

文章编号: 1000-324X(2002)01-0185-04

溶胶-凝胶 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 涂层与工程陶瓷的界面结构

张勤俭¹, 张建华¹, 李 敏², 张勤河¹, 秦 勇¹

(1. 山东大学机械工程学院, 济南 250061; 2. 同济大学环境工程学院, 上海 200092)

摘 要: 采用无机盐先驱体, 溶胶-凝胶工艺在氧化铝基工程陶瓷基体上成功制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 涂层. 扫描电子显微镜、X 射线衍射、二次离子质谱分析表明: 涂层完整, 晶粒均匀, 主要成份为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $t\text{-ZrO}_2$; 涂层与基体结合紧密, 两者存在着明显的元素扩散.

关 键 词: 溶胶-凝胶工艺; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 涂层; 工程陶瓷; 界面

中图分类号: TQ 174 **文献标识码:** A

1 引言

工程陶瓷材料具有硬度高、耐高温、耐磨损和化学稳定性好等许多优良的性能, 应用前景十分广阔. 但工程陶瓷材料的韧性差, 对表面状态非常敏感, 当材料选定后, 零件的力学性能取决于其加工表面的状态. 已有的研究表明, 经过磨削加工的工程陶瓷零件的断裂韧性值分散性较大, 强度降低, 疲劳寿命减少; 经过激光加工的工程陶瓷表面存在着大量的微观缺陷, 强度降低 30%~70%, 严重影响工程陶瓷零件的性能和使用可靠性. 如何有效地提高工程陶瓷材料已加工表面的性能已经成为急待解决的问题^[1,2].

本研究采用无机盐为先驱体, 铵盐为催化剂的溶胶-凝胶方法在氧化铝基工程陶瓷上成功制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 涂层, 并对涂层与基体之间的界面结合机制进行了探讨.

2 实验

2.1 陶瓷试样制备

涂层试样采用热压烧结的 SG4 氧化铝基工程陶瓷 (80% Al_2O_3 , 20%(W,Ti)C), 尺寸为 3mm×4mm×36mm, 涂膜前试样依次经过线切割、粗磨、精磨加工, 然后进行常规清洗处理.

2.2 溶胶-凝胶涂层的制备

实验采用化学纯硝酸氧锆 [$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], 分析纯硝酸铝 [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$], 分析纯硝酸钇 [$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] 和六次甲基四胺 [$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$] 为原料. 用去离子水为溶剂, 先将原料均配成浓度为 0.25mol/L 的溶液, 再将硝酸氧锆和硝酸铝溶液按一定比例混合, 然后按 $\text{ZrO}_2\text{-3mol\%Y}_2\text{O}_3$ 的化学配比加入一定量的硝酸钇溶液. 室温下 (约 20°C) 在不断搅拌的同时向硝酸氧锆和硝酸铝的混合溶液中加入适量六次甲基四胺溶液, 继续搅拌 10min 得到透

收稿日期: 2001-02-05, 收到修改稿日期: 2001-03-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50075048)

作者简介: 张勤俭 (1972-), 男, 博士研究生.

明溶胶. 利用浸渍提拉法对精磨陶瓷试样进行涂层, 提拉速度为 10cm/min. 涂层自然干燥后, 在氮气氛围中以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率加热至 1100°C , 恒温 1h 后即得完整无裂纹的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 涂层.

2.3 测试

采用 Hitachi S-520 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察涂层前后的表面形貌和断面形貌, 测量薄膜厚度; 采用 D/max-2400 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对涂层试样进行物相分析, 扫描速度为 $4^{\circ}/\text{min}$, 步长为 0.02° , 铜靶射线管工作电压 40kV, 电流 100mA; 用 Camera IMS 6F 型二次离子质谱仪 (SIMS) 分析膜基界面元素分布.

3 结果和讨论

3.1 涂层试样的表面形貌

图 1 为涂层前试样的表面形貌, 可以看出, 基体表面分布着许多孔洞, 表面质量较差. 图 2 为涂层表面典型的 SEM 形貌, 从图中可以看出, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 涂层晶粒均匀, 直径约为 $2\sim 3\mu\text{m}$, 表面有少量微小的气孔存在, 未见其它明显的缺陷.

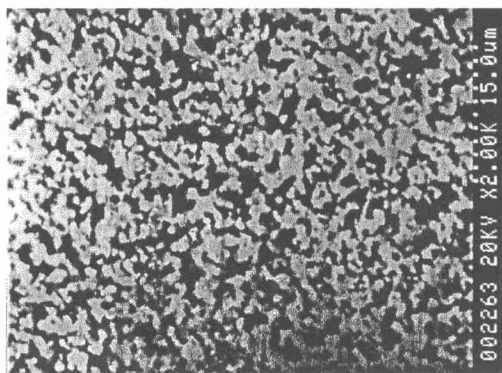


图 1 涂层前试样的表面形貌

Fig. 1 Surface morphology of the sample before coating

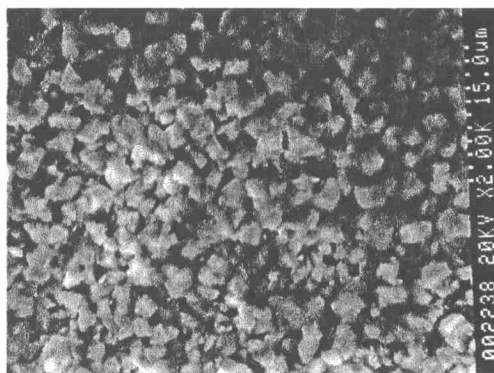


图 2 涂层后试样的表面形貌

Fig. 2 Surface morphology of the sample after coating

3.2 涂层和界面的物相组成

涂层与基体界面结合的好坏直接影响到陶瓷零件的力学性能. 因此了解界面结合的机制是本研究的主要目的之一.

Kerans 等将界面区域分为突变型、化合物型和扩散型 3 种^[3]. 界面间没有化学反应和元素扩散时, 即形成突变型界面; 在界面附近相互反应形成化合物时, 则得到化合物界面; 当两者之间有一定的溶解度时, 便形成扩散界面. 从界面结合强度看, 突变型界面最差, 化合物界面和扩散界面较好. 图 3 为同一涂层试样不同放大倍数 (1k 和 5k) 的断面形貌, 从图中可以看出, 涂层表面较为平整, 内部无明显的孔洞和间隙, 涂层与基体之间的结合紧密, 无明显的界面层, 并且涂层与基体之间的界面有部分互熔现象, 说明它们之间不是单纯的附着关系, 结合状态良好.

在低于熔点的温度, 两种不同固体在界面上的反应在很大程度上依赖于两者之间的元

素扩散^[4]. 对涂层试样进行二次离子质谱分析, 其结果如图 4 所示. 由此可见, 在界面层附近, 涂层中的 Zr 元素在基体中有明显的扩散, 同时, 基体中的 Al、W、C 和 Ti 元素在涂层中亦有明显的扩散, 这有利于增加涂层与基体结合强度.

为避免涂层与基体相同成份的衍射峰相互干扰, 还以单晶硅片为基体制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 涂层, 其 X 射线衍射图谱如图 5 所示, 分析结果表明, 涂层的主要物相为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $t\text{-ZrO}_2$, 此外, 还含有少量的 $m\text{-ZrO}_2$, 未见 YAG 等其它相.

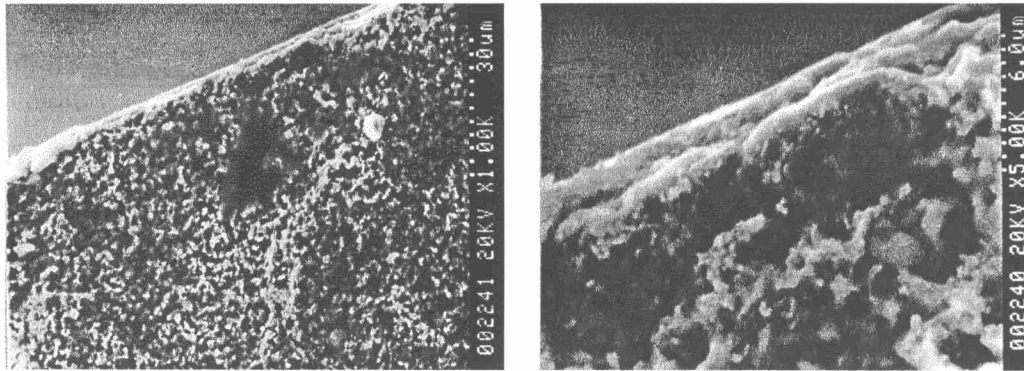


图 3 涂层试样不同放大倍数的断面形貌

Fig. 3 Cross-section morphologies of the coating samples

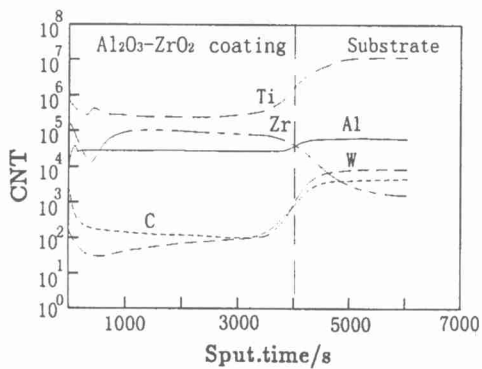


图 4 膜基界面的二次离子质谱

Fig. 4 SIMS of the interface

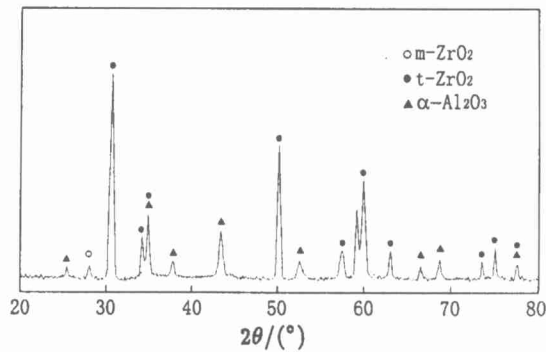


图 5 涂层试样的 X 射线衍射图谱

Fig. 5 XRD pattern of the coating samples

4 结论

1. 以无机盐为先驱体, 溶胶 - 凝胶工艺在氧化铝基工程陶瓷上制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 涂层. SEM 分析表明, 涂层晶粒均匀, 表面有少量微小的气孔存在, 无其它明显的缺陷.

2. 涂层与基体结合紧密, 无明显的界面层, 涂层内也没有明显的孔洞和间隙, 两者之间存在着明显的元素扩散.

3. 涂层由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $t\text{-ZrO}_2$ 和少量的 $m\text{-ZrO}_2$ 组成.

参考文献

- [1] Robert Reeber R. *Journal of American Ceramic Society*, 1993, **76**(2): 261-267.
- [2] Lee T C, Zhang J H. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1998, **12**(6): 585-591.
- [3] Kerans R J, Hay R S. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1989, **68**(2): 429-438 .
- [4] 日本化学会编. 董万堂译. 无机固态反应. 北京: 科学出版社, 1985.

Interface Structures of Al_2O_3 - ZrO_2 Coated Engineering Ceramics by Sol-Gel Process

ZHANG Qin-Jian¹, ZHANG Jian-Hua¹, LI Min², ZHANG Qin-He¹, QIN Yong¹

(1. School of Mechanical Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China; . School of Environmental Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Al_2O_3 - ZrO_2 coating was prepared on alumina based engineering ceramics by using inorganic salt as precursors. The results of SEM, XRD and Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) show that the coating exhibits the complete morphology with the homogeneous crystal grain. In addition, The coating is mainly composed of α - Al_2O_3 and t - ZrO_2 after heat treatment at 1100°C for 1h. The coating and substrate adheres each other compactly with distinct interdiffusion near the interface.

Key words sol-gel process; Al_2O_3 - ZrO_2 coating; engineering ceramics; interface