

高能脉冲电沉积 ZrO_2 和 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 涂层

于维平*

(北京航空航天大学机械基础教学中心金属工艺教研室 北京 100083)

何业东 张立娜 王德仁

(北京科技大学表面科学与腐蚀工程系 北京 100083)

摘要 研究了在 18-8 不锈钢、塑料和陶瓷上高能脉冲电沉积 ZrO_2 和 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 涂层的基本规律和影响因素. 在 1 000 °C 空气中的高温氧化实验结果表明, 电沉积 ZrO_2 涂层和 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 涂层后, 18-8 不锈钢的抗高温氧化性能提高 20 倍以上, 氧化物的抗剥落能力提高 100 倍以上, 其中 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 涂层的性能更佳.

关键词 高能脉冲放电, 等离子体, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 涂层

陶瓷涂层的制备方法较多, 可以分为物理方法和化学方法两大类. 新的发展趋势是利用一切可能的物理和化学效应制备陶瓷涂层. 如等离子增强化学气相沉积、激光诱导化学气相沉积、微波等离子体化学气相沉积等^[1]. 本文的工作是在此方面进行的一种新尝试和探索.

本文主要作者发现电子导体与液态离子导体之间可以发生高能脉冲放电, 放电产生的热等离子体的能量可使液态离子导体中的物质发生反应, 形成新的物态, 其中包括形成陶瓷. 利用这一原理可以实现在金属和非金属(包括塑料和陶瓷)表面沉积陶瓷涂层^[2]. 本文研究在 18-8 不锈钢、塑料和陶瓷上高能脉冲电沉积 ZrO_2 和 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 涂层的规律及其性能.

1 实验方法 高能脉冲电沉积陶瓷涂层的原理示意如图 1. 实验装置由脉冲电源、钨丝阳极、 $\varnothing 1\text{ mm}$ FeCrAl 合金丝做成的圈状阴极、18-8 不锈钢样品(陶瓷块或塑料块)、水溶液、容器和位移装置组成. 脉冲电源采用 RCL 电路, 电压 2~3 kV, 脉宽约 50 μs , 单脉冲的功率约 10 kW. 圈状阴极放置在水溶液容器的底部, 样品置于阴极圈的中间(互不接触), 样品表面处在液面之下, 且与之平行. 钨丝阳极尖端与溶液界面的间隙约 2 mm, 脉冲放电时, 产生高能等离子体使样品表面溶液中的物质反应, 形成陶瓷沉积到样品表面. 通过阳极与样品的相对运动, 实现由点到线, 由线到面的陶瓷沉积. 样品尺寸 15 \times 10 \times 12 mm, 表面磨至 800 # 砂纸. 用化学纯的试剂配制 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 水溶液和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4\text{-Y}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液, 用硝酸将溶液的 PH 值调至 0.7.

本文 1998-12-25 收到; 国家自然科学基金(59871004)和冶金工业部腐蚀-磨蚀与表面技术开放研究实验室资助项目

* 通讯联系人

样品的高温氧化动力学在水管式炉内进行,实验温度 1 000 ,自然空气.采用间断称重法,分别称坩埚与试样的总重量和试样的重量,获得样品的氧化增重曲线和氧化物剥落量曲线.

由扫描电镜观察陶瓷涂层和样品氧化后的表面形貌,采用能谱分析样品氧化前后的表面成分,XRD 分析陶瓷涂层的相结构.

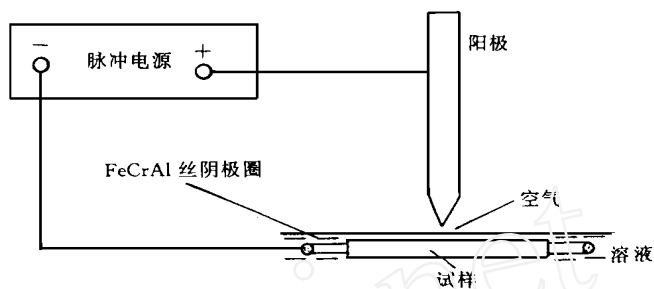


图1 高能脉冲等离子电沉积陶瓷涂层原理示意图

Fig. 1 Principle diagram of electrodeposition ceramic coating by high energy pulse plasma

2 实验结果

2.1 单脉冲能量对陶瓷涂

当施加的电压为定值时,脉

冲能量由电容的大小决定.实验发现,脉冲能量对陶瓷沉积的影响非常大.电容为 $0.003\ 3\ \mu\text{F}$ 时,样品表面无陶瓷沉积,溶液中仍产生白色沉淀物;电容为 $0.001\ 57\ \mu\text{F}$ 时,样品表面有极薄涂层沉积,溶液中仍产生白色沉淀物;电容为 500pF 时,样品表面有连续性较差的沉积层,电阻可达 $2\ \text{M}\ \Omega$;电容为 $235\ \text{pF}$ 时,样品表面形成连续的沉积层,电阻可达 $20\ \text{M}\ \Omega$ 以上;电容为 $156\ \text{pF}$ 时,样品表面形成的沉积层较厚,但较粗糙.

2.2 溶液浓度的影响

$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 水溶液为 $0.1\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}$ 时,无明显的沉积层;浓度为 $0.2\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}$ 时,沉积层较薄;浓度为 $0.4\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}$ 和 $0.5\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}$ 时,得到的沉积层较厚.采用饱和的 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 水溶液时,在样品表面形成沉积层的同时,溶液中产生大量的 ZrO_2 沉淀.所以, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 水溶液的浓度应控制在 $0.4\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}$ 和 $0.5\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}$ 之间.

2.3 放电间距的影响

阳极与液面的距离控制在 $2\ \text{mm}$ 左右.距离增大需要更高的电压;距离减小则易造成阳极与溶液相吸,发生短路.液面与样品间的距离控制在 $1\ \text{mm}$ 左右,若距离增大,则放电产生的能量大量消耗于溶液,不利于涂层与基体的结合;若距离减小,放电产生的局部等离子体气体爆炸可将样品表面的溶液溅飞,导致阳性与金属样品直接放电,不能形成涂层.

2.4 涂层形貌及成分和相结构

图2为在 18-8 不锈钢和塑料块上沉积的 ZrO_2 涂层的形貌,具有熔化的特征.在陶瓷砖上沉积的 ZrO_2 涂层,以及 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 涂层的表面形貌与图2中的 ZrO_2 涂层的表面形貌类似.18-8 不锈钢上 ZrO_2 涂层的表面能谱分析的结果为,Zr 40%,Fe 38%,Cr 11%,Ni 5%,其中 Fe、Cr 和 Ni 的相互比例与不锈钢基体的元素比例基本相同,可见能谱分析包含了基体的影响.对于 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 涂层,Y 含量约为 Zr 的 10%,与 Y 和 Zr 在溶液中的比例基本相同.XRD 分析分别观察到不锈钢的衍射峰及 $(\text{ZrO}_2)_{12\text{F}}$ 相的峰.

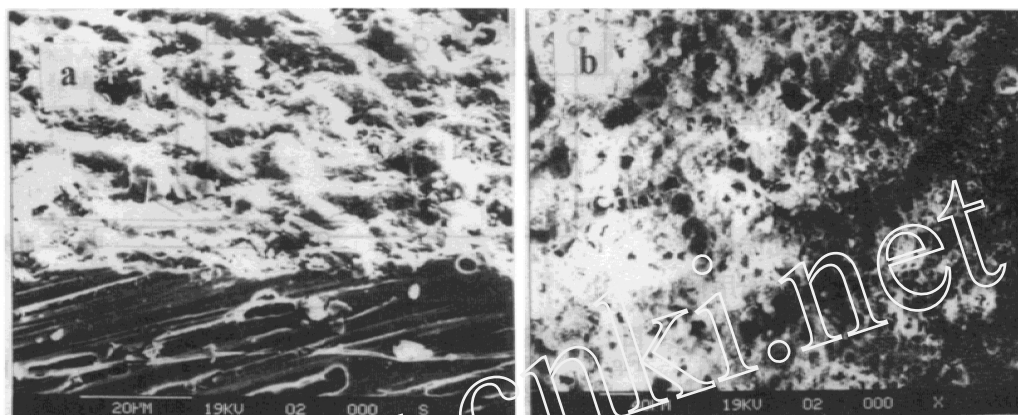


图 2 ZrO_2 涂层在 18-8 不锈钢上三维象(a)和塑料块的表面象(b)的 SEM 形貌

Fig. 2 The SEM Morphologies of ZrO_2 coatings: (a) three-dimentional image on 18-8 stainless steel; (b) surface image on plastics

2.5 陶瓷涂层的抗高温氧化性能

图 3 为 18-8 不锈钢及其经表面微晶化处理和沉积的 ZrO_2 、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 陶瓷涂层的样品在 1000℃ 空气中氧化的动力学增重曲线和氧化剥落量曲线. 如图可见样品经表面微晶化处理后虽可在一定程度上改善 18-8 不锈钢的抗高温氧化性能, 但还不能有效地抗高温氧化. 对表面沉积 ZrO_2 、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 的陶瓷涂层, 其样品的高温氧化增重下降了 20 多倍; 而沉积 ZrO_2 和沉积 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 的陶瓷涂层, 其氧化剥落量则分别下降了 100 多倍, 300 多倍.

氧化后各样品的表面能谱分析结果如表 1. 与氧化前能谱的分析结果相比较, Zr 的比例没有明显的变化, 而 Cr、Fe、Ni 三元素中的比例由 28.61% 提高到 85.44%. 表明 ZrO_2 和 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 陶瓷涂层促进了 18-8 不锈钢发生铬的选择氧化.

表 1 18-8 不锈钢等各样品氧化后的表面能谱分析结果

Tab. 1 EDS analysis of the sample surface after oxidation

	Fe/ wt. %	Cr/ wt. %	Ni/ wt. %	Zr/ wt. %	Y/ wt. %
ZrO_2 coating	6.07	39.08	0.59	48.51	-
$\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ coating	6.62	39.05	0.57	41.36	11.46
microcrystalline	46.02	36.00	14.13	-	-
18-8 stainless steel	54.40	28.01	15.50	-	-

3 讨论

脉冲放电对陶瓷涂层的形成有如下几方面的影响: a) 产生的等离子体的能量导致水溶液

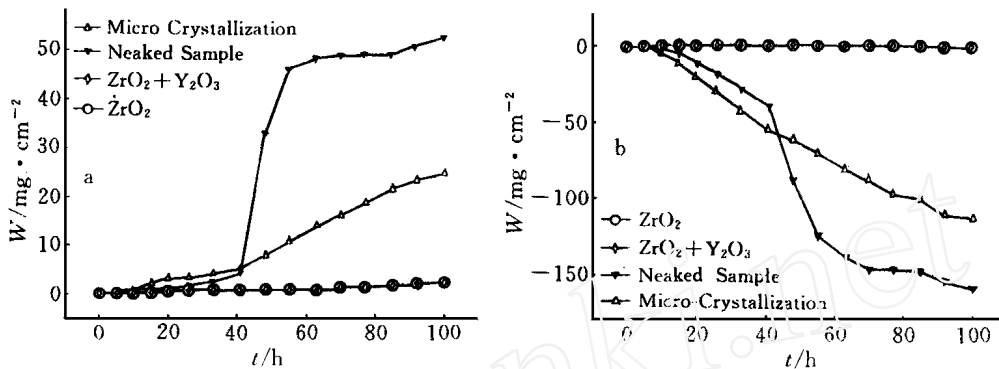


图3 18-8 不锈钢及其经表面微晶化处理和沉积 ZrO_2 、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 陶瓷涂层的样品在 1000℃ 空气中氧化的力学增重曲线 (a) 和氧化物剥落量曲线 (b)

Fig. 3 The weight gain curves (a) and spallation weight curves (b) of specimens of 18-8 stainless steel and treated by surface microcrystalline and deposited by ZrO_2 and $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ coatings oxidizing in air at 1000

中 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 发生反应, 形成 ZrO_2 和 Y_2O_3 沉积到样品表面, 并与基体牢固结合在一起; b) 产生的局部等离子体气体爆炸可将样品表面已沉积的陶瓷轰击掉, 不利于涂层的增厚; c) 局部等离子体气体爆炸还会将样品表面的溶液溅飞, 导致阳极与金属样品直接放电. 因此, 脉冲放电对陶瓷涂层的形成存在有利和不利两方面. 本研究结果表明, 通过适当调整脉冲能量, 可以发挥其有利因素, 抑制不利因素, 实现 ZrO_2 和 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 陶瓷涂层的沉积.

由于本研究得到的陶瓷涂层不是很厚, 其促进 18-8 不锈钢中铬的选择氧化的机理主要是通过 Zr 和 Y 的活性反应元素效应: ZrO_2 和 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 陶瓷涂层促进 Cr_2O_3 的生核, 降低 Cr_2O_3 核的横向生长距离; 改变了氧化膜中的传输机制; 提高氧化膜与基体的附着力等. 文献 [3, 4] 中对氧化物薄膜促进铬的选择氧化的机理有较详细的分析, 这里不再赘述.

5 结论

电子导体与液态离子导体之间可以发生高能脉冲放电, 放电产生的热等离子体的能量可使液态离子导体中的 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 发生反应, 形成 ZrO_2 和 Y_2O_3 . 控制液面与样品表面保持适当的距离, 选择适当的脉冲能量就可以在金属、塑料和陶瓷表面沉积 ZrO_2 和 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 陶瓷涂层.

18-8 不锈钢沉积 ZrO_2 和 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 涂层后, 抗氧化性能大幅度提高.

ZrO₂ and ZrO₂- Y₂O₃ Coatings Deposited by High Energy Pulse

Yu Weiping *

(Beijing Univ. of Aeronautics and Astronautics Beijing 100083)

He Yedong Zhang Lina Wang Deren

(Univ. of Sci. and Tech. Beijing, Beijing 100083)

Abstract The basic rule and influence factors on deposition of ZrO₂ and ZrO₂- Y₂O₃ coatings by high energy pulse were studied. After the oxidizing experiment in air at 1 000 for 100 h, it was shown that the oxidation resistance of 18-8 stainless steel was markedly enhanced by depositing ZrO₂ and ZrO₂- Y₂O₃ coatings. The oxidation resistance was increased about 20 times and the oxide scale spallation resistance was increased about 100 times.

Key words High energy pulsed discharge, Plasma, ZrO₂- Y₂O₃ coating.

References

- 1 曾汉民主编. 高技术新材料要览. 中国科学技术出版社, 北京: 1993
- 2 于维平, 何业东. 一种高能脉冲电沉积陶瓷涂层的方法. 中国专利, 981005691. 1998-02
- 3 Yedong He and Stott F H. The selective oxidation of Ni-15 %Cr and Ni-10 %Cr alloys promoted by surface-applied thin oxide films. Corrosion Science, 1994, 36: 1 869
- 4 Yedong He and Stott F H. The effect of thin surface applied oxide coating films on the selective oxidation of alloys. Corrosion Science, 1996, 38: 1 853