

非水解溶胶-凝胶法制备钛酸铝薄膜及其抗熔盐腐蚀性能

江伟辉¹, 冯 果^{1,2}, 刘健敏¹, 谭训彦¹, 于 云³

(1. 景德镇陶瓷学院材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333001; 2. 厦门大学材料科学与工程系, 福建 厦门 361005;
3. 中国科学院特种无机涂层重点实验室, 上海 200050)

摘 要: 采用非水解溶胶-凝胶工艺, 以无水三氯化铝和四氯化钛为前驱体, 乙醇为氧供体, 环保型高沸点二元酸酯混合物 AGSE 为溶剂, 四丁基溴化铵为稳定剂, 在碳化硅基片上制备出均匀、致密的钛酸铝薄膜。借助差热-热重、X 射线衍射、场发射扫描电镜和扫描电镜等研究了钛酸铝干凝胶热处理过程中的相变化、钛酸铝薄膜的晶相组成、显微结构及其抗硝酸钠熔体腐蚀性能。结果表明: 在 750 °C 低温制备的钛酸铝薄膜晶粒约为 10 nm, 薄膜具有良好的抗硝酸钠熔体腐蚀性能; 热处理温度提高到 1350 °C 后, 钛酸铝薄膜的晶粒增大至 120 nm 左右, 晶界面积急剧减小, 无定形相消失, 钛酸铝薄膜的抗硝酸钠熔体侵蚀性能大大提高。

关键词: 非水解溶胶-凝胶法; 钛酸铝; 薄膜; 抗熔盐腐蚀性能

中图分类号: TQ174; 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2010)05-0549-07

PREPARATION OF ALUMINUM TITANATE FILM VIA NONHYDROLYTIC SOL-GEL METHOD AND ITS FUSED SALT CORROSION RESISTANCE

JIANG Weihui¹, FENG Guo^{1,2}, LIU Jianmin¹, TAN Xunyan¹, YU Yun³

(1. School of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, Jiangxi; 2. Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian; 3. Key Laboratory of Inorganic Coating Materials, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The homogeneous dense aluminum titanate film was coated on the silicon carbide substrate via nonhydrolytic sol-gel method (NHSG), using anhydrous aluminum chloride and titanium tetrachloride as the precursors, ethanol as oxygen donor, binary mixed ester AGSE with the characteristic of environmental protection and high boiling point as solvent, and tetrabutyl ammonium bromide as stabilizer. The phase transformation of Al_2TiO_5 xerogel during heat treatment, the crystal composition and microstructure of Al_2TiO_5 film and its corrosion resistance to fused sodium nitrite were studied by means of differential thermal analysis-thermogravimetry, X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy and scanning electron microscopy. The results show that Al_2TiO_5 film annealed at 750 °C has the crystal size of about 10 nm and possesses good corrosion resistance to the fused sodium nitrite; the crystal size will grow to 120 nm or so when the heat treatment temperature increases to 1350 °C. The performance of Al_2TiO_5 film heat-treated at 1350 °C will be greatly improved due to both sharp decrease of the grain boundary area and the disappearance of amorphous phase.

Key words: nonhydrolytic sol-gel method; aluminum titanate; film; fused salt corrosion resistance

钛酸铝(Al_2TiO_5 , 简称 AT)不仅具有高熔点(1860 °C)、低膨胀($\alpha < 1.5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$)等特点, 而且还具有导热系数低[1.5 W/(m·K)]、抗热震性好和耐腐蚀性强等优异性能,^[1-2] 在许多领域有广阔的应用, 如作为高温防腐蚀涂层、高温抗氧化涂层以及高温合金的热障涂层等。^[3-5] 但是, 目前关于钛酸铝薄

膜制备的报道甚少。制备钛酸铝薄膜的方法主要有溶胶-凝胶法^[6-8]和化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD)。^[9] Tawei 等^[10]采用溶胶-凝胶法以仲丁醇铝($Al[C_2H_5CH(CH_3)O]_3$)和钛酸四丁酯($Ti[CH_3(CH_2)_3O]_4$)为前驱体, 通过严格控制水与金属醇盐的摩尔比以及金属醇盐的水解速率, 在 1300

收稿日期: 2009-11-05。 修改稿收到日期: 2010-01-25。

基金项目: 国家自然科学基金(50762005; 50962006); 中国科学院特种无机涂层重点实验室开放基金资助项目。

第一作者: 江伟辉(1965—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2009-11-05. Approved date: 2010-01-25.

First author: JIANG Weihui (1965-), male, Ph.D., professor.

E-mail: weihuijiang@yahoo.com.cn

℃制备了钛酸铝薄膜。江伟辉等^[11]以硝酸铝为铝源，四氯化钛或钛醇盐为钛源，通过硝酸铝中所含的结晶水引入水解反应所需要的水，于 1 350 ℃在莫来石、碳化硅和硅片上制备出均匀、致密的钛酸铝薄膜。Kuo 等^[9]以仲丁醇铝和四氯化钛为原料，采用 CVD 法，利用立式冷壁 CVD 反应器，通过严格控制沉积参数，经过 800 ℃热处理在硅片和玻璃基片上制备出无定形的钛酸铝薄膜。本工作采用非水解溶胶-凝胶法，选用环保型高沸点 AGSE 为溶剂，在碳化硅基片上成功制备了钛酸铝薄膜，使钛酸铝薄膜的合成温度降低至 750 ℃，分析了钛酸铝凝胶热处理过程中的相变化，研究了钛酸铝薄膜的晶相组成、显微结构以及抗硝酸钠熔体腐蚀性能。

1 实 验

1.1 样品制备

用吸量管量取 5.8 mL 无水乙醇(分析纯)置于冰水浴冷却的锥形瓶中，量取 2.2 mL TiCl₄(化学纯)，迅速将吸量管插入乙醇液面以下，使 TiCl₄缓慢与乙醇混合，得到 TiCl₄的乙醇溶液，再加入 5.334 g 无水 AlCl₃(分析纯)，经 75 ℃油浴加热搅拌得到黄绿色透明均相前驱体混合液。将 0.500 g 四丁基溴化铵(分析纯)加到 50.0 mL 环保型高沸点二元酸酯混合物(AGSE, 是由丁二酸二甲酯、戊二酸二甲酯和己二酸二甲酯 3 种溶剂按一定比例混合制得的混合溶剂)(工业纯)溶剂中，加热搅拌至完全溶解，密封待用。将 50.0 mL AGSE 溶剂加入前驱体混合液中，经搅拌均匀后，再缓慢加入所配四丁基溴化铵的 AGSE 溶液，形成亮黄色透明溶胶，经 110 ℃陈化 4 h 得橙红色溶胶。采用浸渍-提拉法在 110~130 ℃下镀膜，干燥 2 h 得到干凝胶薄膜。涂覆基片可经 550 ℃低温热处理后多次镀膜，最终一次镀膜后进行高温热处理得到钛酸铝薄膜。室温~550 ℃和 550 ℃~750 ℃ 2 个温区热处理时的升温速率分别为 2 ℃/min 和 5 ℃/min，550 ℃低温热处理和 750 ℃高温热处理的保温时间均为 30 min，自然冷却至室温取出。

1.2 钛酸铝薄膜抗硝酸钠侵蚀实验

将镀有钛酸铝薄膜的碳化硅基片放置在氧化铝坩埚中，坩埚内壁施有一层高始熔点大于 1200 ℃的高温釉，再添加硝酸钠覆盖基片并高出 2 cm。将坩埚放置在一个大坩埚中，加盖盖好，置于电炉中，按 10 ℃/min 的升温速率升温至 1 200 ℃并保温 2 h；采用 100 ℃热水和 10% 的氢氟酸先后清洗样品，去

除基片表面的硝酸钠与玻璃相，再进行后续相关性测试。

1.3 测试与表征

采用德国 Netzsch 公司产 STA449C 型综合热分析仪测定干凝胶加热过程中的变化，升温速率为 10 ℃/min。用德国 Bruker 公司产 D8 型 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪测样品的晶相组成。用日本电子株式会社产 JSM-6700 型场发射扫描电镜(field emission scanning electron microscope, FESEM)和中国科学仪器厂产 KYKY-1000B 型 SEM 观察样品表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 钛酸铝凝胶在加热过程中的相变化

图 1 为钛酸铝干凝胶的差热-热重(differential thermal analysis-thermogravimetry, DTA-TG)曲线。图 2 为钛酸铝干凝胶在不同温度下热处理后的 XRD 谱。

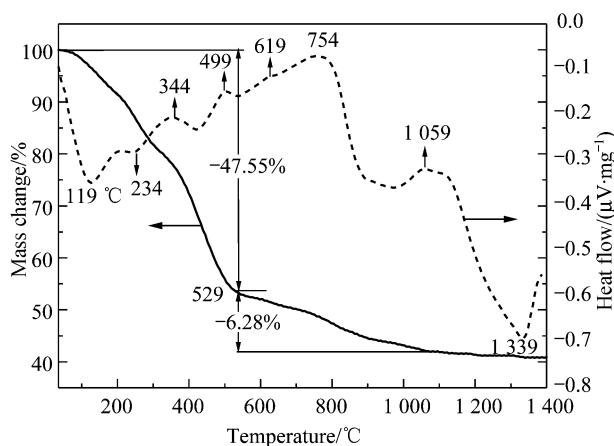


图 1 钛酸铝凝胶的差热-热重曲线
Fig.1 Differential thermal analysis-thermogravimetry (DTA-TG) curves of Al₂TiO₅ gel

图 1 中的 DTA 曲线在 119 ℃和 234 ℃处出现 2 个吸热峰，它们分别对应于残余烷氧基的脱除^[12]和部分溶剂 AGSE(沸程 195~230 ℃)的进一步蒸发；而 344, 499 ℃和 619 ℃处的放热峰则分别归属于残余丁二酸二甲酯、戊二酸二甲酯和己二酸二甲酯的分解。从图 2 可以看出：630 ℃以前钛酸铝凝胶仍为无定形状态，750 ℃时钛酸铝凝胶中出现了钛酸铝晶相，由此可断定差热曲线上 754 ℃的放热峰是低温合成钛酸铝所致；但在 970 ℃时已合成的钛酸铝部分分解为刚玉和金红石，温度升至 1 060 ℃时钛酸铝继续分解，因此在 1 059 ℃处的放热峰对

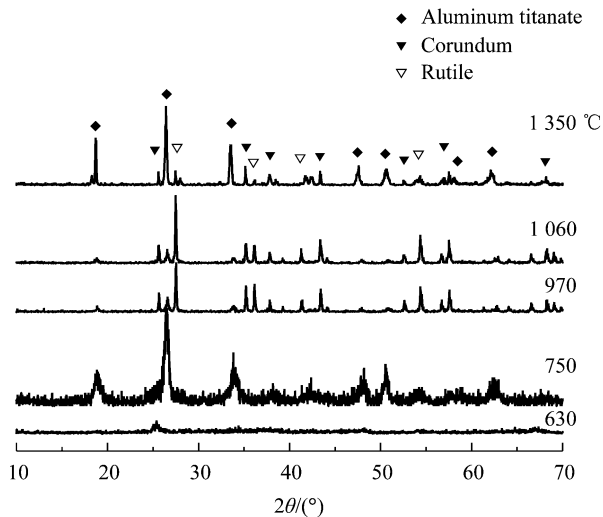


图 2 钛酸铝凝胶经不同温度热处理后的 XRD 谱
Fig.2 X-ray diffraction (XRD) patterns of Al_2TiO_5 gels annealed at different temperatures

应于钛酸铝的分解; 在 1350 °C 金红石和刚玉相又重新合成钛酸铝, 由此可见, 差热曲线上 1339 °C 的吸热峰归结于钛酸铝的二次合成。图 1 的 TG 曲线中, 在 700 °C 以前的质量损失是由残余烷氧基的脱除、部分残余溶剂的蒸发、溶剂各组分的分解引起的, 而 700~1059 °C 范围内的质量损失是残余氯离子脱除导致的。^[12]

钛酸铝凝胶在 550 °C 前质量损失大且迅速, 550 °C 后质量损失小且质量损失曲线平缓, 据此可确定钛酸铝薄膜的热处理制度如下: 低温热处理温度为 550 °C, 按 2 °C/min 由室温升至 550 °C, 保温 30 min; 高温热处理的温度为 750 °C, 室温~550 °C 和 550~750 °C 2 个温区的升温速率分别为 2 °C/min 和 5 °C/min, 750 °C 保温 30 min, 自然冷却至室温取出。

2.2 钛酸铝薄膜的晶相组成

图 3 为碳化硅基片和镀有钛酸铝薄膜的碳化硅基片的 XRD 谱。从图 3 可以看出: 相对于碳化硅基片的 XRD 谱, 镀有钛酸铝薄膜的碳化硅基片的 XRD 谱尽管也产生了大量强度较高的碳化硅的衍射峰, 但是它在 2θ 为 26.48° 和 33.70° 处出现了钛酸铝的 2 个特征衍射峰, 这表明碳化硅基片上所制薄膜的主晶相是钛酸铝。^[13] 钛酸铝的衍射峰强度很弱是由于钛酸铝薄膜很薄的缘故。X 射线透过薄薄的钛酸铝薄膜进入碳化硅基片, 从而形成较强碳化硅的背景衍射峰。值得注意的是, 镀膜碳化硅基片不会导致碳化硅基片氧化, 这对保护碳化硅基体

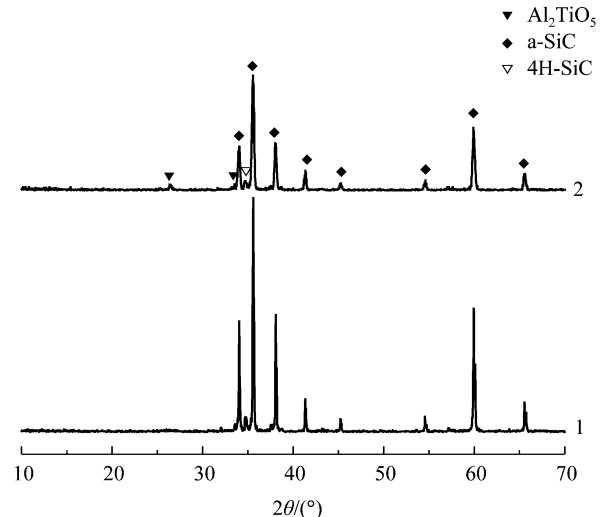


图 3 碳化硅基片和镀有钛酸铝薄膜的碳化硅基片的 XRD 谱
Fig.3 XRD patterns of silicon carbide substrates without and with Al_2TiO_5 film
1—Silicon carbide substrate; 2—Silicon carbide substrate with Al_2TiO_5 film annealed at 750 °C for 30 min.

材料是非常有利的, 也充分显示了非水解溶胶-凝胶法低温制备钛酸铝薄膜的优势所在。

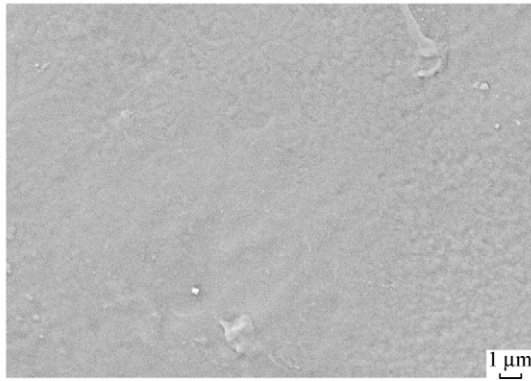
2.3 钛酸铝薄膜的显微结构

图 4 给出了热处理温度分别为 750 °C 和 1350 °C 的钛酸铝薄膜的 FESEM 照片。从图 4a 可以看出: 750 °C 制备的钛酸铝薄膜均匀、致密, 钛酸铝晶粒极为细小, 根本分辨不出来, 放大 100 000 倍(见图 4b)才可以看出钛酸铝晶粒是 10 nm 左右的微晶。经 1350 °C 热处理后钛酸铝薄膜的晶粒显著增大, 从图 4c 已能看到细小的钛酸铝晶粒, 其大小为 120 nm 左右(见图 4d)。

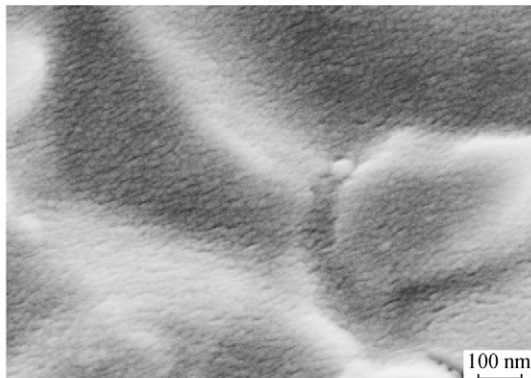
2.4 钛酸铝薄膜的抗硝酸钠熔体腐蚀的性能

图 5a 和图 5b 分别是碳化硅基片经硝酸钠熔体腐蚀前后的表面显微结构。在 750 °C 和 1350 °C 热处理所制备的钛酸铝薄膜的抗硝酸钠熔体腐蚀效果分别见图 6a 和图 6b。

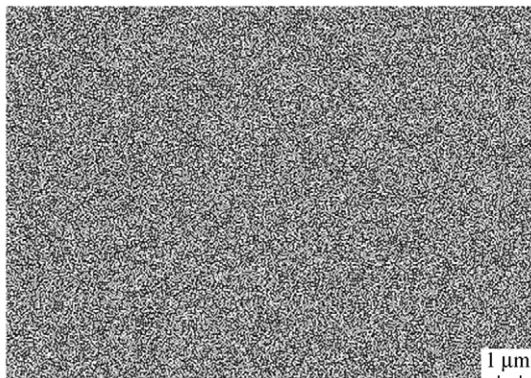
由图 5 可见: 相对于没有经过硝酸钠熔体腐蚀的碳化硅基片(见图 5a), 经硝酸钠熔体腐蚀后的碳化硅基片已严重腐蚀(见图 5b)。碳化硅基片被覆经 750 °C 热处理的钛酸铝薄膜后, 其抗硝酸钠熔体腐蚀的性能显著增强, 除了在薄膜表面留下肉眼看不见的浅蚀坑以外(见图 6a), 硝酸钠熔体并未对碳化硅基片本身产生腐蚀, 可见钛酸铝薄膜对碳化硅基片起到了很好的保护作用。碳化硅基片表面涂覆的钛酸铝薄膜的热处理温度提高到 1350 °C 时, 钛酸铝薄膜的抗硝酸钠熔体腐蚀的性能大大提高, 薄膜



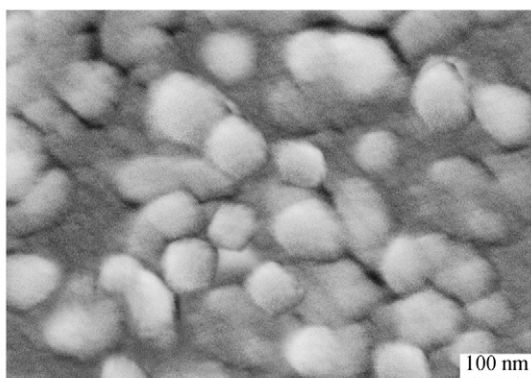
(a) 750 °C



(b) 750 °C



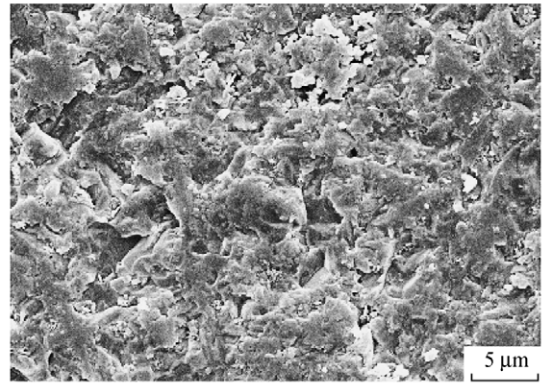
(c) 1350 °C



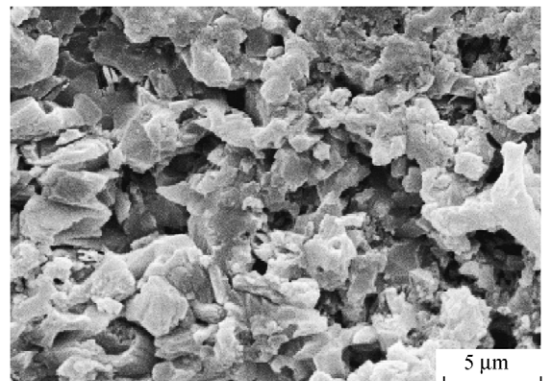
(d) 1350 °C

图 4 经 750 °C 与 1350 °C 热处理的钛酸铝薄膜的 FESEM 照片

Fig.4 Field emission scanning electron microscope (FESEM) micrographs of Al_2TiO_5 films annealed at 750 °C and 1350 °C respectively



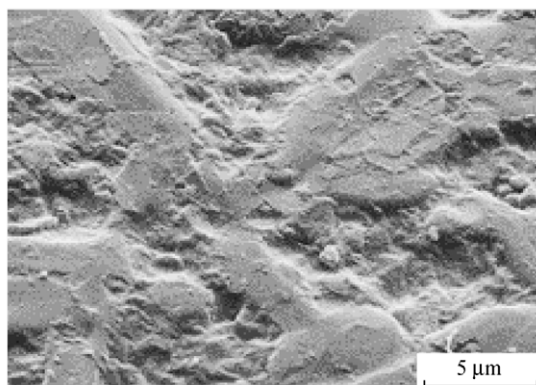
(a) Before



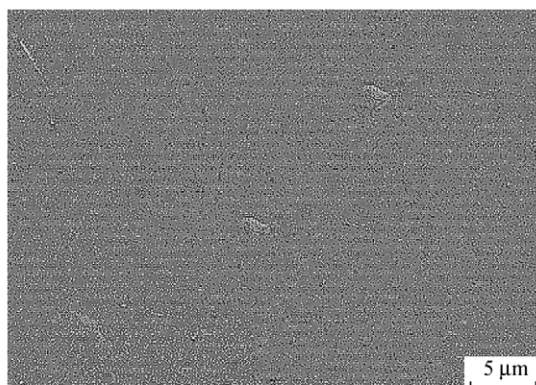
(b) After

图 5 碳化硅基片经硝酸钠熔体腐蚀前后的表面显微结构
Fig.5 Microstructure of SiC substrate surface before and after corrosion by fused sodium nitrite

表面未产生任何蚀坑(见图 6b), 碳化硅基片完好无损。在 750 °C 和 1350 °C 热处理的钛酸铝薄膜, 其抗硝酸钠熔体腐蚀的性能相差较大, 这主要有两方面原因: 一方面是由于 750 °C 热处理的钛酸铝薄膜的晶粒为 10 nm 左右的微晶(见图 4b), 晶粒极为细小导致其晶界数量很大, 而晶界是易受腐蚀的物相, 因此钛酸铝薄膜的抗硝酸钠熔体腐蚀性能相应降低; 而经 1350 °C 热处理的钛酸铝薄膜的晶粒为 120 nm 左右(见图 4d), 晶粒尺寸增大了 1 个数量级, 致使其晶界数量急剧减小, 表现为钛酸铝薄膜的抗腐蚀性能大大提高。另一方面, 从图 2 可以看出: 750 °C 热处理的钛酸铝凝胶的 XRD 谱的背景强度较高, 表明其中含有较多的无定形相, 由于无定形相的抗腐蚀性较差, 因此硝酸钠熔体能腐蚀掉钛酸铝薄膜表面的无定形相, 从而在薄膜表面留下蚀坑; 与此相比, 钛酸铝凝胶 1350 °C 热处理后的 XRD 谱没有无定形相的衍射背景, 也就是说钛酸铝薄膜中不存在无定形相, 因此 1350 °C 热处理的钛酸铝薄膜能抗硝酸钠熔体腐蚀而不产生蚀坑, 对碳化硅基片的保护作用最佳。



(a) 750 °C



(b) 1350 °C

图 6 在 750 °C 和 1350 °C 热处理所制备的钛酸铝薄膜经硝酸钠熔体腐蚀后的显微结构

Fig.6 Microstructure of Al_2TiO_5 films annealed at 750 °C and 1350 °C after the fused sodium nitrite corrosion

3 结 论

采用非水解溶胶-凝胶工艺, 以 AGSE 为溶剂, 以无水三氯化铝、四氯化钛为前驱体, 乙醇为氧供体, 四丁基溴化铵为稳定剂, 经 750 °C 低温热处理在碳化硅基片上制备出晶粒尺寸为 10 nm 的钛酸铝薄膜, 薄膜具有良好的抗硝酸钠熔体侵蚀性能。将热处理温度提高到 1350 °C 时, 钛酸铝薄膜的晶粒增大至 120 nm 左右, 晶界数量急剧减小, 无定形相消失, 钛酸铝薄膜的抗硝酸钠熔体侵蚀性能大大提高。

参考文献:

- [1] HUANG Y X, SENOS A M R, BAPTISTA J L. Effect of excess SiO_2 on the reaction sintering of aluminium titanate-25vol% mullite composites [J]. *Ceram Int*, 1998, 24: 223-228.
- [2] STANCIU L, GROZA J R, STOICA L, et al. Influence of powder precursors on reaction sintering of Al_2TiO_5 [J]. *Scr Mater*, 2004, 50: 1259-1262.
- [3] SKALA R D, LI D, LOW I M. Diffraction, structure and phase stability studies on aluminium titanate [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2009, 29: 67-75.
- [4] CHEN C H, AWAJI H. Temperature dependence of mechanical properties of aluminum titanate ceramics [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2007, 27: 13-18.
- [5] NAGHIZADEH R, REZAIE H R, GOLESTANI F F. The influence of composition, cooling rate and atmosphere on the synthesis and thermal stability of aluminum titanate [J]. *Mater Sci Eng B*, 2009, 157: 20-25.
- [6] TAYLOR D J, BIRNIE D P. A case study in striation prevention by targeted formulation adjustment: aluminum titanate sol-gel coatings [J]. *Chem Mater*, 2002, 14(4): 1488-1492.
- [7] INNOCENZI P, MARTUCCI A, ARMELAO L. Sol-gel synthesis of $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ thin films at low temperature [J]. *Chem Mater*, 2000, 12(2): 517-524.
- [8] INNOCENZI P, MARTUCCI A, ARMELAO L. Low temperature synthesis of $\text{Mg}_x\text{Al}_{2(1-x)}\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_5$ films by sol-gel processing [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2005, 25: 3587-3591.
- [9] KUO D H, SHUEH C N. Properties of aluminum titanate films prepared by chemical vapor deposition under different aluminum butoxide inputs [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 478: 109-115.
- [10] TAWEI S B, NANCY R B, JESSE J B. Sol-gel β -aluminum titanate thin film coating [P]. US Patents, 5407479A. 1995-04-18.
- [11] 江伟辉, 冯 果, 周健儿, 等. 一种采用溶胶-凝胶工艺制备钛酸铝薄膜的方法[P]. CN Patent, ZL 200710166723.9. 2008-05-07. JIANG Weihui, FENG Guo, ZHOU Jianer, et al. Preparation of aluminum titanate film via sol-gel processing (in Chinese). CN Patent, ZL 200710166723.9. 2008-05-07.
- [12] 江伟辉, 魏恒勇, 于 云. 以醇作氧供体的非水解溶胶-凝胶法制备钛酸铝的研究. 材料导报, 2007, 21(2): 134-136. JIANG Weihui, WEI Hengyong, YU Yun. *Mater Rev* (in Chinese), 2007, 21(2): 134-136.
- [13] 江伟辉, 魏恒勇, 冯 果, 等. 氧供体醇对非水解溶胶-凝胶法低温合成钛酸铝的影响[J](Eng). 硅酸盐学报, 2008, 38(1): 11-16. JIANG W H, WEI H Y, FENG G, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2008, 36(1): 11-16.