

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20170427003

预处理对阴极等离子电解沉积制备 Al_2O_3 涂层性能的影响

王林秀¹, 王德仁¹, 李文超¹, 李文凯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; 2. 福特汽车工程研究(南京)有限公司, 南京 211106)

摘要: 采用阴极等离子电解沉积法在镍基高温合金 K418 上制备 Al_2O_3 陶瓷层, 为降低沉积过程中的电流密度, 研究了 950 °C 预处理对涂层微观组织、物相组成、力学性能及沉积过程中电流密度-电压曲线的影响。结果表明: 预处理对涂层的表面、截面形貌和物相组成没有明显影响。当预处理时间延长至 300 min, 涂层抗超声振荡性能和抗热冲击性能分别提高了 106.36% 和 90.13%。拉伸法测定涂层结合强度结果显示, 经 950 °C 预处理 30 min 的试样结合力可由未经预处理时的 24.60 MPa 提高至 37.32 MPa。这些特性主要归因于预制氧化膜使合金基体表面导电性下降, 有效地将电流密度-电压曲线第一个峰值由未经预处理的 1.84 A/cm² 降至 0.26 A/cm², 同时氧化膜的存在为后续等离子放弧均匀化提供基础, 从而提高了涂层与基体之间的结合力。

关键词: 阴极等离子电解沉积; 氧化铝涂层; 预处理; 结合强度

中图分类号: TG174.444

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2017)06-0075-09

Effects of Pretreatment on Properties of Al_2O_3 Coating by Cathode Plasma Electrolytic Deposition

WANG Lin-xiu¹, WANG De-ren¹, LI Wen-chao¹, LI Wen-kai²

(1. Beijing Key Laboratory for Corrosion-Erosion and Surface Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083; 2. Ford Motor Research & Engineering (Nanjing) Co., Ltd., Nanjing 211106)

Abstract: The Al_2O_3 coatings were prepared by cathode plasma electrolytic deposition (CPED) on cast nickel-based superalloy K418. In order to reduce the current density in the deposition process, the effects of pretreatment at 950 °C on the coating structure, phase, properties and the current density-voltage curves were studied. The results show that pretreatment has no obvious effects on the surface, cross section morphologies or phase structure of the coating. When the pretreatment time is prolonged to 300 minutes, the anti-ultrasonic and anti-thermal shock properties of the coating are improved by 106.36% and 90.13%, respectively. The tensile strength of the Al_2O_3 coating sample increases from 24.60 to 37.32 MPa after pretreatment at 950 °C for 30 minutes. The beneficial property improvement can be attributed to the decrease of the surface conductivity of the sample. The existence of the film can provide the basis for the subsequent uniform plasma discharge, which has reduced the first peak data of the current density-voltage curve from 1.84 A/cm² to 0.26 A/cm².

Keywords: cathode plasma electrolytic deposition (CPED); Al_2O_3 coating; pretreatment; bonding strength

0 引言

近年来机动车持有量迅速增加, 由机动车尾气排放引起的环境污染问题愈发严重, 目前可供选择的汽车污染控制技术包括机内净化和机外净

化两大类^[1]。采用机外净化技术对汽车产生的尾气进行净化以减少污染是目前广泛采用的净化技术^[2], 其主要是利用净化催化系统, 在废气还未排入大气氛围时, 便已对尾气进行处理, 最终减轻

收稿日期: 2017-04-27; 修回日期: 2017-09-24

网络出版日期: 2017-11-01 11:41; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20171101.1141.012.html>

通讯作者: 王德仁 (1971—), 男 (汉), 副教授, 硕士; 研究方向: 腐蚀机理与表面防护技术; E-mail: dr_wang@ustb.edu.cn

引文格式: 王林秀, 王德仁, 李文超, 等. 预处理对阴极等离子电解沉积制备 Al_2O_3 涂层性能的影响[J]. 中国表面工程, 2017, 30(6): 75-83.

WANG L X, WANG D R, LI W C, et al. Effects of pretreatment on properties of Al_2O_3 coating by cathode plasma electrolytic deposition[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(6): 75-83.

尾气对大气环境的污染。汽车尾气净化催化系统由载体骨架、活性载体涂层以及催化剂活性组分 3 部分组成, 由于活性氧化铝 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 拥有高比表面、多孔吸附能力强和良好的粘接性和机械性能^[3-4], 故常采用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷层作为机动车的催化剂载体。堇青石蜂窝陶瓷体通常被用作载体骨架^[5], 但由于其形状一定, 催化作用面积受到一定限制, 现拟在机动车排气管道内壁制备催化剂载体从而实现更大面积的尾气净化催化效果。排气管道因为靠近发动机, 排出气体温度高达 1 000 ℃^[6], 故管道材料要求具有良好的抗氧化性、高温强度和热疲劳特性, 其中奥氏体不锈钢和铁素体不锈钢被广泛应用, 但奥氏体不锈钢虽具有良好的高温强度, 却容易发生氧化皮剥落, 而铁素体不锈钢虽具有良好的抗氧化性能, 但高温强度较差^[7]。镍基高温合金工作温度高, 组织稳定, 具有良好的抗高温氧化性能、热腐蚀性能、热疲劳特性和较高的高温强度, 被广泛应用于航空发动机、机动车涡轮叶片、排气管道等方面。因此文中选用镍基合金作为涂层沉积的基体材料。

阴极等离子电解沉积技术 (Cathode plasma electrolytic deposition, CPED) 是一项非常具有发展前景的涂层沉积技术, 其主要利用沉积过程中等离子体产生的高能量, 将传统电解沉积与等离子体过程相结合, 可在不同基体上制备出多种类型的涂层, 如金属合金涂层^[8-9]、陶瓷涂层^[10-12]、碳薄膜和类金刚石膜^[13]等。由于该方法具有设备简单、工艺高效、不受基体工件形状限制等优点, 近年来在涂层制备及表面改性领域备受关注。但是在实际生产应用中, 该技术面临的一大难题是沉积过程中电流密度过大而引起的边角效应和高能耗问题, 其不仅会影响涂层的均匀性, 导致涂层质量下降, 而且还会造成涂层制备成本过高等经济问题。如何降低 CPED 技术制备过程中的电流密度, 从而实现在复杂大面积工件上低能耗、高品质地沉积涂层, 是现阶段阴极等离子电解沉积技术走向应用必须要面对和解决的事情。

Wang^[14]等通过在电解液中加入水溶性高分子聚乙二醇 (PEG) 使得阴极等离子电解的临界起弧电流密度显著降低, 实现了较大面积涂层的沉积; 邓舜杰^[15]等利用阴极区施加陶瓷微珠的手段, 有效地将起弧电流密度下降 1 个数量级, 进而在大面积阴极表面沉积厚度均匀的氧化锆涂层; Liu^[16]等采用对电解液进行 PEG 和溶胶化协同作用处理, 发现改性后的 CPED 能耗降至原来的 1/3, 涂层沉积效率显著增大。以上研究均是从电解液或者沉积环境来降低阴极等离子电解沉积过程中的电流密度大小, 而对合金基体进行预处理来改性电流密度尚未有研究。

文中采用阴极等离子电解沉积法在镍基高温合金 K418 上沉积 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 多孔陶瓷层, 通过对合金基体进行 950 ℃ 预处理的方法降低沉积过程中的电流密度, 并研究预处理时间对涂层形貌、物相组成、抗超声剥落和热冲击性能及结合强度的影响。

1 试验材料及方法

1.1 试样制备

试验采用阴极等离子电解沉积技术在镍基合金 K418 基体上沉积 Al_2O_3 陶瓷层。K418 铸造高温合金的化学成分如表 1 所示, 试样经 400 号 SiC 水性砂纸打磨后, 分别用去离子水和无水乙醇超声波清洗 20 min 取出后烘干。预处理方式为待马弗炉温度上升至 950 ℃ 恒温, 将合金试样 K418 放入, 在一定时间后取出空冷待用。

采用的设备装置示意图见图 1, 其中电源是高频开关直流脉冲电源, 最大输出电压 500 V, 最大输出电流 30 A, 频率 50~2 000 Hz, 占空比 0%~90%; 阴极采用 20 mm×10 mm×3 mm 的 K418 合金, 阳极采用 50 mm×100 mm 的铂片, 电解液由 0.5 mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 25 g/L 聚乙二醇水溶液组成; 电脑控制系统可以记录自动升压过程中电压和电流随时间的变化曲线, 在测试电流密度-电压曲线时计算机控制的自动升压速率为 1 V/s。

表 1 K418 铸造高温合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of cast high temperature alloy K418										(w/%)
Element	C	B	Cr	Mo	Ti	Al	Fe	Nb	Zr	Ni
Content	0.08~0.16	0.008~0.02	11.5~13.5	3.8~4.8	0.5~1.0	5.5~6.4	≤1	1.8~2.5	0.06~0.15	Bal.

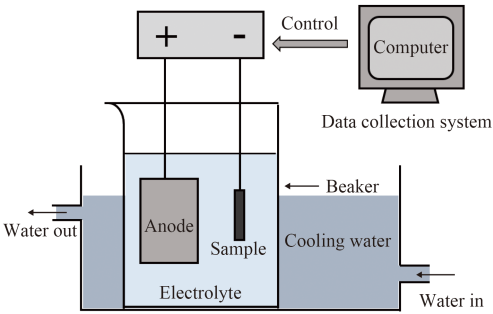


图 1 阴极等离子电解沉积装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of cathodic plasma electrolytic deposition device

1.2 表征与分析

将试样利用 SBS-12 小型离子溅射仪进行喷金处理使表面导电, 喷金时间为 50 s, 后采用 JSM-6510 型扫描电子显微镜 (SEM) 及自带的能谱分析 EDS 系统 (NORAN system Six Models200/300) 观察试样的表面和截面形貌, 并且利用 EDS 对涂层进行成分分析表征; 采用 Rigaku (日本理学)DMAX-RB12KW 旋转阳极衍射仪对涂层进行相组成分析, 阳极 Cu 靶, $\lambda_{\text{K}\alpha}=1.5406\text{ \AA}$, 工作电压 40 kV, 工作电流 150 mA, 扫描方式为 $2\theta/\theta$ 耦合连续扫描, 步宽 0.02° , 扫描速度 $10^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $10^\circ\sim90^\circ$ 。

利用 KQ-100B 型超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司, 工作功率为 100 W, 振动频率为 40 kHz) 检测涂层与基体之间的结合性能。首先将样品置于水介质中, 超声波作用 30 min, 取出烘干称重, 计算剥落量, 模拟评价涂层的抗超声震荡性能。然后将样品置于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 马弗炉中保温 5 min 后, 取出空冷 5 min, 如此循环共进行 2 h, 即 12 次, 结束后再将试样进行超声波作用 30 min 以计算涂层剥落量, 模拟评价涂层的抗热冲击性能。

采用粘接拉伸试验法测试涂层与基体之间的结合强度: 将涂层制备在直径为 25 mm, 厚度为 3 mm 的 K418 圆片镍基合金上, 采用 AK04-1 高强度结构胶, 将 A 胶和 B 胶按质量比为 4 : 1 配比搅拌均匀, 将其试样粘接在拉伸夹具上, 并按 HB5476-91 标准处理, 制备平行样若干个。最后利用 CMT5205 微机控制电子万能试验机测试其结合强度。

2 试验结果

2.1 预处理时间对预制氧化膜的影响

等轴晶铸造高温镍基合金 K418 在 $650\sim950\text{ }^\circ\text{C}$ 下具有良好的热强性、热稳定性和力学性能, 为在其表面获得均一稳定的氧化物膜层, 选择 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 为预处理温度。将超声清洗烘干后的试样置于 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 的马弗炉中, 分别在 5、30、60 和 300 min 后取出空冷, 记录预处理前后合金试样的质量变化, 用增重法粗略估算该氧化层的厚度, 结果如图 2 所示。分析数据可知, 氧化膜的厚度随着氧化时间的延长而增厚, 且氧化增重主要发生在预处理的前 30 min。根据计算可知, 在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 下预处理所制备的氧化膜厚度较薄, 预处理 300 min 后单位面积氧化增重仅 $0.09\text{ mg}/\text{cm}^2$, 用增重法粗略估算其厚度约为 230 nm。

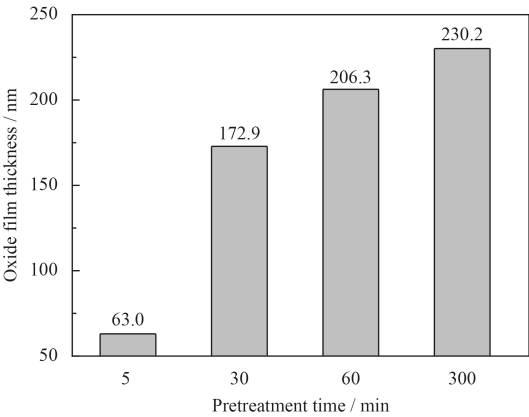


图 2 预处理时间对预制氧化膜厚度的影响

Fig.2 Effects of pretreatment time on thickness of the oxide film

表 2 和图 3 分别为 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 预处理不同时间后合金基体的 EDS 元素分析及其对应的表面形貌。结合图表进行分析, 由于铝元素容易在试样表面发生选择性氧化, 随着氧化时间的增长, 合金表面会生成一层薄薄的氧化铝膜, 且热处理时间越

表 2 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 预处理不同时间试样表面的 EDS 分析							
Table 2 EDS analysis of samples with different pretreatment time under $950\text{ }^\circ\text{C}$							
	(w/%)						
Time/min	O	Al	Ti	Cr	Ni	Nb	Mo
0		5.10	0.92	13.50	73.51	3.74	3.24
5	5.33	7.48	0.58	13.43	70.84		2.35
30	10.36	13.91		13.08	60.93		1.72
60	11.75	15.64	0.45	14.03	58.13		
300	15.54	26.42		12.89	45.14		

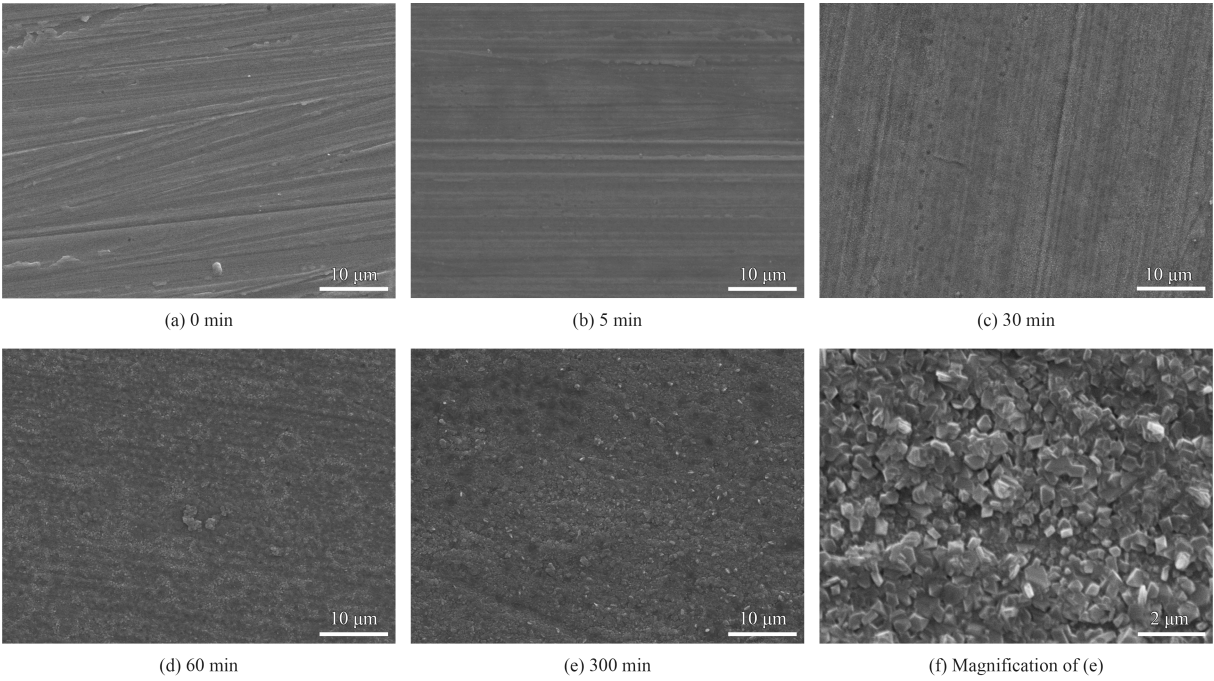


图 3 950 °C 预处理不同时间后试样的表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of the samples after pretreatment at 950 °C for different time

长，颗粒状氧化物膜生成越明显，即合金基体表面越粗糙，如图 3(f) 所示。

2.2 预处理对涂层形貌的影响

图 4 和图 5 分别为 950 °C 预处理不同时间 CPED 制备 Al_2O_3 涂层表面和截面微观形貌。由

图 4 得知预处理前后涂层形貌均为多孔结构，始终保持作为催化剂载体多孔的优点。观察图 5 可知，涂层厚度均在 120~130 μm ，由 CPED 制备的氧化铝陶瓷层具有疏松多孔的结构，但涂层与基体之间结合力良好，并未出现开裂或剥落等现象。

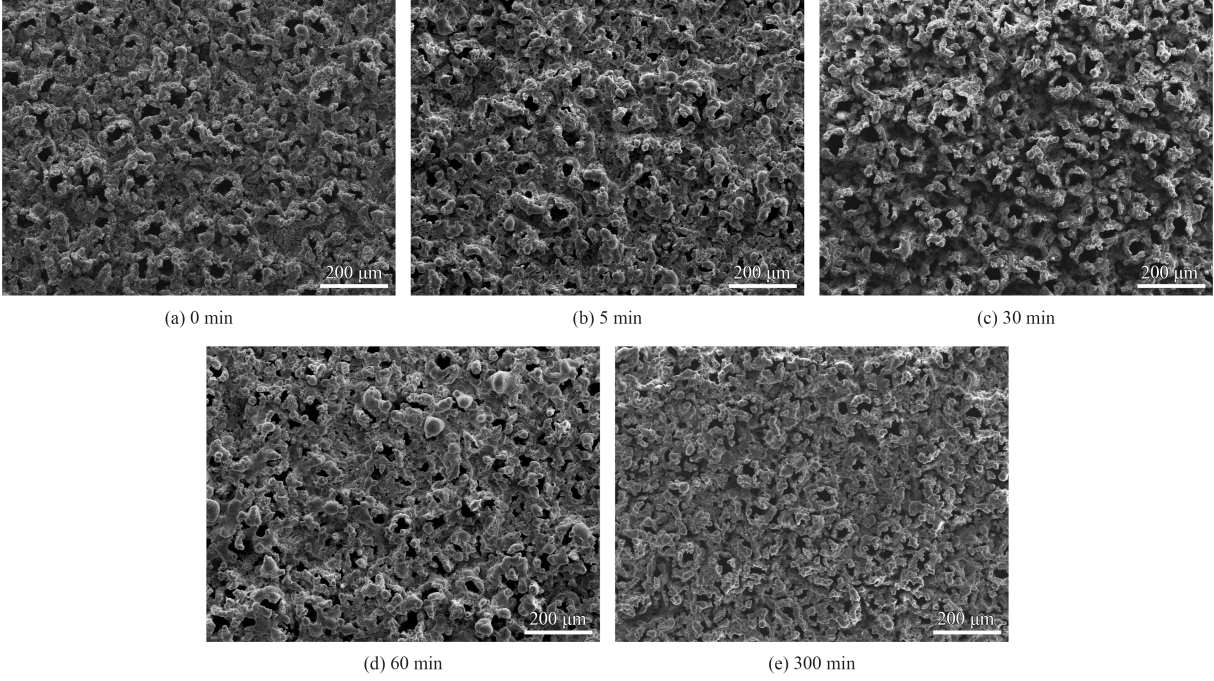


图 4 不同预处理时间氧化铝涂层的表面微观形貌

Fig.4 Surface morphologies of the alumina coating pretreated for different time

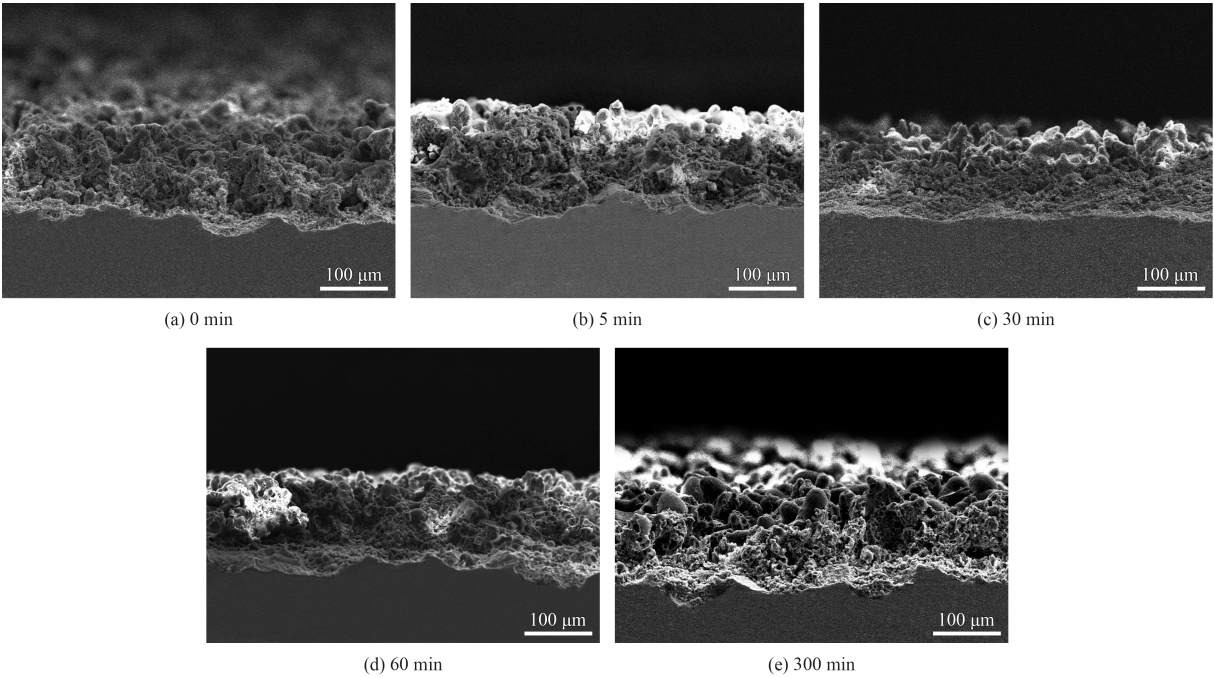


图 5 不同预处理时间氧化铝涂层的截面微观形貌

Fig.5 Cross section morphologies of alumina coating pretreated for different time

2.3 预处理对涂层物相组成的影响

图 6 为 950 ℃ 预处理不同时间对 CPED 制备 Al_2O_3 涂层物相组成的影响。分析 XRD 测试结果可知, 预处理时间长短对涂层的物相组成没有明显影响, CPED 制备的 Al_2O_3 涂层仍主要由 γ 相构成, 含少量 α 相。

根据积分面积法和自冲洗法粗略计算可知, 采用阴极等离子电解沉积技术在镍基高温合金 K418 上制备氧化铝涂层, 其 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 质量分数约占到 80%。

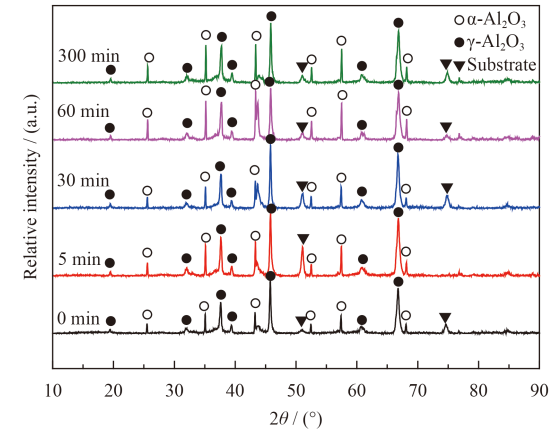


图 6 不同预处理时间氧化铝涂层的物相组成

Fig.6 Phase structure of alumina coating pretreated for different time

2.4 预处理对涂层抗超声剥落和热冲击性能的影响

将金属基体在 950 ℃ 下进行不同时间的预处理后, 利用阴极等离子电解沉积法在合金上制备 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层, 用超声震荡以及热冲击后再经超声震荡的样品重量损失来分别模拟评价抗超声剥落和热冲击性能, 每个条件制备 3 个平行样, 结果取平均值, 如图 7 和图 8 所示。

从图 7 和图 8 可以看出, 未经预处理的试样在水介质中超声 30 min 剥落量为 2.27 mg, 再经

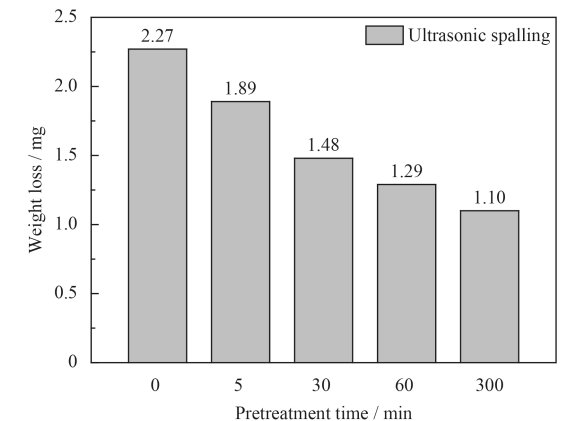


图 7 不同预处理时间涂层的抗超声剥落性能

Fig.7 Anti-ultrasonic spalling of alumina coating pretreated for different time

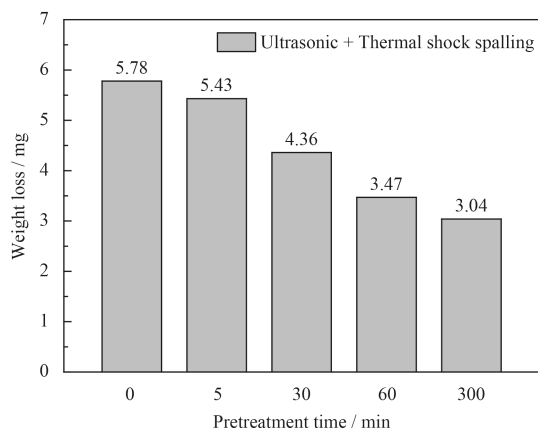


图8 不同预处理时间对涂层的抗热冲击性能的影响

Fig.8 Effects of thermal shock resistance of alumina coating pretreated for different time

600 ℃ 热震 12 次后超声剥落量达 5.78 mg。当预氧化时间从 5 min 延长至 300 min，无论是涂层的抗超声振荡性能还是抗热冲击性能，都有所提高。当合金试样经过 950 ℃ 预处理 300 min 后，氧化铝涂层超声剥落量和热震+超声剥落量分别为 1.10 mg 和 3.04 mg，相比未经预处理的试样，其抗超声剥落和热冲击性能可提高 106.36% 和 90.13%。

2.5 预处理对拉伸法测定涂层结合强度的影响

综合考虑预处理时间对涂层微观形貌和抗超声振荡、热震性能以及整体能耗效率的影响，选择未经预处理和 950 ℃ 下预处理 30 min 的试样进行涂层结合强度性能测试，其中涂层制备条件均为 150 V 下沉积 60 min，结果如图 9 所示。

从图 9 可以看出，未经预处理和经 950 ℃ 预

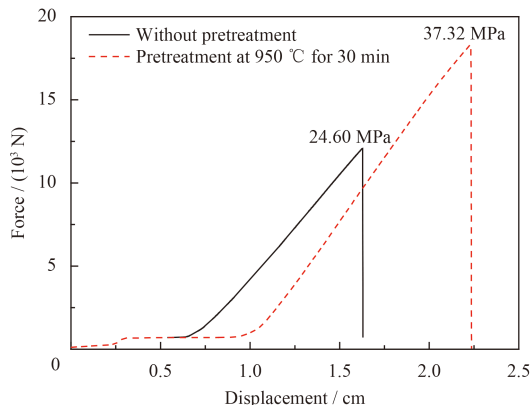


图9 预处理对涂层抗拉伸性能的影响

Fig.9 Effects of pretreatment on tensile properties of alumina coating

处理 30 min 试样的涂层结合强度分别为 24.60 MPa 和 37.32 MPa。可见，经 950 ℃ 预处理可大大提高涂层与基体之间的结合强度。

3 预处理对 CPED 沉积工艺过程的影响及其原理分析

CPED 过程主要包含如下 4 个阶段：① 首先接通电压后，在阴极附近溶液中的 H^+ 得到电子，生成氢气，气泡逐渐长大，一旦达到临界尺寸，将从电极表面脱离而释放。在电压较低条件下，电流密度-电压呈线性关系，此时符合法拉第定律和欧姆定律^[17]。而随着电压的升高，电流也成正比升高，氢气泡的数量足够多时，由于压缩效应，大量气泡富集在电极表面致使电极表面的电阻变大，使得电极附近区域电解液的欧姆热增加，大量焦耳热的产生使得电解液蒸发并开始产生蒸汽泡^[18]。当电流密度继续增大时，气泡的成核点数量也随之增多，在临界条件下气泡完全覆盖于整个工作电极表面，形成连续气膜，使得电流骤降。由于此时未达到气体膜击穿电压，连续气膜层不断增厚，使电流密度-电压曲线出现一小段平台阶段。同时此阶段由于阴极附近 H^+ 的大量流失，使得 OH^- 数量增多， OH^- 与电解液中的 Al^{3+} 结合生成 $Al(OH)_3$ 附着在阴极表面；② 随着电压的升高，在满足阴极表面形成连续气膜和达到击穿电压这两个条件后，开始放弧产生等离子体，同时击穿气膜层，肉眼可观测到明亮红黄色火花，此时为零星放弧阶段；③ 随着电压的继续升高，放弧现象愈加明显，反应愈加均匀，此时等离子体会轰击 $Al(OH)_3$ 使其烧结成 Al_2O_3 ，此阶段为连续放弧阶段；④ 直至最后进入剧烈放弧阶段，如果电压继续升高，则等离子体的高能量可能会将试样击毁。

电极周围产生等离子体的必要条件是在电极表面生成或存在一层电介质阻挡膜，其可以是固体膜也可以是气体膜。当电压超过某一临界值时，电解质阻挡膜将被击穿，发生放弧现象产生等离子体，在水溶液体系中采用阴极等离子电解沉积法在镍基合金上沉积 Al_2O_3 陶瓷层前期过程中形成的电介质阻挡膜正是由氢气和水蒸气组成的混合膜。

图 10 所示为预处理不同时间对 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 水溶液体系 CPED 过程中电流密度-电压曲线的影

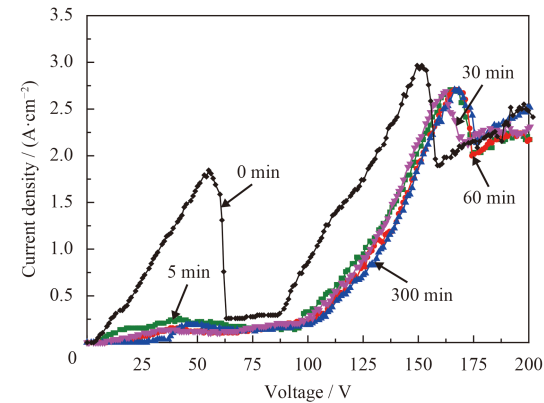


图 10 不同预处理时间对 CPED 过程中电流密度-电压的影响
Fig.10 Effects of different pretreatment time on current density-voltage in CPED process

响。分析图 10 可知, 在阴极表面形成连续气膜时, 由于溶液电导率较高使得电流密度-电压曲线第一个峰值高达 $1.84\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 试样经过 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 预处理后, 可以大幅度的降低形成连续气膜时的电流密度大小, 其原因是镍基高温合金 K418 中含有微量铝、铌等元素, 经 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温下预处理后合

金表面会形成一层薄薄的氧化物膜, 预氧化膜的存在使得金属基体导电性下降, 将电流密度-电压曲线第一个峰值由未经预处理的 $1.84\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 降至 $0.26\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以下, 起到前期有效降低阴阳两极之间电流密度的作用。但预处理时间的长短对峰值降低没有明显作用, 其主要原因是预处理 5 min 后, 试样表面就已生成一层均匀覆盖、导电性较差的氧化膜, 起大幅度降低金属基体导电性的作用。另外从图 10 可以看出, 经预处理后试样电流密度-电压曲线的第二个峰值往右移动, 该峰值电压的增大有利于涂层沉积电压的升高, 适当提高沉积电压有利于增强涂层与基体之间的结合力。

图 11 为阴极等离子电解沉积过程中随着电压升高, 试样表面的宏观形貌变化图, 其中图 11(a) 为未经预处理试样, 图 11(b) 为经 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 预处理 30 min, 升压速率均为 1 V/s 。对比前面 5 个图可知, 经 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 预处理后的试样随着电压的升高, 其表面仍有气泡析出, 但预氧化膜的存在使得金属基体导电性下降 (并非绝缘, 接通电压后试

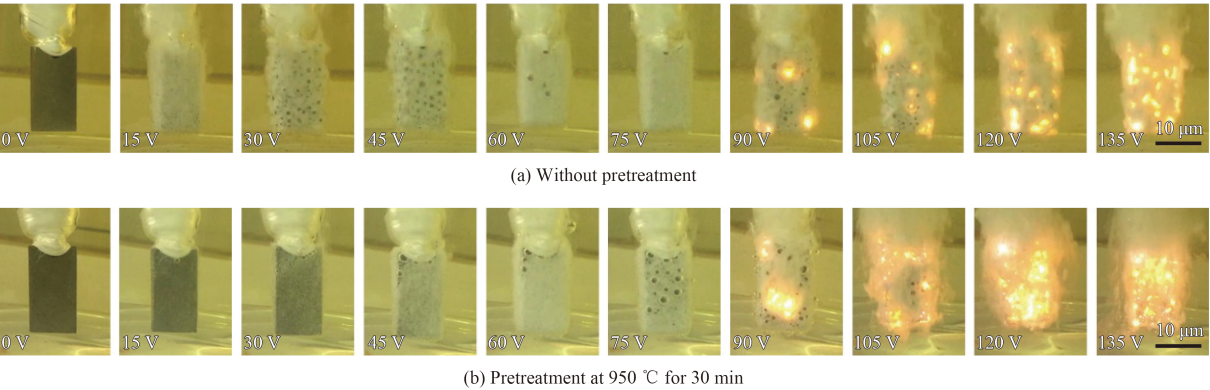


图 11 电压升高过程中阴极材料的宏观形貌

Fig.11 Macroscopic morphologies of cathode materials in voltage-raising period of CPED process

样表面仍有气泡析出), 从而析出气泡速度缓慢, 起到前期有效降低阴阳两极之间电流密度的作用。

由于后续放弧剧烈, 高能的等离子体将预制氧化膜轰击掉, 故预处理不同时间对氧化铝涂层的表面、截面形貌和物相组成没有明显影响。图 12 所示为未经处理和经 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理 30 min 后合金的微观形貌对比。图 12(a) 为未经预处理的空白样, 表面较为平整, 图 12(b) 为经 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 预处理 30 min 后合金基体微观形貌, 其表面有一层薄薄的氧化物, 同时有较多的铌析出相。图 12(c)(d)

所示为铌析出相 SEM 形貌及其能谱 (EDS) 分析, 该物质的存在使经预处理后的试样表面粗糙度大大提高, 由于等离子放弧最容易在膜层缺陷处产生, 所以铌析出相的存在为后续的放弧阶段提供了便利的条件。观察图 11 后 4 张图片可知, 未经预处理试样由于表面较光滑, 火花四处游走, 放电不均匀, 而经预处理的试样由于预制氧化膜的存在, 减弱了等离子体对基体的轰击作用, 使得放电更加均匀, 进一步提高了涂层与基体之间的结合力。

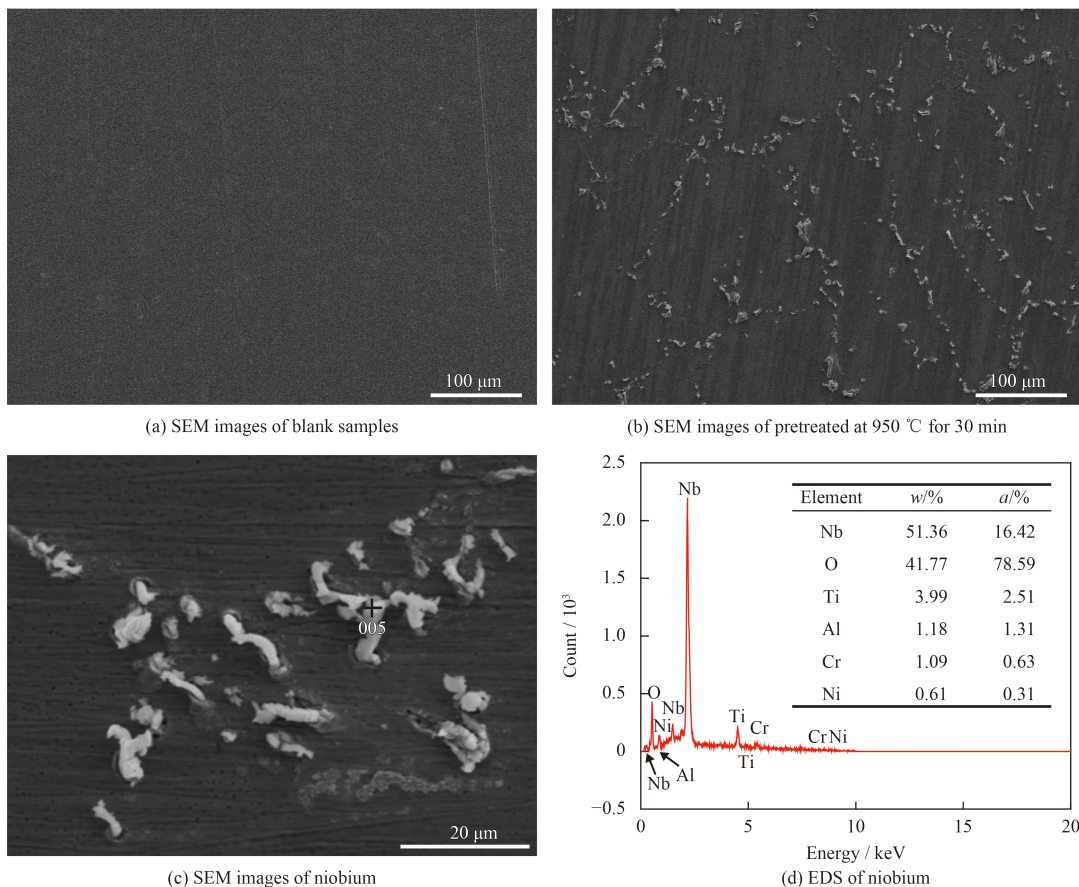


图 12 未经处理和经 950 °C 预处理 30 min 后合金的 SEM 形貌和 EDS 分析

Fig.12 SEM images and EDS analysis of the alloy after untreated and pretreated at 950 °C for 30 mins

4 结 论

通过对合金试样进行 950 °C 不同时间预处理, 研究了其预氧化膜对阴极等离子电解沉积法在镍基高温合金 K418 上制备 Al_2O_3 陶瓷层的表面和截面形貌、物相组成、抗超声剥落和热冲击性能、涂层结合强度和沉积过程中电流密度-电压曲线的影响规律, 得到如下结论:

(1) 预处理时间对涂层表面、截面形貌和物相组成没有明显影响, 涂层仍保持疏松多孔结构和 γ - Al_2O_3 相, 涂层厚度约为 120~130 μm 。

(2) 随着预处理时间的延长, 涂层的抗超声震荡和热冲击性能有所提高。当预处理时间延长至 300 min, 涂层抗超声振荡性能和抗热冲击性能分别可提高 106.36% 和 90.13%。拉伸试验结果表明, 经 950 °C 预处理 30 min 的试样结合强度可由未经预处理时的 24.60 MPa 提高至 37.32 MPa。

(3) 将合金基体在 950 °C 下进行一定时间预处理, 合金表面可生成一层较薄的氧化物层, 大大

降低了电流密度-电压曲线的第一个峰值, 预处理前后峰值由 1.84 A/cm² 降至 0.26 A/cm²。

参考文献

- [1] 徐梦杰, 王惜慧. 汽车尾气对环境污染及改进措施[J]. 资源节约与环保, 2016(6): 113-114.
XU M J, WANG X H. Improvement measures of environmental pollution caused by automobile exhaust[J]. Resources Economization & Environment Protection, 2016(6): 113-114 (in Chinese).
- [2] 耿永生. 汽车尾气污染及其控制技术[J]. 环境科学导刊, 2010, 29(6): 62-69.
GENG Y S. Automobile exhaust pollution and its control technology[J]. Environmental Science Survey, 2010, 29(6): 62-69 (in Chinese).
- [3] 何清泉. 活性氧化铝多孔介质制备及其吸附性能的研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2015.
HE Q Q. Study on alumina porous media preparation and adsorption properties[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2015 (in Chinese).
- [4] OIKAWA T, MASUI Y, TANAKA T, et al. Lewis acid-

- modified mesoporous alumina: A new catalyst carrier for methyltrioxorhenium in metathesis of olefins bearing functional groups[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2007, 692(1): 554-561.
- [5] 张巍. 堇青石综合利用现状与展望[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2015, 34(2): 426-442.
- ZHANG W. Progress and prospect on utilization of cordierite material[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2015, 34(2): 426-442 (in Chinese).
- [6] 谢剑, 刘静, 郭兆松. 退火工艺对汽车排气管不锈钢 SUS304 成形性能的影响[J]. *铸造技术*, 2016(4): 673-675, 678.
- XIE J, LIU J, GUO Z S. Effect of annealing process on forming properties of SUS304 stainless steel for automobile exhaust pipe[J]. *Foundry Technology*, 2016(4): 673-675, 678 (in Chinese).
- [7] 石永泉, 李健医, 熊远梅. 汽车排气管用不锈钢及发展趋势[C]. 河南省汽车工程科技学术研讨会, 2008.
- SHI Y Q, LI J Y, XIONG Y M. The development trend of stainless steel for automobile exhaust pipe[C]. *Henan Automotive Engineering Science and Technology Symposium*, 2008 (in Chinese).
- [8] QUAN C, HE Y. The morphology change of Co coatings prepared by cathode plasma electrolytic deposition[J]. *Materials Letters*, 2015, 153: 92-95.
- [9] QUAN C, HE Y. Microstructure and characterization of a novel cobalt coating prepared by cathode plasma electrolytic deposition[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 353: 1320-1325.
- [10] DENG S, WANG P, HE Y. Influence of adding glass beads in cathode region on the kinetics of cathode plasma electrolytic depositing ZrO_2 coating[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 279: 92-100.
- [11] DENG S, WANG P, HE Y, et al. Thermal barrier coatings with Al_2O_3 -Pt composite bond-coat and $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Pt top-coat prepared by cathode plasma electrolytic deposition[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2016, 291: 141-150.
- [12] WANG P, HE Y D, DENG S J, et al. Porous α - Al_2O_3 , thermal barrier coatings with dispersed Pt particles prepared by cathode plasma electrolytic deposition[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2016, 23(1): 92-101.
- [13] ZHAO H P, HE Y D, KONG X H, et al. Carbon nanotubes and diamond-like carbon films produced by cathodic micro-arc discharge in aqueous solutions[J]. *Materials Letters*, 2007, 61(27): 4916-4919.
- [14] WANG P, DENG S, HE Y, et al. Influence of polyethylene glycol on cathode plasma electrolytic depositing Al_2O_3 anti-oxidation coatings[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(7): 8229-8233.
- [15] 邓舜杰. 阴极等离子电解沉积弥散 Pt 颗粒增韧 8YSZ、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 热障涂层的研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2016.
- DENG S J. The properties of 8YSZ, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ thermal barrier coatings toughened by Pt particles prepared by cathode plasma electrolytic deposition[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2016 (in Chinese).
- [16] LIU C, ZHANG J, HE Y, et al. Synergistic effect of PEG and hydrosol treatments of solution on preparing Al_2O_3 coating by cathode plasma electrolytic deposition[J]. *Materials Research Express*, 2017, 4(3): 036306.
- [17] YEROKHIN A L, NIE X, LEYLAND A, et al. Plasma electrolysis for surface engineering[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1999, 122(2-3): 73-93.
- [18] BASAK I, GHOSH A. Mechanism of spark generation during electrochemical discharge machining: A theoretical model and experimental verification[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1996, 62(1-3): 46-53.

(责任编辑: 黄艳斐)