

CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ 复合涂层的制备及其性能

刘 顾¹, 汪刘应^{1,2}, 陈桂明¹, 魏皖宁¹, 华绍春¹, 朱二雷¹

(1. 第二炮兵工程学院 五系, 西安 710025; 2. 西安交通大学 电信学院, 西安 710049)

摘 要: 采用微弧等离子喷涂技术制备了 CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ 复合涂层, 借助 SEM、X 射线衍射、热分析仪和网络分析仪对 CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ 涂层的组织结构、高温氧化性能、电磁特性进行了测试分析. 结果表明: 多功能微弧等离子喷涂枪内中心轴向送粉方式制备的 CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ 复合涂层的组织结构致密、孔隙率低, SiC 和 CNTs 的物相也保留下来. CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ 涂层的高温氧化性能有所提高, 涂层在 35~700℃ 升温阶段失重率为 0.71wt%, 700℃ 恒温氧化 60min 后失重率为 0.41wt%. 随着频率的增加, CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ 复合粉末的介电常数的实部从 17.3 下降到 10.3, 而虚部在 6.3~2.9 之间, 具有频散效应. 制备的 CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ 复合涂层在一定的范围内随着涂层厚度的增加, 吸波能力显著提高, 其谐振频率不断向低频移动.

关 键 词: 微弧等离子喷涂; 组织结构; 高温氧化; 电磁特性

中图分类号: TG332

文献标识码: A

Preparation and Properties of SiC-CNTs/Al₂O₃-TiO₂ Coating

LIU Gu¹, WANG Liu-Ying^{1,2}, CHEN Gui-Ming¹, WEI Wan-Ning¹, HUA Shao-Chun¹, ZHU Er-Lei¹

(1. The Second Artillery Engineering College, Xi'an 710025, China; 2. Key Laboratory of Electronic Ceramics and Devices of Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ coatings were prepared by micro-plasma spraying. Microstructure, high temperature oxidation resistance, complex permittivity and absorbing performance of CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ coatings were studied. The coatings were density, low porosity. Little oxidation occurred during the spraying process. The phase of β -SiC and C were successfully retained during the plasma spraying process. The high temperature oxidation of CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ composite coating is improved compared with that of CNTs. The initial weight loss temperature of CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ composite coating is raised to 511℃. The weight loss of the sample heated from 35℃ to 700℃ is 0.71 wt%, while the weight loss of the sample held for 60 min at 700℃ is 0.41wt%. The real parts of complex permittivity of the CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ composites decrease from 17.3 to 10.3 with the increasing frequency. And with increasing frequency, the real parts of complex permittivity of the composites decrease from 6.3 to 2.9. This tendency is beneficial for the absorption of the microwave with wide frequency band. The CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ coatings have ability of absorbing microwave. The microwave absorbing performance of the coating with thickness of 0.9 mm is pure. However, with the increase of the coating thickness, the microwave absorption properties were enhanced and the minimum reflection loss shifts to low frequency with the increase of the coating thickness.

收稿日期: 2010-12-28; 收到修改稿日期: 2011-02-25

基金项目: 国家自然科学基金(50845039) National Natural Science Foundation of China (50845039)

作者简介: 刘 顾(1982-), 男, 博士研究生. E-mail: liugu5032@163.com

通讯作者: 汪刘应, 教授. E-mail: wangliuying1971@163.com

Key words: micro-plasma spraying; microstructure; high temperature oxidation; electromagnetic property

碳纳米管具有特殊的电磁特性、优异的力学性能和稳定的物化性质等特点^[1-3], 比炭黑、碳纤维和石墨等碳材料具有较高的导电率和较低的逾渗阈值^[4], 是新一代最具发展潜力的吸波剂. 国内外学者围绕碳纳米管的电磁特性开展了常温状态下的吸波性能研究, 取得了许多积极成果^[5-7]. 对碳纳米管的高温电磁特性也有部分学者进行了研究, Song 等^[8]研究了碳纳米管在 30~600℃ 的介电性能并计算了碳纳米管的吸波效果, 在高温条件下碳纳米管具有较好的电磁波损耗能力. 但碳材料在 450℃ 以上的氧化气氛中会发生氧化^[9], 严重影响其组织结构和电磁性能. 采用合适的涂层技术制备涂层可有效地降低其氧化, 对提高碳纳米管吸波材料具有重要的意义.

碳化硅不仅具有一定的吸波效果^[10], 还具有较好的抗高温氧化性能, 是一种重要的耐高温材料^[11-12]. 本工作以碳纳米管和碳化硅作为吸波剂, 利用 Al_2O_3 - TiO_2 陶瓷材料耐高温、抗氧化、耐腐蚀等优点以及优异的力学性能, 采用微弧等离子喷涂技术制备 CNTs-SiC- Al_2O_3 - TiO_2 复合涂层, 分析复合涂层的组织结构及物相组成, 研究涂层的高温氧化性能和电磁特性.

1 实验方法

1.1 实验材料

实验中采用的碳化硅为 β -SiC, 直径 <100nm, 纯度 >95%. 多壁碳纳米管(中科院成都有机化学研究所), 直径为 30~50nm, 长度约为 20 μm . 碳化硅和碳纳米管的微观形貌见图 1. Al_2O_3 - TiO_2 是纳米结构 Al_2O_3 和 TiO_2 复合纳米团聚粉末^[13].

将一定量的碳纳米管和碳化硅, 以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为分散剂, 将其分散在水溶液中进行超声波分散. 将纳米 Al_2O_3 - TiO_2 粉末高速搅拌下加入到聚乙烯醇的水溶液中, 形成纳米 Al_2O_3 - TiO_2 悬浮液. 在磁力搅拌的同时, 滴入碳纳米管和碳化硅的悬浮液, 进行超声分散共混, 在烘箱中干燥、研磨过筛后, 得到 CNTs-SiC/ Al_2O_3 - TiO_2 复合团聚粉末, 其 SEM 形貌如图 2 所示.

1.2 涂层制备

采用自行研制开发的微弧等离子喷涂系统作为实验设备^[14], 以等离子喷枪产生的压缩电弧作为热源, 将送粉气载入的喷涂粉末加热至熔化或半熔化

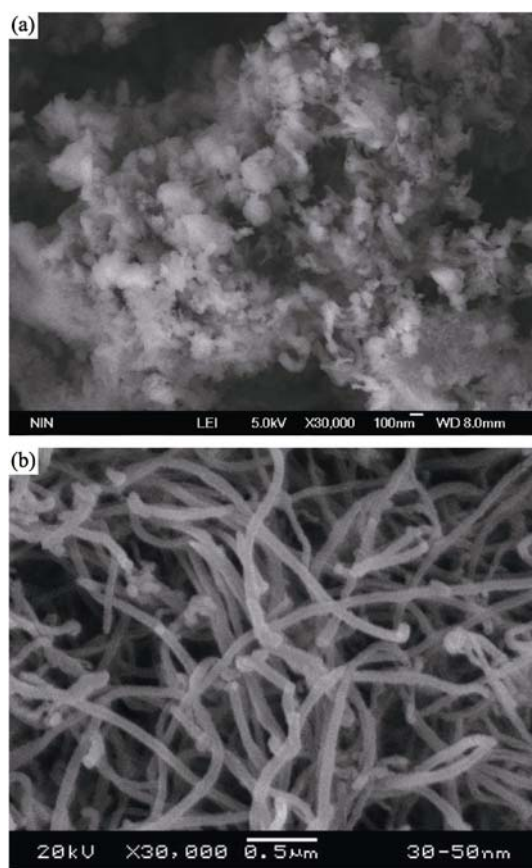


图 1 碳化硅(a)和碳纳米管(b)的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of (a) SiC and (b) CNTs



图 2 CNTs-SiC- Al_2O_3 - TiO_2 复合粉体 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of CNTs-SiC- Al_2O_3 - TiO_2 powder

状态, 并高速喷射在零件表面形成致密的层状涂层^[15]. 试样基材为 45# 低碳钢. 试样先进行除油、除锈、喷砂等预处理, 采用中心轴向送粉的方式制备 CNTs-SiC/ Al_2O_3 - TiO_2 复合涂层. 喷涂工作气体为 Ar+N₂ 混合气, 流量为 20L/min, N₂ 含量为 10%; 送

粉气为 N₂, 流量为 5L/min, 喷涂电流为 250A, 喷涂距离为 100mm.

1.3 涂层抗氧化性能和电磁特性测试

采用德国 STA-FTIR 热分析仪对碳化硅、碳纳米管和 CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ 复合涂层的高温氧化性能进行测试. 碳化硅的测试温度为 35~1400℃, 升温速率为 10℃/min. 碳纳米管和 CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ 复合涂层的测试升温速率为 20℃/min, 系统经 35℃加热达到 700℃后, 700℃恒温加热 60min. 以上测试环境气氛皆为空气.

将团聚的 CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ 复合粉末与石蜡粉熔融(40wt%), 制成内径 3mm, 外径 7mm 的圆形同轴试样, 长度为 3~5mm. 采用同轴法测定 CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ 的介电性能. 复合涂层反射率采用弓形法测定, 试样是 180mm×180mm×5mm 标准金属平板制备的复合涂层. 电磁波的发射源为惠普公司生产的 HP8360L 扫频仪, 发射频率范围为 10MHz~20GHz, 网络分析仪为 Agilent E8362B, 测试频率范围为 2~18GHz.

2 实验结果与讨论

2.1 涂层组织

图 3 为微弧等离子喷涂制备的复合涂层断面形貌. 喷涂粒子熔化充分, 扁平化程度高, 孔隙率低, 呈层状结构, 少量未熔化的陶瓷粉末颗粒弥散在涂层中. 多功能微弧等离子喷涂通过改变喷枪结构, 采用枪内中心轴向送粉方式, 使粉末粒子从阴极附近轴向载入等离子体射流中, 能够全部通过等离子射流高温区, 可充分利用等离子弧产生的热能, 使得粒子在射流中具有更好的加热有效热功率^[13]. CNTs-SiC-Al₂O₃-TiO₂ 复合粉末经送粉气载入等离子焰流, 使粉末很快呈熔化或半熔化状态, 复合涂

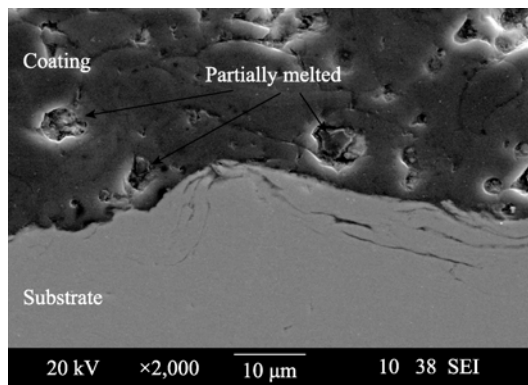


图 3 CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ 复合涂层典型的 SEM 照片

Fig. 3 SEM morphology of CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ coating

层粒子熔化充分, 并高速喷射在试样基体表面形成致密的涂层.

2.2 X 射线衍射分析

图 4(a) 为 CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ 复合粉末的 XRD 图谱, 粉末的主要物相为 α-Al₂O₃、TiO₂(金红石型)、β-SiC 和 C. 图 4(b) 为 CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ 涂层的 XRD 图谱, 微弧等离子喷涂处理后, 部分 Al₂O₃ 发生相变, 生成了 γ-Al₂O₃. 在涂层制备过程中, 粉末粒子要经历加热熔化, 高速撞击、急速冷却、凝固结晶等几个阶段, 这样使得喷涂团聚粉末中的部分 α-Al₂O₃ 在高温等离子射流作用下发生同素异构转变形成亚稳态的 γ-Al₂O₃^[16]. β-SiC 和 C 较好地保留了下来, 但 β-SiC 和 C 衍射峰峰强低于喷涂前粉末的, 说明部分 SiC 和 CNTs 在涂层制备过程中有所损失, 并且由于 SiC 和 CNTs 被 Al₂O₃-TiO₂ 陶瓷材料包裹或固融在陶瓷涂层中, 也会降低其衍射峰值. 微弧等离子喷涂采用枪内送粉方式, 可以减少喷涂粉末与周围气氛的接触反应, 同时采用的是氩气和氮气作为工作气体, 也可以进一步降低粉末氧化的几率.

2.3 氧化性能

碳化硅具有优良的高温抗氧化性能, 但在空气气氛下随着温度的升高, 仍然会发生氧化. 碳化硅的氧化温度随着其纯度、粒度以及氧化环境的不同而变化^[16-17], 采用热分析仪对试验所用的碳化硅进行了高温氧化性能测试. SiC 材料的氧化机制分为两种: 主动氧化和被动氧化^[12,18]. 被动氧化的反应方程见式(1), 反应生成了 SiO₂; 主动氧化是指 SiC 在更高的温度下和氧气反应生成一氧化硅和一氧化碳, 控制反应方程见式(2).

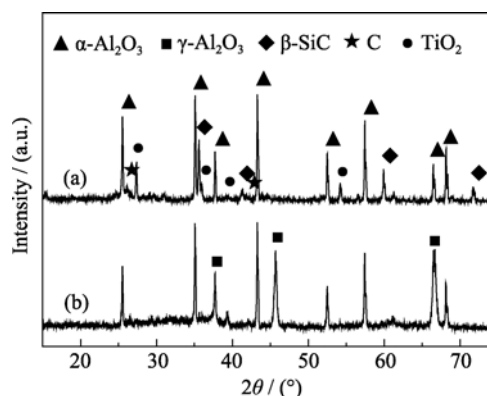
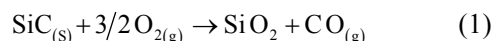
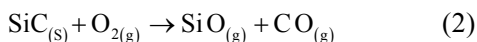


图 4 CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ 复合粉末(a)和复合涂层(b)的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ powder (a) and coating produced by micro-plasma spray(b)



碳化硅的氧化是一个增重过程, 根据碳化硅的高温氧化热重曲线可以得到碳化硅的初始氧化温度. 图 5(a)为碳化硅的高温氧化热重曲线, 从 TG 曲线上可看到碳化硅的质量变化规律, 随着氧化温度的升高, 碳化硅出现持续缓慢的失重, 这是碳化硅所吸附的水分和部分碳杂质挥发导致的^[17]. 温度达到 989℃时, 碳化硅的热重曲线逐渐上升, 说明碳化硅开始被动氧化, 其氧化温度为 989℃, 这与 Lin 等^[17]的研究结果相似.

碳纳米管的高温氧化对涂层的吸波性能有很大影响, 因此对碳纳米管进行了 30~700℃加热氧化

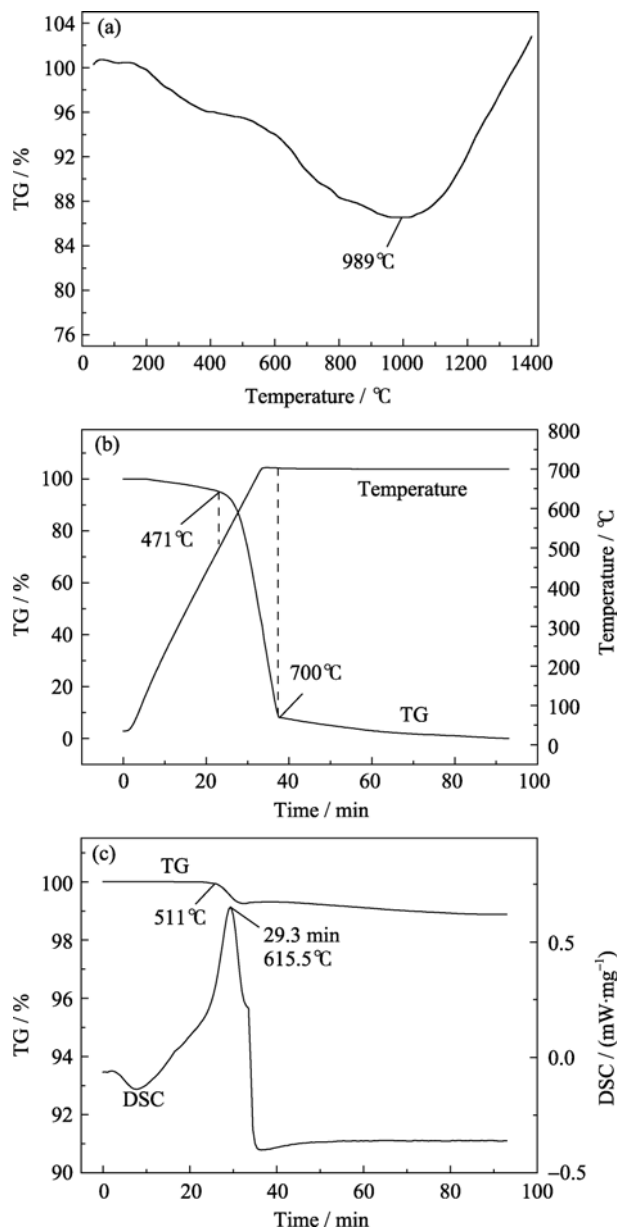


图5 样品的热分析曲线

Fig. 5 Thermal behaviors of the samples

(a) TG curve of SiC powder at heating rate of 10℃/min (b) TG curve of CNTs at heating rate of 20℃/min; (c) TG-DSC curve of CNTs/SiC-Al₂O₃-TiO₂ coating

以及 700℃恒温氧化测试. 图 5(b)为碳纳米管的 TG 曲线. TG 在 471℃开始发生氧化分解反应产生失重, 471℃到 700℃之间碳纳米管发生剧烈的氧化失重, 随着 700℃的恒温氧化, 碳纳米管氧化完全, 失重 100%.

图 5(c)为 CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ 复合涂层的 30~700℃加热氧化以及 700℃恒温氧化的 DSC-TG 曲线. 其中 0~33min 为升温阶段, 34~93min 为恒温阶段. 在升温阶段, TG 在 511℃开始出现失重变化, DSC 曲线在 615.5℃发生剧烈的放热反应, 在升温阶段的热氧化反应过程中涂层失重率为 0.71wt%, 在 700℃恒温过程中复合涂层失重率为 0.41wt%. 碳化硅的氧化温度为 989℃, 在 700℃高温过程中不会发生氧化. CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ 涂层的失重是碳纳米管氧化失重导致的. 采用微弧等离子喷涂制备复合涂层, 在氩气和氮气的保护气氛中, 碳纳米管经高温处理, 使其石墨化程度得到提高, 有利于提高碳纳米管的起始失重温度. 同时, 碳纳米管固融在 Al₂O₃-TiO₂ 陶瓷材料中降低了碳纳米管与空气中氧气的接触, 从而减少了复合涂层中碳纳米管的失重. 提高了涂层的抗氧化性.

2.4 电磁特性

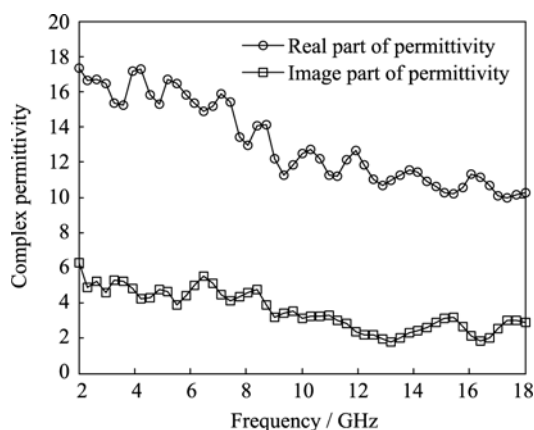
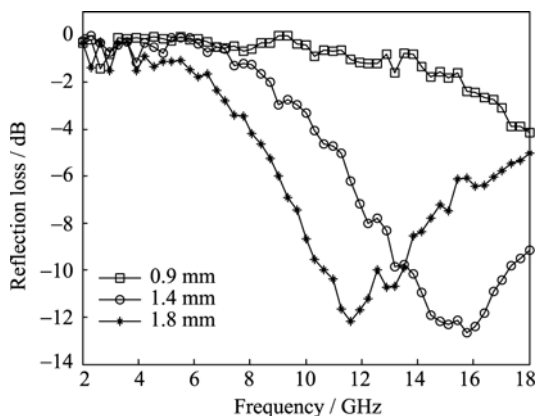
碳纳米管和碳化硅均为介电损耗材料, 其介电常数可以反应电磁波和介电吸收剂之间的相互作用. 其中介电常数实部代表涂层的能量储存能力, 介电常数虚部代表涂层对电磁波的损耗能力^[19]. 根据电磁波传输理论, 当频率为 f 的均匀平面电磁波垂直射入表面涂覆单层吸波材料的导体时, 材料对电磁波的反射率为^[20]:

$$R = 20 \lg \Gamma = 20 \lg \left| \frac{Z_{\text{in}} - Z_0}{Z_{\text{in}} + Z_0} \right| \quad (3)$$

式中, $Z_{\text{in}} = Z_0 \sqrt{\mu_r / \epsilon_r} \tanh(\gamma \cdot d)$ 为输入阻抗, $Z_0 = \sqrt{\mu_0 / \epsilon_0}$ 为真空阻抗, $\gamma = j2\pi f \sqrt{\mu_r \epsilon_r} / c$ 为复传播因子, $\mu_r = \mu' - j\mu''$ 为复磁导率, $\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$ 为复介电常数, f 为电磁波频率, c 为真空中的光速, d 为涂层厚度.

图 6 为 CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ 复合团聚粉末的介电常数, 介电常数的实部与虚部随着频率的增加而减小, 具有频散效应, 介电常数的实部在从 17.3 下降到 10.3, 而虚部在 6.3~2.9 之间. 这对在整个频段内的吸波宽带化非常有利.

为了研究微弧等离子喷涂 CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ 复合涂层的吸波性能, 采用微弧等离子喷涂制备了 CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ 复合涂层, 涂层尺寸为 180mm×180mm, 厚度分别为 0.9、1.4 和 1.8mm, 测试了涂层在 2~18GHz 波段内的反射率, 如图 7 所示. 由图

图 6 CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ 复合粉末的介电常数Fig. 6 Complex permittivity of CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ powder图 7 CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ 复合涂层的反射率曲线Fig. 7 Microwave reflection-frequency curves of CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ coating with different thickness

7 可知, 当 CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ 复合涂层随着复合涂层厚度的增加, 吸波能力有较大提高, 谐振频率不断向低频移动. 当涂层厚度从 0.9mm 增加到 1.8mm, 反射率峰值由 -4.10dB 增加到 -12.27dB, 小于 -5dB 的频带宽增加到 9.36GHz. 这是由于超声分散和团聚得到 CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ 复合粉末, 纳米 SiC 颗粒吸附在碳纳米管上, 团聚粉末经过微弧等离子喷涂工艺得到结构致密的复合涂层, 提高了涂层的抗氧化性能, 同时纳米 SiC 也起到了吸收部分电磁波以及透波和阻抗匹配的作用, 有利于一定长径比的碳纳米管相互横贯形成导通网络, 达到对电磁波有效的损耗.

3 结论

通过对微弧等离子喷涂 CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ 涂层的组织结构、高温氧化性能和吸波反射率的测试与研究, 得出如下结论:

1) 多功能微弧等离子喷涂采用枪内中心轴向

送粉方式, 并同时采用氩气和氮气作为工作气体, 具有较好的能源利用效率, 制备的复合涂层的组织结构致密、孔隙率低, SiC 和 CNTs 物相较好地保留了下来.

2) 碳化硅的氧化温度为 989℃, 碳纳米管的起始失重温度为 471℃, CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ 复合涂层失重温度升高到 511℃, 涂层升温阶段失重率为 0.71%, 在 700℃ 恒温氧化 60 min 后失重率为 0.41%.

3) CNTs-SiC/Al₂O₃-TiO₂ 复合涂层随着复合涂层厚度的增加, 吸波能力有较大提高, 谐振频率不断向低频移动. 当涂层厚度从 0.9mm 增加到 1.8mm, 反射率峰值由 -4.10dB 增加到 -12.27dB, 小于 -5dB 的频带宽增加到 9.36GHz.

参考文献:

- [1] Larry L, Sajjad H, Dario P, *et al.* Size and mobility of excitons in (6,5) carbon nanotubes. *Nature Physics*, 2009, **5**(1): 54–58.
- [2] Leroy B J, Lemay S G, Kong J, *et al.* Electrical generation and absorption of phonons in carbon nanotubes. *Nature*, 2004, **432**(7015): 371–374.
- [3] Alexander A G, Mark C H. Processing and properties of highly enriched double-wall carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology*, 2009, **4**(1): 64–70.
- [4] 陈西良, 马明旺, 杨小敏, 等 (CHEN Xi-Liang, *et al.*). MWNTs/HDPE 复合体系在太赫兹波段的光电性质. *物理化学学报*(Acta Phys. Chim. Sin.), 2008, **24**(11): 1969–1974.
- [5] Zhang L, Zhu H. Dielectric, magnetic, and microwave absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes filled with Sm₂O₃ nanoparticles. *Mater. Lett.*, 2009, **63**(2): 272–274.
- [6] Micheli D, Apollo C, Pastore R, *et al.* X-Band microwave characterization of carbon-based nanocomposite material, absorption capability comparison and RAS design simulation. *Compos. Sci. Technol.*, 2010, **70**(2): 400–409.
- [7] Yonglai Y, Mool C G, Kenneth L D. Novel carbon nanotube-polystyrene foam composites for electromagnetic interference shielding. *Nano Lett.*, 2005, **5**(11): 2131–2134.
- [8] Song W L, Cao M S, Hou Z L, *et al.* High-temperature microwave absorption and evolutionary behavior of multiwalled carbon nanotube nanocomposite. *Scripta Mater.*, 2009, **61**(2): 201–204.
- [9] Dong Z J, Li X K, Yuan G M, *et al.* Fabrication of protective tantalum carbide coatings on carbon fibers using a molten salt method. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, **254**(18): 5936–5940.
- [10] Zhao D L, Luo F, Zhou W C. Microwave absorbing property and complex permittivity of nano SiC particles doped with nitrogen. *J. Alloys Compd.*, 2010, **490**(1/2): 190–194.

- [11] Huang J F, Zeng X R, Li H J, *et al.* Influence of the preparation temperature on the phase, microstructure and anti-oxidation property of a SiC coating for C/C composites. *Carbon*, 2004, **42(8/9)**: 1517–1521.
- [12] Villegas M, Sierra T, Lucas F, *et al.* Oxidation treatments for SiC particles and its compatibility with glass. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, **27(2/3)**: 861–865.
- [13] 华绍春, 王汉功, 汪刘应, 等(HUA Shao-Chun, *et al.*). 微弧等离子喷涂 AT13 纳米涂层的工艺优化. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2007, **22(3)**: 560–564.
- [14] Wang L Y, Wang H G, Hua S C, *et al.* Research on multi-function micro-plasma spraying technology. *Plasma Sci. Technol.*, 2007, **9(1)**: 52–56.
- [15] Rata V, Coudert J F. Pressure and arc voltage coupling in dc plasma torches: identification and extraction of oscillation modes. *J. Appl. Phys.*, 2010, **108**: 043304–1–8.
- [16] Hou X M, Zhang G H, Chou K C. Influence of particle size distribution on oxidation behavior of SiC powder. *J. Alloys Compd.*, 2009, **477(1/2)**: 166–170.
- [17] Lin Y J, Chen L J. Oxidation of SiC powders in SiC/alumina/zirconia compacts. *Ceram. Int.*, 2000, **26(6)**: 593–598.
- [18] Sakka Y, Bidinger D D, Aksay I A. Processing of silicon carbide-mullite-alumina nanocomposites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78(2)**: 479–486.
- [19] 卿玉长, 周万城, 罗发, 等(QING Yu-Chang, *et al.*). 多壁碳纳米管 / 环氧有机硅树脂涂层的介电和吸波性能研究. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2010, **25(2)**: 181–185.
- [20] Naito Y, Suetake K. Application of ferrite to electromagnetic wave absorber and its characteristics. *IEEE Trans Microwave Theory Techniques*, 1971, **19(1)**: 65–72.