试验研究

莫来石/SiO_2 复合涂层的制备及微观组织研究

安宇龙[1,2]，陈建敏[1]，周惠娣[1]，魏家俊[3]
（1.中科院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室，兰州 730000；
2.中国科学院北京研究生院，北京 100049；3.甘肃紫鑫矿业煤化工有限公司，兰州 730000）

[摘 要] 以天然红柱石为原料，采用高温煅烧使其发生莫来石化转变，然后经喷雾造粒、热处理，得到热喷涂用球形莫来石/SiO_2 复合粉末。采用大气等离子喷涂工艺在 1Cr18Ni9Ti 不锈钢上喷涂莫来石/SiO_2 粉末制得涂层，对涂层的微观组织、硬度和相成分进行了分析。研究结果表明：天然红柱石粉末莫来石化后，其相组成主要为莫来石和游离态 SiO_2；喷雾造粒粉末在 1 000 ℃热处理后，松装密度得到改善；涂层具有良好的微观形貌，表面显微硬度较高，主要由莫来石、石英和非晶玻璃相构成。

[关键词] 红柱石；莫来石；喷雾干燥；大气等离子喷涂
[中图分类号]TG174.442 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2010)05-0001-03

Preparation and Microstructure of Mullite/SiO_2 Composite Coating

AN Yu-long[1,2], *CHEN Jian-min*[1], *ZHOU Hui-di*[1], *WEI Jia-jun*[3]
(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;
2. Graduate School of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China;
3. Gansu Zixin Mining Industry and Coal Chemistry Industry Company Ltd., Lanzhou 730000, China)

[**Abstract**] Natural andalusite powders as raw material were heated at high temperature in air allowing mullitization. The resultant mullitized powder was spray-dried and heat treated to attain spherical mullite/SiO_2 composite powder. The mullite/SiO_2 composite powder was then plasma sprayed onto stainless steel (1Cr18Ni9Ti) to form coatings. The microstructural, microhardness and phase structure of as-sprayed mullite coatings were analysed. Results show that the mullitized andalusite powder consists of mullite and a small amount of free SiO_2. The apparent density of spray-dried powders is improved after thermal treatment at 1 000 ℃. The as-sprayed coating has fine microstructure and higher microhardness. The phase component of as-sprayed coating consistes of crystalline mullite, quartz and amorphous glass phase.

[**Key words**] andalusite; mullite; spray-dry; atmosphere plasma spray

莫来石($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)及莫来石基复合涂层在航空、航天、舰船等领域的高温部件中具有广泛的应用前景，尤其是对于由 Si_3N_4 或 SiC 材料制备的在高温或腐蚀介质中服役的零部件，莫来石涂层可作为环境障碍涂层(EBCs)对陶瓷基材起到保护作用[1-4]。很多学者针对莫来石粉末和涂层的制备开展了大量的研究[5-7]，而国内对这方面的研究报道尚不多见[8-9]。莫来石是 Al_2O_3-SiO_2 二元体系中，常压下唯一稳定存在的二元化合物。自然界中，天然莫来石存在很少[10]，因此大量莫来石均采用人工合成的方法制备，但目前国内尚无适合大气等离子喷涂的商业化高纯莫来石粉末。

文中采用天然高纯红柱石作为原料，经高温煅烧，得到莫来石化粉末[11-12]，采用喷雾干燥工艺进行造

[收稿日期]2010-06-23；[修回日期]2010-07-23
[基金项目]国家自然科学基金委创新研究群体科学基金资助项目(50421502)
[作者简介]安宇龙(1978－)，男，河南渑池人，博士，主要研究方向为陶瓷耐磨和热障涂层材料。

粒，将造粒粉末进行热处理后得到热喷涂用莫来石/SiO_2 复合粉末。采用大气等离子喷涂方法制备涂层，并对涂层的微观组织、显微硬度和相成分进行了研究。

1 试验

1.1 喷涂用莫来石/SiO_2 粉末的制备

原料天然红柱石粉末由甘肃紫鑫矿业煤化工有限公司提供，先在高温条件下煅烧(1 480 ℃下煅烧 4 h)使其莫来石化，然后将莫来石化后的粉末加入蒸馏水中，再将其与配制好的有机粘合剂水溶液混合，最后将该混合溶液充分搅拌均匀并球磨，得到喷雾干燥浆料。该浆料用 YC-015 型喷雾干燥机进行造粒，得到球形莫来石/SiO_2 粉末，之后进行热处理得到喷涂用莫来石/SiO_2 粉末。造粒粉末热处理工艺为：在设定的温度下保温 30 min。

1.2 涂层的制备

采用 APS-2000A 等离子喷涂设备在 1Cr18Ni9Ti 不锈钢上喷涂莫来石/SiO_2 复合粉末。喷涂前，需对底材进行喷砂—超声波清洗处理。由于莫来石与金属的热膨胀系数相差较大，因此先在不锈钢基材上喷涂 NiCrAlY 作为过渡层。具体喷涂工艺见表 1。

表 1 等离子喷涂工艺参数

Tab.1 Technological parameter of plasma spraying

涂层	电压/V	电流/A	Ar 流量/(L·min^{-1})	N_2 流量/(L·min^{-1})	喷涂距离/mm	喷涂角度/(°)
NiCrAlY 粘结层	60	600	40	10	120	90
莫来石基复合涂层	50	450	40	8	100	90

1.3 粉末及涂层的表征

采用 X 射线荧光光谱仪(ED-XRF)和 XRD 分析化学成分及含量、相组成；用 FL4-1 型测量装置测得粉末松装密度；用 JSM-5600LV 扫描电镜表征形貌；用 MH-5-VM 型显微硬度仪测定显微硬度，测量时，载荷 300 g，保持 10 s 后卸载。

2 结果与分析

2.1 粉末的成分及相分析

图 1 是天然红柱石粉末的 SEM 形貌，可见粉末粒子为不规则形貌。ED-XRF 给出了红柱石粉末、莫来石化粉末和造粒粉末的化学成分和含量，见表 2，可见天然红柱石粉末中含有约 4.1%(质量分数)的杂质。

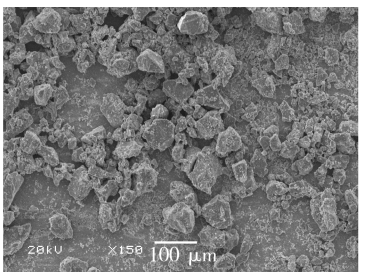


图 1 天然红柱石粉末的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM micrographs of natural andalusite powders

表 2 粉末的 ED-XRF 数据

Tab.2 ED-XRF chemical compositions of the powders

成分	成分的质量分数/%		
	红柱石粉末	莫来石化粉末	喷雾造粒粉末
Al_2O_3	54.8	54.3	54.7
SiO_2	41.1	42.2	42.2
杂质	4.1	3.5	3.1

红柱石粉末主要含红柱石和游离态石英(见图 2)，经高温煅烧完成莫来石化转变后则主要含莫来石和约 20%(质量分数)的游离态石英(见图 3)，但 Al_2O_3 和 SiO_2 的含量几乎没有差别(见表 2)。天然矿物红柱石在成矿过程中不可避免地含有部分金属氧化物杂质，如 Fe_2O_3，Na_2O，K_2O 等，这些杂质在试验所选用的煅烧工艺条件下无法完全消除；因此，红柱石粉末经莫来石化后仍含有少量杂质。此外，由表 2 还

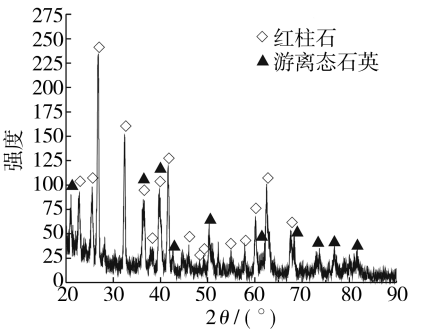


图 2 红柱石粉末的 XRD 分析

Fig. 2 XRD spectra of andalusite powder

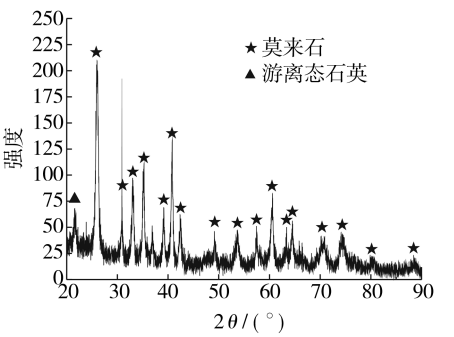


图 3 莫来石化粉末的 XRD 分析

Fig. 3 XRD spectra of mullitized powders

可知，粉末造粒前后的化学成分和相应含量也未发生较大变化。

2.2　造粒粉末最佳热处理温度的确定

造粒浆料中含有水分和有机粘合剂，因此造粒后的粉末是较为疏松的，从而导致粉末的松装密度不够，若直接喷涂，粉末很可能不能完全进入喷枪的等离子焰流中，所以在不同温度下对造粒后的粉末进行了热处理。图 4 给出了造粒粉末热处理后的松装密度，可以看出，在 1 000 ℃热处理的粉末具有最佳的松装密度。图 5 是造粒粉末在 1 000 ℃热处理后的形貌，可见粉末均为球形颗粒。

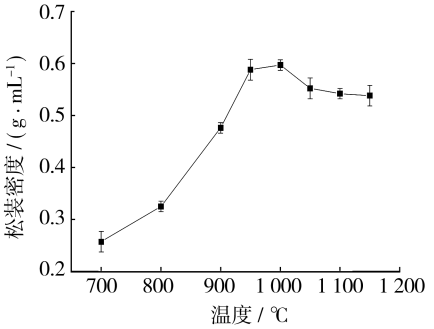


图 4　松装密度随热处理温度的变化曲线

Fig. 4 Variation of apparent density with hot treatment temperature

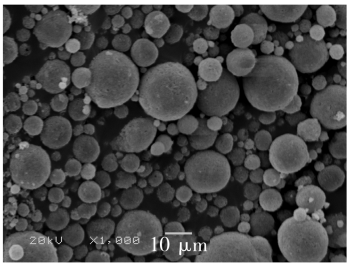


图 5　喷涂用莫来石/SiO_2 粉末的 SEM 形貌

Fig. 5 SEM micrograph of sprayable mullite/SiO_2 powders

2.3　涂层的微观组织及相组成

喷涂用粉末为在 1 000 ℃热处理的莫来石/SiO_2 粉末。图 6a 是所制备涂层截面的低倍微观形貌，可以看出，NiCrAlY 粘结层粉末在等离子焰流作用下，与金属基体结合良好，其组织结构致密，厚约 200 μm。粘结层的存在使得陶瓷涂层与金属基体之间的应力缓和，并且可以提高涂层结合强度。莫来石/SiO_2 涂层厚约 500 μm，组织较为致密，仅存在少量孔隙，没有微观裂纹出现，且与 NiCrAlY 粘结层之间结合良好。与热喷涂制备的其它陶瓷涂层不同的是，该涂层中没有出现层状结构。图 6b 是莫来石/SiO_2 涂层截面的高倍 SEM 形貌，涂层由熔融区域形成的光滑表面、未熔区域和部分孔隙组成。

图 7 是 5 个莫来石/SiO_2 涂层平行样的显微硬度

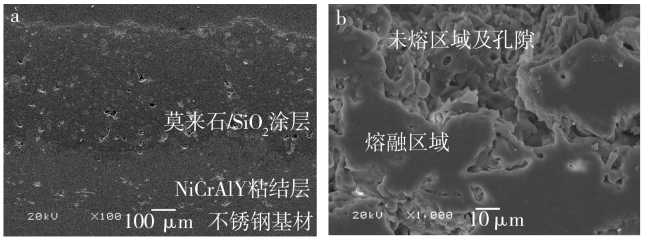


图 6　莫来石/SiO_2 涂层截面的 BSE 形貌

Fig. 6 BSE cross-section images of mullite/SiO_2 as-sprayed coating

值，其表面平均硬度为(590 ± 57) HV0. 3，与 Oberste Berghaus J 等人用 HVOF 法制备的纯莫来石涂层的硬度值相近[13]。图 8 是莫来石/SiO_2 涂层的 XRD 图谱，可见涂层主要由晶态莫来石和石英构成，此外，粉末中一些含量极低的杂质造成了少量衍射强度很低的衍射峰。涂层中的晶态莫来石主要来自于喷涂过程中析出的莫来石晶体和未完全熔融粉末中的莫来石晶体。

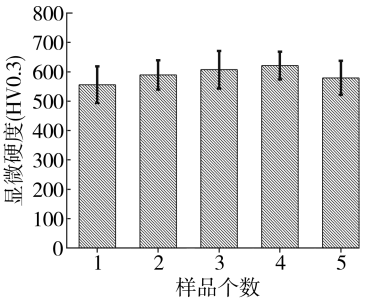


图 7　莫来石/SiO_2 涂层的微观硬度

Fig. 7 Microhardness of Mullite/SiO_2 as-sprayed coating

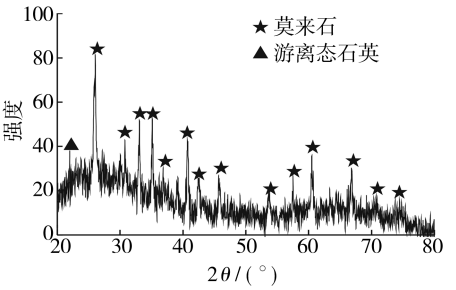


图 8　莫来石/SiO_2 涂层的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD spectra of mullite/SiO_2 as-sprayed coating

图 8 中的低衍射角处有宽化的 X 射线衍射峰，这说明涂层中有非晶态物质或不完整微晶存在。非晶相产生的原因是，在喷涂过程中，进入等离子焰流中心的粉末形成熔滴(液相)，在与金属基材接触瞬间，由于熔滴与基材存在较高的温度梯度，导致液态熔滴快速凝固为 SiO_2 基玻璃相和部分未完全结晶的不完整晶态物质。很多学者在喷涂参数对莫来石涂层中非晶含量的影响，以及通过在喷涂粉末中添加其它化学元素来降低涂层中非晶含量等方面开展了大量研究[2−3,6,13]。

(下转第 76 页)

-21 dB,在毫米波波段反射率都低于-19 dB,最大达到-26 dB,能较好地满足吸波材料"宽"的要求。

3) 制成的样品具有厚度薄(约为 0.7 mm)、面密度小(< 290 g/m^2)等优势,能满足吸波材料"薄"、"轻"的要求。

[参 考 文 献]

[1] 朱华,李双会,王相承.表面绝缘处理对含碳纤维非织造布雷达波吸收性能的影响[J].产业用纺织品,2007(12):14-19.

[2] 刘长华,朱守中.雷达吸波材料技术研究综述[J].中国西部科技,2008,9:6-7.

[3] 吴红焕,王晓艳,张玲,等.碳纤维吸波材料的研究进展[J].材料导报,2007,5:115-117.

[4] 邱华,张小华,谭延江,等.纤维吸收剂型吸波涂层的匹配厚度研究[J].表面技术,2009,38(5):24.

[5] 邱华,冉洪武,魏文征,等.纤维在吸波涂层中的取向研究[J].表面技术,2007,38(2):115-117.

[6] 蒋洪晖,顾兆栴,张伟刚,等.双复纤维的制备与性能分析.科学技术与工程[J].2008,8:1619-1622.

[7] Hamada H, Sato H, Ramakrishna S. Efffct of Fiber Orientation on the Energy Absorption Capability of Carbon Fiber Peek Composstte Tubes[J]. Journal of Composite Materials ,1996,30:18-36.

[8] 郑园园,李嘉禄,李瑞洲.PTT纤维混纺工艺及混纺纱性能的研究[J].天津工业大学学报,2009,6:25-29.

[9] 兰红艳,何春泉.缆型纺纱线的捻度分布[J].纺织学报,2009,4:33-36.

[10] 朱进忠,郁崇文.基于纤维排列参数的纱线不匀预测[J].纺织学报,2008,12:25—29.

[11] 徐任信,王均,鲁学林,等.短切碳纤维导电复合材料渗流和PTC行为的唯象分析[J].复合材料学报,2008,8:96-100.

(上接第 3 页)

3 结论

1) 天然红柱石粉末在 1 480 ℃煅烧 4 h 后,由莫来石、SiO_2 和少量杂质组成。

2) 莫来石化粉末经喷雾造粒后,其相成分仍主要为莫来石和游离态 SiO_2。造粒粉末经 1 000 ℃热处理后,粉末松装密度最佳,形貌均为球形。

3) 莫来石/SiO_2 涂层中含粉末熔融区域形成的光滑表面、未熔融区域和部分孔隙等,主要由莫来石相、石英相及 SiO_2 基非晶玻璃相构成。

[参 考 文 献]

[1] Rohan P, Neufuss K, Matějlček J, et al. Thermal and Mechanical Properties of Cordierite, Mullite and Steatite Produced by Plasma Spraying[J]. Ceramics International, 2004, 30: 597-603.

[2] Garcia E, Mesquita-Guimarães J, Miranzo P, et al. Mullite and Mullite/ZrO_2-7wt.%Y_2O_3 Powders for Thermal Spraying of Environmental Barrier Coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2010, 19(1/2): 286-293.

[3] Lee K N. Current Status of Environmental Barrier Coatings for Si-based Ceramics[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 33/34: 1-7.

[4] Das S, Ghosh S, Pandit A, et al. Processing and Characterisation of Plasma Sprayed Zirconia-alumina-mullite Composite Coating on a Mild-steel Substrate[J]. Journal of Materials Science Letters, 2005,18(40):5087-5089.

[5] Seifert S, Litovsky E, Kleiman J I, et al. Thermal Resistance and Apparent Thermal Conductivity of Thin Plasma-sprayed Mullite Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200: 3404-3410.

[6] Rarnaswamy P, Seetharamu S, Varma K B R, et al. Thermal Shock Characteristics of Plasma Sprayed Mullite Coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1998, 7(4): 497-504.

[7] Sainz M A, Serrano F J, Amigo J M, et al. XRD Microstructural Analysis of Mullites Obtained from Kaolinite-alumina Mixtures[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20: 403-412.

[8] 侯平均,黄国鹏,王汉功,等.微弧等离子喷涂制备莫来石/金属复合热障涂层[J].焊接学报,2009,30(5):85-88.

[9] 潘牧,罗志平,南策文.等离子喷涂莫来石涂层相变研究[J].武汉工业大学学报,2000,22(5):1-4.

[10] 陈冬,陈南春.莫来石的研究进展[J].矿产与地质,2004(1):52-54.

[11] Bouchetou M L, Ildefonse J P, Poirier J, et al. Mullite Grown from Fired Andalusite Grains: the Role of Impurities and of the High Temperature Liquid Phase on the Kinetics of Mullitization and Consequences on Thermal Shocks Resistance[J]. Ceramic International, 2005, 31: 999-1005.

[12] 李柳生,平增福.红柱石的莫来石化[J].硅酸盐通报,2006(1):34-36.

[13] Oberste Berghaus J, Marple B R. High-velocity Oxy-fuel (HVOF) Suspension Spraying of Mullite Coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2008, 17(5/6): 671-678.