

水润滑条件下 Cr_2O_3 陶瓷涂层的耐蚀与抗污性能研究

张琦^{1,2}, 叶菲^{1,2}, 肖巍^{1,2}, 闵捷^{1,2}, 孟令娟^{1,2}, 叶卫平¹, 程旭东^{1,2}

(1. 武汉理工大学, 武汉 430070; 2. 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

[摘要] 采用等离子喷涂工艺制备了 2 种 Cr_2O_3 陶瓷涂层(P7412 和 P7418, P7412 粉末为市售, P7418 粉末为自制), 对 2 种涂层的组织结构、耐腐蚀性能进行了对比分析, 并探讨了 P7418 涂层的抗生物附着机理。结果表明: 2 种涂层中各组分分布均匀, P7418 涂层的孔隙率比 P7412 涂层略低; CuO 的加入使得 P7418 涂层在 10% HCl , 10% NaOH 和 10% NaCl 3 种腐蚀液中的耐腐蚀性能均比 P7412 涂层略差, 但可以起到防止生物附着污染的效果。

[关键词] 陶瓷涂层; 孔隙率; 耐腐蚀; 抗生物附着

[中图分类号] TG174.453

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)03-0040-04

Study on Corrosion Resistance and Anti-adhesion of

Microorganism Properties of Ceramic Coating under Water-lubrication

ZHANG Qi^{1,2}, YE Fei^{1,2}, XIAO Wei^{1,2}, MIN Jie^{1,2}, MENG Ling-juan^{1,2}, YE Wei-ping¹, CHENG Xu-dong^{1,2}

(1. Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Progressing, Wuhan 430070, China)

[Abstract] Comparative analysis between P7412 and P7418 ceramic coatings (P7412 powder is purchased from market, P7418 powder is self-made) prepared by plasma spray were performed in microstructure and corrosion resistance properties. The mechanism of anti-adhesion of the microorganism for P7418 coatings was discussed. The result reveals that, the porosity of ceramic coating P7418 is slightly less than that of P7412 while both have uniform phase distribution. The P7418 coating has slightly worse corrosion resistance than P7412 in 10% HCl , 10% NaOH and 10% NaCl solutions, but the anti-adhesion of the microorganism is improved by the addition of CuO .

[Key words] ceramic coating; porosity; corrosion resistance; anti-adhesion of the microorganism

陶瓷涂层具有优异的耐磨、耐蚀^[1]等特性, 将陶瓷涂层与金属结合用于改善材料的表面性能^[2], 可充分发挥 2 类材料各自的性能优势。近年来, 液压系统元件及装置有了长足的发展, 但涂层技术在液压运动部件工作面上的推广应用还很少, 尤其在以水或海水作为润滑介质的摩擦副表面应用更是鲜有所见。由于海水具有生物附着污染、电化学腐蚀性强^[3]等特点, 传统的润滑和涂料技术并不能很好地同时解决这些问题; 而采用等离子喷涂工艺在金属基体上制备的涂层可以兼顾水润滑条件下的摩擦性能、抗腐蚀性能和抗污性能, 从而满足设计要求。

Cr_2O_3 具有优异的耐磨性能^[4]、耐蚀性能、亲水性能和很好的喷涂工艺性能^[5], 笔者结合其所在实验室以往的研究成果, 通过加入一定量的其它成分来调节 Cr_2O_3 的沉积效率, 先采用喷雾干燥法制备出复合团

聚粉末, 再通过等离子喷涂工艺制备出复合陶瓷涂层。为进行对比, 文中还采用某市售商品粉末制备了陶瓷涂层。

1 实验

1.1 复合粉末材料的制备

实验粉末成分见表 1, 其中 P7412 是市售商品粉末, P7418 是自制粉末。将 P7418 粉末原料按比例混合后, 连同有机粘结剂加入去离子水形成料浆。对料浆进行研磨, 原料充分混合均匀后, 使用喷雾干燥造粒塔制备团聚粉末。将所得团聚粉末在 600 $^{\circ}\text{C}$ 进行焙烧, 去除有机粘接剂, 然后在空气中急冷, 选取 45~75 μm 粒度的粉末作为等离子喷涂用粉。

表 1 复合粉末成分
Tab.1 Composition of compound powder

粉末	各成分的质量分数/%			
	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	CuO
P7412	92	3	5	0
P7418	55	40	0	5

1.2 水润滑陶瓷涂层的制备

基材选用 1Cr18Ni9Ti 不锈钢,试样为 $\phi 40\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 的圆片(用于耐腐蚀性能测试)和 $\phi 10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的小圆柱(用于 XRD 与截面形貌分析)。

喷涂前,采用清洗、喷砂、预热、打底等工序对 1Cr18Ni9Ti 基材进行预处理。粘结底层选择 NiCr,喷涂厚度为 $80\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 。利用 GP-80 型等离子喷涂设备,将 2 种复合粉体材料分别喷涂在经过预处理的不锈钢基体表面,制备总厚度为 $300\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ 且色泽均匀的涂层。适当的等离子喷涂工艺参数是制备出结合强度高、稳定性良好的涂层的关键,文中选择的等离子喷涂实验工艺参数见表 2。

表 2 等离子喷涂工艺参数
Tab.2 Processing parameters of plasma spraying

电流 /A	电压 /V	主气(Ar+N ₂)流量 /(m ³ ·h ⁻¹)	副气(H ₂)流量 /(m ³ ·h ⁻¹)	送粉速率 /(g·min ⁻¹)	喷涂 距离 /mm
520	80	2.1	0.2	30~35	80~90

1.3 测试方法

采用全浸泡腐蚀试验测试涂层的耐蚀性,浸泡介质为 10% HCl,10% NaOH 和 10% NaCl 水溶液,每隔 24 h 取出一次,记录试样的质量变化,以单位时间内试样单位面积上的质量变化,即平均腐蚀速度作为评价试样耐腐蚀性能的依据。由于读取数据的间隔时间相同,可简化为以试样单位面积上的质量变化作为评价依据。试验前,先使用绝缘涂料封闭试样的侧面和底面,使其免受腐蚀液的腐蚀。试验中,用 FA1004 型电子天平(测试精度 0.000 1 g)测量试样的质量。

使用日本 JEOL 公司 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜表征 2 种粉体材料及涂层截面形貌,并对涂层内的 Cr,Ti,Si 和 Cu 等元素进行面扫描分析。使用日本 D/MAX III 型 X 射线衍射仪对 2 种涂层进行 XRD 分析,实验条件为:CuK α 辐射,35 kV,30 mA,扫描速率 0.2 (°)/s。采用 Image J 图像处理软件,根据涂层图片上各区域的灰度来计算涂层的孔隙率。

2 结果与分析

2.1 涂层的组织结构分析

根据 Image J 图像处理软件的分析结果,P7412

涂层和 P7418 涂层的孔隙率分别为 3.2% 和 3.0%。由此可知,在 Cr₂O₃ 中加入一定量 TiO₂,SiO₂,CuO 这些“软相”后,复合涂层的孔隙率比单一 Cr₂O₃ 涂层的孔隙率(6.5%)^[6] 要低;此外,P7418 涂层的孔隙率与 P7412 涂层相近,只略低一点。

TiO₂ 和 SiO₂ 的加入可以显著提高 Cr₂O₃ 的沉积效率,这是复合涂层的孔隙率比单一 Cr₂O₃ 涂层更低的原因之一。其次,TiO₂ 和 SiO₂ 这些组分相对于 Cr₂O₃ 来说,熔点较低,因而在等离子体加热的情况下,TiO₂ 和 SiO₂ 将充分熔融,并随 Cr₂O₃ 熔融颗粒一起沉积在基体上。2 种涂层的面扫描分析结果(图 1 和图 2)显示,TiO₂,SiO₂ 和 CuO 均匀分布于 Cr₂O₃ 颗粒之间,对孔隙起到堵塞的作用,从而提高了涂层的致密度。

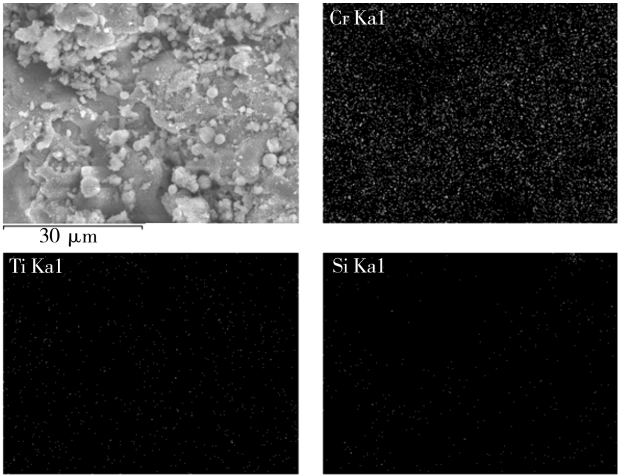


图 1 P7412 涂层微观形貌及元素面扫描分析
Fig.1 Micrograph and surface element distribution of P7412 coating

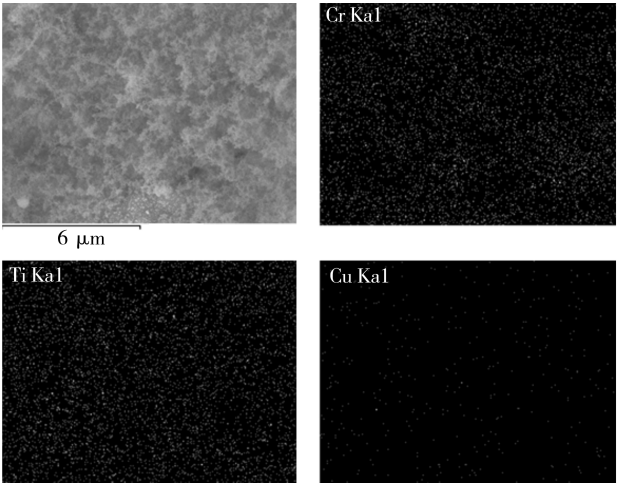


图 2 P7418 涂层微观形貌及元素面扫描分析
Fig.2 Micrograph and surface element distribution of P7418 coating

从 2 种粉末的 SEM 形貌(见图 3)可以看到,P7412 粉末呈不规则的多边形,自制的 P7418 粉末呈

团聚球状,但鉴于等离子喷涂涂层的形成过程,P7418粉末更容易形成致密度较高的涂层,因此 P7418 涂层的孔隙率更小。P7418 涂层中 Cr_2O_3 所占的比例较少,一方面,熔点低的 TiO_2 对涂层中孔隙的堵塞效果比 P7412 涂层中的组分相要好;另一方面,由于 TiO_2 沸点较低,过多的 TiO_2 容易发生汽化而在 Cr_2O_3 薄片上产生孔洞。因此综合来看,P7418 涂层中的孔隙率与 P7412 相近,且孔洞的尺寸比 P7412 涂层稍小,如图 4 所示。

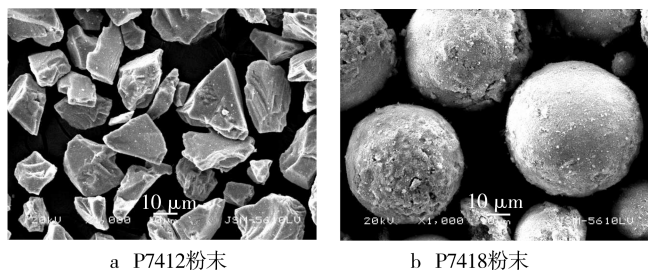


图 3 粉末 SEM 形貌

Fig. 3 SEM micrograph of powders

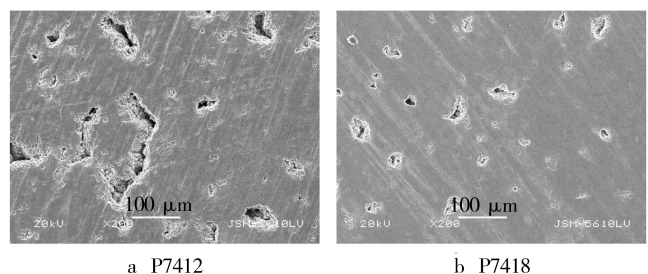


图 4 2 种涂层截面 SEM 形貌

Fig. 4 SEM Section micrograph of P7412 and P7418 coatings

2 种涂层的 XRD 分析结果如图 5 所示。在等离子弧中, Cr_2O_3 大部分保持自身相结构; TiO_2 失氧会形成不稳定 TiO_{2-x} 结构,使得其结构衍射峰消失; SiO_2 含量太少,可能会产生多元相,导致其衍射峰不存在; CuO 失氧会产生 Cu_2O 等相,或因量少而不会出现衍射峰。故而 2 种涂层的 XRD 图谱中均只出现了 Cr_2O_3 的衍射峰。

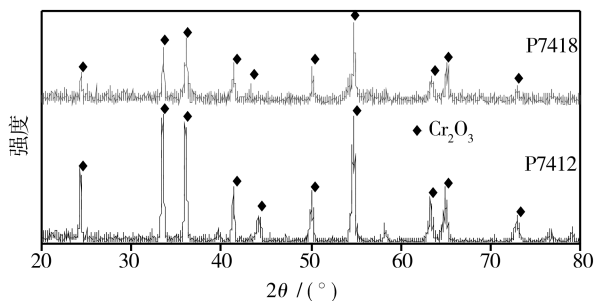


图 5 2 种涂层的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD pattern of P7412 and P7418 coatings

2.2 涂层的腐蚀性能分析

全浸泡腐蚀试验结果见图 6,由图可见:2 种涂层在 3 种腐蚀液中的腐蚀速率由大到小均依次为 $10\% \text{NaCl} > 10\% \text{HCl} > 10\% \text{NaOH}$;P7418 涂层在 3 种腐蚀液中的腐蚀速率稍大于 P7412 涂层;2 种涂层在各种腐蚀液中的腐蚀速率都是随腐蚀时间的延长而减小,再逐渐趋于稳定的。

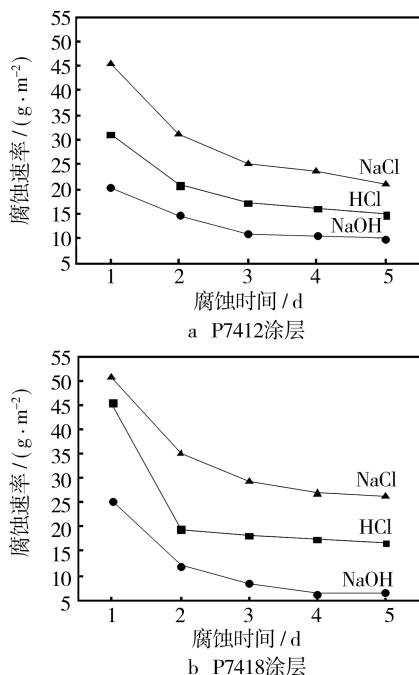


图 6 2 种涂层的腐蚀速率

Fig. 6 Corrosion velocity of P7412 and P7418 coatings

Cr_2O_3 涂层具有很好的耐酸碱腐蚀性能,但在 NaCl 溶液中的腐蚀较为严重^[7],这是 2 种涂层在 $10\% \text{NaCl}$ 溶液中腐蚀速率较大的原因。此外,由于 2 种涂层均有一定的孔隙,甚至有一定的通孔存在,这给腐蚀液进入基体发生腐蚀提供了通道;而由于粘接底层和金属基体在酸中的腐蚀比在碱中严重,所以涂层在酸中的腐蚀速率比在碱中大。

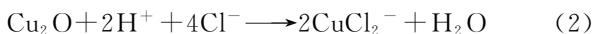
陶瓷涂层的腐蚀失效有 2 种方式:一种是腐蚀液对陶瓷涂层的腐蚀,即陶瓷涂层在腐蚀介质中工作时,因其内部非平衡相、夹杂物、残余应力及孔隙的存在而发生化学腐蚀;另一种是腐蚀介质沿陶瓷涂层的孔隙进入腐蚀金属基体,从而导致涂层剥落。可见,孔洞的存在对涂层的耐腐蚀性能是非常不利的。为了达到抗污的目的,在 P7418 涂层中加入了 CuO , CuO 在海水介质中缓慢溶解释放可获得抗生物污染的效果,但也会使涂层中增加新的孔隙,从而影响涂层的耐蚀性。所以,在 3 种腐蚀液中,虽然 P7418 涂层的孔隙率比 P7412 略小,但腐蚀速率比 P7412 涂层略大。不过, CuO 在 P7418 涂层中的含量比较少,而涂层各组分分

散比较均匀, CuO 将孤立分散在涂层中, 即使由于腐蚀液的进入导致部分 CuO 释放, 也不会使涂层中立即形成通孔, 不会给涂层的耐腐蚀性能带来严重影响, 可以通过进一步的结构设计来改善涂层的耐蚀性。

腐蚀后期, 各试样在腐蚀液中的腐蚀速率降低, 其原因是: 虽然陶瓷涂层的孔隙使得腐蚀液容易进入了涂层, 并与涂层中所含的夹杂和非平衡相发生化学反应, 但活性区域的选择性溶解和腐蚀产物能够封闭孔隙^[8], 从而对腐蚀起到一定的阻碍作用。

2.3 P7418 涂层的抗污机理分析

P7418 涂层中选择添加 CuO 作为抗生物附着成分, 是因为它具有杀菌作用, 可以防止海水中的生物附着污染。一方面, 复合粉末经过等离子喷涂后, 其中的 CuO 在高温等离子弧中经历部分失氧过程, 在陶瓷涂层中形成含有 Cu₂O 成分的组织, 其反应见(1)式, 而 Cu₂O 在海水中缓慢释放毒素, 使涂层表面形成有毒溶液的薄层, 可降低生物体内酶的活化作用, 以此缩短生物寿命, 从而起到防止海水中生物附着污染的效果, Cu₂O 与海水的作用见(2)式。



另一方面, CuO 在水中缓释出 Cu²⁺, Cu²⁺带有正电荷, 当微量金属离子接触到微生物的细胞膜时, 将与带负电荷的细胞膜发生库仑吸引, 并能穿透微生物细胞膜进入微生物内与蛋白质上的羟基、氨基、巯基等发生反应^[9], 从而破坏蛋白质活性中心的结构, 造成微生物死亡或丧失分裂增殖能力。同时, Cu²⁺还能吸引带负电荷的细菌, 束缚其活动自由, 抑制其呼吸机能, 促使其死亡, 从而达到抗生物附着的效果。

P7412 涂层试样在厦门海水中浸泡 10 个月, 涂层表面长满石灰虫、藤壶和牡蛎等海生物, 用刮刀可以刮去附着的海生物, 但涂层表面仍有粘附的残留物, 涂层基本完好, 说明 P7412 涂层抗蚀不抗污。而 P7418 涂层在厦门海水中浸泡 30 个月, 涂层表面附着的海生物用抹布轻拭就可以抹去, 附着藤壶等硬贝壳海生物的面积小于涂层总面积的 5%, 证明 P7418 涂层具

有很好的抗污作用。

3 结论

1) 通过等离子喷涂制备的 P7418 和 P7412 涂层, 组分分布均匀, 前者的孔隙率比后者略小。

2) 在 10% HCl, 10% NaOH 和 10% NaCl 溶液中, P7418 涂层的耐腐蚀性能略低于 P7412 涂层, 这与 CuO 的加入有关。

3) CuO 的加入可以起到防止生物附着污染的效果, 使得 P7418 涂层具有很好的抗污性能。

[参 考 文 献]

- [1] 杨洪伟, 栾伟玲, 涂善东. 等离子喷涂技术的新进展[J]. 表面技术, 2005, 34(6): 7-10.
- [2] Leivo E M, Vippola M S, Sorsa P P A, et al. Wear and Corrosion Properties of Plasma Sprayed Al₂O₃ and Cr₂O₃ Coatings Sealed by Aluminum Phosphates[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1997, 6(2): 205-210.
- [3] Woydt M, Schwenzen J. Dry and Water-lubricated Slip-rolling of Si₃N₄ and SiC-based Ceramic[J]. Tribology International, 1993, 26(3): 165-169.
- [4] Richardel C S, Cu J, Beranger G, et al. Study of Cr₂O₃ Coatings [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1995, 4(4): 342-346.
- [5] 邓世均. 高性能陶瓷涂层[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 138-139.
- [6] 孙永兴, 王引真, 何艳玲. 添加剂对等离子喷涂 Cr₂O₃ 涂层组织和耐蚀性的影响[J]. 材料工程, 2001, 9: 18-24.
- [7] 何艳玲, 王引真, 王维东. Al₂O₃ 和 Cr₂O₃ 陶瓷涂层耐蚀性的研究[J]. 石油工程建设, 2000, 4(2): 6-8.
- [8] Ishikawa K, Suzuki T, Tobe S, et al. 热喷涂 Al 及 Ni-Cr 双重复合涂层的耐水腐蚀[C]//第十五届国际热喷涂大会(ITSC, 98)论文精选. 北京: 中国表面工程协会热喷涂专业委员会, 1999: 23-26.
- [9] 金宗哲. 无机抗菌材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 44-45.
- [10] Luo Y, Rong M Z, Zhang M Q. Tribological Behavior of Epoxy Composites Containing Reactive SiC Nanoparticles [J]. J Appl Polym Sci, 2007, 104(4): 2 608-2 619.
- [11] Cai L F, Mai Y L, Rong M Z, et al. Interfacial Effects in Nano-silica/Polypropylene Composites Fabricated by In-situ Chemical Blowing[J]. Express Polym Lett, 2007, 1(1): 2-7.
- [12] Judit S, István N, István B, et al. High Temperature Copolymerization of Styrene and Maleic Anhydride in Propagating Polymerization Front [J]. Macromolecular Rapid Communications, 1999, 20(6): 315-318.
- [13] 李小瑞, 沈一丁. SMA 共聚合反应及改性的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(3): 56-60.

(上接第 9 页)