

溶胶-凝胶法 CeO_2 涂覆钨纤维工艺

马运柱, 黄倩芳, 刘文胜

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 以硝酸铈作为原料, 采用溶胶-凝胶法对预处理后的钨纤维进行 CeO_2 涂覆改性, 探讨 Ce 溶胶的制备工艺, 研究溶胶特性、煅烧温度、升温速度以及涂覆层数对涂覆效果的影响。采用红外光谱 (FT-IR) 分析 Ce 溶胶的特征基团, X 射线衍射 (XRD) 分析 Ce 凝胶煅烧后的物相组成, 扫描电镜 (SEM) 分析 CeO_2 涂层纤维的微观形貌, 电子能谱仪 (EDS) 分析涂层纤维的物质组成。结果表明: 溶胶制备中加入二甲基乙酰胺 (DMAC) 可提高溶胶稳定性, 有利于钨纤维的涂覆改性; 在真空气氛中, 采用 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度并在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h 的一次涂覆工艺, 制备了均匀、致密、完整的 CeO_2 涂层。

关键词: 钨纤维; 溶胶-凝胶; CeO_2 涂层; 涂覆工艺

中图分类号: TQ342

文献标志码: A

Process of CeO_2 coating on tungsten fibers by sol-gel method

MA Yun-zhu, HUANG Qian-fang, LIU Wen-sheng

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Taking the cerium nitrate as raw material, CeO_2 coating on the pretreated tungsten fiber was fabricated by sol-gel method. The preparation process of Ce sol was explored, and coating effects were studied systematically via variable conditions, such as sol characteristics, calcination temperature, heating rate and coating layers. The characteristic functional groups of the sol were analyzed by FT-IR, the phase composition of Ce gel after calcining was analyzed by XRD, the microstructure and composition of the CeO_2 coated tungsten fibers were characterized by SEM and EDS, respectively. The results show that, during the sol preparation, DMAC addition can enhance the stability of the sol and improve the effect of CeO_2 coating on tungsten fiber. The uniform, dense and complete CeO_2 coating can be obtained after being coated only once under the conditions of calcining at $600\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h and heating rate of $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ in the vacuum atmosphere.

Key words: tungsten fiber; sol-gel method; CeO_2 coating; coating process

W 纤维具有高熔点、高密度、高抗拉强度和比强度等优异性能, 是一种理想的增强材料, 常应用于 Zr 基非晶复合材料、高温合金复合材料以及钨基合金材料中来提高材料的强韧性^[1-5], 但钨纤维与基体存在界面反应及扩散等问题, 易形成硬脆相, 或者不能维持纤维的原始形状, 从而起不到增强效果甚至降低材料性能, 因此需通过纤维表面涂层改性技术防止或减少上述问题。表面涂层改性方法主要有化学气相沉积^[6]、物理气相沉积^[7]、溶胶-凝胶法^[8]、化学镀^[9]及

磁控溅射^[10]等, 与其他方法相比, 溶胶-凝胶法具有涂层组成易控制、成膜和操作简单、制备条件要求低等优点, 是一种常用的涂层制备方法。国内外采用溶胶-凝胶法在金属块体、玻璃基板及碳纤维等表面制备保护涂层的研究已比较成熟, 如 CZERWINSKI 和 SZPUNAR^[11]采用溶胶-凝胶提拉法于 Pt、Si、Ni 和 Cr 等基板表面制备了 CeO_2 涂层; SAKAMOTO 等^[12]采用同样的方法在玻璃基板上制备了 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 复合涂层。华中胜等^[13]以异丙醇铝为原料, 利用溶胶-凝

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50774098)

收稿日期: 2011-11-28; 修订日期: 2012-03-07

通信作者: 马运柱, 副教授, 博士; 电话: 0731-88877825; E-mail: zhuzipm@csu.edu.cn

胶法在短石墨纤维表面涂覆了一层与纤维结合紧密、纯净、均匀厚度为 1~2 μm 的 Al_2O_3 涂层;穆翠红等^[14]采用溶胶-凝胶法在中间相沥青基碳纤维的表面制备了均匀、致密、无明显孔洞、厚度为 150 nm 的 TaC 涂层,但溶胶-凝胶技术在金属纤维表面制备涂层的研究鲜有报道。 CeO_2 熔点高达 2 400 $^\circ\text{C}$,具有结晶度高、化学稳定性好及耐腐蚀等优点,由于其制备工艺简单且廉价,是一种用途广泛的材料。本文作者在其他学者的研究基础上,探讨采用溶胶-凝胶法于钨纤维表面制备 CeO_2 涂层的工艺,为钨纤维的新型应用和强韧化复合材料提供基础。

1 实验

1.1 实验原材料

原料有钨纤维(直径为 15 μm ,广州宏懋钨丝制造有限公司生产)、浓硫酸(分析纯,下同)、浓硝酸、六水硝酸铈、柠檬酸、二甲基乙酰胺(DMAC)。

1.2 实验方法

本实验采用如下工艺制备 CeO_2 涂层:1) 纤维粗化预处理;2) 纤维表面涂覆 Ce 溶胶;3) 干燥并高温煅烧使有机涂层转化为无机 CeO_2 涂层。实验中先将钨纤维直接置于溶胶中,由于钨纤维易缠绕、不易分散、密度高易沉于烧杯底部,无法与溶胶充分接触,涂覆不完整,煅烧时容易氧化,未达到涂层改性效果。为了改善涂覆效果,将钨纤维整齐绕于经过耐酸处理的铜质工字架上,在溶胶中浸渍一段时间后进行干燥、煅烧,在钨纤维表面制备了 CeO_2 涂层。

采用非醇盐法^[15]制备 Ce 溶胶,制备过程如下:配制一定浓度的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液,加入一定量的柠檬酸,调节溶液的 pH 值至 0 左右,促使溶液中柠檬酸与 Ce^{3+} 形成络合物,再置于 65 $^\circ\text{C}$ 的水浴锅中一段时间,使其发生水解和缩聚反应,最后于室温下陈化形成稳定的溶胶。在上述体系中加入适量的成膜促进剂 DMAC,络合物铈与 DMAC 会发生进一步的交联反应,在相同时间内形成更复杂的链式或网状结构的 Ce 溶胶,有利于获得无裂纹、结构均匀的涂层。

1.3 检测方法

采用红外光谱分析 Ce 溶胶特征基团、X 射线衍射分析煅烧后 Ce 溶胶的物相组成,采用扫描电镜分析改性纤维的表面形貌,采用电子能谱分析涂层纤维的元素组成。

2 结果与讨论

2.1 钨纤维预处理

钨纤维表面能较低,在含氧介质中易钝化,表面形成致密的钝化膜而导致界面结合能力降低,为了提高涂层与纤维的层间剪切强度,需要对钨纤维表面进行处理,使纤维表面形成微粗糙、亲水的表面,提高钨纤维与涂层之间的物理结合力。

将绕有钨纤维的模具置于混酸溶液($V(\text{浓 H}_2\text{SO}_4):V(\text{浓 HNO}_3)=2:1$)中粗化^[16],再用蒸馏水将钨纤维表面残留的酸液清洗干净,置于真空干燥箱中烘干。图 1 所示为预处理对钨纤维表面形貌的影响。图 1(a)所示为原始纤维表面形貌,从图 1(a)可知,纤维表面光滑,无沟壑及凹槽;图 1(b)所示为粗化处理后纤维的表面形貌,粗化处理后的纤维表面出现沟壑及凹槽,粗糙度加大,从而使纤维的比表面积增大,表面活性提高,有利于增强涂层与钨纤维间的结合力。单纤维强度测试结果表明,原始单纤维强度为 3.66 GPa,粗化后的强度为 3.59 GPa,纤维相强度只是略微下降,对钨纤维性能无明显影响。

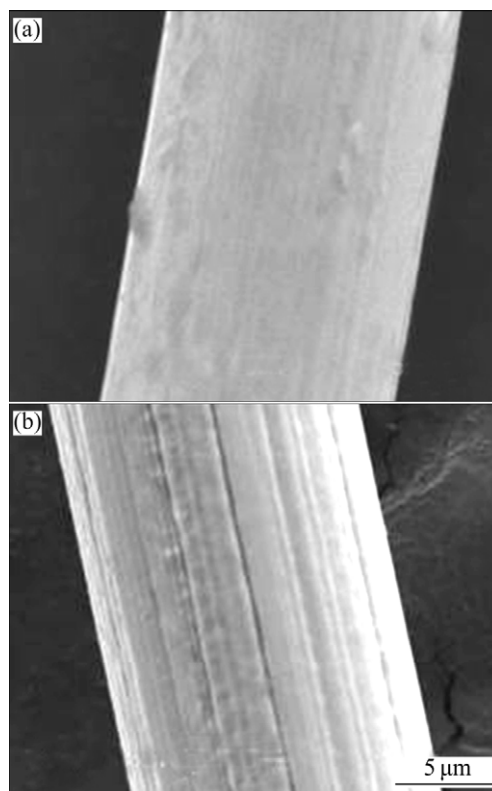


图 1 预处理前后钨纤维表面的 SEM 像

Fig. 1 SEM images of surface of tungsten fibers before (a) and after (b) pretreatment

2.2 Ce 溶胶制备工艺与分析

2.2.1 Ce 溶胶的结构分析

在溶胶制备过程中, Ce^{3+} 与柠檬酸反应生成 Ce 的络合物, 加入 DMAC 后, Ce 络合物与 DMAC 会发生交联反应, 形成更为复杂的链式或网状结构的 Ce 溶胶。

利用 FT-IR 可以有效地分析 Ce 溶胶的特征基团及添加成膜促进剂对溶胶结构的影响, 图 2 所示为添加 DMAC 前后溶胶的红外光谱。从图 2 可知, 加入 DMAC 后, $3\ 369.9\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰变宽且弱, 这与该处主要是 DMAC 中酰胺基团的特征峰有关, 柠檬酸与硝酸铈反应生成 Ce 的络合物, 羧基和羟基大部分消失, 酰胺基团占主导地位, 但由于 DMAC 的加入量少以及混合带有少量未反应完全的羧基和羟基, 所以峰形较弱。此外, 加入 DMAC 后 $1\ 900\sim 1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 区间内的吸收峰数量增多, 且变尖锐, 这是由于 $1\ 900\sim 1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 区间是 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动区, 加入 DMAC 后, 柠檬酸与 DMAC 中的 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 键发生交联反应生成酸酐或酮, 溶胶交联度增加, 提高了黏度及韧性, 有利于形成不易开裂的完整涂层。

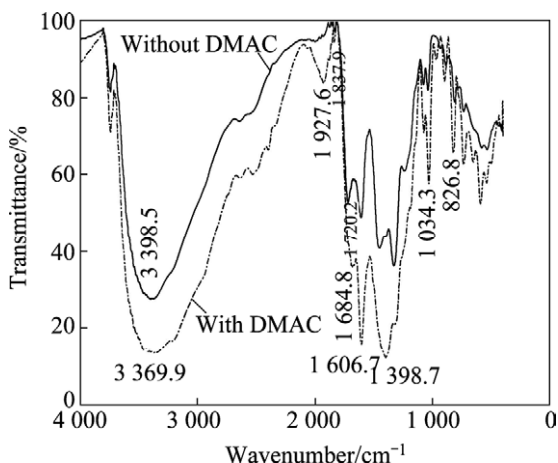


图 2 Ce 溶胶的红外光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of Ce sol

2.2.2 Ce 凝胶的 XRD 谱

图 3 所示为 Ce 凝胶在不同温度下煅烧 2 h 后的 XRD 谱。如图 3 所示, 经 $100\ ^\circ\text{C}$ 煅烧后的 XRD 谱上未出现明显的衍射峰, 处于非晶状态; 经 $400\ ^\circ\text{C}$ 煅烧后, 衍射峰的强度明显增强, 峰形也发生明显锐化, 铈的氧化物发生了明显晶化, 其中前 4 个峰(111)、(200)、(220)和(311)较尖锐, 后 4 个峰(222)、(400)、(331)和(420)开始出现, 但强度较弱且峰形较宽, 8 个衍射峰与 CeO_2 的衍射峰相吻合, CeO_2 是铈的氧化物的最终产物; 经 $500\ ^\circ\text{C}$ 煅烧后, 可以看到, 随着温度

的升高, 后 4 个衍射峰的强度增强并明显锐化, 这说明 CeO_2 变成了晶态组织, 且 $500\ ^\circ\text{C}$ 煅烧后由于晶粒细化, 衍射峰出现宽化现象; 经 $600\ ^\circ\text{C}$ 及 $800\ ^\circ\text{C}$ 煅烧后, 晶粒尺寸随着温度的升高而变大。这为获得晶态、晶粒细小的涂层组织而选择合适的煅烧温度提供了一定依据。

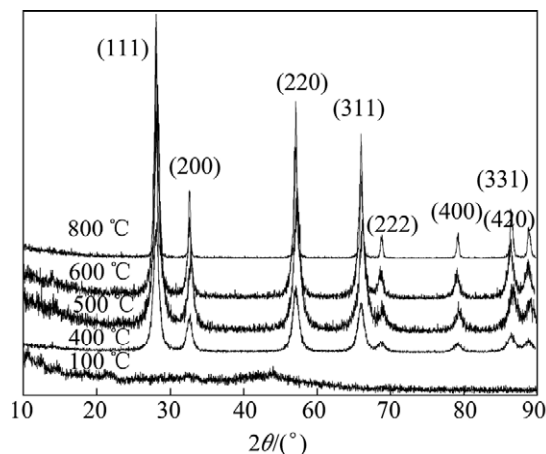


图 3 不同温度煅烧后 Ce 凝胶的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of Ce gel after calcined at different temperatures

2.3 钨纤维涂层工艺

溶胶的制备、煅烧温度、升温速度和涂覆层数等是影响纤维涂层的主要因素。对纤维涂层进行 SEM 形貌检测, 可分析不同因素对涂层的影响。

2.3.1 溶胶特性和煅烧温度的影响

溶胶特性对钨纤维的涂覆效果有显著影响, 而 DMAC 的添加对溶胶的稳定性起决定性作用, 在本研究中, 对比分析了 DMAC 的添加对纤维涂层形貌的影响, 结果如图 4 所示。从图 4(a)和(b)可以看出, 经 400 和 $500\ ^\circ\text{C}$ 煅烧后, 加入 DMAC 制备的涂层表面更光滑、均匀, 且连续、完整、无裂纹和孔洞, 涂覆效果更好。这是由于在制备 CeO_2 涂层时, 制备性能优异的溶胶是关键, 交联度大、黏度适中有利于得到均匀、完整、优质的涂层。而加入一定量的 DMAC, 能促进溶胶进一步的交联置换反应, 提高溶胶黏度和韧性, 这样在纤维表面涂覆后, 形成的凝胶涂层不易开裂, 室温下涂层保持完整的状态, 不会出现涂层脱落和开裂的现象。可见, 添加 DMAC 能使溶胶的稳定性得到提高, 在低温下可获得质量优良的涂层。煅烧温度也是影响涂层质量的重要因素, 有机溶胶经干燥后转变为凝胶, 凝胶经煅烧后可变成无机的氧化物涂层。将经过涂覆和干燥后的纤维进行煅烧, 温度分别为 400 、 500 、 600 和 $800\ ^\circ\text{C}$, 煅烧时间为 2 h。从图 4(e)

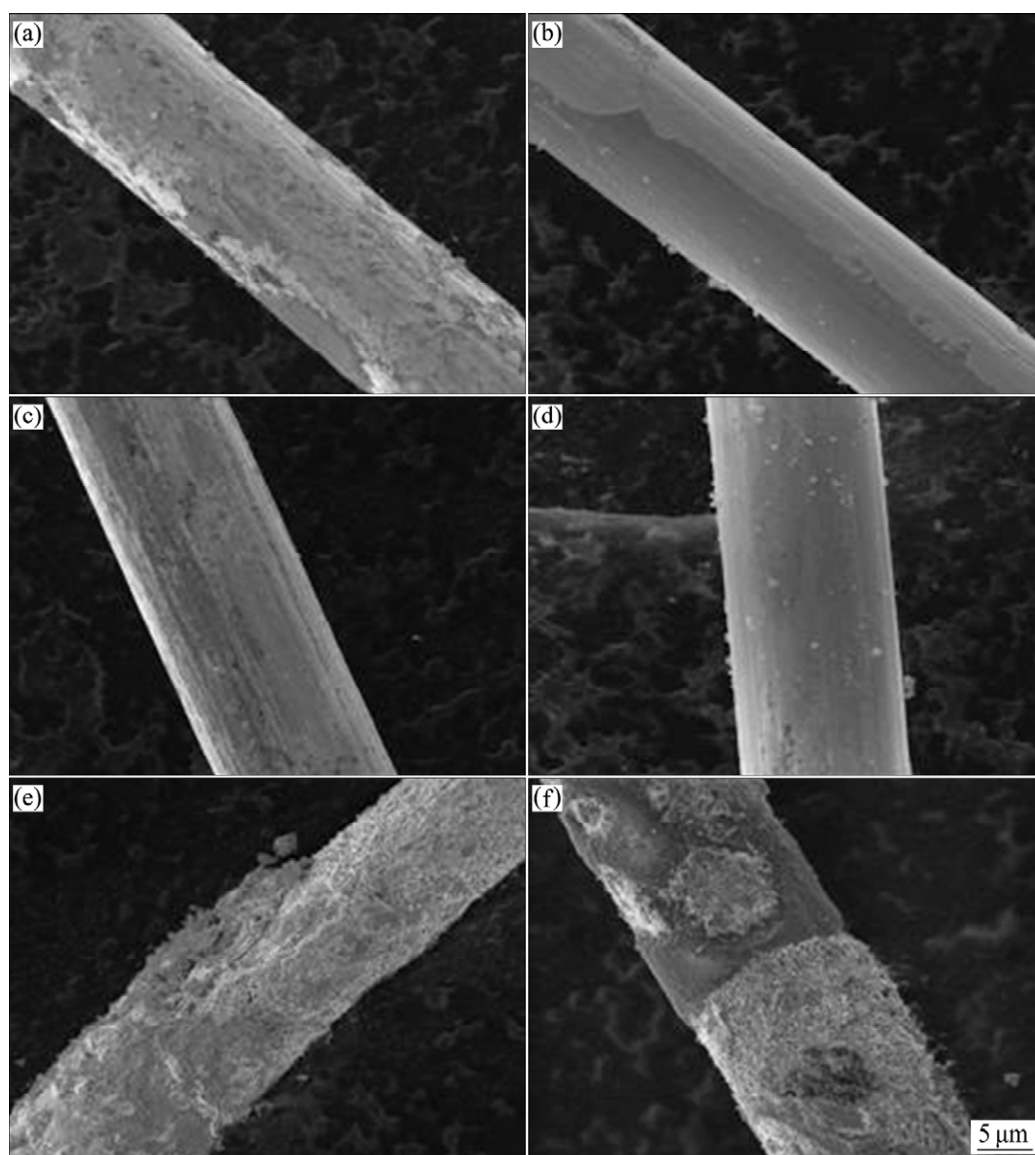


图4 经不同温度煅烧后纤维的表面形貌

Fig. 4 Fiber surface morphologies after calcined at different temperatures: (a) 400 °C, without DMAC; (b) 400 °C, with DMAC; (c) 500 °C, without DMAC; (d) 500 °C, with DMAC; (e) 600 °C, without DMAC; (f) 600 °C, with DMAC

和(f)可以看出,涂层经 600 °C煅烧后,两种状态下涂层都发生了严重的脱落,表面粗糙,涂覆效果差;而经 800 °C煅烧 2 h 后,纤维发生氧化和断裂。这是因为温度过高,涂层积累的热应力无法释放,使涂层发生脱落,甚至导致纤维裸露而发生氧化和断裂,这样涂层将无法起到保护纤维的作用。

2.3.2 升温速度对涂层的影响

由图 4 可知,经 400 和 500 °C煅烧后可获得完整的涂层,而经 600 °C煅烧后,涂层出现了脱落,经 800 °C煅烧后,涂层脱落严重,造成纤维氧化甚至断裂,其原由如下: 1) 煅烧温度过高; 2) 升温速度太快。升温速度过快一方面将导致胶体中水分子快速挥发,

致使凝胶胶团收缩过快,使涂层界面产生内应力集中;另一方面致使胶体中有机物分子的快速分解和扩散,在界面处产生热应力大量累积。当上述热应力累积到一定程度(超过界面能承受的临界应力)时,涂层将产生裂纹,甚至导致涂层脱落。为了获得界面均匀、致密的 CeO_2 涂层,采用真空气氛并缓慢升温的工艺,所得涂层表面光滑、界面结合紧密,没有出现涂层脱落的现象(见图 5)。这是因为一方面真空气氛有利于界面保护,防止氧在界面处快速扩散而引起的金属表面氧化;另一方面在真空条件下,缓慢升温降低了有机分子的分解和挥发速度,低温热解时,小分子气体能以较缓慢的速率扩散出去,而不使涂层

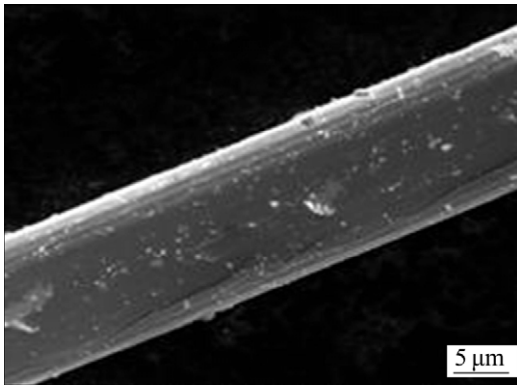


图 5 真空中缓慢升温煅烧后钨纤维表面的 SEM 像
Fig. 5 SEM image of tungsten fiber surface after heat treatment by enhancing slowly temperature in vacuum

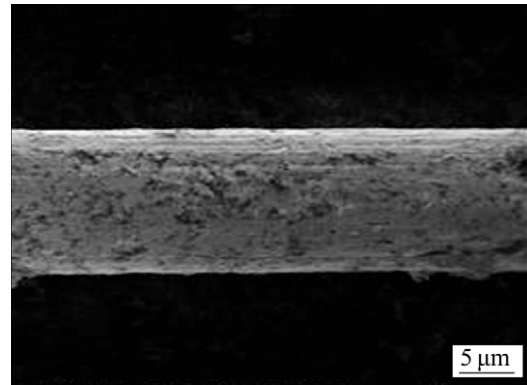


图 6 二次涂覆煅烧后钨纤维表面的 SEM 像
Fig. 6 SEM image of surface of tungsten fiber after heat treatment with twice coatings

留下大量因凝胶分解而留下的孔洞, 在高温阶段, 凝胶收缩速度减缓, 物质状态缓慢转变, 能够及时释放出内应力, 使涂层和纤维更好地匹配, 从而形成完整的涂层。

2.3.3 涂覆层数对涂层的影响

对纤维进行多次涂覆可改变涂层的厚度, 但厚度过大可能影响涂层质量。本研究就涂覆层数对涂层的影响进行了研究。将粗化后的纤维浸入溶胶中一段时间后干燥, 重复操作, 获得不同厚度的涂层, 然后对涂覆的钨纤维进行煅烧。2.3.3 节以上实验均采用一次涂覆。图 6 所示为经过二次涂覆的钨纤维煅烧后的 SEM 像。与图 5 进行比较可以看出, 煅烧后的一次涂覆纤维表面光滑、均匀、较为致密, 但涂层较薄, 能看到纤维粗化后的痕迹; 二次涂覆的纤维表面较为粗糙、有孔洞、涂层较厚但不均匀, 在较厚涂层的地方还会开裂。可见, 虽然对纤维进行多次涂覆可以提高涂层厚度, 但凝胶附着不均匀, 在过厚涂层处凝胶大量分解并收缩, 导致纤维涂层形成小孔洞, 甚至开裂。因此, 采用一次涂覆效果更好。

2.4 钨纤维涂层端口形貌

图 7 所示为经真空气氛缓慢升温至 600 °C 煅烧 2 h 后 CeO₂ 涂层纤维端口形貌与 EDS 分析结果。从图 7 中可以看出, 纤维表面有一层均匀、致密、光滑的薄涂层包覆在钨纤维上。采用 EDS 分析钨纤维表面物质元素组成, 结果表明, 涂层主要由氧、钨、铈和碳 4 种元素组成, 钨元素含量为 65.02%(质量分数)、铈元素含量为 4.53%、氧元素含量为 4.86%、碳元素含量为 25.59%, 由于涂层很薄, 在检测时, 钨原子受到激发, 出现在结果中, 而碳元素是铜质工字架上的生料

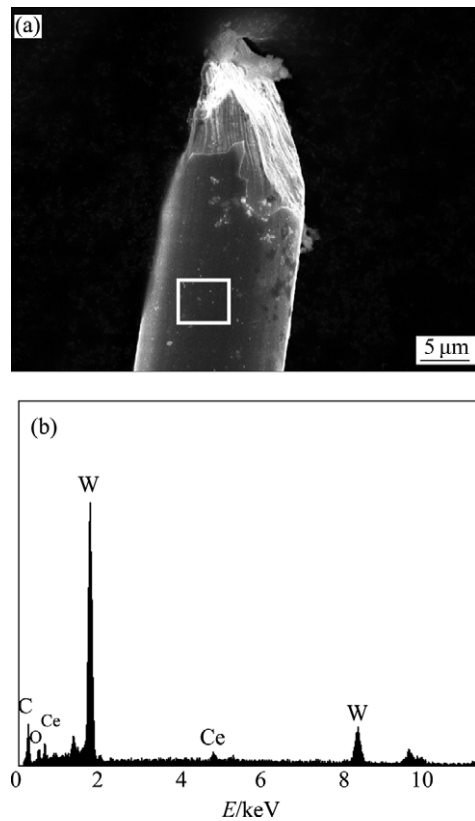


图 7 涂层纤维端口的 SEM 像及 EDS 分析结果
Fig. 7 SEM image (a) and EDS results (b) of coated fiber port

带煅烧时碳化产生的, 这表明纤维表面涂层的物质是含铈的氧化物。

3 结论

- 1) 对钨纤维进行粗化预处理, 能提高纤维的表面

粗糙度, 增强钨纤维与涂层物质间的结合力。

2) 在 Ce 溶胶的制备过程中, 加入 DMAC 能提高溶胶黏度和韧性, 有利于形成韧性较好、不易开裂的完整涂层。

3) 在涂层的制备工艺中, 通过添加 DMAC 来改善溶胶特性, 并经一次涂覆, 在真空气氛下以 1 °C/min 的加热速率缓慢升温至 600 °C 煅烧 2 h 后, 获得了致密、均匀、完整的 CeO₂ 涂层。

REFERENCES

- [1] 马卫锋, 寇宏超, 李金山, 王一川, 周 廉, 傅恒志. W 纤维增强 Zr 基非晶复合材料的界面研究现状[J]. 材料导报, 2006, 20(4): 64-66.
MA Wei-feng, KOU Hong-chao, LI Jin-shan, WANG Yi-chuan, ZHOU Lian, FU Heng-zhi. The present status of interface study of W fiber reinforced Zr-based amorphous matrix composite [J]. Materials Review, 2006, 20(4): 64-66.
- [2] DU J, HOSCHEN T, RASINSKI M, YOU J H. Interfacial fracture behavior of tungsten wire/tungsten matrix composites with copper-coated interfaces [J]. Mater Sci Eng A, 2010, 527(6): 1623-1629.
- [3] DU J, HOSCHEN T, RASINSKI M, WURSTER S, GROSINGER W, YOU J H. Feasibility study of a tungsten wire-reinforced tungsten matrix composite with ZrO₂ interfacial coatings [J]. Compos Sci Tech, 2010, 70(10): 1482-1489.
- [4] 王敬生, 夏耀琴. 难熔金属材料的发展与应用[J]. 材料导报, 1994(2): 71-74.
WANG Jing-sheng, XIA Yao-qin. Refractory metal material development and application [J]. Materials Review, 1994(2): 71-74.
- [5] 荣 光, 黄德武. 钨纤维复合材料穿甲弹芯侵彻时的自锐现象[J]. 爆炸与冲击, 2009, 29(4): 351-355.
RONG Guang, HUANG De-wu. Self-sharpening phenomena of tungsten fiber composite material penetrators during penetration [J]. Explosion and Shock Waves, 2009, 29(4): 351-355.
- [6] 蔡 杉, 李占一, 董 研, 颜鸣皋. SiC 纤维 CVD 涂层工艺研究[J]. 航空材料学报, 2006, 26(2): 23-28.
CAI Shan, LI Zhan-yi, DONG Yan, YAN Ming-gao. A study of preparation of protecting coating on SiC filaments by CVD process [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2006, 26(2): 23-28.
- [7] PODGORNIK B, HOGMARK S, SANDBERG O. Influence of surface roughness and coating type on the galling properties of coated forming tool steel [J]. Surf Coat Technol, 2004, 184(2/3): 338-348.
- [8] BAHLOWANE N. Novel sol-gel process depositing α -Al₂O₃ for the improvement of graphite oxidation resistance [J]. Thin Solid Film, 2001, 396(2): 126-130.
- [9] 任春兰, 张云鹏. 碳纤维表面化学镀镍工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(2): 19-21.
REN Chun-lan, ZHANG Yun-peng. Study on process of electroless nickel plating on carbon fiber surface [J]. Electroplating & Finishing, 2010, 29(2): 19-21.
- [10] 杨延清, 朱 艳, 陈 彦, 张清贵, 张建民. SiC 纤维增强 Ti 基复合材料的制备及性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2002, 31(3): 201-204.
YANG Yan-qing, ZHU Yang, CHEN Yan, ZHANG Qing-gui, ZHANG Jian-min. Processing and property of SiC fiber reinforced Ti-matrix composite [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2002, 31(3): 201-204.
- [11] CZERWINSKI F, SZPUNAR J A. The nanocrystalline ceria sol-gel coatings for high temperature applications [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1997, 9(1): 103-114.
- [12] SAKAMOTO H, QIU J B, MAKISHIMA A. The preparation and properties of CeO₂-TiO₂ film by sol-gel spin-coating process [J]. Sci Technol Adv Mater, 2003, 4(1):69-76.
- [13] 华中胜, 姚广春, 马 佳, 王 磊. 短石墨纤维表面溶胶-凝胶法涂覆 Al₂O₃[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2010, 31(2): 225-228.
HUA Zhong-sheng, YAO Guang-chun, MA Jia, WANG Lei. Coating Al₂O₃ on short graphite fibers by sol-gel method [J]. Journal of Northeastern University: Natural Science, 2010, 31(2): 225-228.
- [14] 穆翠红, 刘 辉, 迟伟东, 沈曾民. 中间相沥青基碳纤维表面 TaC 涂层的研究[J]. 化工进展, 2010, 29(8): 1521-1524, 1546.
MU Cui-hong, LIU Hui, CHI Wei-dong, SHEN Zeng-min. TaC surface coating on mesophase pitch-based carbon fibers [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, 29(8): 1521-1524, 1546.
- [15] 张环华, 李秀珍, 潘湛昌, 肖楚民. 溶胶-凝胶法制备纳米 CeO₂[J]. 精细化工中间体, 2002, 32(5): 30-31.
ZHANG Huan-hua, LI Xiu-zhen, PAN Zhan-chan, XIAO Chu-ming. The preparation of nano CeO₂ by sol-gel method [J]. Fine Chemical Intermediates, 2002, 32(5): 30-31.
- [16] 王德志, 王光君, 周 杰, 吴壮志. 超声波化学镀铜制备钼铜复合粉体[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2008, 39(5): 945-952.
WANG De-zhi, WANG Guang-jun, ZHOU Jie, WU Zhuang-zhi. Preparation of Mo/Cu composite powders with ultrasonic electroless plating copper [J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2008, 39(5): 945-952.

(编辑 陈卫萍)