

# 电解等离子体法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷层及其特性研究

顾伟超<sup>1,2)</sup> 沈德久<sup>2)</sup> 王玉林<sup>2)</sup> 陈光良<sup>1)</sup> 冯文然<sup>1)</sup>  
张谷令<sup>1)</sup> 刘赤子<sup>1)</sup> 杨思泽<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>中国科学院物理研究所,北京 100080)

<sup>2)</sup>燕山大学亚稳材料制备技术与科学重点实验室,秦皇岛 066004)

(2004 年 11 月 5 日收到,2004 年 11 月 22 日收到修改稿)

利用电弧喷铝并重熔后进行电解等离子体处理(EPP)的方法在 Q235 钢基体上制备出呈冶金结合的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷层.利用 XRD,SEM 和 EDS 等手段对陶瓷层的成分和显微组织进行了分析,测定了陶瓷层的耐蚀性能和耐磨性能.实验结果表明,陶瓷层主要由  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  以及一些非晶相组成,组织致密,耐蚀性能和耐磨性能良好.

关键词:电解等离子体处理,陶瓷层,复合技术,生长机理

PACC:5275R,8160B,4630

## 1. 引言

金属材料在使用过程中难免发生腐蚀、磨损等各种形式的失效破坏,人们通常采用合金化和表面处理来提高金属材料的性能<sup>[1]</sup>.电解等离子体处理便是近十几年以来在阳极氧化的基础上发展起来的表面处理新技术<sup>[2-4]</sup>.电解等离子体处理(electrolytic plasma processing,EPP)又称为微等离子体氧化(micro plasma oxidation)或者阳极火花沉积(anodic spark deposition),是在高电压、大电流下将 Ti,Al,Mg,Nb,Zr,Ta 等阀金属及其合金置于处理液中,样品表面在脉冲电场作用下产生微弧放电,最终生成与基体呈冶金结合的陶瓷层<sup>[2]</sup>.

然而,工程上应用量很大的钢材料还不能直接应用电解等离子体处理技术.而使用中出自于耐蚀、耐磨、减摩的需要,这些零件也渴望穿上一层陶瓷“外衣”,来提高使用寿命.近些年来,钢表面等离子喷涂陶瓷、激光熔覆陶瓷和气相沉积陶瓷技术已经在某些领域应用,但是使用这些技术获得的陶瓷涂层有的不易进行后加工,有的对基体的热影响很大,有的因造价过高而难以推广<sup>[5]</sup>.

本文采用复合表面技术在钢表面制备陶瓷层,

即对钢表面实施电弧喷铝并重熔后,再应用电解等离子体技术进行陶瓷化处理,我们称之为钢表面的复合陶瓷化.关于采用这种方法在钢表面形成陶瓷层的研究目前尚未见其他报道.本文利用此项复合技术,成功的在 Q235 钢表面制备出呈冶金结合陶瓷层.陶瓷层的厚度可达 80 $\mu\text{m}$  以上,且耐蚀性能和耐磨性能良好.

## 2. 实验方法

实验以 Q235 钢为基材,加工成尺寸为  $\phi 14\text{mm} \times 100\text{mm}$  的棒状试样.采用电弧喷涂的方式在钢基体上预制铝喷涂层,喷涂丝材为工业纯铝.后为提高喷涂铝层和钢基体之间的结合强度,采用高频感应加热设备对电弧喷涂铝层进行重熔处理.电解等离子体处理是在自行研制的 WH-1A 型陶瓷化合成系统上进行的,其装置包括高压电源控制系统、电解槽、搅拌循环系统和冷却系统.处理液使用硅酸钠和磷酸钠等盐类组成的混合体系,处理过程中溶液温度控制在 45 $^\circ\text{C}$  以内.

利用 SEM(JSM5800),XRD(D/MAX-rB,CuK $\alpha$ )以及扫描电子显微镜配置的能谱仪分析膜层的成分和显微组织.采用 PS-1 型恒电位/恒电流仪测定膜层

<sup>†</sup>E-mail: gu\_xh@aphy.iphy.ac.cn

的阳极腐蚀极化曲线,所用浸泡液为 3.5% NaCl 溶液.用自制的摩擦磨损试验机检测膜层的耐磨性能,并用磨损失重表征,对磨件为 45 钢(840℃淬火+150℃回火, HV541),法向载荷为 49 N,磨损方式为室温湿滑动磨损.

### 3. 实验结果与讨论

将试样放入处理液中,并逐步提高施加在阴阳极之间的电压,试样表面上会逐渐出现气泡,并有很薄的类似阳极氧化膜的物质产生<sup>[2]</sup>,虽然所施加的电压不是特别高,但是由于气体膜和阳极氧化膜的存在,试样和溶液界面附近的场强高达  $10^6 \text{ V/m}^{[6]}$ ,足以击穿气体膜和阳极氧化膜(相当于介质阻挡层)的薄弱处,发生放电现象.这时试样表面开始出现大量密集细小均匀的针尖状白色火花,这些放电产生的火花寿命虽然很短( $< 10^{-3} \text{ s}$ ),但是单个火花的电流密度大于  $2.8 \times 10^4 \text{ A/cm}^{[6]}$ .同时由于很强的电场作用,放电析氧所形成的  $\text{O}^{2-}$  等负离子向基体方向迁移,而更多的  $\text{Al}^{3+}$  也脱离金属点阵的束缚向外迁移,放电通道中的 Al 原子和 O 原子也由于电子倍增碰撞而电离产生  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{O}^{2-}$ <sup>[7]</sup>.在这样的情况下,我们认为放电通道中的反应类似于脉冲高能量密度等离子体的作用,高速淬火、溅射制膜和离子注入同时发生<sup>[8]</sup>.在放电通道中高能量密度等离子体的作用下,  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{O}^{2-}$  结合生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  并迅速发生烧结,同时放电通道周围原先生成的阳极氧化膜也发生相变,并与新生成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  发生重熔,重熔后的产物在通道内部压强的作用下向四周沉积并向外部喷射.随后电压的持续升高使新生膜层的薄弱处相继再次发生击穿放电,重复上述过程,放电的反复进行使陶瓷层逐渐增厚.

图 1 是在不同电流密度条件下陶瓷层厚度与处理时间的关系曲线.从图中可以看出,在不同的电流密度下,随着处理时间的延长,陶瓷层厚度的变化趋势是一样的,即陶瓷层厚度先随着处理时间的增长达到一最大值,然后减小.这是因为随着反应的持续进行,陶瓷层达到足够的厚度之后,其击穿变得越来越困难,放电点的减少使局部区域能量过于集中,引起陶瓷层外层局部烧蚀脱落,这是在实验中应尽量避免的.

图 2 所示为膜层的截面形貌.可以看出,陶瓷层较为致密,具有明显的内外两层结构,膜层与基体之

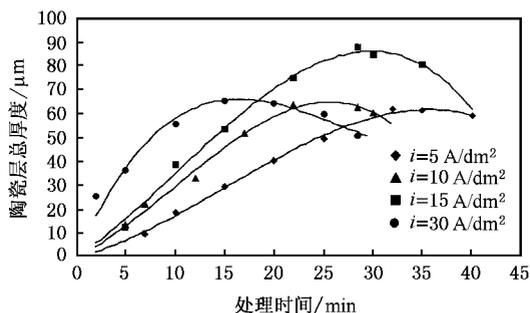


图 1 陶瓷层总厚度与处理时间的关系

间没有清晰的分界线,结合很好,界面上不存在大的孔洞.图 2 中 A 为内部紧贴基体的致密层,组织致密,与基体之间结合紧密,没有贯穿性的孔洞存在.另外还可以看出,陶瓷层外侧组织(C 点处)不如内侧致密,这是由于处理后期陶瓷层与溶液接触部分强烈放电的破坏作用所致.

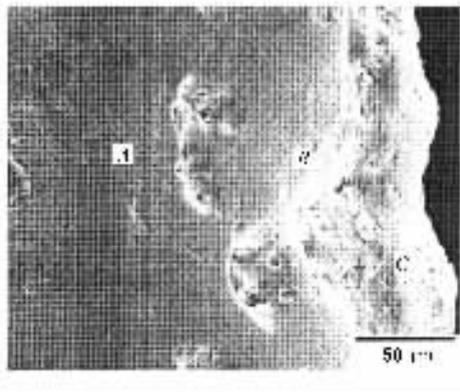
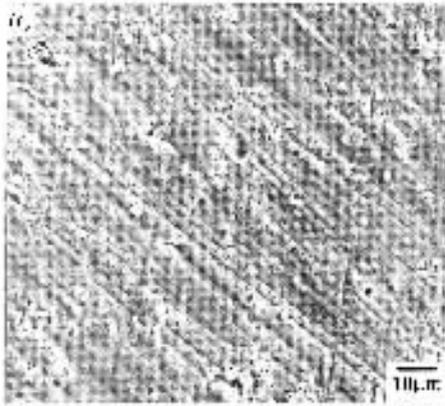


图 2 膜层的截面形貌

电解等离子体处理过程中试样表面的状态发生了很大变化.试样表面还没有产生火花前陶瓷层表面形貌如图 3(a)所示,基体表面被砂纸打磨过的划痕还比较清晰.在高倍条件下观察,可以看到试样表面出现了一些平均直径不到  $1 \mu\text{m}$  的小孔洞,在孔洞周围有突起的“山坡”状物质出现,可见,没有产生火花之前,试样表面已经出现反应产物.图 3(b)是处理时间为 35 min 时陶瓷层表面形貌,图中箭头所示的黑色圆点即为放电通道,图中可以清晰地看到圆形放电通道“火山口”周围有熔融物冷却堆积所形成的“山坡”形貌.

对陶瓷层进行的 EDS 分析结果发现,陶瓷层主要含 Al、Si、O、P 四种元素.值得注意的是在外层发现了大量 Si 元素和 P 元素的存在,这表明溶液离子可以通过反应渗入膜层当中,预示着可以通过改变

处理溶液的成分、浓度等参数来调整陶瓷层的相组成,生长出掺有所需元素的氧化膜,使膜具有一定的



适应性<sup>[4]</sup>.

我们对不同生长阶段的陶瓷层进行了XRD分

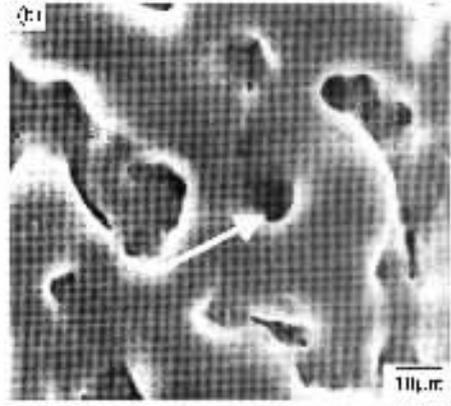


图3 陶瓷层表面形貌

析结果发现,产生火花之前,膜层主要由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含水化合物组成,这层膜很薄,因此显现出很强的基体铝的衍射峰,随着处理时间的延长,陶瓷层的主要成分由各种晶形的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  组成,包括  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和非晶态  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,如图4所示.不同深度方向上的XRD分析表明,陶瓷层致密层与疏松层的相组成相对来说差异不是特别显著,主要存在两个方面的不同:致密层中的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  相比疏松层的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  相有所增多,致密层中的非晶态  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相比疏松层的非晶态  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相减少.

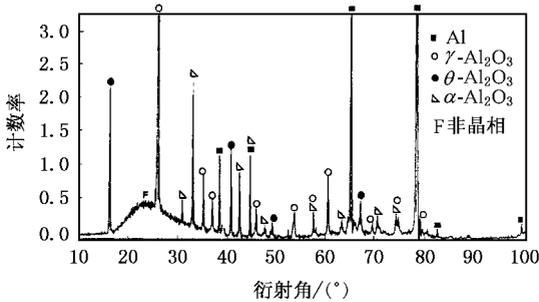


图4 陶瓷层x射线衍射谱

我们认为这种分布特点与膜层的形成过程有直接关系.如前所述,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  重熔后的产物在通道内部压强的作用下向四周沉积并向外部喷射,这造成一部分熔融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  被向外喷射,直接与处理液接触,而另外一部分熔融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  直接在放电通道内部固化.由于液滴状熔融的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在比较大的过冷度下  $\gamma$  相成核率大于  $\alpha$  相成核率<sup>[4]</sup>,因此被喷射出去直接与处理液接触的熔融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  冷却速率较大,有利于  $\gamma$ -

$\text{Al}_2\text{O}_3$  的生成,而由外向内熔融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与温度较低的处理液接触概率越来越小,更有利于  $\alpha$  相的生成.又因为在快速冷却条件下熔融物的形核率很低,并倾向形成非晶相<sup>[4]</sup>,因此使得陶瓷层表面层中的非晶相含量高于膜层内部的非晶相含量.

将陶瓷层的耐磨性与45钢(经840℃淬火+150℃低温回火)进行比较,在相同磨损条件下二者的失重如图5所示.

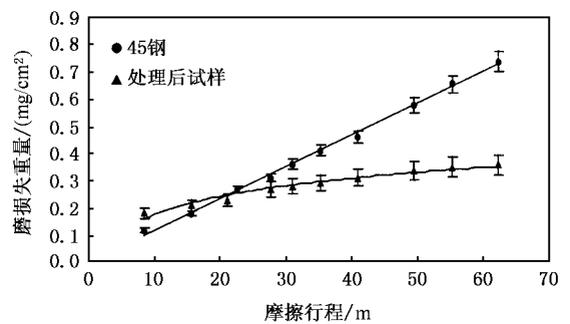


图5 磨损失重曲线

由图5可以看出,在较短的摩擦行程( $< 20\text{ m}$ )和较长的摩擦行程( $> 20\text{ m}$ )情况下陶瓷层的耐磨性和45钢呈现出不同的优劣性:当摩擦行程相对较小时,陶瓷层的磨损失重比45钢稍大,而随着行程的增加,陶瓷层良好的耐磨性能逐渐体现出来,尤其是当摩擦行程达到50—60 m时,陶瓷层的磨损失重仅为45钢的1/2.

我们认为,陶瓷层内外不同的结构和相组成是造成陶瓷层和45钢耐磨性的优劣在大小摩擦行程条件下有所变化的原因.根据前面所做的陶瓷层相

分析以及形貌观察,陶瓷层外层是较为疏松的组织,因此容易被磨损掉,而随着疏松外层的消失,陶瓷层内部的致密层显露出来,内部组织的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  比外部要多,其良好的耐磨性逐渐体现出来.

对试样进行的浸泡实验结果表明,在各种浓度的 NaCl 溶液中,陶瓷化处理后的试样的耐蚀性能明显优于没有经过处理的试样.而且随着 NaCl 溶液的浓度增加,腐蚀增重先增后减,在 NaCl 溶液的浓度大约为 10% 时两种试样腐蚀增重均达到最大.

分析认为,试样在 NaCl 溶液中腐蚀的阴极反应为吸氧反应,孔内氧浓度下降,而蚀孔外富氧,形成氧浓差电池,促使蚀孔内金属不断溶解,蚀孔外表面发生氧的还原.这样使腐蚀以自催化的过程发展下去,从而促进腐蚀破坏的迅速发展.电解等离子体处理层的耐 NaCl 溶液的腐蚀性之所以好于未处理试样,是因为它的表面绝大部分为陶瓷层所覆盖.

另外,由于 NaCl 溶液中腐蚀的阴极反应为吸氧腐蚀,而氧的溶解度又随溶液浓度的增加而减小,因此当 NaCl 浓度较低时 ( $< 10\%$ ),不影响溶液中的溶氧量,阴极反应不受限制,此时  $\text{Cl}^-$  的破坏作用控制腐蚀的速度,因而腐蚀速度随溶液中  $\text{Cl}^-$  的增加而增大.但当溶液浓度较高时 ( $> 10\%$ ),溶液中的溶氧量下降,使阴极反应受到限制,尽管这时溶液中有足够多的  $\text{Cl}^-$ ,但它已不是起控制作用的因素了,此时氧的溶解量决定了整个腐蚀反应的速度.这就是腐蚀增重曲线出现最大值点的原因.

图 6 为试样在电解等离子体处理前后的腐蚀极化曲线.可以看出,电解等离子体处理后的试样的自然腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  约  $-200\text{ mV}$ ,而未处理试样的自然腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  约为  $-370\text{ mV}$ .由于  $E_{\text{corr}}$  越低越易腐蚀<sup>[9]</sup>,而未处理试样相对处理试样来说  $E_{\text{corr}}$  较负,故耐蚀性能不如电解等离子体处理试样,这与前面的浸泡实验结果是一致的.

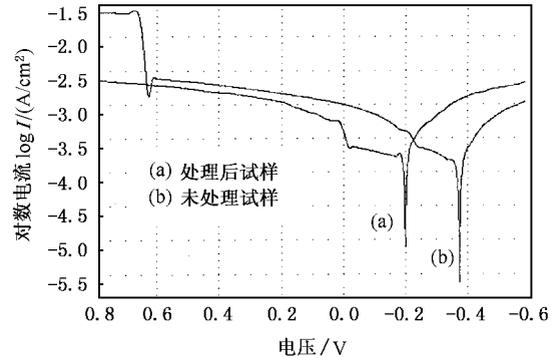


图 6 腐蚀极化曲线

## 4. 结 论

本文采用电弧喷铝感应重熔后进行电解等离子体处理的方法在钢表面制备出了厚度为  $80\mu\text{m}$  以上的呈冶金结合的陶瓷层.陶瓷层组织致密,主要由  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  以及一些非晶相组成,显著的提高了基体的耐蚀性能和耐磨性能.

- [1] Liu B J 1989 *Corrosion and Control of Materials* (Beijing: Beihang University Press) p1 (in Chinese) [刘宝俊 1989 材料的腐蚀及其控制(北京:北京航空航天大学出版社)第1页]
- [2] Yerokhin A L et al 1999 *Surf. Coat. Tech.* **2-3** 73
- [3] Butyagin P I et al 2003 *Materials Letters* **57** 1478
- [4] Xue W B et al 1998 *J. Am. Ceram. Soc.* **81** 1365
- [5] Li G Y 1998 *Handbook of Surface Engineering* (Beijing: Mechanical Industry Press) p87 (in Chinese) [李国英 1998 表面工程手册

(北京:机械工业出版社)第87页]

- [6] Van T B et al 1977 *Am. Ceram. Soc. Bull.* **56** 563
- [7] Liu Y F et al 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 503 (in Chinese) [刘元富等 2004 物理学报 **53** 503]
- [8] Zhang G L et al 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2213 (in Chinese) [张谷令等 2003 物理学报 **52** 2213]
- [9] Kuze P et al 1986 *Cryst. Res. Technol.* **21** 1603

# Preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramic coating by electrolytic plasma processing and its properties

Gu Wei-Chao<sup>1,2)</sup> Shen De-Jiu<sup>2)</sup> Wang Yu-Lin<sup>2)</sup> Chen Guang-Liang<sup>1)</sup>  
Feng Wen-Ran<sup>1)</sup> Zhang Gu-Ling<sup>1)</sup> Liu Chi-Zi<sup>1)</sup> Yang Si-Ze<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

<sup>2)</sup> *Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China*

( Received 5 November 2004 ; revised manuscript received 22 November 2004 )

## Abstract

Metallurgically bonded  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic coating was prepared on steel surface with the combined method of arc spraying and electrolytic plasma processing. The composition and microstructure of the ceramic coating were analyzed by x-ray diffraction, scanning electron microscopy and EDS. The corrosion resistance and wear resistance of the ceramic coating were measured. The results show that the ceramic coating is compact and mainly composed of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  and a little of amorphous phase. The duplex coating shows favorable corrosion resistance and wear resistance properties.

**Keywords** : electrolytic plasma processing, ceramic coating, hybrid technology, growth mechanism

**PACC** : 5275R, 8160B, 4630

<sup>†</sup>E-mail : gu\_xh@aphy.iphy.ac.cn