

文章编号: 1004-0609(2003)04-0992-04

Zr-SiO₂ 复合涂层及其抗氧化性能^①

孟 琳¹, 于维平¹, 何业东², 王德仁²

(1. 北京航空航天大学 工程训练中心, 北京 100083; 2. 北京科技大学 腐蚀与防护中心, 北京 100083)

摘 要: 采用料浆法渗 Zn、溶胶-凝胶法沉积 SiO₂ 制备 Zr-SiO₂ 复合涂层。采用 EDS、SEM、XRD 等方法分析了涂层的成分、结构与组织, 采用增量法研究了渗 Zn 试样和 Zr-SiO₂ 复合涂层试样的抗高温氧化性能。结果表明, Zr-SiO₂ 复合涂层将渗 Zn 层的抗氧化性能提高了 3 倍以上。

关键词: 料浆渗 Zn; Zr-SiO₂ 复合涂层; 抗氧化性能

中图分类号: TG 174.4

文献标识码: A

近些年来, 渗 Zn 技术在我国得到了广泛的推广和应用。与热镀锌和电镀锌相比, 渗 Zn 具有成本低、耐磨、渗层均匀、无氢脆等优点^[1], 且渗 Zn 层为锌铁合金层, 其作为阳极保护层, 比其他镀锌层具有更好的抗蚀性^[2]。粉末法是渗 Zn 的一种主要方式, 由 Coles 在 1900 年发明^[3]。我国于 20 世纪 60 年代对此技术进行研究^[4], 开发出了粉末渗锌的专利技术^[5]。此外, 在渗 Zn 的基础上又发展了 Zr-Al 共渗、Zr-Si 共渗等渗镀技术^[6]。目前粉末渗 Zn 产品已经应用到水利、电力、海洋、石油、机械、交通等各工业行业的防腐蚀领域。

粉末渗 Zn 法的主要缺点是在生产过程中产生大量的粉尘, 严重污染环境并危害人体健康^[7]。为了解决这一问题, 作者研究了料浆渗 Zn 新工艺。料浆法作为一种渗镀技术已经在渗铝中得到了应用^[8], 但尚未见到采用料浆法渗 Zn 的报道。料浆渗 Zn 不仅根除了粉尘污染, 还具有操作方便、成本较低的优点, 是一种很有发展前景的渗 Zn 技术。

渗 Zn 层在常温具有优异的抗蚀性能, 但其高温耐蚀性不强。而 Si 作为一种常用的耐热合金元素, 可以通过形成 SiO₂ 保护膜对基体提供保护作用^[9]。因此, 本研究中, 在料浆渗 Zn 试样上沉积烧结了一层 SiO₂, 获得 Zr-SiO₂ 复合涂层, 以提高其抗高温氧化性能。

1 实验

实验所用材料为 20 钢, 试样大小为 15.5 mm ×

13 mm × 2.5 mm。试样表面磨至 800[#] 水砂纸。

试样经清洗、干燥后, 采用料浆法在 480 ℃ 渗 Zn 处理 5 h。具体操作步骤为: 先将由锌粉、氯化铵、氧化铝粉组成的渗剂混合均匀后, 加入水和粘结剂并充分搅拌, 制成稀稠适度的料浆; 将试样浸入料浆中, 使之均匀挂浆; 将试样在红外灯下烘干, 然后放入渗罐, 在 Ar 气保护下, 加热至 480 ℃, 并保持温度 5 h 进行渗 Zn; 渗罐出炉空冷后取出试样, 清除试样表面残余渗剂, 得到料浆渗 Zn 试样。SiO₂ 涂层的制备方法采用溶胶-凝胶法。将渗 Zn 试样浸入 SiO₂ 水溶胶中一段时间, 然后取出晾干, 在 600 ℃ 空气中进行烧结 1h, 随炉冷却后取出, 即制备出 Zr-SiO₂ 复合涂层。

将制备的 Zr-SiO₂ 复合涂层试样放入石英坩埚中, 采用石油化工设备和电力系统设备中常用的工作温度 500 ℃, 在空气中高温氧化 100 h。试样每隔一定时间取出, 用分析天平称量, 根据其质量增量, 绘出其氧化动力学曲线。

采用 S-530 型扫描电子显微镜 (SEM) 和 D/max 2200PC X 射线衍射仪 (XRD) 分析氧化前后渗 Zn 试样及 Zr-SiO₂ 复合涂层试样的涂层组织、成分与结构。

2 结果与分析

2.1 涂层的组织、成分与结构

图 1 所示为渗 Zn 和 Zr-SiO₂ 复合涂层试样的 SEM 表面形貌。从图 1 可以看出: 渗 Zn 试样表面晶

① 收稿日期: 2002-09-04; 修订日期: 2003-01-15

作者简介: 孟 琳 (1978 -), 男, 硕士研究生。

通讯联系人: 于维平, 教授; 电话: 010-82317971; E-mail: YWP219@hotmail.com

粒分布较为均匀,没有裂纹,能谱分析表明,其表面 Zn 质量分数达到了 91%; Zr-SiO₂ 复合涂层试样表面也非常均匀并无裂纹,其晶粒大小在 2~8 μm 之间,能谱分析表明, Zr-SiO₂ 复合涂层的表面 Si 质量分数高达 56.26%。

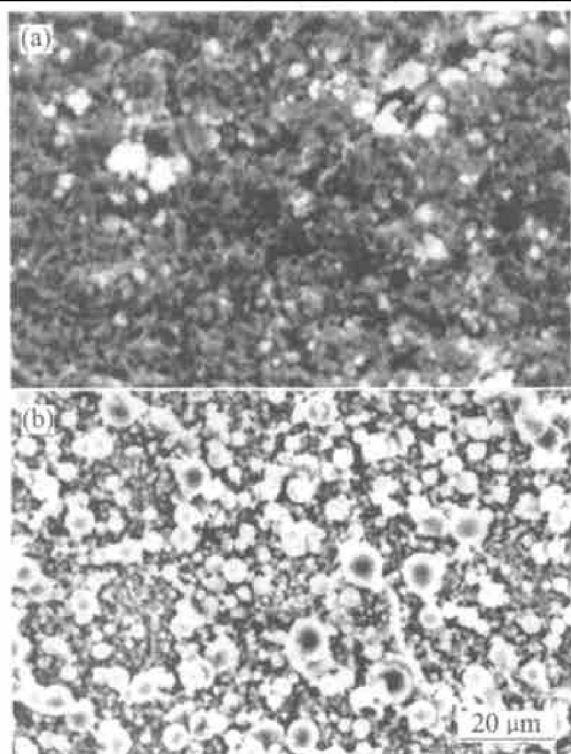


图1 渗 Zn 和 Zr-SiO₂ 复合涂层试样的表面形貌

Fig. 1 Surface morphologies of sherardizing sample(a) and Zr-SiO₂ composite coating(b)

图2所示分别为渗 Zn 试样和 Zr-SiO₂ 复合涂层试样的 XRD 图谱。从图2(a)中可以看到,渗 Zn 试样表面主要由 FeZn_{10.98}, FeZn_{8.87}和 FeZn₇ 3种化合物相组成,这说明料浆渗 Zn 获得的是含锌量很高的锌铁化合物,具有良好的结合力和抗蚀性。在图2(b)中, Zr-SiO₂ 复合涂层试样表面的主要相则发生了变化,从衍射峰上可以看出其主要是由 Fe₄Zn₉ 和 Fe₁₁Zn₄₀ 2种相组成。另外,在其表面也有一定的 ZnO 存在,这是由于在烧结 SiO₂ 涂层的过程中一部分锌被氧化所造成。由于试样表面的 SiO₂ 涂层很薄,图中标注的 X 射线衍射的强度很大,从图2中看不到明显的 SiO₂ 的峰存在。

图3所示为渗 Zn 试样和 Zr-SiO₂ 复合涂层试样的截面元素的定量分析结果。由图3(a)可以看到,渗 Zn 试样的渗层厚度为 85~90 μm,在这个厚度范围内, Zn 含量和 Fe 含量相对来说是较为稳定的。由图3(b)可以看出: Si 含量很低,这是由于 SiO₂ 层太薄的缘故; Zr-SiO₂ 复合涂层的 Zn 元素分布曲线在内层出现一个约 20 μm 厚的下降台阶,

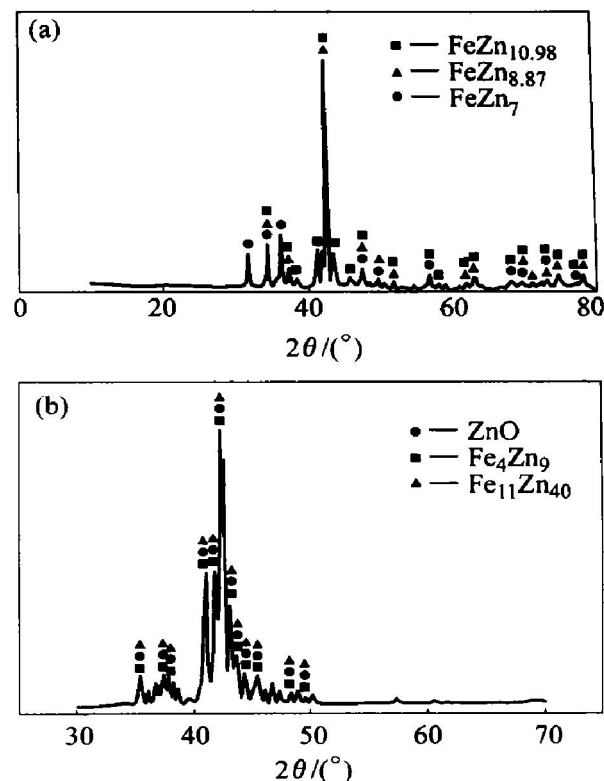


图2 渗 Zn 和 Zr-SiO₂ 涂层试样的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of sherardizing sample(a) and Zr-SiO₂ composite coating(b)

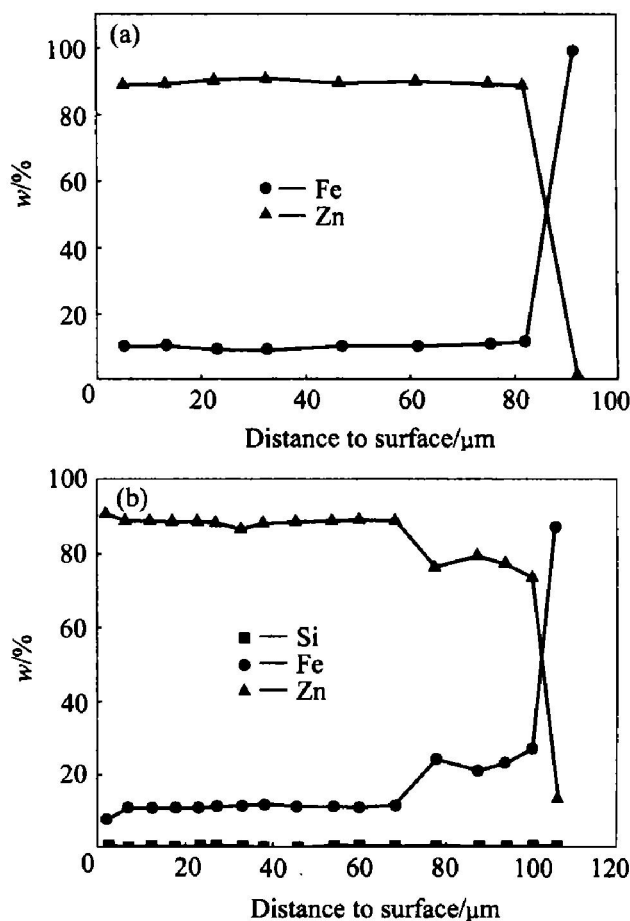


图3 渗 Zn 试样和 Zr-SiO₂ 复合涂层元素点分布

Fig. 3 Element point distributions of sherardizing sample(a) and Zr-SiO₂ composite coating(b)

这是由于沉积和烧结 SiO_2 时 Zn 发生二次扩散所造成的。

2.2 氧化实验结果与分析

图 4 所示为 20 钢、渗 Zn 试样和 Zr-SiO_2 复合涂层试样在 500 °C 时空气中的氧化曲线。可以看出: 20 钢在氧化过程中质量明显增加, 保持线性上升的趋势; 渗 Zn 试样在氧化的前一段时间里, 它的质量增加较大, 但在 60 h 之后就渐渐趋于平缓, 质量基本保持不变; Zr-SiO_2 复合涂层试样在 20 h 后, 质量变化很小, 总增量显著低于渗 Zn 试样和 20 钢, 大约为渗 Zn 试样的 2/5, 为 20 钢的 1/3。由此可见 SiO_2 可以提高渗 Zn 层的抗高温氧化性能。其原因在于: 在氧化初期, 致密的氧化硅薄膜将金属与空气隔离开, 使得大气中的氧必须靠固相扩散通过这层屏障与锌发生氧化反应。另外氧在氧化硅中的扩散系数远小于氧在氧化锌中的扩散系数, 大大降低了锌层的氧化速度。因此 Zr-SiO_2 复合涂层试样质量变化始终都很小^[10]。

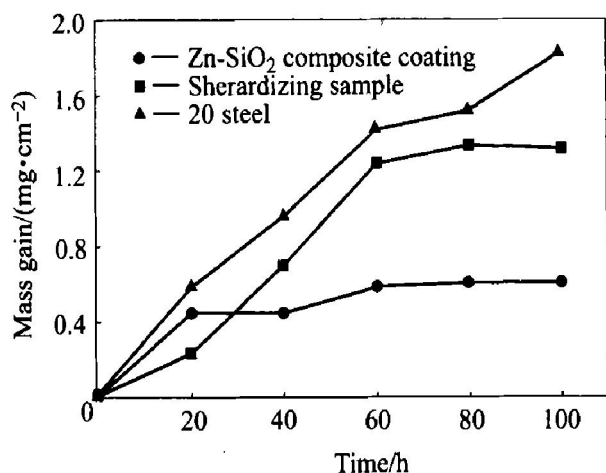


图 4 不同材料于 500 °C 时的氧化曲线

Fig. 4 Oxidation curves of different materials at 500 °C

从图 5 中的氧化剥落曲线可以看出, 20 钢试样剥落量较大, 其他 2 种试样都没有剥落。对于 Zr-SiO_2 复合涂层试样, 其抗剥落的原因包括 2 个方面: 一是烧结 SiO_2 的表面层很薄且来源于纳米细晶, 所以形成的陶瓷薄膜与氧化锌层的结合较致密, 晶粒分布均匀, 没有裂纹; 二是 SiO_2 与 ZnO 和 Zn 的体热膨胀系数很接近, 其中 ZnO 为 4.0×10^{-6} , Zn 为 8.9×10^{-6} , SiO_2 为 8.3×10^{-6} , 其热膨胀应力也相对较小, 所以 Zr-SiO_2 复合涂层试样的剥落量最少。渗 Zn 试样中 Zn 与铁形成了多相锌铁化合物, 渗层与铁基体的结合较好, 所以它的剥落

量自然也较少。

图 6 所示为渗 Zn 试样和 Zr-SiO_2 复合涂层试样氧化后的 XRD 图谱。渗 Zn 试样的表面主要有 ZnO 和 Fe_4Zn_9 2 种相, 且与氧化前相比, ZnO 的含量有所增加, 而 Fe_4Zn_9 的含量有所降低, 这是 Zn 被氧化的结果。从图 6(b) 中则可以看出, Zr-SiO_2 复合涂层试样表面 Fe_4Zn_9 合金相仍为主要相, ZnO 的含量有了一定量的增加, 但增加的程度远不如渗 Zn 试样, 这与氧化实验的结果是一致的。

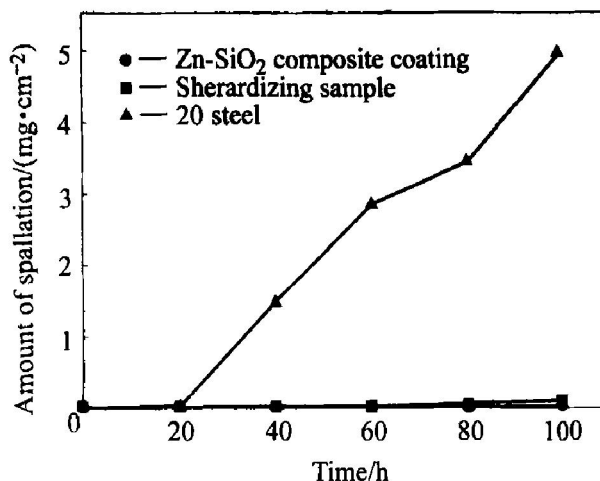


图 5 不同材料于 500 °C 时的剥落曲线

Fig. 5 Spallation curves of different materials at 500 °C

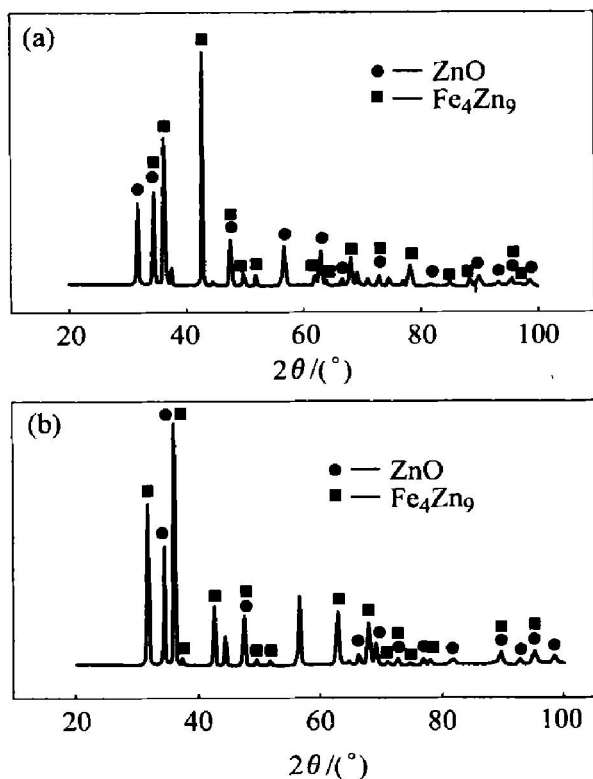


图 6 渗 Zn 和 Zr-SiO_2 试样氧化后的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of sherardizing sample (a) and Zr-SiO_2 composite coating (b) after oxidizing

REFERENCES

- [1] 吴勇, 李春燕, 李立群, 等. 舰船零部件真空渗锌的性能及应用研究[J]. 热加工工艺, 2002(2): 23-25.
WU Yong, LI Chun-yan, LI Li-qun, et al. Studying on applying and properties of sherardized ship hardware[J]. Hot Working Technology, 2002(2): 23-25.
- [2] 王胜民, 刘丽, 赵晓军. 镀锌中的绿色技术[J]. 中国表面工程, 2002(1): 17-20.
WANG Sheng-min, LIU Li, ZHAO Xiao-jun. Green technology in zinc-galvanizing[J]. Surface Engineering of China, 2002(1): 17-20.
- [3] Evans D R. Coating and Surface Treatment for Corrosion and Wear Resistance[M]. Chichester: Ellis Horwood, Market Cross House, 1984. 94-102.
- [4] 曾炎林, 徐进进, 柯新和. 粉末渗锌技术在易锈蚀零件上的应用[J]. 航天工艺, 1999(4): 10-14.
ZENG Yan-lin, XU Jin-jin, KE Xin-he. Applying of dust sherardizing on rusty hardware[J]. Spaceflight Technology, 1999(4): 10-14.
- [5] 李雁翔. 粉镀(渗)锌技术及其工业应用[J]. 材料保护, 1998, 31(6): 27-29.
LI Yan-xiang. Industrial applying and techniques of dust sherardizing[J]. Materials Protection, 1998, 31(6): 27-29.
- [6] 李德志. 锌-铝共渗的研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2002.
LI De-zhi. Research on Zr-Al Co-cementation[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2002.
- [7] 卢燕平, 于福州. 渗镀[M]. 北京: 机械工业出版社, 1985. 3-4.
LU Yan-ping, YU Fu-zhou. Cementation[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1985. 3-4.
- [8] 高红霞, 刘建秀. 稀土料浆渗铝工艺及性能[J]. 机械工程师, 1999(9): 55-56.
GAO Hong-xia, LIU Jian-xiu. Techniques and properties of slurry aluminizing[J]. Mechanical Engineers, 1999(9): 55-56.
- [9] 丁毅, 黄星路, 顾伯勤. 渗铝 Q235 钢的渗层组织和抗高温氧化性能[J]. 化工机械, 2001, 28(4): 197-200.
DING Yi, HUANG Xing-lu, GU Bo-qin. Microstructure and anti oxidation properties of hot-dip aluminized Q235 steel[J]. Chemical Machine, 2001, 28(4): 197-200.
- [10] 朱日彰, 何业东, 齐慧滨. 高温腐蚀及耐高温腐蚀材料[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1995. 94-95.
ZHU Ri-zhang, HE Ye-dong, QI Hui-bin. High Temperature Corrosion and Material Resist to High Temperature Corrosion[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1995. 94-95.

Zr-SiO₂ composite coating and its properties to resist oxidation

MENG Lin¹, YU Wei-ping¹, HE Ye-dong², WANG De-ren²

(1. Training Center of Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China;

2. Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Zr-SiO₂ composite coating was prepared by sherardizing with slurry and depositing SiO₂ by sol-gel method. The composition, microstructure and phases of coatings were analyzed by EDS, SEM and XRD. The oxidation properties of slurry sherardizing coating and Zr-SiO₂ composite coating were studied by a mass-gain method. It is shown that Zr-SiO₂ composite coating can enhance the oxidation resistance of sherardizing coating more than three times.

Key words: slurry sherardizing; Zr-SiO₂ composite coating; oxidation resistance

(编辑 陈爱华)