

不锈钢表面阴极等离子体液相沉积氧化铝层*

王云龙 姜兆华 姚忠平

(哈尔滨工业大学应用化学系 哈尔滨 150001)

摘要 使用阴极等离子体液相沉积技术在不锈钢表面生成了厚度达 $40\mu\text{m}$ 的氧化铝膜层, 研究了电流密度对膜层的组成和结构影响, 以及膜层的生长规律和形成过程. 膜层由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成, 随着电流密度的增大, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量逐渐增大, 电流密度为 8 A/dm^2 时达到 86%. 膜层的表面粗糙、多孔, 随着电流密度的增大, 表面颗粒状明显增多, 微孔数减少; 基体中的 Fe 没有进入膜层, 从膜层内向外 Al 和 O 的含量逐渐下降.

关键词 材料表面与界面, 不锈钢, 阴极等离子体液相沉积, 氧化铝层

分类号 TB321

文章编号 1005-3093(2007)04-0395-04

Preparation of alumina coating on stainless steel surface by cathodic plasma liquid deposition

WANG Yunlong JIANG Zhao-hua** YAO Zhongping

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.50171026.

Manuscript received July 17, 2006; in revised form November 17, 2006.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0451)86419177, E-mail: jiangzhaohua@hit.edu.cn

ABSTRACT Al_2O_3 coating with a thickness of $40\mu\text{m}$ was produced on a stainless steel substrate by cathodic plasma liquid deposition (CPLD). The influence of current density on the phase compositions and microstructures of the coating was investigated, and the growth mechanism of the coating was analyzed. The coating was composed of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. The content of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ increased with increasing current density, which amounts to 86% for current density 8 A/dm^2 . The coating surface was coarse and porous, and more big grains and fewer pores present on the surface with increasing current density. Fe in the substrate do not come into coatings, and Al and O decrease from the substrate to the coating surface.

KEY WORDS surface and interface in the materials, stainless steel, cathodic plasma liquid deposition, alumina coating

钢铁材料因易锈蚀和磨损而造成巨大的经济损失^[1]. 表面改性, 将一定厚度的氧化物陶瓷材料均匀覆盖钢铁材料表面以减轻损失, 成为材料科学的前沿领域之一^[2]. 国内外用来制备氧化物陶瓷膜层的物理气相沉积^[3]、化学气相沉积^[4]和离子注入法^[5]等, 都不易在形状复杂的工件上获得厚度均匀的膜层. 在阳极氧化基础上发展起来的微弧氧化技术^[6-10]可在铝、镁、钛等阀金属表面原位生长一层高质量的氧化物陶瓷膜层, 不受工件形状的限制, 其成分、厚度和结构可通过调节电参数来控制. 但

是, 微弧氧化技术不能直接应用于钢铁材料, 必须先进行表面预处理^[11,12]. 但是预处理过程的复杂性严重限制了该技术在钢铁材料上的应用. 因此, 探索更好的钢铁材料表面膜层制备方法成为亟待解决的重大课题. 本文采用阴极等离子体液相沉积技术实现在不锈钢表面氧化铝膜层的制备, 研究了该膜层的结构与形貌特点和膜层的生长机制.

1 实验方法

阴极等离子体液相沉积装置包括: 等离子体液相沉积电源、电解槽、搅拌器、冷却系统等. 自制的单相脉冲电源输出电压在 30-700 V 内连续可调, 电流峰值为 4 A. 实验试样为 0Cr18Ni9 不锈钢片, 尺寸为 $15\text{ mm}\times 1.5\text{ mm}\times 0.8\text{ mm}$, 化学成分(质量分数)为: $\text{C}\leq 0.07\%$ 、 $\text{Si}\leq 1.00\%$ 、 $\text{Mn}\leq 2.00\%$ 、 $\text{P}\leq 0.035\%$ 、 Ni

* 国家自然科学基金 50171026 资助项目.

2006 年 7 月 17 日收到初稿; 2006 年 11 月 17 日收到修改稿.

本文联系人: 姜兆华, 教授

8.00%–11.00%、Cr 17.00%–19.00%，其余为 Fe。反应过程中不锈钢片作为阴极，不锈钢电解槽为阳极，电解液由硝酸铝和无水乙醇 (A.R) 配制而成。在不同电流密度下进行阴极等离子体液相沉积，频率和占空比分别固定为 30 Hz 和 45%，反应时间为 2 h。反应过程中用循环水冷却电解液。实验完毕，用去离子水冲洗试样并干燥。

用日本理光 D/max-rB 自动 X-射线衍射仪 (XRD) 分析膜层成分和相组成，用 S4700 型扫描电镜 (SEM) 和 Philips EDAX 能谱仪研究膜层的形貌特征及元素沿膜层截面的分布规律。

2 结果与讨论

2.1 槽压 – 时间变化曲线

阴极等离子体液相沉积过程表现出明显的阶段性，可分为无火花阶段和火花放电烧结阶段 (图 1)。初期为无火花阶段，在此阶段内主要是气体的析出和阻挡层的形成，槽压随着时间上升得较快；随着电压的渐渐升高，阻挡层击穿并产生火花放电，对应的电压即为击穿电压。图 1 中 a、b、c 三条曲线对应的击穿电压分别为 350 V、330V、310 V。此时试样表面出现许多细小的火花，表明沉积过程进入第二阶段 – 火花放电烧结阶段。此后槽压随着时间上升的速度减慢，放电的后期槽压有一定的波动。

阴极等离子体液相沉积制备陶瓷膜层，是利用高电压下电极/溶液界面阻挡层击穿产生火花放电，使溶液中的相关成分参与等离子体反应，烧结成陶瓷膜层。能否生成阻挡层并发生击穿、产生火花放电，是烧结成瓷的关键。因此希望第一阶段较短，电压能较快地升高并达到击穿电压。由图 1 可知，在可以发生击穿、产生火花放电的浓度范围内，电解液的浓度越低，电压升高的越快，第一阶段时间越短，但是击穿电压有逐渐变大的趋势。当电解液浓度增大时，需要增大电流来提高电压。

2.2 膜层的相组成

图 2 表明，对于一定的电解液浓度，不同电流密度下的陶瓷膜层由 α - Al_2O_3 和 γ - Al_2O_3 组成， α - Al_2O_3 是主晶相。电流密度较小时，膜层的 XRD 谱图中出现基体铁元素的衍射峰。电流密度为 4 A/dm² 时，膜层中 Fe 占 27%， α - Al_2O_3 占 58%， γ - Al_2O_3 占 14%；6 A/dm² 时膜层中 Fe 占 15%， α - Al_2O_3 占 65%， γ - Al_2O_3 占 19%；而电流密度为 8 A/dm² 时，没有铁的衍射峰， α - Al_2O_3 占 86%， γ - Al_2O_3 占 13%。随着电流密度的增大，膜层 XRD 谱图中的基体铁的衍射峰逐渐减弱， α - Al_2O_3 的含量逐渐增加。电流密度增大使电压也升高，试样表面的电场强度也增大，增大

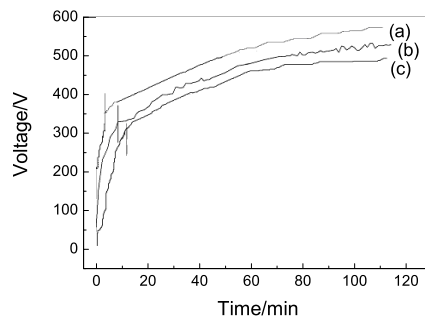


图 1 不同电解液浓度下的槽压 – 时间曲线

Fig.1 Curves for voltage vs. time under different electrolyte concentration (a) low concentration; (b) middle concentration; (c) high concentration

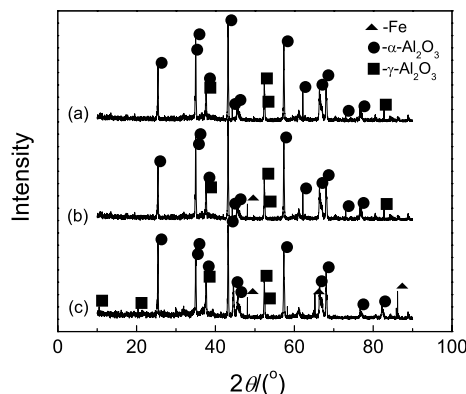


图 2 不同电流密度下陶瓷膜层的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of coatings obtained under different current density (a) 8 A/dm²; (b) 6 A/dm²; (c) 4 A/dm²

了等离子体沉积过程的驱动力。同时，电流密度的增加使烧结温度升高，足够高的温度有利于 γ - Al_2O_3 向 α - Al_2O_3 的转化。烧结温度升高还表现为火花放电烧结阶段火花颜色的变化。电流密度一定时，随着电压的升高，火花由原来的白色逐渐变成青色、蓝色，最后变成紫色。随着电流密度的逐渐增大，火花的颜色从白色过渡到青、蓝、紫色的时间变短。因此，一方面沉积过程的驱动力的增大，另一方面，高温也为相变提供了有利条件，这两个因素的共同作用使膜层中 α - Al_2O_3 的含量随着电流密度的增大而增大。在较高的电流密度下制备的膜层微孔数减少，更为致密，XRD 图谱中没有基体铁的衍射峰。

2.3 膜层的表面形貌

由图 3 可见，膜层的表面粗糙、多孔，由众多凝固状凸起和位于凸起中间的孔洞构成，具有明显的烧结

熔融痕迹. 残留一些类似火山喷发的小孔, 这些孔洞是局部氧化膜被击穿、等离子体放电所形成的通道. 膜层表面的这种形貌, 是在等离子体的高温作用下, 基体金属表面沉积物瞬间熔化, 体积迅速膨胀, 在放电通道中被压缩、喷射, 并在电解液的急速冷却下形成的. 从图 3 还可以看出, 随着电流的增大, 膜层表面颗粒状明显增多, 微孔数减少. 电流密度增大, 能量供给增强, 使熔融处温度升高, 熔融物量增多, 从而使晶粒易烧结、团聚. 同时, 部分放电微孔又容易被熔融物封闭、堵塞, 使得微孔数减少. 因此在较大的电流密度下, 膜层生长较快, 易出现较大的晶粒.

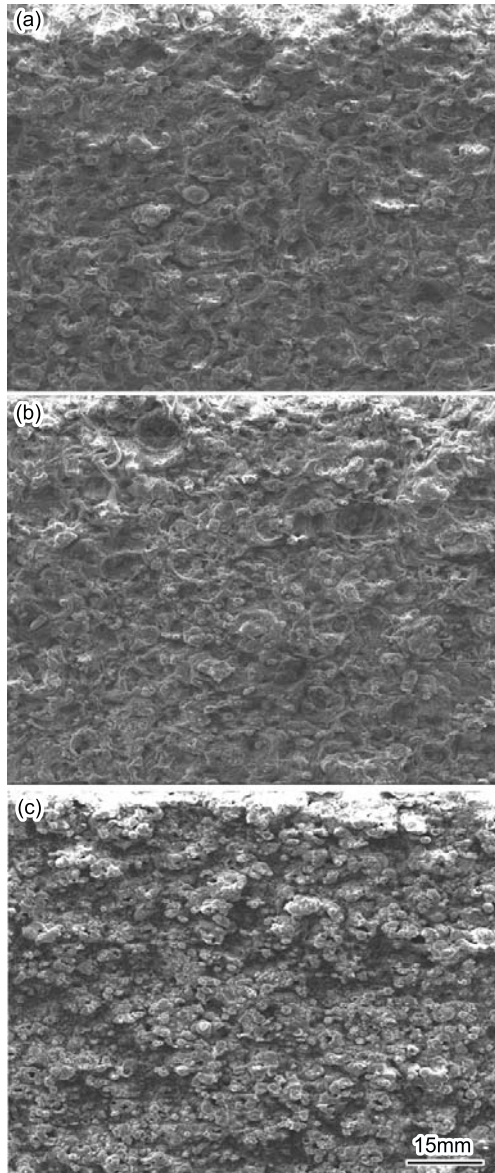


图 3 不同电流密度下膜层表面的 SEM 照片

Fig.3 Scanning electron microscope (SEM) photographs of coatings obtained under different current density (a) 4 A/dm²; (b) 6 A/dm²; (c) 8 A/dm²

2.4 不锈钢阴极等离子体电沉积膜层的截面分析

图 4 中的膜层厚约 40 μ m, 与基体结合较好. 元素分析结果表明, 膜层内几乎没有 Fe 和 C, 表明 Fe 没有进入膜层. 从膜层内向外 Al 和 O 的含量逐渐下降, 但是 O 在膜层内的分布略有波动. 从表 1 可以看出, Al 和 O 的变化趋势与表 1 中元素的点分析结果一致, 且基本维持 Al₂O₃ 中原子的比例. 膜层结构较为均匀, 由氧化铝组成, 与 XRD 分析结果一致. 基体中的 Fe 没有进入膜层, 而是电解液中的相关成分参与了成膜, 表明阴极试样表面没有阳极过程. 试样表面主要是电解液中沉积出氢氧化铝, 并发生击穿和放电烧结的过程. 因此膜层中主要元素即为 Al 和 O, 且基本维持 Al₂O₃ 中原子的比例. 但是表层的极少量基体可能在等离子体高温下熔融并参与烧结过程, 使得 O 元素在膜层内分布略有波动.

2.5 膜层的生长机制

随着反应的进行, 试样表面产生气泡, 这主要是析氢反应. 硝酸盐对不锈钢具有较好的钝化作用 [13], 可能使阴极试样表面在电解液的作用下形成一层电导率较低的绝缘膜. 随着电压的上升, 阴极气泡增多, 在试样表面形成一层气膜, 并逐渐覆盖整个阴极试样表面. 在这个阶段没有火花出现, 主要是溶液中乙醇和 Al(NO₃)₃ 的离解. 在这一阶段, 阴极区除氢气析出外. 在电场的作用下 Al³⁺, NO₃⁻ 分别向阴阳两极

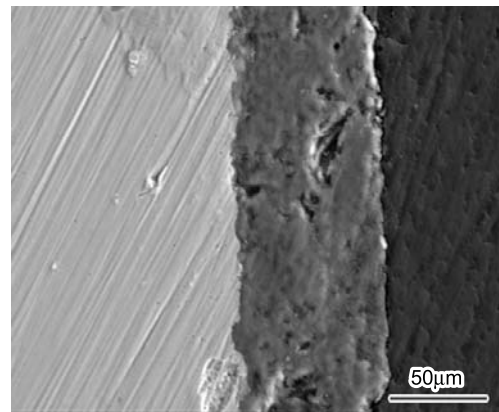


图 4 膜层的截面 SEM 照片

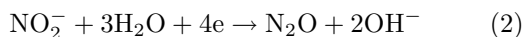
Fig.4 SEM photographs of cross-section

表 1 膜层截面不同点处的 EDS 分析

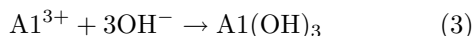
Table 1 EDS analysis of the coating at different location in fig.4 (mass fraction, %)

Element	a	b	c
O	34.97	42.23	44.63
Al	61.70	56.81	54.59
Fe	03.33	00.96	00.78

运动. 但是 NO_3^- 与 Al^{3+} 之间的络合作用^[14,15] 可能使部分 NO_3^- 和 Al^{3+} 一起向阴极移动, 在阴极发生如下反应^[16],



为形成氢氧化铝提供了 OH^- ^[17], 从而导致氢氧化铝的沉积, 并在试样表面形成阻挡层.



当处理电压达到击穿电压时, 阻挡层即被击穿并产生火花放电, 即为火花放电烧结阶段. 电极表面即被等离子体鞘膜^[17] 所包围, 同时气体不断析出, 氢氧化铝不断沉积, 放电不断进行. 在电极试样表面可观察到大量明亮的白色火花且伴随爆破声, 槽压曲线显示出一定的波动. 试样表面沉积的氢氧化铝在微弧高温作用下脱水、烧结生成氧化铝膜层.

试样表面一旦覆盖上氧化铝膜层, 放电的性质就会发生改变, 由阻挡层击穿放电变为陶瓷膜的击穿放电. 由于放电总是发生在陶瓷膜的相对薄弱处, 随着膜层的生长, 放电火花在膜层表面自由游动, 从而得到相对均匀致密的氧化物陶瓷膜层. 在火花放电后期, 只在试样表面局部出现较大弧点和斑点, 且移动速度较慢, 此时电压变化也趋于平缓, 局部强烈的电弧爆鸣声导致电流、电压波动较大, 使得膜层局部被烧坏. 由于阴极等离子体液相沉积过程中产生了高温, 所获得的涂层与用传统阴极电沉积法制备的涂层有很多的不同. 采用后者获得的是一层凝胶状、非晶态物质, 需要高温烧结将其转变为结晶态的氧化物层, 烧结过程中产生的收缩导致了涂层开裂. 而使用阴极等离子液相沉积技术可直接得到与基体结合良好的晶态氧化物陶瓷膜层.

3 结 论

1. 采用阴极等离子体液相沉积技术在不锈钢表面生成了厚度达 $40 \mu\text{m}$ 的氧化铝膜层. 膜层由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成, 电流密度的变化与膜层组成密切相关, 电流密度增大, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量逐渐增加, 在 $8 \text{ A}/\text{dm}^2$ 时其含量达 86%.

2. 膜层表面粗糙、多孔, 随着电流密度的增大, 膜层表面颗粒状明显增多, 微孔数减少; 基体中的 Fe 没有进入膜层, 从膜层内向外 Al 和 O 的含量逐渐下降.

参 考 文 献

- 1 Y.F.Cheng, Thermodynamically modeling the interactions of stress and anodic dissolution at crack tip during carbon steel stress corrosion cracking in high temperature water, *Bulletin of Electrochemistry*, **22**(1), 31(2006)
- 2 R.A.Miller, Current status of thermal barrier coating—an overview, *Surface and Coatings Technology*, **30**, 1(1987)
- 3 S.De, M.Teofilo, N.F.Leite, Study on CVD—diamond on Ti6Al4V alloy surface using hot pigment assisted technique, *Thin Solid Films*, **308–309**, 254(1997)
- 4 N.Q.Minh, T.Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells* (Amsterdam: Elsevier, 1995)
- 5 H.SCHMIDT, A.SCHMINKE, Compound formation and abrasion resistance of ion-implanted Ti6Al4V, *Acta Mater.*, **49**(487), 495(2001)
- 6 G.P.Wirtz, S.D.Brown, Ceramic coatings by anodic spark deposition, *Materials and Manufacturing Processes*, **6**(1), 7–115(1991)
- 7 V.S.Rudnev, T.P.Yarovaya, D.L.Boguta, Anodic spark deposition of P, Me(II) or Me(III) containing coatings on aluminium and titanium alloys in electrolytes with polyphosphate complexes, *Journal of Electro Analytical Chemistry*, **497**, 150 (2001)
- 8 B.Xue, Z.W.Deng, R.Y.Chen, Microstructure and properties of ceramic coatings produced on 2024 aluminium alloy by micro-arc oxidation, *Journal of Materials Science*, **36**, 2615(2001)
- 9 T.B.Van, S.D.Brown, G.P.Wirtz, Mechanism of anode spark deposition, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**(6), 563(1977)
- 10 P.Kurze, W.Kysmann, H.G.Scheider, Application of ANOF layers and composites, *Cryst. Res. Technol.*, **21**(12), 1603(1986)
- 11 GAO Diankui, SHEN Dejiu, WANG Yulin, Thickness of micro-arc oxidized ceramic layer on hot dip aluminized carbon steel, *Materials Protection*, **34**(3), 26(2001)
(高殿奎, 沈德久, 王玉林, 低碳钢热浸镀铝微弧氧化陶瓷厚度研究, *材料保护*, **34**(3), 26(2001))
- 12 XIE Shiyue, WANG Congceng, KOU Binda, Research of hot-dip aluminium and micro arc oxidation on surface of carbon steel, *Light Alloy Fabrication Technology*, **31**(9), 35 (2003)
(解世岳, 王从曾, 寇斌达, 碳钢热镀铝及微弧氧化研究, *轻合金加工技术*, **31**(9), 35(2003))
- 13 E.Fujioka, H.Nishihara, K.Aramaki, The inhibition of pit nucleation and growth on the passive surface of iron in a borate buffer solution containing Cl^- by oxidizing inhibitors, *Corros. Sci.*, **38**, 1915 (1996)
- 14 Wenbang Zhang, F.P.Glasser, Condensation and gelation of inorganic $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sols, *Journal of Materials Science*, **28**(4), 129(1993)
- 15 J.Livage, M.Chatry, M.Henry, F.Taulelle, Complexation of Zr(IV) precursors in aqueous solutions, *Proc. MRS Symp.*, **271**, 201(1992)
- 16 A.L.Yerokhin, X.Nie, A.Leyland, Plasma electrolysis for surface engineering, *Surface and Coatings Technology*, **122**, 73(1999)
- 17 L.Gal-Or, I.Silberman, R.Chaim, Electrolytic ZrO_2 coatings, *J. Electrochem. Soc.*, **138**(7), 1939(1991)