

涂层用 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 复合浆料的制备

张法碧¹, 朱景川²

(1. 桂林电子科技大学, 桂林 541004; 2. 哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150001)

[摘要] 为了在金属表面制备良好的陶瓷涂层,以异丙醇铝、硝酸、蒸馏水为原料制作了铝溶胶,在铝溶胶中加入氧化锆,制成涂层用复合浆料。采用 DTA, XRD 和沉降实验等方法对复合浆料进行了分析,结果表明:溶胶制备时应控制 pH 为 2;异丙醇铝和蒸馏水的摩尔比为 1:80;复合浆料中氧化锆的合适配比为 85%~90%(体积分数);复合浆料的烧结温度为 830℃。

[关键词] 溶胶-凝胶;异丙醇铝;复合浆料;氧化锆

[中图分类号] TG174.453

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)01-0097-04

Preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Composite Slurry for Coating

ZHANG Fa-bi¹, ZHU Jing-chuan²

(1. Information & Communication College, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;

(2. School of Material Science & Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

[Abstract] We got aluminum sol by using aluminum isopropoxide, nitric acid and distilled water. After that, zirconia powder was added into the aluminum sol to get the composite slurry. By using such methods as DTA, XRD and sedimentation, the performance of the composite slurry was analyzed. Results show that the pH value for the slurry should be controlled around 2, and the appropriate molar ratio of aluminum isopropoxide to distilled water is 1:80. Furthermore, the suggested content of zirconia powder in the slurry is 85% to 90% by volume, and the proper temperature for the composite slurry to be sintered is about 830℃.

[Key words] Sol-gel; Aluminum isopropoxide; Composite slurry; Zirconia

为了改善金属的表面性能,需要在金属表面涂覆涂层。目前关于涂层的制备方法很多,如物理气相沉积、化学气相沉积、热喷涂以及溶胶-凝胶法等。其中,溶胶-凝胶法制备涂层对设备要求低、晶相转化温度低、制品纯度高并且有可能制备较厚涂层,近年来被用于金属表面耐高温、耐腐蚀涂层的制备^[1-2]。复合溶胶-凝胶法是对传统溶胶-凝胶法的改进,其制备涂层的过程是将细陶瓷粉末分散在溶胶-凝胶溶液中形成复合浆料,并采用喷涂、浸涂或旋涂法在基体表面制备预涂层,然后烧结得到涂层。由于在溶胶中引入了陶瓷粉末,从而大大减少了溶剂的体积分数,使凝胶膜在干燥和烧结过程中开裂的倾向大大降低。复合溶胶-凝胶法制备的相起着以下几个作用:作为涂层的主要组成部分、粘结粉末颗粒、粘结整个涂层和基体等。该涂层制备方法融和了传统溶胶-凝胶法制备涂层和粉浆积层制备厚涂层的优点^[3-4]。

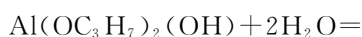
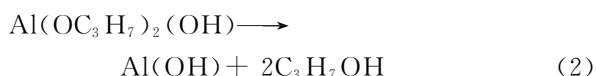
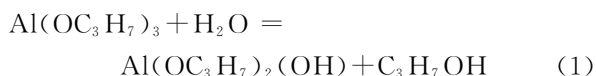
溶胶-凝胶复合涂层制备工艺的研究目前在国际

上尚处于起步阶段。本文主要研究了复合溶胶-凝胶所用浆料的制备方法,通过研究确定了溶胶的配方,确定了适合涂层的粉体和浆料的配比,并根据差热分析得出了合适的烧结温度。

1 试 验

1.1 Al_2O_3 溶胶的制备

将异丙醇铝溶于 85℃ 的蒸馏水中,高速搅拌并加入 HNO_3 ,异丙醇铝将发生水解反应,反应生成物聚集成几纳米左右的离子,胶体离子的聚合度低时,形成溶胶^[5-7]:





制备溶胶时,重要的是水要过量,并且反应温度要高于 80°C ,同时控制溶液的 pH 值为 2。经过实验发现:

1) 异丙醇铝和蒸馏水的物质的量比为 1:40 时,存放时间为 3 d;2) 异丙醇铝和蒸馏水的物质的量比为 1:60 时,存放时间为 7 d;3) 异丙醇铝和蒸馏水的物质的量比 1:80 时,所制得的溶胶透明,有丁达尔现象,稳定性好,具有良好的流动性,稳定存在时间长达 90 d,适合作为浆料的前驱材料。

继续提高异丙醇铝和蒸馏水的物质的量比,也能够制得溶胶,但是所制得的溶胶不稳定,容易发生凝胶,对制备复合浆料是不利的。因此选用的异丙醇铝和蒸馏水配比为 1:80。

1.2 复合浆料的制备工艺

在溶胶中加入一定含量的氧化锆(ZrO_2)粉体,控制浆料的 pH 值,长时间充分搅拌并除泡以后,得到了制备涂层的材料-复合浆料。对于涂层来说,复合浆料是直接影响涂层性能的重要因素。

涂层的包覆模型认为,浆料中大颗粒的氧化锆被小颗粒的氧化铝溶胶所包覆,当基体涂覆预涂层以后,氧化铝一方面包覆了氧化锆,一方面连接着不锈钢基体。氧化锆颗粒的粒度为 $0.6\ \mu\text{m}$ 左右,设溶胶凝胶法制得的氧化铝粒度为 $7\ \text{nm}$ 左右,铝颗粒全部包覆氧化锆大颗粒,并且只包覆 1 层,则氧化铝体积分数 f 可表示为^[8]:

$$f = \frac{\frac{4}{3}\pi(r_1 + d_2)^3 - \frac{4}{3}\pi r_1^3}{\frac{4}{3}\pi(r_1 + d_2)^3} \quad (4)$$

式中: r_1 为氧化锆颗粒半径, d_2 为氧化铝颗粒直径。根据(4)式得出氧化铝的体积分数为 6.69%,这是氧化铝的最低固含量。考虑到浆料的流动性、可涂覆性以及氧化铝填充涂层的空隙、连接基体作用等因素,认为氧化铝的体积分数不能少于 10%。试验中发现氧化铝体积分数大于 15% 时,涂层的开裂倾向比较大。因此,复合浆料中氧化锆的合适配比为 85%~90%(体积分数)。

2 结果与讨论

2.1 Al_2O_3 凝胶的 DTA 及 XRD 分析

作为先驱体的溶胶的制备是一个重要的环节,溶胶的性能直接影响到复合溶胶-凝胶法制备的涂层性能。溶胶加热、干燥,进一步发生脱水缩聚反应,脱水聚合到一定程度,溶胶就变成了凝胶。干凝胶与

湿凝胶在本质上没有不同,它们的结构都是缩聚反应形成的复杂的三维网络结构,只是干凝胶的聚合程度更高。图 1 为 Al_2O_3 凝胶粉末的 DTA 分析结果。可以看出,凝胶粉末在整个加热过程中存在明显的放热峰和吸热峰,有明显的相变发生。由于缩聚的发生导致三水软铝石和一水软铝石的形成,图 1 中在 72°C 出现吸热峰;在 396°C 左右出现的吸热峰是由于缩聚反应的进一步发生和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形成;在 $1182\sim1229^\circ\text{C}$ 之间发生 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相变,相变最高温度为 1209°C 。

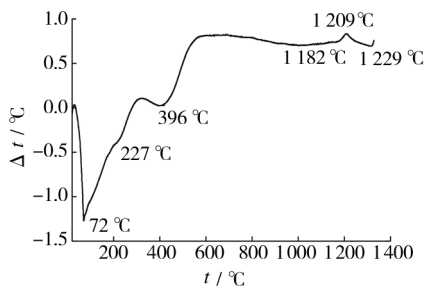


图 1 Al_2O_3 凝胶的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curve of Al_2O_3 gel

为分析不同温度下的相变行为,根据图 1 中 Al_2O_3 凝胶的 DTA 的结果,对分别经过 400°C 、 700°C 和 1240°C 烧结后的凝胶粉末做了 X 射线衍射分析,结果见图 2~图 4。从图 2~4 中可以看出:1) 当烧结温度为 400°C 时,已经形成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,但结晶性差,有大量无定形结构;2) 当烧结温度为 700°C 时,结晶度、晶格完整性均有一定程度提高;3) 经过 1240°C 烧

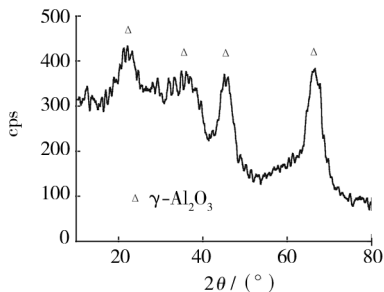


图 2 凝胶粉末 400°C 烧结后的 X 射线衍射

Fig. 2 XRD pattern of gel powder at 400°C

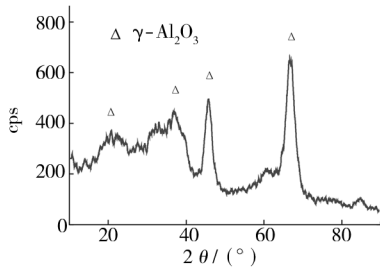


图 3 凝胶粉末 700°C 烧结后的 X 射线衍射

Fig. 3 XRD pattern of gel powder at 700°C

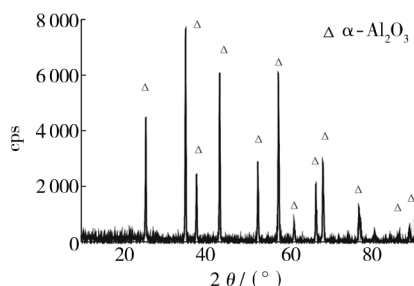


图 4 凝胶粉末 1240 °C 烧结后的 X 射线衍射

Fig. 4 XRD pattern of gel powder at 1240 °C

结后,已经形成完整的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单一相。

2.2 复合浆料的性能测试分析

2.2.1 复合浆料沉降曲线

图 5 给出了 pH 值分别为 2 和 4 时,含 90% 氧化锆的复合浆料沉降率随时间的变化曲线。总体上来看,在开始阶段,复合浆料沉降速度比较快,到一定时间以后,复合浆料的沉降率接近一个定值。pH 值对于复合浆料的影响很大,pH=2 的复合浆料比 pH=4 的复合浆料沉降速度要小,具有较好的悬浮性。pH 值的大小对复合浆料悬浮性的影响可以用双电层^[9-10]理论来解释。

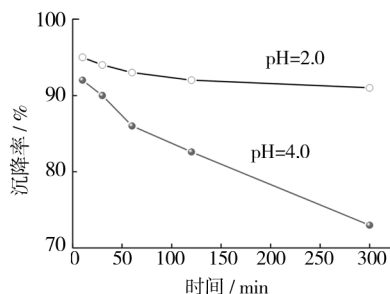


图 5 含 90% ZrO_2 粉体浆料的沉降曲线

Fig. 5 Sedimentation curve of 90% ZrO_2 slurry

溶液中电荷相反的离子由于静电引力被粒子表面牢牢吸附形成一个吸附层,在吸附层外面由于引力较弱,被吸附的异号离子就减少,而形成一个离子浓度逐渐减少的扩散层。超过静电引力的界限之外的地方,离子自由移动,不受粒子表面静电引力的影响。

ZrO_2 在水性介质中的 Zeta 电位等于 0 的点是 pH=7,一般来说,离这个等电点越远,其 Zeta 电位的绝对值越大。当 Zeta 电位最大时,颗粒表面的双电层表现为最大斥力,从而使颗粒分散;当 Zeta 电位等于零时,颗粒间的吸引力大于双电层之间的排斥力,颗粒发生团聚而沉降。复合浆料 pH=2 时比 pH=4 时离 ZrO_2 的等电点远,其 Zeta 电位要大,因此其悬浮率要高。

为分析不同氧化锆体积分数对复合浆料的影响,作粉体体积分数分别为 90.0%,87.5%和 65.0%的复

合浆料在 pH=2 时的沉降曲线,见图 6。可以看出,复合浆料的粉体含量越高,其沉降速度越小,悬浮性越好。这是由于复合浆料的悬浮性主要与其中液体和固相粒子之间、固相粒子与固相粒子间的相互作用相关^[9]。复合浆料经过充分搅拌后:1)粉粒周围吸附了一层与固相粒子结合较强的液膜;2)复合浆料中溶胶大分子的一端吸附在粉粒上,另一端伸入液体中,1 个大分子可以与 1 个或多个粒子发生作用;3)复合浆料中的粒子在布朗力和重力作用下运动时,粒子相互碰撞而结合在一起。这些因素共同作用的结果是在复合浆料中形成了一种立体网络结构。另外,胶团间的斥力也阻碍粒子下沉,具有一定的稳定性,可以延缓固相粒子的下沉。网点结合力越大,则稳定性越高,复合浆料悬浮性越好。

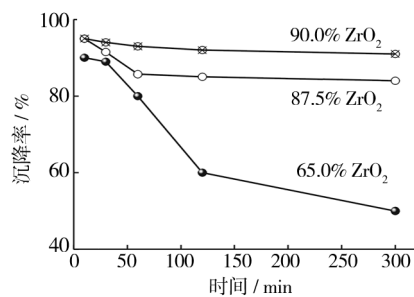


图 6 不同粉体含量的沉降曲线

Fig. 6 Sedimentation curve with different content of ZrO_2 slurry

当复合浆料粉液比增大时,固相粒子的体积分数增大,粒子间距减小,相互作用增强。所形成的网络结构致密,网络结点结合力增大,故粒子下沉趋势减小,悬浮性增加。

复合浆料的悬浮性还与搅拌的时间和强度相关。对同一粉液比的复合浆料,搅拌时间短时,粒子分散尚不均匀,粒子与液体未充分润湿,复合浆料中还存在固相粒子的小聚集体以及尚未形成牢固吸附液膜的孤立粒子,下降的速度很快,在下沉过程中,破坏了复合浆料体系的平衡,而且在下降过程中不断与其它粒子结合而“长大”,导致下降更快,最终表现为复合浆料的悬浮性差。随着搅拌时间的延长,粒子与液体接触,润湿时间长,可以形成均匀的网络结构,下沉趋势小,故而悬浮性好。然而,如果复合浆料粒子已均匀分散,并且已形成网络结构,随着搅拌时间的延长,浆料的悬浮性改变不明显。

2.2.2 复合浆料的差热分析

图 7 为氧化铝体积分数分别为 15%,50%的复合浆料室温干燥后的差热曲线。考虑到涂层烧结后,封孔致密化过程中,有大量的氧化铝加入,除 15%的复合浆料外,还测试了氧化铝体积分数为 50%的氧化铝浆料。与纯的溶胶-凝胶相同的是,均存在水分挥发和

一水软铝石、三水软铝石形成的峰、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的转变峰;不同的是,图 7 中还出现了氧化锆的转变峰。从图 7 中可以看出:1)氧化铝体积分数为 15% 的复合浆料水分挥发和一水与三水软铝石的形成峰值为 100 $^{\circ}\text{C}$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形成峰为 340 $^{\circ}\text{C}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的转变峰为 1 178 $^{\circ}\text{C}$;2)氧化铝体积分数为 50% 的复合浆料水分挥发和一水与三水软铝石的形成峰值为 130 $^{\circ}\text{C}$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形成峰为 401 $^{\circ}\text{C}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的转变峰为 1 268 $^{\circ}\text{C}$ 。

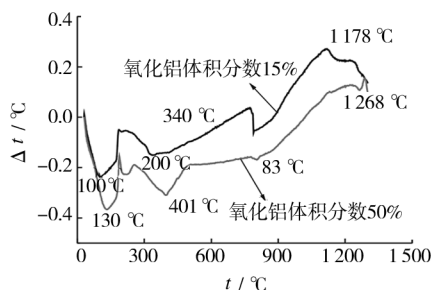


图 7 复合浆料差热曲线

Fig. 7 Differential thermal analysis of composite slurry

总体上看,随着氧化锆含量的增加,氧化铝转变的峰发生了偏移,氧化锆的含量越高,氧化铝的转变温度越低。氧化铝的含量对氧化锆的相变没有明显影响,在 830 $^{\circ}\text{C}$ 出现了氧化锆 m-t 相变吸热峰。

3 结 论

1) 溶胶的制备工艺为:在 85 $^{\circ}\text{C}$ 高速搅拌的蒸馏水中加入异丙醇铝,以硝酸作为解胶剂,控制溶液的 pH 为 2,异丙醇铝和蒸馏水的物质的量比为 1:80。

2) 复合浆料悬浮率与复合浆料的 pH 值、粉体的含量有关系,所配制的复合浆料 pH 控制在 2 左右是比

较合适的。复合浆料中氧化锆的合适配比为 85%~90% (体积分数)。

3) 根据复合浆料的差热曲线,选择 830 $^{\circ}\text{C}$ 作为复合浆料的烧结温度。氧化锆含量对 γ -氧化铝的转变温度有影响,氧化锆的含量越高, γ -氧化铝的转变温度越低。

[参 考 文 献]

- [1] 时海芳. 铝合金陶瓷涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2007, 36(6): 73-75.
- [2] 卢锦堂, 袁美蓉, 孔纲. 金属表面防腐蚀硅溶胶涂层的研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(1): 11-15.
- [3] Olding T, Sayer M, Barrow D. Ceramic sol-gel composite coatings for electrical insulation [J]. Thin Solid Films, 2001, 398/399: 581-586.
- [4] Barrow D A, Petroff T E, Tandon R, et al. Characterization of thick lead zirconate titanate films fabricated using a new sol gel based process [J]. J. Appl. Phys, 1997, 81: 876-877.
- [5] 汪瑾, 许煜汾. 超细粉体在液相中分散稳定性的研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2002, 25(1): 123-126.
- [6] 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.
- [7] 丁率捷, 姜建华, 朱源泰. 溶胶-凝胶法制备不锈钢表面 SiO_2 - TiO_2 - Al_2O_3 - ZrO_2 涂层[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(3): 32-35.
- [8] 王全胜, 王江波. 梯度热障涂层热震性能研究[J]. 材料工程, 1999, (11): 19-21.
- [9] 赵亮富, 赵玉龙. 超声波测浓技术在重力沉降研究中的应用[J]. 煤化工, 1997, (4): 50-54.
- [10] 袁正希. Y_2O_3 液相掺杂 ZrO_2 粉体的制备及其特性[J]. 硅酸盐学报, 2001, 29(5): 488-492.

(上接第 90 页)

从表 2 可以看出,经不同表面处理方法处理的建筑铝型材耐磨性有很大差别。阳极氧化膜试样的平均耐磨性主要取决于膜层的厚度,膜层越大,平均耐磨性的数值也越大。阳极氧化+电泳复合膜试样的平均耐磨性比阳极氧化膜试样更小,这是因为电泳漆膜对耐磨性的贡献不大,前者的平均耐磨性主要取决于电泳漆膜下面的阳极氧化膜的厚度,而该层阳极氧化层的厚度与后者相当。粉末喷涂试样的平均耐磨性也主要与样品厚度有关,喷涂层越厚,样品的平均耐磨性越大。本试验所测的 4 种试样中,涂覆氟碳漆的建筑铝型材的耐磨性最好。

3 结 论

喷磨试验法重现性好,操作性强,试验时间短,结果可比性强,可测定经阳极氧化、电泳涂漆、粉末喷涂、氟碳涂漆等多种表面处理方法处理的建筑铝型材的耐磨性,有望在生产实践和性能检测中取代落砂法检测和评价建筑铝型材的耐磨性。

[参 考 文 献]

- [1] 朱祖芳. 铝合金阳极氧化与表面处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.