

等离子体电解沉积的研究现状*

关永军 夏原

中国科学院力学研究所, 北京 100080

摘要 等离子体电解沉积 (PED) 是一门新兴的材料表面处理技术. 本文详细介绍了等离子体电解沉积的机理及其在材料表面改性、生物材料、电子材料、高性能材料等方面的应用. 其基本原理是: 当两极之间的电势差达到一定程度时, 电极与电解液界面处的电势突变产生的高电场强度, 可以击穿界面处的钝化膜、气体等电介质, 使得电极表面局部瞬间高温并发生复杂的物理、化学反应, 从而在电极表面制备特定性能的陶瓷层或渗透层. 在结构材料的应用方面, 可以利用 PED 技术在铝合金、钛合金、镁合金等轻金属表面制备陶瓷层, 可以对钢铁基体进行快速碳氮共渗或涂覆金属镀层, 以提高这些材料的抗磨擦、耐腐蚀等性能. 选择含有钙、磷元素的电解液或是在电解液中添加羟基磷灰石粉末进行 PED 处理, 可以在钛合金表面制备具有生物活性的陶瓷膜, 从而使植入体与自然骨形成分子水平的化学键合. 选择适当的电解液, 可以制备 $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $NaTaO_3$ 、 $SrZrO_3$ 等钙钛矿结构电子薄膜. 利用有机溶液高电压电解, 可以制备类金刚石 (DLC) 薄膜、氮化碳等高性能的材料. 文中对 PED 涂层的残余应力、涂层与基体的结合力、界面断裂韧性、微观缺陷对宏观性能的影响等力学问题进行了讨论. 等离子体电解沉积在轻金属特别是铝合金表面制备陶瓷层已经取得了成功, 在钢铁材料的表面处理、DLC 薄膜和氮化碳的制备等方面有一些初步进展, 在生物活性陶瓷薄膜和电子薄膜方面也有应用前景.

关键词 等离子体电解沉积, 陶瓷层, 表面改性, 生物材料, 电子薄膜, DLC 薄膜, 氮化碳

1 引言

在特定的电解液中, 如果阴阳两极之间的电压超过一定范围, 就会发生放电现象, 这类电解可以称为等离子电解 (plasma electrolysis)^[1]. 由于放电, 在电解液中会产生有别于固态、液态、气态的物质第四态“等离子体”. 等离子体电解沉积 (plasma electrolytic deposition, PED) 是一种利用等离子体电解进行材料表面处理的新兴技术. 其基本工作过程为: 将待处理的材料浸入一定的电解液中作为一个电极, 另有一个金属电极作为对应电极, 在两极之间施加直流或其他波形的电压. 当电压增加到某一程度时, 电极表面发生放电现象, 同时伴随有弧光产生, 此时电极表面及其附近发生复杂的物理、化学变化. 单一等离子体电解沉积技术或复合其他工艺, 可在铝、钛等轻金属及其合金表面形成结合牢固的陶瓷层, 改变了材料的力学特性, 其摩擦磨损行为也发生变化, 显著增强

了基体材料的抗磨损、耐腐蚀、耐高温等性能. 通过处理可使其表面形成各种不同的颜色^[2~32]; 可在钢铁材料表面进行快速碳氮共渗、制备金属涂层或复合涂层^[33~37]; 能对医用钛合金进行表面生物活化改性, 使之成为生物活性金属^[38~41]. 研究得出, 采用等离子体电解沉积可以制备钙钛矿结构的电子薄膜^[42~48]、制备 DLC 薄膜^[49~53]、含氮的碳膜^[54,55], 甚至在化学催化方面, 也有其应用的报道^[56].

在 PED 技术的发展过程中, 不同的作者对此有不同的命名. 工件作为阳极的研究进行得较多, 相应的命名有阳极火花沉积 (anodic spark deposition, ASD)^[2~4,43~48]、火花阳极氧化 (anodic oxidation by funkenentladung, ANOF)^[5,7,56] 等离子体电解氧化 (plasma electrolytic oxidation, PEO)^[8,9,28~29]、微弧放电氧化 (microarc discharge oxidation, MDO)^[10~13,32,41]、等离子体微放电氧化 (plasma micro-discharge oxidation)^[14]、微弧

收稿日期: 2003-06-04, 修回日期: 2003-12-18

* 国家自然科学基金 (50071066) 资助项目

氧化 (microarc oxidation 或 micro-arc oxidation, MAO)^[15~26,30,31,38~40] 等等. 工件作为阴极的研究报导较少, 主要集中在对钢铁材料的处理上, 例如等离子体电解碳氮共渗 (plasma electrolytic nitrocarburising, PEN/C)^[33~35]、阴极微弧电沉积 (CMED)^[36] 等. 目前, 我国已经开展的工作多围绕着铝、钛等轻金属进行, 称为微弧氧化.

Yerokhin 等^[1] 在 1999 年首次使用等离子体电解沉积 (PED) 来命名利用电解液中等离子体放电效应制备薄膜的技术, 这个命名主要体现了 PED 技术的两个重要特征: 电解液环境和等离子体放电. 本文将对 PED 的基本原理、力学特性及其在不同领域应用的研究现状作一介绍, 并分析其发展趋势.

2 PED 的基本原理

1977 年, Van 等^[2] 测定了 NaAlO₂ 溶液中铝阳极表面放电时, 阴极、阳极之间的电势变化曲线, 结果如图 1 所示. 从图 1 中可以看出, 电势在电解液中变化很缓慢, 但在电解液与阳极交界处 0.5mm 的范围内, 电势急剧变化. 急剧变化的电势导致界面附近电场强度非常大 (10⁶ V/m 量级), 足以击穿电极附近的绝缘电介质, 产生放电现象. 通过不锈钢针尖在电解液中的放电实验, 他们测算出“单个火花”的寿命为 0.17 ms, 在火花区域电流密度大于 2.8 × 10⁴ A/cm²、能量耗散约为 2.93 × 10⁻³ J.

Yerokhin 等人^[1] 认为, PED 过程中电极表面被击穿的介质可以分为电极表面钝化膜和气体膜两种. 有电流通过时, 金属阳极在电解液中产生绝缘钝化膜, 当电压升高到一定程度时, 绝缘钝化膜被击穿, 发生弧光放电现象. 另外金属电极表面由于化学 / 电化学作用产生气体, 例如阳极上的氧气、阴极上的氢气等, 当生成的气体把工件表面完全包围时, 就形成气体膜, 气体膜被击穿, 形成了包围金属电极的连续气体等离子鞘层. 钝化膜击穿和气体膜击穿是两种极端的现象, 实际的过程很可能是两种过程同时发生. 图 2 中曲线 a 表示的是气体膜被击穿放电的电流 - 电压情况, 曲线 b 表示的是电极上绝缘钝化膜在电压作用下被击穿放电的情况. 由于放电, 在电解液和电极界面发生了一系列复杂的物理化学效应. 根据光谱测量, 在放电通道的核心, 温度高达 6 800 K~9 500 K, 在放电通道的周边, 温度也达 1 600 K~2 000 K. 放电产生的高温使得常温下不容易发生的化学反应得以实现, 同时由于电解液的冷却

作用, 放电通道内温度急剧下降. 这种高温急冷的过程, 往往产生亚稳态的相结构. 放电产生的高温和电场的作用也使电解液中的元素向电极内部扩散渗透过程大大加强.

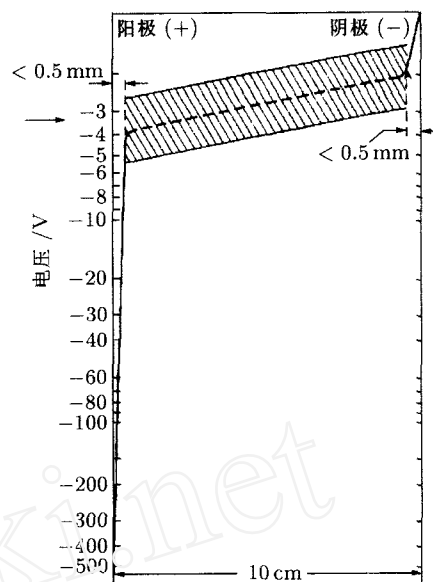


图 1 铝阳极表面放电时两极间的电势变化^[2]

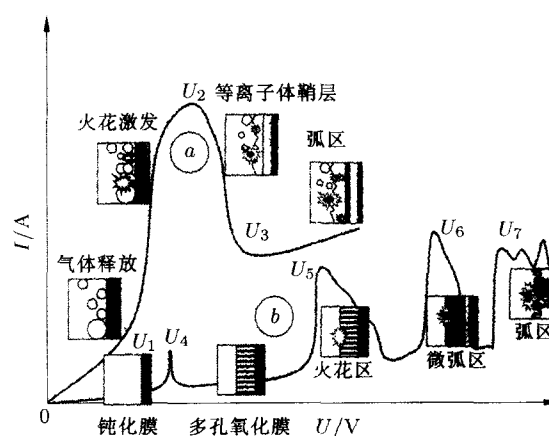
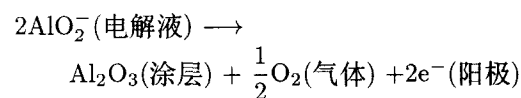


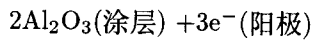
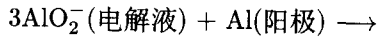
图 2 两种典型的电压 - 电流曲线^[1]

以铝为例^[3], 铝试件在偏铝酸盐溶液中作为阳极, 另一种不参与反应的金属作为阴极. 当电流通过时, 铝表面生成 Al₂O₃ 钝化膜. 如果电压超过某一临界值, 钝化膜被击穿, 工件表面将发生放电现象, 放电产生的瞬时高温使得铝阳极表面发生了化学变化, 生成 Al₂O₃ 陶瓷相.

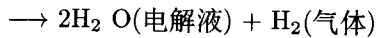
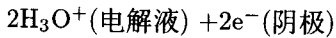
阳极:



或者



阴极:



其中在阳极生成的 Al_2O_3 不同于普通阳极氧化所形成的钝化膜, 由于放电高温的烧结作用, 此时 Al_2O_3 以反应烧结的陶瓷相形式存在。

对不同材料的工件, 电解液的选择非常关键。当工件作为阳极时, 电解液中的阴离子在电场力的作用下向工件表面运动, 由于放电产生的瞬时高温, 使得阴离子分解, 并和基体材料发生反应。冷却后反应的产物凝固在放电通道周围; 当工件是阴极时, 也有类似的反应, 不过参与反应的是电解液中的阳离子 (例如金属离子)。在某些反应中, 电解液中与电极电性相同的离子也可以参加反应。例如在制备电子薄膜时电解液中的钡离子参与反应在钛阳极上生成钛酸钡薄膜。在电解液中添加不同的成份, 可以改变所制备涂层的硬度、热稳定性及颜色。电解液成份对 PED 陶瓷层的影响将在后文详细论述。

3 PED 方法对结构材料的表面强化

应用 PED 可以在铝合金、钛合金、镁合金等表面制备陶瓷层。对于钢铁基体, 可以用 PED 进行快速碳氮共渗、涂覆金属镀层。结合其他的表面处理技

术, 可以在钢铁表面形成特定性质的防护膜。

3.1 PED 对铝及铝合金的处理

在铝及铝合金表面进行 PED 处理的研究报道较早, 这方面的工艺相对成熟。本文将从工艺、组织形貌、力学及机械性能这几个方面来论述。

3.1.1 电解液和合金成份的影响

不同的合金成份对 PED 陶瓷层的生长行为有不同的影响, 对特定的材料选择最佳的电解液成分和各种工艺参数是 PED 技术研究的一个重要方面。

Rudnev 等^[4] 以铝合金作为基体, 以多磷酸盐 ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ 、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等) 和金属醋酸盐的双组分体系作为电解液, 详细研究了电解液中多磷酸盐和金属阳离子的摩尔比 n 对最终电压、所得涂层的成份、厚度等参数的影响。

在研究体系中, n 存在 n_c 、 n_0 两个临界点 ($n_c < n_0$)。当 $n < n_c$ 时, 电解液以胶体状态存在; 当 $n_c < n < n_0$ 时, 电解液处于胶体和真溶液的过渡状态; 当 $n > n_0$ 时, 电解液为真溶液。图 3 示出了 $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 组成的电解液中, n 对铝合金基体上形成的涂层的成份、最终电压和厚度的影响曲线。从图中我们可以看出, 当 n 较小时, 即电解液处于胶体状态时, 可以获得比较厚的涂层。 n 对涂层的均匀性、颜色等性质也有很大影响。

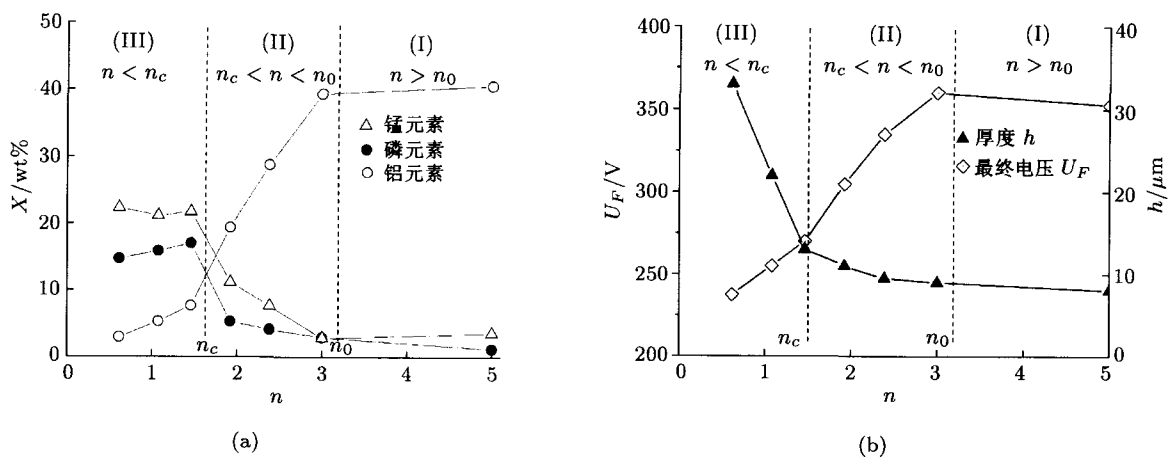


图 3 在 $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 组成的电解液中, n 对铝合金基体上涂层的成份、最终电压、厚度的影响^[4]。

乌克兰的 Nykyforchyn 等^[27] 以 1% 的 KOH 溶液作为电解液, 以 12 种不同成份的铝合金作为基体, 研究了铝合金中的添加元素对 PED 膜层的影

响。图 4 是铝合金中铜元素的含量对 PED 陶瓷层中 $(\gamma + \delta)$ 相 Al_2O_3 含量的影响曲线。铝合金中的 Si 元素, Mg 元素对 PED 陶瓷层的性质也有影响。这

说明对于不同的基体材料, 选择相应不同的工艺参数很有必要。

如果在电解液中添加某些无机粉末, 则粉末的电泳效果使粉末吸附到工件表面参与膜层的生成过程, 从而改善膜层的质量。Yerokhin 等^[8]在 50g/L 的 $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ 溶液中添加 (0~64)g/L 的 SiO_2 粉末和 (100~0)g/L 的 Al_2O_3 粉末, 对铝合金进行等离子体电解沉积, 生成的陶瓷层中主要包含 Al_2O_3 、 SiO_2 和 P_2O_5 等相, 各相的比例与添加粉末的量之间的关系示于图 5。其中虚线是 Yerokhin^[8] 根据他们提出的一个理论模型计算出的结果, 阴影区是试验的结果。计算结果与试验结果最大相差 20%。

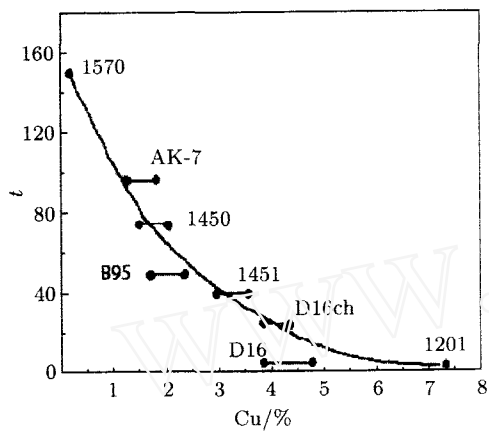


图 4 铝合金中的铜含量对陶瓷层的 ($\gamma + \delta$) 相的有效厚度的影响^[27]

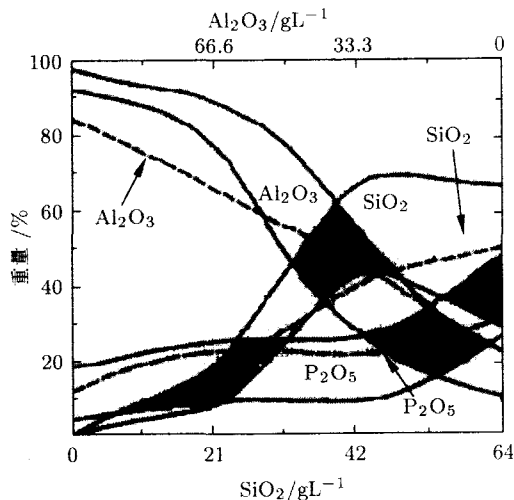


图 5 在电解液中添加 SiO_2 、 Al_2O_3 粉末, 产物成份的理论和实验对比^[8]

Yerokhin^[12] 利用 PED 技术在铝合金表面制备磨损防护陶瓷层, 为了减少制备过程中所消耗的能量, 作者选取以下 3 个基本参数进行优化试验:

Q : 通过工件表面的电量密度

$$Q = i \times t$$

式中 i 为电流密度, t 为处理时间

C_{KOH} : 电解液中 KOH 的浓度

$C_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}$: 电解液中 Na_2SiO_3 的浓度

目标参数为单位面积上涂层的质量 M , 涂层的硬度和粗糙度作为限制参数。研究得出了数值上的经验公式

$$M = 254 + 85.25Q + 42C_{\text{KOH}} + 15.25QC_{\text{KOH}} + 13.5C_{\text{KOH}}C_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}$$

其中 M 的单位为 g/m^2 , Q 的单位为 $10^3 \text{C}/\text{m}^2$, 浓度的单位为 g/L 。

Voevodin 等^[10]以 B95 铝合金作为基体, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{KOH}$ 溶液作为电解液, 研究不同的 Na_2SiO_3 浓度下所制备的涂层的磨擦磨损性能。在与刚玉对磨时, 随硅酸盐浓度的提高, 摩擦系数下降。与 440C 对磨时, 大部分涂层的摩擦系数随相对湿度的增加而增长, 但高硅酸盐浓度下所制备的涂层是个例外。他们还测定了真空 (10^{-3}Pa) 下各种涂层与刚玉对磨的摩擦系数。

Gnedenkov 等^[14,15]以铝合金为基体, 研究了不同电解液制备的涂层的硬度和热稳定性, 研究表明添加了氟化物的电解液有利于形成硬度高, 热稳定性好的涂层, 表面成份为 $\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{F}_{2x}$ 。

3.1.2 处理时间的影响

随着处理时间的增加, 表面膜层厚度随之增厚。薛文斌等^[23]以 2024 Al-4.3Cu-1.5Mg 铝合金为基体, (5~10)g/L 的 NaOH 溶液作为电解液, 测定了 PED 过程中陶瓷层的厚度随处理时间的变化, 结果示于图 6。其中 h 是总厚度, a 是陶瓷层向基体外部生长的厚度, b 是陶瓷层向基体内部生长的厚度。从图 6 中可以看出, 陶瓷膜的生长在初期以向外生长为主, 经过一定时间后转变为向内生长为主。处理时间对 PED 陶瓷层的表面粗糙度、表面放电气孔的大小等也有影响。

3.1.3 铝合金 PED 涂层的微观组织结构

不同的工艺条件下所制备的 PED 涂层, 通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察发现, 在表面处形成多孔疏松层, 而内部呈致密形态, 陶瓷层的微观组织结构在厚度方向有一定程度的变化。

Nie 等^[9]以 BS Al6082 铝合金作为基体, 以硅酸钠和氢氧化钾的水溶液作为电解液, 经过 1.5 h 和

2.5 h 的处理, 分别得到 150 μm 和 250 μm 厚的陶瓷层. 根据扫描电镜观察的结果, 所制备的陶瓷层可以分为 3 部分: 外部多孔层、中部致密层、内部薄层

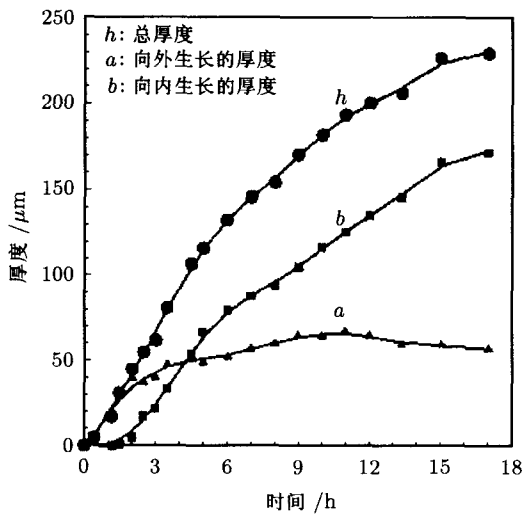
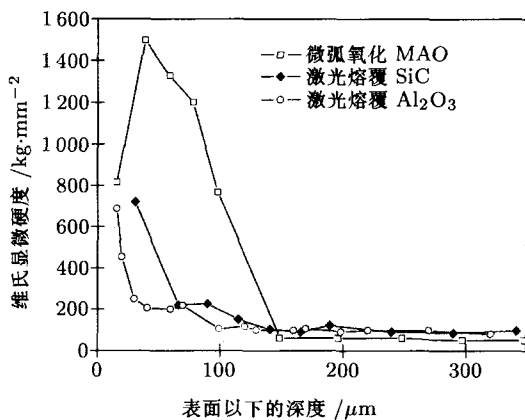


图 6 铝合金表面陶瓷层的生长曲线 [23]

(thin inner layer). 进而他们用透射电镜 (TEM) 分析陶瓷层和基体的交界面, 发现在交界面又由以下部分组成, 由里向外依次为:

- (1) 致密的无定形结构, 厚度约 140 nm (亚层 1)



(a) 3 种陶瓷层的显微硬度随厚度方向的变化曲线

(2) 无定形结构和纳米晶粒组成的汇合相, 厚度 (10 ~ 100) nm (亚层 2)

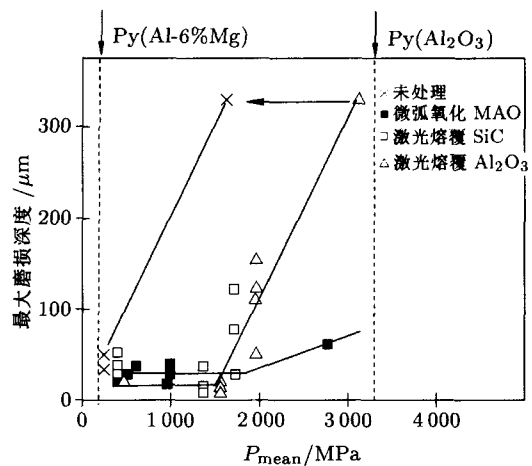
- (3) 晶粒度为 (50 ~ 80) nm 的 Al_2O_3 纳米晶粒

其中亚层 1 和亚层 2 为上述内部薄层, 纳米晶粒是中部致密层的一部分. 亚层 1 连续致密, 无空洞; 亚层 2 虽有空洞, 但空洞皆封闭 (occlude). 这种特殊的结构增强了陶瓷层的抗腐蚀性.

3.1.4 铝合金 PED 陶瓷层的力学及摩擦磨损特性

PED 在铝合金表面形成的陶瓷层硬度很高, 由于涂层微观结构随厚度的增长而发生改变, 因此其力学性能也随之出现了一些相应的特性.

Dearnley 等 [19] 对比了铝合金表面 PED 陶瓷层、激光熔覆 SiC、激光熔覆 Al_2O_3 3 种涂层的力学性质与摩擦磨损特性, 如图 7 所示. 研究表明, 铝合金经过 PED 处理后在表面形成坚硬、牢固结合的陶瓷层, 在高法向压力条件下的摩擦实验中, 甚至当铝合金基体由于剪应力已经达到屈服极限而产生塑性变形时, PED 陶瓷层也没有破坏, 而同等条件下激光熔覆 SiC、 Al_2O_3 涂层均已脱落. 这说明由于特有的 PED 陶瓷层生长机理, 该陶瓷层与基体的结合非常牢固.



(b) 未处理的铝合金和 3 种陶瓷层经过同一转数的摩擦后最大磨损深度对比, 横坐标表示磨损的法向压力 [19]

图 7 铝合金表面不同陶瓷层的显微硬度与摩擦性能对比

如前所述, PED 陶瓷层外部多孔, 中间致密, 因此在摩擦时也表现出相应的特性. Nie 等 [9] 进行了干砂橡胶轮磨损实验, 对比了未经处理的铝合金、经 PED 表面陶瓷化处理的铝合金、不锈钢的磨损性能. 图 8 是样品 1 (涂层厚度 150 μm)、样品 2 (涂层

厚度 250 μm)、未经处理的铝基体、不锈钢的 4 条失重曲线. 厚度不同的 PED 陶瓷层在摩擦初始阶段 (1000 转以内) 失重曲线差别明显, 1000 转以后区别不大. 这可能是由于 1000 转以内磨损的是外部疏松层, 1000 转以后磨损的是中间致密层的原因. 经

过 PED 陶瓷化处理的铝基体的耐磨性比钢铁、铝都要高,耐腐蚀性也有所增强.文献 [11] 在铝合金表面制备了 100 μm 、150 μm 、250 μm 3 种涂层并与轴承钢、WC-Co 对磨,结果表明:与未经处理的铝合金相比,三者的抗磨损性均有 (4~5) 个数量级的提高.其中最厚和最薄的涂层耐磨性能要优于中间厚度的涂层.

文献 [22, 24] 用纳米硬度仪研究了 2024 铝合金表面 PED 陶瓷层的纳米硬度和弹性模量在厚度方向上的分布,结果示于图 9. 根据 X 射线衍射分析

对陶瓷层的研究结果,陶瓷层主要由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量在距离涂层与基体的交界 50 μm 处最大,然后随着距交界处距离的增加而减少,至涂层表面减至最少.他们认为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 都是由熔融态的 Al_2O_3 凝固而成,外层冷却率高,故而亚稳态的 γ 相含量较多;内层冷却率低,故而稳态的 α 相含量较多.研究结果表明纳米硬度和弹性模量随厚度的变化关系与同一厚度处 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量呈正相关关系.

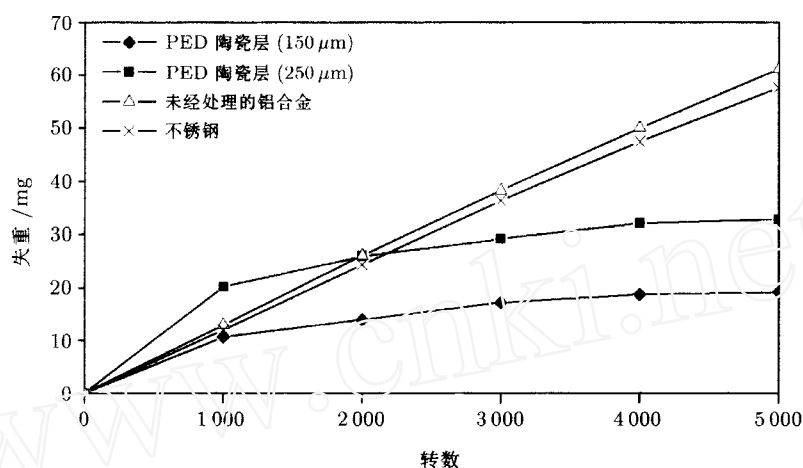


图 8 不同材料的摩擦失重曲线 [9]

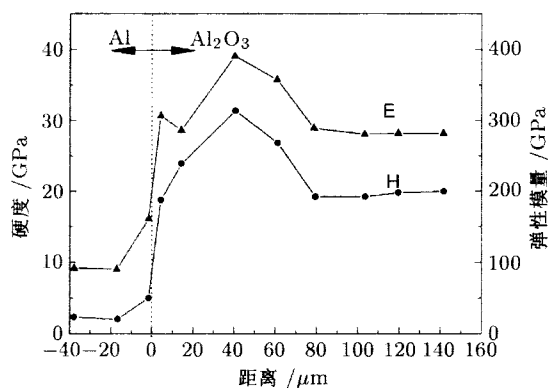


图 9 铝合金表面 PED 陶瓷层纳米硬度及弹性模量在厚度方向的分布 [22]

3.2 PED 对钛合金的处理

Yerokhin 等 [28] 在各种不同的电解液中对钛合金进行 PED 处理,并研究了所制备的 PED 陶瓷层的各种性质,图 10 示出了其硬度和划痕试验的结果.研究表明由偏铝酸盐和磷酸盐组成的电解液所制备的陶瓷层主要由硬度较高的 Al_2O_3 、金红石相的 TiO_2 和 Al_2TiO_5 组成,硬度最高,约为基体材料的 2 倍.在

含有硅酸盐的电解液中所制备的陶瓷层由于多孔,导致硬度的实验数据起伏较大,其硬度值低于在偏铝酸盐和磷酸盐溶液中形成的陶瓷层.而在磷酸盐以及偏铝酸盐和硫酸盐溶液中所形成的涂层较薄,其组份主要是硬度较低的锐钛矿以及未被氧化的钛基体,因此硬度最低,只稍高于基体合金.在划痕试验中,临界载荷的大小与涂层和基体之间的结合性能相关,由图 10(b) 可以看出,偏铝酸盐和磷酸盐溶液中,涂层和基体的结合性能最好.

Nie 等 [32] 把 PED 技术和物理气相沉积 (PVD) 复合起来处理钛合金,在钛合金表面制备了梯度结合的陶瓷层.首先用 PED 技术在钛合金基体上制备一层 TiO_2 膜,然后在其表面用磁控溅射技术制备 Cr(N) 涂层.为了增强 PED 陶瓷层的致密性, PED 工艺分两步进行:第一步用正向电压 400 V,负向电压 100 V 处理 10 min,第二步用正向电压 140 V,负向电压 140 V 作用 (3~5) min.在其后的 PVD 过程中,以 Cr 为靶材,经过 PED 处理后的钛合金作为基体;固定 Ar 的流量,在不同的 N_2 流量下 ((0~26) cm^3/min) 进行磁控溅射,在基体表面制备

Cr(N) 陶瓷层. 作为对比, 在未经 PED 处理的钛合金基体上也进行了 PVD 沉积. 经过处理的各种试样在 3 种不同载荷下测得的努氏硬度示于图 11. 其中试样 1~7 为 PVD/PED 复合沉积, 试样 1 的 N_2 流量为 0, 试样 7 的 N_2 流量为 $26\text{ cm}^3/\text{min}$, 从试样 1 到试样 7, N_2 流量依次增加. 试样 8 为单一 PVD 沉积, 其沉积参数与试样 6 的参数相同, N_2 流量为 $21\text{ cm}^3/\text{min}$. 对比试样 6 与试样 8, 可以在载荷较低 (10 g) 的条件下, 所得努氏硬度几乎相同; 但在载荷较高 (50 g, 100 g) 的条件下, PVD/PED 复合沉积所得的陶瓷层硬度比单一 PVD 沉积所得的陶瓷层硬度明显提高. 销-盘磨损实验也证实在高压力

条件下复合沉积的试样比单一沉积的试样抗磨损能力明显增强. 在硬度较高的 Cr(N) 陶瓷层与相对较软的 Ti 合金基体之间, 增加一个硬度介于二者之间的 TiO_2 过渡层, 形成梯度结合的陶瓷层, 可以承受更大的载荷, 从而表现出更加优越的抗磨损性能. 此外, 冲击实验、腐蚀实验也都证实复合涂层的性能比单一 PVD 涂层优异.

Wenbin Xue (薛文斌) 等 [30,31] 用 10 g/L 的 $NaAlO_2$ 溶液作为电解液, 处理钛合金 5 h 得到一层陶瓷膜. X 射线分析表明, 膜的外层主要由 $TiAl_2O_5$ 、金红石相的 TiO_2 组成, 前者占比例较大; 内层金红石相的 TiO_2 占主要比例.

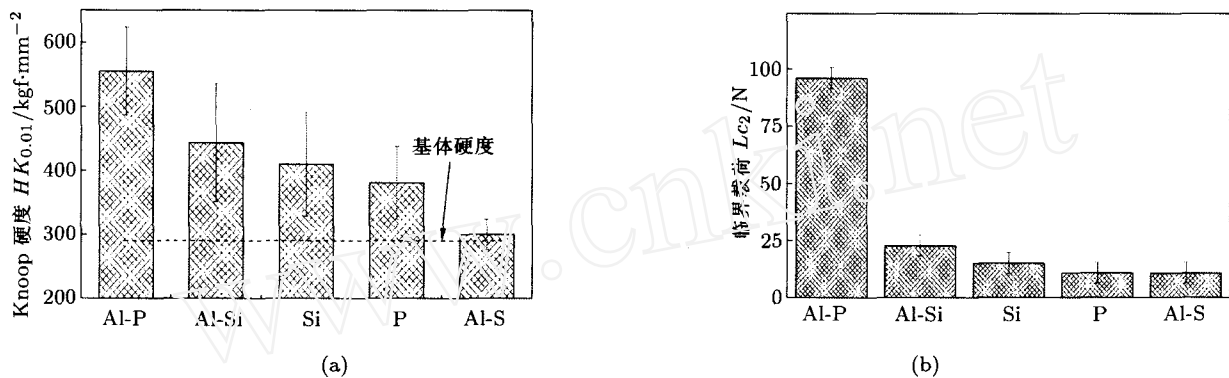


图 10 钛合金在不同的电解液中得到的 PED 陶瓷层的力学性质. 其中 Al-P: 偏铝酸盐和磷酸盐溶液; Al-Si: 偏铝酸盐和硅酸盐溶液; Si: 硅酸盐和氢氧化钾溶液; P: 磷酸盐溶液; Al-S: 偏铝酸盐和硫酸盐溶液 [28]

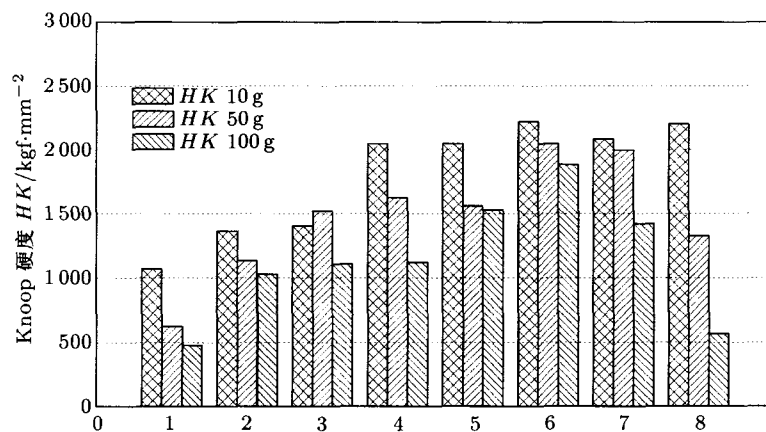


图 11 钛合金表面 PVD/PED 复合陶瓷层的硬度 [32]

3.3 PED 对钢铁的处理

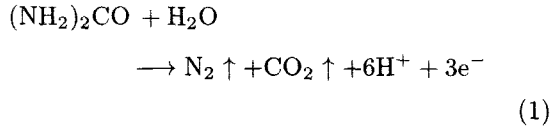
利用等离子体喷涂技术对钢铁材料表面改性已经在工业中得到了广泛地应用, 但传统的等离子体喷涂技术需要在真空或低气压状态下进行, 设备上要求较高. 对于形状复杂的工件或是只在特殊部位要求涂镀的工件, 传统的等离子体喷涂技术往往面

临着很大困难. PED 方法在钢铁材料的表面改性技术中的应用, 将有助于解决这些问题.

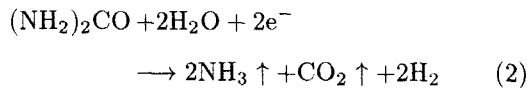
文献 [33, 34] 以不锈钢试样为基体作为阴极, 以尿素及其他成份的水溶液作为电解液, 加直流电压, 其电流-电压曲线见图 2 中的曲线 a. 由于电解产生的气体在阴极表面形成气膜并击穿放电, 产生微等离

子体, 发生了一系列的反应, 从而实现钢铁的快速碳氮共渗. 此种工艺, 根据文献 [1] 的论述, 称为等离子电解渗氮 / 碳 (plasma electrolytic nitrocarburising, PEN/C), 并被归结为 PED 技术的一种特殊工艺.

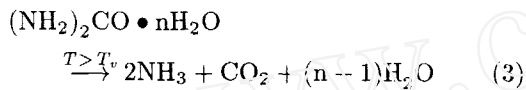
在图 2 的曲线 a 中, 当电压处于 $0 \sim U_1$ 区间时, 在阳极上发生的反应为尿素的直接分解



而在阴极上可能发生的反应为



当电压超过 U_1 后, 阴极表面附近的电解液由于焦耳热而达到沸点, 可能的阴极反应为



反应生成的气体在阴极形成一层低电导的气膜, 被电极附近的强电场击穿放电, 形成等离子鞘层; 所形成的含有碳、氮元素的活性组份, 在电场及其他因素作用下轰击阴极表面并向内部快速渗透, 实现了不锈钢的快速碳氮共渗. 根据文献 [34] 的报道, 对于 20 钢, 处理 3.5 min 即可获得 $248 \mu\text{m}$ 的渗透层. 渗透层厚度与电压、时间之间有一个经验公式

$$Z = 12 + 24.5X + 9.35Y + 14.1XY$$

其中 Z 为渗透层厚度 (μm), X 为处理时间 (min), Y 为工作电压 (V).

Yerokhin 等 [35] 通过将 PEN/C 和等离子体浸入离子辅助沉积 (plasma-immersion ion-assisted deposition, PIAD) 结合起来, 在不锈钢表面制备梯度复合涂层. 首先采用 PEN/C 工艺处理不锈钢试样, 在其表面获得 ($15 \sim 60$) μm 厚的扩散渗氮 / 碳层, 然后在其上用 PIAD 工艺制备类金刚石 (diamond-like carbon, DLC) 涂层. 由于复合涂层中的碳氮共渗层提高了基体的承载能力, 用此复合工艺所制备的涂层, 与其中任何一种工艺单独处理所得的涂层相比较, 性能都要优越, 特别在法向压力较高的摩擦状态下表现尤为明显.

杨晓战等 [36] 在 $\text{Fe}_{25}\text{CrAl}$ 合金表面预先沉积一层具有较高电阻的氧化物薄膜, 然后将其作为阴极置

于 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 的无水乙醇溶液中, 施加脉冲恒压电源, 使得预先制备的绝缘氧化物薄膜击穿产生微弧放电, 在阴极表面制备了厚达 $300 \mu\text{m}$ 、与基体结合良好的钇稳定氧化锆 (YSZ) 陶瓷涂层. 此种工艺被作者命名为阴极微弧电沉积技术 (CMED), 实质上也是 PED 技术的一种.

利用等离子电解在钢铁材料表面制备涂层的方法还有其他的形式. 例如 Meletis 等 [37] 用低碳钢作为基体材料作为阴极, 用 14% 的 NaHCO_3 溶液电解液, 对低碳钢试样进行等离子电解清洗; 清洗后的试样分别浸入 ZnSO_4 溶液, $\text{ZnSO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液, 以试样作为阴极进行等离子体电解沉积, 在钢铁材料表面制备了厚度在 ($10 \sim 20$) μm 之间的 Zn、Zn-Al 涂层, 提高了基体材料的耐腐蚀性. 这说明等离子体电解除了可以在金属表面制备陶瓷层以外, 还可以用来在金属表面制备金属涂层.

4 PED 方法制备生物活性陶瓷层

钛合金的密度小、强度高, 具有很好的生物相容性, 是应用最早的生物医学材料. 但是钛合金是一种生物惰性材料, 与骨的结合方式属机械嵌合, 而不象生物活性材料那样与骨形成分子水平的化学键合. 因此钛及钛合金的生物活化处理就十分必要, 目前已有多种方法可以对钛及钛合金进行生物活化处理, PED 技术是其中较新的一种.

钛合金表面自然形成的 TiO_2 钝化膜, 诱导磷酸盐沉积的能力极差, 甚至不能诱导, 但含有钙和磷的 TiO_2 膜具有诱导骨状磷灰石形成的功能. 慈勇等人 [38,39] 配置了不同的比例的钙盐和磷酸盐溶液, 在钛合金表面 PED 制备了含钙、磷的二氧化钛生物薄膜. 所得薄膜主要由锐钛矿 TiO_2 和金红石 TiO_2 组成, 呈内层致密、外层多孔的形态. 通过改变电解液中钙、磷的比例以及处理电压等工艺参数, 可以调节生物薄膜中钙、磷的比例, 如图 12 所示. 模拟体液中的浸泡实验表明, 在一定的 PED 工艺条件下, 含有 CaTiO_3 、 $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和 $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 可以诱导磷灰石层的形成, 表现出了生物活性 [38].

文献 [40] 把钛合金经 PED 处理, 在其表面形成含有钙、磷的二氧化钛膜, 然后在一定条件下进行水热处理, 即把样品置于 PH 值为 $11 \sim 12$ 的氨水中, 在密封压力容器内高温处理 ($2 \sim 4$) h, 以期使膜中的钙的磷酸盐转化成羟基磷灰石. X 射线衍射分析的结果表明, 经复合处理后钛合金表面确实形成了含有

羟基磷灰石的薄膜,因而具备了生物活性.

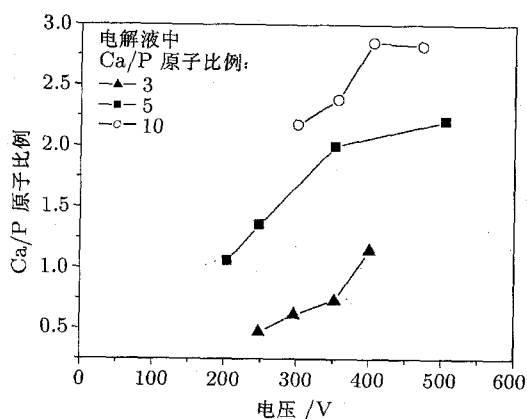
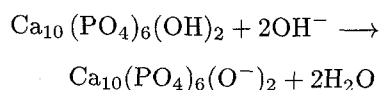


图 12 不同的电解液所形成的 PED 薄膜中钙 / 磷比随电压的变化 [39]

Nie^[41] 把 PED 技术和电泳沉积 (electrophoresis deposition) 技术结合起来, 在钛合金 (Ti-6Al-4V) 上制备了 HA/TiO₂ (HA 为羟基磷灰石) 生物活性涂层. 首先用 PED 技术处理钛合金, 在表面生成 TiO₂. 其次在磷酸盐的水溶液中添加羟基磷灰石粉末 (同时添加乙二醇以分散 HA 粉末), 并在电解液中施加超声以产生悬浮液. 把含有氧化膜的钛合金试样作为阳极进行电泳沉积. 在碱性溶液中, HA 粉末可能发生以下反应



这样 HA 粉末带负电, 在电场力的作用下, 向阳极运动并聚集在阳极钛合金的表面. 电泳效果和微弧氧

化共同作用, 生成 HA/TiO₂ 复合陶瓷涂层. 经过复合处理的钛合金表面的次级膜层由里向外依次为: TiO₂, TiO₂/HA, HA. 经复合处理后的钛合金外层的 HA 涂层多孔疏松, 比 PED 单独处理的钛表面硬度低, 但比未经处理的钛合金表面硬度高.

5 PED 方法制备电子薄膜

钙钛矿结构的钛酸钡、钛酸锶等材料由于其特殊的电学性质, 在电子工程中有着广泛地应用, 在 1990 年就有研究人员成功采用 PED 技术制备了钛酸钡薄膜.

俄罗斯的 Gnedkov 等^[42] 以 40 mol/L 的 Ba(OH)₂ 为电解液、钛为阳极, 在钛表面制备了厚度 30 μm 的钛酸钡薄膜. 他们分别测定了真空和空气中钛酸钡薄膜的介电常数、电导率随温度变化的曲线.

Chu-Tsun W₁ 等^[43,44] 详细研究了电压、电流参数对钛酸钡薄膜的成份、结构影响. 他们以 Ba(OH)₂、Ba(CH₃COO)₂ 作为电解液, 工作时电解液中通入氧气; 直径 15 mm, 厚 0.5 mm 的钛为阳极, 铂片为阴极. 分别采用 0.02 mA/S 的扫描电流和 10 mV/S 的扫描电压对电极加载. 经过研究发现, 在相同的电解液条件下, 通过调节电流、电压参数, 可以制备成份、结构不同的钛酸钡电子薄膜. 图 13(a) 是不同的电流密度但通过的电量都是 120 mA·h 的条件下电子薄膜中钛、钛酸钡、氧化钛的含量变化曲线, 图 13(b) 是在 30 mA 电流下电子薄膜中钛、钛酸钡、氧化钛的含量随 PED 进行时间的变化曲线.

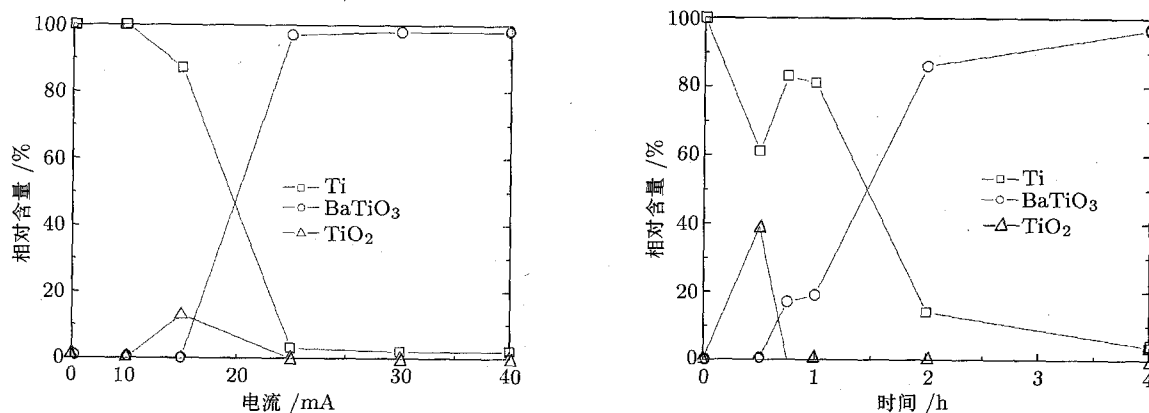


图 13 膜中成份随电流密度和处理时间发生变化 [43]

德国的 Schreckenbach 等^[45~48]利用 PED 技术在钛、钽、锆上分别制备了 BaTiO₃、SrTiO₃、NaTaO₃、CrTaO₄、SrZrO₃ 等电子薄膜。在他们的工作中，基体是厚度为 0.127 mm 的箔片。

6 PED 方法制备 DLC 膜和氮化碳膜

DLC 薄膜由于其优越的性能引起了广泛地关注。传统的制备 DLC 薄膜的方法多是利用气相沉积技术^[49]。1992 年，日本的 Yoshikatsu Namba^[50]进行了电解乙醇在硅基体上制备碳膜的成功尝试，之后出现了大量利用液相电沉积制备 DLC 薄膜的报道^[51~53]。1996 年，汪浩等^[52]利用电解甲醇的方法在硅基体上制备了 DLC 薄膜。电解有机溶液制备 DLC 薄膜时，电极间的电压达到 1000 V 甚至更高^[53]。Seiichiro Matsumoto^[49]认为此类研究中，在电极与液体的接触面上有可能发生气相放电，因此利用电解有机溶液制备 DLC 薄膜的研究，也可以归入等离子体电解沉积的范围。近来有一些研究小组^[54,55]利用含碳、氮元素的有机溶液作为电解液，

制备含氮的碳膜，试图合成由 Liu 等^[57]以及 Teter 等^[58]预言的自然界尚未发现的人工合成材料氮化碳 (α -C₃N₄, β -C₃N₄, c -C₃N₄, p -C₃N₄, g -C₃N₄)，这些研究极具理论和应用价值。目前用等离子体电解沉积方法制备 DLC 薄膜尚处于实验研究阶段。

7 PED 过程中的力学问题及其强化机理

等离子体电解沉积是一个电、化学、热力学、力学等多效应耦合的极端非平衡过程，这导致了研究的复杂性。由于等离子体放电在固-液界面产生瞬时高温并由电解液急速冷却，所制备的涂层中产生了残余应力，过高的残余应力会在放电通道的周围产生微小的裂纹。图 14 是作者在铝合金基体上制备的 PED 陶瓷层的表面扫描电镜照片，从中可以发现丰富的细观结构。放电通道、微小裂纹对涂层的服役性能、失效行为等方面具有重要影响，因此需要对残余应力、放电通道、微小裂纹的产生进行优化控制。目前在 PED 涂层的细观-宏观跨尺度耦合效应方面的研究报道尚不多见，需要进一步仔细研究。

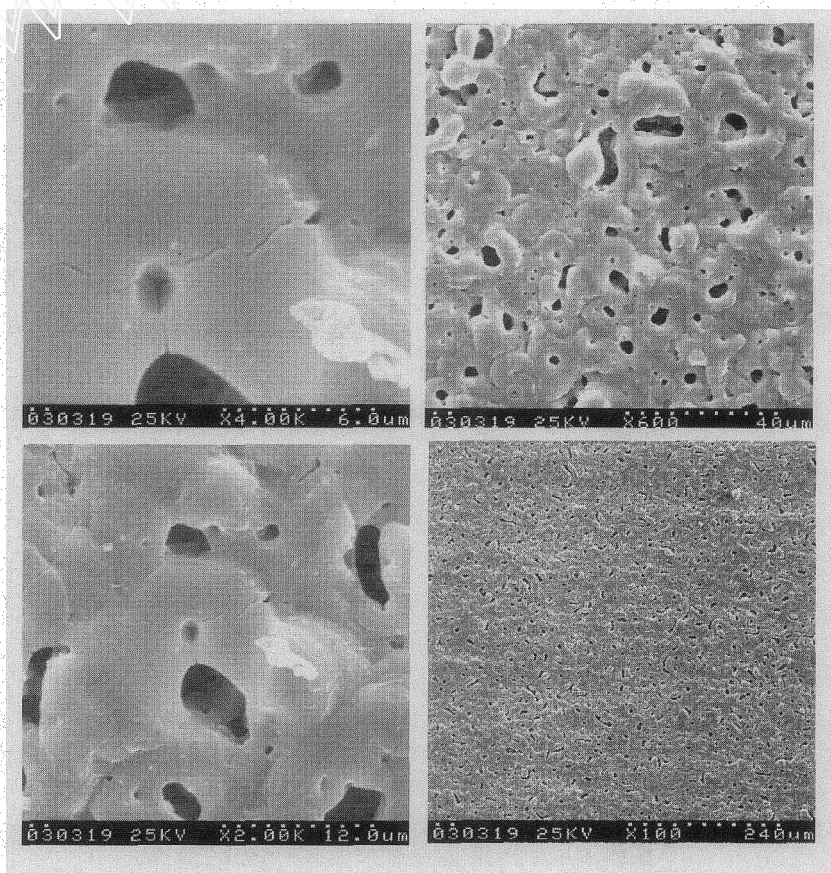


图 14 不同倍率下铝合金基体 PED 陶瓷层表面形貌，显示出丰富的细观结构

涂层材料的失效多数始于基体-涂层的界面,为了提高涂层的服役性能,需要较高的界面结合力以及界面断裂韧性.由于等离子体电解沉积在轻金属表面制备陶瓷层属于一种原位合成技术,陶瓷层与基体的结合非常牢固,界面断裂韧性相应较高,恰好满足了这方面的要求.但是目前对 PED 陶瓷层与基体的结合力、界面断裂韧性方面仍缺乏相应的研究,值得进一步探索.

在涂层材料的摩擦磨损过程中,涂层和基体中的弹塑性应力、应变等宏观力学量,在微米-纳米的尺度上磨损微粒、微小裂纹的产生-扩展等细观力学现象,和摩擦化学、材料转换等机理共同作用,影响涂层的使用性能及其服役寿命. Matthew 等人^[59,60]提出了把涂层材料的摩擦磨损机理和涂层的制备工艺结合起来研究,进行涂层的优化设计思想.把 PED 表面防护陶瓷层的失效机理和制备工艺结合起来,揭示其在摩擦磨损、腐蚀等使用条件下失效机理,进一步优化工艺参数,是一个非常重要的问题.

8 等离子体电解沉积方法的发展趋势

目前广泛应用在金属基体上制备陶瓷涂层的气相沉积技术都需要真空设备,这就增加了工艺的难度. PED 的工艺过程在电解液中实现,一般都在常压下进行.

在 PED 处理的过程中,虽然放电通道周围的温度高达数千 K,但由于电弧的影响区域仅为几个微米,加上电解液的冷却作用,基体的温度基本保持与电解液相同.目前常用的气相沉积技术与热喷涂技术,基体的温度很高.基体内部过高的温度会造成一定的不利影响,并且在一定程度上限制了其在低熔点的轻金属基体上的应用. PED 过程中基体内部较低的温度避免了热效应对基体的不利因素,更适合在低熔点的金属基体上应用.

热喷涂、激光融覆等技术在工艺过程中需要从外部引入陶瓷成份,然后依靠高能量将陶瓷融化并与基体粘结,这些技术所制备的陶瓷层与基体结合不牢,在复杂工况下容易脱落,造成工件失效.在铝合金、钛合金等轻金属表面制备 PED 陶瓷层时,基体的一部分参与了反应,生成陶瓷相.因此 PED 技术是一种原位合成的技术,可以不从外部引入陶瓷成份,所制备的陶瓷层与基体结合相当牢固.

铝合金在阳极氧化过程中需要使用酸性电解液,电解废液对环境污染严重.而 PED 处理铝合金

时,一般使用碱性电解液,是一种环保型的表面处理技术.在 PED 技术中,通过调节电解液的成份以及电流参数,膜的性能可以在较大范围内调节,这一点在前文中已经详细阐述.另外由于 PED 技术在电解液中进行,是一种非直线型的工艺,因此可以处理形状复杂的工件.

综上所述, PED 方法在轻金属表面制备陶瓷涂层,其在机理、工艺、装备等方面都取得一定程度的发展与突破,所制备的涂层硬度高,摩擦磨损性能优良,耐腐蚀,耐高温,与基体的结合力强,在工业上有应用前景.但对电弧寿命、强度、温度等参数的控制均有一定难度,涂层生长的可靠的理论模型并没有建立起来,基体和涂层的残余应力、残余变形对材料最终应用效果的影响还缺乏充分的评价,相关研究尚需进一步开展. PED 方法对钢铁的处理,还处于探索阶段.

把摩擦机理和涂层制备工艺结合起来,考虑摩擦机理进行涂层设计是当前表面工程的研究热点^[59,60].进行涂层设计的一个重要手段就是采用复合工艺制备不同性质的多层复合膜(梯度功能膜).因此 PED 方法和其他方法复合是一个重要的发展方向.

值得关注的是 PED 方法在医用材料中的应用.在医用钛合金表面利用 PED 方法制备生物活性陶瓷,结合了钛合金的强度和生物陶瓷的生物相容性、生物活性,是非常优质的生物材料.

PED 方法在功能器件上也有一定应用,如在金属基底上制备钙钛矿结构的电子薄膜.这方面极具发展潜力,但目前在这方面的基础研究开展较少.

PED 方法在制备 DLC 薄膜和氮化碳方面的应用已经有了一些有意义的尝试,以后这方面的研究必然会越来越多.

另外由于 PED 所得到的涂层表面多孔,增大了表面积,因此在化学催化方面也有这方面的研究^[56].可以预料到这方面的研究也会逐渐得到重视.

参 考 文 献

- 1 Yerokhin A L, Nie X, Leyland A, et al. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surf Coat Technol*, 1999, 122: 73~93
- 2 Van T B, Brown S D, Wirtz G P. Mechanism of anodic spark deposition. *Ceramic Bulletin*, 1997, 56(6): 563~566
- 3 Wirtz G P, Brown S D, Kriven W M. Ceramic coatings by anodic spark deposition. *Materials & Manufacturing Processes*, 1991, 6(1): 87~115

- 4 Rudnev V S, Yarovaya T P, Boguta D L, et al. Anodic spark deposition of P, Me(II) or Me(III) containing coatings on aluminium and titanium alloys in electrolytes with polyphosphate complexes. *Journal of electroanalytical chemistry*, 2001, 497: 150~158
- 5 Kurze P, Krysmann W, Schreckenbach J, Schwarz Th. Coloured ANOF layer on aluminium. *Cryst Res & Technol*, 1987, 22(1): 53~58
- 6 Dittrich K H, Krysmann W, Kurze P, Schneider H G. Structure and properties of ANOF layers. *Cryst Res & Technol*, 1984, 19(1): 93~99
- 7 Krysmann W, Kurze P, Dittrich K H, Schneider H G. Process characteristics and parameters of anodic oxidation by spark discharge (ANOF). *Cryst Res & Technol*, 1984, 19(7): 973~979
- 8 Yerokhin A L, Lyubimov V V, Ashitkov R V. Phase formation in ceramic coatings during plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys. *Ceramics International*, 1998, 24: 1~6
- 9 Nie X, Meletis E I, Jiang J C, et al. Abrasive wear/corrosion properties and TEM analysis of Al₂O₃ coatings fabricated using plasma electrolysis. *Surf Coat Technol*, 2002, 149: 245~251
- 10 Voevodin A A, Yerokhin A L, Lyubimov V V, et al. Characterization of wear protective Al-Si-O coatings formed on Al-based alloys by micro-arc discharge treatment. *Surf Coat Technol*, 1996, 86-87: 516~521
- 11 Nie X, Leyland A, Song H W, et al. Thickness effects on the mechanical properties of micro-arc discharge oxide coatings on aluminium alloys. *Surf Coat Technol*, 1999, 116-119: 1055~1060
- 12 Yerokhin A L, Voevodin A A, Lyubimov V V, et al. Plasma electrolytic fabrication of oxide ceramic surface layers for tribotechnical purposes on aluminium. *Surf Coat Technol*, 1998, 110: 140~146
- 13 Nie X, Wilson A, Leyland A, et al. Deposition of duplex Al₂O₃/DLC coatings on Al alloys for tribological applications using a combined micro-arc oxidation and plasma-immersion ion implantation technique. *Surf Coat Technol*, 2000, 121: 506~513
- 14 Gnednikov S V, Khrisanfova O A, Zavidnaya A G, et al. Production of hard and heat-resistant coatings on aluminium using a plasma micro-discharge. *Surf Coat Technol*, 2000, 123: 24~28
- 15 Gnednikov S V, Khrisanfova O A, Zavidnaya A G, et al. Composition and adhesion of protective coatings on aluminium. *Surf Coat Technol*, 2001, 145: 146~151
- 16 Butyagin P I, Khokhryakov Ye V, Mamaev A I. Microplasma systems for creating coatings on aluminium alloys. *Materials Letters*, 2003, 57: 1748~1751
- 17 Rama Krishna L, Somaraju K R C, Sundararajan G. The tribological performance of ultra-hard ceramic composite coatings obtained through microarc oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 163-164: 484~490
- 18 Apelfeld A V, Bespalova O V, Borisov A M, et al. Application of the particle backscattering methods for the study of new oxide protective coatings at the surface of Al and Mg alloys. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2000, 161-163: 553~557
- 19 Dearnley P A, Gummersbach J, Weiss H, et al. The sliding wear resistance and frictional characteristics of surface modified aluminium alloys under extreme pressure. *Wear*, 1999, 225-229: 127~134
- 20 Tian Jun, Luo Zhuangzi, Qi Shangkui, Sun Xiaojun. Structure and antiwear behavior of micro-arc oxidized coatings on aluminum alloy. *Surf Coat Technol*, 2002, 154: 1~7
- 21 Xue Wenbin, Wang Chao, Li Yongliang, et al. Effect of microarc discharge surface treatment on the tensile properties of Al-Cu-Mg alloy. *Materials Letters*, 2002, 56: 737~743
- 22 Xue Wenbin, Deng Zhiwei, Chen Ruyi, et al. Microstructure and properties of ceramic coatings produced on 2024 aluminum alloy by microarc oxidation. *Journal of Materials Science*, 2001, 36: 2615~2619
- 23 Xue Wenbin, Deng Zhiwei, Chen Ruyi, Zhang Tonghe. Growth regularity of ceramic coatings formed by microarc oxidation on Al-Cu-Mg alloy. *Thin Solid Films*, 2000, 372: 114~117
- 24 Xue W, Deng Z, Chen R, Zhang T. Microstructure and mechanical properties near interface between microarc oxidation coating and Al alloy substrate. *Surface Engineering*, 2000, 16(4): 344~348
- 25 Xue Wenbin, Deng Zhiwei, Lai Yongchun, Chen Ruyi. Analysis of phase distribution for ceramic coatings formed by microarc oxidation on aluminum alloy. *J Am Ceram Soc*, 1998, 81(5): 1365~1368
- 26 Yang Guang Liang, Lu Xian Yi, Bai Yi Zhen, Jin Zeng Sun. Characterization of microarc oxidation discharge process for depositing ceramic coating. *Chin Phys Lett*, 2001, 8(8): 1141~1143
- 27 Nykyforchyn H M, Klaviv M D, Posuvailo V M. Properties of synthesized oxide-ceramic coatings in electrolyte plasma on aluminium alloys. *Surf Coat Technol*, 1998, 100-101: 219~221
- 28 Yerokhin A L, Nie X, Leyland A, et al. Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V. *Surf Coat Technol*, 2000, 130: 195~206
- 29 Han Y, Hong S-H, Xu K W. Porous nanocrystalline titania films by plasma electrolytic oxidation. *Surf Coat Technol*, 2002, 154: 314~318
- 30 Xue Wenbin, Wang Chao, Chen Ruyi, Deng Zhiwei. Structure and properties characterization of ceramic coatings produced on Ti-6Al-4V alloy by micro oxidation in aluminate solution. *Materials Letters*, 2002, 52: 435~441

- 31 Xue W, Deng Z, Ma H, Chen R, Zhang T. Microstructure and phase composition of microarc oxidation coating formed on Ti-6Al-4V in aluminate solution. *Surface Engineering*, 2001, 17(4): 323~326
- 32 Nie X, Leyland A, Matthews A. Low temperature deposition of Cr(N)/TiO₂ coatings using a duplex process of unbalanced magnetron sputtering and micro-arc oxidation. *Surf Coat Technol*, 2000, 133-134: 331~337
- 33 Nie X, TsoTsos C, Wilson A, et al. Characteristics of a plasma electrolytic nitrocarburising treatment for stainless steels. *Surf Coat Technol*, 2001, 139: 135~142
- 34 聂学渊. 快速表面技术研究. 金属热处理, 1997, 22(3): 19~22
- 35 Yerokhin A L, Leyland A, Tsotsos C, et al. Duplex surface treatments combining plasma electrolytic nitrocarburising and plasma-immersion ion-assisted deposition. *Surf Coat Technol*, 2001, 142-144: 1129~1136
- 36 杨晓战, 何业东, 王德仁, 高唯. 阴极微弧电沉积钇稳定氧化锆涂层. 科学通报, 2002, 47(7): 525~529
- 37 Meletis E I, Nie X, Wang F L, Jiang J C. Electrolytic plasma processing for cleaning and metal-coating of steel surfaces. *Surf Coat Technol*, 2002, 150: 246~256
- 38 Han Yong, Hong Seong-Hyeon, Xu Kewei. Structure and in vitro bioactivity of titania-based films by micro-arc oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 163: 249~258
- 39 慈勇, 徐可为. 微弧氧化生成含钙磷氧化钛生物薄膜的结构. 无机材料学报, 2001, 16: 951~956
- 40 Fu Tao, Huang Ping, Zhang Yong, et al. Preparation of microarc oxidation layer containing hydroxyapatite crystals on Ti-6Al-4V by hydrothermal synthesis. *Journal of Materials Science Letters*, 2002, 21: 257~258
- 41 Nie X, Leyland A, Matthews A. Deposition of layered bioceramic hydroxyapatite/TiO₂ coatings on titanium alloys using a hybrid technique of micro-arc oxidation and electrophoresis. *Surf Coat Technol*, 2000, 125: 407~414
- 42 Gnedkov S V, Gordienko P S, Khrisanova O A, et al. Formation of BaTiO₃ coatings on titanium by microarc oxidation method. *Journal of Materials Sciences*, 2002, 37: 2263~2265
- 43 Lu Fu-Hsing, Wu Chu-Tsun, Hung Chuen-Ya. Barium titanate films synthesized by an anodic oxidation-based electrochemical method. *Surf Coat Technol*, 2002, 153: 276~283
- 44 Wu Chu-Tsun, Lu Fu-Hsing. Electrochemical deposition of barium titanate films using a wide electrolytic voltage range. *Thin Solid Films*, 2001, 398-399: 621~625
- 45 Schlottig F, Dietrich D, Schreckenbach J, Marx G. Electron microscopic characterization of SrTiO₃ films obtained by anodic spark deposition. *Fresenius J Anal Chem*, 1997, 358: 105~107
- 46 Schlottig F, Schreckenbach J, Marx G. Preparation and characterization of chromium and sodium tantalite layers by anodic spark deposition. *Fresenius J Anal Chem*, 1999, 363: 209~211
- 47 Schreckenbach J, Schlottig F, Marx G, et al. Preparation and microstructure characterization of anodic spark deposited barium titanate conversion layers. *J Mater Res*, 1999, 14(4): 1437~1443
- 48 Schreckenbach J P, Butte D, Marx G. Synthesis and microstructure of anodic spark deposited SrZrO₃. *Mikrochim Acta*, 2000, 133: 295~298
- 49 Matsumoto S. Development of diamond synthesis techniques at low pressures. *Thin solid films*, 2000, 369: 231~236
- 50 Namba Y. Attempt to grow diamond phase carbon films from an organic solution. *J Vac Sci Technol A*, 1992, 10: 3368~3370
- 51 Suzuki T, Maita Y, Yamazaki T, et al. Deposition of carbon films by electrolysis of a water-ethylene glycol solution. *Journal of Materials Science*, 1995, 30: 2067~2069
- 52 Wang Hao, Shen Ming-Rong, Ning Zhao-Yuan, Ye Chao. Deposition of diamond-like carbon films by electrolysis of methanol solution. *Appl Phys Lett*, 1996, 69(8): 1074~1076
- 53 酒金婷, 付强, 汪浩, 朱鹤孙. 液相电沉积类金刚石薄膜的相关物理化学问题. 无机材料学报, 2002, 17: 571~578
- 54 Shen Ming-Rong, Gan Zhao-Qiang, Ge Shui-Bing, et al. Preparation of nitrogen-containing carbon films by electrolysis of organic solutions. *Thin solid films*, 1999, 339: 34~37
- 55 Fu Qiang, Cao Chuan-Bao, Zhu He-Sun. Synthesis of nitrogenated carbon films by cathodic electrodeposition at the solid-liquid interface. *Materials Letters*, 2000, 42: 166~170
- 56 Patcas F, Krysmann W, Hönicke D, Buciuman F C. Preparation of structured egg-shell catalysts for selective oxidations by the ANOF technique. *Catalysis Today*, 2001, 69: 379~383
- 57 Liu A Y, Cohen M L. Prediction of new low compressibility solids. *Science*, 1989, 245: 841~842
- 58 Teter D M, Hemley R J. Low-compressibility carbon nitride. *Science*, 1996, 271: 53~55
- 59 Matthews A, Leyland A, Holmberg K, Ronkainen H. Design aspects for advanced tribological surface coatings. *Surf Coat Technol*, 1998, 100-101: 1~6
- 60 Holmberg K, Matthews A. *Coatings Tribology*. Amsterdam: Elsevier, 1994

REVIEW ON PLASMA ELECTROLYTIC DEPOSITION*

GUAN Yongjun XIA Yuan

Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China

Abstract Plasma electrolytic deposition (PED) is a new technology in surface engineering. The paper introduces the main mechanism of PED, as well as its applications in different fields such as surface modification of metal, electronic films, medicine films, DLC films and nitrogen-containing carbon films etc. The principal mechanism of PED is as follows: when the electrical potential between the anodic and cathode reaches a certain value, the electrical field strength in the electrode/ electrolyte interface is sufficient to produce a dielectric breakdown, which is utilized to deposit ceramic layer or to saturate some elements into the substrate. As its applications to the structural materials, PED is successful in increasing material's anti wear and anti corrosion ability by depositing ceramic layers to light metals such as aluminum alloy, magnesium alloy and titanium alloy or saturating carbon, nitrogen into steel. Electrolyte containing calcium and phosphorus is utilized to deposit bioactive film on the surface of titanium alloy to form chemical bond with host bone. Appropriate electrolytes are chosen to synthesize perovskite type electric films such as BaTiO_3 , SrTiO_3 , NaTaO_3 , SrZrO_3 etc. High voltage electrolysis of organic liquid is utilized to form high performance films such as DLC films and carbon nitride films. The toughening mechanism and some important mechanics problem about PED coatings such as the influences of micro defects on macro performance, interface fracture toughness, residual stress and adhesion strength are discussed and need further research work. Ceramic coating deposited with PED on aluminum alloy has been used successfully. Furthermore, PED is also suitable for surface treatment for steel, biological active materials and electronic films.

Keywords Plasma electrolytic deposition; Ceramic layer; Surface modification; Biomaterials; Electrolytic films; DLC films; Nitrogen-containing carbon films

* The project supported by the National Nature Science Foundation of China (50071066).