

# Ca<sub>0.6</sub>Mg<sub>0.4</sub>Zr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>耐碱腐蚀涂层制备及其性能

周健儿<sup>1</sup>, 许爱民<sup>1,2</sup>, 张小珍<sup>1</sup>, 王艳香<sup>1</sup>, 汪永清<sup>1</sup>

(1. 景德镇陶瓷学院国家日用及建筑陶瓷工程技术研究中心, 江西 景德镇 333001; 2. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510641)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶法和浸渍涂覆技术在堇青石基体上成功制备了 Ca<sub>0.6</sub>Mg<sub>0.4</sub>Zr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 涂层. 采用 XRD, SEM 等分析测试手段对涂层的物相组成、表面和断面形貌进行了分析. 结果表明, 制备的涂层为单相的 Ca<sub>0.6</sub>Mg<sub>0.4</sub>Zr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>, 涂层致密无裂纹, 主要由粒径 2~3 μm 的颗粒组成, 涂层与基体间结合良好, 涂层具有较好的高温耐碱腐蚀能力, 涂覆该涂层可显著提高堇青石基体的高温耐碱腐蚀能力, 3 次涂覆试样在 1000 °C 下经 96 h 碱蒸汽腐蚀后, 涂层结构完好, 试样的质量损失和强度下降率分别为 0.9% 和 10.2%, 远低于未涂覆涂层试样的质量损失 8.2% 和强度下降率 87.2%.

**关键词:** 溶胶-凝胶法; Ca<sub>0.6</sub>Mg<sub>0.4</sub>Zr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>; 涂层; 显微结构; 耐碱腐蚀

**中图分类号:** TB174; TB37 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2006)06-0987-04

## 1 前言

Ca<sub>0.6</sub>Mg<sub>0.4</sub>Zr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (C<sub>0.6</sub>M<sub>0.4</sub>ZP) 是一种新发现的低膨胀陶瓷材料, 属 NZP 陶瓷. 1968 年 Hagman 等<sup>[1]</sup>首次确认和研究了锆磷酸钠 NaZr<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 的结构(简称为 NZP 结构). NZP 结构是由 PO<sub>4</sub> 四面体和 ZrO<sub>6</sub> 八面体共点结合形成的弛豫而稳定的三维骨架, 属于六角晶系, 各位置的阳离子可被多种离子取代, 从而衍生出一系列具有该结构的化合物, 称为 NZP 族材料. 1979 年 Boilot 等<sup>[2]</sup>发现了 Na<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>Zr<sub>2</sub>P<sub>3-x</sub>O<sub>12</sub> 中 NZP 结构的热膨胀率随着掺杂的 Si 摩尔分数 *x* 变化, 可以从负值变化到很大的正值. 随后, 人们研究了 NZP 族材料低膨胀特性, 并根据其低膨胀率和晶格热膨胀各向异性的机制和结构模型<sup>[3,4]</sup>, 利用该结构的离子取代特性, 设计和制备了多种近零膨胀率的陶瓷材料, 如 C<sub>0.6</sub>M<sub>0.4</sub>ZP, Ca<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Zr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 等<sup>[5,6]</sup>. Ca<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Zr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 和 Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Zr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 等 NZP 族材料由于其热膨胀率连续可调, 因此在制备新型抗热震陶瓷涂层方面有着广阔的应用前景<sup>[7]</sup>.

国内外对 SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 C-C 复合材料等陶瓷材料的高温抗氧化和耐腐蚀性能进行了大量的研究<sup>[8,9]</sup>. Agrawal 等<sup>[10]</sup>研究发现, 通过在 C-C 复合材料表面制备 SrZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>, Ca<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Zr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>, Ba<sub>1.175</sub>Zr<sub>4</sub>P<sub>5.56</sub>Si<sub>0.35</sub>O<sub>24</sub> 等 NZP 陶瓷涂层, 可显著提高其高温抗氧化性能和耐碱腐蚀性能. 低膨胀堇青石材料已在工业生产中得到广泛应用, 但其在高温下易受到碱性物质的腐蚀<sup>[11]</sup>, 因此, 有必要在堇青石材料表面涂覆性能匹配的保护性涂层, 以改善堇青石材料的高温使用性能和延长其使用寿命. 但目前还未见相关研究报道. C<sub>0.6</sub>M<sub>0.4</sub>ZP 表现出近零热膨

胀率、低热膨胀各向异性、高温热稳定性好和优异的抗热震性能等<sup>[6]</sup>, 因此, 本工作采用溶胶-凝胶法在低膨胀的堇青石基体上制备 C<sub>0.6</sub>M<sub>0.4</sub>ZP 涂层, 探讨了该涂层提高堇青石材料高温耐碱腐蚀的能力.

## 2 实验

### 2.1 基体制备和预处理

将细的堇青石粉料在 100 MPa 下压制成尺寸 4 mm × 5 mm × 40 mm 的试样, 然后在 1400 °C 下烧制. 为尽量避免涂层出现裂纹等缺陷和提高涂层与基体的结合性能, 涂覆前必须先将基体进行预处理, 先于丙酮中采用超声波将试样清洗 15 min, 再用去离子水清洗, 最后于 110 °C 下干燥 2 h.

### 2.2 Ca<sub>0.6</sub>Mg<sub>0.4</sub>Zr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 溶胶和涂层试样制备

以 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 等无机盐和 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>P(O)(CP) 作为先驱体, 以去离子水为溶剂制备 Ca<sub>0.6</sub>Mg<sub>0.4</sub>Zr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 溶胶. 室温下将等化学计量比的各种先驱体化合物混合于适量的去离子水中, 在不断搅拌的过程中逐滴加入稀释氨水, 调节 pH 至 3.0 左右, 形成清澈透明的 C<sub>0.6</sub>M<sub>0.4</sub>ZP 溶胶. 可通过控制加入的去离子水的量来得到固含量为 10%~35% 的 C<sub>0.6</sub>M<sub>0.4</sub>ZP 溶胶.

将预处理过的堇青石基体浸入 C<sub>0.6</sub>M<sub>0.4</sub>ZP 溶胶中 5 min, 然后, 以 6 cm/min 的速度提起. 先在合适条件下干燥, 再于 1330 °C 下烧制并保温 3 h 后, 自然冷却, 得到涂层试样. 待涂层干燥后, 加热到 500 °C 并保温 2 h, 自然冷却后重复涂覆, 再采用相同制度烧成多层涂覆的试样.

收稿日期: 2006-02-20, 修回日期: 2006-04-19

基金项目: 国家“973”预研基金资助项目(编号: 2004CCA07500); 江西省火炬计划资助项目(编号: 20031C0200600)

作者简介: 周健儿(1952-), 男, 江苏省吴县人, 博士, 教授, 无机非金属材料专业, E-mail: lp0518@126.com.

2.3 测试表征

用德国耐驰(Netzsch)公司产 STA449C 型 TG-DSC 联合热分析仪测定  $C_{0.6}M_{0.4}ZP$  干凝胶在热处理过程中的差热曲线和失重曲线; 用德国布鲁克(Bruke)公司产 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)鉴定涂层材料物相组成; 用日本 JEOM 的 JSM-6700F 型场致扫描电子显微镜(FE-SEM)对涂层试样的表面形貌和断面结构进行观察和分析; 碱腐蚀测试则将涂覆和未涂覆涂层的堇青石试样置于  $NaNO_3$  气氛中, 于  $1000^\circ C$  下保温 96 h 后, 检测试样的质量损失、弯曲强度的变化, 通过 SEM 观察受腐蚀后的表面形貌. 耐碱腐蚀测试装置如图 1 所示.

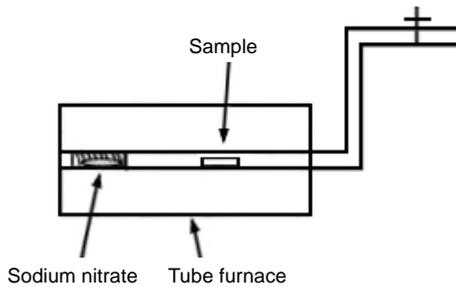


图 1 耐碱腐蚀装置示意图  
Fig.1 Schematic diagram of alkali corrosion resistance test apparatus

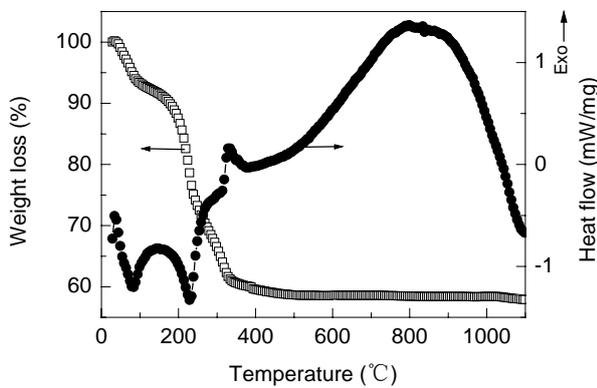


图 2 干凝胶的 TG-DSC 曲线  
Fig.2 TG-DSC curves of dry gel

3 结果与讨论

3.1  $Ca_{0.6}Mg_{0.4}Zr_4(PO_4)_6$  凝胶的 TG-DSC 和 XRD 分析

$Ca_{0.6}Mg_{0.4}Zr_4(PO_4)_6$  ( $C_{0.6}M_{0.4}ZP$ )干凝胶的 TG-DSC 曲线如图 2 所示. 从 DSC 曲线可见, 在  $90^\circ C$  和  $230^\circ C$  左右分别出现 2 个明显的吸热峰, 相应地在 TG 曲线上对应 2 个明显的失重过程, 至  $380^\circ C$  时失重已达近 40%, 之后曲线平缓, 这说明在  $380^\circ C$  之后前驱物分解完毕. 凝胶在热处理过程中从  $600^\circ C$  左右开始出现 1 个缓慢的放热过程, 这是由无定形  $C_{0.6}M_{0.4}ZP$  向结晶  $C_{0.6}M_{0.4}ZP$  转变而引起的.

图 3 为  $C_{0.6}M_{0.4}ZP$  凝胶在  $1000^\circ C$  下保温 3 h 热处理后的 XRD 图, 可见获得了单相的  $C_{0.6}M_{0.4}ZP$  材料.

3.2  $Ca_{0.6}Mg_{0.4}Zr_4(PO_4)_6$  涂层的显微结构

研究表明, 在一定的烧制条件下,  $C_{0.6}M_{0.4}ZP$  涂层的显微结构主要受溶胶的固含量、pH 值和粘度、涂覆次数等工艺因素的影响.

图 4 为经 2 次涂覆后在堇青石基体表面制备的  $C_{0.6}M_{0.4}ZP$  涂层的表面形貌, 可见得到的涂层连续完整、致密, 主要由  $\phi 2\sim 3\ \mu m$  的颗粒组成.

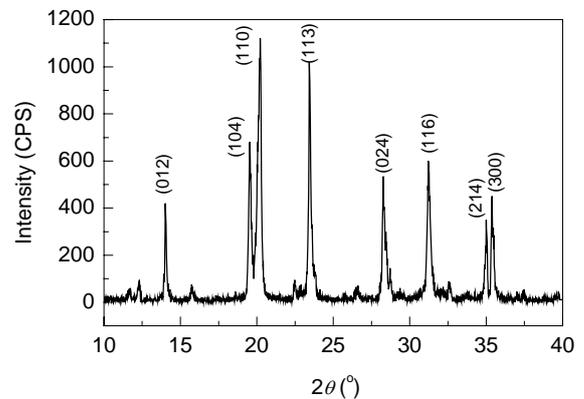


图 3  $C_{0.6}M_{0.4}ZP$  干凝胶在  $1000^\circ C$  处理后的 XRD 图  
Fig.3 XRD pattern of  $C_{0.6}M_{0.4}ZP$  dry gel processed at  $1000^\circ C$

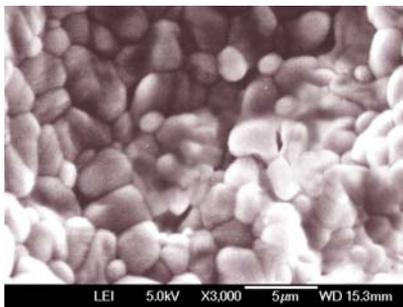


图 4 堇青石基体表面  $C_{0.6}M_{0.4}ZP$  涂层的 SEM 照片  
Fig.4 SEM image of  $C_{0.6}M_{0.4}ZP$  coating on dense cordierite

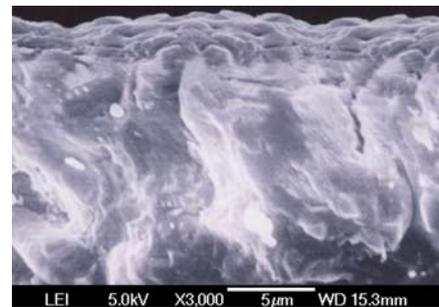


图 5 经 2 次涂覆后试样断面的 SEM 照片  
Fig.5 SEM image of cross-section of the sample coated for two times

图 5 为 2 次涂覆试样的断面形貌, 可见涂层厚度为  $3\ \mu\text{m}$  左右, 涂层与基体间结合良好, 有利于提高涂层的抗热震能力. 制备该涂层合适的溶胶固含量为 25%~30%, 经 1~3 次涂覆后, 可得厚度  $2\sim 4\ \mu\text{m}$  的涂层.

### 3.3 $\text{Ca}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ 涂层的高温耐碱腐蚀性能

#### 3.3.1 未涂覆涂层基体受碱腐蚀情况

图 6(a)为未涂覆涂层堇青石试样碱腐蚀前的表面

SEM 图, 可见受腐蚀前基体组成颗粒堆积致密, 气孔少; 而图 6(b)为经高温碱腐蚀 96 h 后, 除去表面腐蚀产物层后的基体表面 SEM 图, 可见未涂覆基体受到了严重腐蚀, 原本致密的基体受腐蚀后形成了大量的网状气孔. 实验结果还表明, 经高温碱蒸汽腐蚀后, 未涂覆试样的质量损失达 8.2%, 且弯曲强度降低了 87.2%, 从受腐蚀前的  $77.6\ \text{MPa}$  下降至受腐蚀后的  $9.9\ \text{MPa}$ .

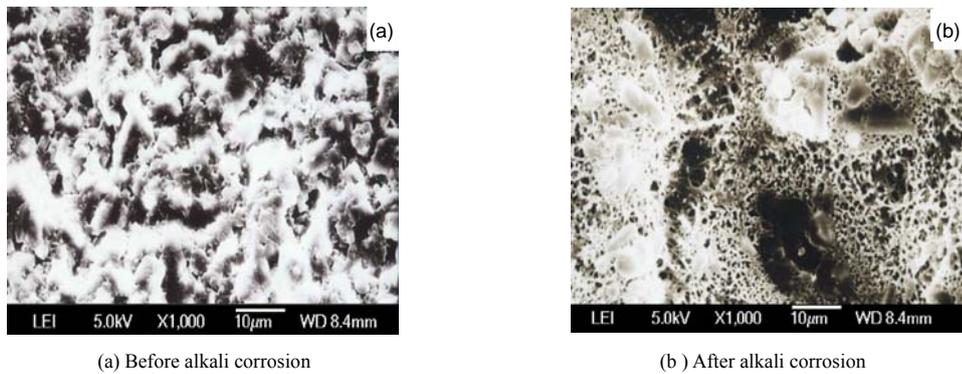


图 6 未涂覆堇青石试样受腐蚀前后的表面 SEM 照片

Fig.6 SEM images of uncoated samples before and after alkali corrosion

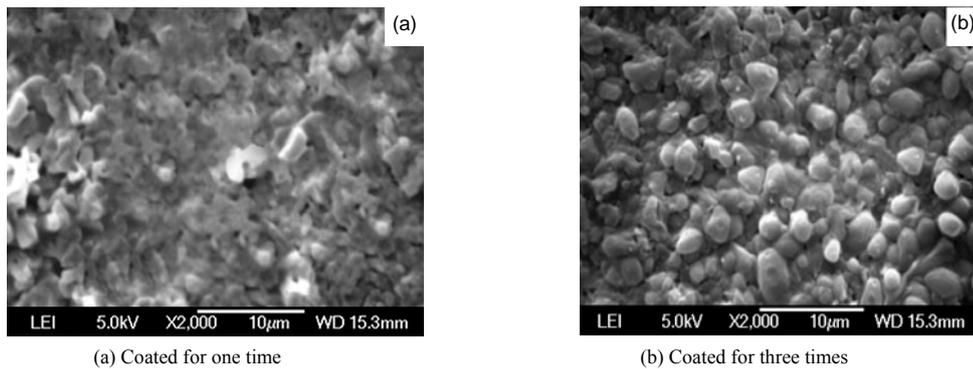
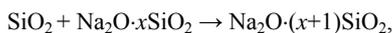
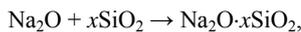


图 7 经 1 次和 3 次涂覆试样受腐蚀后的 SEM 照片

Fig.7 SEM images of the samples coated by  $\text{C}_{0.6}\text{M}_{0.4}\text{ZP}$  for one time and three times after alkali corrosion

堇青石在碱蒸汽中受腐蚀的反应过程为: (1)  $\text{NaNO}_3$  分解, 与  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  发生反应, 生成碱硅酸盐和碱铝硅酸盐玻璃相等; (2) 在较高温度下玻璃相中形成了碱性气体通道, 使基体内部进一步受到腐蚀. 上述过程反应方程式如下<sup>[12]</sup>:



因为晶界缺陷多, 结构松散, 有利于  $\text{NaNO}_3$  碱蒸汽的扩散和渗透, 因此, 腐蚀首先从晶界或表面开始发生. 为了消除或减少腐蚀反应的发生, 需提高碱硅酸盐结构的致密度或增加抗碱能力强的组分如  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zr}$  等

的量, 也可以通过涂覆耐碱腐蚀的涂层阻止碱蒸汽对基体的侵入, 达到耐碱侵蚀的目的.

#### 3.3.2 涂覆涂层试样的受碱腐蚀情况

图 7 为不同涂覆次数试样经 96 h 腐蚀后的表面形貌. 由图 7(a)可见, 1 次涂覆试样受腐蚀后, 表面形成了连续的类型玻璃相形态的物质, 完整的晶粒很少, 但这层致密腐蚀产物层仍可在一定程度上阻止碱蒸汽对基体的腐蚀, 提高了基体的耐碱腐蚀能力; 而 3 次涂覆的试样受腐蚀后的表面形貌截然不同, 如图 7(b)所示, 涂层结构仍完好, 只是在晶界处存在一定量的腐蚀产物玻璃相, 且涂层颗粒堆积紧密. 可见, 涂覆次数的增加能极大地提高涂层的耐碱腐蚀性能, 其原因就是涂覆次数的增加能弥补上次涂覆所存在的缺陷, 使涂层颗粒堆

积更为致密和完整,堵塞了碱蒸汽和基体组成元素通过涂层进行相互扩散的通道,抑制了腐蚀反应的发生,从而更好地保护了基体;另外,涂覆次数增加,涂层厚度也明显增加,使碱蒸汽和基体组分元素经过涂层的相互扩散要走更长的路径,也抑制了腐蚀反应的发生,有利于增强涂层的耐碱腐蚀性能。

实验结果表明,1~3次涂覆涂层试样在1000℃下经96h碱腐蚀后的失重率分别仅为4.5%,2.1%,0.9%,尤其是3次涂覆试样的质量损失远低于未涂覆试样;涂覆试样弯曲强度从受腐蚀前的78.4MPa下降至受腐蚀后的70.4MPa,仅下降了10.2%,远小于未涂覆试样的弯曲强度下降率87.2%,可见涂覆涂层试样的高温耐碱腐蚀性能得到大大提高,这也表明 $C_{0.6}M_{0.4}ZP$ 涂层具有较好的高温耐碱腐蚀能力。

## 4 结论

(1) 以无机盐为先驱体,采用溶胶-凝胶法和浸渍涂覆技术在堇青石基体上成功制备了致密、无裂纹的 $Ca_{0.6}Mg_{0.4}Zr_4(PO_4)_6$ 涂层,涂层主要由2~3 $\mu m$ 的球形颗粒组成,经1~3次涂覆后涂层厚度为2~4 $\mu m$ 左右,且涂层和基体间结合良好。

(2) 3次涂覆试样在1000℃下经96h碱蒸汽腐蚀后,涂层结构完好,试样质量损失和强度下降率分别为0.9%和10.2%,远低于未涂覆试样的8.2%和87.2%,表明 $C_{0.6}M_{0.4}ZP$ 涂层具有优异的高温耐碱腐蚀性能,多次涂覆 $C_{0.6}M_{0.4}ZP$ 涂层后,堇青石基体的耐碱腐蚀性能得到显著提高。

## 参考文献:

- [1] Hagman L, Keerkegaard P. The Crystal Structure of  $NaMe(PO_4)_3$ :  $Me^{IV}=Ge, Ti, Zr$  [J]. *Acta Chem. Scand.*, 1968, 22(6): 1822–1832.
- [2] Boilot J P, Salanie J P, Desplanches G, et al. Phase Transformation in  $Na_{1-x}Si_xZr_2P_{3-x}O_{12}$  Compounds [J]. *Mater. Res. Bull.*, 1979, 14(11): 1469–1477.
- [3] Oota T, Yamai I. Thermal Expansion Behavior of  $NaZr_2P_3O_{12}$ -type Compounds [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986, 69(1): 1–6.
- [4] Lenain G E, Mckinstry H A, Alamo J, et al. Structure Model for Thermal Expansion in  $MZr_2P_3O_{12}$  ( $M=Li, Na, K, Rb, Cs$ ) [J]. *J. Mater. Sci.*, 1987, 22: 451–456.
- [5] Limaye S Y, Agrawal D K, Roy R. Synthesis, Sintering and Thermal Expansion of  $Ca_{1-x}Sr_xZr_4P_6O_{12}$  — An Ultra-low Thermal Expansion Ceramic System [J]. *J. Mater. Sci.*, 1991, 26: 93–98.
- [6] Li T K, Hirschfeld D A, Vanaken S, et al. The Synthesis, Sintering, and Thermal Properties of  $Ca_{1-x}Mg_xZr_4(PO_4)_6$  (CMZP) Ceramics [J]. *J. Mater. Res.*, 1993, 8(11): 2954–2968.
- [7] Breval E, Mckinstry H A, Agrawal D K. New [NZP] Materials for Protection Coatings—Tailoring of Thermal Expansion [J]. *J. Mater. Sci.*, 2000, 35: 3359–3364.
- [8] Jacobson N S, Opila E J, Lee K N. Oxidation and Corrosion of Ceramics and Ceramic Matrix Composites [J]. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2001, (5): 301–309.
- [9] Jayaseelan D D, Ueno S, Ohji T, et al. Sol–Gel Synthesis and Coating of Nanocrystalline  $Lu_2Si_2O_7$  on  $Si_3N_4$  Substrate [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2004, 84: 192–195.
- [10] Agrawal D K, Harshd G. [NZP],  $NaZr_2P_3O_{12}$ -type Materials for Protection of Carbon–Carbon Composites [J]. *J. Mater. Res.*, 1996, 11(12): 3158–3163.
- [11] Takahashi J, Kawai Y, Shimada S. Hot Corrosion of Cordierite Ceramics by Na- and K-salts [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1998, (18): 1121–1129.
- [12] 杨世伟, 常铁军. 材料腐蚀与防护 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2003. 282–283.

## Study on $Ca_{0.6}Mg_{0.4}Zr_4(PO_4)_6$ Coating with Alkali Corrosion Resistance

ZHOU Jian-er<sup>1</sup>, XU Ai-min<sup>1,2</sup>, ZHANG Xiao-zhen<sup>1</sup>, WANG Yan-xiang<sup>1</sup>, WANG Yong-qing<sup>1</sup>

(1. National Eng. Res. Center for Domestic & Building Ceramics, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen, Jiangxi 333001, China;

2. College of Mater. Sci. & Eng., South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510641, China)

**Abstract:**  $Ca_{0.6}Mg_{0.4}Zr_4(PO_4)_6$  coating on dense cordierite was prepared through sol–gel and dip-coating techniques. The phase composition and microstructures of coating surface and interface between coating and matrix were characterized by XRD and SEM. The results show that homogeneous, dense and crack-free  $Ca_{0.6}Mg_{0.4}Zr_4(PO_4)_6$  coating was successfully deposited on cordierite. The coating is single-phase  $Ca_{0.6}Mg_{0.4}Zr_4(PO_4)_6$  and composed of 2~3 $\mu m$  spherical grains. SEM microstructural examination also revealed the excellent bonding between  $Ca_{0.6}Mg_{0.4}Zr_4(PO_4)_6$  coating and cordierite matrix. The assessment of coating alkali corrosion resistance was done through the measurements of weight loss and flexural strength degradation after 96 h alkali vapor corrosion at 1000℃, and the weight loss and flexural strength reduction are 0.9% and 10.2% respectively for the samples coated for three times, much less than those of uncoated cordierite, 8.2% and 87.2% respectively. The study shows that the  $Ca_{0.6}Mg_{0.4}Zr_4(PO_4)_6$  coating has good alkali corrosion resistance property and can greatly improve the high temperature alkali corrosion resistance of cordierite, and after 96 h alkali vapor attacking at 1000℃, the structure of the coating is almost not destroyed.

**Key words:** sol–gel technique;  $Ca_{0.6}Mg_{0.4}Zr_4(PO_4)_6$ ; coating; microstructure; alkali corrosion resistance