

# 32Cr2MoV 钢表面电泳沉积氧化铝和氧化锆涂层

张 津, 郭海明, 李 洪, 何业东

(北京科技大学 北京市腐蚀、磨蚀与表面技术重点实验室, 北京 100083)

**摘 要:** 采用电泳沉积法以硝酸铝和硝酸钇为溶胶原料, 在溶胶制备过程中加入钇稳氧化锆 (YSZ), 然后利用电泳沉积和热压滤烧结相结合方法在 32Cr2MoV 钢表面制备氧化铝和氧化锆涂层。用扫描电子显微镜 (SEM) 对涂层表面及界面形貌进行观察, 利用 X 射线衍射仪 (XRD) 对涂层物相组成进行分析, 采用热循环氧化试验研究涂层对基体在 900 °C 空气中高温氧化行为的影响。结果表明, 利用电泳沉积法在 32Cr2MoV 钢表面制备了一层致密陶瓷涂层, 经热压滤烧结后涂层由表层  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZrO<sub>2</sub>、次表层 Fe 的氧化物以及靠近基体的 Fe、Mo、Cr 氧化物层组成, 经 900 °C 热循环氧化试验表明, 陶瓷复合涂层对基体 32Cr2MoV 钢起到了一定的抗氧化保护作用。

**关键词:** 电泳沉积法; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合涂层; 热循环氧化; 32Cr2MoV 钢

**中图分类号:** TG174.441 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2012)04-0068-06

## Electrophoretic Deposition of Alumina and Zirconia Coating on the Surface of 32Cr2MoV Steel

ZHANG Jin, GUO Hai-ming, LI Hong, HE Ye-dong

(Beijing Key Laboratory for Corrosion, Erosion and Surface Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

**Abstract:** Aluminum nitrate and yttrium nitrate as raw materials for electrophoretic deposition, Yttrium stabilized zirconia (YSZ) was added during preparation of sol-gel, and the composite coating with alumina and zirconia was prepared using electrophoretic deposition and hot-press techniques on the surface of 32Cr2MoV steel. Scanning electron microscopy (SEM) was used to exam the coating and interface morphology. The phase of composite coating was characterized by X-ray diffraction. The influence of composite coating on the substrate at a temperature of 900 °C in air was analyzed using thermal cyclic oxidation. Results show that a compact coating on 32Cr2MoV steel can be obtained by electrophoretic deposition and hot-press techniques. The composite coating is mainly composed of outer  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>, middle iron oxides coating and inner iron molybdenum chromium oxides coating that protect the substrate not to be oxidized by thermal cyclic oxidation at 900 °C so quickly compared with steel without any coating.

**Key words:** sol-gel method; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> composite coating; thermal cyclic oxidation; 32Cr2MoV steel

## 0 引 言

32Cr2MoV 钢是一种我国自行研制的炮钢, 其具有良好的高温强度和韧性<sup>[1]</sup>。但当温度高于 600 °C 时, 会存在高温氧化和蠕变的问题。在某些情况下用该钢制成的零部件需要在短时间

能承受极高温度(如 900 °C 或更高), 仅靠钢本身无法满足其要求, 因此需要在其表面进行涂层保护。氧化铝具有抗高温氧化性, 具有极低的氧渗透系数, 氧化锆具有极低的导热系数, 由于氧化锆涂层具有 100~150 °C 的隔热能力, 是最佳的

收稿日期: 2012-04-10; 修回日期: 2012-07-10

作者简介: 张津(1963—), 女(汉), 重庆人, 教授, 博士; 研究方向: 材料表面化学与技术

网络出版日期: 2012-07-11 09:47; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120711.0947.001.html>

引文格式: 张津, 郭海明, 李洪, 等. 32Cr2MoV 钢表面电泳沉积氧化铝和氧化锆涂层 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(4): 68-73.

隔热材料<sup>[2]</sup>,且两者在高温下不发生任何反应,将两者有机结合,覆盖在高温合金或不锈钢上可以极大地提高基体材料的抗高温氧化性能<sup>[3]</sup>。氧化铝和氧化锆均属于陶瓷材料,常采用热喷涂方法进行涂层制备,基体温度可以低于 200 ℃,但这种方法制备的涂层有较多的孔隙,涂层的致密度有限。

近年来有人采用溶胶凝胶或电沉积<sup>[4]</sup>的方法制备此陶瓷材料<sup>[5-6]</sup>,但还未见用此方法在合金钢基体上制备抗氧化陶瓷涂层的报道,此外溶胶凝胶制备的氧化铝涂层需要在高于 1 000 ℃左右进行烧结,对于普通合金钢在如此高的温度容易氧化而且发生相变。针对上述问题,文中通过

添加纳米陶瓷颗粒和热压滤烧结的方法降低电泳沉积后的烧结温度,在 32Cr2MoV 钢上用溶胶浆料电泳沉积一层 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + ZrO<sub>2</sub> 复合涂层。就裸钢和带涂层钢的高温热循环氧化性能进行了比较,对热循环氧化后涂层与钢基体界面的特征进行分析研究。

## 1 试验

### 1.1 材料与试剂

试验用基体材料为 32Cr2MoV 钢,尺寸为 40 mm×20 mm×2 mm,其化学成分见表 1。

试验用的溶胶浆料组成如表 2 所示。

表 1 32Cr2MoV 钢化学成分(质量分数/%)

Table 1 32Cr2MoV steel chemical composition (w/%)

Element	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Ti
w/%	0.3-0.4	0.34-0.38	0.48-0.52	2.1-2.23	1.3-1.6	0.24	0.01

表 2 电泳沉积浆料组成

Table 2 Slurry composition of electrophoretic deposition

Composition	Alumina Colloidal	Nano $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nano-YSZ	Glycol	PVA	Nitric Acid
Content	58.27 g	1.36 g	12.23 g	150-170 mL	30 mL	0.5-1 mL
Parameters	Transparent	50 nm	50 nm		Degree of hydrolysis	pH 3-4

### 1.2 溶胶-凝胶过程及电泳沉积

先将 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 与 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶于 400 mL 的去离子水中,不断搅拌使 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 与 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 完全溶解,逐滴缓慢加氨水控制反应结束时溶液的 pH 为 9~10,得到含有 AlOOH 溶胶液,然后用循环水式真空泵 SHZ-D(Ⅲ)进行抽滤,得到沉淀物,用去离子水对沉淀物清洗,加入乙二醇,然后用磁力搅拌,使得沉淀物完全溶解,再取一半溶液加入硝酸调节 pH 值,使得 pH 值在 3~4 之间,后加入粉体(其中 YSZ 与  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的质量比为 9:1),再加入适量 PVA,随后球磨 4~5 h,得到电泳沉积的浆料。

将 32Cr2MoV 钢试样,用丙酮和去离子水超声波清洗、吹干,用直流电源(DH1719A-4 型,55V/2A)进行恒流沉积,以钢试样为阴极,石墨板为阳极,用球磨后的浆料作为电沉积液,沉积电流为 20 mA,时间为 75 s,将沉积过的试样放

入烘箱中 50~60 ℃保温 4~8 h。

### 1.3 热压滤烧结

将烘干后的试样用称重纸包裹好埋在装满 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉的耐高温钢模中。将模具放入自制的热压滤装置中(如图 1)。通过液压系统使压头向模具中的样品加压。然后将模具和压头置于加热炉中,低温 300 ℃加热 60 min,然后加热到 700 ℃,烧结时间为 60 min,随炉冷却后,整个过程控制压力为 18 MPa。图 2 为溶胶-凝胶的配制和抗氧化陶瓷涂层的制备流程简图。

### 1.4 抗氧化性能测试

利用普通电阻加热炉,将经过热压滤烧结后带有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 涂层试样放置在坩埚中,将其视为一整体,在精度为 0.001 g 的天平上进行称重,然后将其放入加热到 900 ℃的马弗炉中保温 10 h,从炉中拿出空冷,待其冷却后对其进行称重,并观察其表面的形貌变化和涂层有无剥落。

再将其放入加热炉中加热相同的时间,如此循环反复,直至观察到表面涂层有大量的剥落为止。

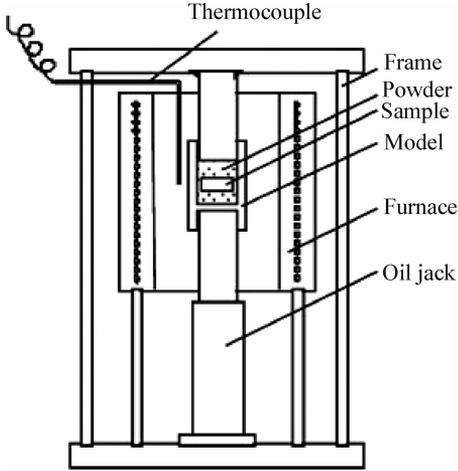


图1 热压滤制备陶瓷涂层装置简图

Fig. 1 The schematic of thermal pressure filtration device for preparation of ceramic-coat

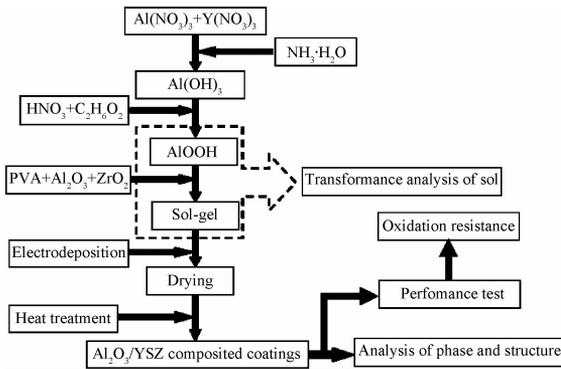


图2  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  涂层的制备和分析流程图

Fig. 2 Flow chart of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  coating preparation

## 1.5 微观组织和相分析

用 FEI Quanta 250 扫描电镜观察涂层的微观组织,包括涂层表面、截面形貌,分析涂层结构以及失效机理,同时测定涂层的厚度;并用 EDS 对涂层进行成分分析;用 XRD 对涂层进行物相分析。

## 2 结果及讨论

### 2.1 复合涂层的形成机理及外观形貌

在胶体溶液中,溶胶粒子的比表面较大,表面能高,很容易吸附杂质。不同条件下,溶胶粒子吸附杂质的种类与溶胶粒子表面结构相关。法扬斯规则<sup>[9]</sup>指出:与溶胶粒子有相同化学元素

的粒子能被优先吸附。由于加入的氧化铝粉体的比表面较大,而且与胶体具有相同的结构,所以胶体溶液首先吸附在添加的氧化铝陶瓷粉粒周围,将氧化铝陶瓷包裹住。在所制得的  $\text{AlOOH}$  溶胶中,2 个  $\text{O}^{2-}$  围绕在 1 个  $\text{Al}^{3+}$  周围,并吸附 1 个  $\text{H}^+$ ,形成一种  $[\text{O}=\text{Al}-\text{O}]^- \cdot \text{H}^+$  的胶核结构,这就是胶体颗粒的组成。胶核溶液从溶液中选择性吸附  $\text{H}^+$ ,调节 pH 为 4 左右,被吸附的  $\text{H}^+$  形成吸附层,从而形成带正电荷的胶体,所以最后的结构为带电的胶体吸附在氧化铝和钇稳氧化锆陶瓷颗粒的周围,形成一个带正电的小胶体基团。当在溶液中施加一电场时,氧化铝和氧化锆陶瓷颗粒与附在其外面带正电的胶体在电场力的作用下向钢试样阴极方向移动,最后在 32Cr2MoV 钢表面聚集,形成复合的氧化铝氧化锆陶瓷层。

图 3 为热压滤烧结后  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  陶瓷涂层的扫描电镜照片,该复合涂层整体完整较为致密,没有开裂,在表面分布着大小粒度不等的颗粒状物质。在高温与压力的作用, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  随机分布结合在一起组成了致密的包覆陶瓷涂层。

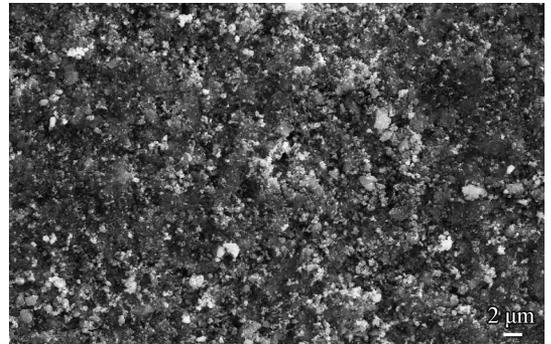


图3 32Cr2MoV 钢表面的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  陶瓷涂层的形貌  
Fig. 3 The morphology of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  ceramic coating on the surface of 32Cr2MoV steel

图 4(a)为 32Cr2MoV 钢表面经过热压滤烧结后  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  陶瓷涂层的截面形貌。可以明显看到从涂层表面到基体分为 3 层:①  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  层,成分如图 4(b)所示,厚度约为  $34 \mu\text{m}$ ,较为均匀,涂层的最上面起伏较小,没有明显的变化,表明涂层表面平整。涂层主要由深灰色的  $\text{ZrO}_2$  组成<sup>[10]</sup>,而  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  分散在其中,涂层中有较小的微孔,但没有出现从涂层表面导通到下面的通孔,有利于基体的抗高温烧蚀防护;② Fe 与 O 的化合物,成份如图 4(c)所示,其厚度大约为

12  $\mu\text{m}$  左右。Fe 与 O 的化合物的形成是由以下 2 个方面造成的:一方面是由于水的存在。在烘干和烧结过程中,溶胶中存在一定量的水,由于水与基体的长时接触,以及在高温下的烧结,导致氧化层的出现;另一方面是由于涂层的致密度不够大所致。由于涂层在烧结前不可能像块

体材料一样致密,虽然没有大的通孔存在,但外部的氧依旧可以从涂层表面缓慢向内扩散,从而形成氧化层;③Fe、Mo、Cr 氧化物,其成分如图 4 (d)所示,主要是由于 32Cr2MoV 钢中含有的 Fe、Mo、Cr 等元素与扩散进入基体的 O 反应所致,三层涂层厚度比例大致为 6 : 2 : 1。

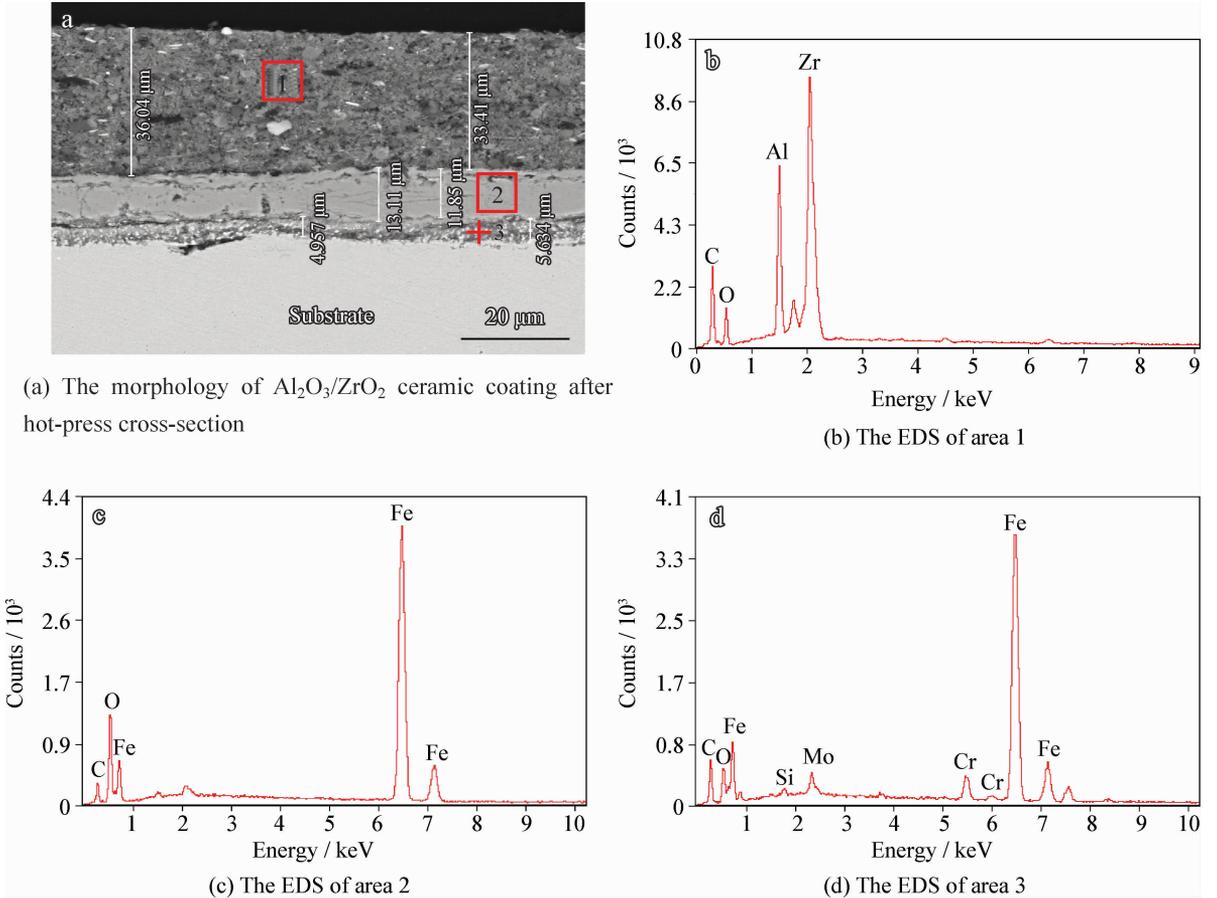


图 4  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  陶瓷涂层的截面形貌和能谱分析

Fig. 4 The morphology of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  ceramic coating cross-section and elements composition analyzed by EDS

### 2.2 涂层的相结构分析

热压烧结后  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  陶瓷涂层的 XRD 图谱见图 5,可以看出在涂层中主要含有  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2$  两种相, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  向  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  转变温度为 1 300  $^\circ\text{C}$ ) 相并不存在,表明溶胶已全部转化为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,与张勤俭等人<sup>[11]</sup>提到在 1 100  $^\circ\text{C}$  烧结后可以得到完全的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  相比,本次烧结温度 700  $^\circ\text{C}$  较低,原因是溶胶中加入的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉体为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  相向  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  相转变提供了转变核心,降低了转变的畸变能,同时由于在烧结过程中采用加压方式,压力诱导转变也是转变温度降低的原因之一。文献<sup>[12]</sup>中采

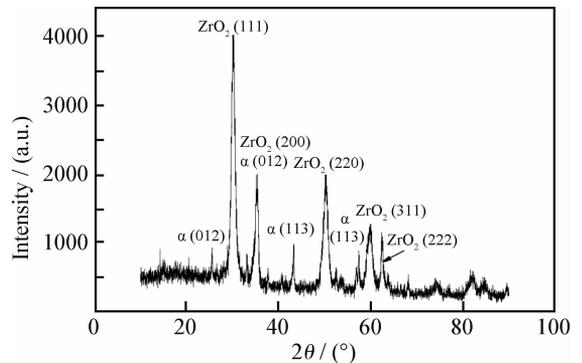


图 5 烧结后的复合涂层物相分析

Fig. 5 The phase analysis to composite coating after sintering by XRD

用异丙醇铝作为前驱体加入  $ZrO_2$  颗粒,将涂层加热到  $1\ 229\ ^\circ\text{C}$  时  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  可以完全转变为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  相,表明文中采用  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  作为前驱体并辅助加压烧结可以降低  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的转变温度。

### 2.3 抗氧化性能比较

图6为经过热压滤烧结后  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  涂层试样和钢基体试样  $900\ ^\circ\text{C}$  的氧化增重随时间变化曲线。可以看出氧化初期(10 h 以内),无论是否有涂层,32Cr2MoV 钢的氧化增重大致相当,且几乎呈线性增加,而随着氧化时间的增加基体覆盖  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  涂层的样品增重较小,其氧化增重曲线趋于平缓。从曲线的趋势可以看出有陶瓷复合层的试样其氧化速度明显低于裸钢的氧化速度,由此可以推测在更长时间范围内氧化铝和氧化锆复合涂层对基体的抗氧化保护作用将更为明显。

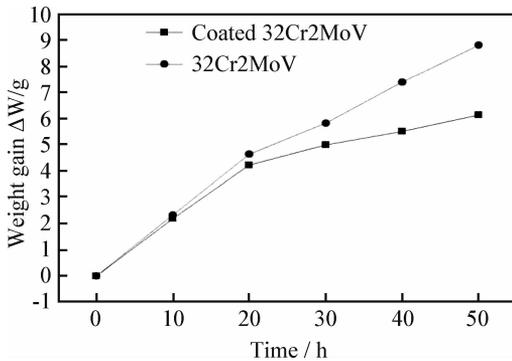
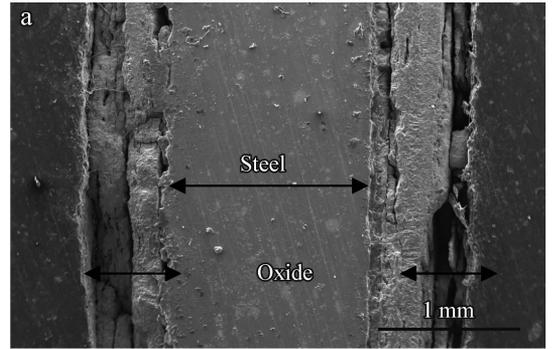
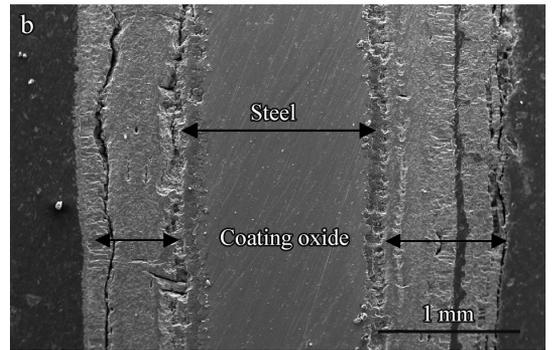


图6 有涂层和无涂层的 32Cr2MoV 钢的氧化动力学曲线  
Fig. 6 The variant of oxidation weight of 32Cr2MoV steel with and without composite coating at  $900\ ^\circ\text{C}$  for 50 h

图7为试样在经过 50 h 的热氧化试验后的横截面,没有涂层保护的试样表面生成了大量的铁氧化物(图 7(a)),厚约  $30\sim 40\ \mu\text{m}$ ; 虽然由于内氧化在涂层的次表面形成了疏松的铁氧化物,使得涂层之间产生了裂纹界面,但涂层依然能附着在基体上起到一定的阻氧作用(图 7(b)),与无涂层的 32Cr2MoV 钢热氧化比较,裸钢表面铁氧化物层厚且疏松有剥落,可见陶瓷复合涂层有效的阻碍了钢基体的内氧化,形成相对致密的氧化层。要得到完全抗氧化的陶瓷涂层,在制备过程中还需进行工艺改进,若能进行真空烧结处理,则陶瓷涂层的抗氧化性能会进一步提高。



(a) 32Cr2MoV without coating



(b) Coated 32Cr2MoV

图7 无涂层的 32Cr2MoV(a)和有复合涂层的钢(b)经  $900\ ^\circ\text{C}$  氧化 50 h 后横截面

Fig. 7 Cross-section of 32Cr2MoV steel (a) and coated steel after  $900\ ^\circ\text{C}$  for 50 h (b)

### 3 结论

(1) 采用溶胶-凝胶与热压滤方法相结合,在 32Cr2MoV 表面制备了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  陶瓷复合涂层。

(2) 热处理后涂层由最表面  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{ZrO}_2$  层、次表面 Fe 的氧化层与靠近基体的 Cr、Mo、Fe 氧化物层组成,三层厚度的比例大致为  $6:2:1$ 。

(3) 复合涂层可以有效减缓 32Cr2MoV 的高温氧化,提高基体的抗氧化剥落性能。

### 参考文献

- [1] 王毛球,董瀚,王琪,等. 高强度炮钢的组织 and 力学性能[J]. 兵器材料科学与工程, 2003, 23(2): 7-10.
- [2] Oelgardt C, Anderson J, Heinrich J G, et al. Sintering, microstructure and mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{AYZ})$  eutectic composition ceramic microcomposites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 3: 649-656.
- [3] 郭峰,黄进峰,吴护林,等. 高强度韧性炮钢的组织 and 力学

- 性能 [J]. 金属热处理, 2005, 30(11): 31-34.
- [4] Choudhary J Y, Ray H S, Rai K N. Electrophoretic deposition of alumina from aqueous suspensions, Trans [J]. Br. Ceram. Soc, 1982, 81: 189-193.
- [5] Rao P G, Iwasa Mikio, Wu J Q, et al. Effect of  $Al_2O_3$  addition on  $ZrO_2$  phase composition in the  $Al_2O_3-ZrO_2$  system [J]. Ceramics International, 2004, 30: 923-926.
- [6] Karel Maca, Hynek Hadraba, Jaroslav Cihla. Electrophoretic deposition of alumina and zirconia [J]. Ceramics International, 2004, 30: 843-852.
- [7] 张鲲, 何业东, 孔祥华, 等. 溶胶-凝胶复合料浆热压滤法制备  $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$  复合涂层 [J]. 材料热处理学报, 2007, 28(6): 94-98.
- [8] 沈钟, 赵振国, 王果庭. 胶体与表面化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [9] Gao J G, He Y D, Wang D R. Fabrication and high-temperature oxidation resistance of  $ZrO_2/Al_2O_3$  micro-laminated coatings on stainless steel [J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 123 (2/3): 731-736.
- [10] 张勤俭, 张建华, 李敏, 等. 溶胶-凝胶  $Al_2O_3-ZrO_2$  涂层与工程陶瓷的界面结构 [J]. 无机材料学报, 2002, 17(1): 185-188.
- [11] 张法碧, 朱景川. 涂层用  $Al_2O_3-ZrO_2$  复合浆料的制备 [J]. 表面技术, 2010, 39(1): 97-100.

作者地址: 北京市海淀区学院路 30 号 100083  
 北京科技大学腐蚀与防护中心  
 Tel: (010) 8237 7393  
 E-mail: zhangjin@ustb.edu.cn

\*\*\*\*\*

• 本刊理事长单位介绍 •

国家绿色镀膜技术与装备工程技术研究中心

国家绿色镀膜技术与装备工程技术研究中心于 2007 年 11 月 16 日经科技部批准依托兰州交通大学和兰州大成科技股份有限公司组建,是我国镀膜行业第一个也是唯一一个国家工程中心。

中心坚持“自主创新核心技术,引领行业技术进步”的创新理念,提出了“绿色镀膜”、“绿色镀膜新材料”、“绿色镀膜新能源(聚光太阳能)”等新技术理念,以绿色镀膜技术、绿色镀膜新材料、绿色镀膜新能源的自主创新为主要研究方向,以绿色镀膜关键技术创新为核心,不断拓展绿色镀膜工艺技术应用新领域,集中攻关绿色制造、清洁生产关键共性基础技术和系统集成问题,形成一批具有自主知识产权的绿色镀膜工艺技术和成套装备,实现了“出一流人才、创一流技术、造一流装备”的创新目标,形成了“以关键技术创新支撑工程技术研发,以工程技术研发促进成果产业化,以成果产业化收益再支持关键技术创新”的独具特色的技术创新体系。

中心研发了 8 类 20 种型号的产品并全部实现了产业化推广;获得 1 项国家科技进步二等奖、4 项甘肃省科技进步一等奖,其它省部级科技进步一等奖 1 项、二等奖 5 项;申请专利 40 件,其中发明专利 23 件;获得授权专利 29 件,其中发明专利 15 件;获得 11 项软件著作权;获得 5 项国家重点新产品和 14 项软件产品;制定并实施了 8 项国内首部企业技术标准。中心聚集了一批优秀创新人才,形成了一支专业结构、年龄结构、学历结构合理,多学科交叉,具有可持续创新能力的创新团队,被信息产业部评为“全国信息产业科技创新先进集体”,2009 年被中央四部委联合授予“全国专业技术人才先进集体”荣誉称号。

中心已成为技术先进、特色鲜明的绿色镀膜技术研究开发和技术创新基地、工程技术咨询与信息中心、绿色镀膜装备产业化示范基地、绿色镀膜技术检验与测试基地。