

ZnO 晶须对激光裂解 Ti-Si 复合陶瓷涂层结构和摩擦磨损及耐腐蚀性能的影响^{*}

王 潇¹ 刘照围² 乔玉林³ 王思捷³

- (1. 陆军装甲兵学院兵器与控制系电子基础室 北京 100072;
2. 陆军装甲兵学院蚌埠校区作战保障系装甲侦察教研室 蚌埠 233000;
3. 陆军装甲兵学院机械产品再制造国家工程研究中心 北京 100072)

摘要: 采用先驱体转化陶瓷法(PDC法)制备含 ZnO 晶须的 Ti-Si 复合陶瓷涂层,将 ZnO 晶须添加到激光裂解 Ti-Si 复合陶瓷涂层的先驱体中,增强 Ti-Si 复合陶瓷涂层的防腐蚀性能和减摩耐磨性能。通过扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)、往复摩擦磨损测试仪、电化学工作站等手段,分析含不同质量分数 ZnO 晶须的 Ti-Si 复合陶瓷涂层的元素组成及存在形式、表面形貌、摩擦磨损性能以及防腐蚀性能。添加 ZnO 晶须对 Ti-Si 复合陶瓷涂层的组成和化学价态没有影响,但添加 ZnO 晶须对 Ti-Si 复合陶瓷涂层的防腐性能有改善,添加 ZnO 晶须对 Ti-Si 复合陶瓷涂层的减摩性能有改善,在较高载荷下添加 ZnO 晶须可以降低 Ti-Si 复合陶瓷涂层的摩擦因数,添加 ZnO 晶须质量分数为 10% 所得的 Ti-Si 复合陶瓷涂,载荷为 5 N 和 7 N 时摩擦因数均比 45 钢低 52%。添加不同质量分数 ZnO 晶须对复合陶瓷涂层表面表面形貌有很大影响,同时可以改善 Ti-Si 复合陶瓷涂层摩擦磨损性能以及防腐蚀性能。

关键词: 激光裂解; 陶瓷涂层; ZnO 晶须; 防腐蚀; 减摩

中图分类号: TG174

Structure, Frictional Wear and Corrosion Resistance of Ti-Si Composite Ceramic Coatings by Laser Cracking with ZnO Whiskers

WANG Xiao¹ LIU Zhaowei² QIAO Yulin³ WANG Sijie³

- (1. Department of Weapons and Control, Army Academy of Armored Forces, Beijing 100072, China;
2. Armored Investigation of Combat Support, Army Academy of Armored Forces Bengbu Campus, Bengbu 233000, China;
3. National Engineering Research Center for Mechanical Product Remanufacturing, Army Academy of Armored Forces, Beijing 100072, China)

Abstract: Ti-Si composite ceramic coating containing ZnO whiskers was prepared by precursor conversion ceramic method (PDC). ZnO whiskers were added to the precursor of laser pyrolysis Ti-Si composite ceramic coating to enhance the corrosion the corrosion resistance, friction and wear resistance of Ti-Si composite ceramic coating. By means of scanning electron microscope (SEM), X-ray powder diffraction (XRD), reciprocating friction and wear tester, electrochemical workstation, and etc. The addition of ZnO whiskers had no effect on composition and chemical speciation of Ti-Si composite ceramic coating. But the addition of ZnO whiskers can improve Ti-Si composite ceramic coating's anti-corrosion and anti-friction performance. Moreover, adding ZnO whiskers under high load can reduce the friction coefficient of Ti-Si composite ceramic coating. The Ti-Si composite ceramic coating obtained by adding ZnO whisker of 10% mass fraction under loads of 5 N and 7 N has 52% lower friction coefficient than steel -45. The addition of different mass fractions of ZnO whiskers has a great effect on the surface morphology of composite ceramic coatings, and can improve the anti-corrosion and anti-friction performance of Ti-Si composite ceramic coating.

Keywords: laser pyrolysis; ceramic coating; ZnO whisker; corrosion protection; friction reduction

^{*} 国家自然科学基金资助项目(51805541,51575526)。

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China(51805541,51575526)。

20201222 收到初稿, 20210130 收到修改稿

0 前言

随着自动化程度不断提高,机械设备的工作环境愈发严苛,对金属零部件也提出更高的要求。性能优异的陶瓷涂层,往往具有耐高温、耐磨减摩性好、防腐能力强等特点,可使机械设备在恶劣工况下服役的可靠性大大提高^[1-3]。但陶瓷涂层也存在塑性差、易产生裂纹、接触强度较低等不足^[4],这在一定程度上限制了陶瓷涂层的应用。

自 20 世纪 70 年代 VERBEEK^[5] 和 YAJIMA 等^[6-7] 采用有机硅聚合物分别制备了 $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{SiC}$ 及 SiC 纤维,以有机聚合物为先驱体制备无机陶瓷的新方法引起研究人员的高度重视,这一方法也逐渐成为获取陶瓷涂层的研究热点^[8]。进一步研究表明,通过高温处理有机聚合物先驱体,在金属表面制备陶瓷涂层是一种获得性能优异陶瓷涂层有效方法^[9]。先驱体转化陶瓷法(Precursor conversion ceramic, PDC)制备陶瓷涂层虽然有很多优点,但也存在涂层易开裂、孔隙较多等问题。

在有机先驱体中加入填料,可以制备出性能优异的陶瓷涂层^[10-11]。刘洪丽等^[12]以聚硅氮烷作为先驱体,以 Si 、 MoSi_2 为填料,利用裂解法制备陶瓷涂层,裂解过程中发生了非晶物质晶态化的转变,先驱体的裂解产率随着填料的含量增加有明显上升; GREIL^[13] 和 ERNY 等^[14] 研究了添加活性填料对裂解聚硅氧烷制备陶瓷涂层的影响,发现添加 Ti 和 MoSi_2 后,陶瓷涂层的弯曲强度可达 330 MPa; 赵吉鑫等^[15] 研究了石墨烯、金属颗粒对激光裂解制备陶瓷涂层的影响,发现在 700 W 激光功率条件下制备的含 Ni 复合陶瓷涂层和含 Cr 复合陶瓷涂层与基体的结合强度较高,摩擦学性能优异。

利用 PDC 法制备激光裂解 Ti-Si 复合陶瓷涂层时往往由于激光裂解速度过快,使得制备的陶瓷涂层容易出现孔隙率较大、裂纹等问题,加入活性填料、制备复合陶瓷是解决问题的有效途径之一。本文采用 ZnO 晶须作为添加剂,在钢基体表面制备复合陶瓷涂层,表征了涂层表面形貌、元素相对含量及物相结构,考察了复合陶瓷涂层的摩擦学行为,分析了磨痕的表面形貌。

1 试验准备

1.1 主要材料和仪器

山东优索化工科技有限公司生产的 γ -缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷(KH560),工业级;北京益利精细化学品有限公司生产的钛酸四丁酯,化学纯;

北京中科德通科技有限公司生产的氧化锌晶须,分析纯。

E15B-980-IS27.8 半导体激光器,大族激光科技产业有限公司; Nano NanoSEM50 扫描电子显微镜,美国 FEI 公司; DX-2700 X 射线衍射仪,丹东方圆仪器有限公司; MFT-R4000 往复式摩擦磨损测试仪,中科院兰州化学物理研究所; IM6 电化学工作站,德国 Zahner 公司。

1.2 含 ZnO 晶须的 Ti-Si 复合陶瓷涂层制备

试验采用规格为 15 mm×15 mm×3 mm 的 45 钢作为金属基材,对金属基材表面用规格为 P1000 的砂纸进行打磨,放入无水乙醇超声清洗 5 min,放入干燥箱干燥 5 min。按质量比为 1:1.8 分别精确称取 KH560 和钛酸四丁酯,同时称取一定量 ZnO 晶须,先将 ZnO 晶须加入 KH560 中,并超声分散 5 min,然后将钛酸四丁酯缓慢加入 ZnO 晶须和 KH560 中,混合后超声分散 10 min,获得含 ZnO 晶须的有机溶液。使用 TBJR4000 自动涂布机将含 ZnO 晶须的有机溶液均匀涂布在处理好的金属基材表面,之后将其置于 80 °C 的恒温干燥箱中,固化 25 min,得到厚度为 30~50 μm 的含 ZnO 晶须的 Ti-Si 有机膜。

采用氩气作为保护气体,将含 ZnO 晶须的 Ti-Si 有机膜水平放置,使用 E15B-980-IS27.8 半导体激光器,将激光功率设置为 600 W、激光波长 980 nm、扫描速率 14 mm/s、搭接率 3%,使用连续激光“1”字型扫描 1 次,随后空冷至室温,可得激光裂解的含 ZnO 晶须 Ti-Si 复合陶瓷涂层。

1.3 含 ZnO 晶须的 Ti-Si 复合陶瓷涂层表征

采用 Nano NanoSEM50 扫描电子显微镜对含 ZnO 晶须的 Ti-Si 复合陶瓷涂层表面形貌进行了表征,采用 DX-2700 X 射线衍射仪对含 ZnO 晶须的 Ti-Si 复合陶瓷涂层进行了物相分析。为研究不同质量分数 ZnO 晶须对 Ti-Si 复合陶瓷涂层的影响性能,试验采用 MFT-R4000 往复式摩擦磨损测试仪对其摩擦磨损性能进行了研究;为研究不同质量分数 ZnO 晶须的 Ti-Si 复合陶瓷涂层的耐腐蚀性能,试验采用 IM6 电化学工作站研究了其电化学性能。

2 结果与讨论

2.1 ZnO 晶须对激光裂解制备复合陶瓷涂层的影响

2.1.1 复合陶瓷涂层的表面形貌表征

添加 ZnO 晶须后,陶瓷涂层表面形貌出现明显变化。不同质量分数 ZnO 晶须的复合陶瓷涂层的 SEM 如图 1 所示。

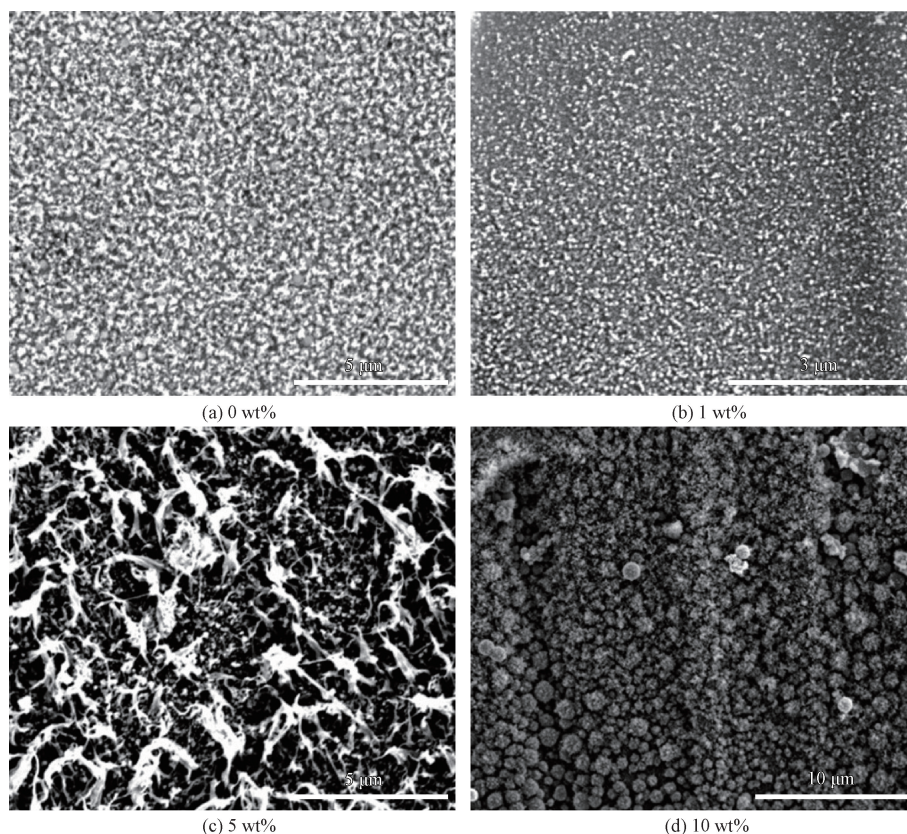


图 1 含不同质量分数 ZnO 晶须的陶瓷涂层 SEM 形貌图

Fig. 1 SEM charts of ceramic coatings containing different mass fractions of ZnO whiskers

从图 1a 和图 1b 可以看出,当 ZnO 晶须质量分数为 1% 时,含 ZnO 晶须复合陶瓷涂层表面(图 1b)与没有添加 ZnO 晶须的陶瓷表面形貌没有明显变化。从图 1c 和 1d 可以看出,当 ZnO 晶须质量分数为 5% 时,涂层表面出现不规则絮状物质,可能为 ZnO 晶须。在 ZnO 晶须质量分数为 10% 时,陶瓷涂层表面出现不规则堆积的球状颗粒。

2.1.2 X 射线衍射物相分析

图 2 给出了含不同质量分数 ZnO 晶须的陶瓷涂层的 XRD 图谱。从图 2 可以看出,所有涂层的 XRD 曲线中均出现了 Fe 晶体的衍射峰,Fe 衍射峰来自于 45 钢基体。同时,含质量分数 5% 和 10% ZnO 晶须的陶瓷涂层在 $2\theta = 31.4^\circ$ 的位置出现了微小强度的峰,该峰为 ZnO 晶须的特征峰。

2.2 ZnO 晶须对陶瓷涂层摩擦学性能的影响

2.2.1 减摩抗磨性能

试验研究了含不同质量分数 ZnO 晶须的陶瓷涂层的平均摩擦因数与试验载荷的关系,同时给出了不同质量分数 ZnO 晶须的陶瓷涂层的磨损量与试验载荷的关系,如图 3 所示。

由图 3a 可知,ZnO 晶须质量分数为 1% 时陶瓷涂层整体上表现出了较高的摩擦因数,但在载荷为

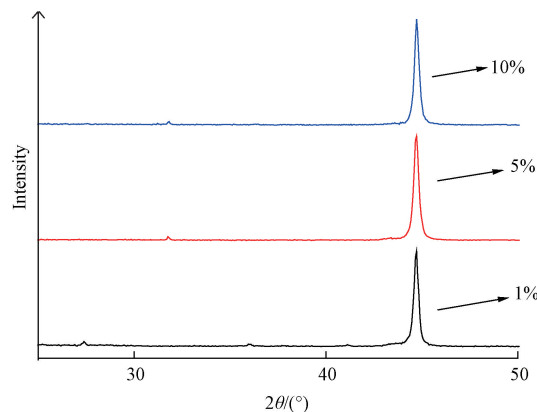


图 2 含不同质量分数 ZnO 晶须的陶瓷涂层的 XRD 图

Fig. 2 XRD charts of ceramic coatings containing different mass fractions of ZnO whiskers

5 N 时均比 45 钢低 28.7%; 含 5% 质量分数 ZnO 晶须的陶瓷涂层的摩擦因数在低载荷时比 45 钢低,但是随着载荷增加,摩擦因数迅速上升,载荷为 5 N 和 7 N 时,比 45 钢摩擦因数要高出很多; ZnO 晶须质量分数为 10% 时,摩擦因数反而降低,载荷为 5 N 和 7 N 时均比 45 钢低 52%。由图 3b 可知,载荷为 1 N 和 3 N 时,不同质量分数的 ZnO 晶须的陶瓷涂层磨损量均略低于 45 钢; 载荷为 5 N 和 7 N 时,不同质

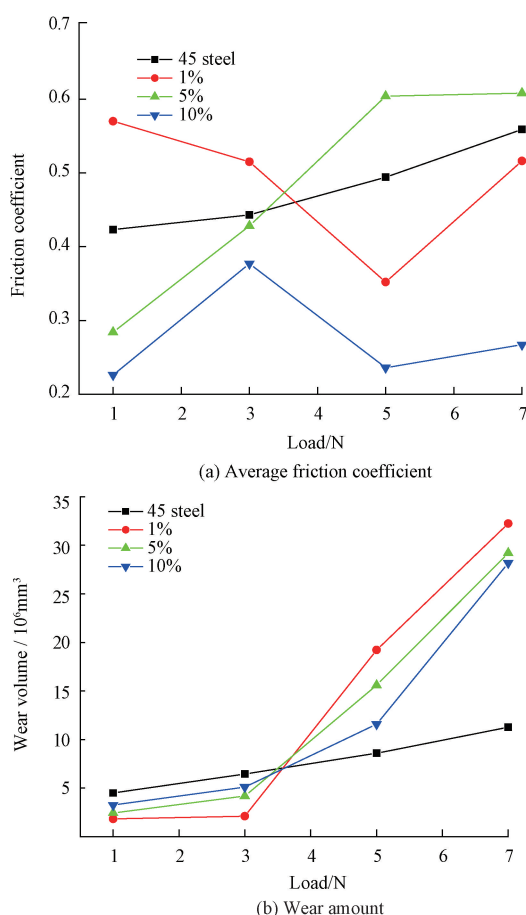


图3 含不同质量分数 ZnO 晶须的陶瓷涂层的平均摩擦因数和磨耗量与试验载荷关系图

Fig. 3 Charts of average friction coefficient and wear amount of ceramic coatings containing different mass fractions of ZnO whiskers

量分数的 ZnO 晶须的陶瓷涂层磨损量均高于 45 钢。这说明在较低载荷时, ZnO 晶须复合陶瓷涂层的耐磨性优于 45 钢,而在较高载荷下则不如 45 钢。

图 4 给出了不同试验载荷条件下含 5wt% ZnO 晶须陶瓷涂层摩擦因数随时间变化曲线。由图 4 可以看出,含 ZnO 晶须陶瓷涂层摩擦因数随着试验载

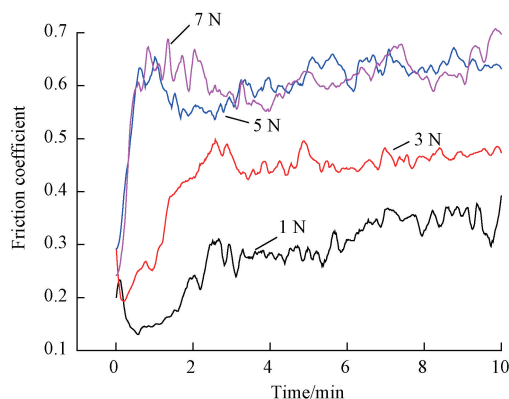


图4 含 5wt% ZnO 晶须陶瓷涂层摩擦因数随时间变化曲线

Fig. 4 Curve of friction coefficient of ceramic coatings containing 5wt% ZnO whiskers with time

荷的增加呈逐渐增大的趋势。质量分数 5% ZnO 晶须陶瓷涂层摩擦因数在载荷 1 N 时摩擦因数先降低再升高然后趋于稳定,载荷为 3 N、5 N 和 7 N 时,均经历了先升高再下降然后趋于稳定。

2.2.2 复合陶瓷涂层的表面磨痕分析

图 5 给出了含 5% ZnO 晶须复合陶瓷涂层的磨损表面的 SEM 图,载荷分别为 1 N、3 N、5 N、7 N,由图 5 可以看出,载荷为 1 N 和 3 N 时,磨痕表面出现一些裂纹和剥落,由此可推断磨损机理应以黏着磨损为主;载荷为 5 N 时,开始出现明显的剥落,载荷为 7 N 时现象更为明显,此时的磨损机理以黏着磨损和磨粒磨损为主。

2.2.3 电化学测试

试验分析了含不同质量分数 ZnO 晶须的陶瓷涂层的电化学性能,极化曲线如图 6 所示。

由图 6 可知, ZnO 质量分数为 5% 时,陶瓷涂层自腐蚀电位 (-0.408 V) 略高于 ZnO 晶须质量分数 1% (-0.47 V) 和质量分数 10% (-0.447 V) 时的陶瓷涂层,抗腐蚀性最好。其原因可能是在激光裂解后,含 1% ZnO 晶须的陶瓷涂层相对于含 5% 和 10% ZnO 晶须的陶瓷涂层表面更疏松,更容易被腐蚀,但含 10% ZnO 晶须的陶瓷涂层在激光裂解过程中产生了裂纹和孔隙等,使其自腐蚀电位低于含 5% ZnO 晶须的陶瓷涂层,因此更容易发生腐蚀。

3 结论

(1) 添加 ZnO 晶须对激光裂解 Ti-Si 复合陶瓷涂层的组成和化学价态没有影响,但对其表面致密度有不同程度的影响。在 ZnO 晶须质量分数为 1% 时,加入 ZnO 晶须的复合陶瓷涂层表面没有添加 ZnO 晶须的相比没有明显变化,当 ZnO 晶须质量分数为 5% 时,涂层表面出现不规则絮状物质,在 ZnO 晶须质量分数为 10% 时,陶瓷涂层表面出现不规则堆积的球状颗粒。

(2) 添加 ZnO 晶须对激光裂解 Ti-Si 有机膜生成的陶瓷涂层的减摩性能有改善,但对其抗磨性没有明显提高。在较低载荷时添加 ZnO 晶须质量分数为 5% 和 10% 能有效降低其摩擦因数和减少其磨损量,此时主要发生黏着磨损;在较高载荷时添加 ZnO 晶须质量分数为 5% 能有效降低其摩擦因数,同时相对于没有添加 ZnO 晶须的复合陶瓷涂层可以减少其磨损量,同时,添加 ZnO 晶须可以对 Ti-Si 复合陶瓷涂层的防腐性能有略微改善,但改善不明显,当添加质量分数 5% ZnO 晶须时所得的 Ti-Si 复合陶瓷涂层防腐蚀性能最好。

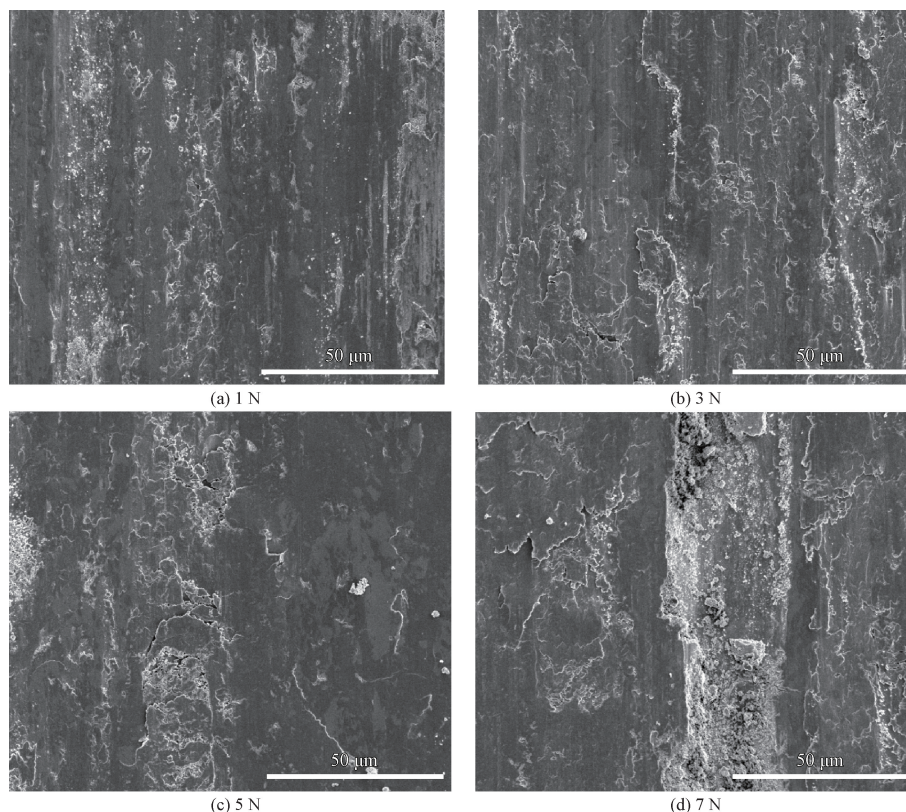


图 5 质量分数 5% ZnO 晶须陶瓷涂层在不同载荷下磨痕 SEM 图

Fig. 5 SEM charts of wear marks of 5% ZnO whisker ceramic coatings under different loads

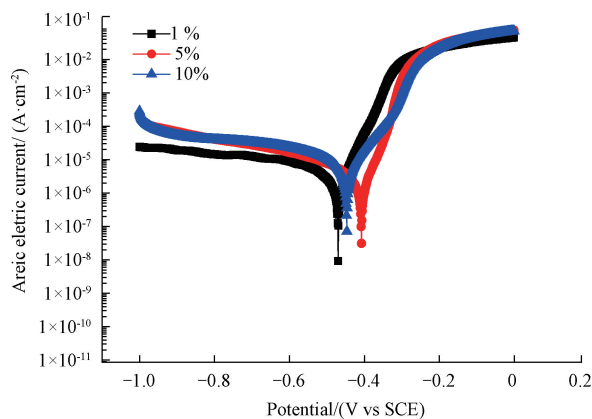


图 6 含不同质量分数 ZnO 晶须的陶瓷涂层极化曲线

Fig. 6 Polarization curves of ceramic coatings containing different mass fractions of ZnO whiskers

参 考 文 献

- [1] HANDKE M, SITARZ M, DLUGON E. Amorphous SiC_xO_y coatings from ladder-like polysilsesquioxanes [J]. J. Mol. Struct., 2011, 993(1-3): 193-197.
- [2] GONG Weiwei, GAO Pengzhao, WANG Wenxiang. Characterization and oxidation properties of biomorphic porous carbon with SiC gradient coating prepared by PIP method[J]. Ceram int, 2011, 37(6): 1739-1746.

- [3] 李婷. 令人关注的工业电子陶瓷材料及其应用[J]. 陶瓷, 2016(1): 20-26.
LI Ting. Concern industrial electronic ceramic materials and their application[J]. Ceramics, 2016(1): 20-26.
- [4] MULLER A, GERSTEL P, BUTCHEREIT E, et al. Si/B/C/N/Al precursor-derived ceramics: Synthesis, high temperature behavior and oxidation resistance[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(12): 3409-3417.
- [5] VERBEEK, WOLFGANG. Production of shaped articles of homogeneous mixtures of silicon carbide and nitride;U. S. Patent, 3853567[P]. 1974-12-10.
- [6] YAJIMA S, HAYASHI J, OMORI M, et al. Development of a silicon carbide fibre with high tensile strength [J]. Nature, 1976, 261: 683-685.
- [7] YAJIMA S, HASEGAWA Y, OKAMURE K, et al. Development of high tensile strength silicon carbide fibre using an organosilicon polymer precursor[J]. Nature, 1978, 273: 525-527.
- [8] 刘伟, 罗永明, 徐彩虹. 硅基聚合物前驱体作为连接剂的研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2011(1): 14-19.
LIU Wei, LUO Yongming, XU Caihong. Research progress in silicon-based preceramic polymers for joining

- materials [J]. Aerospace Materials and Technology, 2011(1): 14-19.
- [9] HALANI P R, SHIN Y C. In-situ synthesis and characterization of shape memory alloy nitinol by laser direct deposition [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2012, 43(2): 650-657.
- [10] DUAN Liqun, MA Qingsong, CHEN Zhaohui. Preparation and characterization of mesoporous silicon oxycarbide ceramics without free carbon from polysiloxane [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33: 841-846.
- [11] ADAM M, WILHELM M. Polysiloxane derived hybrid ceramics with nanodispersed Pt [J]. Microporous & Mesoporous Mat., 2012, 151: 195-200.
- [12] 刘洪丽, 赵雪莲, 田春英, 等. 陶瓷先驱体聚硅氮烷 (PSZ) 加入 Si、MoSi₂ 填料制备石墨抗氧化复合涂层的研究 [J]. 人工晶体学报, 2013, 42(9): 1960-1964.
- LIU Hongli, ZHAO Xuelian, TIAN Chunying, et al. Study on carbon anti oxidation composite coating prepared with the PSZ and Si-MoSi₂ powders [J]. Journal of synthetic crystals, 2013, 42(9): 1960-1964.
- [13] GREIL P. Near net shape forming of ceramic components by pyrolysis of polymer filler mixtures [J]. Cf/Ber DKG, 1994(6): 306.
- [14] ERNY T, MICHAEL S, OTTO J, et al. Microstructure development of oxycarbide composites during active filler controlled polymer pyrolysis [J]. Am. Ceram. Soc., 1993(1): 207.
- [15] 赵吉鑫, 乔玉林, 薛胤昌, 等. 基于激光裂解含 Ti 粉聚二甲基硅氧烷的 SiTiC 复相陶瓷涂层制备 [J]. 中国激光, 2017, 44(10): 97-103.
- ZHAO Jixin, QIAO Yulin, XUE Yichang, et al. Fabrication of SiTiC multiphase ceramic coating based on laser pyrolyzing of polydimethylsiloxane with titanium powder [J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(10): 97-103.
-
- 作者简介: 王潇, 女, 1993 年出生, 硕士, 助教。主要研究方向为电子通信与激光技术。
E-mail: 501785733@qq.com
- 刘照围 (通信作者), 男, 1994 年出生, 硕士, 助教。主要研究方向为装甲材料与激光技术。
E-mail: liuzhaowei@126.com