

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2019.06.004

## 无水柠檬酸辅助合成硅酸锆薄膜及其抗氧化性能研究

胡庆<sup>1</sup>, 谭广繁<sup>1</sup>, 汤惠东<sup>1</sup>, 江伟辉<sup>1,2</sup>, 刘健敏<sup>2</sup>, 陈婷<sup>1</sup>, 江峰<sup>1</sup>, 冯果<sup>2</sup>

(1. 景德镇陶瓷大学, 江西 景德镇 333403; 2. 国家日用及建筑陶瓷工程技术研究中心, 江西 景德镇 333001)

**摘要:**以正丙醇锆和正硅酸乙酯分别为锆源和硅源, 正丙醇为溶剂, 无水柠檬酸为辅助添加剂, 采用非水解溶胶-凝胶结合浸渍-提拉镀膜工艺在碳化硅(SiC)基底上制备硅酸锆(ZrSiO<sub>4</sub>)抗氧化薄膜。采用 XRD、FT-IR、SEM、EDS 等分析测试手段研究了无水柠檬酸辅助 ZrSiO<sub>4</sub> 合成影响机理, 以及无水柠檬酸添加量、镀膜次数对 ZrSiO<sub>4</sub> 合成和薄膜形貌的影响, 并研究了薄膜的抗氧化性能。结果表明: 无水柠檬酸能促进矿化剂氟化锂(LiF)在正丙醇中的溶解, 从而促进纯相 ZrSiO<sub>4</sub> 的合成。当无水柠檬酸添加量(与正丙醇锆的摩尔比)为 1.1 : 1、镀膜次数为 5 次时可以在 SiC 基底上获得平整致密、无开裂、膜厚约为 500 nm 的 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜。在 1450 °C 高温氧化 60 h 后, 未镀膜的 SiC 基底单位面积增重为 7.2354×10<sup>-4</sup> g/cm<sup>2</sup>, 而镀上 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜后, 单位面积增重仅为 2.2283×10<sup>-4</sup> g/cm<sup>2</sup>, 且样品表面相对平整、无裂纹, 表明制备 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜具有优异的高温抗氧化性能。

**关键词:** 硅酸锆薄膜; 非水解溶胶-凝胶法; 无水柠檬酸; 抗氧化

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2019)06-0725-07

## Anhydrous Citric Acid Assisted Synthesis of Zirconium Silicate Thin Film and Its Oxidation Resistance

HU Qing<sup>1</sup>, TAN Guangfan<sup>1</sup>, TANG Huidong<sup>1</sup>, JIANG Weihui<sup>1,2</sup>, LIU Jianmin<sup>2</sup>, CHEN Ting<sup>1</sup>,  
JIANG Feng<sup>1</sup>, FENG Guo<sup>2</sup>

(1. Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China; 2. National Engineering Research Center for Domestic and Building Ceramics, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China)

**Abstract:** Zirconium silicate (ZrSiO<sub>4</sub>) thin film was prepared on the SiC substrate by non-hydrolyzed sol-gel process combined with dip-coating using zirconium *n*-propoxide and ethyl orthosilicate as zirconium source and silicon source, respectively, using *n*-propanol as solvent and anhydrous citric acid as auxiliary additives. The effect mechanism of anhydrous citric acid-assisted ZrSiO<sub>4</sub> synthesis as well as the effects of anhydrous citric acid addition and coating times on the synthesis of ZrSiO<sub>4</sub> and the morphology of the film and the oxidation resistance of the film were studied via XRD, FT-IR, SEM, EDS and other methods. The results showed that anhydrous citric acid could promote the dissolution of the lithium fluoride (LiF) in *n*-propanol, resulting in the formation of pure ZrSiO<sub>4</sub> phase. When the amount of anhydrous citric acid added (molar ratio to zirconium *n*-propoxide) was 1.1 : 1 and the number of coating times was 5, dense ZrSiO<sub>4</sub> film with the thickness of 500 nm without cracking could be obtained on the SiC substrate. After oxidizing at 1450 °C for 60 h, the weight gain per unit area of uncoated SiC substrate was 7.2354×10<sup>-4</sup> g/cm<sup>2</sup>, while that of the sample coated with ZrSiO<sub>4</sub> film was only 2.2283×10<sup>-4</sup> g/cm<sup>2</sup>. The surface of the sample was relatively flat and free of cracks after oxidizing process, indicating that the ZrSiO<sub>4</sub> film had excellent high temperature oxidation resistance.

**Key words:** ZrSiO<sub>4</sub> thin film; non-hydrolyzed sol-gel; anhydrous citric acid; oxidation resistance

收稿日期: 2019-04-21。

修订日期: 2019-06-12。

Received date: 2019-04-21.

Revised date: 2019-06-12.

基金项目: 国家自然科学基金(51602136, 51662016); 江西省自然科学基金(20171BAB216010); 江西省教育厅科项目(GJJ180710, GJJ180740, GJJ180699); 江西省杰出青年人才资助计划(20171BCB23071)。

Correspondent author: JIANG Weihui (1965-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: whj@jci.edu.cn

通信联系人: 江伟辉(1965-), 男, 博士, 教授。

## 0 引言

碳化硅(SiC)陶瓷材料具有优异的耐腐蚀性和耐磨性、良好的高导热性和高温机械性能、以及可靠的抗热冲击和抗蠕变性能,从而成为最广泛应用的结构陶瓷之一<sup>[1-3]</sup>。然而, SiC 是一种非氧化物材料,在有氧环境且温度大于 900 °C 时,可能会经历主动或被动氧化<sup>[4]</sup>,这将大大限制其实际应用。为了改善 SiC 的抗氧化性能,通常会在其表面制备抗氧化涂层或薄膜,能有效的保护 SiC 材料不被氧化<sup>[5]</sup>。硅酸锆(ZrSiO<sub>4</sub>)薄膜具有低的氧渗透率(1350 °C 时为  $8 \times 10^{-18}$  m<sup>2</sup>/s)、优良的化学稳定性和高温稳定性、较好的耐腐蚀性和抗热震性等,并且 ZrSiO<sub>4</sub> 膨胀系数( $4.1 \times 10^{-6}$  °C<sup>-1</sup>)与 SiC 膨胀系数( $4.7 \times 10^{-6}$  °C<sup>-1</sup>)的相近<sup>[5,6]</sup>。因此,在 SiC 表面涂覆 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜,可有效隔绝氧对 SiC 材料的氧化,获得抗氧化性能优异的复合材料。

目前, ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜的制备方法主要有蒸发诱导自组装(EISA)法<sup>[7]</sup>、水解溶胶-凝胶(HSG)法<sup>[8]</sup>及非水解溶胶-凝胶(NHSG)法<sup>[6,9]</sup>等。A. Leandro 等<sup>[7]</sup>以正硅酸乙酯(TEOS)、四氯化锆(ZrCl<sub>4</sub>)和乙醇等为原料,采用 EISA 法制备 Zr<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> 介孔薄膜。李聪等<sup>[8]</sup>以氧氯化锆、正硅酸乙酯和双氧水为原料,采用 HSG 法于 1000 °C 在单晶硅表面制备了致密 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜。其中, NHSG 法的反应物不经历水解反应而直接异质聚合,这确保了前驱物以原子级均匀混合,从而有利于提高样品的均匀性、降低合成温度和缩短薄膜的制备周期<sup>[6,10]</sup>。前期本课题组以工业纯 ZrCl<sub>4</sub> 和 TEOS 为锆源和硅源、乙醇为溶剂分别在单晶硅和 SiC 表面制备了致密的 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜<sup>[9,11]</sup>。然而,工业纯 ZrCl<sub>4</sub> 含有较多杂质,镀膜前需要过滤预处理,并且原料中氯的存在对环境存在不利的影晌<sup>[12]</sup>。本文以纯度较高的正丙醇锆为锆源、TEOS 为硅源、正丙醇为溶剂,无水柠檬酸为辅助添加剂,采用 NHSG 法在 SiC 表面浸渍提拉合成致密的 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜,探讨了无水柠檬酸添加量、镀膜次数对 ZrSiO<sub>4</sub> 合成以及薄膜形貌的影响,研究了无水柠檬酸 ZrSiO<sub>4</sub> 低温合成的作用机制,并探讨了 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜抗氧化性能。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

采用 NHSG 法制备 ZrSiO<sub>4</sub> 溶胶,典型工艺为:首先在通风橱中量取 6.40 g 无水柠檬酸(AR,

99.5%),然后加入 97.00 mL 正丙醇(AR, 99.7%)溶液进行搅拌溶解配置成 0.1 mol/L 柠檬酸溶液,待其完全溶解后,加入 0.13 g 矿化剂 LiF(AR, 99.0%)和 4.00 mL TEOS(AR, 99.0%)进行搅拌 30 min,再加入 6.63 mL 正丙醇锆(AR, 70wt.% 正丙醇溶液),最后经 110 °C 油浴 24 h 进行异质缩聚反应,再室温陈化 24 h 后即可得到镀膜用的 ZrSiO<sub>4</sub> 溶胶。采用浸渍-提拉镀膜工艺制备 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜,典型工艺为:在氮气保护下的手套箱内,将洗净烘干的 SiC 基片浸入 ZrSiO<sub>4</sub> 镀膜溶胶中,采用浸渍-提拉法在 SiC 基片上镀膜,浸渍时间为 30 s,浸渍-提拉速度为 1 mm/s,5 次镀膜,并置于 40 °C 干燥气氛中干燥 2 h 后获得干凝胶膜,直接 1000 °C 煅烧处理可获得 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜。热处理制度为:室温-500 °C 按 1 °C/min 速率升温,500-1000 °C 按 1.5 °C/min 的速率升温,1000 °C 热处理 1 h,自然冷却获得样品。

### 1.2 测试表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, DX-2700 B)表征制备的粉体和薄膜物相组成,测试条件为:2θ=10-70°,步长为 0.02°;采用扫描电子显微镜(SEM, PHENOM Pro)以及联合 X 射线能谱分析(EDS, Hitachi SU-8010)对制备的薄膜形貌表征;采用傅立叶变换红外光谱(FT-IR, Nicolet 5700)仪对原料和干凝胶进行红外分析,测量的波数范围为 4000-400 cm<sup>-1</sup>。制备的薄膜高温抗氧化性能测试:将 SiC 基底、镀膜 SiC 基片置于高温电炉中,以 5 °C/min 的升温速率到 1450 °C 并且保温 6 h,冷却至室温,重复以上氧化过程 10 次后采用数显电子分析天平(FA2204C)称量样品质量及分析质量变化过程,以考察制备的薄膜抗氧化性能。

## 2 分析与讨论

### 2.1 无水柠檬酸对 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜的影响

以正丙醇锆为锆源、TEOS 为硅源,采用 NHSG 法并结合浸渍-提拉镀膜工艺在 SiC 基底上制备 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜。制备高质量的 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜前提是需要制备纯相 ZrSiO<sub>4</sub>,而 LiF 在以正丙醇锆为锆源、TEOS 和乙醇中性环境中难以溶解,造成 ZrSiO<sub>4</sub> 低温合成困难。因此引入无水柠檬酸作为辅助添加剂。图 1 为不同无水柠檬添加量下合成 ZrSiO<sub>4</sub> 粉的 XRD 图谱,从图 1 中可以发现未添加无水柠檬酸样品的 XRD 图谱主晶相为 t-ZrO<sub>2</sub>(JCPDS 17-0723),没有发现 ZrSiO<sub>4</sub> 的衍射峰。当无水柠檬酸添加量(与 Zr 的摩尔比为 0.9:1)时,样品 t-ZrO<sub>2</sub>

衍射峰强度减弱，主晶相为  $ZrSiO_4$  (JCPDS 06-0266)。当无水柠檬酸添加量为 1 : 1 时，样品  $t-ZrO_2$  衍射峰消失，为纯的  $ZrSiO_4$  相，表明无水乙酸的添加能有效的促进  $ZrSiO_4$  的形成。随着无水柠檬酸添加量增加至 1.1 : 1， $ZrSiO_4$  衍射峰强度逐渐增强。而当无水柠檬酸添加量增加至 1.2 : 1 时，样品中又出现  $t-ZrO_2$  衍射峰，并且  $ZrSiO_4$  衍射峰强度减弱，这是由于过量的无水柠檬酸加入将会影响异质聚合反应，阻碍影响 Si-O-Zr 的形成。综上所述，无水柠檬酸和锆的摩尔比为 1 或 1.1，能合成纯相的  $ZrSiO_4$ 。

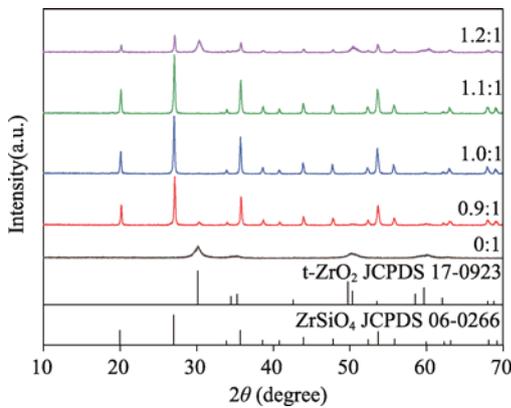


图 1 不同无水柠檬添加量下合成  $ZrSiO_4$  粉 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of  $ZrSiO_4$  powders with different anhydrous citric acid amounts

为了探明无水柠檬酸对  $ZrSiO_4$  合成影响机理，图 2 给出了无水柠檬酸，无水柠檬酸+正丙醇，无水柠檬酸+正丙醇+LiF，无水柠檬酸+正丙醇+LiF+TEOS 和无水柠檬酸+正丙醇+LiF+TEOS+正丙醇锆的红外图谱。从图 2 可以看出：在无水柠檬酸的红外图中，在  $3495\text{ cm}^{-1}$ 、 $2902\text{ cm}^{-1}$ 、 $1755\text{ cm}^{-1}$ 、 $1708\text{ cm}^{-1}$  和  $1389\text{ cm}^{-1}$  的特征峰分别对应于无水柠檬酸中 -OH、C-H、C-O、C=O 和 C-H-O 振动峰<sup>[13-15]</sup>。随着正丙醇添加，红外图谱中  $1389\text{ cm}^{-1}$  处的 C-O-H 振动峰消失， $1708\text{ cm}^{-1}$  处的 C=O 振动峰蓝移至  $1720\text{ cm}^{-1}$ <sup>[13]</sup>，这些变化证明无水柠檬酸已完全溶解于正丙醇中。加入 LiF 之后，C=O 振动峰进一步蓝移至  $1727\text{ cm}^{-1}$  处<sup>[13]</sup>，同时红外图谱中未出现 Li-F 的振动峰，表明无水柠檬酸中的 C=O 键削弱，这是由于在  $Li^+$  的诱导作用下，降低了无水柠檬酸的 C=O 基中 O 的电荷密度，另外， $Li^+$  是强 Lewis 酸，可以与 Lewis 碱无水柠檬酸配位<sup>[16]</sup>(如公式(1))。加入 TEOS 后，样品在  $1084\text{ cm}^{-1}$  出现了 Si-O 振动峰<sup>[17]</sup>。加入正丙醇锆经回流后，样品在  $1086\text{ cm}^{-1}$  出现了 Zr-O-C 振动峰<sup>[18]</sup>，同时

在  $1016\text{ cm}^{-1}$  出现了 Si-O-Zr 键振动峰<sup>[19]</sup>，表明锆源和硅源发生非水解异质聚合反应。综合红外分析，LiF 与无水柠檬酸中的 C=O 发生的络合作用，从而促进 LiF 在正丙醇中的溶解，加速气相传质的进行，进而能够促进  $ZrSiO_4$  的低温合成<sup>[20]</sup>，具体反应如公式(1)-(4)。

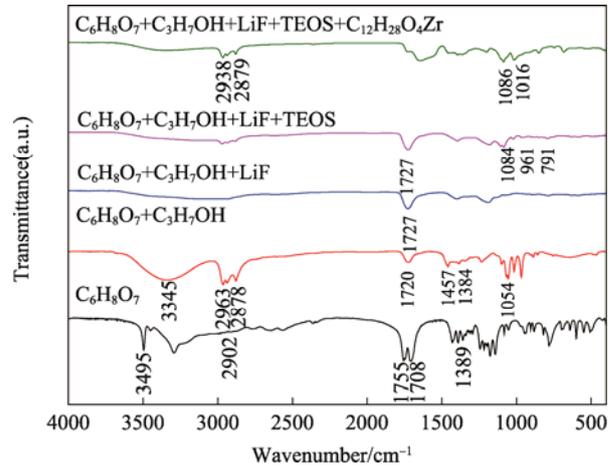
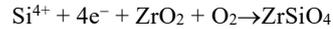
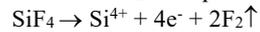
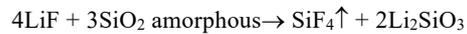
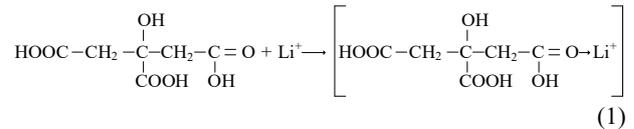


图 2 NHSG 法溶胶-凝胶转变过程的红外图谱  
Fig.2 The FTIR spectra of NHSG process



进一步考察无水柠檬酸添加量对  $ZrSiO_4$  薄膜形貌的影响。图 3 给出了不同无水柠檬酸添加量下、镀膜次数为 1 次时获得薄膜样品的表面 SEM 照片。从图 3 中可以看出不同的无水柠檬酸添加量对  $ZrSiO_4$  薄膜形貌具有一定的影响，添加量太小或太大均不能制备出均匀致密的  $ZrSiO_4$  薄膜。当无水柠檬酸和正丙醇锆的摩尔比为 0.9 : 1 和 1 : 1 时，薄膜表面存在大量未被填满的孔洞，当添加量为 1.2 : 1 时，薄膜表面粗糙并且出现开裂，这是因为过量的无水柠檬酸影响  $ZrSiO_4$  的合成，使得薄膜应力集中，导致开裂。并且过量无水柠檬酸在高温排除时，容易使得薄膜开裂。综合  $ZrSiO_4$  的合成效果和薄膜表面质量，当无水柠檬酸和锆的摩尔比为 1.1 : 1 时可以制备出较好的  $ZrSiO_4$  薄膜。

### 2.2 镀膜次数对 $ZrSiO_4$ 薄膜形貌的影响

由于 SiC 基底表面凹凸不平、不够致密光滑，内部结构存在气孔，单次镀膜不能制备出光滑致密的薄膜，需要进行多次镀膜才能制备出高质量的  $ZrSiO_4$  薄膜，隔绝空气对 SiC 基体的影响。图 4 为

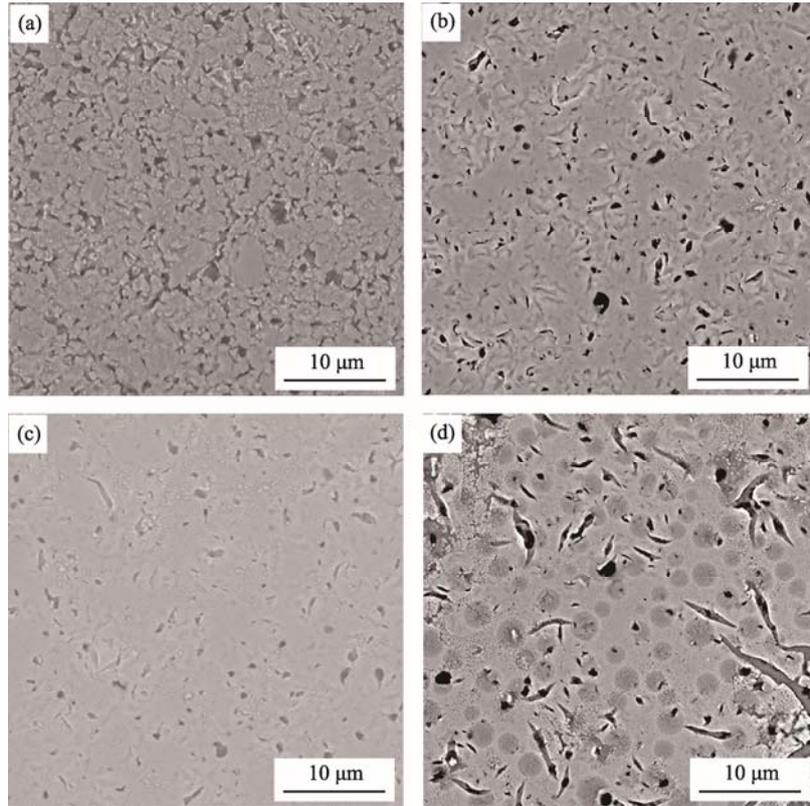


图3 无水柠檬酸添加量对 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜的影响: (a) 0.9 : 1; (b) 1 : 1; (c) 1.1 : 1; (d) 1.2 : 1

Fig.3 The effect of precursor concentration on the synthesis of the ZrSiO<sub>4</sub> films (a) 0.9 : 1; (b) 1 : 1; (c) 1.1 : 1 and (d) 1.2 : 1

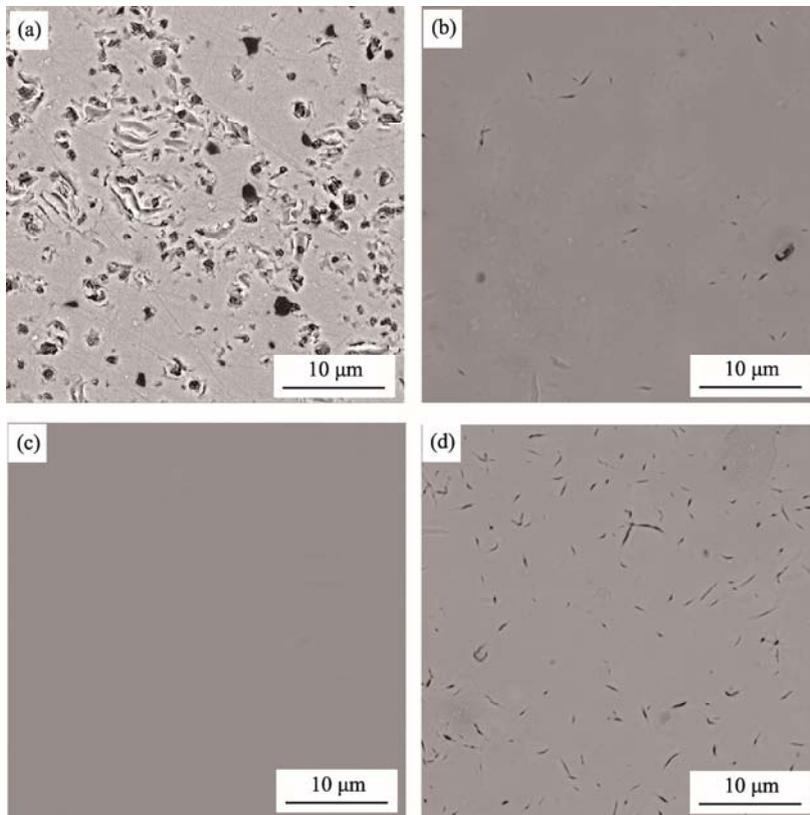


图4 镀膜次数对 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜的影响(a) 0次; (b) 4次; (c) 5次; (d) 6次

Fig.4 Effect of different coating times on the quality of ZrSiO<sub>4</sub> film (a) zero; (b) four; (c) five; (d) six

镀膜次数分别为 0、4、5、6 次下获得的薄膜样品表面 SEM 照片，从图 4 可以看出，相比于未镀膜的 SiC 基底(0 次)，4 次镀膜后，薄膜表面仍存在溶胶未填平的 SiC 基底孔洞，薄膜表面不够致密；随着薄膜次数的增加，ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜厚度也相应的提高，从镀膜 5 次后发现薄膜表面变得光滑、致密。当镀膜次数到第 6 次时，薄膜表面出现开裂，这是由于随着镀膜次数增加，ZrSiO<sub>4</sub> 膜厚增加，而膜厚与内应力存在  $K_1=d^{0.5}$  关系(其中  $K_1$  为薄膜应力， $d$  为薄膜厚度)<sup>[21]</sup>，即薄膜越厚，内应力越大，薄膜容易开裂。综合考虑，优选镀膜次数为 5 次最佳。

### 2.3 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜的晶相结构和断面分析

图 5 是镀膜前和最优工艺镀膜后的样品的 XRD 图谱,从图 5 中可以看出相对于未镀膜的 SiC 基底而言，镀膜后的 SiC 出现了较强的 ZrSiO<sub>4</sub> 衍射峰，表明 SiC 基底表面所制备薄膜的主晶相为 ZrSiO<sub>4</sub> 相。并且在薄膜样品中可以明显的观察到尖锐的 SiC 基底衍射峰，这是由于 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜较薄，X 射线可检测到 SiC 基底从而产生较强的衍射峰。图 6 最优 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜样品薄膜的断面 SEM 照片和薄膜的 EDS 测试结果,从 SEM 图中可以看出所制备的薄膜较致密，且与 SiC 基底结合较好，厚度约为 500 nm。并对断面区域 1 进行了线扫描，对 2 和 3 位置进行了点扫描分析,从图 6(c)的点扫描结果可以看出 2 号位置相对于 3 号位置，除了

Si 元素和 C 元素外，并有 Zr 元素和 O 元素，结合薄膜 XRD 结果可以判断为 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜，且 3 号位置在 SiC 区域内，而 2 号位置在 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜区域内,而图 6(d)中 1 号区域线扫描结果为随着扫描深度增加，Zr 和 O 元素强度出现逐渐下降趋势，而 C 的强度逐渐增加，也说明上层为 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜，下层为 SiC 基底。综合表明，在 SiC 基体上能成功制备高质量的 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜。

### 2.4 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜抗氧化性能研究

考察最优工艺制备样品的高温抗氧化性能。图 7 为未镀膜 SiC 基底和镀有 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜的 SiC 在 1450 °C 循环氧化的质量变化曲线，可以看出未

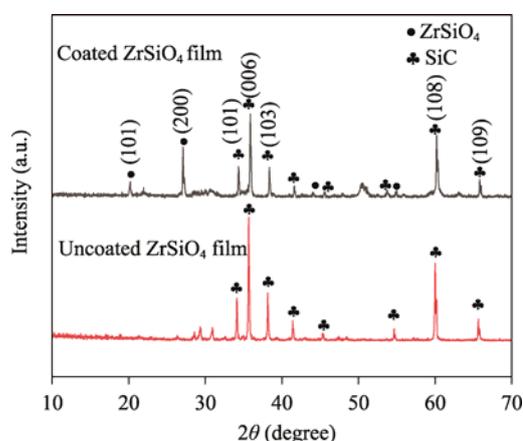


图 5 未镀膜和镀有 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜 SiC 基片的 XRD 图谱  
Fig.5 XRD patterns of SiC substrates with and without ZrSiO<sub>4</sub> film

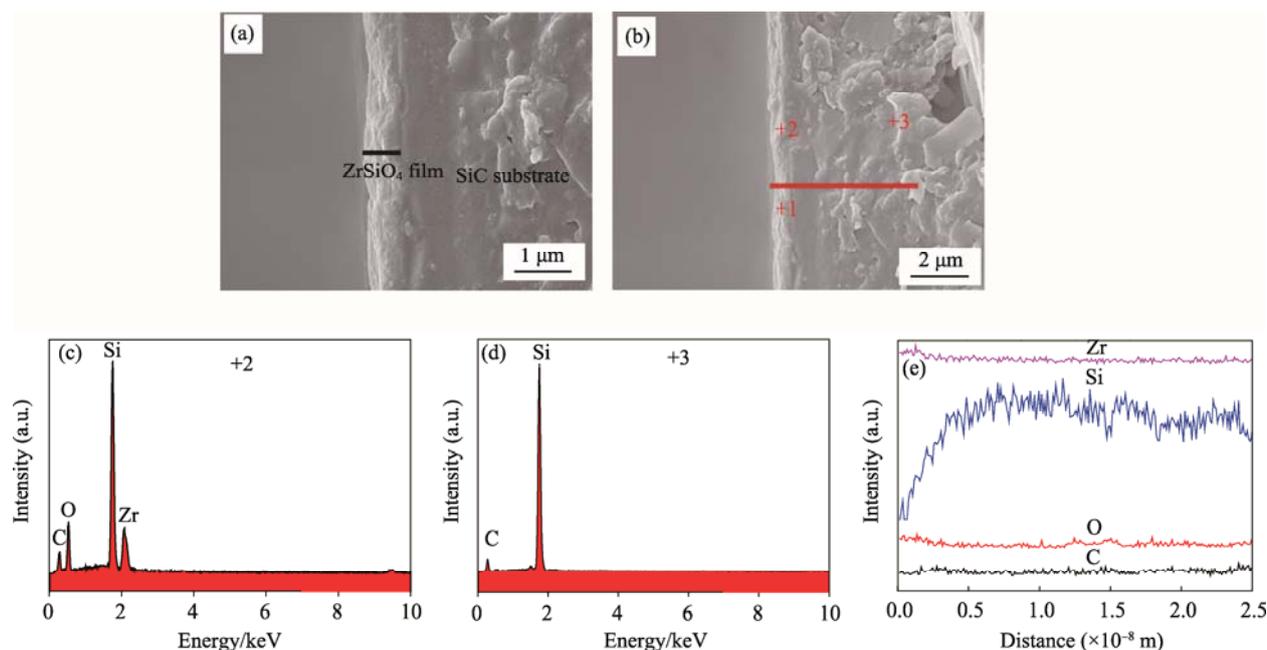
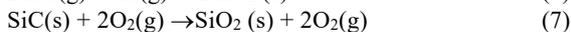
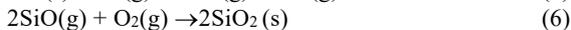


图 6 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜 SEM 照片：断面图(a)，断面放大图(b)和 EDS 图谱(c-e)  
Fig.6 SEM images of ZrSiO<sub>4</sub> film: cross section (a), enlarged image of cross section (b) and EDS patterns (c-e)

镀膜 SiC 和镀膜 SiC 在 1450 °C 随着循环氧化时间增加, 样品质量均有所增加, 这主要是由于 SiC 与 O<sub>2</sub> 发生如式(5)-(7)的反应形成 SiO<sub>2</sub> 导致质量增加<sup>[22]</sup>。



从表 1 中可以看出, SiC 基底和镀膜 SiC 在 1450 °C 循环氧化 60 h 条件下平均单位面积增重分别为  $7.2354 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$ 、 $2.2283 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$ , 相比于未镀膜 SiC, 镀膜 SiC 样品随着高温氧化时间的延长, 平均单位面积增重较少。这主要是因为镀膜 SiC 材料在高温氧化时, ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜阻碍了氧由环境/SiC 界面扩散, 有效的阻止了氧气与 SiC 基底的直接接触, 同时由于 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜的氧扩散系数非常低, 氧气无法扩散穿透 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜与基底反应, 从而达到抗氧化效果<sup>[23]</sup>。以上抗氧化实验表明, 通过最优参数制备的 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜具有较优异的高温抗氧化性能, 有利于扩大了 SiC 材料的应用。图 8 为未镀膜 SiC 基底和镀有 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜的 SiC 样品在 1450 °C 循环氧化 60 h 的 SEM

图, 从图中可以看出未镀膜 SiC 基底表面呈现为凹凸不平, 并出现开裂现象, 而对于镀膜的 SiC 表面均相对平整、光滑。这表明正丙醇锆为锆源、TEOS 为硅源, 采用 NHSG 结合浸渍-提拉镀膜工艺在 SiC 基底上制备 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜具有优异的抗氧化性能。

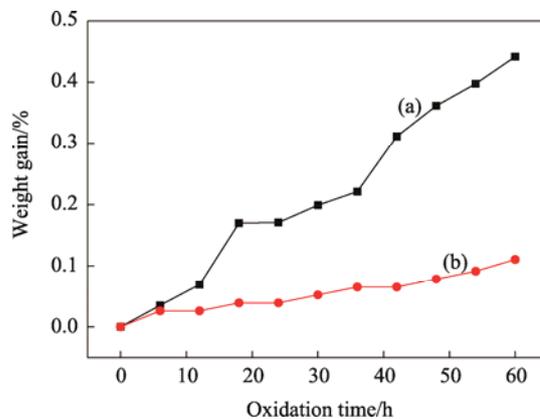


图 7 氧化时间对薄膜质量的影响: SiC 基底(a), 镀膜 SiC 基底(b)

Fig.7 Effect of oxidation time on weight of film SiC substrate (a) and SiC substrate coated with ZrSiO<sub>4</sub> film (b)

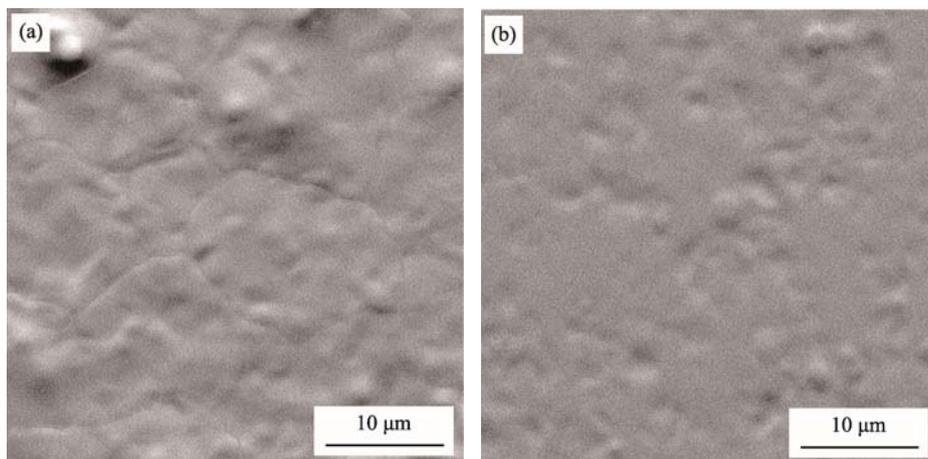


图 8 抗氧化测试样品形貌: SiC 基底(a), 镀膜样品(b)

Fig.8 The morphology of oxidation resistance test sample SiC substrate (a) and SiC substrate coated with ZrSiO<sub>4</sub> film (b)

表 1 未镀膜和镀膜的 SiC 材料循环 60 h 后抗氧化性能比较

Tab.1 Comparison of oxidation resistance of SiC materials uncoated and coated with ZrSiO<sub>4</sub> film after 60 h cycles

	Pre-calcining weight/g	Weight after calcining/g	Oxidation weight gain rate/%	Surfarea/cm <sup>2</sup>	Unit surface area gain /10 <sup>-4</sup> g/cm <sup>2</sup>	Average unit surface area gain /10 <sup>-4</sup> g/cm <sup>2</sup>
SiC substrate	5.1659	5.1783	0.24	26.37	4.7028	
	3.1922	3.2034	0.35	11.88	9.4276	7.2354
	3.1829	3.1919	0.28	11.88	7.5757	
SiC substrate coated with ZrSiO <sub>4</sub> film	2.8965	2.8987	0.076	10.92	2.0146	
	2.9206	2.9221	0.051	10.92	1.3736	2.2283
	2.9183	2.9219	0.096	10.92	3.2967	

### 3 结论

以正丙醇锆为锆源、正硅酸乙酯为硅源, 无水柠檬酸为辅助添加剂, 采用非水解溶胶-凝胶结合浸渍-提拉镀膜工艺在 SiC 基底能成功制备 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜, 其中无水柠檬酸能促进矿化剂 LiF 的溶解, 从而促进纯相 ZrSiO<sub>4</sub> 的合成。当添加无水柠檬酸和锆的摩尔比为 1.1 : 1、镀膜 5 次时能制备出致密无开裂、厚度约为 500 nm 的薄膜, 在 1450 °C 循环氧化 60 h 后平均单位面积增重仅为 2.2283×10<sup>-4</sup> g/cm<sup>2</sup>, 低于未镀膜的 SiC 基底增重 7.2354×10<sup>-4</sup> g/cm<sup>2</sup>, 且循环氧化 60 h 后镀膜样品表面相对平整、无裂纹, 表明制备 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜具有优异的高温抗氧化性能。

#### 参考文献:

- [1] BELMONTE M, NISTAL A, BOUTBIEN P, et al. Toughened and strengthened silicon carbide ceramics by adding graphene-based fillers [J]. Scripta Materialia, 2016, 113: 127-130.
- [2] 史秀梅, 崔红, 曹剑武, 等. SiC 陶瓷常压烧结致密化过程的研究[J]. 陶瓷学报, 2017, 38(1): 20-25.  
SHI X M, CUI H, CAO J W, et al. Journal of Ceramics, 2017, 38(1): 20-25.
- [3] ZHANG J, JIANG D, LIN Q, et al. Properties of silicon carbide ceramics from gelcasting and pressureless sintering [J]. Materials & Design (1980-2015), 2015, 65: 12-16.
- [4] AI NASIRI N, PATRA N, NI N, et al. Oxidation behaviour of SiC/SiC ceramic matrix composites in air [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(14): 3293-3302.
- [5] 陈婷, 查剑锐, 张筱君, 等. 硅烷偶联剂对制备硅酸锆薄膜及其抗氧化性能的影响[J]. 无机材料学报, 2017, 32(11): 1154-1158.  
CHEN T, ZHA J R, ZHANG X J, et al. Journal of Inorganic Materials, 2017, 32(11): 1154-1158.
- [6] 陈婷, 曹昉, 查剑锐, 等. 表面活性剂种类在非水解溶胶-凝胶法制备硅酸锆薄膜中的影响[J]. 陶瓷学报, 2017, 38(2): 248-253.  
CHEN T, CAO F, ZHA J R, et al. Journal of Ceramics, 2017, 38(2): 248-253.
- [7] ANDRINI L, TOJA R M, GAUNA M R, et al. Extended and local structural characterization of a natural and 800°C fired Na-montmorillonite-Patagonian bentonite by XRD and Al/Si XANES [J]. Applied Clay Science, 2017, 137: 233-240.
- [8] 李聪, 江伟辉, 冯果, 等. 双氧水对溶胶-凝胶法制备硅酸锆薄膜的影响[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(2): 224-230.  
LI C, JIANG W H, FENG G, et al. Journal of Synthetic Crystals, 2017, 46(2): 224-230.
- [9] CAO F, CHEN T, JIANG W H, et al. Effects of solvent on the phase composition and microstructure of ZrSiO<sub>4</sub> film [J]. Advanced Materials Research, 2015, 1104: 119-124.
- [10] 张筱君, 陈婷, 徐彦乔, 等. 非水解溶胶-凝胶法低温合成纳米 BiVO<sub>4</sub> 黄色色料[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(1): 13-21.  
ZHANG X J, CHEN T, XU Y Q, et al. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2019, 47(1): 13-21.
- [11] 陈婷, 查剑锐, 张筱君, 等. 硅烷偶联剂对制备硅酸锆薄膜及其抗氧化性能的影响[J]. 无机材料学报, 2017, 32(11): 1154-1158.  
CHEN T, ZHA J R, ZHANG X J, et al. Journal of Inorganic Materials, 2017, 32(11): 1154-1158.
- [12] FENG G, JIANG W H, LIU J M, et al. A novel green nonaqueous sol-gel process for preparation of partially stabilized zirconia nanopowder [J]. Processing and Application of Ceramics, 2017, 11(3): 220-224.
- [13] 周顺, 徐迎波, 王程辉, 等. 柠檬酸的热解特性[J]. 烟草科技, 2011, 47(9): 34-39.  
ZHOU S, XU Y B, WANG C H, et al. Tobacco Chemistry, 2011, 47(9): 34-39.
- [14] ZHAO J P, FAN WPH, WU D, et al. Synthesis of highly stabilized zirconia sols from zirconium n-propoxide-diglycol system [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 261: 15-20.
- [15] 彭战军, 刘敬肖, 史非, 等. 柠檬酸诱导合成铈钨青铜及其近红外遮蔽性能[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(6): 806-810.  
PENG Z J, LIU J X, SHI F, et al. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2012, 40(6): 806-810.
- [16] LI L F, LEE H S, LI H, et al. New electrolytes for lithium ion batteries using LiF salt and boron based anion receptors [J]. Journal of Power Sources, 2008, 184(2): 517-521.
- [17] MONDRAGON M A, CASTANO V M, GARCIA M J, et al. Vibrational analysis of Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> and spectroscopic studies on the formation of glasses via silica gels [J]. Vibrational Spectroscopy, 1995, 9(9): 293-304.
- [18] TARAFDR A, PANDA A B, PRAMANIK P. Synthesis of ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mesocomposite with high ZrO<sub>2</sub> content via a novel sol-gel method [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 84(1-3): 223-228.
- [19] KONGWUDTHITI S, PRASERTHDAM P, TANAKULRUNGSANK W, et al. The influence of Si-O-Zr bonds on the crystal-growth inhibition of zirconia prepared by the glycothermal method [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 136(1-3): 186-189.
- [20] 周艳华. 非水解溶胶-凝胶法低温合成硅酸锆粉体的研究[D]. 景德镇陶瓷学院, 2008.
- [21] THOULESS M D. Decohesion of films with axisymmetric geometries [J]. Acta Metallurgica, 1988, 36(12): 3131-3135.
- [22] YAMAMOTO O, Inagaki M. Antioxidation coating of carbon materials coupled with SiC concentration gradient [J]. New Carbon Materials, 1999, 14(1): 1-4.
- [23] SHAH S R, RAJ R. Multilayer design and evaluation of a high temperature environmental barrier coating for Si-based ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(2): 516-522.