

# TiAl 合金防护涂层先驱溶胶的热分解和晶化过程

田 晓 贾 清 崔 玉 友 杨 锐

(中国科学院金属研究所 沈阳 110016)

**摘 要** 研究了作为涂层粘结剂的 Y 溶胶转变为凝胶后在加热过程中发生的热分解和相变过程, 结果表明: 在 115 °C 凝胶中大量有机溶剂和自由水逸出, 在 180–280 °C 凝胶分子间发生缓慢的缩合反应并脱去结合水, 在 380 °C 羧酸盐分解为碱式碳酸盐, 在 440 °C 碳酸盐分解并析出  $Y_2O_3$  微晶, 在 600 °C Y 凝胶分解完全并转化为  $\alpha-Y_2O_3$ 。

**关键词** 无机非金属材料, 溶胶 – 凝胶法,  $Y_2O_3$ , TG–DSC–MS, 热分解

**分类号** TB304

**文章编号** 1005-3093(2010)05-0483-04

## Thermal Decomposition and Crystallization of Precursor Sol for Preparing Oxidation Resistant Coatings on Intermetallic TiAl

TIAN Xiao JIA Qing\* CUI Yuyou YANG Rui

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

Manuscript received February 1, 2010; in revised form May 19, 2010.

\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)83978843, E-mail: qjia@imr.ac.cn

**ABSTRACT** The thermal decomposition and subsequent crystallization process of Y sol after gelation were investigated by thermogravimetry–differential scanning calorimetry–mass spectrometry (TG–DSC–MS) coupling techniques, X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectrometry (FTIR). The results show that Y gel loses lots of organic solvents and free water at 115 °C. The hydroxyl condensation between gel molecules takes place slowly from 180 °C to 280 °C. DSC curve of Y gel has two exothermic peaks in the range of 280–600 °C, which are contributed to the transformation from carboxylate to subcarbonate at 380 °C and the formation of  $Y_2O_3$  crystallite from decomposition products of subcarbonate at 440 °C. Y gel completely transforms into  $\alpha-Y_2O_3$  at 600 °C.

**KEY WORDS** inorganic non-metallic materials, sol–gel,  $Y_2O_3$ , TG–DSC–MS, thermal decomposition

TiAl 合金具有低密度、高比强度、高比模量和优异的抗高温蠕变性能, 成为航空航天领域具有良好前景的新一代高温轻质结构材料<sup>[1]</sup>。但是, 在 840 °C 以上 TiAl 合金的抗氧化性明显下降<sup>[2]</sup>。因此, 提高 TiAl 合金的高温抗氧化性能成为研究热点之一。提高 TiAl 合金高温抗氧化性能的主要途径有合金化和表面防护涂层。添加合金元素 Cr、Sb、Nb、Ru 等可以在一定程度上提高 TiAl 合金的高温抗氧化性, 但通常导致其它力学性能下降<sup>[3–6]</sup>。表面防护涂层技术既能将基体和涂层材料的优点结合起来, 又不影响基体材料的整体力学性能<sup>[7,8]</sup>。目前 TiAl 合金的表面防护涂层主要有  $Al_2O_3$  等陶瓷涂层<sup>[9,10]</sup>、MCrAlY 等金属涂层<sup>[11,12]</sup>、渗 Al 涂层<sup>[13]</sup> 和渗 Si 涂层<sup>[14,15]</sup>

等。但是, 表面防护涂层与基体之间的热膨胀系数差异导致涂层剥落, 或者因防护涂层与基体之间严重的高温扩散现象而生成高温脆性相和 Kirkendall 空洞, 从而降低基体的高温力学性能。

复合溶胶 – 凝胶法<sup>[16]</sup> 是将细陶瓷粉体分散在溶胶中形成复合浆料, 然后采用浸涂、旋涂等方法在基体表面制备涂层。与传统溶胶 – 凝胶法比较, 加入细陶瓷粉体后用复合溶胶 – 凝胶法制备出更厚且致密的涂层, 可避免涂层开裂并降低生产成本<sup>[17]</sup>。TiAl<sub>3</sub>/TiN 纳米粉能在高温真空下通过原位固相反应生成 Ti<sub>2</sub>AlN 相<sup>[18]</sup>, 既具有陶瓷耐高温、抗氧化的特点, 又与 TiAl 合金的热膨胀系数相近, 较好地解决了涂层与基体之间结合力差的问题。本文将 Y 溶胶作为粘结剂加入 TiAl<sub>3</sub>/TiN 纳米粉中制成复合浆料, 在 TiAl 合金表面制备防护涂层, 主要研究 Y 溶胶的热分解及晶化过程。

## 1 实验方法

### 1.1 溶胶的制备

将适量醋酸钇 ( $\text{Y}(\text{OAc})_3$ ) 溶于甲氧基乙醇 (HORE, 分析纯) 中, 滴加少量二乙烯三胺 (DETA, 分析纯) 和甲酰胺 (Formamide, 分析纯), 磁力搅拌使其完全溶解, 放置一段时间后充分络合, 形成透明清亮的前驱溶液。无水的前驱溶液物理化学性质稳定 (可长时间保存), 可用提拉法制备涂层 [19,20]。在前驱液中加入适量去离子水后充分磁力搅拌, 经水解和缩聚后形成 Y 溶胶, 在室温陈化一段时间后逐渐转变成凝胶。

### 1.2 凝胶的性能表征

用 SETSYS Evolution18 综合热分析仪的 TG-DSC 附件和 HRP20 在线质谱仪分析 Y 凝胶在加热过程中的吸放热变化、质量变化和释放的产物。测量温度范围为室温至 1000 °C, 升温速率为 3 °C/min, 空气气氛, 流量为 30 ml/min。MS 采用全扫描模式, 扫描范围为 0.4–110 amu, 步阶 0.2 amu。用 D/Max-2500 PC 型 X 射线衍射仪分析 Y 凝胶在不同温度的相组成, 射线源为 Cu 靶 ( $K_{\alpha}$ )。用 IFS-55 型红外光谱仪测量 Y 凝胶在不同温度下煅烧产物的红外吸收光谱, 使用 KBr 压片法制备红外样品 (~1%)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Y 凝胶的热分析

传统的热分析技术只能测定物质热分解过程中的质量变化和吸、放热现象, 却无法同时表征逸出气体的组分 [21]。本文用 TG-DSC-MS 技术对先驱 Y 凝胶进行热分析。TG 曲线在室温至 180 °C 之间出现第一个台阶, 质量损失高达 73%, 相应的 DSC 曲线在 115 °C 有明显的吸热峰 (图 1a)。先驱凝胶在 115 °C 附近释放出大量的  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  气体 (图 1b)。图 2 表明, 先驱凝胶中的有机溶剂 (HORE) 在 115 °C 汽化。由此可以推断, 在 115 °C 的强吸热峰主要是由先驱凝胶中大量有机溶剂和自由水的逸出引起的。在 180–280 °C, DSC 曲线没有明显的吸放热现象, 但 TG 曲线却有 4% 的质量损失; 根据质谱分析结果 (图 1b), 在此温度范围内仍有一定量的  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  气体放出。这表明, 在此温度范围内先驱凝胶分子间进行缓慢的缩合反应并脱去少量的结合水和有机基团。在 280–600 °C, TG 曲线有 6% 的质量损失, DSC 曲线出现两个较明显的放热峰。其中前一峰形较尖锐, 放出大量的热, 对应温度为 380 °C, 从图 1b 可知此时先驱凝胶释放出较多的  $\text{CO}_2$  体, 结合下文的红外光谱分析,  $\text{CO}_2$  是凝胶中的羧酸盐分解为碱式碳酸盐的气体产物; 后一峰形较平坦, 对应温度为 440 °C, 从图 1b

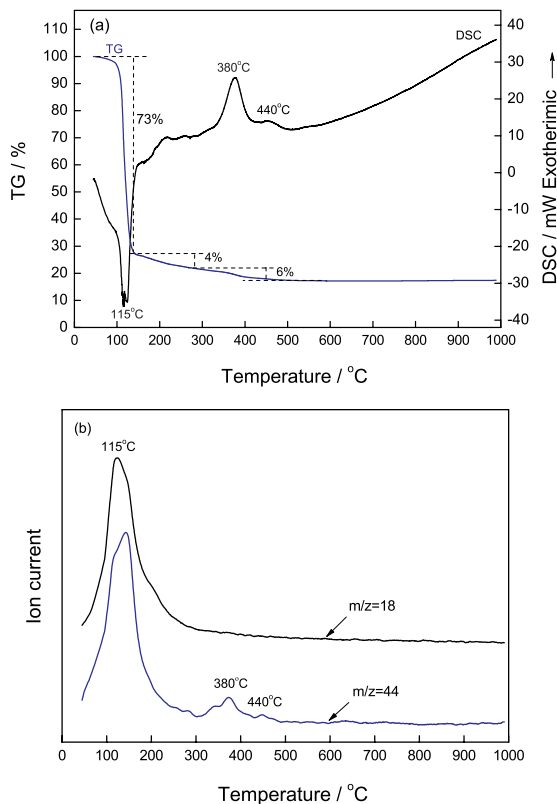


图 1 Y 凝胶的 TG-DSC 曲线和在加热过程中特征离子的质谱图

Fig.1 TG-DSC curve (a) of Y gel and MS curves (b) of characteristic ions from Y gel during heating

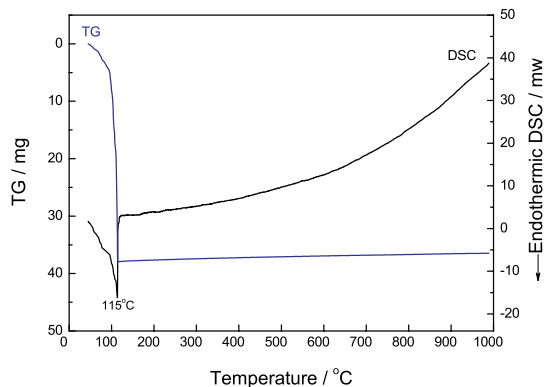


图 2 溶剂甲氧基乙醇的 TG-DSC 曲线

Fig.2 TG-DSC curve of HORE as the solvent

可知此时有少量的  $\text{CO}_2$  气体放出, 结合下文的红外光谱分析, 少量的  $\text{CO}_2$  气体是先驱凝胶中的碳酸盐分解引起的。当温度高于 600 °C 时 TG-DSC 曲线不再发生变化, 表明先驱凝胶已完全分解。

以上结果表明, 对用溶胶-凝胶法制备的涂层进行热处理时, 需在 115 °C、380 °C、440 °C 保温一段时间, 以便彻底除去湿凝胶涂层中的有机溶剂和水, 并使 Y 凝胶完全转化为  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 。此外, 在热处理过程中

Y 凝胶会发生较大的体积收缩, 升温过快将导致涂层表面和内部收缩不均匀, 极易引起涂层的开裂。本文添加化学干燥控制剂甲酰胺降低湿凝胶涂层的表面张力, 以减小涂层的开裂倾向。

## 2.2 Y 凝胶的红外光谱分析

将 Y 凝胶在不同温度下煅烧 4 h, 对所得产物进行红外光谱分析, 结果如图 3 所示。图 3 中  $3450\text{ cm}^{-1}$  宽吸收峰和  $650\text{ cm}^{-1}$  吸收峰是羟基 (O-H) 伸缩振动和变形振动的特征峰。在低于  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  的红外图谱中,  $1560$  和  $1400\text{ cm}^{-1}$  为羧酸根 (O-C=O) 的对称和反对称伸缩振动的特征峰, 表明在  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下凝胶中的羧酸盐未发生分解; C-O-C 基团的特征峰<sup>[21]</sup> 在  $1300$  和  $1030\text{ cm}^{-1}$ , 说明凝胶中的金属羧酸盐之间相互聚合。在  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$  红外图谱中,  $3450\text{ cm}^{-1}$  吸收峰表明羟基 (O-H) 的存在,  $1500$  和  $1300\text{ cm}^{-1}$  双吸收峰是碱式碳酸根反对称伸缩振动分裂的特征峰, 表明随着温度的升高, 在  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$  先驱凝胶中的羧酸盐转变为碱式碳酸盐; 而且此时 C-O-C 基团的特征峰消失, 表明先驱凝胶中的有机聚合结构发生了热分解。当温度升高到  $440\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 开始在  $560\text{ cm}^{-1}$  出现 Y-O 基团的特征振动峰, 表明先驱凝胶中开始形成  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 。当温度升高到  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Y-O 基团的特征峰更加明显, 且同时存在碱式碳酸盐的特征峰, 结合图 1b 可以推断先驱凝胶中  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的形成和碳酸盐的分解是同时进行的。在  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  的红外图谱中, 羟基 (O-H) 和碳酸盐的特征峰基本消失,  $560\text{ cm}^{-1}$  处的 Y-O 基团特征峰强度进一步增加, 表明先驱凝胶已完全转化成  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 。在  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上的红外图谱中,  $3450\text{ cm}^{-1}$ 、 $1500\text{ cm}^{-1}$  和  $1380\text{ cm}^{-1}$  的红外峰是生成的粉末吸附了空气中的  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  所引起的<sup>[22]</sup>。随着煅烧温度的进一步升高, 红外光谱不再发生明显变化。

## 2.3 Y 凝胶的相分析

为了掌握先驱 Y 凝胶在热处理时的相变过程, 对在不同温度下煅烧 4 h 后的凝胶产物进行 XRD 分析, 结果如图 4 所示。图 4 表明, Y 凝胶样品在  $430\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下没有明显的衍射峰, 可见先驱物在  $430\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下为非晶态。当温度上升到  $440\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 出现非常弱的  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$  特征衍射峰, 表明无定形的先驱物中开始析出  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$  微晶, 与上述的红外光谱分析结果一致。当温度上升到  $485\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$  的衍射峰明显增强, 表明从先驱物中形成了较多的  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$  微晶。当温度升高到  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$  的衍射峰非常强且尖锐, 结合 TG-DSC 曲线可知此时先驱凝胶已全部转化成  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ 。结合红外光谱分析可知,  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$  是直接由碳酸盐的分解产物中结晶形成的。

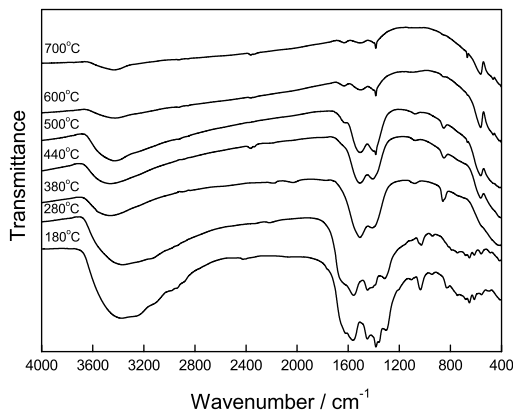


图 3 Y 凝胶在不同温度煅烧后所得产物的红外图谱

Fig.3 FTIR spectra of Y gels calcined at different temperatures

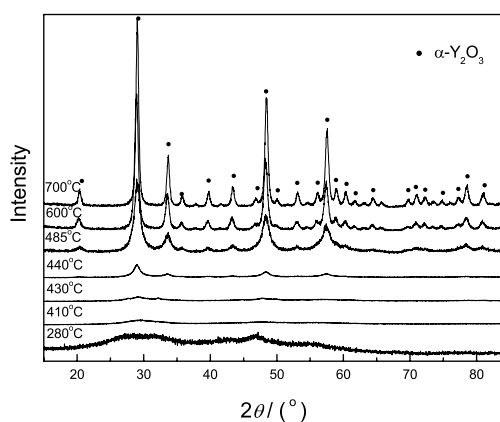


图 4 Y 凝胶在不同温度煅烧后所得产物的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of Y gels calcined at various temperatures

## 3 结 论

1. 作为涂层粘结剂的 Y 溶胶在室温转变为凝胶后, 在加热过程中经历四个阶段的物理化学变化: 在室温至  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Y 凝胶中有机溶剂和自由水逸出; 在  $180\text{--}280\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Y 凝胶缓慢地发生缩合反应, 进一步脱去分子间结合水;  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$  的放热峰是 Y 凝胶中的羧酸盐分解为碱式碳酸盐引起的,  $440\text{ }^{\circ}\text{C}$  的放热峰是凝胶中碳酸盐分解并析出  $\text{Y}_2\text{O}_3$  微晶引起的; 在  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上 TG-DSC 曲线不再发生变化, 表明 Y 凝胶已完全分解。

2. Y 凝胶在  $430\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下为非晶态; 在  $440\text{ }^{\circ}\text{C}$  出现微弱的  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$  特征衍射峰, 开始析出  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$  微晶; 温度升高到  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Y 凝胶完全转变为晶态的  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ 。

3. 需将 Y 凝胶涂层在  $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $440\text{ }^{\circ}\text{C}$  热处理适当时间, 以去除其中的有机溶剂和水, 控制升温速率使 Y 凝胶缓慢地发生相变, 以避免剧烈相

变使涂层开裂。

### 参 考 文 献

- 1 Y.M.Kim, Gamma titanium aluminide alloy technology status and future, *Acta Metallurgica Sinica*, **12**(4), 334(1999)
- 2 M.Yoshihara, Y.W.Kim, Oxidation behavior of gamma alloys designed for high temperature applications, *Intermetallics*, **13**(9), 952(2005)
- 3 TANG Zhaolin, WANG Fuhui, The effect of Cr on oxidation behavior of TiAl Intermetallics, *Acta Metallurgica Sinica*, **33**(10), 1028(1997)  
(唐兆麟, 王福会, Cr 对 TiAl 金属间化合物高温氧化性能的影响, *金属学报*, **33**(10), 1028(1997))
- 4 HE Yuehui, HUANG Boyun, Effect of Sb addition on the synthetical properties of TiAl based alloy, *Journal of Aeronautical Materials*, **15**(3), 19(1995)  
(贺跃辉, 黄伯云, Sb 的添加对 TiAl 基合金综合性能的影响, *航空材料学报*, **15**(3), 19(1995))
- 5 M.Yoshihara, K.Miura, Effects of Nb addition on oxidation behavior of TiAl, *Intermetallics*, **3**(5), 357(1995)
- 6 WANG Xiaoping, ZHENG Yunrong, LI Jianping, Effect of Ru addition on high temperature oxidation behavior of cast Ti-47Al alloy, *Journal of Aeronautical Materials*, **20**(3), 21(2000)  
(汪小平, 郑运荣, 李建平, Ru 对铸造 Ti-47Al 合金高温氧化行为的研究, *航空材料学报*, **20**(3), 21(2000))
- 7 WANG Fuhui, TANG Zhaolin, Oxidation and protection of TiAl intermetallics, *Chinese Journal of Materials Research*, **12**(4), 337(1998)  
(王福会, 唐兆麟, TiAl 金属间化合物的高温氧化与防护研究进展, *材料研究学报*, **12**(4), 337(1998))
- 8 A.Donchev, E.Richter, M.Schiitze, R.Yankov, Improvement of the oxidation behavior of TiAl-alloys by treatment with halogens, *Intermetallics*, **14**(10-11), 1168(2006)
- 9 TANG Zhaolin, WANG Fuhui, WU Weitao, Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and enamel coatings on 900 °C oxidation and hot corrosion behaviors of gamma-TiAl, *Mater. Sci. Eng. A*, **276**(1-2), 70(2000)
- 10 Saleh B. Abu Sulik, Ken Takeshita, Hiroyuki Kitagawa, Toshimitsu Tetsui, Kazuhiro Hasezaki, Preparation and high temperature oxidation behavior of refractory disilicide coatings for  $\gamma$ -TiAl intermetallic compounds, *Intermetallics*, **15**(8), 1084(2007)
- 11 TANG Zhaolin, WANG Fuhui, WU Weitao, Effect of MCrAlY coatings on oxidation resistance of TiAl Intermetallics, *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, **17**(2), 116(1997)  
(唐兆麟, 王福会, 吴维强, MCrAlY 涂层对 TiAl 金属间化合物抗高温氧化性能的影响, *中国腐蚀与防护学报*, **17**(2), 116(1997))
- 12 ZHENG Chuanlin, XU Zhong, XIE Xishan, HE Zhiyong, DONG Jianxin, ZHANG Maichang, Effect of NiCrMoNb Alloying coating on the oxidation resistance of TiAl Intermetallics, *Rare Metal Materials and Engineering*, **32**(1), 33(2003)  
(郑传林, 徐重, 谢锡善, 贺志勇, 董建新, 张麦仓, NiCrMoNb 合金化层对 TiAl 金属间化合物抗氧化性能的影响, *稀有金属材料与工程*, **32**(1), 33(2003))
- 13 M.S.Chu, S.K.Wu, The improvement of high temperature oxidation of Ti-50Al by sputtering Al film and subsequent interdiffusion treatment, *Acta Mater.*, **51**(11), 3109(2003)
- 14 LIANG Wei, Oxidation kinetics of siliconized TiAl-based Alloy, *Transactions of Materials and Heat Treatment*, **26**(3), 47(2005)  
(梁伟, 渗硅 TiAl 基合金的氧化动力学, *材料热处理*, **26**(3), 47(2005))
- 15 XIONG Huaping, LI Xiaohong, MAO Wei, LI Jianping, MA Wenli, CHENG Yaoyong, Improvement of high-temperature oxidation resistance of TiAl-based alloy by siliconizing treatment, *Acta Metallurgica Sinica*, **39**(1), 66(2003)  
(熊华平, 李晓红, 毛维, 李建平, 马文利, 程耀永, 表面渗硅处理提高钛铝合金高温抗氧化性, *金属学报*, **39**(1), 66(2003))
- 16 D.A.Barrow, T.E.Petroff, M.Sayer, Method for producing thick ceramic films by a sol gel coating process, US, Patent Schrift, Int CI: B05D 3/00(1996)
- 17 YUAN Xingdong, YANG Xiaojie, CAI Yuanxing, LI Shengli, Study on the preparation of ceramic coatings by sol-gel composite technology, *Ceramics*, (7), 17(2008)  
(袁兴栋, 杨晓洁, 蔡元兴, 李胜利, 复合溶胶-凝胶法制备陶瓷涂层的研究, *陶瓷*, (7), 17(2008))
- 18 LI Juying, Synthesis, characterization and testing of novel Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti<sub>2</sub>AlN composite, PhD Dissertation, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences(2005)  
(李菊英, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti<sub>2</sub>AlN 复合材料的制备、结构与性能研究, 博士论文, 中国科学院金属研究所(2005))
- 19 GUO Hai, ZHANG Weiping, LOU Liren, YU Shenwei, DONG Ning, Mugnier J., Elaboration and characterization of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> waveguide thin films prepared by sol-gel process, *Journal of The Chinese Rare Earth Society*, **19**(6), 511(2001)  
(郭海, 张慰萍, 楼立人, 余申伟, 董宁, Mugnier J., 溶胶-凝胶法制备的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的光波导性质研究, *中国稀土学报*, **19**(6), 511(2001))
- 20 Wenjian Weng, Juan Yang, Zishang Ding, The sol-gel process of the yttrium complex acetate, *Journal of Non-crystalline Solids*, **169**(1-2), 177(1994)
- 21 ZHU Hongbo, LIU Weiwei, WANG Liming, GU Liqin, DSC-TG-MS of the precursor gels by preparation of continuous mullite fibers using sol-gel process, *Materials Review*, **18**(2), 314(2004)  
(朱红波, 刘巍巍, 王利明, 顾莉琴, 顾利霞, 溶胶-凝胶法制备连续莫来石纤维先驱凝胶 DSC-TG-MS 分析, *材料导报*, **18**(2), 314(2004))
- 22 ZAI Yongqing, YAO Zihua, DING Shiwen, QIU Mandi, ZHANG Yichao, AN Wei, Preparation of nanocrystal Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu by the EDTA complexing sol-gel method, *Journal of Inorganic Materials*, **18**(2), 439(2003)  
(翟永清, 姚子华, 丁士文, 仇满德, 张毅超, 安伟, EDTA 络合溶胶-凝胶法制备 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 纳米晶, *无机材料学报*, **18**(2), 439(2003))