阴极微弧电沉积钇稳定氧化锆涂层

杨晓战^① 何业东^① 王德仁^① 高唯^②

(^①北京科技大学, 北京市腐蚀、磨蚀与表面技术重点实验室, 北京 100083; ^②School of Engineering, The University of Auckland, New Zealand. E-mail: yangxiaozhan@21cn.com)

摘要 提出了一种新颖的阴极微弧电沉积技术(CMED). 利用该技术在 FeCrAl 合金上制备出厚的钇稳定氧化锆(YSZ)涂层. 研究结果表明, 在试样上预先沉积 YSZ 薄膜, 施加高压电脉冲时可以导致微弧放电; 在微弧的作用下可以获得厚度达 300 μm 具有晶态结构的 YSZ 涂层; 高压电脉冲的电压值和频率决定了沉积涂层的厚度; 电解液中添加硝酸钇时, 发生 ZrO_2 和 Y_2O_3 的共沉积, 可使涂层中的 t-ZrO₂, t'-ZrO₂ 和 c-ZrO₂ 稳定到室温; 提高电解液中 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 的含量可以降低涂层中 m-ZrO₂ 的相对含量. 研究了阴极微弧电沉积 YSZ 涂层的微观结构, 分析了阴极微弧电沉积的基本过程及机理.

关键词 阴极微弧电沉积 氧化物涂层 钇稳定氧化锆

氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)具有良好的机械强度和抗热震性能, 以及较低的热导率和与镍基高温合金相近的热膨胀系数, 因此常被用来作为高温部件的陶瓷涂层^[1]. 由于 YSZ 具有高的氧离子传导率及在氧化和还原气氛下的高稳定性, YSZ 涂层在燃料电池中的应用也日益受到人们的重视. 另外 YSZ 还可用于制备氧探头及微电子元器件^[2]. 常用的制备 YSZ 涂层的方法有等离子喷涂、电子束物理气相沉积(EB-PVD)和溅射^[3]以及阴极电化学沉积^[2]、化学气相沉积^[4]、溶胶凝胶法^[5]等. 其中前 3 种方法主要用于制备厚的 YSZ 涂层, 后 3 种方法主要用于沉积 YSZ 薄膜.

在金属基体上采用阴极电化学沉积法制备氧化物涂层是一项较新的技术^[2,6-17]. 这种技术具有如下优点: 低温过程, 涂层厚度可以控制, 涂层厚度分布均匀, 设备简单, 操作方便. 利用该技术可以获得单一的氧化锆涂层^[13,15-17]. 对于更复杂的二元或三元涂层体系, 由于可以方便地在溶液中按比例溶解各种金属盐而制备涂层的前驱体, 因而可以获得成分分布均匀的多元氧化物涂层, 如 YSZ 涂层^[2]. 然而, 通过该法在基体上获得的是非晶态的氢氧化物, 需要加热处理使氢氧化物脱水、烧结成晶态的氧化物涂层. 由于涂层较厚时在干燥和烧结过程中会出现收缩、开裂现象, 所以采用该方法制备的涂层的厚度一般不超过 10 μm . 而且由于涂层与基体的附着力不强, 当涂层厚度增加时易造成涂层的剥落.

作者提出了一种新型的制备氧化物陶瓷涂层的方法——阴极微弧电沉积法(CMED). 在阴极电沉积的同时施加高能脉冲电压, 使得预先沉积在阴极表面具有较高电阻的氧化物薄膜发生绝缘击穿而产生微弧放电, 利用微弧的能量把阴极电化学沉积的氢氧化物转换成晶态的氧化物. 因为形成的氧化物仍然具有高的电阻值, 因此微弧放电会不断地进行并最终在阴极表面获得均匀的氧化物陶瓷涂层. 由于涂层的沉积和烧结几乎同时在溶液内完成, 因此它克服了通常阴极电化学沉积法需要后处理——对涂层进行烧结的缺点, 可以获得各种厚度的氧化物陶瓷涂层^{[18]1)}, 我们曾利用该法在水溶液中获得 YSZ 陶瓷涂层^{[18]1)}. 本文报道了在无水乙醇溶液中阴极微弧电沉积 YSZ 陶瓷涂层的过程, 涂层的微观结构及其形成机理.

1 实验方法

以 $\varnothing 4 \text{ mm}$ 的 FeCrAl 合金 (Fe25Cr5Al)棒作为试样. 将试样表面打磨到 600 号 SiC 水砂纸, 在去离子水中清洗后, 在无水乙醇中用超声波清洗, 然后在空气中吹干. 为了给阴极微弧的发生创造条件, 电沉积前在试样表面预沉积一层 YSZ 膜, 其过程如下: (1) 将试样加热到 1000 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 1 min; (2) 迅速将试样放入 0.3 mol/L $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 + 4\% \text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 的水溶液中; (3) 将试样从溶液中取出, 将其表面附着的液滴用电风吹去, 在空气中干燥; (4) 重复以上步骤若干次.

1 实验方法

图 1 是阴极微弧电沉积装置的示意图. 以试样为阴极, 铂金片为阳极. 为了避免在溶液-空气界面处

图 1 是阴极微弧电沉积装置的示意图. 以试样为阴极, 铂金片为阳极. 为了避免在溶液-空气界面处

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2002-47-7-525>

1) Yang X, He Y, Wang G W. Cathodic micro-arc electrodeposition of thick ceramic coatings. *Electrochemical and Solid State Letters* (待发表)

产生微弧放电, 将试样的上部用聚四氟乙烯带包裹. 电解液为 0.1 mol/L $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 + 4\% \text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 的无水乙醇溶液. 由于沉积过程中产生大量的热, 电解池用水浴冷却. 采用脉冲恒压电源, 电压波形为方波, 电压输出范围为 0 ~ 300 V, 频率范围为 0 ~ 500 Hz. 用计算机控制输出脉冲电压的峰值电压、频率和占空比. 试验中基值电压均为 0 V.

图 1 阴极微弧电沉积装置示意图

沉积涂层后将试样取出并在空气中干燥, 剥去聚四氟乙烯带. 在 1000℃ 氩气气氛中处理试样 2 h.

采用扫描电子显微镜(LEO 435VP)观察涂层的表面形貌, 并用电子显微镜附带的能谱仪(LINK ISIS)分析其表面成分. 将涂层从试样表面刮下并碾成粉末, 用 X 射线衍射仪(Model D/max-2500)对涂层的相组成进行分析, 试验条件为 Cu K α , 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描速度 4°/min.

2 试验结果

2.1 预处理沉积和阴极微弧电沉积

图 2 是预沉积 YSZ 膜时的热浸次数与阴极微弧

图 2 预处理中热浸次数对涂层沉积量的影响
峰值电压 200 V, 频率 100 Hz, 40% 占空比, 沉积时间 4 h

电沉积涂层沉积量的关系曲线. 涂层的沉积量随热浸次数的增加而增长. 实验表明, 热浸次数达到 10 次以上时, 试样表面形成的绝缘膜的厚度才能满足发生阴极微弧的条件. 加热处理后, 涂层的质量有轻微下降.

图 3~5 是在不同的电压、频率和占空比条件下阴极微弧电沉积涂层的增重曲线. 可以看到, 涂层的沉积量随时间延长而增加, 但沉积速度不断下降; 提高电压和频率均能获得更厚的涂层; 占空比对沉积的影响不大; 当电压和频率很低时, 几乎没有发生沉积.

图 3 不同电压下涂层增重时间曲线
频率 400 Hz, 50% 占空比

图 4 不同频率下涂层增重时间曲线
峰值电压 150 V, 50% 占空比

2.2 相组成

电沉积后在试样表面生成一层黑色、硬度很高的涂层. 加热处理后涂层颜色变白. 图 6 是涂层的 X 射线衍射分析结果. 分析可知, 涂层主要由 t-ZrO₂, t'-ZrO₂, c-ZrO₂ 和 m-ZrO₂ 组成, m-ZrO₂ 相的含量由下式计算^[19]:

$$\frac{M_m}{M_{ct}} = 0.82 \frac{I_m(11\bar{1}) + I_m(111)}{I_{ct}^-(111)}, \tag{1}$$

$$M_m + M_{ct}^- = 1, \tag{2}$$

其中, M_m 为 m-ZrO₂ 的含量, M_{ct} 为 c-ZrO₂, t-ZrO₂ 和 t'-ZrO₂ 三相含量之和, $I_m(11\bar{1})$, $I_m(111)$ 为 m 相 (11 $\bar{1}$) 与 (111) 衍射峰的相对强度, $I_{ct}(111)$ 为 t, t', c 相共有的 (111) 衍射峰的相对强度. 由上式计算得出 m-ZrO₂ 的相对含量为 43.5% (体积分数). 利用 EDS 在涂层中检测到少量的 Al 和 Cr 元素.

图 5 不同占空比下涂层增重时间曲线
峰值电压 200 V, 频率 500 Hz

图 6 阴极微弧电沉积 YSZ 陶瓷涂层 XRD 分析结果
0.1 mol/L Zr(NO₃)₄ + 4% Y(NO₃)₃ 乙醇溶液中

2.3 涂层形貌

图 7 是样品表面预处理沉积 YSZ 膜的表面形貌. 可以观察到, 试样上形成的 YSZ 薄膜含有大量的裂纹. 图 8 是阴极微弧电沉积初期试样表面的形貌. 可以看到, 部分区域仍然保持预沉积膜的形貌, 部分区域预沉积的膜已被阴极微弧电沉积涂层所覆盖. 图 9 是利用阴极微弧电沉积制备的厚 YSZ 涂层的表面形貌图. 涂层表面较粗糙, 可以观察到涂层中有很多微孔. 图 10 是 YSZ 涂层的截面图, 涂层内有较多的孔

洞. 所获得的涂层约有 300 μm 厚, 与基体的结合良好.

图 7 FeCrAl 合金表面经预处理沉积 YSZ 膜的表面形貌

图 8 阴极微弧电沉积初期试样表面形貌

图 9 利用阴极微弧电沉积法在 FeCrAl 合金表面沉积的 YSZ 涂层表面形貌

图 10 利用阴极微弧电沉积法在 FeCrAl 合金表面沉积的 YSZ 涂层截面形貌

3 讨论

阴极微弧电沉积陶瓷涂层涉及到很多复杂的化学反应及物理过程,例如阴极电化学反应导致的 OH^- 离子的生成,溶液中金属阳离子的水解,金属盐的热分解,微弧放电过程等.因此很难用传统的阴极电沉积法的原理来解释它的机理.下面是我们根据试验现象对阴极微弧电沉积法机理进行的初步分析.

通过预处理,在试样表面生成了一层绝缘的 YSZ 薄膜(如图 7 所示).当施加的电场强度超过这层膜某些薄弱处的绝缘强度时,在该处会发生绝缘击穿并产生微弧放电现象.此时,试样表面出现大量的明亮的电火花且伴随有爆破声.由于数百伏的电压降集中在厚度为几十微米的膜上,因此绝缘击穿处的电场强度很大,在微小的放电区域(微弧区)产生很高的电流密度,形成数千度的高温.溶液被迅速汽化,蒸汽以及反应所产生的气体被电离形成等离子体.等离子体提供了放电通道,使得在阴极表面发生了一系列电化学反应,导致氢氧化物的沉积和氢气的析出^[14].在微弧作用下氢氧化物被烧结成氧化物,有些氧化物可能是通过硝酸盐的热分解直接生成的.在微弧放电期间,微弧区的基体金属和沉积物都被加热到熔融态,当放电停止,微弧区被溶液急速冷却,它们迅速凝固并紧密地结合在一起.形成的氧化物陶瓷涂层使这些薄弱处涂层的厚度和电阻值提高,微弧放电转移到其他薄弱点.其结果是微弧放电在样品表面自动转移,导致氧化物陶瓷层均匀化和不断增厚,最后在试样表面形成氧化物陶瓷涂层.

由于阴极微弧电沉积过程中产生了高温,因此

所获得的涂层与用传统阴极电沉积法制备的涂层有很多不同的地方.采用后者获得的是一层凝胶状、非晶态物质,需通过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.而利用阴极微弧电沉积技术可直接得到与基体结合良好的晶态氧化物陶瓷涂层(图 10).

微弧放电的产生取决于阴极表面具有高电阻值的绝缘层——阻挡层(barrier film)的形成,在以前的试验中我们曾尝试利用阴极电沉积所产生的绝缘薄膜作为阻挡层,结果发现在高电场下,未出现微弧放电现象,反而造成已沉积的薄膜被阴极析出的气体冲掉.分析其原因,我们认为是因为该层薄膜是一层凝胶状的氢氧化物,它的电阻较低而且与基体的结合力有限.利用硝酸盐水溶液热解法可以在金属基体上获得氧化物陶瓷薄膜^[20],本研究采用这种方法制备的薄膜作为阻挡层.图 2 表明,当热浸次数超过 10 次时,在试样表面形成的薄膜可以导致微弧放电的发生,为得到阴极微弧电沉积陶瓷涂层创造了必要的条件.

图 9 和 10 中所示涂层中的孔洞是由于阴极表面析氢以及乙醇在高温下分解造成的.由于乙醇比水更容易汽化,因此与在水溶液中获得涂层相比较,无水乙醇溶液中获得涂层中含有数量较多尺寸较大的孔洞.同时刚沉积的涂层含有一定的杂质,主要是由乙醇分解而产生的碳化物,通过加热处理,这些碳化物被去除,涂层的颜色也由黑色转变为白色.

微弧放电过程不仅导致氧化物的沉积也导致基体合金的选择性氧化,使得涂层中含有少量的 Al 和 Cr.

涂层的厚度取决于脉冲电压的参数,其中电压和频率的影响较大,而占空比的影响较小.由于沉积的涂层是绝缘的陶瓷,涂层的增厚导致电阻的增加,因此提高电压可以获得厚的涂层.试验中发现,提高频率能加剧微弧放电,有关机理还需进一步研究.

由于纯的氧化锆具有 3 种相结构,发生在 1000℃ 左右的四方相向单斜相的相转变会导致裂纹的生成和材料的损坏,因此常采用 Y_2O_3 来稳定 ZrO_2 . 试验中,在电解液中加入了少量的硝酸钇,以期通过发生 ZrO_2 和 Y_2O_3 的共沉积获得 YSZ 涂层. XRD 分析结果表明, t , t' 和 c 相的 ZrO_2 被稳定到室温,表明确实发生了共沉积.图 11(a)和(b)分别是在 0.1 mol/L $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 电解液和 0.1 mol/L $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 + 8\% \text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 电解液中获得的涂层的 XRD 图.当电解液中不含 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 时,获得的涂层主要是 $m\text{-ZrO}_2$,基本探测不

到 t, t' 和 c 相. 而电解液中含有 8% 的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 时, 获得的涂层中的 m- ZrO_2 的相对含量降到 10.3% (体积分数). 因为不同氧化物的沉积速度可能不同, 因而涂层中 Zr 和 Y 的比与电解液中 Zr 和 Y 的比会有偏差. 由于表面能谱分析时, 元素 Y 和 Zr 的峰相互重叠, 因此不能得到涂层中 Zr 和 Y 的准确相对含量, 需要通过其他技术获得.

图 11 阴极微弧电沉积 YSZ 陶瓷涂层 XRD 分析结果
(a) 0.1 mol/L $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 乙醇溶液中, (b) 0.1 mol/L $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ + 8% $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 乙醇溶液中

4 结论

- (1) 提出了一种新型的在金属基体上制备氧化物陶瓷涂层的技术——阴极微弧电沉积法.
- (2) 利用该技术可以在无水乙醇溶液中在 FeCrAl 合金表面沉积一层晶态的多孔钇稳定氧化锆陶瓷涂层, 涂层较厚, 且分布均匀.
- (3) 电解液中添加硝酸钇, 发生 ZrO_2 和 Y_2O_3 的共沉积, 可使涂层中的 t, t' 和 c 相稳定到室温, 提高溶液中 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 的含量可以降低涂层中 m- ZrO_2 的相对含量.

并得到北京市腐蚀、磨蚀与表面技术重点实验室的资助.

参 考 文 献

- 1 Taylor R, Brandon J R. Microstructure, composition and property relationships of plasma sprayed thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 1992, 50: 141~149
- 2 Zhitomirsky I, Petric A. Electrolytic deposition of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ films. *Materials Letters*, 2001, 50: 189~193
- 3 Miller R A. Current status of thermal barrier coatings—an overview. *Surface and Coatings Technology*, 1987, 30: 1~11
- 4 Minh N Q, Takahashi T. *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*. Amsterdam: Elsevier, 1995
- 5 Betz V, Holzapfel B, Schultz L. *In situ* reflection high energy electron bombardment analysis of biaxially oriented yttria-stabilized zirconia thin film growth on amorphous substrates. *Thin Solid Films*, 1997, 301: 28~34
- 6 Switzer J A. Electrochemical synthesis of ceramic films and powders. *American Ceramic Society Bulletin*, 1987, 66(10): 1521~1524
- 7 Zhou Y, Phillips R J, Switzer J A. Growth of cerium(IV) oxide films by the electrochemical generation of base method. *Journal of American Ceramic Society*, 1995, 78(4): 981~985
- 8 Mitchell P J, Wilcox G D. An electrochemical route to pre-shaped ceramic bodies. *Nature*, 1992, 357: 395~397
- 9 Aries L. Preparation of electrolytic ceramic films on stainless steel conversion coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1994, 24: 554~558
- 10 He Y, Stott F H. The selective oxidation of Ni-15%Cr and Ni-10%Cr alloys promoted by surface-applied thin oxide films. *Corrosion Science*, 1994, 36(11): 1869~1884
- 11 Lu X, Zhu R, He Y. Reactive-element effect of electrodeposited Y_2O_3 oxide films on the oxidation of Fe-25Cr and Fe-25Cr-10Al alloys. *Oxidation of Metals*, 1995, 43(3-4): 217~236
- 12 He Y, Stott F H. The effect of thin surface applied oxide coating films on the selective oxidation of alloys. *Corrosion Science*, 1996, 38(11): 1853~1868
- 13 Lu X, Zhu R, He Y. Electrodeposited thin oxide films. *Surface and Coatings Technology*, 1996, 79: 19~24
- 14 Chaim R, Ahitomirsky I, Gal-or L. Electrochemical $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ composite coatings on non-oxide ceramic substrates. *Journal of Materials Science*, 1997, 32: 389~400
- 15 Yen S K, Huang T Y. Characterization of the electrolytic ZrO_2 coating on Ti-6Al-4V. *Materials Chemistry and Physics*, 1998, 56: 214~221
- 16 Stefanov P, Strychev D, Valov I, et al. Electrochemical deposition of thin zirconia films on stainless steel 316L. *Materials Chemistry and Physics*, 2000, 65: 222~225
- 17 Gal-or L, Silberman I, Chaim R. Electrolytic ZrO_2 coatings. *Journal of Electrochemical Society*, 1991, 138(7): 1939~1946
- 18 何业东, 杨晓战, 王德仁. 一种制备氧化物陶瓷涂层的阴极微弧电沉积方法. 中国专利, 01118541.4. 2001-06
- 19 Steffens H D, Fischer V. Characterization and thermal shock testing of yttria-stabilized zirconia coatings. *Surface and Coatings Technology*, 1987, 32: 327~338
- 20 Landkof M, Levy A V, Boone D H, et al. The effect of surface additives on the oxidation of chromia-forming alloys. *Corrosion*, 1985, 41(6): 344~356

致谢 本工作为国家自然科学基金项目(批准号: 59971009), [doi/10.1360/csb2002-47-7-5](https://doi.org/10.1360/csb2002-47-7-5)(2001-11-12 收稿, 2002-03-05 收修改稿)