

贫铀表面阴极微弧电沉积氧化铝涂层的研究

王佳佳¹, 帅茂兵¹, 何伟波², 莫川¹, 蒋春丽¹

(1. 表面物理与化学重点实验室, 四川 绵阳 621907)

(2. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘要: 以 1.0 mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液为电解液, 用阴极微弧电沉积的方法在贫铀表面制备出厚度约为 65 μm 的氧化铝陶瓷涂层。通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察了涂层的表面和截面形貌, 通过 X 射线衍射仪 (XRD) 及 X 射线能量色散谱 (EDS) 分析了涂层的成分以及相组成, 通过电化学综合测试系统分析了涂层的电化学腐蚀性能。结果表明: 涂层表面粗糙多孔, 与基体呈犬牙咬合状结合; 涂层主要由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成; 涂层中含有少量的 U 元素, 表明膜/基界面附近的贫铀基体在微弧放电的作用下也参与了成膜; 沉积氧化铝涂层后, 样品的腐蚀电流密度降低了 2 个数量级, 耐腐蚀性能得到大幅度提高。

关键词: 阴极微弧电沉积; 贫铀; 氧化铝; 陶瓷涂层

中图分类号: TG178; TG146.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)06-1727-04

铀因其独特的金属特性和核性能在军事、核能等领域扮演着重要角色。但铀的化学性质极其活泼, 非常容易与周围大气环境中的氧气、水气等发生化学反应而遭受腐蚀^[1], 而且腐蚀速度较快, 产生的粉末状腐蚀产物在空气中形成放射性气溶胶会污染环境^[2], 并且对操作者构成放射性危害。因此铀的腐蚀防护是人们在长期使用及贮存铀的过程中一直关注的问题。

20 世纪 80 年代以前, 普遍使用的铀表面腐蚀防护手段是表面合金化、有机膜层、保护性氧化膜、电镀以及化学镀等方法^[3]; 80 年代后, 随着科学的进步, 薄膜技术有了质的飞跃, 等离子体、激光束、电子束以及超高真空等科学技术成果被逐渐引入到表面科学与工程中。离子注入、真空离子镀、离子束辅助沉积以及磁控溅射等技术以其优越的特性成为铀表面防护的重要手段^[4,5]。虽然到目前为止, 应用于铀表面的防护层制备技术很多, 但都存在一定的缺陷。例如早期的表面合金化、保护性氧化膜等只能起到短期的保护作用而不能长期阻止铀的腐蚀; 电镀、化学镀虽然开展得较早, 但这类方法应用于具有放射性的铀上, 存在电镀废液难处理等问题^[6]; 离子注入由于改性层较浅, 也存在长期耐腐蚀性能不好的问题; 使用磁控溅射等物理镀膜方法可以获得致密性较好的膜层, 但是膜层与基体之间结合力不强, 膜层容易脱落。这一问题虽然可以通过热等静压技术解决, 但会导致涂层内形成裂纹, 降低膜层的耐腐蚀性能^[7]。

阴极微弧电沉积是将金属或其合金作为阴极置于电解质溶液中, 利用电化学方法, 借助阴极阻挡层微弧放电产生能量, 在热化学、电化学和等离子化学的共同作用下, 将阴极表面沉积的氢氧化物直接脱水烧结形成陶瓷氧化物涂层的方法。

陶瓷涂层因具有耐磨耐腐蚀性能好、力学强度高、绝缘性能高、抗高温氧化性能好等优点而被广泛应用于铝、钛、钢以及它们的合金表面^[8]。薛文斌^[9]、金乾^[10]等人通过阴极微弧电沉积的方法在金属表面制备出氧化铝陶瓷膜层, 使基体的腐蚀电流密度提高了一个数量级以上。与离子注入、离子束辅助沉积以及磁控溅射等技术相比, 阴极微弧电沉积用于金属铀表面涂层制备, 可以获得高耐腐蚀性、高膜基结合力、长期抗腐蚀性能优良的陶瓷膜, 且制备过程中基体损伤小、废液较易处理。本研究用阴极微弧电沉积的方法, 在贫铀表面成功制备出氧化铝陶瓷涂层, 分析了涂层的表面和截面形貌以及物相组成, 测试了涂层的耐腐蚀性能, 并分析了其成膜机理。

1 实验

实验选用尺寸为 $\Phi 20 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 的贫铀样品, 经 220# 砂纸打磨后用丙酮、乙醇洗净吹干。实验过程中贫铀作阴极, 不锈钢电解槽作阳极, 电解液为 1.0 mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液。采用 MAO-50D 微弧氧化电源进行阴极微弧电沉积, 脉冲频率为 100 Hz, 占空

收稿日期: 2016-05-12

作者简介: 王佳佳, 女, 1989 年生, 硕士生, 表面物理与化学重点实验室, 四川 绵阳 621907, 电话: 0816-3626738, E-mail: 815406122@qq.com

比 25%，电流密度 6 A dm⁻²。实验过程中，使用冷却循环水维持电解槽温度在 50 °C 以下，沉积 30 min 后取出清洗、烘干。

当电极间施加恒定的电流时，两极间电压逐渐升高，基体表面开始析出大量氢气气泡，在阴极表面形成气膜，同时伴随着 Al(NO₃)₃·9H₂O 的分解和 Al(OH)₃ 的生成。随着电压的升高，在电场的作用下，生成的 Al(OH)₃ 胶体向阴极移动，吸附在阴极表面。电压继续升高，当达到阻挡层的击穿电压时，基体表面的阻挡层被击穿，发生微弧放电现象，产生等离子体，放出大量热。在热化学、电化学以及高温相变等一系列物理化学反应的作用下，阴极表面的 Al(OH)₃ 脱水，烧结形成晶态的氧化铝。

使用德国 QNIX-4500 型涂层测厚仪测涂层厚度。用 KYKY-EM3200 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察膜层的表面、截面形貌特征，同时用该扫描电镜附带的 X 射线能量色散谱 (EDS) 研究沿膜层截面的元素分布规律。用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射分析仪 (XRD) 分析膜层相组成。用 PARSTAT 2263 DC+AC 型电化学综合测试仪对膜层进行电化学腐蚀测试。实验中样品为工作电极，饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极，高纯石墨棒为辅助电极，测试面积为 1cm²。腐蚀介质为 3.5% (质量分数) NaCl 溶液，温度为室温，动电位极化的电位扫描速率为 2 mV s⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 涂层的表面形貌和截面组织

图 1 为贫铀表面阴极微弧电沉积氧化铝膜层的 SEM 照片。由图 1a 可见，膜层表面粗糙多孔，由大量烧结而成的颗粒和位于颗粒上的孔洞组成。实验过程中，在电流恒定的条件下，随着吸附到基体表面的 Al(OH)₃ 胶体逐渐增多，槽压升高。当电压达到 Al(OH)₃ 胶体阻挡层的击穿电压时，阻挡层被击穿，同时由电化学反应而在阴极表面生成的 H₂ 膜也被击穿，发生微弧放电现象，产生等离子体，放出大量的热。此时 Al(OH)₃ 胶体在微区高温作用下迅速熔融，然后又被电解液急速冷却，从而在基体表面形成晶态的氧化铝颗粒，颗粒的平均直径大约为 10 μm，而颗粒上的孔洞则是等离子体放电所形成的通道，孔洞的直径在 2~5 μm 之间，如图 1b 所示。

由图 1c 可见，对贫铀进行阴极微弧电沉积处理，在其表面得到一层氧化铝涂层，氧化铝涂层与基体呈犬牙咬合状结合，结合力较好，使用涂层测厚仪测得该涂层厚度约为 65 μm。涂层/基体界面附近元素及成分分析结果如表 1 所示。涂层/贫铀界面附近的基体里 (点 4) 显示没有 Al 和 O 元素的存在，而在界面附近的涂层中 (点 3) 检测到 U 元素。这说明在阴极微弧电沉积的熔融烧结过程中，界面附近的贫铀基体在高

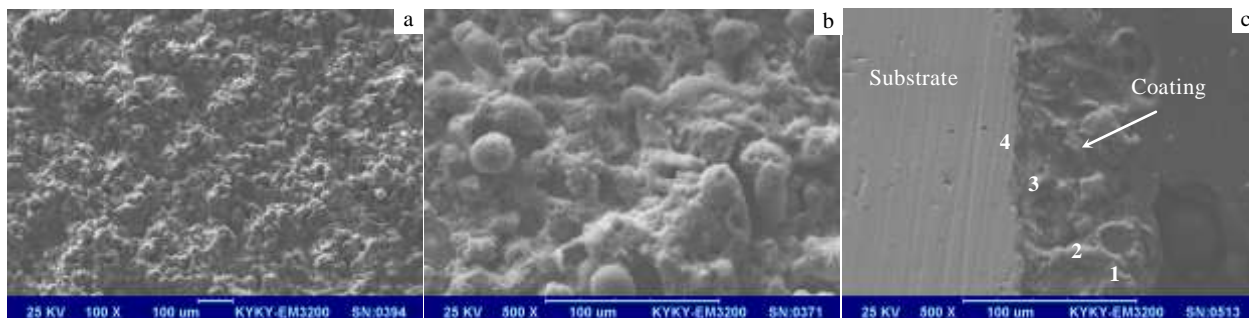


图 1 贫铀表面阴极微弧电沉积氧化铝膜层的 SEM 形貌

Fig.1 SEM images of cathodic microarc deposited alumina coating on depleted uranium surface (a, b) and cross-section (c)

温的作用下少部分被熔融，在微弧放电过程中通过放电通道进入涂层中。在远离基体的点 1、点 2 涂层中也有少量 U 元素。这是因为在电化学反应刚开始进行，基体表面还未形成阻挡层时，U 会在电化作用下有少量的溶解，进入电解液中，而在后期成膜过程中这些元素又在电场作用下参与成膜。但从表中可以看出，膜层的主要成分仍然是 Al₂O₃。

表 1 图 1c 中膜层截面不同点的 EDS 分析

Table 1 EDS composition analyses of each point of the coating in Fig.1c (ω%)

Element	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4
O	39.99	48.50	42.77	
Al	48.15	48.31	48.90	
U	11.87	3.19	8.32	100

2.2 涂层的相组成

图2为贫铀表面阴极微弧电沉积氧化铝膜层的XRD图谱。图2表明, 贫铀表面阴极微弧电沉积的膜层主要由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2种相组成。对比图中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的主峰强度以及根据半定量计算拟合结果可知, 膜层的相组成以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为主, 含量约为52%, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量约为40%。与不锈钢表面阴极微弧沉积膜层比较^[9], $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量有大幅度提高。从图2中可以看出, 涂层中还含有 UO_2 , 含量约为8%。说明在阴极微弧电沉积过程中, 部分基体元素也参与了反应, 这与截面EDS能谱结果相吻合。

2.3 涂层的电化学腐蚀性能

图3为贫铀基体和阴极微弧电沉积氧化铝陶瓷涂层样品的动电位极化曲线。通过Tafel外推法得到涂层样品的腐蚀电流密度为 $2.77 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, 比贫铀样品的腐蚀电流密度 $2.45 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 降低了2个数量级, 腐蚀电位与贫铀相比也大幅度提高。综合表明, 阴极微弧电沉积氧化铝陶瓷涂层提高了贫铀的耐腐蚀性能。

2.4 涂层的生长机理

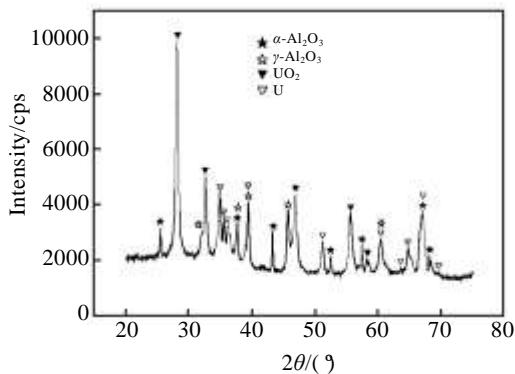


图2 贫铀表面阴极微弧电沉积氧化铝膜层的XRD图谱

Fig.2 XRD pattern of cathodic microarc deposited alumina coating on depleted uranium surface

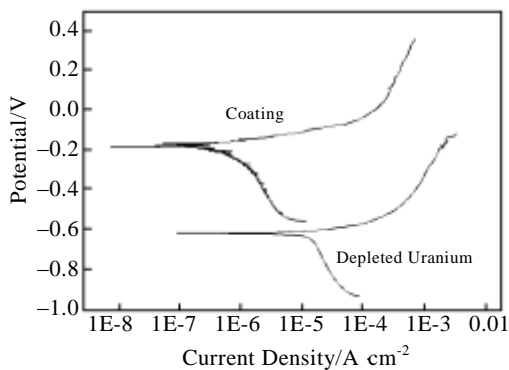


图3 贫铀基体和表面氧化铝涂层的动电位极化曲线

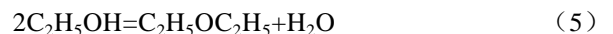
Fig.3 Polarization curves of depleted uranium substrate and alumina coating

贫铀基体作为阴极置于电解液中, 在两极间施加电压, 控制电流密度恒定, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 解离, 阴极表面开始析出大量的气泡, 这主要是析氢反应。因为溶液呈强酸性, 溶液中发生的反应如式(1)。随着电极两端电压的升高, 阴极表面的气泡明显增多, 并且开始有絮状 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 附着。这一阶段没有电火花出现, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 中的 OH^- 可能来自于阳极反应生成的 O_2 溶解到电解液中而形成, 反应方程式如式(2)、(3)。 Al^{3+} 和 OH^- 结合生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体带有正电荷, 在电场的作用下向阴极移动, 吸附在阴极表面形成阻挡层, 反应方程式如式(4)。



阻挡层的存在使样品表面电阻不断增大, 由于电流密度恒定, 因此两极间电压不断升高。当两极间电压达到击穿电压时, 阻挡层被击穿, 阴极表面开始出现小火花, 大约2 min后基体表面完全被火花覆盖, 这一阶段为微弧放电阶段。微弧放电的微区温度很高, 同时产生大量等离子体, 在电化学、热化学以及高温相变等反应的共同作用下, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 经历脱水、熔融、冷却, 形成氧化铝陶瓷膜。

当阴极表面生成了一层氧化铝陶瓷膜后, 放电性质发生变化, 由 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 阻挡层被击穿变为氧化铝陶瓷膜击穿放电。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 中 OH^- 的来源也有所变化, 在高温的作用下 NO_3^- 也会与水反应生成 OH^- , 而乙醇发生分子间消去反应, 为 OH^- 的生成提供源源不断的 H_2O , 反应方程式如式(5)、(6)。



这一阶段可观察到在基体表面被大量跳跃的蓝白色火花包围, 电极两端的电压上升开始变得缓慢。放电总是发生在膜层相对薄弱的区域, 电火花会随着膜层的生长在阴极表面自由移动, 最终得到相对均匀致密的氧化铝陶瓷涂层。火花放电后期, 在阴极表面局部出现较大黄色火花, 并且移动速度明显变慢, 使得膜层局部被烧蚀, 因此应该避免此现象的出现。

3 结论

1) 采用阴极微弧电沉积法在贫铀表面可以制备厚度达 $65 \mu\text{m}$ 的氧化铝陶瓷涂层。涂层主要由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成, 并且含有少量U元素。

2) 通过阴极微弧电沉积在贫铀表面制备氧化铝陶瓷层, 使得样品的腐蚀电流密度大大降低, 抗腐蚀性显著提高。

参考文献 References

- [1] Chen Z L, Shuai M B, Wang L D. *J Solid State Electrochem*[J], 2013, 17: 2661
- [2] Coddifunkler E H P. *Uranium Science*[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1977: 36
- [3] Wang Qingfu, Zhang Pengcheng, Wang Xiaohong *et al. Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*[J], 2005, 1: 191
- [4] Wang Qingfu(王庆富), Liu Qinghe(刘清和), Wang Xiaohong(王晓红) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2008, 37(2): 289
- [5] Liu Tianwei(刘天伟), Wang Xiaoying(王小英), Jiang Fan(江帆) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(4): 733
- [6] Wang Qingfu(王庆富), Liu Qinghe(刘清和), Chen Lin(陈林) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2012, 41(3): 494
- [7] Zhang Yuting(张羽廷), Zhang Pengcheng(张鹏程), Xie Donghua(谢东华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(S1): 501
- [8] Li Xijin(李夕金), Cheng Guoan(程国安), Xue Wenbin(薛文斌) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2009(2): 115
- [9] Xue Wenbin(薛文斌), Jin Qian(金乾), Du Jiancheng(杜建成) *et al. Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2012, 26(1): 21
- [10] Jin Qian(金乾), Xue Wenbin(薛文斌), Li Xijin(李夕金) *et al. Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2009(3): 61

Alumina Coating Deposited on Depleted Uranium Surface by a Cathodic Microarc Method

Wang Jiajia¹, Shuai Maobing¹, He Weibo², Mo Chuan¹, Jiang Chunli¹

(1. Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Mianyang 621907, China)

(2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: An alumina coating with a thickness of 65 μm was prepared on depleted uranium surface by cathodic microarc deposition in 1 mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ethanol solution. The morphology of the alumina coating was observed by SEM, and the composition and phase constituent were analyzed by XRD and EDS. The corrosion resistance was determined by an electrochemical integrated test system. The results show that the porous coating, which is composed of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, remains a good adhesion to depleted uranium substrate. The coating contains a little uranium element, which confirms that depleted uranium substrate near the coating/uranium interface also takes part in the sintering process of the coating under cathodic microarc discharge. The corrosion current of the coating is reduced by two orders-of-magnitude, which shows a good corrosion resistance.

Key words: cathodic microarc deposition; depleted uranium; alumina; ceramic coating

Corresponding author: Shuai Maobing, Professor, Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Mianyang 621907, P. R. China, Tel: 0086-816-3626738, E-mail: shuaimaobing@caep.cn