

pH 值对硅酸钇涂层结构影响的研究

黄剑锋¹, 邓 飞¹, 吴建鹏¹, 罗宏杰², 曹丽云³

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 咸阳 712081; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050;
3. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 咸阳 712081)

摘要: 采用一种新颖的水热电沉积方法直接在石墨表面制备了硅酸钇涂层, 利用 XRD、EDS 和 SEM 等测试手段对涂层进行测试分析, 重点研究了电沉积前驱溶液 pH 值对涂层显微结构的影响。结果表明: 当前驱液的 pH 值为 1.5~3.0 及水热温度为 150℃ 时, 即可制备出硅酸钇涂层。随前驱液 pH 值增加, 涂层开裂趋势减弱, 结晶趋势增强, 致密度有所提高。

关键词: 硅酸钇涂层; pH 值; 显微结构; 水热电沉积; 石墨

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2006)05-0077-04

石墨材料由于具有高热导率、耐腐蚀、耐磨损、低密度、低电阻温度系数以及低热膨胀系数等一系列优点, 尤其该材料的强度随温度升高逐渐增加的特性(可保持至 2600℃ 左右), 使其广泛应用于航空航天、核工业、冶金、机械等领域。例如它可作为高温结构材料用作火箭发动机的喉衬、导弹的鼻锥、航天飞机的锥帽、飞机刹车片、高炉砌体等^[1-3]。但是石墨材料的突出缺陷是在高于 450℃ 富氧条件下发生氧化而不能使用, 尤其在超过 750℃ 后氧化急剧增加, 且随着温度的升高而加剧, 这很大程度上限制了石墨材料的应用^[4-5]。表面制备涂层是解决石墨高温氧化问题的有效方法, 而涂层的性能取决于其种类以及制备工艺^[6-12]。硅酸钇由于具有低的氧气渗透率、低热膨胀系数以及良好的高温性能等特性而成为理想的抗氧化涂层材料之一。制备硅酸钇涂层的方法主要有等离子喷涂法^[11-13]、料浆法^[14]等。这些方法均需要在高温下(大于 1600℃)才能制备出比较理想的涂层。而较高的制备温度可能会对炭基体造成一定损伤, 因此低温制备工艺的开发一直是研究者致力的方向之一。

电沉积方法制备涂层操作简单, 原材料的利用率高, 而且可在复杂的表面和多孔的基体上获得均

匀一致的涂层; 水热条件下的特殊物理化学环境可以加快溶液中的传质速度, 制备温度低且制备的涂层不需要后期的晶化热处理, 一定程度上避免了在后期热处理过程中可能导致的卷曲、晶粒粗化等缺陷^[15-17]。本研究综合水热和电沉积技术的特点, 利用水热电沉积技术在 150℃ 的低温下, 首次直接在石墨材料表面制备硅酸钇涂层, 重点研究了电沉积前驱溶液 pH 值对涂层晶相和显微结构的影响。

1 实 验

1.1 涂层的制备

将选取的石墨材料切割成 10mm × 20mm, 用砂纸打磨后置于丙酮中超声波清洗 10min, 烘干后作为沉积基体。

用蒸馏水配制 0.025mol·L⁻¹ Y(NO₃)₃ 和 0.0125mol·L⁻¹ Na₂SiO₃ 的混合溶液, 填充于水热釜中(填充度为 60%), 并用稀 HNO₃ 和氨水调整溶液的 pH 值为 1.5~3.0, 调整电流, 使电流密度为 0.5A·cm⁻², 温度控制在 150℃, 以铂片为阳极、石墨基体为阴极, 在自生压力情况下进行水热电沉积; 电沉积 90min 后待温度降至室温, 取出试样烘干即得涂层试样。

1.2 测试

采用日本 Rigaku DMAX 型 X 射线衍射仪对涂层进行晶相结构分析; 用日本带能谱的 JSM-5800 型扫描电子显微镜观察涂层的表面形貌并进行能谱分析。

收稿日期: 2005-08-12; 修订日期: 2005-10-20

基金项目: 陕西省自然科学基金(2005E108), 陕西科技大学博士科研基金(BJ05-3); 陕西科技大学研究生创新基金(YC05-3)

作者简介: 黄剑锋(1970—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为无机非金属材料, (E-mail) huangj@sust.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 涂层的 XRD 和 EDS 分析

图 1 为不同前驱液 pH 值情况下制备涂层的 XRD 分析谱图。由图 1 可知,采用水热电沉积方法,在 pH = 1.5 - 3.0 的范围内均可在石墨表面制备出硅酸钇涂层(图中 26°附近为基体 C 的衍射峰)。涂层中出现了 Y₂SiO₅、Y₂Si₂O₇ 和 Y₄Si₃O₁₂ 三种晶相结构,其中 Y₂Si₂O₇ 的衍射峰较强,说明制备的硅酸钇涂层以 Y₂Si₂O₇ 为主晶相。结合 Huang JF^[11]和 Webster D^[14]等人的研究结果, Y₂Si₂O₇ 更有利于提高涂层的抗氧化性能,然而还需要进一步研究证实。对不同 pH 值时涂层表面进行 EDS 分析(图 2)表明,涂层主要含有 Si、O、Y 三种元素,其中的 Au 元素是由于扫描电镜测试前试样表面镀金所致。从图 2 中还可以看出,所得到的涂层中硅和氧的特征峰明显较强,说明涂层中富含 SiO₂,而在 XRD 中并没有检测到 SiO₂ 晶相的存在,说明 SiO₂ 主要以非晶态的形式存在于涂层中。SiO₂ 的形成对涂层抗氧化性能的提高是有利的,因为 SiO₂ 在高温下熔融而形成玻璃相,对涂层中的裂纹和孔隙等缺陷有填充自愈合的作用^[10]。

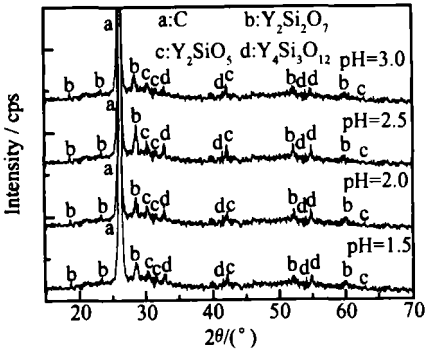
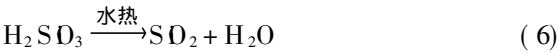
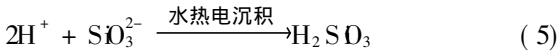
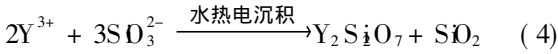
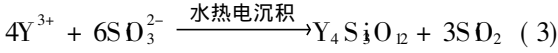
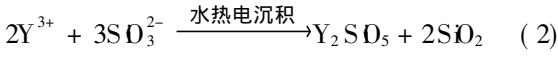


图 1 前驱液不同 pH 值时制备涂层的 XRD 图谱
Fig 1 XRD spectra of the coatings prepared in different pH value of the precursor solution

2.2 涂层的显微结构分析

水热溶液的非理想性对于水热电沉积反应制备

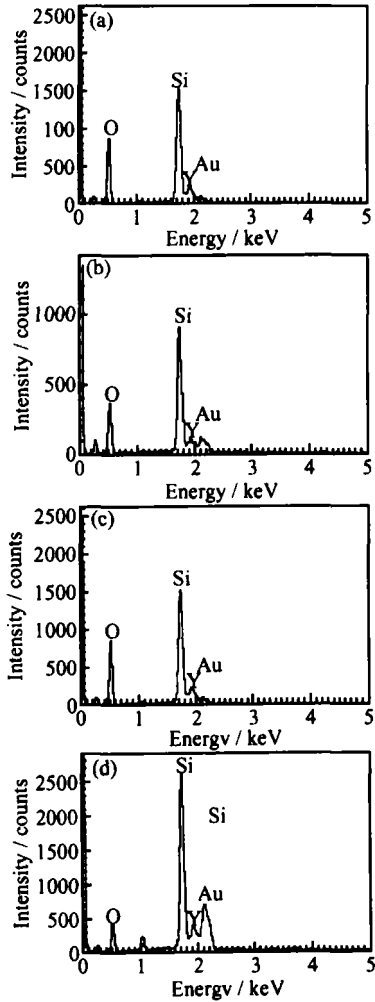


图 2 不同前驱液 pH 值时制备涂层的 EDS 曲线
Fig 2 EDS curves of the coatings prepared in different pH value of the precursor solution
(a) pH = 1.5 (b) pH = 2.0 (c) pH = 2.5 (d) pH = 3.0

涂层的影响很大,溶液的 pH 值是一个十分重要的热力学变量,随着 pH 值的改变,涂层的沉积机理以及涂层的显微结构都将随之发生复杂地变化。图 3 为不同 pH 值时制备涂层表面的 SEM 形貌。从图中可以看出,当 pH 值为 1.5 和 2.0 时涂层均有开裂现象的发生,但随着 pH 值的升高,裂纹中可观察到硅酸钇微晶的形成,涂层致密化程度有所增加;当 pH 值为 2.5 时,涂层由云片状的硅酸钇晶体构成,涂层致密且较均匀,微裂纹和微孔较少;随着 pH 值的继续升高到 3.0 时,涂层由颗粒状硅酸钇微晶构成,涂层没有开裂现象的发生,但微孔隙确明显增加。

这是由于在以石墨为基体的阴极处,有电极反应的发生。当 pH 值较低时,在涂层与石墨基体界面上将有较多 H₂ 放出,这将影响涂层与基体的界面结合,而形成开裂的涂层;此外由于硅酸钇与石墨

的热膨胀系数的差异,也将导致涂层的开裂(图 3a, b)。但随着 pH 值的适当升高,基体与涂层界面上 H_2 放出量的减少,涂层的致密性提高(图 3c)。进一步提高 pH 值有利于硅酸钇微晶的生长,但气体

的排出仍会形成孔隙(图 3d)^[17]。这种涂层的显微结构随 pH 值的变化,说明可以通过控制电沉积前驱溶液的 pH 值得到具有预期结构的涂层。

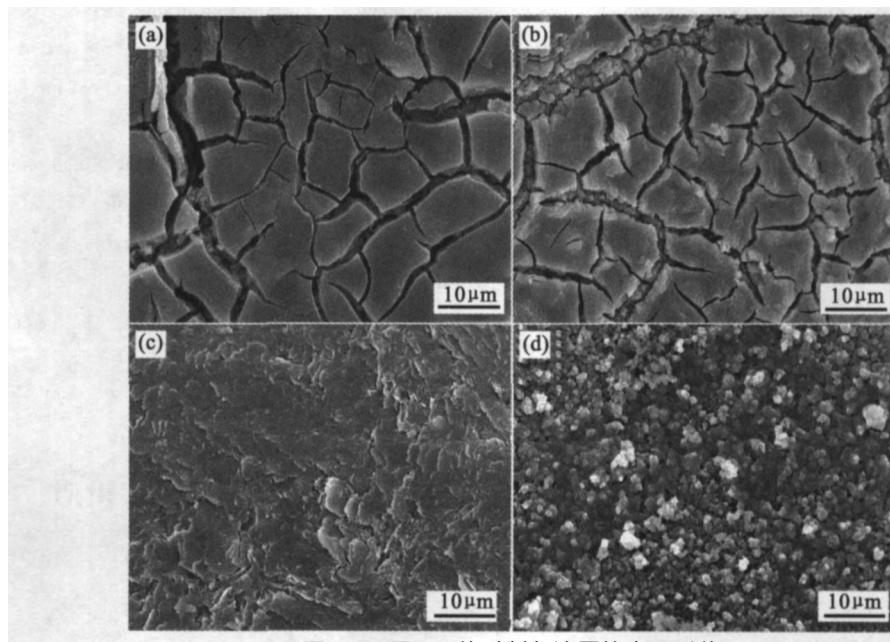


图 3 不同 pH 值时制备涂层的表面形貌

Fig 3 SEM surface morphology of the coatings prepared in different pH value of the precursor solution

(a) pH = 1.5 (b) pH = 2.0 (c) pH = 2.5 (d) pH = 3.0

3 结 论

(1) 利用水热电沉积方法,在 150°C 的低温下,当前驱液 pH 值为 1.5~3.0 的范围内均可直接在石墨表面制得硅酸钇涂层,获得的硅酸钇以 $Y_2Si_4O_7$ 为主晶相。并且随 pH 值的增加,硅酸钇涂层的衍射峰逐渐增强;

(2) 不同 pH 值时涂层的表面形貌分析表明,当前驱液 pH 值为 1.5 和 2.0 时,涂层中有较多裂纹存在,涂层开裂较严重;当 pH 值为 2.5 时,可以获得致密的云片状硅酸钇晶体涂层;当 pH 值为 3.0 时,涂层由颗粒状硅酸钇晶体构成。

参考文献:

[1] PIESON H O. Handbook of Carbon Graphite, Diamond and Fullerenes properties, Processing and Application [M]. USA: Noyes Publication, 1993: 51-63

[2] WALKER. Chemistry and Physics of Carbon: A Series of Advances (Vol 7) [C]. New York: Marcel Dekker, 1971: 114-116

[3] 邱海鹏, 郭全贵, 宋永忠, 等. 石墨材料导热性能与微晶参数关系的研究 [J]. 新型炭材料, 2002, 17(1): 36-40

[4] HURTADO A M, SCHRDER B. Ceramic coatings for HTR-graphitic structures. IAEA-TEDOC-784, 120-124

[5] ZHU Q S, QIU X L, MA C W. Oxidation resistant SiC coating for graphite materials [J]. Carbon, 1999, 37: 1475-1484

[6] HUANG Jian-feng, ZENG Xie-rong, LI He-jun, et al. Oxidation behavior of SiC-A $\frac{1}{2}$ O $\frac{3}{2}$ -Mullite multi-layer coating coated carbon/carbon composites at high temperature [J]. Carbon, 2005, 43(7): 1580-1583

[7] HUANG Jian-feng, ZENG Xie-rong, LI He-jun, et al. Mullite-A $\frac{1}{2}$ O $\frac{3}{2}$ -SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites [J]. Carbon, 2003, 41(14): 2825-2829

[8] HUANG Jian-feng, ZENG Xie-rong, LI He-jun, et al. ZrO $_2$ -SiO $_2$ gradient multi-layer oxidation protective coating for SiC coated carbon/carbon composites [J]. Surface coatings and technology, 2005, 190(2-3): 255-259

[9] HUANG Jian-feng, ZENG Xie-rong, LI He-jun, et al. A $\frac{1}{2}$ O $\frac{3}{2}$ -Mullite-SiC-A $\frac{1}{4}$ SiC $_4$ multi-composition coating for carbon/carbon composites [J]. Materials Letters, 2004, 58(21): 2627-2630

[10] HUANG Jian-feng, ZENG Xie-rong, LI He-jun, et al. Influence of the preparing temperature on phase, micro-structure and anti-oxidation property of SiC coating for C/

- C composites [J]. Carbon, 2004, 42 (8-9): 1517 - 1521
- [11] HUANG Jian-feng, LI He-jun, ZENG Xie-rong, *et al*. A new SiC / yttrium silicate / glass multi-layer oxidation protective coating for carbon / carbon composites [J]. Carbon, 2004, 42 (11): 2356 - 2359.
- [12] HUANG Jian-feng, ZENG Xie-Rong, LI He-Jun, *et al*. SiC / yttrium silicate multi-layer coating for oxidation protection of carbon / carbon composites [J]. Journal of materials science, 2004, 39 (24): 7383 - 7385.
- [13] OGURA Y, KONDO M, MORMOTO T. Y_2SiO_5 as oxidation resistant coating for C/C composites [A]. POUR-SARTIP A, STREET K. Proceedings of the Tenth International Conference on Composite Materials, British Columbia Canada, 14 - 18 August 1995, vol. IV. Woodhead Publishing Limited, 1995: 767 - 774.
- [14] WEBSTER J D, WESTWOOD M E, HAYES F H, *et al*. Oxidation protection coatings for C/SiC based on yttrium silicate [J]. J Eur Ceram Soc, 1998, 18: 2345 - 2350.
- [15] YOSHIMURA M, YOO S E. Preparation of BaF₂ thin film by hydrothermal electrochemical method [J]. J Appl Phys, 1989, 28: L2007 - L2009.
- [16] TSUKADA T, YOSHIMURA M. Single-step fabrication of potassium tantalate films by hydrothermal electrochemical method at lower temperatures [J]. J Mater Res, 2000, 15: 1154 - 1160.
- [17] 施尔畏, 陈之战, 元如林, 等. 水热结晶学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004: 36 - 69.

Investigation on Influence of pH Value on Phase and Microstructure of Yttrium Silicates Coatings

HUANG Jian-feng¹, DENG Fe¹, WU Jian-peng¹, LUO Hong-jie², CAO Li-yun³

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 712081, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science, Shanghai 200050, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 712081, China)

Abstract Yttrium silicates coatings were prepared with a novel hydrothermal electrodeposition method on the graphite surface directly. The phases and microstructures of the coatings were characterized by XRD, EDS and SEM analyses. The influence of pH value of the precursor solution on the phase and microstructure was investigated primarily. It showed that the yttrium silicates coatings could be obtained with the pH value in the scope of 1.5 ~ 3.0 at 150°C. With the increase of pH value, micro-cracks and micro-pores of the coatings decrease, and the crystallinity and density of the coatings have been improved correspondingly.

Key words yttrium silicates coating; pH value; microstructure; hydrothermal electrodeposition; graphite