

钢基阳极氧化膜的制备与表征

罗松, 郑琼彬, 揭晓华

(广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510006)

摘要: 目的 在碳钢表面制备阳极氧化膜, 探讨阳极氧化膜的成分组成。方法 采用恒电流阳极氧化法在含 $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NH}_4\text{F}$ 和 $0.5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ 的乙二醇电解液中, 于 45[#] 钢表面制备阳极氧化膜。通过 SEM、EDS、XPS、Raman、IR、动电位极化测试等技术手段表征所制备的阳极氧化膜。结果 所获阳极氧化膜外观为黄色。电流密度为 1 A/dm^2 时, 氧化膜局部区域出现彩虹色; 电流密度为 1.5 A/dm^2 时, 氧化膜颜色较均匀。随着氧化时间的增加, 氧化膜颜色变深。阳极氧化膜表面具有特征图案。EDS 分析发现, 阳极氧化膜中存在 Fe、O、C。XPS 分析进一步表明, 阳极氧化膜中还含有 F 元素。Fe 2p XPS 谱的各项数据均与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的较为吻合。拉曼分析表明, 电流密度为 1.5 A/dm^2 的阳极氧化膜的拉曼光谱的峰的数量多于电流密度为 1 A/dm^2 的。所有氧化膜的拉曼光谱均在 1400 cm^{-1} 附近有峰出现, 此峰对应于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。700 cm^{-1} 处的峰对应于 FeOOH。红外光谱分析表明, 所有阳极氧化膜的红外光谱波形一致, 在 700~400 cm^{-1} 之间出现振动, 540、514、482 cm^{-1} 附近的吸收峰归属于 Fe_2O_3 的振动带, 604、672 cm^{-1} 的吸收峰归属于 FeOOH。极化测试表明, 经阳极氧化处理后, 自腐蚀电位上升, 自腐蚀电流密度降低。结论 碳钢能够在乙二醇体系电解液中生成黄色阳极氧化膜。电流密度和氧化时间对膜的颜色有影响。膜表面具有特征图案。阳极氧化膜主要含 Fe、O、F 等元素。Fe 元素以 Fe(III) 的化学态形式存在于阳极氧化膜中。阳极氧化膜中氧化物主要为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, FeOOH 也存在其中。阳极氧化处理后的试样的耐蚀性较处理前有所提升。

关键词: 碳钢; 阳极氧化; 制备; 表征; X 射线光电子能谱; 拉曼光谱; 红外光谱

中图分类号: TG174.441 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)10-0034-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.10.006

Preparation and Characterization of Steel-based Anodic Oxide Film

LUO Song, ZHENG Qiong-bin, JIE Xiao-hua

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare an anodic oxide film on the surface of carbon steel and investigate the composition of the anodic oxide film. Anodic oxide film was prepared on the surface of 45[#] steel in ethylene glycol electrolyte containing 0.1

收稿日期: 2016-02-29; 修订日期: 2016-05-03

Received: 2016-02-29; Revised: 2016-05-03

基金项目: 广东省科技计划项目 (2013B010403027)

Fund: Science and Technology Planning Project of Guangdong Province(2013B010403027)

作者简介: 罗松 (1986—), 男, 博士研究生, 主要从事表面技术方向的研究。

Biography: LUO Song(1986—), Male, Doctoral candidate, Research focus: surface technology.

通讯作者: 揭晓华 (1959—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面技术。

Corresponding author: JIE Xiao-hua(1959—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: surface technology.

mol/dm³ of NH₄F and 0.5 mol/dm³ of H₂O by using constant current anodizing technology. Technical means of SEM, EDS, XPS, Raman, IR and potentiodynamic polarization test were adopted to characterize the prepared anodic oxide film. The obtained anodic oxide film was yellow in appearance. When steel was anodized at a current density of 1 A/dm², local area of the oxide film turned rainbow. However, when the steel was anodized at a current density of 1.5 A/dm², the color of the anodic oxide film was uniform. The color of the oxide film got darker as oxidation time increased. The surface of the anodic oxide film showed a characteristic pattern. The EDS analysis indicated that the anodic oxide film contained Fe, O and C. XPS analysis further revealed that the anodic oxide film contained fluorine (F element) as well. Fe 2p XPS spectrum of the film was consistent with that of α -Fe₂O₃. Raman analysis indicated that, Raman spectra of anodic oxide film prepared at current density of 1.5 A/dm² contained more peaks than that of anodic oxide film prepared at current density of 1 A/dm². All Raman spectra had showed peak near 1400 cm⁻¹ corresponding to α -Fe₂O₃. The peak located at 700 cm⁻¹ corresponded to FeOOH. Infrared spectroscopic analysis indicated that, all anodic oxide films had similar IR spectra, which showed vibration at a range from 700 to 400 cm⁻¹. Absorption peaks near 540 cm⁻¹, 514 cm⁻¹ and 482 cm⁻¹ belonged to vibrational band of Fe₂O₃. Absorption peaks at 604 cm⁻¹ and 672 cm⁻¹ belonged to FeOOH. Polarization test indicated that self-corrosion potential increased and self-corrosion current density decreased after anodizing. Carbon steel can form yellow anodic oxide film in ethylene glycol electrolyte. The current density and anodization time have effects on the color. The surface of the film shows a characteristic pattern. The anodic oxide film mainly contains Fe, O, F, etc. In the anodic oxide film, the Fe element exists in the form of chemical state of Fe (III). Oxides in the anodic oxide film are mainly α -Fe₂O₃ and FeOOH. The corrosion resistance of sample is improved by anodizing.

KEY WORDS: carbon steel; anodization; preparation; characterization; XPS; Raman spectrum; IR spectrum

阳极氧化是一项应用较为广泛的表面处理技术^[1-3]。易于进行阳极氧化处理的金属有铝 (Al)、镁 (Mg)、钛 (Ti)、铌 (Nb)、锆 (Zr)、铪 (Hf)、钨 (W), 这些金属被称为“valve metals”^[4]。最常用于阳极氧化处理的金属是铝、镁、钛及其合金, 尤其是铝和铝合金^[5-6]。其余金属均因各种限制而不易 (宜) 于进行阳极氧化处理^[7]。金属铁 (Fe) 在高阳极电位 (anodic potential) 下会发生析氧反应 (oxygen evolution reaction, OER), 这就限制了其形成阳极氧化膜的电位范围^[8]。碳钢的阳极氧化研究并不多见, 已报道的方法为: 在热的高浓度碱溶液 (NaOH 或 KOH) 中生长阳极氧化膜^[9]。关于不锈钢和纯铁的阳极氧化研究稍多一些^[10-12], 这些研究采用有机电解液, 制备了多孔阳极氧化膜。由于已报道的不锈钢和纯铁的阳极氧化不需要对电解液加热, 可于常温中制备, 而碳钢的电解液是高浓度的碱溶液而且需要加热, 不易操作。本研究尝试采用乙二醇电解液, 在常温下通过恒电流阳极氧化法对碳钢进行阳极氧化处理, 并对所获阳极氧化膜进行表征。

1 试验

以 45[#]钢作为基底制备阳极氧化膜。45[#]钢经

240[#]—1000[#] 砂纸磨平表面, 再用金刚石悬浮液于抛光机上抛光其表面, 后浸于丙酮中进行超声波清洗。此后, 经历一道喷丸预处理。选用不锈钢微粒作为弹丸。喷丸压力为 0.2 MPa, 喷丸时间为 2 min。阳极氧化处理采用恒电流阳极氧化法, 电流密度为 1 A/dm² 和 1.5 A/dm², 每一电流密度条件下分别氧化 3、5、7 min。电解液为含 0.1 mol/dm³ NH₄F 和 0.5 mol/dm³ H₂O 的乙二醇 (C₂H₆O₂) 溶液。氧化过程中, 电解液温度由恒温系统控制在 20 ℃。

利用 S-3400 型扫描电镜拍摄阳极氧化膜的形貌, 并用其能谱附件进行 EDS 分析测试。用 ESCALAB 250XI 型 X 射线光电子能谱仪进行元素分析测试。利用 LabRAM HR800 型显微激光共聚焦拉曼光谱仪测试阳极氧化膜的拉曼光谱。利用 tensor27 型红外光谱仪测试阳极氧化膜的红外光谱。利用 CHI 电化学工作站测试氧化和未氧化试样在纯水中的极化曲线。

2 结果与讨论

2.1 阳极氧化膜外观与形貌

图 1 为不同阳极氧化条件下的阳极氧化膜外观。由图 1 可知, 45[#]钢在乙二醇体系电解液中恒

电流条件下形成黄色的阳极氧化膜；在电流密度为 1 A/dm^2 的恒电流条件下，氧化膜局部区域出现彩虹色，而在电流密度为 1.5 A/dm^2 的恒电流条件

下，氧化膜颜色较均匀，且颜色较低电流密度条件下的深；随着氧化时间的增加，氧化膜的颜色变深。

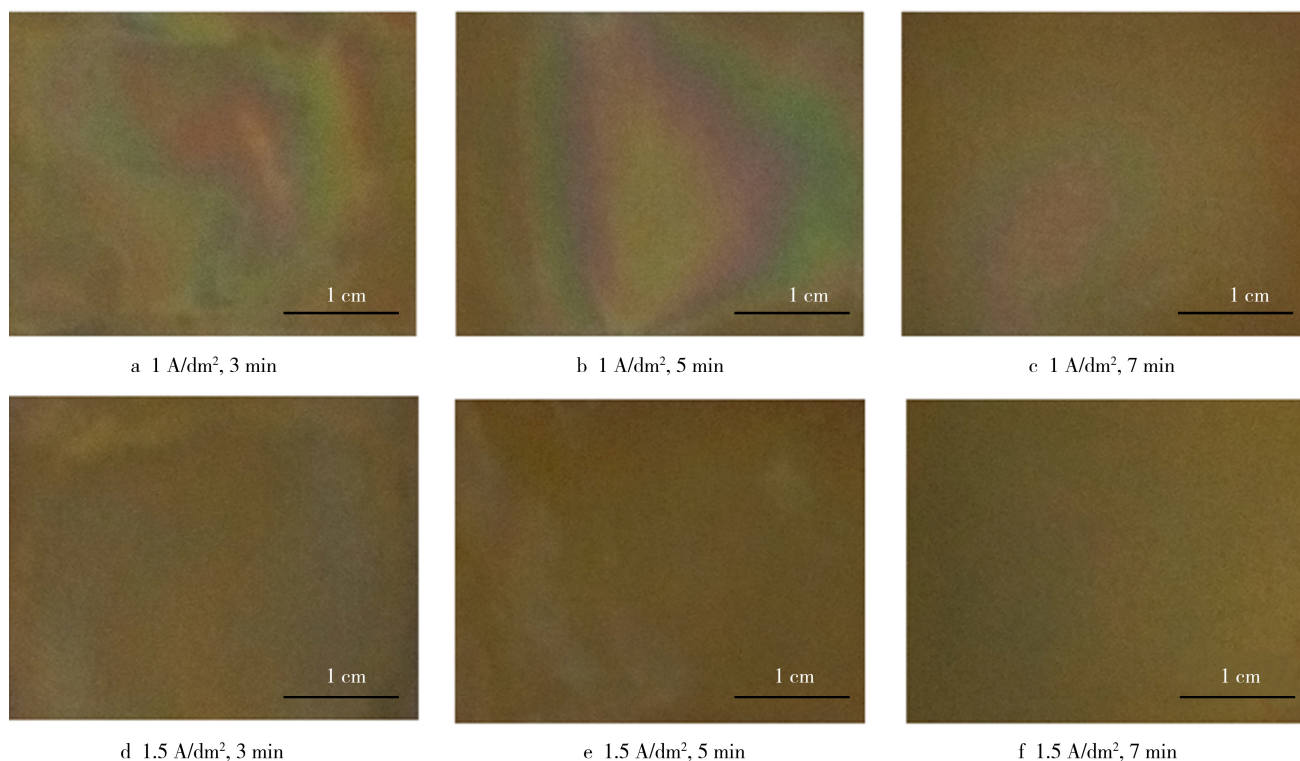


图1 不同阳极氧化条件下的阳极氧化膜外观

Fig.1 Appearances of anodized films prepared at different technological conditions

图2为阳极氧化膜的表面形貌。膜表面有特征图案。这些特征图案是由一些孔洞构成，所以这样的膜并不致密。由于铁基表面阳极氧化膜具有纳米结构，已在光降解材料中得到应用^[13]。

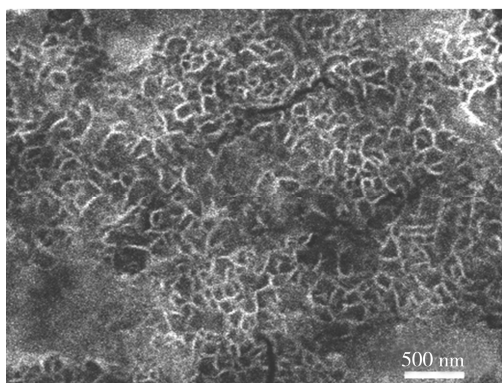


图2 阳极氧化膜的表面形貌(1 A/dm^2 , 3 min)

Fig.2 Surface topography of the anodized film prepared at 1 A/dm^2 , 3 min

2.2 阳极氧化膜元素分析

通过X射线能谱(EDS)分析发现，阳极氧化膜存在Fe、O、C等元素(如图3所示)。O的存

在表明阳极氧化过程的真实发生以及氧化物的生成，C的存在应是由于基体含有碳元素所致。X射线光电子能谱(XPS)分析进一步表明，阳极氧化膜中含有F元素，如图4a所示。阳极氧化膜中的F元素来自于电解液中的 NH_4F 。图4b为Fe 2p XPS谱图，可知Fe $2p_{3/2}$ 的结合能为711.5 eV，相对于金属铁的化学位移为4.95 eV；Fe $2p_{3/2}$ 有一个位于719.8 eV的卫星峰，该卫星峰与Fe $2p_{3/2}$ 之间的距离为8.3 eV。可判断该阳极氧化膜中Fe以Fe(III)

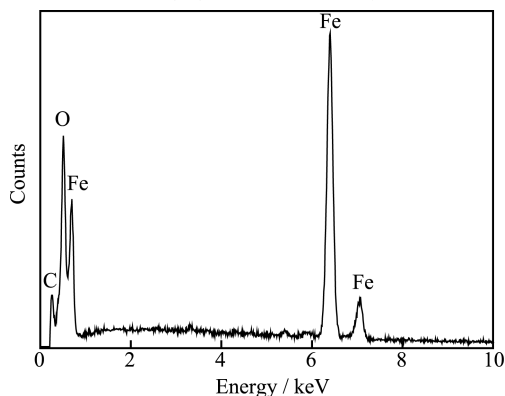


图3 阳极氧化膜EDS能谱

Fig.3 EDS spectrum of the anodized film

的化学态形式存在, 因为对于 $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Fe} 2p$ 的卫星峰距其较远, 通常大于 5 eV ; 而对于 $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Fe} 2p$ 的卫星峰距其较近或近似没有^[14]。 $\text{Fe} 2p_{3/2}$ 峰的峰位、化学位移、其卫星峰的峰位以及卫星峰与其主峰间距等均与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的数据较为吻合。

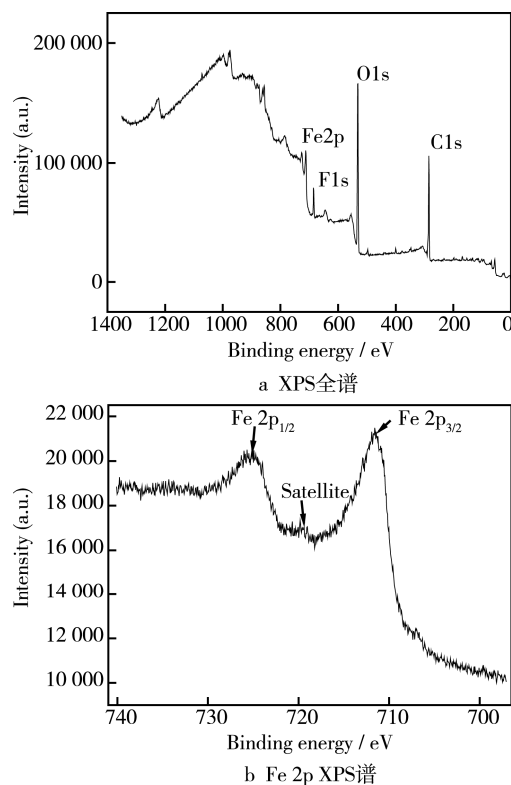


图 4 阳极氧化膜的 XPS 谱

Fig.4 XPS spectra of the anodized film: a) wide scan XPS spectrum, b) Fe 2p XPS spectrum

2.3 阳极氧化膜的拉曼和红外光谱

图 5 为在电流密度为 1 A/dm^2 , 氧化时间为 3、5、7 min 的工艺条件下所制备的阳极氧化膜的拉曼光谱。图 5b 为经过平滑处理的谱图。三条谱线均有位于 1400 cm^{-1} 的峰, 此峰对应于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。氧化时间为 5 min 的氧化膜的拉曼光谱在 410 cm^{-1} 处有一相对强度较弱的峰出现, 这一频移位置也对应于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。氧化时间为 3 min 和 7 min 对应的拉曼光谱在频移为 700 cm^{-1} 处有峰出现, 此峰对应于 FeOOH (羟基氧化铁)。Fe 在 Fe_2O_3 与 FeOOH 两中铁的氧化物中均以 $\text{Fe}(\text{III})$ 的化学态形式存在。这一比对结果印证了前面 XPS 分析的结果。

图 6 为电流密度为 1.5 A/dm^2 , 氧化时间为 3、5 和 7 min 的工艺条件下所制备的阳极氧化膜的拉曼光谱, 图 6b 为经过平滑处理的谱图。同样地,

三条谱线均在 1400 cm^{-1} 附近有峰出现。与电流密度为 1 A/dm^2 时氧化所得的膜的拉曼光谱相比, 电流密度为 1.5 A/dm^2 时的拉曼光谱的峰的数量较多。这一点可以和阳极氧化膜的外观变化联系起来讨论。电流密度增大, 外观颜色加深, 彩虹色消失, 可以从一个侧面说明膜层更厚, 氧化产物更多, 于是拉曼测试检测到的信号更多。从图 6 中还可以看出, 氧化时间为 5 min 所对应的谱线依然没有其他较强的峰出现, 只是在 700 cm^{-1} 附近有一很宽的峰, 这一点从图 6b 中的平滑谱线上可以看出。氧化时间为 7 min 的氧化膜的拉曼光谱在 229、290、402、602、658 cm^{-1} 处出现峰, 这些峰的位置与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的文献值^[15]有很好的对应。氧化时间为 3 min 的氧化膜的拉曼谱在形状上与氧化 7 min 的谱相似, 只是峰的位置稍向高波数端偏移。

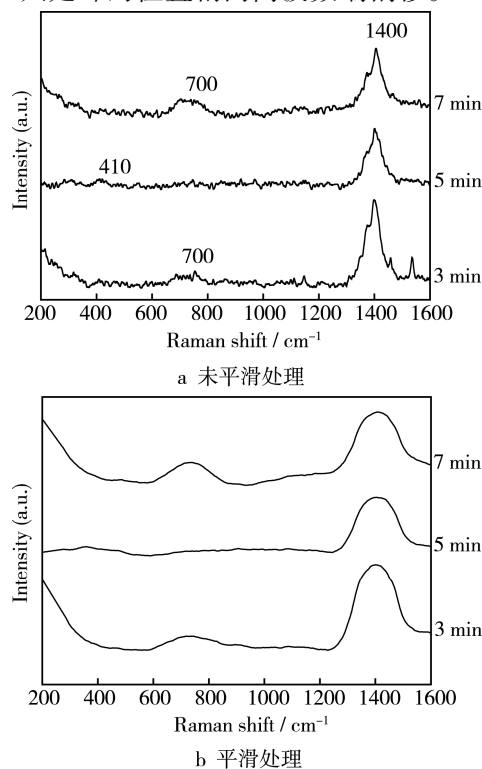


图 5 电流密度为 1 A/dm^2 条件下阳极氧化膜的拉曼光谱
Fig.5 Raman spectra of anodized films prepared at a current density of 1 A/dm^2 : a) before data smoothing, b) after data smoothing

由两种工艺条件下的阳极氧化膜的拉曼光谱分析可知: 阳极氧化膜中, 氧化物主要为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 还有 FeOOH 。此外, 可能有其他物质的存在, 因为氧化膜中还含有除 Fe 和 O 外的其他元素。阳极氧化膜中的氧化物并不只有一种。阳极氧化物的生长是一个动态的过程, 氧化时间以及电流参数的不同, 氧化产物会稍有不同。来自于基体和电解液的

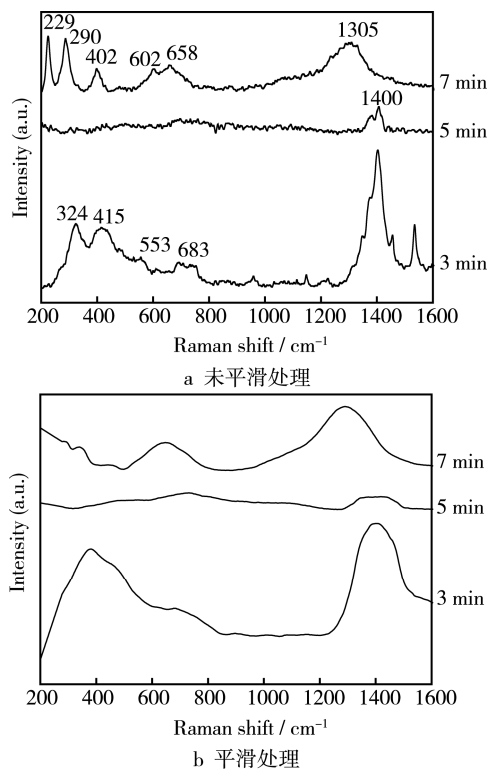
图6 电流密度为 1.5 A/dm^2 条件下阳极氧化膜的拉曼光谱

Fig.6 Raman spectra of anodized films prepared at current density of 1.5 A/dm^2 : a) before data smoothing, b) after data smoothing

元素也会掺杂在氧化膜中,因此可推断氧化膜应是由多种化合物组成。

图7为阳极氧化膜的红外光谱图。其中,图7a为电流密度为 1 A/dm^2 的阳极氧化膜的红外光谱,图7b为电流密度为 1.5 A/dm^2 的阳极氧化膜的红外光谱。对于红外光谱来说,波数在 $4000\sim 1330 \text{ cm}^{-1}$ 之间为官能团区, $1330\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 为指纹区。铁的氧化物为无机物,其振动频率低且谱带宽。故图7只示出了 $800\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 的范围的谱图。对比图7a和图7b可以看出,两种电流密度条件、不同氧化时间所制备的氧化膜的红外光谱的波形基本一致。氧化铁的 $\text{Fe}-\text{O}$ 振动主要出现在 $700\sim 370 \text{ cm}^{-1}$ [16]。结果显示,在这一范围内出现了多个吸收峰,这不仅证明了铁的氧化物的生成,也可以判断出氧化物的种类。阳极氧化膜的红外光谱的振动波数已在图中标注出来, 540 、 514 、 482 cm^{-1} 附近的吸收峰归属于 Fe_2O_3 的振动带, 604 、 672 cm^{-1} 的吸收峰归属于 FeOOH 。前面讨论,阳极氧化膜应是由多种化合物组成,在此得到进一步的证实。阳极氧化膜的红外光谱相对于纯的 Fe_2O_3 或 FeOOH 的标准谱多了一些吸收峰。

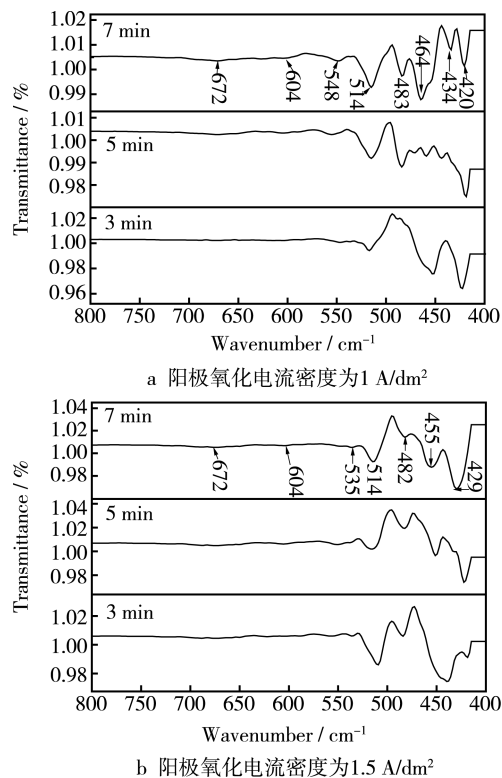


图7 阳极氧化膜的红外光谱

Fig.7 IR spectra of anodized films: a) 1 A/dm^2 , b) 1.5 A/dm^2

2.4 阳极氧化膜的耐蚀性

图8为未经阳极氧化处理和经阳极氧化处理,两种试样在纯水中的极化曲线。阳极氧化试样的极化曲线位于未阳极氧化试样的左上方。对图8中的极化曲线进行拟合后,得到氧化试样的自腐蚀电位和电流密度分别为 $E_{\text{corr}}=-0.39 \text{ V}$, $J_{\text{corr}}=1.435 \mu\text{A/cm}^2$;未氧化试样的自腐蚀电位和电流密度分别为 $E_{\text{corr}}=-0.41 \text{ V}$, $J_{\text{corr}}=1.674 \mu\text{A/cm}^2$ 。氧化试样的自腐蚀电位较未氧化试样的高,其自腐蚀电流密度较未氧化试样的低。这表明阳极氧化处理后的试样

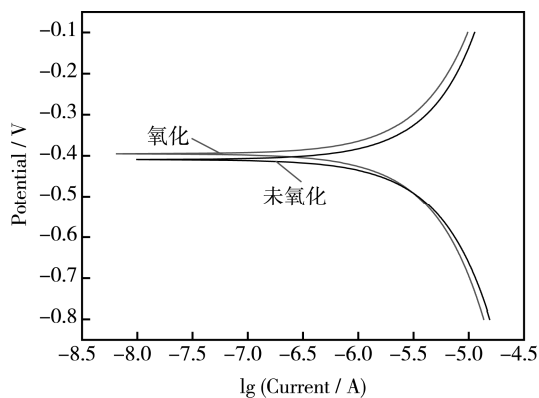


图8 阳极氧化样和未阳极氧化样的极化曲线
Fig.8 Polarization curves of anodized sample and non-anodized sample

的耐蚀性较处理前有所提升。为了保证具有纳米结构的钢铁表面阳极氧化膜在新能源材料、疏水材料等方面的应用,其耐蚀性还需要研究提高。

3 结论

1) 碳钢能够在乙二醇体系电解液中生成阳极氧化膜。阳极氧化膜外观为黄色,膜的颜色随氧化时间的增加而加深,电流密度对膜的颜色也有一定的影响。

2) 阳极氧化膜主要含 Fe、O、F 等元素。在阳极氧化膜中,Fe 元素以 Fe(III) 的化学态形式存在。

3) 阳极氧化膜应是由多种化合物组成,氧化物主要为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, FeOOH 也存在于阳极氧化膜中。

4) 经阳极氧化处理后的试样的耐蚀性较处理前有所提升。

参考文献

- [1] 王英才, 陈岁元, 刘平平. LC4 铝合金表面硬质阳极氧化膜制备及表征[J]. 表面技术, 2014, 43(4): 37—42.
WANG Ying-cai, CHEN Sui-yuan, LIU Ping-ping. Preparation and Characterization of Hard Anodic Oxidation Film on LC4 Aluminum Alloy Surface[J]. Surface Technology, 2014, 43(4): 37—42.
- [2] 马宗敏, 谢艳娜, 石云波, 等. TiO_2 纳米管的阳极氧化制备及改性应用研究综述[J]. 表面技术, 2015, 44(9): 61—71.
MA Zong-min, XIE Yan-na, SHI Yun-bo, et al. Review on Applied Research of Anodic Oxidation Preparation and Modification of TiO_2 Nanotubes[J]. Surface Technology, 2015, 44(9): 61—71.
- [3] 钱建才, 邹洪庆, 许斌, 等. 电解液对 2A12 铝合金硬质阳极氧化膜层性能的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(11): 40—45.
QIAN Jian-cai, ZOU Hong-qing, XU Bin, et al. Influence of Electrolyte on the Properties of Hard Anodic Oxide Coating on 2A12 Aluminium Alloy[J]. Surface Technology, 2015, 44(11): 40—45.
- [4] LOHRENGEL M M. Thin Anodic Oxide Layers on aluminium and Other Valve Metals: High Field Regime[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 1993, 11(6): 243—294.
- [5] 杨景伟, 赵永岗, 孙杰, 等. 铝合金铬酸阳极氧化后表面缺陷分析[J]. 表面技术, 2014, 43(2): 72—74.
YANG Jing-wei, ZHAO Yong-gang, SUN Jie, et al. Defect Analysis of the Aluminum Alloy Substrate after Chromic Acid Anodizing[J]. Surface Technology, 2014, 43(2): 72—74.
- [6] 赵海燕, 魏晓伟, 羊凡, 等. 铝合金低硫酸浓度硬质阳极氧化膜生长及特性[J]. 表面技术, 2014, 43(3): 43—47.
ZHAO Hai-yan, WEI Xiao-wei, YANG Fan, et al. Growth and Characteristics of Hard Anodic Oxidation Film with Low Sulfuric Concentration for Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2014, 43(3): 43—47.
- [7] VANHUMBEECK J, PROOST J. Current Understanding of Ti Anodisation: Functional, Morphological, Chemical and Mechanical Aspects[J]. Corrosion Reviews, 2009, 27(3): 117—204.
- [8] BURLEIGH T D, SCHMUKI P, VIRTANEN S. Properties of the Nanoporous Anodic Oxide Electrochemically Grown on Steel in Hot 50% NaOH[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156(1): C45—C53.
- [9] BURLEIGH T D, DOTSON T C, DOTSON K T, et al. Anodizing Steel in KOH and NaOH Solutions[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2007, 154(10): C579—C586.
- [10] KONNO Y, TSUJI E, AOKI Y, et al. Corrosion Protection of Iron Using Porous Anodic Oxide/Conducting Polymer Composite Coatings[J]. Faraday Discussions, 2015, 180: 479—493.
- [11] HABAZAKI H, KONNO Y, AOKI Y, et al. Galvanostatic Growth of Nanoporous Anodic Films on Iron in Ammonium Fluoride-Ethylene Glycol Electrolytes with Different Water Contents[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(44): 18853—18859.
- [12] KURE K, KONNO Y, TSUJI E, et al. Formation of Self-Organized Nanoporous Anodic Films on Type 304 Stainless Steel[J]. Electrochemistry Communications, 2012, 21: 1—4.
- [13] ZHANG Z, HOSSAIN M F, TAKAHASHI T. Self-Assembled Hematite Nanotube Arrays for Photoelectrocatalytic Degradation of Azo Dye Under Simulated Solar Light Irradiation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 95(3): 423—429.
- [14] 刘芬, 陈紫. 含铁化合物的 Fe2p 和 Fe3s 电子能谱研究[J]. 分析测试技术与仪器, 2001, 7(3): 166—169.
LIU Fen, CHEN Ying. XPS Study of Fe2p and Fe3s for Fe-containing Compounds[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2001, 7(3): 166—169.
- [15] OH S J, COOK D C, TOWNSEND H E. Characterization of Iron Oxides Commonly Formed as Corrosion Products on Steel[J]. Hyperfine Interactions, 1998, 112 (1—4): 59—66.
- [16] 霍丽华, 陈耐生, 黄金陵. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏纳米粉体的红外光谱[J]. 光散射学报, 1999(2): 103—105.
HUO Li-hua, CHEN Nai-sheng, HUANG Jin-ling, et al. IR Spectra of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Gas-sensing Nanopowder[J]. Chinese Journal of Light Scattering, 1999(2): 103—105.