

溶胶-凝胶法制备无机涂层及热防护性能研究

许 峰, 朱时珍, 马 壮, 潜 妍, 贺冬冬

(北京理工大学, 北京 100081)

摘 要: 为实现铝合金结构材料在高温环境下的热防护, 采用溶胶-凝胶法在铝合金表面制备无机锆溶胶涂层。采用正丙醇锆和冰醋酸制备了稳定性良好的锆溶胶, 研究了聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)含量对锆溶胶粒子大小和黏度的影响规律, 并分析了 PVP 对溶胶粒子的作用机制。添加 60% (质量分数, 下同) SiO₂ 填料制备无机涂层, 并对涂层进行烧蚀考核, 对比研究了不同胶粘剂对涂层结构和热防护性能的影响。根据涂层在烧蚀考核中的宏微观响应, 分析了无机涂层在高温下的热防护机制。结果表明: 冰醋酸添加量为 2.6 g 时, 锆溶胶稳定性最好; 添加质量分数为 7% PVP 优化后, 锆溶胶粒子大小均匀并且具有最好的涂覆性; 3 种不同胶粘剂基涂层在 1300 °C 火焰烧蚀 30 s 后基体均未发生破坏, 水玻璃基涂层烧蚀后发生剥落; 较其它胶粘剂涂层, 锆溶胶基涂层具有最好的热防护效果。烧蚀过程中, 锆溶胶粒子在高温下发生脱水缩合形成纳米氧化锆粒子, 弥散分布在填料周围, 与填料产生良好的协同隔热作用, 使涂层整体具有良好的高温热防护性能。

关键词: 溶胶-凝胶法; 无机胶粘剂; 无机涂层; 热防护性能

中图分类号: TG174.45

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)04-1261-07

以铝合金为代表的轻金属合金材料, 由于具有密度低、比强度高、比模量高等优点, 被广泛用作飞船、火箭和导弹等飞行器的结构材料。然而, 铝合金具有的熔点低、隔热性差和耐磨性差等问题极大地制约了其在工程领域中的广泛应用^[1,2]。随着航天工业的发展, 对飞行器结构材料在耐高温、耐磨等方面提出了更高的要求。因此, 通过表面涂层技术对铝合金结构材料实现有效的热防护是目前一种有效的方式。

近年来, 铝合金表面涂层改性技术主要有化学转化膜技术、激光表面处理技术、热喷涂技术和气相沉积法等^[3,4]。而溶胶凝胶涂覆法因具成本低廉、材料适用性广、低温固化处理、膜层厚度可控性强等优点成为近年来低熔点合金材料表面低温制备无机涂层的主要方式^[5-9]。Voievodin 等采用溶胶-凝胶法在 T3 航空铝合金表面制备了硅溶胶涂层, 涂层附着良好并具有良好的耐蚀防护效果^[6]。王萌等采用溶胶-凝胶法在铝合金表面制备了 SiO₂ 涂层, 涂层致密并具有良好的耐磨性^[7]。李国军等在铝合金表面制备了硅溶胶防火涂层, 涂层在 800~1000 °C 的乙醇喷灯灼烧下具有较好的防火阻燃效果^[8]。目前, 对于铝合金表面无机涂层的研究主要集中在涂层对铝合金材料的耐磨耐蚀性能提高等方面^[10-14], 虽然部分研究涉及到无机涂层对合金材料的阻燃防护问题, 但是对于在高温燃流下涂层对合金的热防护和阻燃防护问题目前研究较少, 仍需进一步研究。

本研究以锆溶胶、水玻璃和硅溶胶 3 种胶粘剂为基料, 60% (质量分数, 下同) SiO₂ 为填料, 采用溶胶-凝胶涂覆法在铝合金表面低温固化制备无机涂层, 以实现无机涂层对铝合金材料的高温热防护。主要研究了锆溶胶制备与优化, 耐高温涂层的材料成分与结构设计, 并对涂层的热防护性能进行考核表征, 揭示了涂层实现耐高温热防护的微观机制。

1 实 验

以正丙醇锆 (70%正丙醇溶液) 为锆源水解制备锆溶胶, 探究冰醋酸(HAc)和聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)对锆溶胶稳定性的影响。表 1 为不同添加量的冰醋酸和 PVP 制备锆溶胶的配比参数。将正丙醇锆和冰醋酸

表 1 不同添加量冰醋酸和 PVP 制备锆溶胶的实验配比
Table 1 Proportion of HAc and PVP used for zirconium sol

Sample	Zirconium n-propoxide/g	HAc/g	H ₂ O/g	PVP, ω/%
A1	6.4	2.2	4	0
A2	6.4	2.6	4	0
A3	6.4	3.0	4	0
B1	6.4	2.6	4	0
B2	6.4	2.6	4	3
B3	6.4	2.6	4	5
B4	6.4	2.6	4	7
B5	6.4	2.6	4	9
B6	6.4	2.6	4	11

收稿日期: 2019-04-26

作者简介: 许 峰, 男, 1991 年生, 博士, 北京理工大学材料学院, 北京 100081, 电话: 010-68912712, E-mail: 530879108@qq.com

按配比称量，滴加去离子水，室温搅拌 1 h 后获得溶胶。优化实验中将 PVP 与去离子水按配比称量搅拌，滴入正丙醇锆混合液后室温搅拌 1 h 获得溶胶。

分别称取一定量的锆溶胶（采用 B4 配比制备），硅溶胶（JN-803A）和水玻璃（SL8304，模数 2）为基料，以 60%SiO₂（1~3 μm，99.9%）为填料，然后超声均匀混合获得无机浆料，使用涂布机将浆料均匀涂覆在铝合金基体表面，涂覆速度为 20~40 mm/s，涂层厚度为 1 mm。制备的涂层预制体在 70 °C 烘箱中固化 2 h，获得无机涂层。

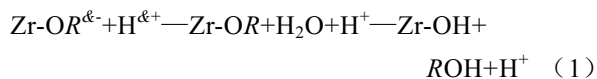
采用 FEI TECNAI G²20 TEM 表征溶胶粒子的大小和均匀性，采用 NDJ-8S 数显粘度计表征溶胶黏度，采用 S-4800 SEM 表征涂层烧蚀前后的显微形貌，采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射分析仪分析涂层烧蚀前后的物相变化。利用 BH-JLP 高温燃气热冲击模拟器测试其热防护性能，火焰温度为 1300 °C，烧蚀时间为 10，20，30 s。

2 结果与讨论

2.1 锆溶胶的制备

图 1 为不同冰醋酸配比下制备的锆溶胶和所制备溶胶添加 60% SiO₂ 制备无机涂层的宏观形貌。可以看出，随着冰醋酸添加量的增加，锆溶胶的颜色由淡黄色逐渐变为澄清透明，并且溶胶的黏度降低。这是由于当冰醋酸含量较少时，其对正丙醇锆的水解催化作用主要为冰醋酸电离的 H⁺ 的亲核攻击，使得正丙醇锆水解缩聚加快，式（1）正向进行，溶胶出现凝胶化而失去流动性和涂覆性，导致所制备涂层出现大面积龟裂，如图 1a 所示。另一方面，随着冰醋酸添加量的增加，溶胶体系以双 Ac- 的配位取代为主，Ac- 与 Zr(OC₄H₉)₄ 形成二配位体基团，抑制 Zr-OH 的产生，

使得锆溶胶的溶胶化程度降低，溶胶黏度降低并且澄清透明，如图 1c 所示，所制备涂层疏松并且出现裂纹和翘边现象^[15]。比较可知当冰醋酸添加量为 2.6 g 时，溶胶稳定性最好，所制备涂层细微裂纹减少，龟裂程度最低，但是仍存在大的裂纹缺陷，涂层的均匀性仍需提高，故须进一步优化改进。



2.2 PVP 对锆溶胶的影响

采用 PVP 对 A2 体系的锆溶胶进行优化改性，并对不同 PVP 添加量改性后的锆溶胶添加 60%SiO₂ 制备无机涂层。图 2 为改性后锆溶胶所制备涂层的宏微观形貌图，可以看到无 PVP 改性的锆溶胶涂层表面存在凹坑缺陷，出现裂纹剥落。PVP 添加后，溶胶黏度增加，涂层表面形貌发生明显变化，均匀平整，宏观裂纹消失。分析微观形貌可知，随着 PVP 添加量增加，涂层微观裂纹逐渐减少，表面 SiO₂ 颗粒增加，当 PVP 质量分数为 7% 时，涂层微观裂纹缺陷最少，涂层表面致密。这是由于 PVP 的加入，增加了溶胶的黏度，SiO₂ 颗粒在溶胶中的沉降速率降低，使得填料粒子在溶胶中分散均匀，均匀分散的 SiO₂ 颗粒和 PVP 形成的高分子网络结构，有效抵抗溶胶在固化过程中因体积收缩而产生的应力，从而减少涂层的开裂程度。由图 3 可知，随着 PVP 量的增加，溶胶粒径呈现先减小后增大的趋势，当 PVP 含量 7% 时，溶胶粒径最小，粒子大小分布均匀，该溶胶所制备的涂层微观裂纹缺陷最少，涂层表面致密，如图 2d。这是由于 PVP 通过其内酰胺的氧原子与溶胶粒子的羟基形成氢键相连，降低溶胶粒子因表面张力而引起的团聚，使得粒子尺寸较小，粒径均匀分布^[16]。均匀分布的小粒径溶胶粒子形成稳定均匀的浆料胶黏剂，有效平衡固化过程中的局

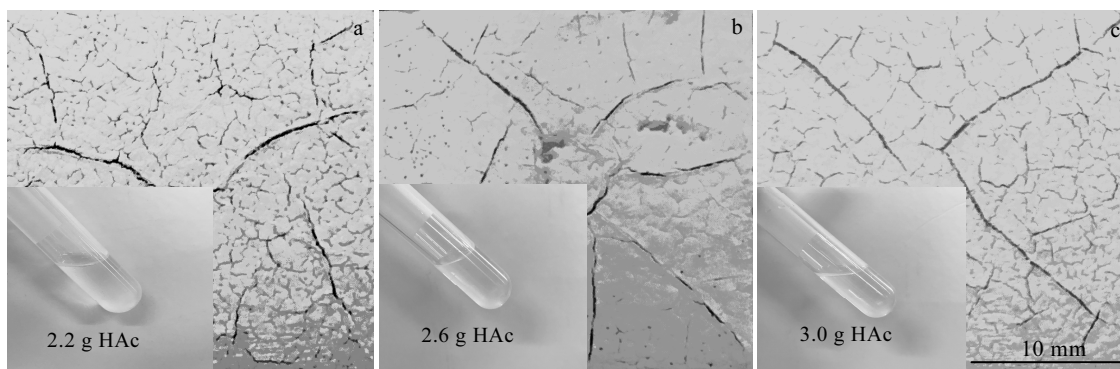


图 1 不同冰醋酸添加量制备的锆溶胶和涂层的宏观形貌

Fig.1 Macro-morphologies of the zirconium sol and coating with different addition of HAc: (a) 2.2 g, (b) 2.6 g, and (c) 3.0 g

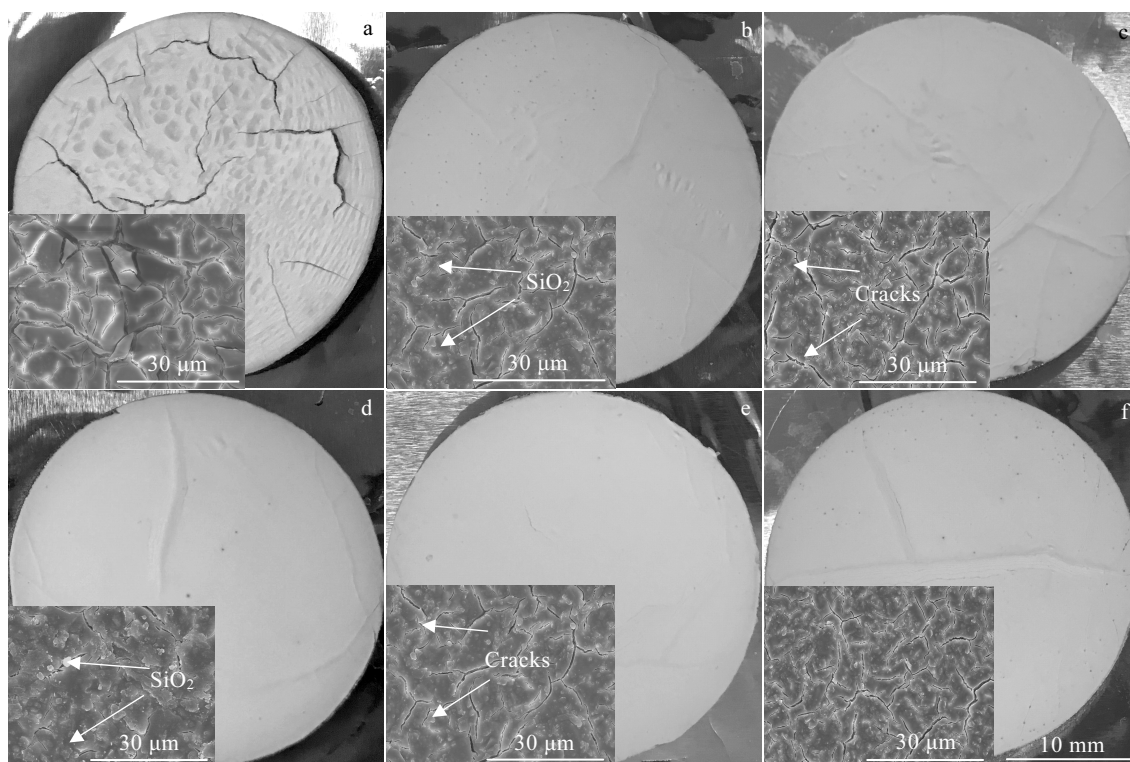


图 2 不同 PVP 含量的锆溶胶涂层的宏观形貌

Fig.2 Morphologies of the zirconium sol coating with different addition of PVP: (a) 0%, (b) 3%, (c) 5%, (d) 7%, (e) 9%, and (f) 11%

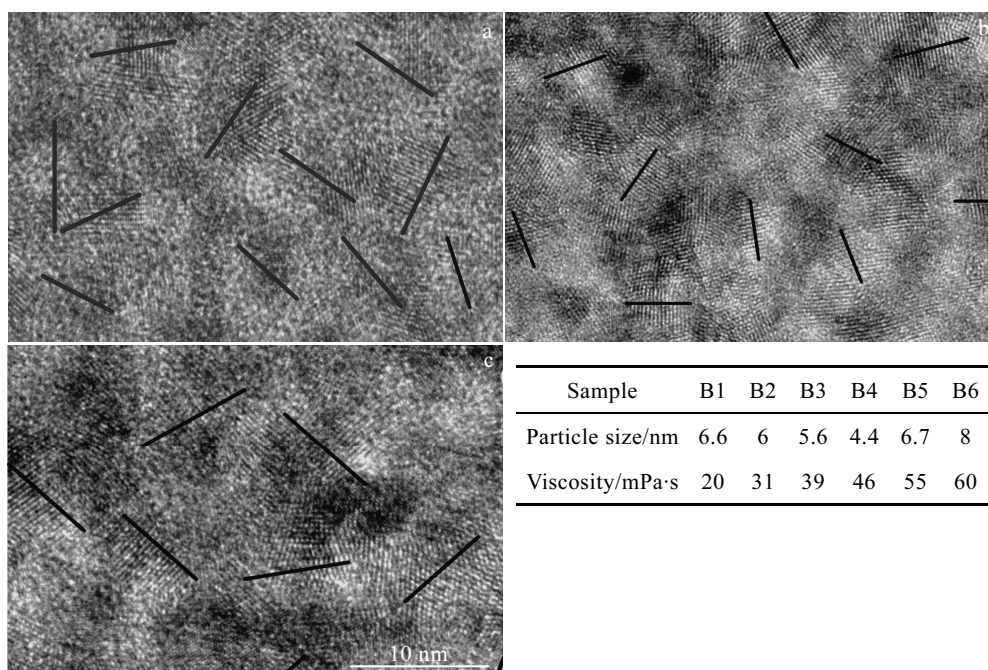


图 3 PVP 对溶胶粒子大小和黏度的影响

Fig.3 Particle size and viscosity of the zirconium sol with different addition of PVP: (a) 3% (sample B2), (b) 7% (sample B4), and (c) 11% (sample B6)

部收缩应力，形成稳定的涂层。当 PVP 继续增加时，溶胶黏度增加，粒子因过量 PVP 相互粘结团聚而变大，大粒径溶胶粒子在固化过程中抵抗收缩应力较差，涂层出现大量微观裂纹，如图 2f 所示。

2.3 不同胶黏剂基涂层热防护性能考核

以硅溶胶，水玻璃和采用 B4 配比制备的锆溶胶为无机胶黏剂，以 60%SiO₂ 为填料制备无机涂层。图 4 为涂层的宏微观形貌，硅溶胶基涂层平整光滑，表面无褶皱和高低起伏现象。微观可见硅溶胶基涂层表面均匀并且无微观裂纹，水玻璃基涂层表面出现较多沟壑，高低起伏。

对 3 种涂层在 1300 °C 火焰下进行烧蚀考核，图 5 为 3 种涂层烧蚀 30 s 的背表面温度变化，图 6 为涂层烧蚀形貌。可以看出，无涂层防护的铝合金基体在烧蚀 10 s 后即发生烧蚀破坏。进行涂层防护后，烧蚀 30 s 基体仍保持完好。水玻璃基涂层基体背温最低，这

是由于在烧蚀过程中涂层发生鼓包，降低了涂层与基体的界面热传导，使得该涂层具有较低的温升速率，但是烧蚀后涂层与基体发生剥落，失去热防护能力。硅溶胶涂层由于隔热性能较低，因此在烧蚀过程中温升最快，基体背温最高，同时该涂层在烧蚀后出现贯穿涂层中心的宏观裂纹。综合可知，锆溶胶涂层具有最佳的热防护性能。

2.4 锆溶胶无机涂层热防护机制

为进一步分析锆溶胶基涂层的热防护性能，本实验对锆溶胶基涂层进行多种烧蚀条件下的考核。图 7 是锆溶胶基涂层在 1300 °C 火焰下烧蚀不同时间后的涂层宏观形貌，可以看出涂层表面存在不同程度的烧蚀损伤。在 1300 °C 火焰烧蚀 10 s 后，涂层表面变黑并出现裂纹，火焰中心区域有小面积白色区域，随着烧蚀时间增加，表面白色区域扩展，涂层龟裂程度随之增加，这是由于 PVP 在 500 °C 左右发生分解，由图

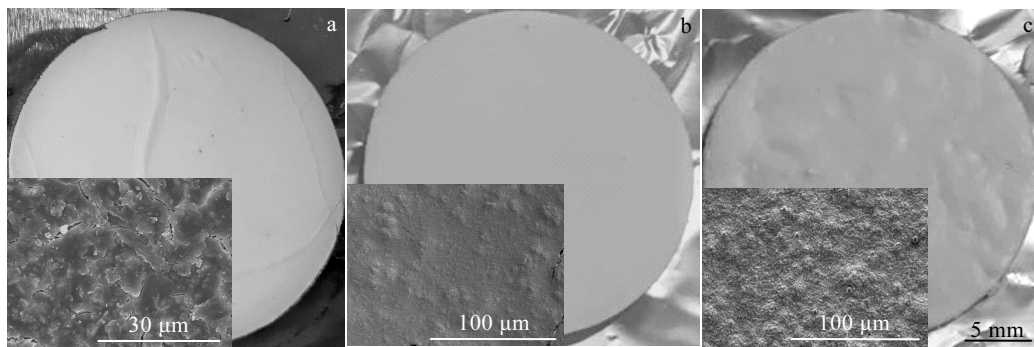


图 4 不同胶黏剂涂层的宏微观形貌

Fig.4 Morphologies of three different adhesive coatings: (a) zirconium sol, (b) silica sol, and (c) sodium silicate

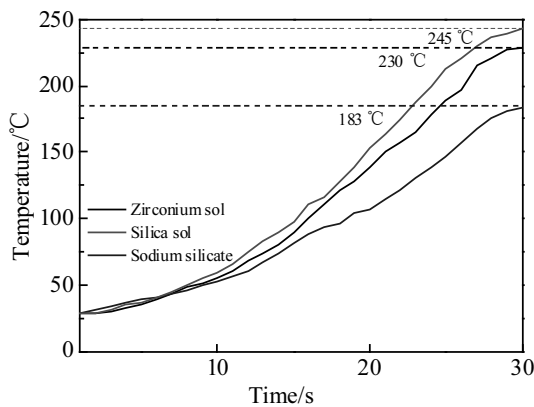


图 5 3 种涂层在 1300 °C 火焰烧蚀 30 s 的背温变化曲线

Fig.5 Back surface temperature of three coatings under 1300 °C flame ablation for 30 s

7a 所示，部分残留的碳使得涂层表面呈现黑色，并随着烧蚀时间的增加，残留碳发生氧化消失，涂层表面黑色区域变小呈现白色，同时，PVP 的分解使得涂层裂纹增加。图 8 为锆溶胶涂层在升温过程中的变化和烧蚀前后的 XRD 图谱。由图 8a 可知，200 °C 左右锆溶胶内部的结合水耗失，溶胶进一步脱水缩聚，形成非晶态 ZrO₂，使得涂层收缩产生较大的内应力，导致裂纹增生。

为进一步分析锆溶胶基涂层烧蚀后的微观响应机制，选取烧蚀 20 s 后的样品进行分析，图 9 为烧蚀后的微观形貌，烧蚀后涂层微观裂纹交错，由图 9b 可以看出，球形 SiO₂ 颗粒周围聚集分布细小颗粒，结合图 8b 可知为单斜相的纳米 ZrO₂ 粒子，ZrO₂ 的产生有效提高了涂层的隔热能力^[17,18]。ZrO₂ 颗粒弥散嵌合在微观裂纹与球形 SiO₂ 颗粒产生良好的协同作用，

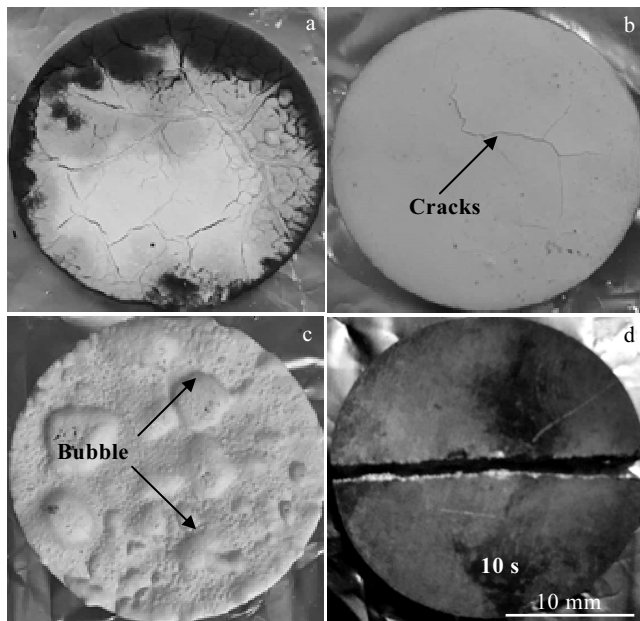


图 6 3 种涂层 1300 °C 火焰烧蚀的宏观形貌

Fig.6 Macro-morphologies of three coatings after 1300 °C flame ablation: (a) zirconium sol coating, (b) silica sol coating, (c) sodium silicate coating, and (d) without coating

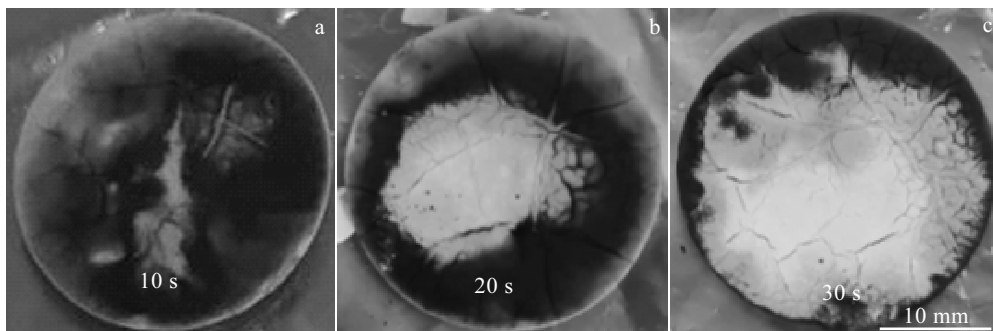


图 7 锆溶胶基无机涂层在不同烧蚀时间下宏观形貌

Fig.7 Macro-morphologies of the zirconium sol coating after flame ablation with different time: (a) 10 s, (b) 20 s, and (c) 30 s

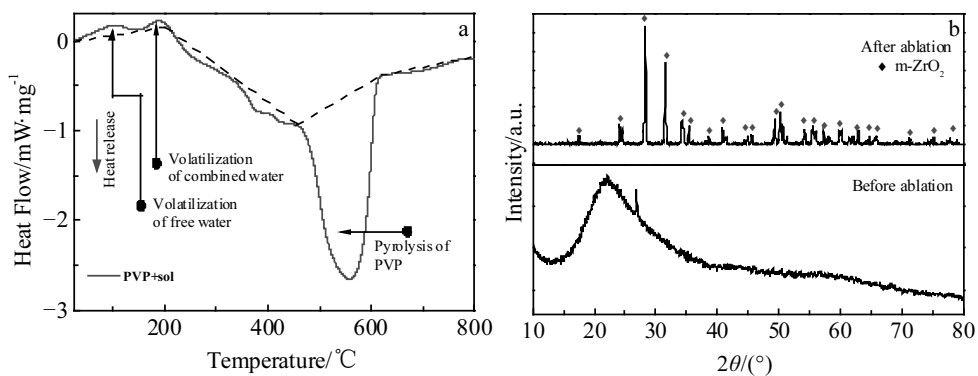


图 8 锆溶胶涂层在升温过程中的变化和烧蚀前后的 XRD 图谱

Fig.8 DSC curve (a) and XRD patterns (b) of the zirconium sol coating before and after ablation

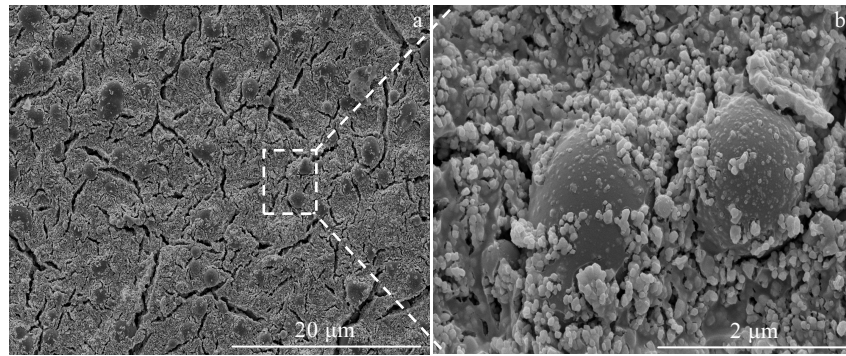


图 9 锆溶胶基无机涂层在 1300 °C 火焰烧蚀 20 s 后微观形貌

Fig.9 Micro-morphologies of the zirconium sol coating after 1300 °C flame ablation for 20 s

有效缓解了溶胶粒子在烧蚀过程由于缩聚收缩产生的应力, SiO_2 粒子起到良好的钉扎效果, 有效地避免了烧蚀过程中大裂纹的产生, 使涂层具有良好的热防护效果。

3 结 论

1) 冰醋酸添加量为 2.6 g 时, 锆溶胶的稳定性最好, 并且所制备涂层细微裂纹最少, 龟裂程度降低。

2) PVP 的加入提高了涂层浆料的稳定均匀性, 当 PVP 含量 7% 时, 溶胶粒径最小, 粒子大小分布均匀, 所制备的涂层抵抗收缩应力能力最好, 微观裂纹缺陷最少, 涂层表面致密。

3) 硅溶胶基涂层具有最佳成型性, 但其耐温性较差, 水玻璃基涂层烧蚀过程出现鼓包剥落而失去热防护能力, 锆溶胶基涂层高温热防护性能最佳。

4) 1300 °C 火焰烧蚀过程中, 锆溶胶涂层结合水挥发, 溶胶粒子产生晶态转变, 导致体积变化产生收缩应力使得涂层发生龟裂, 同时球形 SiO_2 颗粒起到良好的钉扎效果, 纳米 ZrO_2 颗粒填补裂纹缺陷使得涂层具有良好的热防护能力。

参考文献 References

- [1] Zhang Yu(张 珏). *Aluminium Fabrication*(铝加工)[J], 2009(3): 50
- [2] Cao Jingzhu(曹景竹), Wang Zhutang(王祝堂). *Light Alloy Fabrication Technology*(轻合金加工技术)[J], 2013, 41(3): 1
- [3] Balamurugan A, Kannan S, Rajeswari S. *Materials Letters*[J], 2003, 57(26-27): 4202
- [4] Voevodin N N, Kurdziel J W, Mantz R. *Surface & Coatings Technology*[J], 2006, 201(3-4): 1080
- [5] Mei Lefu(梅乐夫), Liang Kaiming(梁开明), Gu Shouren(顾守仁) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2002, 31(S1): 92
- [6] Voevodin N N, Balbyshev V N, Khobaib M *et al. Progress in Organic Coatings*[J], 2003, 47(3-4): 416
- [7] Wang Meng(王 萌), Dong Xuanpu(董选普), Yang Fan(杨 帆) *et al. Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2015, 35(4): 427
- [8] Cui Xuejun(崔学军), Li Guojun(李国军), Ren Ruiming(任瑞铭). *Electroplating & Finishing*(电镀与涂饰)[J], 2008, 27(4): 43
- [9] Yin Lisong, Zhou Qifa. *Journal of Functional Materials*[J], 1999(4): 407
- [10] Wang Haidong(王海东). *Materials Protection*(材料保护)[J], 2006, 39(12): 10
- [11] Shen J, Zhang Q Y, Wang J *et al. Journal of Sol-Gel Science and Technology*[J], 2000, 19: 271
- [12] Boratto M H, Congiu M, dos Santos S B O *et al. Ceramics International*[J], 2018, 44(9): 10790
- [13] Soo M T, Prastomo N, Matsuda A *et al. Applied Surface Science*[J], 2012, 258(13): 5250
- [14] Mi Y J, Wang J Q, Yang Z G *et al. RSC Advances*[J], 2014, 4(12): 6060
- [15] He Jinlin(何锦林), Tan Hong(谭 红), Wang Dacheng(汪大成). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2000, 24(1): 52
- [16] Ma Zhengqing(马正青), Li Wenxian(黎文献), Tan Dunqiang(谭敦强). *Surface Technology*(表面技术)[J], 2001, 30(4): 33
- [17] Adraider Y, Pang Y X, Nabhani F *et al. Ceramics International*[J], 2013, 39(8): 9665
- [18] Chen Y X, Liu W M. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2002, 85(9): 2367

Preparation of Inorganic Coating by Sol-Gel Method and Its Thermal Protection Performance

Xu Feng, Zhu Shizhen, Ma Zhuang, Qian Yan, He Dongdong

(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: In order to realize the thermal protection of aluminum alloy structural materials in high temperature environment, an inorganic zirconium sol coating was prepared on the surface of aluminum alloy by sol-gel method. The zirconium sol with good stability was prepared using n-propanol zirconium and glacial acetic acid. The effect of PVP content on the size and viscosity of zirconium sol particles was studied. The mechanism of PVP on sol particles was analyzed. The inorganic coating was prepared by adding 60% (mass fraction) SiO_2 , and the coating was ablated. The effects of different adhesives on the coating structure and thermal protection performance were compared. According to the macroscopic response and microscopic morphology of the coating in the ablation test, the thermal protection mechanism of the inorganic coating at high temperature was analyzed. The results show that the stability of zirconium sol is the best when the content of glacial acetic acid is 2.6 g. After optimization of 7 wt% PVP, the zirconium sol particles are uniform in size and have the best coating property. The silica sol-based coating has the best moldability. After the three kinds of adhesive coatings are ablated at 1300 °C for 30 s, the substrate is not broken, and the water glass-based coating peels off after ablation; compared with other adhesive coatings, the zirconium sol-based coating has the best thermal protective ability. During the ablation process, the zirconium sol particles dehydrate and condense at high temperature to form nano-zirconia particles, which are dispersed around the filler and produce good synergistic heat insulation with the filler, so that the coating has good high-temperature thermal protection performance.

Key words: sol-gel method; inorganic adhesive; inorganic coating; thermal protection performance

Corresponding author: Zhu Shizhen, Ph. D., Professor, School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-10-68912712, E-mail: zhusz@bit.edu.cn