

烧结温度对不锈钢表面溶胶-凝胶 ZrO_2 纳米 薄膜摩擦学性能的影响

张 博 冀国俊 张 薇

(内蒙古工业大学化工学院 呼和浩特 010051)

摘要: 采用溶胶-凝胶法,在304不锈钢表面制备了分别经500℃、600℃和700℃下热处理的 ZrO_2 薄膜。利用X射线衍射仪(XRD)、原子力显微镜(AFM)、扫描电镜(SEM)和摩擦磨损测试仪,研究了热处理温度对 ZrO_2 薄膜的表面结构和摩擦学性能的影响。结果表明:随着温度的升高, ZrO_2 晶体结构逐渐由四方相($t-ZrO_2$)向单斜相($m-ZrO_2$)转变;当热处理温度从500℃升高到700℃时, ZrO_2 薄膜的平均晶粒度略有增大,但都在80nm左右,晶粒分布趋于均匀致密,且其表面粗糙度由6.3nm降低至4.6nm左右。同时 ZrO_2 薄膜的摩擦系数和磨损率分别从0.22和 $2.24 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 逐渐减小为0.19和 $1.95 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$,因而薄膜的抗磨减摩性能也显著提高。

关键词: ZrO_2 纳米薄膜; 溶胶-凝胶; 热处理; 表面形貌; 摩擦学性能

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 1001-1625(2016)05-1413-05

Effect of Sintering Temperature on the Tribological Properties of Sol-gel ZrO_2 Nano Films Coated on Stainless Steel Surface

ZHANG Bo, JI Guo-jun, ZHANG Wei

(College of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract: ZrO_2 nanofilms were prepared on 304 stainless steel surface using sol-gel method followed by sintering at 500 °C, 600 °C and 700 °C. The effect of sintering temperature on the surface structure and tribological properties of ZrO_2 films were investigated with X-ray diffractometry (XRD), atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM) and tribometer. The results show that the crystal structures of ZrO_2 transform from tetragonal phase to monoclinic phase, the grain size of the ZrO_2 films gradually increase from 76 nm to 83 nm, while the surface roughness the ZrO_2 films gradually decrease from 6.3 nm to 4.6 nm, and the friction coefficient and wear rate of the films gradually decrease from 0.22 and $2.24 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ to 0.19 and $1.95 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, respectively when the sintering temperature increase from 500 °C to 700 °C. Therefore, the wear-resisting and friction-reducing properties of the ZrO_2 films are also significantly improved.

Key words: ZrO_2 nanofilms; sol-gel; sintering; surface morphology; tribological property

1 引 言

ZrO_2 薄膜具有透光性好、折射率高、抗激光损伤性好、介电常数高、能带隙宽、声子能量低、熔点高和热

基金项目: 国家自然科学基金(11462017); 内蒙古自治区自然科学基金(2014BS0104)

作者简介: 张 博(1991-), 男, 硕士研究生, 主要从事功能陶瓷力学性能分析与应用方面的研究。

通讯作者: 冀国俊, 博士, 副教授。

导率低等许多优良的物理化学性能^[1-3],近年来在光学器件、催化剂载体、氧气探测器、高温燃料电池、半导体器件等领域得到了广泛的应用^[4-6]。另外 ZrO_2 薄膜的热膨胀系数与多数金属相近,强度和硬度高,化学性质稳定,因而是一种理想的耐磨损、耐腐蚀材料,目前关于其防腐蚀^[7-9]及摩擦磨损特性^[10-12]等方面的研究也越来越多,成为金属材料表面防护与改性研究的新热点。

目前 ZrO_2 薄膜常用的制备方法有化学气相沉积法^[13]、等离子喷涂法^[14]、反应溅射法^[15]、电子束蒸发法^[16]、脉冲激光沉积法^[17]和溶胶-凝胶法^[18]等。而 ZrO_2 薄膜的这些物理化学性质则强烈依赖于薄膜的制备方法及相应的热处理工艺。本文采用浸渍-提拉法在不锈钢表面制备了溶胶-凝胶 ZrO_2 纳米薄膜,研究了烧结热处理温度对 ZrO_2 薄膜表面形貌及摩擦磨损特性的影响。

2 实验

2.1 样品制备

采用溶胶-凝胶工艺,以正丁醇锆($C_{16}H_{36}O_4Zr$)、无水乙醇和冰乙酸为涂膜原料按体积比 1:4:0.1 混合,强烈搅拌得到均匀透明的淡黄色溶胶液体,然后在室温下密封陈化 24 h。将抛光清洗后的 304 不锈钢基体浸渍于溶胶中并以 5 cm/min 的速度进行提拉涂覆,再将涂膜样品于空气中 100 °C 下干燥 1 h 后,置于箱式电阻炉中分别从室温升温至 500 °C、600 °C 和 700 °C 下保温 1 h 进行烧结热处理制得 ZrO_2 薄膜。同时将上述溶胶液体在 100 °C 下干燥 1 h 后,置于箱式电阻炉中分别加热到 500 °C、600 °C 和 700 °C 下保温 1 h 进行热处理制得干凝胶粉体。

2.2 表征

采用德国布鲁克 D8-Advance 型 X 射线衍射仪(阳极靶材料为 Cu,扫描范围 10°~80°,扫描速率 3°/min)对 ZrO_2 干凝胶粉体进行物相分析;采用美国维易科 NT9300 型光学轮廓仪,通过台阶法测定 ZrO_2 薄膜的厚度约为 150 nm;采用广州本原 CSPM4000 型原子力显微镜观察涂膜试样的表面形貌;采用兰州中科凯华 CFT-I 型材料表面性能综合测试仪,研究 ZrO_2 薄膜的摩擦学性能。室温下通过球-盘接触形式在直线往复运动条件下进行干摩擦试验。偶件选用 $\phi 3$ 的 GCr15 钢球,法向载荷为 2 N,滑动速度为 25 mm/s,单向滑动行程 5 mm,运行时间 10 min,每个试样重复进行三次试验。所有试样在试验前通过无水乙醇超声清洗 10 min 并烘干。摩擦试验后,通过设备的轮廓测试仪测定样品的磨痕截面,可得到试样的体积磨损量,同时采用日本日立 S3400N 型扫描电子显微镜,观察试样的表面形貌。

3 结果与讨论

3.1 物相分析

因为 ZrO_2 薄膜厚度小,直接用涂膜不锈钢样品进行测试会受基体的影响,造成 ZrO_2 的特征曲线测试不理想,所以采用相同烧结温度下的干凝胶来判断 ZrO_2 的晶相结构^[19-20],如图 1 所示。图中 a 和 b 分别为 ZrO_2 四方相结构(t- ZrO_2)和单斜相(m- ZrO_2)的标准衍射峰。图 1 中 c、d 和 e 分别为 ZrO_2 干凝胶经 500 °C、600 °C 和 700 °C 煅烧 1 h 后的 XRD 图谱。如图 1c 所示,经 500 °C 烧结热处理后, ZrO_2 主要为四方相结构(t- ZrO_2),同时谱线中伴有少量单斜相(m- ZrO_2)衍射峰出现。当烧结温度升至 600 °C 时,如图 1d 所示, t- ZrO_2 衍射峰强度增强,且 m- ZrO_2 结晶相比例也进一步提高。继续升温至 700 °C 时,如图 1e 所示, t- ZrO_2

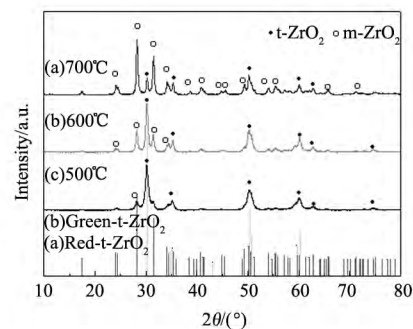


图 1 不同烧结温度下 ZrO_2 干凝胶 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of ZrO_2 xerogel at different sintering temperatures

衍射峰强度急剧减弱,而 $m-ZrO_2$ 衍射峰强度却明显增强,表明该温度下 ZrO_2 晶体结构已由 $t-ZrO_2$ 向 $m-ZrO_2$ 发生了转变。

3.2 显微结构分析

图2为试样的SEM表面形貌图。如图2a所示,经抛光打磨的不锈钢基体表面仍存在轻微的划痕以及微孔等缺陷。从图2b可以看出,通过涂覆 ZrO_2 薄膜后,基材表面的缺陷被溶胶填平,试样表面较为平整。图2c为600 °C热处理温度下的 ZrO_2 薄膜形貌。与图2b对比,薄膜均匀致密,试样表面更为平整。经700 °C热处理后,如图2d所示,薄膜更加致密均匀。

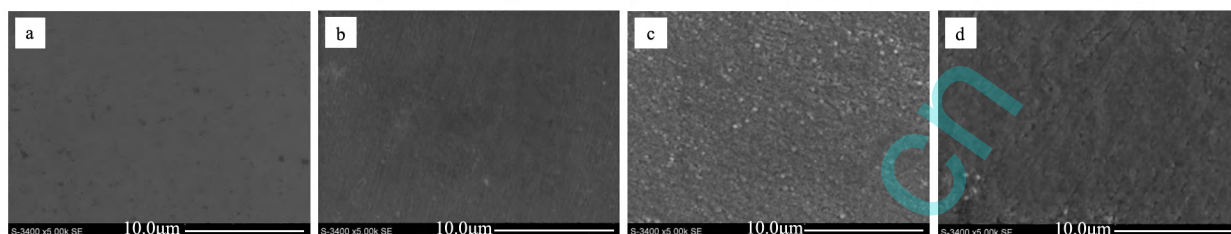


图2 试样表面的SEM形貌

Fig.2 SEM images of specimens surface (a) substrate; (b) 500 °C; (c) 600 °C; (d) 700 °C

图3为试样表面的AFM形貌图。从图中可以看出,不锈钢基体表面存在抛光产生的划痕以及微孔等缺陷,且表面凹凸不平,表面均方根粗糙度约为24.5 nm。而在基体表面涂覆 ZrO_2 薄膜后,基体表面的这些缺陷被 ZrO_2 溶胶液填满和覆盖。如图3b所示,经500 °C热处理的试样表面较为平整,高低起伏均匀,薄膜均方根粗糙度约为6.3 nm,平均粒径约为78 nm。经600 °C热处理后,如图3c所示, ZrO_2 薄膜表面均匀致密,表面粗糙度减小,约为5.7 nm,晶粒有所增大,平均粒径约为80 nm。图3d为700 °C热处理温度下的 ZrO_2 薄膜形貌,由图可见 ZrO_2 薄膜表面分布更加均匀致密,表面粗糙度为4.6 nm,平均粒径约为81 nm。

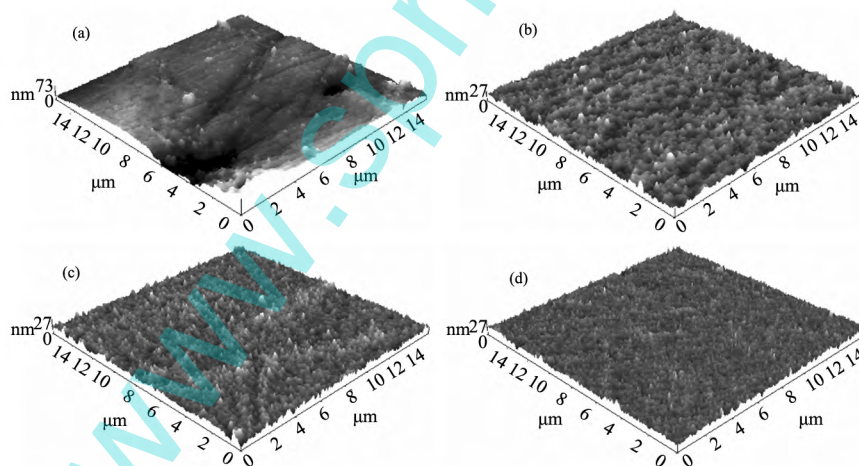


图3 试样的AFM形貌图 (a) 基体表面; (b) 500 °C热处理; (c) 600 °C热处理; (d) 700 °C热处理

Fig.3 AFM morphologies of specimens (a) substrate; (b) 500 °C; (c) 600 °C; (d) 700 °C

3.3 摩擦磨损性能分析

图4为涂膜前后试样的典型摩擦系数曲线。从图中可以看出,不锈钢基体与钢球对摩时,表面氧化层在很短的时间内就被破坏,之后摩擦系数趋于稳定,平均摩擦系数约为0.65,但波动较大。而从涂膜试样表面的摩擦系数变化曲线中可以看到,在滑动初期,摩擦系数明显减小,并且摩擦系数的波动很小。说明涂覆在不锈钢表面的 ZrO_2 薄膜能够显著降低基体表面的摩擦系数,起到了很好的润滑作用。另外由图可见,随着滑动次数的增加,涂膜试样表面的摩擦系数突然增大并急剧升高,最后在0.65左右的位置上下波动。这是因

为开始时,薄膜与对偶钢球相摩擦,ZrO₂薄膜具有较低的摩擦系数,能够抵抗钢球的磨损,随着滑动次数的增加,在摩擦力的作用下薄膜发生破裂而剥落,剥落的薄膜碎片成为磨料加剧了薄膜表面的损伤,并很快增大了摩擦系数,之后便逐渐被磨穿,摩擦过程进入到了不锈钢基体,摩擦系数也趋于稳定。同时从涂膜试样开始摩擦到摩擦系数突然增大所经历的时间也可以判断ZrO₂薄膜的耐磨损寿命。如图4所示,经500℃热处理后ZrO₂薄膜的磨穿时间较短,约为25s,耐磨效果不明显。而经600℃和700℃热处理后,ZrO₂薄膜的耐磨损寿命分别增加到了260s和330s以上。

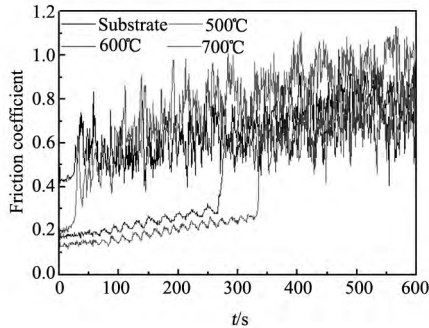


图4 试样表面的摩擦系数曲线

Fig. 4 Friction coefficient of specimens

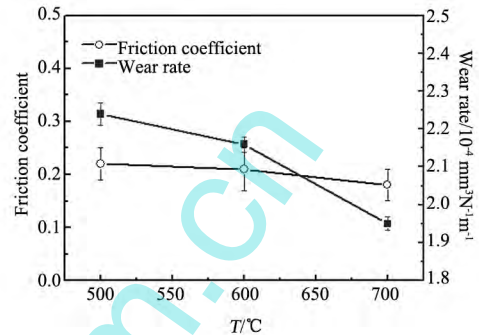
图5 ZrO₂薄膜的摩擦系数和磨损率随温度变化关系曲线Fig. 5 Variation of Friction coefficient and wear rate with sintering temperature for ZrO₂ films

图5所示为ZrO₂薄膜破坏前的平均摩擦系数以及与对偶钢球摩擦10min后试样表面的磨损率随温度变化关系曲线。由图可知,经500℃热处理后ZrO₂薄膜的摩擦系数和磨损率分别为0.22和 $2.24 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 左右,600℃热处理后其摩擦系数和磨损率都略有减小,分别约为0.21和 $2.16 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 。而经700℃热处理后ZrO₂薄膜的摩擦系数和磨损率分别减小为0.19和 $1.95 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 。由此可知,随着热处理温度的升高,ZrO₂薄膜表面结构逐渐改善,晶粒分布更加均匀致密,膜内杂质、缺陷减少,表面粗糙度逐渐降低,因而其摩擦系数减小的同时耐磨性能也显著提高。

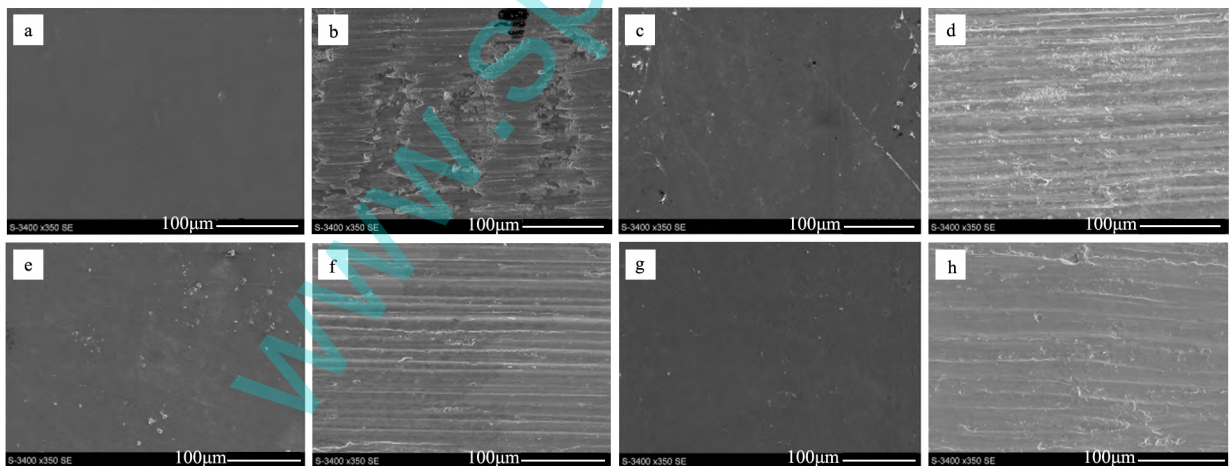


图6 试样表面的磨痕形貌

Fig. 6 Worn morphologies of specimens surface (a) substrate (before); (b) substrate (after) (c) 500℃ (before); (d) 500℃ (after) (e) 600℃ (before); (f) 600℃ (after) (g) 700℃ (before); (h) 700℃ (after)

图6为经与钢球对摩10min前后试样的表面形貌。从图6b可知,未涂膜不锈钢基体在相对往复滑动摩擦过程中,基体表面与对偶钢球在接触面间发生了较为严重的粘着磨损。经500℃热处理后涂覆ZrO₂薄膜的试样表面,在摩擦过程中薄膜发生了疲劳断裂而产生大量磨粒,如图6d所示,磨痕粗糙且有较深的犁沟存在。经600℃热处理后,如图6f所示,试样表面的磨痕中磨粒较少,有轻微擦伤形成的浅而细的犁沟,在

局部区域出现了由于薄膜剥落产生的片状磨屑。而经 700 °C 热处理后的试样表面磨痕形貌较为平整, 有很少的磨粒和蚀坑, 在对偶钢球的摩擦和挤压作用下, 剥落的薄膜产生较宽的鳞片状塑性形变带, 呈现出疲劳磨损的特征。

4 结 论

采用溶胶-凝胶工艺在 304 不锈钢表面制备得到厚度约为 150 nm 的 ZrO₂ 薄膜, 经 500 °C、600 °C 和 700 °C 烧结热处理后 ZrO₂ 为四方相和单斜相的混合结构。随着热处理温度的升高, ZrO₂ 薄膜表面形貌逐渐改善, 晶粒分布趋于均匀致密, 表面粗糙度减小的同时摩擦系数显著降低, 而且 ZrO₂ 薄膜的耐磨损寿命逐渐增加。薄膜的磨损形式主要为磨粒磨损和疲劳剥落。经 700 °C 烧结热处理后的 ZrO₂ 薄膜表现出优良的耐磨减摩性能。

参 考 文 献

- [1] Joy K. Optical and photoluminescence properties of nanostructured ZrO₂: Tb thin films[J]. *Thin Solid Films* 2014, 556: 99-104.
- [2] Ling X L, Liu X F, Wang G, et al. Influence of oxygen partial pressure on laser-induced damage resistance of ZrO₂ films in vacuum[J]. *Vacuum*, 2015, 119: 145-150.
- [3] Lin Y J, Yu J F. Photoluminescent, morphological and electrical properties of ZrO₂ and ZrO₂: polyvinyl alcohol composite thin films[J]. *J Non-Cryst Solids* 2015, 426: 132-136.
- [4] Nguyen H H, Park C K, Raghavender A T, et al. High temperature ferromagnetism in cubic Mn-doped ZrO₂ thin films[J]. *J Magn Magn Mater*, 2012, 324(19): 3013-3016.
- [5] Liang L R, Zhou H, Wu G H, et al. Dielectric properties and bright red emission of Y³⁺/Eu³⁺-codoped ZrO₂ thin films prepared by chemical solution deposition[J]. *Ceram Int*, 2013, 39(2): 1335-1340.
- [6] 王 丽, 付 文, 陈 砾. 镁合金表面 ZrO₂ 涂层的等离子体电解氧化制备及其放电特性[J]. *硅酸盐学报* 2012, 40(12): 1802-1806.
- [7] Nouri E, Shamiri M, Rezaei H R, et al. Investigation of structural evolution and electrochemical behaviour of zirconia thin films on the 316L stainless steel substrate formed via sol-gel process[J]. *Surf Coat Tech* 2011, 205(21-22): 5109-5115.
- [8] Panicaud B, Grosseau P J, Retaint D, et al. On the mechanical effects of a nanocrystallisation treatment for ZrO₂ oxide films growing on a zirconium alloy[J]. *Corros Sci* 2013, 68: 263-274.
- [9] Wang J Q, Liu X H, Ren S L, et al. Mechanical properties and tribological behavior of ZrO₂ thin films deposited on sulfonated self-assembled monolayer of 3-mercaptopropyl trimethoxysilane[J]. *Tribol Lett* 2005, 18(4): 429-436.
- [10] Liang B, Zhang G, Liao H L, et al. Friction and wear behavior of ZrO₂-Al₂O₃ composite coatings deposited by air plasma spraying: Correlation with physical and mechanical properties[J]. *Surf Coat Tech* 2009, 203(20-21): 3235-3242.
- [11] Obadele B A, Lepule M L, Andrews A, et al. Tribocorrosion characteristics of laser deposited Ti-Ni-ZrO₂ composite coatings on AISI 316 stainless steel[J]. *Tribol Int* 2014, 78: 160-167.
- [12] Mi Y J, Wang J Q, Yang Z G, et al. Preparation and property of ZrO₂/Go multi-layered nanocomposite lubricating film[J]. *Rsc Adv*, 2014, 4: 39743-39750.
- [13] To A, You Y, Ichikawa T, et al. Preparation of Al₂O₃-ZrO₂ nanocomposite films by laser chemical vapour deposition[J]. *J Eur Ceram Soc* 2014, 34(1): 155-159.
- [14] Yin B, Liu G, Zhou H D, et al. Microstructures and properties of plasma sprayed FeAl/CeO₂/ZrO₂ nano-composite coating[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2010, 256(13): 4176-4184.
- [15] Li N, Suzuki M, Abe Y, et al. Effects of substrate temperature on the ion conductivity of hydrated ZrO₂ thin films prepared by reactive sputtering in H₂O atmosphere[J]. *Sol Energ Mat Sol C* 2012, 99: 160-165.
- [16] Shen Y M, Shao S Y, Yu H, et al. Influences of oxygen partial pressure on structure and related properties of ZrO₂ thin films prepared by electron beam evaporation deposition[J]. *Appl Surf Sci* 2007, 254(2): 552-556.
- [17] Balakrishnan G, Sairam T N, Reddy V R, et al. Microstructure and optical properties of Al₂O₃/ZrO₂ nano multilayer thin films prepared by pulsed laser deposition[J]. *Mater Chem Phys*, 2013, 140(1): 60-65.
- [18] 张勤俭, 张建华, 李 敏, 等. 溶胶-凝胶法制备的 Al₂O₃-ZrO₂ 陶瓷薄膜早期干燥过程的研究[J]. *硅酸盐学报* 2002, 30(1): 128-130.
- [19] 李海滨, 梁开明, 顾守仁. 溶胶-凝胶法制备定向排列的纳米结构二氧化锆薄膜[J]. *清华大学学报* 2001, 41(4/5): 48-50.
- [20] 赵英娜, 任 江, 陈 博, 等. 溶胶-凝胶法 ZrO₂ 涂层莫来石短纤维的制备与表征[J]. *中国陶瓷* 2014, 50(7): 58-60.