

Sol-Gel 法制备莫来石陶瓷涂层的结构及性能

刘建, 李友芬, 游世海, 武德珍

(北京化工大学 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要: 采用溶胶-凝胶法在不锈钢基体上制备了莫来石涂层。研究了助熔剂和灼烧温度对涂层表面形貌的影响。利用 XRD、TG-DTA 和 SEM 分析涂层相组成和微观结构, 并对涂层的高温抗氧化性和显微硬度进行了评价和测定。结果表明: 当 B_2O_3 与莫来石溶胶质量比为 0.5 时, 在 850 °C 下灼烧所得涂层结构致密, 与基体结合力强, 显微硬度高达 12 GPa, 在 800 °C 下样品具有优异的抗氧化性和良好的高温稳定性。

关键词: 溶胶-凝胶法; 不锈钢基体; 莫来石涂层; 高温抗氧化性

中图分类号: TG174.45; TB35 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2011)03-0065-04

Microstructure and Properties of Mullite Ceramic Coatings Fabricated by Sol-Gel Method

LIU Jian, LI You-fen, YOU Shi-hai, WU De-zhen

(Key Laboratory of carbon fiber and functional polymers, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract: Mullite coatings were prepared on stainless steel substrates by sol-gel method. Influences of flux agent and calcined temperature on apparent morphology of coatings were investigated. XRD, TG-DTA and SEM were used to characterize and analyze the composition and microstructure of mullite coatings. The high temperature oxidation resistance and the microhardness were also evaluated and measured respectively. The results show that the coating formed on the treated surface is very smooth with a great strength and is quite adhesive to the base; the microhardness arrives to 12 GPa in the condition of being calcined at 850 °C and the mass ratio of B_2O_3 and mullite sol with 0.5. Samples displayed the excellent oxidation resistance and good thermal stability under 800 °C.

Key words: sol-gel method; stainless steel substrates; mullite coating; oxidation resistance

0 引言

金属腐蚀危害着经济建设的各个领域, 据统计, 工业发达国家每年因金属磨损、腐蚀造成的经济损失, 大约占国民经济总产值的 1.5% ~ 4.2%^[1]。利用在金属表面加涂陶瓷涂层的方法, 能够提高金属材料的耐磨、耐腐蚀、抗高温氧化等性能。

获得陶瓷涂层的方法很多, 近年来国外出现的溶胶-凝胶法已显示出其独特的优点, 它克服了金属与陶瓷间存在的不润湿、不粘附的缺点^[2], 并获得很高的界面结合强度而受国内外化学、材料工作者的广泛重视。

莫来石 (Mullite) 是 $Al_2O_3-SiO_2$ 二元相图系统中唯一稳定的结晶硅酸铝, 其化学组成介于

$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 和 $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 之间, 具有耐磨损、耐高温、抗氧化、高温强度大、抗热震性能较好等优异性能, 其烧成温度一般高于 1200 °C。关于在金属基体上制备莫来石陶瓷涂层却少有报道, 对制备工艺和微观结构的研究并不多, 其得到的涂层抗高温氧化性能仍需改善。

文中采用溶胶-凝胶法, 以异丙醇铝和正硅酸乙酯为原料, 以 B_2O_3 为助熔剂, 在不锈钢表面制备了莫来石涂层, 研究了该涂层的显微硬度及高温抗氧化性。

1 试验部分

1.1 莫来石前驱体溶胶的制备

将 5.75 g 异丙醇铝溶于去离子水中, 以 HNO_3 作催化剂, 在 80 ~ 90 °C 下经水解、胶溶过程, 制备出稳定、透明的 Al_2O_3 溶胶; 将 2.1 mL 正

硅酸乙酯溶于去离子水,加入 HCl 作催化剂,加热至 40 °C 搅拌 30 min,获得透明的 SiO₂ 溶胶。再将 SiO₂ 溶胶缓慢滴加到 Al₂O₃ 溶胶中,用 20% 柠檬酸溶液调节 pH 为 2~3,在常温下搅拌 1 h 使其混合均匀,再加入助熔剂 B₂O₃,搅拌 1 h 即得到莫来石前驱体溶胶。

1.2 不锈钢表面预处理

以 0Cr18Ni9 不锈钢为基体材料,试样尺寸为 20 mm × 20 mm × 2 mm;用无水砂纸去除表面氧化层后,将钢片浸入碱液除去油脂,然后在丙酮溶剂中超声清洗 5 min。

1.3 溶胶涂层的制备

将预处理过的不锈钢片浸入莫来石前驱体溶胶中约 30 s 后以恒定速度缓慢提拉得到均匀的溶胶膜层。将其置于室温下干燥后再反复涂覆 3 次,即可获得一定厚度的溶胶膜层。然后将覆有涂层的不锈钢片放入马弗炉中,以 3 °C/min 的速度升温至灼烧温度(750 °C、800 °C、850 °C 和 900 °C),保温 40 min 后即可得到所需涂层。

1.4 结构及性能检测

利用扫描电子显微镜(LEO 1450 型)观察涂层表面和断面形貌。通过 X 射线衍射仪(Rigaku;D/max 2500VB2 + PC 型)对涂层进行成分分析。采用差热分析仪(上海天平仪器厂:ZRY-2P 型)对干凝胶进行差热-热重试验。利用日本 FM-700 显微硬度计对试样进行显微硬度测试,试样的硬度取 5 次测量的平均值。将涂层在 800 °C 下分别氧化不同时间(1 h、4 h、8 h、12 h、14 h、18 h 和 24 h),根据氧化前后单位面积重量变化来判断其抗氧化性能。

2 结果与讨论

2.1 助熔剂 B₂O₃ 的影响

B₂O₃ 是制备低温陶瓷常用的助熔剂之一^[3]。将添加不同量 B₂O₃ 的莫来石溶胶涂覆在不锈钢片上,在 850 °C 下灼烧 40 min 得到不同涂层试样,观察其表面形貌,发现加入 B₂O₃ 有利于形成平整、光滑、无裂纹的涂层。但 B₂O₃ 与莫来石的质量比小于 0.5 时,得到的涂层表面疏松、脱落严重;当二者质量比大于 0.5 而小于 1.0

时,涂层无脱落,表面平整、致密,涂层与基体结合紧密;而体系中 B₂O₃ 含量过多即二者质量比大于 1.0 时,所获涂层开始脱落,这是由于 B₂O₃ 热膨胀系数低($\alpha = 4.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$),加入量过多易降低体系的热膨胀系数^[3],导致与基体的结合力减弱,涂层脱落严重。因此,在不影响涂层表面质量前提下,考虑到成本因素,在随后的试验中将 B₂O₃ 与莫来石的质量比固定为 0.5。

2.2 灼烧温度的影响

观察灼烧后涂层的表观形貌,得到:当灼烧温度为 700 °C 和 800 °C,涂层与基体结合性差,脱落严重;当温度为 850 °C 和 900 °C 时,涂层表面均平整、致密,无裂纹,与基体结合牢固。

综合考虑能源成本和高温对不锈钢性能的不利影响,试验选取灼烧温度为 850 °C 的陶瓷涂层进行结构分析。

2.3 结构及性能分析

2.3.1 SEM 显微观察

图 1 是涂层表面形貌图。由图中可见涂层主要由直径约 2 μm 的晶体粒子组成,显微结构均匀、致密。由于涂层较薄,可观察到基体预处理时砂纸留下的磨痕。

通过对试样断面分析(见图 2)可见,涂层厚度约为 20 μm,涂层与基体间结合完好,只有少量的孔隙存在。涂层与基体间的界面不明显,且存在凸凹不平的锚状突起,说明涂层与基体间结合强度较高。

2.3.2 XRD 分析

图 3 为涂层的 X 射线衍射分析。物相分析表明,晶体相主要是 Al_{2.35}Si_{0.64}O_{4.82} 和 Al₄B₂O₃;

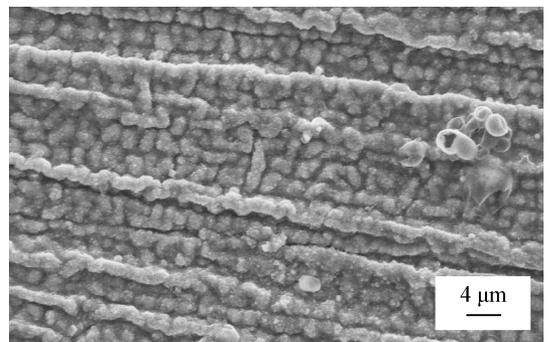


图 1 涂层表面显微形貌

Fig. 1 The surface morphology of the coated specimen

此外,还存在由不锈钢基体中的金属元素扩散到涂层而形成的 $\text{Cr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$, 说明基体元素已经渗透到涂层中, 此时两者之间的结合力不仅包含简单的、强度较弱的分子间力, 也含有强度较大的化学键力和机械锚合力, 故能提高涂层与基体的结合强度。从图 3 还可看出, 在 $15^\circ \sim 30^\circ$ 范围内出现了表征非晶态相的漫散包, 这种在溶胶涂层中形成了由非晶和晶化相构成的复合组织, 在很多文献中均有报道^[4]。如果在涂层中形成较高膨胀系数的非晶态铝硅酸盐相, 则有利于改善陶瓷涂层与基体的结合性能。

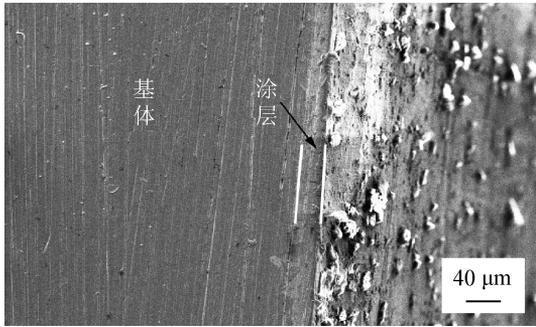


图 2 涂层断面形貌

Fig. 2 The cross section image of specimen

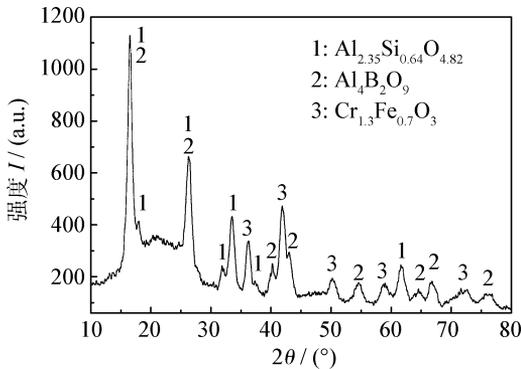


图 3 经 850°C 灼烧 40 min 后涂层的 XRD 衍射图谱

Fig. 3 X-ray diffraction spectrum of the coating after calcining at 850°C for 40 min

2.3.3 TG-DTA 分析

为研究莫来石烧成过程中的化学及物理变化, 将室温下阴干的莫来石干凝胶进行 TG-DTA 热分析, 结果见图 4。在 DTA 曲线上, 200°C 之前的吸热峰和放热峰分别对应凝胶中的乙醇、水的挥发或残存的有机物质碳化和燃烧; 326°C 处有个放热峰, 表明 Al 溶胶与 Si 溶胶开始发生分解反应, 并生成 Al-O-Si 网络体^[5]; 在 674°C 有个弱

放热峰, 是由于生成了 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 化合物^[6]; 771°C 处为放热峰, 是形成 $\text{Al}_{2.35}\text{Si}_{0.64}\text{O}_{4.82}$ 晶体而释放热量所致。 837°C 后呈上升曲线, 这是由于伴随着莫来石晶体的不断析出而释放了大量热量^[7]。

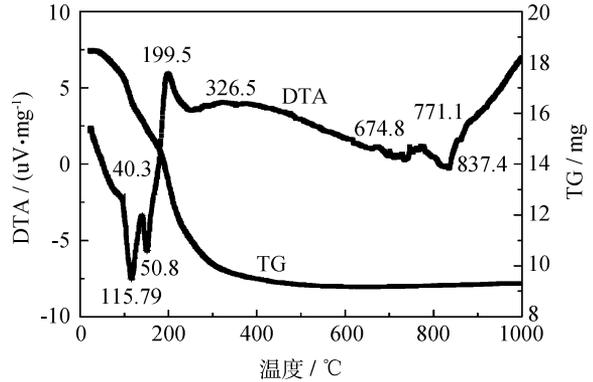


图 4 莫来石干凝胶的 TG-DTA 曲线

Fig. 4 TG-DTA curves of mullite gel

2.4 性能分析

2.4.1 涂层显微硬度

将经不同温度灼烧后的涂层试样, 利用数字维氏显微硬度计测量其显微硬度, 其结果见表 1。

表 1 涂层试样与无涂层试样的维氏硬度

Table 1 Vickers hardness of coated and uncoated substrates

样品	无涂层 不锈钢	800°C 灼烧	850°C 灼烧	900°C 灼烧
硬度/GPa	1.805	5.076	9.041	12.227

由表 1 可知, 较之无涂层试样, 涂有溶胶涂层试样的硬度显著增大, 并且随着灼烧温度的提高, 其硬度逐渐增加, 经 850°C 和 900°C 灼烧后不锈钢基体的表面硬度分别提高了 5 倍和 6 倍。这是由于随灼烧温度提高, 涂层中晶体的生成量迅速增加, 晶体结构致密度高, 导致硬度增大。

2.4.2 涂层的抗高温氧化性能

图 5 为各试样在 800°C 下的氧化动力学曲线。由图可知, 无涂层试样的质量增加速率随氧化时间的增加明显增大, 其结果与文献^[8]所报道的无涂层 1Cr18Ni9 不锈钢高温氧化行为曲线一致。而有涂层试样氧化增重不明显, 样品在氧化 24 h 后氧化增重仅为 0.17 mg/cm^2 。比无涂层试样氧化增重量率要低 92 倍。较之文献^[9], 文中所制备的溶胶涂层具有显著的抗氧化性。

通过扫描电镜分别观察无涂层试样和有涂层试样经 800°C 氧化 24 h 后的表面, 见图 6。

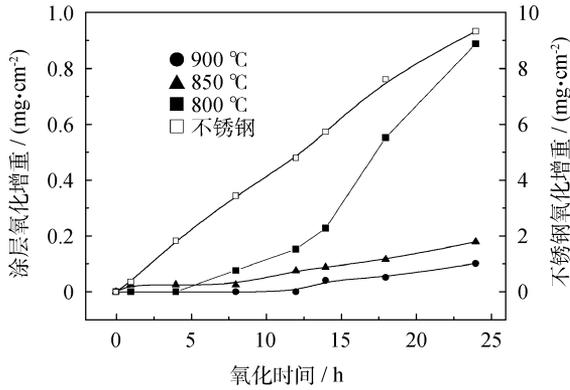


图5 涂层试样与无涂层试样在 800 °C 氧化后不同时间的氧化增重曲线

Fig. 5 Curves of weight variation for uncoated and coated substrates oxidized at 800 °C for different times

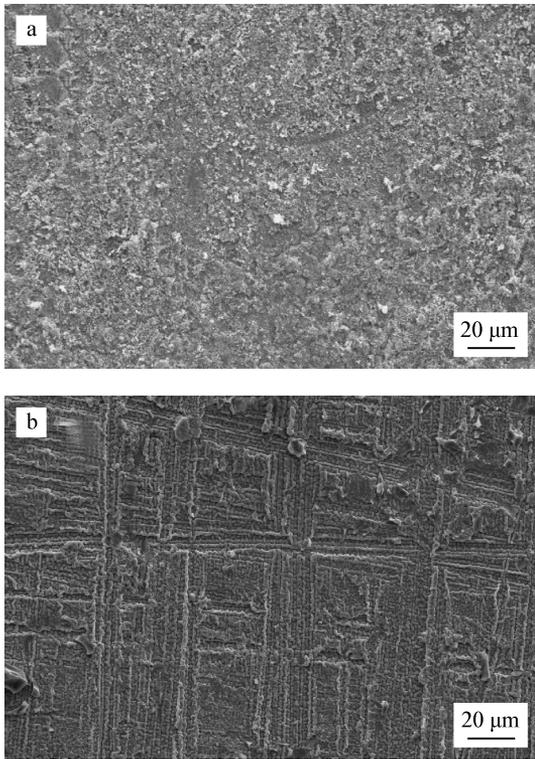


图6 无涂层试样(a)和涂层试样(b)氧化后 SEM 图
Fig. 6 SEM micrographs of uncoated (a) and coated (b) substrates oxidized at 800 °C for 24 h

由图6可见,无涂层试样表面已形成了多层不均匀、非连续分布的氧化物膜,其质地疏松,且出现大面积剥落现象;而有涂层试样经 800 °C 氧化 24 h 后,表面仍平整致密,晶粒排列均匀,无气孔和龟裂等缺陷。分析原因认为:对于无涂层不锈钢表面,在高温下表面金属原子迅速与氧发生

反应形成的氧化物不连续和不致密,得到的氧化层不能阻止基体继续氧化,故氧化增重速率极大。对于有涂层试样,涂层本身就是能起机械阻碍作用的稳定氧化物层,氧化后表面未出现裂纹和剥落,表明涂层材料具有良好的高温稳定性。

3 结论

(1) 采用溶胶-凝胶法,在助熔剂 B_2O_3 与莫来石的质量比为 0.5 的条件下,实现 850 °C 下低温烧结,在不锈钢基体上成功制备出结构致密、均匀的莫来石涂层。

(2) 涂层主要由 $Al_{2.35}Si_{0.64}O_{4.82}$ 和 $Al_4B_2O_3$ 及部分高膨胀系数的非晶相构成,此外还含有与基体元素互扩散而生成的 $Cr_{1.3}Fe_{0.7}O_3$,使涂层与基体之间的结合力得以提高。

(3) 涂层的显微硬度随灼烧温度提高而增大,在 800 °C 下具有优异的抗氧化性和高温稳定性。

参考文献

- [1] 李鸿波,李绮平,韩志勇. 彩色涂层钢板生产工艺与装备技术[M]. 北京:冶金工业出版社,2006.
- [2] Sanctis O De, Gómez L, Pellegrini N, et al. Protective glass coatings on metallic substrates [J]. J Non-cryst. Solids, 1990, 121(1-3): 338-343.
- [3] 林宗寿. 无机非金属材料工学[M]. 武汉:武汉理工大学出版社,2008.
- [4] 王立旺,王家邦,杨辉,等. 硅铝凝胶制备与晶化研究[J]. 材料科学与工程学报,2006, 42(3), 389-392.
- [5] 夏长荣,王大志,彭定坤,等. 纳米勃姆石(γ -AlOOH)膜的结构及热稳定性[J]. 无机材料学报,1994, 9(4): 437-442.
- [6] 王华彬,韩杰才,张化宇,等. 自蔓延还原合成 BN 反应机理[J]. 中国有色金属学报,2000, 10(3): 383-387.
- [7] 漆志飞,陈纲领,漆虹,等. 烧成温度对合成莫来石陶瓷膜的影响[J]. 膜科学与技术,2009, 29(4): 64-67.
- [8] 龙剑平,胤驰,邓苗,等. 1Cr18Ni9Ti 高温氧化行为研究[J]. 热加工工艺,2008, 37(18): 1-3
- [9] 曾爱香,唐绍裘. Sol-Gel 法制备金属基铝硅酸盐陶瓷涂层的研究[J]. 表面技术,2000, 29(6): 9-11.