

溶胶-凝胶法制备钛酸铝薄膜 及其抗熔盐腐蚀性能

江伟辉^{1,3}, 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, 景德镇 333001; 2. 厦门大学材料科学与工程系, 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: 以钛酸四丁酯和硝酸铝为原料, 乙醇为溶剂, 通过溶胶-凝胶法在碳化硅基片上制备钛酸铝薄膜。借助 DSC-TG、XRD、FE-SEM 和 SEM 研究了钛酸铝干凝胶在热处理过程中的热重效应与相变化、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: 制备的钛酸铝薄膜表面均匀、致密, 晶粒尺寸在 100 nm 左右, 具有良好的抗硝酸钠熔体腐蚀性能。

关键词: 溶胶-凝胶法; 钛酸铝薄膜; 碳化硅; 抗熔盐腐蚀性能

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2010)04-0917-05

Preparation of Aluminum Titanate Film by Sol-gel Method and Its Fused Salt Corrosion Resistance

JIANG Wei-hui^{1,3}, FENG Guo^{1,2}, LIU Jian-min¹, TAN Xun-yan¹, YU Yun³

(1. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, China;

2. Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

3. Key Laboratory of Inorganic Coating Materials, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(Received 30 January 2010, accepted 18 June 2010)

Abstract: Aluminum titanate (AT) film coated on the surface of SiC substrate was prepared via Sol-gel method, using tetrabutyl titanate and aluminum nitrate as raw materials, ethanol as solvent. The weight loss and phase transformation of AT xerogel during the heat treatment, the crystal composition and microstructure of the AT film and its corrosion resistance to fused sodium nitrite salt were studied by means of DSC-TG, XRD, FE-SEM and SEM. The results show that the prepared AT film is uniform and dense with the crystal size of about 100 nm, and has good corrosion resistance to fused sodium nitrite.

Key words: Sol-gel method; aluminum titanate film; silicon carbide; fused salt corrosion resistance

1 引言

钛酸铝材料(Al_2TiO_5 , 简称 AT) 具有高熔点(1860 °C)、低膨胀($\alpha < 1.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)、低导热系数(1.5 W/m·K)、抗抗震性好和耐腐蚀等特点^[1,2]。钛酸铝薄膜材料的膨胀系数与 Si_3N_4 、SiC 等高温结构陶瓷材料的膨胀系数相匹配, 因此可以牢固地结合在 Si_3N_4 和 SiC 基体上, 从而有效防止 Si_3N_4 和 SiC 的高温氧化,

收稿日期: 2010-01-30; 修订日期: 2010-06-18

基金项目: 国家自然科学基金(No. 50762005, No. 50962006); 中国科学院特种无机涂层重点实验室开放基金

作者简介: 江伟辉(1965-), 男, 安徽省人, 博士, 教授。E-mail: weihuijiang@yahoo.com.cn

并且还能显著提高他们的抗腐蚀性能,从而提高其使用温度和寿命^[3]。由于钛酸铝材料的导热系数远低于 Si_3N_4 和 SiC 的导热系数,因此钛酸铝薄膜还是一种理想的热障材料。钛酸铝薄膜的优异性能使得它在国防及航空航天工业具有巨大的应用前景^[4-6]。目前,国内还未见有关钛酸铝薄膜研究的报道,国外的相关研究也非常少。从目前国外文献来看,制备钛酸铝薄膜的方法主要是溶胶-凝胶法^[7-9]和化学气相沉积法^[10]。在溶胶-凝胶法制备钛酸铝薄膜的研究中,基本上是以铝、钛金属醇盐为前驱体,需要严格控制外加水与金属醇盐的物质的量比以及金属醇盐的水解速率,具有原料成本高、工艺复杂等缺点。而化学气相沉积法需要昂贵的设备并要求严格控制沉积参数,薄膜制备成本较高。本文以硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)为铝源,利用硝酸铝中所含的结晶水代替水解反应所需的外加水来制备钛酸铝薄膜,不仅省去了外加水步骤,更重要的是硝酸铝中释放的结晶水与钛前驱体均相混合,使水解反应易于控制,具有工艺简单、易于控制、原料成本较低等优点。

2 实 验

2.1 样品制备

按铝钛物质的量比 2:1 配制钛酸铝溶胶,称取 7.503 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)溶于 26.0 mL 乙醇(分析纯)中,密封待用。将 3.4 mL $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (化学纯)与 1.0 mL 乙酰丙酮(分析纯)(与钛的物质的量比为 1:1)混合,剧烈搅拌 30 min,然后将配制好的硝酸铝乙醇溶液缓慢滴加到钛酸丁酯-乙酰丙酮混合液中,再缓慢滴加 24.0 mL 乙醇,加硝酸调节 pH 值到 1,加甘油 1.0 mL,剧烈搅拌 4 h,室温陈化 72 h 后经真空脱泡处理得适于镀膜的钛酸铝溶胶。采用浸渍-提拉法在事先清洗干净的碳化硅基片上镀膜,浸渍提拉速度为 1 mm/s,经过室温阴干,再在 50 °C 的烘箱中干燥 2 h 得到干凝胶薄膜。基片可以多次重复镀膜,直至达到所需薄膜厚度为止,但是被覆干凝胶膜的基片须经低温热处理才能再次镀膜。镀膜完成后,被覆凝胶膜的基片经干燥、高温热处理得到钛酸铝薄膜。低温热处理制度为:室温~200 °C 和 200~400 °C 两个温区分别按 1 °C/min 和 2.5 °C/min 的速率升温,升至 400 °C 保温 30 min,然后自然冷却至室温;高温热处理制度为:室温~200 °C、200~400 °C 和 400~1350 °C 三个温区的升温速率分别为 1 °C/min、2.5 °C/min 和 5 °C/min,在 1350 °C 保温 30 min,最后自然冷却至室温后取出。

2.2 钛酸铝薄膜抗熔盐侵蚀实验

将镀有钛酸铝薄膜的碳化硅基片放置在施有一层高温釉(始熔点在 1200 °C 以上)的氧化铝坩埚中,再在基片上覆盖 2 cm 高的硝酸钠层,然后将坩埚放置在一个放有刚玉粉体的大坩埚中,加盖盖好,置于电炉中,按 10 °C/min 的速率升温至 1200 °C 并保温 2 h,冷却至室温取出。用沸水清洗掉基片表面的硝酸钠,再用 10% 氢氟酸去除基片表面的玻璃相,然后进行测试分析。

2.3 测试与表征

采用德国 Netzsch STA 449C 型综合热分析仪测定干凝胶加热过程中的热重效应,升温速率为 10 °C/min;采用德国 Bruker D8 型 X 射线衍射仪测试样品的晶相组成;采用日本 JSM-6700 型场发射扫描电镜和国产 KYKY-1000B 型扫描电镜观察样品的显微结构。

3 结果与讨论

3.1 钛酸铝干凝胶薄膜热处理制度的确定

为了确定合理的薄膜热处理制度,需要测定干凝胶在加热过程中的物理化学变化。将适于镀膜的溶胶在 50 °C 的烘箱中干燥 10 h,得到钛酸铝干凝胶,干凝胶的 DSC-TG 测试结果见图 1。根据图 1 的 DSC-TG 分析结果,将干凝胶分别在 750 °C、900 °C 和 1350 °C 下热处理 30 min,然后进行 XRD 测试,结果见图 2。

从图 1 可以看出:钛酸铝干凝胶的失重可分为三个阶段:第一阶段失重发生在 150 °C 以前,约 45% 的失重是乙醇的挥发和吸附水逸出造成的^[11],相应的 DSC 曲线在 130 °C 出现一个尖锐的吸热峰;第二阶段失重温区在 150~400 °C 之间,所产生的约 15% 失重是有机物的燃烧和硝酸根分解所致^[11,12],其在 DSC 曲线上表

现为在 367 °C 处形成一个很小的吸热峰; 第三阶段失重很小, 失重主要发生在 740 ~ 820 °C 之间, 根据文献 [13] 可以判定, 失重是由于一水铝石(AlO(OH)) 转化为无定型 Al₂O₃ 引起的。从图 2 钛酸铝干凝胶的 XRD 图谱可知: 在 750 °C 时钛酸铝干凝胶主要是由无定形相构成, 其中只出现少量的锐钛矿晶相; 在 900 °C 热处理时, 就出现了金红石和刚玉相, 它们分别由原先形成的锐钛矿和无定型 Al₂O₃ 转化而来, 与此相对应的是 DSC 曲线在 890 °C 出现一个弱的放热峰。随着热处理温度达到 1350 °C, 钛酸铝干凝胶中出现了钛酸铝晶相, 而金红石和刚玉两者的衍射峰显著降低, DSC 曲线上 1350 °C 的吸热峰对应的就是金红石和刚玉发生固相反应形成钛酸铝的相变化。由于钛酸铝干凝胶的失重主要发生在前两个阶段, 尤其是在第一个阶段, 因此这两个阶段升温速率要小, 否则钛酸铝干凝胶薄膜容易开裂, 这两个阶段的升温速率分别控制在 1 °C/min 和 2.5 °C/min。在 400 °C 之后失重很小, 钛酸铝干凝胶薄膜的升温速率可以适当提高, 其大小为 5 °C/min。

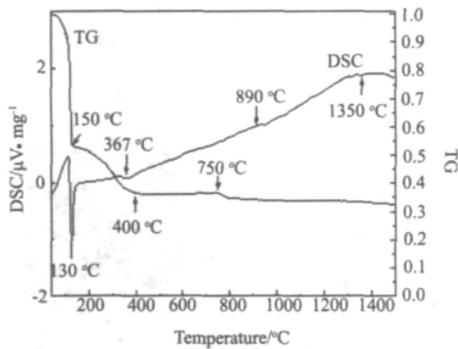


图 1 钛酸铝凝胶的 DSC-TG 曲线
Fig.1 DSC-TG curves of Al₂TiO₅ gel

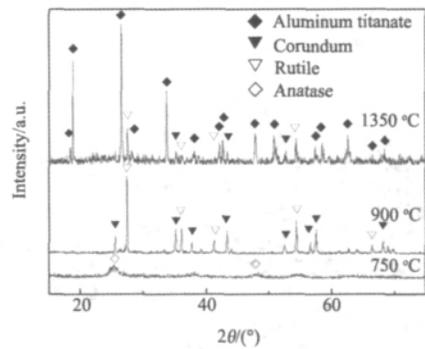


图 2 钛酸铝凝胶经不同温度热处理的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of Al₂TiO₅ gels annealed at different temperatures

3.2 钛酸铝薄膜的晶相及其显微结构分析

图 3 为碳化硅基片 (W[#]) 和镀有钛酸铝薄膜的碳化硅基片 (F[#]) 的 XRD 图谱。从图 3 中可以看出, 相对于碳化硅基片本身的 XRD 图谱 (W[#]), 镀有钛酸铝薄膜的碳化硅基片的 XRD 图谱 (F[#]) 也存在大量强度较高的碳化硅的衍射峰, 这是由于 X 射线透过钛酸铝薄膜进入碳化硅基片从而产生较强碳化硅的背景衍射峰的缘故。在扣除了碳化硅的背景衍射峰以后, F[#] 的 XRD 图谱就只剩下三个衍射峰, 其 2θ 分别为 21.94°、26.48° 和 33.52°。后两个衍射峰都是钛酸铝的特征峰, 这表明碳化硅基片上所镀的薄膜是钛酸铝薄膜^[14]。钛酸铝的衍射峰强度很弱是由于钛酸铝薄膜很薄所致。在 2θ 为 21.94° 处还出现了氧化硅的特征衍射峰, 这说明被覆钛酸铝干凝胶薄膜的碳化硅基片在 1350 °C 高温热处理过程中表面形成了一层氧化硅薄层。由于这层氧化硅是碳化硅基片和环境中的氧气直接反应的结果, 虽然这对碳化硅基片本身有一定的损害, 但氧化硅薄层是处在基片表面和钛酸铝薄膜之间的中间层, 因此它对钛酸铝薄膜的抗熔盐侵蚀性能并没有影响。

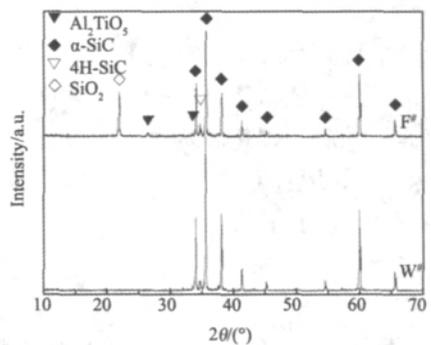


图 3 碳化硅基片 (W[#]) 和镀有钛酸铝薄膜的碳化硅基片 (F[#]) 的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of silicon carbide substrates without (W[#]) and with (F[#]) Al₂TiO₅ film

图 4 给出了碳化硅基片上制备的钛酸铝薄膜的 FE-SEM 照片。从图 4a 可以看出钛酸铝薄膜均匀、致密, 晶粒细小。将显微照片放大到 5 万倍 (见图 4b) 可以看出钛酸铝晶粒粒径在 100 nm 左右, 同时也存在少量尺寸在 100 ~ 200 nm 之间的颗粒。

3.3 钛酸铝薄膜的抗硝酸钠熔体腐蚀的性能

碳化硅基片 (图 5a) 经硝酸钠熔体腐蚀后表面形成一层含有可溶性盐的硅酸盐玻璃层, 用沸水清洗掉表

面的可溶性盐后的表面形貌图见 5b, 图 5c 则是在图 5b 的基础上进一步用 10% 氢氟酸将表面的玻璃层腐蚀掉后所得的表面显微结构。

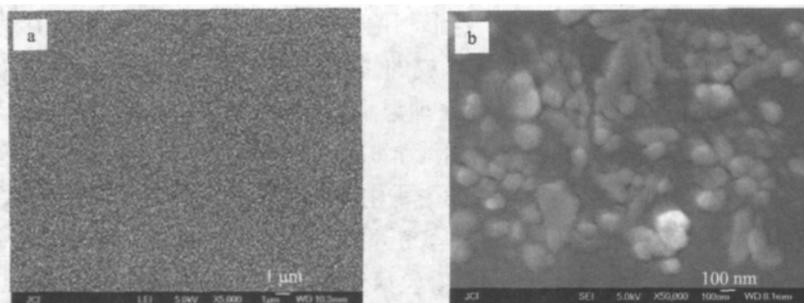


图 4 镀有钛酸铝薄膜的碳化硅基片的 FE-SEM 照片
Fig. 4 FE-SEM images of SiC substrate with Al_2TiO_5 film

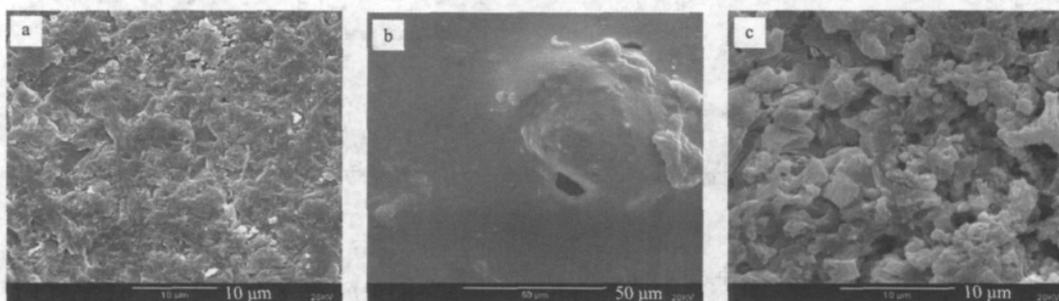
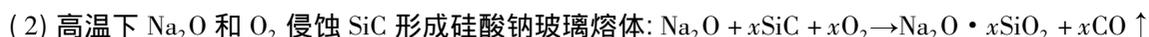


图 5 碳化硅基片经硝酸钠熔体侵蚀前后的表面 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of SiC substrate before and after fused NaNO_3 corrosion

从图 5a 中可以看出, 没有经过硝酸钠熔体腐蚀的碳化硅基片表面致密烧结, 基本上没有气孔存在。虽然肉眼看起来经热压烧结的碳化硅基片表面平滑光亮, 但在微观上看基片表面仍是高低起伏的粗糙平面。经硝酸钠熔体腐蚀后的碳化硅基片表面覆盖一层厚厚的硅酸盐玻璃相, 玻璃相表面形成了不少隆起的瘤状物和空洞(图 5b)。用氢氟酸洗去基片表面的玻璃层后可以发现, 碳化硅基片表面布满了大小不一、深浅不一的孔洞, 孔洞已连为一体, 说明硝酸钠熔体对碳化硅基片的侵蚀相当严重(图 5c)。硝酸钠侵蚀碳化硅的过程为:



高温下形成的硅酸钠玻璃熔体便构成了覆盖在碳化硅表面的玻璃层(图 5b)。如果反应所产生的气体从玻璃层逸出, 它会在表面留下开口气孔, 即出现图 5b 中所看到的空洞; 倘若气体被包裹在玻璃层中, 则会在表面形成隆起的瘤状物。

图 6a 是镀钛酸铝薄膜的碳化硅基片经硝酸钠熔体侵蚀后, 再用沸水清洗掉可溶性盐所得表面的 SEM 照片。进一步用 10% 氢氟酸除去玻璃相的表面显微结构见图 6b。

从图 6a 中可以看出: 尽管镀钛酸铝薄膜的碳化硅基片上也会覆盖一层硅酸盐玻璃相, 但是相比未镀钛酸铝薄膜的碳化硅基片上的玻璃层(图 5b)而言, 这层玻璃相很薄, 这是由于钛酸铝具有对硅酸盐玻璃熔体不浸润的特点所致。正是因为硅酸盐玻璃层很薄, 所以硝酸钠侵蚀碳化硅的过程中所产生的气体易于从玻璃相中逸出, 这就使得这层玻璃相表面不会出现像图 5b 中那样的瘤状物和空洞。镀膜碳化硅基片表面上的玻璃层被 10% 氢氟酸腐蚀掉后并没有出现像图 5c 那样的孔洞(图 6b), 而是呈现均匀、致密的钛酸铝薄膜表面, 钛酸铝薄膜下面的碳化硅基片未受到硝酸钠熔体的任何侵蚀, 这表明在碳化硅表面镀钛酸铝薄膜大大提高了碳化硅基片抗硝酸钠熔体腐蚀的性能。

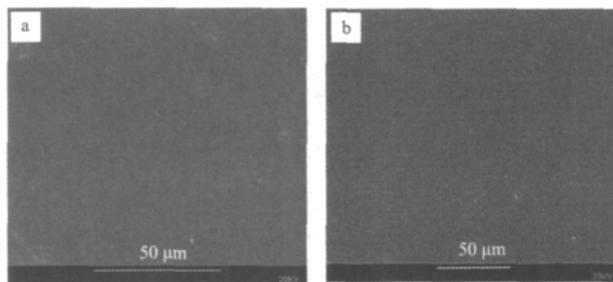


图6 镀有钛酸铝薄膜的碳化硅基片经硝酸钠熔体侵蚀后的表面 SEM 照片
Fig.6 SEM images of SiC substrate with Al_2TiO_5 film after fused NaNO_3 corrosion

4 结 论

以钛酸四丁酯和硝酸铝为前驱体,以乙醇为溶剂,利用硝酸铝中所含的结晶水产生水解反应制备适于镀膜的钛酸铝溶胶,采用浸渍-提拉法,经 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理在碳化硅基片上制备出均匀、致密的钛酸铝薄膜,钛酸铝的晶粒大小在 100 nm 左右,钛酸铝薄膜能够有效地保护碳化硅基片不受硝酸钠熔体的侵蚀。

参 考 文 献

- [1] Stanciu L, Groza J R, Stoica L, et al. Influence of Powder Precursors on Reaction Sintering of Al_2TiO_5 [J]. *Scripta Materialia* 2004 **50**(9): 1259-1262.
- [2] 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**(3): 223-228.
- [3] Tawei S B, Nancy R B, Jesse J B. Sol-gel β -Aluminum Titanate Thin Film Coating [P]. US Patents. US005407479A. 1995-04-18.
- [4] Nanhizadeh 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**(1-3): 20-25.
- [5] Chen C H, Awaji H. Temperature Dependence of Mechanical Properties of Aluminum Titanate Ceramics [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007 **27**(1): 13-18.
- [6] Skala R D, Li D, Low I M. Diffraction, Structure and Phase Stability Studies on Aluminium Titanate [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009 **29**(1): 67-75.
- [7] 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**(1-3): 3587-3591.
- [8] Innocenzi P, Martucci A, Armelao L. Sol-gel Synthesis of β - Al_2TiO_5 Thin Films at Low Temperature [J]. *Chem. Mater.* 2000 **12**(2): 517-524.
- [9] 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.
- [10] 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**(1-2): 109-115.
- [11] Huang Y X, Senos A M R. Effect of the Powder Precursor Characteristics in the Reaction Sintering of Aluminum Titanate [J]. *Mater. Res. Bull.* 2002 **37**(1): 99-111.
- [12] Vasudevan I A K, Mani T V, Damodaran I A D, et al. Dependence of Aluminium Titanate Formation on Precursor Characteristics [J]. *J. Mater. Sci. Lett.* 1995 **14**(18): 1317-1320.
- [13] Ibrahim D M, Khalil T, Mostafa A A. Densification of Alumina Produced by Urea Formaldehyde Sol-gel Polymeric Route [J]. *Ceram. Int.* 1999 **25**(5): 273-280.
- [14] Jiang W H, Wei H Y, Feng G, et al. Effect of Oxygen Donor Alcohols on Low Temperature Nonhydrolytic Sol-gel Synthesis of Aluminum Titanate [J]. *J. Chin. Ceram. Soc.* 2008 **36**(1): 11-16.