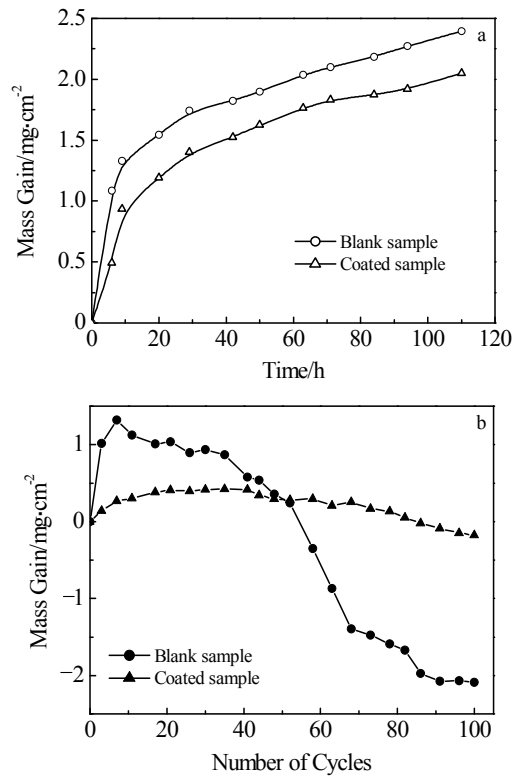


图 2 γ-TiAl 空白样品和涂层样品 1000 ℃的氧化动力学曲线
Fig.2 Oxidation kinetics curves of the blank and coated γ-TiAl based alloy at 1000 ℃ in air: (a) isothermal oxidation and (b) cyclic oxidation

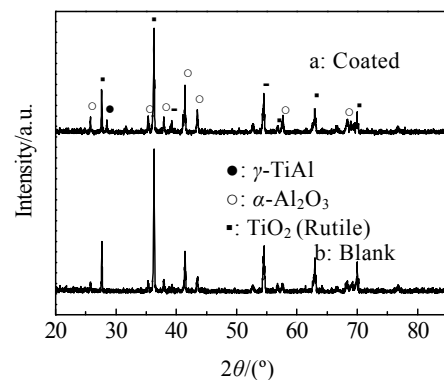


图 3 样品 1000 ℃氧化 110 h 的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the samples oxidized at 1000 ℃ in air for 110 h

2.4 氧化膜的表面形貌

图4为样品1000 等温氧化110 h的表面形貌。空白样品(图4a)形成的氧化物完全由等轴氧化物组成,EDAX和XRD结果表明该等轴氧化物为金红石型 TiO_2 ,表面没有观察到 Al_2O_3 。涂层样品(图4b)可以观察到裸露的涂层形貌和疏松的 TiO_2 。

图5为样品1000 时经过100次循环的表面形貌。空白样品(图5a)观察到非常严重的开裂和剥落现象。虽然涂层样品也观察到表面剥落现象,但没有空白样品剥落得严重。这同循环氧化动力学曲线的结果一致,尽管二者在冷热循环过程中都有剥落,但有涂层的样品剥落得到明显改善。

2.5 氧化膜的截面形貌

空白样品和涂层样品经1000 等温氧化110 h后的截面形貌示于图6。空白样品经氧化后形成的氧化膜分为3层,最外层为疏松多孔的纯 TiO_2 层,中间层为富 Al_2O_3 的 TiO_2 和 Al_2O_3 混合层,最内层为富 TiO_2 的 TiO_2 和 Al_2O_3 混合层,样品未形成连续保护性的纯 Al_2O_3 层,同时在氧化膜和基体截面观察到亮白色的贫 Al 富 Ti 层。涂层样品的截面形貌较复杂,其中亮白色的相为 ZrO_2 层,该层将氧化膜分成内外两部分。在 ZrO_2 层上部,外层为疏松多孔的 TiO_2 层,在 TiO_2 和 ZrO_2 层之间观察到 Al_2O_3 层存在,该 Al_2O_3 层可能为涂敷的 Al_2O_3 ,也可能为氧化后新形成的 Al_2O_3 。在 ZrO_2 和合金基体间靠近 ZrO_2 层的区域亦观察到 Al_2O_3

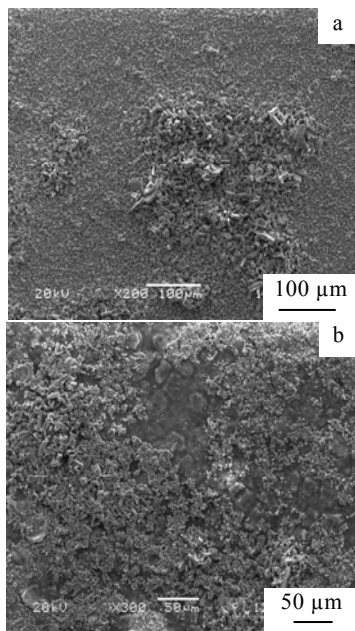


图4 试样1000 等温氧化110 h的表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of the blank specimen(a) and coated specimen(b) after 110 h oxidation at 1000 in air

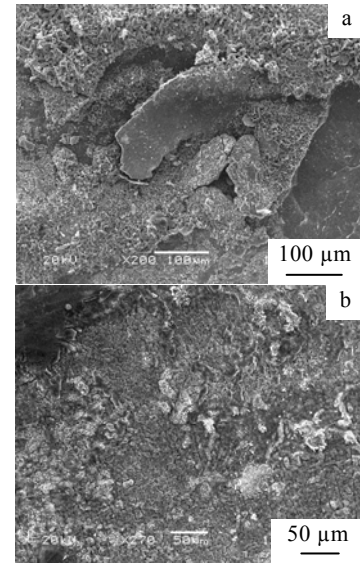


图5 试样循环氧化100 h的表面形貌

Fig.5 Surface morphologies of the blank specimen(a) and coated specimen(b) after 100 h cyclic oxidation at 1000 in air

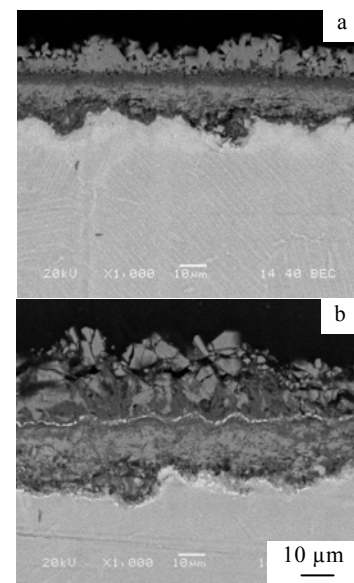


图6 样品经1000 等温氧化110 h的截面形貌

Fig.6 Cross sectional morphologies of the specimens after isothermal oxidation at 1000 for 110 h in air: (a) blank sample and (b) coated sample

层的存在,靠近合金基体的区域形成了较厚的富 TiO_2 的 TiO_2 和 Al_2O_3 混合层。另外涂层样品亦观察到亮白色的贫 Al 富 Ti 带。

3 讨论

γ -TiAl 合金的氧化过程已在文献[21]中详细描述。在高温条件下,合金表面形成的是 Al_2O_3 和保护作用较差的金红石型 TiO_2 混合物,而不是连续的 $\alpha-Al_2O_3$ 保护膜。随着氧化的进行,氧扩散到内部与钛发生反应,在不连续的 Al_2O_3 底层形成金红石型 TiO_2 ,其中部分氧化铝镶嵌在金红石型 TiO_2 中。

在讨论该混合涂层的作用机制前先回顾含有两活泼组元的二元 $A-B$ 合金的高温氧化机制。在合金表面生成何种氧化物取决于各组元在合金中的浓度和两组元的扩散速度。含有两活泼组元的 $A-B$ 合金在氧化过程中如果二组元对氧的亲合力相当则合金表面会出现两种氧化物,即 AO 和 BO 。假设 BO 的稳定性大于 AO ,那么 BO 在氧化膜中的体积分数会随着 B 在合金中浓度的增加而增加。此外,氧压不但会影响两种氧化物的生长速度,还会影响每种氧化物的体积分数。文献[22]认为,在合金表面涂敷溶胶-凝胶涂层后能降低氧化膜/合金基体界面的氧压。实际上,一定温度下,合金/ AO/BO 处于平衡状态,这样氧压固定。因此,并不能改变界面的氧压,而只能避免裸露的合金与氧气接触。本实验中,在涂层的上部和底部均观察到氧化物的存在,这是由于即使有涂层存在, O 或 Ti 仍能沿着孔洞、裂纹穿透涂层,从而发生扩散,在相应的界面发生反应生成氧化物,但涂层的存在限制了二者的扩散速度,抑制了氧化物的生长,这与氧化动力学曲线结果相一致。

循环氧化结果表明,涂敷混合涂层样品的抗循环氧化能力好于空白样品,提高了其抗循环氧化的能力,减少了循环过程中的开裂和剥落,这可能与涂敷涂层后氧化物的生长主要受 O 的内扩散控制,氧化物主要在涂层底部形成有关。虽然 Ti 的外扩散依然存在,但与空白试样相比最外层疏松 TiO_2 层的厚度要薄,这样就减少了 TiO_2 层的剥落。

4 结 论

1) 以异丙醇铝和氧氯化锆为原料,采用溶胶-凝胶工艺在 γ -TiAl 基合金表面可以制备出 Al_2O_3/ZrO_2 涂层。

2) 该涂层降低 γ -TiAl 的氧化速率,提高抗循环

氧化能力,抑制氧化物的生长。

参考文献 References

- [1] Jiang H R, Hirohasi M, Lu Y *et al.* *Scr Mater*[J], 2002, 46: 639
- [2] Shida Y, Anada H. *Oxid Met*[J], 1996, 45: 197
- [3] Becker S, Rahmel A, Schorr M *et al.* *Oxid Met*[J], 1992, 38: 425
- [4] Du H L, Datta P K, Burnell-Gray J S *et al.* *J Mater Sci*[J], 1995, 30: 2640
- [5] Mckee D W, Luthra K L. *Surf Coat Technol*[J], 1993, 56: 109
- [6] Clark R K, Unnan J, Wiedemann K E. *Oxid Met*[J], 1987, 28: 391
- [7] Fujishiro S, Eylon D. *Metal Trans A, Phys Metal Mater Sci*[J], 1980, 11A: 1259
- [8] Taniguchi S, Shibada T, Yamada T *et al.* *Oxid Met*[J], 1993, 39: 457
- [9] Xiong Y M, Zhu S L, Wang F H. *Surf Coat Technol*[J], 2005, 190: 195
- [10] Chu M S, Wu S K. *Acta Mater*[J], 2003, 51: 3109
- [11] Liang W, Zhao X G. *Scr Mater*[J], 2001, 44: 1049
- [12] Xiong H P, Xie Y H, Mao W *et al.* *Scr Mater*[J], 2003, 49: 1117
- [13] Li X Y, Taniguchi S, Matsunaga Y *et al.* *Intermetallics*[J], 2003, 11: 143
- [14] Chu M S, Wu S K. *Surf Coat Technol*[J], 2004, 179: 257
- [15] Li H, Liang K, Mei L *et al.* *Mater Lett*[J], 2001, 51: 320
- [16] Zhang S, Lee W E. *Ceram Soc*[J], 2003, 23: 1215
- [17] Zhang X J, Li Q, Zhao S Y *et al.* *Appl Surf Sci*[J], 2008, 255: 1860
- [18] Zhang X J, Zhao S Y, Gao C X *et al.* *J Sol-gel Sci Tech*[J], 2009, 49: 221
- [19] Shane M, Micartney L. *J Mater Sci*[J], 1990, 23: 1537
- [20] Yoldas B E. *Ceram Bull*[J], 1975, 54: 289
- [21] Becker S, Rahmel A, Schorr M *et al.* *Oxid Met*[J], 1992, 38: 425
- [22] Yu C Z, Zhu S L, Wei D Z *et al.* *Surf Coat Technol*[J], 2007, 201: 5967

Preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Coating by Sol-Gel Method and Its Effect on High-Temperature Oxidation Behavior of γ -TiAl Based Alloys

Zhang Xuejun, Gao Chunxiang, Wang Lei, Li Qi, Wang Shuju, Zhang Ying
(Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ coating was deposited on γ -TiAl based alloys with aluminum isopropoxide ($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$) and zirconium oxychloride octahydrate ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) as starting materials by sol-gel method. The coating synthesized using dip-coating process, was uniform and crack-free. Isothermal and cyclic oxidations of the coated and uncoated specimens at 1000 °C in static air were carried out to test the coating effect on the oxidation behavior of the alloy. The coating decreases the oxidation rate of the alloys and increases the cyclic oxidation resistance. The possible mechanism of the coating on the oxidation behavior of the alloy was discussed.

Key words: sol-gel method; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ coating; γ -TiAl based alloy; high temperature oxidation

Corresponding author: Zhang Xuejun, Ph. D., Associate Professor, College of Applied Chemistry, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, P. R. China, Tel: 0086-24-89383297, E-mail: xjzhang_syict@163.com