

SiO₂-B₂O₃-ZrO₂ 陶瓷涂层的制备及性能

马国强 李友芬*

(北京化工大学 材料科学与工程学院 材料电化学过程与技术北京市重点实验室, 北京 100029)

摘要: 采用料浆法以水玻璃为粘结剂在不锈钢基体表面制备了主要组成为 SiO₂-B₂O₃-ZrO₂ 的陶瓷涂层。利用 XRD、TG-DTA、SEM 分析了陶瓷涂层的相组成及显微组织,并测试了涂层的抗热震性能和显微硬度。结果表明,当陶瓷骨料(g)与水玻璃(mL)的比例为 1:20 时,在 850℃ 下保温 30 min 可得到结构致密的陶瓷涂层;在 800℃ 下涂层经热震 31 次无裂纹,无脱落,表面显微硬度达到 456.8 MPa;所制备的陶瓷涂层与不锈钢基体之间不仅有机械物理的嵌合,还存在元素扩散,涂层与基体密着性好,结合紧密。

关键词: 陶瓷涂层;料浆法;SiO₂-B₂O₃-ZrO₂;抗热震性能

中图分类号: TG 174.45

引言

随着现代工业技术的不断发展,对金属材料的性能要求也越来越高。在苛刻的工作环境下或特定的工作部位,需要金属材料具备耐高温、耐腐蚀、抗震动、耐冲刷等特性^[1]。在金属表面涂覆陶瓷涂层是提高金属材料性能的有效方法。

获得陶瓷涂层的方法有很多,如喷涂法、扩散法、溶胶凝胶法和料浆法等。其中料浆法具有涂覆工艺简单、成本低、有利于工业化规模生产等优点,并且所制备的陶瓷涂层与金属粘附强,润湿性好,结合强度高^[2-4]。单一的 SiO₂ 陶瓷涂层,其硅氧四面体结构键能高、结构和化学性能稳定,但涂层的脆性明显,在 SiO₂ 中添加其他氧化物组分可在一定程度上改进 SiO₂ 陶瓷涂层的脆性缺陷。李耀东等^[2]选用 SiO₂-Al₂O₃-MgO 体系,在 400℃ 下制得对基体具有保护性的 SiO₂ 基涂层,涂层能够提高不锈钢在酸性介质中的耐蚀性能,但耐磨性和抗热震性能有待进一步提高。戴民等^[3]制备了以 SiO₂-BaO-Al₂O₃-Cr₂O₃ 为主要化学组成的氧化物陶瓷涂层,在 1050℃ 烧结后获得致密光滑的陶瓷涂层,具有良好的抗热震性能以及耐高温氧化性能,但由于烧结温度太高,对不锈钢基体的物理性能造成损害。

ZrO₂ 陶瓷材料具有较高的强度、断裂韧性以及良好的耐磨性能^[4-5]。SiO₂-ZrO₂ 复合陶瓷涂层在保留 ZrO₂ 陶瓷涂层优点的同时又可克服 SiO₂ 本身的脆性,而目前对 SiO₂-ZrO₂ 复合涂层的制备工艺和微观结构的研究并不多。本文采用料浆法,以水玻璃为粘结剂,在不锈钢基体上制备 SiO₂-B₂O₃-ZrO₂ 陶瓷涂层,研究了烧结工艺对涂层表面形貌的影响,并对涂层的性能进行测试表征。

1 实验部分

1.1 实验原料

SiO₂、Al₂O₃、CaO,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;H₃BO₃、ZrO₂、Y₂O₃、NaOH、KOH,分析纯,北京化学试剂公司;水玻璃,波美度 0.39~0.41,模数 3.1~3.4,北京永飞粘合剂厂。

1.2 陶瓷涂层的制备

1.2.1 不锈钢基体表面预处理

采用 1Cr18Ni9 不锈钢为基体材料,试样尺寸为 20 mm×20 mm×2 mm,首先用砂纸进行打磨去除表面氧化层,之后将其浸入碱液中除去表面油脂,然后在丙酮溶剂中超声 5 min,取出用去离子水冲洗干净,置于无水乙醇中备用。

1.2.2 料浆配制

各氧化物粉料按表 1 进行配制,混合均匀后在 1100℃ 保温 1 h 后水淬,球磨,过筛,得到陶瓷骨料。将陶瓷骨料(g)与水玻璃(mL)分别按比例 1:5,1:10,1:15,1:18,1:20,1:23 进行混合,最终得到乳白色的料浆。

收稿日期: 2013-04-07

第一作者: 男,1986 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: yfli@mail.buct.edu.cn

<http://www.journal.buct.edu.cn>

表 1 陶瓷涂层配方表

Table 1 Formulations of the ceramic coatings

组分	质量分数/%	组分	质量分数/%
SiO ₂	40.0	Al ₂ O ₃	5.0
B ₂ O ₃	20.0	Y ₂ O ₃	3.0
ZrO ₂	15.0	Na ₂ O	5.0
CaO	9.0	K ₂ O	3.0

1.2.3 涂层制备

将预处理过的不锈钢片浸渍到配制好的料浆中,浸渍一定时间后缓慢取出,获得具有一定厚度料浆涂层的不锈钢片,阴干后将其置于高温炉中,以不同的升温速率升至所需温度,保温一定时间后,降至室温,得到陶瓷涂层。

1.3 测试与表征

显微硬度 用维氏显微硬度计(HXS-1000A,上海尚光显微镜有限公司)对陶瓷涂层进行显微硬度测试,试验载荷 300 g,加载时间 12 s,取 5 次测试值计算平均值。

抗热震性能 利用空冷测试陶瓷涂层的热震性能,将样品在不同温度下保温 10 min,取出空冷,观察涂层表面是否出现点落或崩裂,记录数据,如此循环,直至出现点落或实验次数超过 30 次为止。

差热-热重 将配制好的料浆在 200 ℃ 下烘干,采用差热分析仪(ZRY-ZP 型高温综合热分析系统,上海天平仪器厂)进行差热-热重分析。

X 射线衍射 通过 X 射线衍射仪(Rigaku D/max2500VB2 + PC 型,日本理学公司)对热处理后的陶瓷涂层进行成分分析。

微观形貌 利用光学显微镜(XJZ-6,上海光学仪器厂)观察试样的表面形貌,利用 SEM(ZEISS EVO 18 型,德国卡尔蔡司公司)观察试样的断口形貌,通过 EDX 对断口进行线扫描分析。

2 结果与讨论

2.1 陶瓷涂层形貌的影响因素

2.1.1 陶瓷骨料与水玻璃比例

将涂覆后样品在 850 ℃ 下保温 30 min 后观察表面形貌,结果见表 2 和图 1。由表 2 和图 1 可以看出,所有样品涂层内均出现不同程度的气泡,不同的陶瓷骨料与水玻璃的比例会对烧结后陶瓷涂层形貌产生直观的影响。陶瓷骨料与水玻璃比例大于 1:10,陶瓷涂层出现粉化现象,涂层完全脱落,当陶瓷骨料与水玻璃比例小于 1:20,表面出现严重的缩孔,而陶瓷骨料与水玻璃比例为 1:20 时,尽管涂层有封闭气泡,但气泡分布均匀,表面光滑,可获得较好的表面形貌。

表 2 陶瓷骨料与水玻璃的不同配比对涂层形貌的影响
Table 2 Comparison of the morphology of coatings with different proportions of water glass and ceramic aggregate

陶瓷骨料与水玻璃比例	表面形貌
1:5	涂层粉化,完全剥落
1:10	涂层粉化,完全剥落
1:15	呈灰白色,涂层内封存有大量气泡,表面未完全熔融
1:18	呈浅绿色,涂层内封存有大量气泡,表面未完全熔融
1:20	呈绿色,表面光滑平整,涂层内封存少量气泡
1:23	呈深绿色,表面光滑平整,边缘收缩,涂层内封存少量气泡

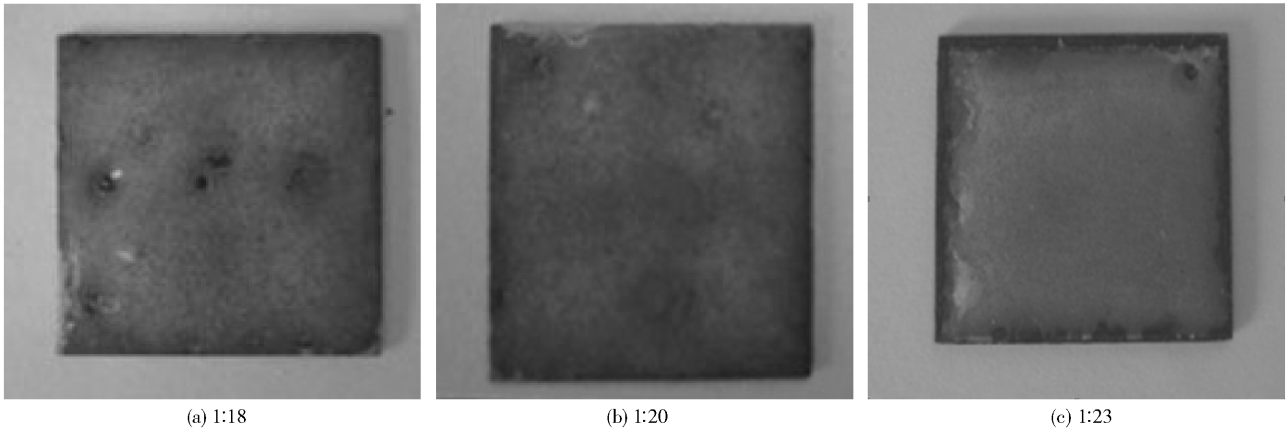


图 1 陶瓷骨料与水玻璃不同比例时烧结得到的陶瓷涂层表面形貌

Fig.1 The morphology of coatings with different proportions of ceramic aggregate and water glass

2.1.2 热处理工艺

为探讨烧结温度和保温时间对陶瓷涂层的影响,在 750 ~ 900 °C 改变烧结温度和保温时间制备了陶瓷涂层,结果见表 3 和图 2。由表 3 和图 2 可见,当烧结温度在 800 °C 以下时,涂层表面疏松,与基体之间结合薄弱,涂层没有玻璃化,出现欠烧。在 825 °C 时,涂层颜色转为淡绿色,出现玻璃化现象,但仍有大量气泡出现。而在 875 °C 以上烧结时,涂层气泡有所减少,但边沿收缩严重,尤其在 900 °C 下进行烧结,涂层缩孔、缩边严重,而且易崩裂失效。

在 850 °C 下对不同的保温时间进行烧结实验,在 25 ~ 40 min 的保温时间下,涂层充分熔融铺展,表面平整、光滑,涂层玻璃化呈深绿色,有较好的表观形貌。保温时间太短,陶瓷涂层未完全熔融,涂层与基体结合强度较弱,而保温时间太长,不锈钢基体

受氧化侵蚀严重,且涂层表面易出现缩边缩孔等缺陷。因此本实验确定烧结保温时间为 30 min。

表 3 涂层在不同烧结温度下保温 30 min 后表观形貌
Table 3 The apparent morphology of the coating after firing at different temperatures for 30 min

烧结温度/°C	表面形貌
750	呈灰白色,涂层表面疏松
800	呈乳白色,涂层表面疏松
825	呈浅绿色,涂层内封存气泡,表面粗糙
850	呈绿色,涂层内封存少量气泡,表面平整光滑
875	呈深绿色,涂层内封存少量气泡,表面平整光滑,边缘出现收缩
900	呈深绿色,涂层内封存少量气泡,表面平整光滑,缩孔,边缘收缩严重

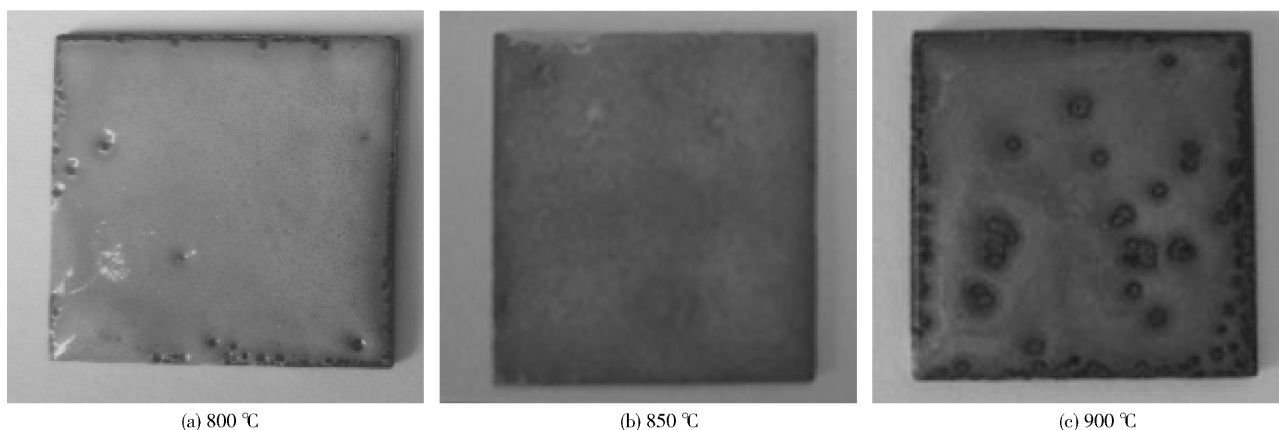


图 2 涂层在不同温度下烧结保温 30 min 的表观形貌图

Fig. 2 The apparent morphology of the coating after firing at different temperatures for 30 min

2.2 烧结过程中的热失重

将烘干后的料浆进行 TG-DTA 分析,结果见图 3。

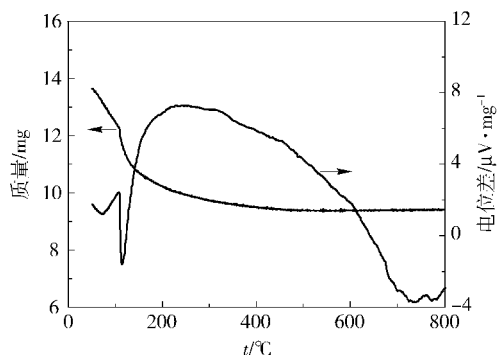


图 3 陶瓷涂层 TG-DTA 曲线

Fig. 3 TG-DTA curves of the ceramic coating

从图 3 中可以看出在 300 °C 之前,热重曲线出现了较大失重,同时 DTA 曲线出现吸热,主要是由

于试样中各物相失去结晶水引起。从 400 °C 到 1000 °C 图中的 TG 曲线失重较小,曲线趋于水平。DTA 曲线在 200 ~ 700 °C 范围内出现放热反应,主要是由于料浆中陶瓷骨料与水玻璃发生放热反应,700 ~ 900 °C 发生较复杂的吸热放热变化,说明料浆中的组分在高温下发生了熔融并相互间有热化学反应^[6]。

2.3 陶瓷涂层的性能及结构形貌

2.3.1 热震性能

抗热震测试可以反映涂层与基体的结合强度及涂层的抗热冲击性能。实验过程中,分别选择 650 °C、700 °C、750 °C 和 800 °C 进行热震测试,结果如表 4 所示。

陶瓷涂层材料在较大的温度梯度及冷热循环作用下,其两侧会存在较大的温度差,由于与基体金属

表 4 涂层的抗热震性能

Table 4 Results of thermal shock resistance of the coatings

温度/℃	热震次数	涂层形貌
650	40	
700	35	涂层表面均没有出现点落,
750	32	无裂纹
800	31	

热膨胀系数的差别,涂层内部将产生宏观及微观热应力,这是引起材料热震断裂及热疲劳破坏的主因。文献[6]制备的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系陶瓷涂层材料在 800℃ 下循环空冷热震次数低于 25 次,本实验所制备 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 陶瓷涂层,在 800℃ 下循环空冷 31 次无裂纹和点落。

2.3.2 硬度

利用显微硬度计测量在 850℃,不同保温时间烧结后陶瓷涂层表面硬度,结果如表 5。

表 5 不锈钢基体及陶瓷涂层在 850℃ 下不同保温时间硬度值

Table 5 Hardness of the substrate and the ceramic coating heated at 850℃ for different times

试样	硬度/MPa
涂层,保温 10 min	436.9
涂层,保温 30 min	456.8
涂层,保温 50 min	459.4
不锈钢	198.1

由表 5 可知,不锈钢基体的显微硬度为 198.1 MPa,但涂覆陶瓷涂层后样品硬度最大可达 459.4 MPa。与不锈钢基体相比,硬度提高了 2~3 倍。这是由于陶瓷骨料中 SiO_2 、 ZrO_2 、 B_2O_3 等在高温熔融后形成了具有网络结构的玻璃相,起到提高硬度的作用,硬度值的提高反映了涂覆有陶瓷涂层的不锈钢抵抗外来压力和抗压性能的提高,也一定程度上表明不锈钢基体耐磨性能有所改善^[7]。

2.3.3 晶态结构

图 4 为 850℃ 烧结后的陶瓷涂层的 XRD 图,由图可知,陶瓷涂层 XRD 图谱从 15°~40° 呈弥散馒头状衍射峰,在其上叠加有明锐的结晶峰。通过 XRD 卡片的查询,图中明锐结晶峰与 SiO_2 衍射峰图谱吻合,表明陶瓷涂层烧结后既有玻璃相的生成同时也存在晶态 SiO_2 ,两者相互交织包裹,冷却后形成陶瓷涂层。结合图 3 实验结果,在较低烧结温度下,原

料中 SiO_2 、 ZrO_2 、 B_2O_3 等组分发生了热化学反应,形成了低熔点硼硅酸盐玻璃,而部分 SiO_2 未参与反应,在冷却过程中结晶析出,因此实验所制备的陶瓷涂层在不锈钢基体表面上呈无定形玻璃态。

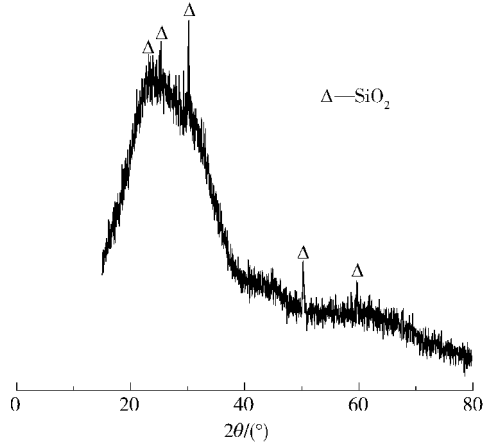


图 4 陶瓷涂层的 XRD 图谱

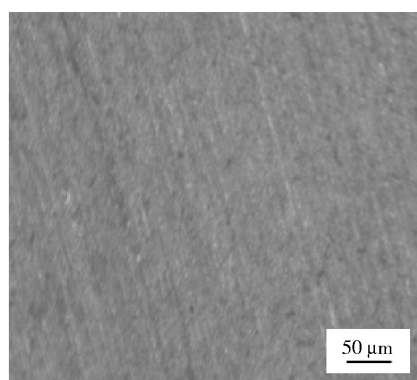
Fig. 4 X-ray diffraction pattern of the ceramic coating

2.3.4 微观形貌

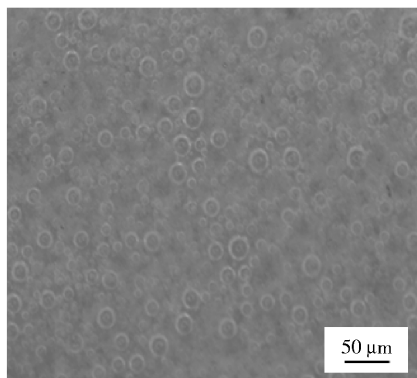
使用金相显微镜观察了 850℃ 下保温 30 min 得到的涂层的表面形貌,实验结果如图 5 所示。图 5(a) 为经过打磨的不锈钢基体,条纹为打磨的痕迹。图 5(b) 为不锈钢涂层表面,可以看出,涂层表面有气孔,气孔小且密,表面平整致密。

利用 SEM 观察了 850℃ 下保温 30 min 得到的陶瓷涂层与不锈钢基体的断面形貌,实验结果见图 6。由图 6 可以看出,陶瓷涂层内存在无定形相,烧结后涂层呈玻璃质,基体与涂层结合面无间隙。从图 6 中的背散射电子小图可明显看出,界面处出现凹凸不平的锚状突起,由金属与瓷釉密着理论可知,瓷釉与金属密着过程在烧成和冷却中完成^[8-9],烧成中瓷釉熔融为液体在金属基材表面上完全浸润,经冷却固化为良好的密着层,表明涂层与不锈钢基体结合紧密完好。

图 7 为样品由不锈钢基体到陶瓷涂层的线扫描分析,由图 7 可知,陶瓷涂层与不锈钢基体的接界处,有明显的元素扩散,形成 4~6 μm 的元素过渡层,陶瓷涂层中的 Si 元素在接界处明显扩散至不锈钢基体。而不锈钢基体中的 Fe 元素也明显扩散至陶瓷涂层中,说明陶瓷涂层与不锈钢基体的结合,不仅包含机械物理的结合,同时还有化学的相互扩散与渗透,形成了扩散层,使陶瓷涂层与基体密着性更好,提高了陶瓷涂层与基体的结合强度。



(a) 不锈钢基体



(b) 陶瓷涂层

图5 不锈钢基体及陶瓷涂层的表面形貌图

Fig.5 The surface morphologies of the stainless steel substrate and ceramic coating

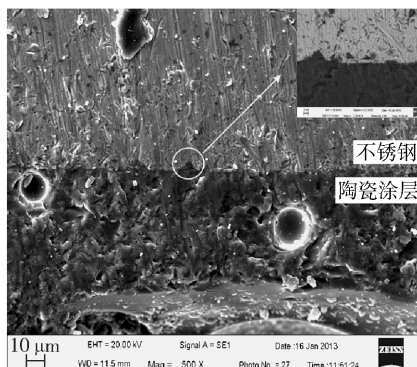


图6 涂覆有陶瓷涂层的不锈钢断面扫描电镜图

Fig.6 SEM image of the stainless steel cross-section coated with the ceramic coating

3 结论

(1) 采用料浆法在不锈钢基体上制备以 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 为主要化学组成的陶瓷涂层的最佳条件为: 陶瓷骨料与水玻璃比例 1: 20, 烧结温度 850°C , 保温时间 30 min, 得到光滑致密的陶瓷涂层。

(2) 制备的陶瓷涂层硬度值可达 456.8 MPa。

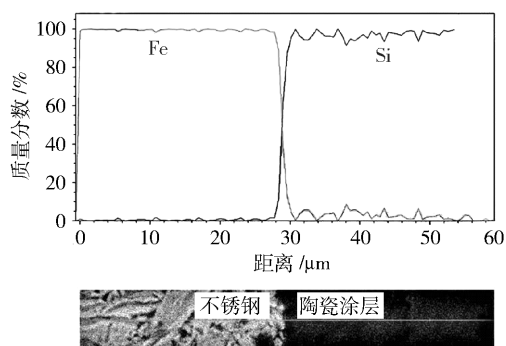


图7 涂层与基体界面处线扫描分析

Fig.7 Line scan analysis of the coating and the substrate interface

涂层在 800°C 下热震 31 次无裂纹和无脱落, 抗热震、抗热冲击性能优异。

(3) 陶瓷涂层与不锈钢基体间不仅有机械物理的结合, 而且还存在元素的扩散与渗透, 表明基体与涂层密着性好, 结合紧密。

参考文献:

- [1] 卢屹东, 亢世江, 丁敏, 等. 金属表面陶瓷涂层的技术特点及应用[J]. 焊接技术, 2005, 34(2): 7-9.
Lu Y D, Kang S J, Ding M, et al. Technical characteristics and application of the ceramic coating of metal surfaces[J]. Welding Technology, 2005, 34(2): 7-9. (in Chinese)
- [2] 李耀东, 赵越超, 高红. 料浆法 SiO_2 基陶瓷涂层制备及性能研究[J]. 表面技术, 2006, 36(3): 23-24.
Li Y D, Zhao Y C, Gao H. Study on preparation and property of SiO_2 -based ceramic coating by slurry method[J]. Surface Technology, 36(3): 23-24. (in Chinese)
- [3] 戴民, 汤杰, 樊占国, 等. $\text{SiO}_2 - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ 陶瓷保护涂层的制备及性能[J]. 材料保护, 2009, 42(8): 66-68.
Dai M, Tang J, Fan Z G, et al. Preparation and performance of $\text{SiO}_2 - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ ceramic protective coating[J]. Material Protection, 2009, 42(8): 66-68. (in Chinese)
- [4] 梁波, 陈煌. 氧化锆涂层(薄膜)的应用与研究[J]. 硅酸盐通报, 2003(6): 63-72.
Liang B, Chen H. The application and research of zirconia coating (film)[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2003(6): 63-72. (in Chinese)
- [5] Yu Y, Wang X P, Cao Y Z. Study on the structure and properties of ZrO_2 buffer layers on stainless by XRD, IR and AES[J]. Applied Surface, 2001, 172: 260-264.

- [6] 张家生, 王黔平. 陶瓷涂层的热震稳定性及界面结合机理[J]. 河北理工大学学报: 自然科学版, 2007, 29(3): 91-94.
- Zhang J S, Wang Q P. Study on the thermal shock resistance and combine mechanism of the ceramic coating[J]. Journal of Hebei Polytechnic University: Natural Science, 2007, 29(3): 91-94. (in Chinese)
- [7] 刘建, 李友芬, 游世海, 等. Sol-Gel 法制备莫来石陶瓷涂层的结构及性能[J]. 中国表面工程, 2011, 24(3): 65-68.
- Liu J, Li Y F, You S H, et al. Microstructure and properties of mullite ceramic coatings fabricated by sol-gel method[J]. China Surface Engineering, 2011, 24(3): 65-68. (in Chinese)
- [8] 张飞鹏. 玻璃与金属封接的热力学基础 [J]. 玻璃与搪瓷, 1987, 15(5): 55-58.
- Zhang F P. Thermodynamic basis of glass and metal sealing [J]. Glass and Enamel, 1987, 15(5): 55-58. (in Chinese)
- [9] Metroke T L, Parkhill R L, Knobbe E T. Passivation of metal alloys using sol-gel-derived materials-a review[J]. Progress in Organic Coatings, 2001, 41: 233-238.

Preparation and properties of $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramic coating

MA GuoQiang LI YouFen

(Beijing Key Laboratory of Electrochemical Process and Technology for Materials, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Ceramic coatings of $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ have been prepared on the surface of 1Cr18Ni9 stainless steel substrates by the slurry method. The phase composition and microstructure of the ceramic coatings were characterized using XRD, TG-DTA and SEM. The thermal shock resistance and micro-hardness were evaluated. The results indicate that a ceramic coating with a dense structure can be obtained after sintering at 850 °C for 30 min when the ratio of ceramic aggregate and water glass was 1:20. Cracks and surface peeling did not appear after cycling thermal shock at least 31 times from room temperature to 800 °C. The micro-hardness reached 456.8 MPa. The bonding between the ceramic coating and the stainless steel substrate was greatly enhanced due to both a mechanical/physical mechanism as well as elemental diffusion between phases. Thus the coating becomes tightly bound to the substrate.

Key words: ceramic coating; slurry method; $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$; thermal shock resistance