

钽在磷酸盐中等离子体电解氧化涂层 耐腐蚀性能研究

程昱琳, 张卿和, 程英亮

(湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘要: **目的** 探究金属钽在磷酸盐中进行等离子体电解氧化 (Plasma electrolytic oxidation, PEO) 形成 Ta_2O_5 陶瓷涂层后的耐腐蚀性能。 **方法** 在磷酸盐电解液中, 采用等离子体电解氧化 (PEO) 方法, 在金属钽表面形成 Ta_2O_5 陶瓷涂层。采用 XRD、SEM 和 EDS 等方法, 表征涂层物相、形貌及元素组成, 利用动电位极化曲线和电化学阻抗谱, 测试涂层的耐腐蚀性能。 **结果** 在磷酸盐电解液中, 金属钽 PEO 处理形成了晶态 Ta_2O_5 陶瓷膜。氧化膜初期形貌为“瘤子状”, 后为“沟回状”。在 3.5%NaCl 溶液中进行动电位极化测试, 相比于基体, 涂层的腐蚀电流密度降低约 4 个数量级。PEO 处理 600 s 形成的涂层, 相比于基体, 自腐蚀电位提高了约 1.3 V, 腐蚀电流密度为 $3.7 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$, 保护效率为 99.97%; PEO 处理 1200 s, 自腐蚀电位提高了约 1.4 V, 电流密度为 $1.46 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$, 保护效率为 99.99%。在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 160 d 发现, 在 30 d 左右, 钽基体表面已形成一层极薄的氧化膜, 导致阻抗值持续升高, 表明对基体有一定的保护作用。然而, PEO 处理 600 s 形成的涂层在浸泡 3 d 后, 低频区域阻抗值大幅下降, 且随浸泡时间的延长, 阻抗值持续降低。在 160 d 腐蚀后, 电荷转移电阻仍然比未经过处理的金属钽高 1 个数量级。 **结论** 在磷酸盐电解液中, 钽经 PEO 处理形成的陶瓷膜层具有较强的耐腐蚀性能, PEO 处理可大幅度提高钽的耐腐蚀能力。

关键词: 金属钽; 等离子体电解氧化; 磷酸盐; 陶瓷膜; 耐腐蚀性

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)06-0032-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.06.003

Corrosion-resistant Coatings on Tantalum Formed by Plasma Electrolytic Oxidation in Phosphate Electrolyte

CHENG Yu-lin, ZHANG Qing-he, CHENG Ying-liang

(School of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

ABSTRACT: This work aims to explore the corrosion resistance of Ta_2O_5 coatings formed by plasma electrolytic oxidation (PEO) of tantalum in phosphate electrolyte. The phase composition, morphology and elemental composition of the obtained

收稿日期: 2021-04-23; 修订日期: 2021-05-27

Received: 2021-04-23; Revised: 2021-05-27

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51671084)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51671084)

作者简介: 程昱琳 (1994—), 女, 博士研究生, 主要研究方向为电化学、表面工程。

Biography: CHENG Yu-lin (1994—), Female, Doctoral candidate, Research focus: electrochemistry, surface engineering.

通讯作者: 程英亮 (1972—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为功能陶瓷涂层、电化学、腐蚀与防护。邮箱: chengyingliang@hnu.edu.cn

Corresponding author: CHENG Ying-liang (1972—), Male, Doctor, Professor, Research focus: functional ceramic coatings, electrochemistry, corrosion and protection. E-mail: chengyingliang@hnu.edu.cn

引文格式: 程昱琳, 张卿和, 程英亮. 钽在磷酸盐中等离子体电解氧化涂层耐腐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(6): 32-40.

CHENG Yu-lin, ZHANG Qing-he, CHENG Ying-liang. Corrosion-resistant coatings on tantalum formed by plasma electrolytic oxidation in phosphate electrolyte[J]. Surface technology, 2021, 50(6): 32-40.

coatings are characterized by XRD, SEM and EDS, respectively. The corrosion resistance is investigated by potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The PEO coatings are composed of crystalline Ta_2O_5 . A thin film with nodules is formed at the initial stage of PEO, and later changes to a grooved structure. The potentiodynamic polarization tests are performed in 3.5% NaCl solution, and the results show that the corrosion current density of the coatings is about 4 orders of magnitude lower than that of the substrate. The corrosion potential of the PEO coating formed in 600 s was increased by ~ 1.3 V compared with the un-treated substrate, and the corrosion current density is 3.7×10^{-10} A/cm², showing a protection efficiency of 99.97%; the corrosion potential of the 1200 s PEO coating was increased by ~ 1.4 V, and the current density is 1.46×10^{-10} A/cm², showing a protection efficiency of 99.99%. During 160 days of immersion tests in 3.5% NaCl solution, a thin oxide coating has formed on the surface of bare tantalum and the impedance value increases constantly after immersion for the initial 30 days, which demonstrates a protective effect on substrate to some extent. However, when the coating formed by PEO for 600 s was immersed in the solution, the impedance in the low-frequency region dropped significantly after 3 days. As the immersion time extended, the impedance of the coating continued to decrease. However, the value of the charge transfer impedance is still an order of magnitude higher than that of the un-treated tantalum after 160 days of immersion. It shows that the PEO coating formed on tantalum in the phosphate electrolyte has good corrosion resistance, and PEO can greatly improve the corrosion resistance of tantalum.

KEY WORDS: tantalum; plasma electrolytic oxidation; phosphate; ceramic coating; corrosion resistance

金属钽具有优异的物理化学性质、生物相容性和极强的耐腐蚀性^[1-2], 广泛地应用于冶金、航空航天、石油化工、生物医疗等领域^[3-7]。特别是金属钽作为生物材料, 可显著提高骨整合能力, 促进细胞生长和增强其粘附能力^[8-9]。然而, 生物材料植入人体后, 产生的循环机械应力和电化学反应会加速腐蚀, 导致金属离子的溶出, 并可能导致炎症、坏死等后果^[10]。为了克服金属钽在生物领域应用的局限性, 对钽金属进行表面改性处理, 提高其耐腐蚀性能已成为迫切需求。常用的表面改性技术有喷射沉积、磁控溅射、阳极氧化等^[7-9, 11]。与这些技术相比, 等离子体电解氧化技术 (Plasma electrolytic oxidation, PEO) 一般适用于铝^[12]、镁^[13]、钛^[14]和锆^[15]等金属及其合金的表面改性处理。由于该方法设备操作简单, 不易受试样尺寸影响, 并且制备的氧化膜层具有结合强度高、硬度高、耐磨性和耐腐蚀性能强等优点, 备受研究者的青睐^[16]。

近些年的研究表明, 金属钽同样适用于等离子体电解氧化技术, 并且制备的涂层可用于诸多领域。杨海或等人^[17]通过微弧氧化技术实现了金属钽在铝酸盐和磷酸盐混合电解液中制备陶瓷膜层, 发现该涂层可显著提升金属钽的高温抗氧化能力。李振宁等人^[18]在硅酸盐体系、磷酸盐体系中通过微弧氧化和碱处理对多孔钽片进行表面改性, 发现处理后的试样具有良好的生物相容性和骨愈合能力。石慧君等人^[19]研究了钽在硅酸盐、偏铝酸盐和磷酸盐单一电解液体系中的微弧氧化行为。然而, 关于金属钽在磷酸盐中制备的微弧氧化膜层的耐腐蚀行为及机理的报道较少。

鉴于此, 为了提高金属钽的耐腐蚀性能, 以便其能较好地应用于生物医疗等领域, 本工作提出采用等离子体电解氧化技术在金属钽表面制备 Ta_2O_5 陶瓷涂层, 并通过电化学测试、浸泡腐蚀实验等研究金属钽

及其膜层的耐腐蚀性能, 探明其腐蚀过程。

1 实验

1.1 涂层制备

采用尺寸为 10 mm×10 mm×0.5 mm 的纯钽为基体材料, 其纯度为 99.90%。所有样品依次用 600#、1000#、2000# 的 SiC 砂纸打磨, 然后用无水乙醇、蒸馏水洗净, 干燥备用。采用 5 kW 的微弧氧化电源 (成都普斯特电器有限公司, MAO-5D) 在金属钽表面制备陶瓷涂层, 电解液成分为 10 g/L $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 2$ g/L KOH。实验过程中, 钽片为阳极, 2 块不锈钢片阴极位于电解液中的钽片两侧, 设置正电流为 0.6 A, 负电流为 0.5 A, 占空比为 20%, 频率为 1000 Hz。

采用数码相机 (尼康株式会社, NIKON D7100) 记录 PEO 过程中样品表面的火花形貌, 随火花亮度的改变, 数码相机的曝光率为 0.001 和 0.0001 两种。不同 PEO 处理时刻的电压波形图由示波器 (TDS-1002C-SC, 泰克科技 (中国) 有限公司) 获得。通过记录不同时间下的电压值, 分析 PEO 处理不同时刻的成膜过程。

1.2 性能测试

利用场发射扫描电子显微镜 (QUANTA FEG 250) 观察涂层的微观形貌, 用 EDS 能谱仪分析涂层的元素组成。采用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku D/max 2500) 对微弧氧化涂层进行物相分析, 采用 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线 (管电压为 40 kV, 管电流为 250 mA) 对样品表面进行检测, 2θ 衍射角为 $10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度为 $8 (^\circ)/\text{min}$ 。

等离子体电解氧化涂层的耐腐蚀性能由电化学工作站 (CHI660C, 上海辰华仪器公司) 中的极化曲

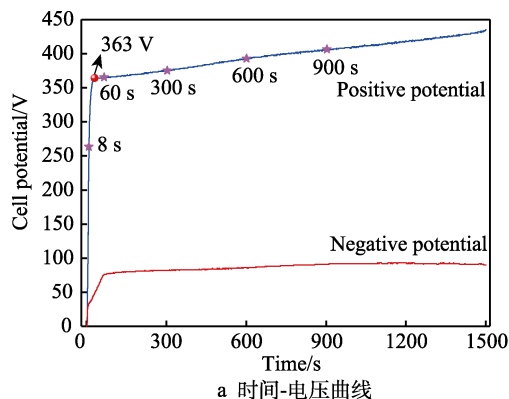
线和交流阻抗测试分析得到。极化曲线测试在 3.5% NaCl 溶液中进行, 样品 (1 cm^2) 为工作电极, 铂电极为对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极。在极化曲线测试前, 样品首先进行 3600 s 的开路电位 (OCP) 测试, 极化曲线测试电位扫描的起始值比开路电位低 0.5 V, 扫描方向为阳极方向, 终止于 3.0 V (vs. SCE), 扫描速度为 1 mV/s。为了进一步分析涂层和基体样品的腐蚀过程, 测试浸泡在 3.5%NaCl 溶液中不同时间的交流阻抗, 浸泡时间为 160 d。前 30 d, 每天测试一次; 30 d 之后, 每 5 d 测试一次。测试体系也为三电极体系。交流阻抗测试前, 进行 600 s 开路电位测试。扫描频率为 $10^5\sim 5\times 10^{-3}\text{ Hz}$, 振幅为 0.01 V, 通过 ZView2 软件拟合阻抗谱图。

2 结果与分析

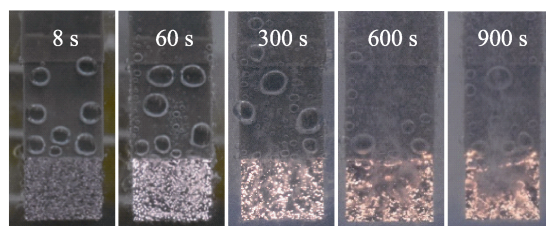
2.1 时间-电压曲线和火花形貌

钽在 PEO 处理过程中的时间-电压曲线如图 1a 所示, 对应时刻的火花表观形貌如图 1b 所示。从图 1a 可以看出, 在磷酸盐电解液中, PEO 处理的时间-电压曲线可分为快速上升阶段和缓慢增加阶段。阴极电位变化趋势和阳极电位类似。从时间-电压曲线上可得, 钽在磷酸盐电解液中氧化膜的击穿电压为 363 V, 相比于钽在硅酸盐中氧化膜的击穿电压 (439 V)^[20], 在磷酸盐中较低的击穿电压能够有效减少能耗。从钽在磷酸盐电解液 PEO 过程的火花照片可以发现, 在达到击穿电压前 (8 s), 金属钽表面存在尺寸较小的亮白色细小火花, 同时电极表面产生大量气泡。达到击穿电压的短时间内 (60 s), 火花放电强度有所增加。随着 PEO 处理时间的增加 (300 s), 火花颜色逐渐转

变为橘黄色。在 PEO 处理的后期 (900 s 之后), 涂层表面的火花颜色一直为橘黄色。



a 时间-电压曲线



b 火花及外观形貌

图 1 钽在 PEO 处理过程中的时间-电压曲线及对应时刻的火花形貌

Fig.1 (a) Time-cell potential curve of PEO treatment of tantalum and (b) the spark morphology at the corresponding times in (a)

2.2 涂层微观形貌及物相

钽在不同 PEO 处理时间的涂层微观形貌如图 2 所示。PEO 处理 60 s, 涂层的表面形貌为“瘤子状”结构(见图 2a), 金属钽在硅酸盐电解液中获得的 PEO

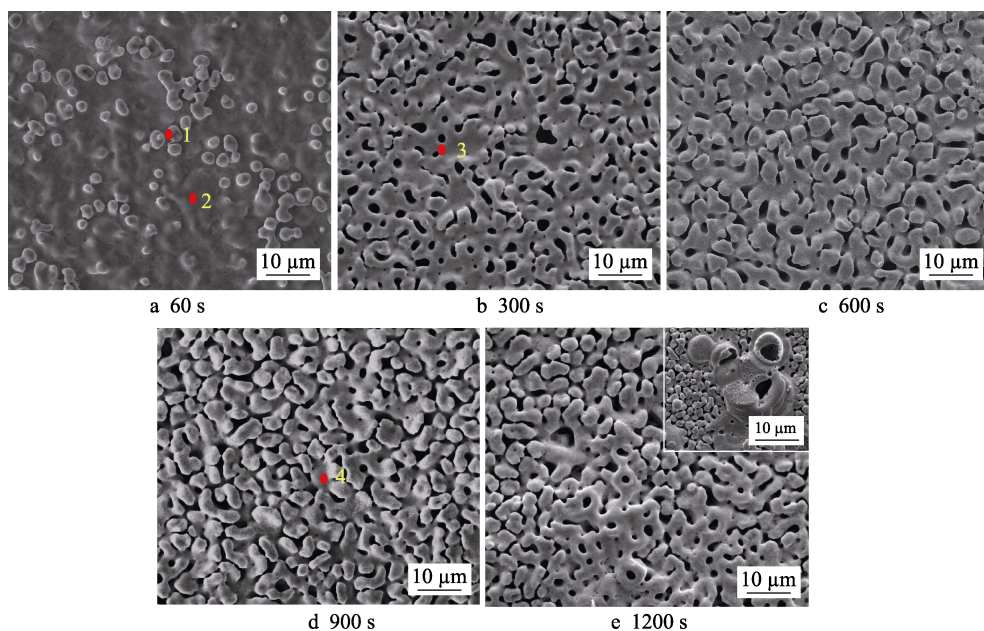


图 2 金属钽 PEO 处理不同时间的涂层微观形貌

Fig.2 Micro-morphologies of PEO coatings under different PEO treating time on tantalum metal

涂层也观察到了相似的“瘤子状”结构^[20]。60 s 涂层的“瘤子”尺寸直径约为 2 μm。随着 PEO 过程的进行, 涂层表面“瘤子状”结构逐渐消失。在 300 s 时, 涂层表面出现许多尺寸不一的孔洞(见图 2b), 其直径约为 1.7 μm。随着 PEO 处理时间的增加(图 2c、d), 表面逐渐演化成“沟回状”形貌。如图 2e 所示, PEO 处理 1200 s 的表面形貌与 600、900 s 涂层没有较大区别, 仅在小区域出现大孔的火花形貌(右上插图)。

图 2 中 60、300、900 s 氧化膜表面不同部位的 EDS 分析结果见表 1。结果表明, 涂层的主要元素组成为 Ta 和 O, 涂层中有少量来自电解液的阳离子 K 和 Na, 而没有检测到磷元素, 说明溶液中 PO₄³⁻ 较少参与成膜, 这可能与磷酸盐电解液的电导率较弱有关^[21]。PEO 处理 300 s 涂层的 XRD 分析如图 3 所示。由图 3 可以发现, 在磷酸盐电解液中, 钽形成的 PEO 涂层为晶体结构。在 XRD 图谱中仅检测到 Ta₂O₅ 和 Ta 的衍射峰, 其中 Ta 的峰来源于基体, 说明膜层的主要物相组成为晶态 Ta₂O₅。XRD 检测结果与 EDS 分析基本一致。

表 1 60、300、900 s 氧化膜表面的 EDS 分析
Tab.1 EDS analysis of the surface of oxide coatings at 60, 300 and 900 s

	O	Ta	K	Na
Location 1	24.49	75.08	0.43	—
Location 2	57.20	42.04	—	0.76
Location 3	42.17	56.13	1.15	0.55
Location 4	55.36	42.94	0.64	1.07

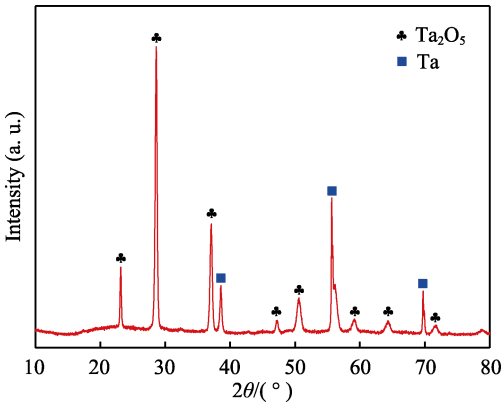


图 3 PEO 处理 300 s 涂层的 XRD 分析
Fig.3 XRD analysis of the coating treated with PEO for 300s

2.3 耐腐蚀性能

2.3.1 极化曲线

基体和 PEO 处理 600、1200 s 的涂层的动电位极化测试结果如图 4 所示。与基体相比, 经 PEO 处理的涂层, 腐蚀电流密度明显减小, 说明涂层的腐蚀保护效果明显。未经处理的 Ta 基体材料, 腐蚀电流密度较大, 腐蚀电位更负, 且在电位为 1.5 V 时, 极化

电流密度迅速增大, 这种现象可能是因为金属表面出现了明显的点蚀^[22]。然而, 阳极电流随后重新减小, 并再次保持稳定, 说明基体出现了二次钝化现象^[23], 这也间接说明了 Ta 的自修复能力。PEO 处理 600 s 和 1200 s 涂层的腐蚀电流密度及电位差别不大, 其中 PEO 处理 1200 s 的涂层的耐腐蚀性能更好一些。

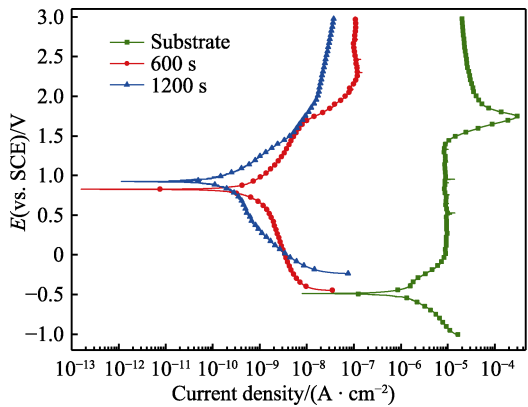


图 4 基体和 PEO 处理 600 s 和 1200 s 涂层在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线

Fig.4 Potentiodynamic polarization curves of tantalum and PEO coatings obtained in the phosphate electrolyte for different time in a 3.5% NaCl aqueous solution

从图 4 中样品动电位极化曲线获得的电化学参数见表 2, 其中, 腐蚀电流是塔菲尔外推法^[24]得到的数据, IE 为氧化膜保护基体耐腐蚀的效率, 由式(1)计算获得^[25]:

$$\eta = \left(1 - \frac{J_{\text{corr(i)}}}{J_{\text{corr(o)}}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: $J_{\text{corr(o)}}$ 、 $J_{\text{corr(i)}}$ 分别为钽基体、氧化膜样品的腐蚀电流密度, A/cm^2 。

由式(2)可计算获得腐蚀速率^[26]:

$$v_{\text{corr}} = \frac{3.73 \times 10^2 A J_{\text{corr}}}{n} \quad (2)$$

式中: v_{corr} 为试样的腐蚀速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; J_{corr} 为试样的腐蚀电流密度, A/cm^2 ; A 为 1 mol 金属的相对原子质量, g/mol ; n 为金属阳离子的价数。

表 2 基体和涂层样品动电位极化曲线耐腐蚀性能数据对比
Tab.2 Comparison of corrosion resistance data of potentiodynamic polarization curves of substrate and coatings (PEO 600s and 1200s)

Sample	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\eta/\%$	$v_{\text{corr}}/(\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$
Substrate	-0.49	1.32×10^{-6}	—	1.78×10^{-2}
PEO 600 s	0.824	3.7×10^{-10}	99.97	5.00×10^{-6}
PEO 1200 s	0.923	1.46×10^{-10}	99.99	1.97×10^{-6}

较基体而言, PEO 涂层的腐蚀电流密度和腐蚀速率降低了约 4 个数量级, 表现出极强的耐腐蚀性能, 说明基体表面形成的 Ta₂O₅ 极大地提高了基体的耐腐蚀性能。由此可见, PEO 形成的氧化膜比基体表面自

形成的氧化膜改善效果更明显。相较于 PEO 处理 600 s 的样品, 1200 s 样品的腐蚀电流降低不明显。通常, 涂层耐腐蚀性能的改善与 PEO 处理时间和涂层厚度并没有绝对的关系, 只有 PEO 处理合适的时间, 使涂层厚度较厚, 且致密性良好的情况下, 氧化膜的耐腐蚀性能才可得到很好的改善。而长时间的 PEO 处理, 由于产生的高电压和强火花的影响, 会在涂层表面产生大的放电孔洞和微裂纹, 不利于涂层腐蚀保护性能的改善^[27]。

2.3.2 交流阻抗谱

由表 2 可得, PEO 处理 1200 s 的涂层对基体的腐蚀保护效率相比 600 s 的涂层提高了 0.02%, 这两种涂层几乎可以看作是具有相同的保护效率。然而, PEO 处理 1200 s 的涂层, 消耗的电能是 600 s 涂层的 2 倍。综合考虑涂层制备的能耗和耐腐蚀性能, 在交流阻抗谱的测试中, 选择 PEO 处理 600 s 的涂层, 进一步研究涂层的长效耐腐蚀性能。将 PEO 处理 600 s 涂层和钽基体样品浸泡在 3.5% NaCl 溶液中 160 d, 分析涂层在腐蚀液中的腐蚀过程。

金属钽和 PEO 处理 600 s 所得涂层的 Nyquist 图、频率-阻抗图和频率-相位角图见图 5。钽基体材料的 Nyquist 图为一个大的容抗弧, 且随着浸泡时间的增加, 容抗弧的直径尺寸逐渐变大 (见图 5a)。有报道称, 容抗弧的尺寸越大, 腐蚀保护性能越好^[28]。钽基体在浸泡 30 d 时, 容抗弧尺寸增加得最快, 随后增

加速度变慢。这可能是由于在浸泡过程中, 金属钽表面的钝化膜或腐蚀产物逐渐加厚的原因, 厚的膜层对基体形成了有效的保护。从图 5b、c 可以发现, 曲线在低频区域发生较明显的变化, 且随着浸泡时间的增加, 阻抗和相位角都有所增大。频率与阻抗曲线中, 低频时的阻抗值可直接表征涂层的耐腐蚀性^[29]。由此说明, 在浸泡实验的后期, 金属钽表面生成的氧化膜对基体有一定的保护作用。

虽然 PEO 处理 600 s 的涂层在极化曲线中表现出优异的耐腐蚀性能, 然而在浸泡 3 d 后的阻抗测试中 (图 5d、e), 容抗弧尺寸和低频区阻抗相比浸泡初期的阻抗值有较大幅度的降低, 且出现了 2 个容抗弧。这可能是由于浸泡 3 d 后, 腐蚀介质进入了涂层。当浸泡至 15 d 时, 低频区阻抗模值相比浸泡 3 d 的样品有所增大 (图 5e), 可能是由于腐蚀产物起了一定的阻挡作用^[30]。随着浸泡时间的进一步延长, 可能由于腐蚀产物疏松多孔, 不能长时间保护涂层, 因此浸泡 15 d 后, 阻抗值逐渐下降。浸泡 120 d 前的样品, 其频率-相位角图 (图 5f) 只在高频和低频区分别出现 1 个时间常数。然而浸泡 120 d 后, 在中频区新出现一个时间常数。高、中、低频处的相角分别表征了膜层上的表面缺陷、膜层中的腐蚀产物以及基底/膜层界面处的电荷转移^[31]。说明涂层在浸泡 120 d 后, 腐蚀介质进一步侵入到基体界面, 涂层保护性能下降。即使氧化膜的保护性能下降, PEO 处理的氧化膜

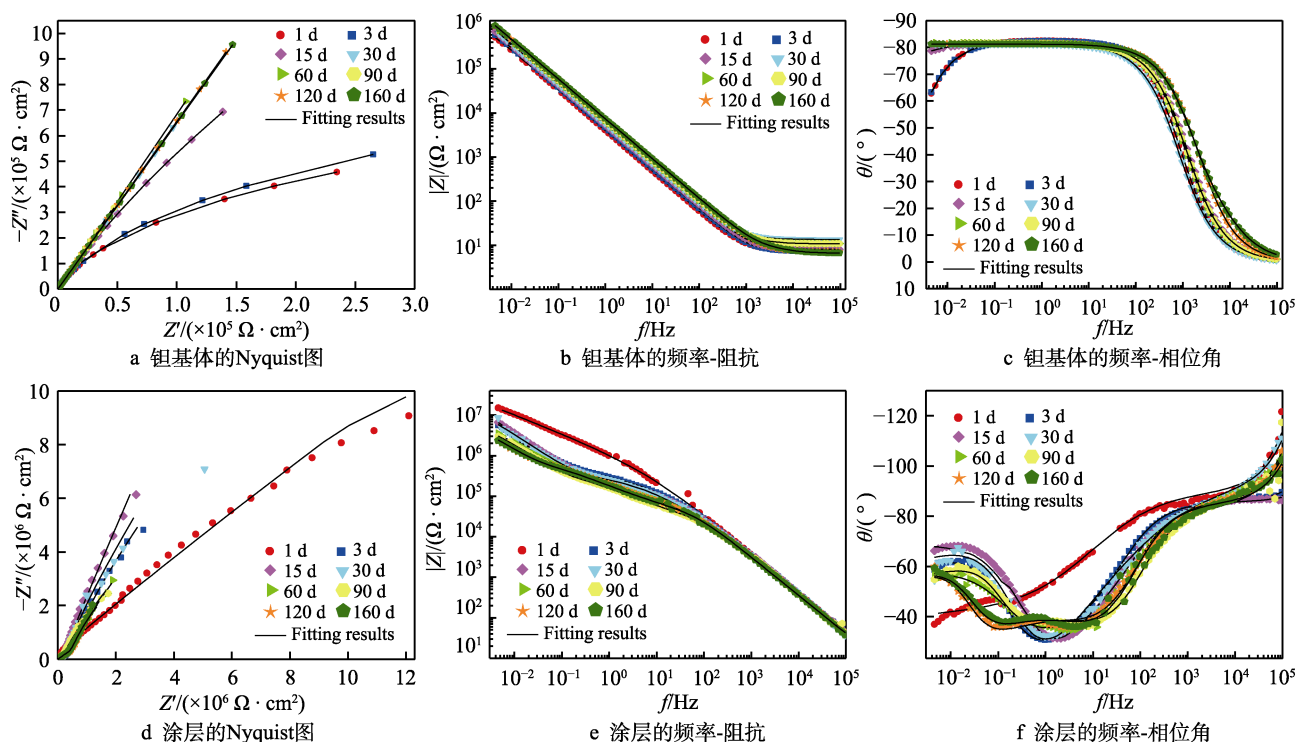


图5 金属钽和 PEO 处理 600 s 涂层的电化学阻抗谱

Fig.5 Electrochemical impedance spectrum (EIS) of tantalum and PEO coating for 600s: a) Nyquist diagram of tantalum matrix; b) frequency impedance of tantalum substrate; c) frequency phase angle of tantalum substrate; d) Nyquist diagram of coatings; e) frequency impedance of coatings; f) frequency phase angle of coatings

的低频区阻抗仍然远远高于钽基体的阻抗,说明 PEO 处理的膜层仍然具有长效的保护性能。

在不同的浸泡时间下,浸入 3.5% NaCl 溶液中的金属钽和涂层的阻抗拟合等效电路如图 6 所示。为了明确涂层和基体的腐蚀机理,需详细探明样品的各个腐蚀过程。由于金属钽的频率-相位角曲线在整个腐蚀期间都表现为 1 个时间常数,故金属钽的 EIS 等效电路如图 6a 所示。浸泡过程中,由于钽表面逐渐形成氧化膜,故 R_s 、 CPE_{ct} 、 R_{ct} 分别对应了溶液电阻、氧化膜层的常相位元件和氧化膜/基体界面的电荷转移电阻。在磷酸盐电解液中 PEO 处理 600 s 的涂层,在浸泡 1~90 d 期间,频率-相位角曲线(图 5f)上出现 2 个时间常数,等效电路如图 6b 所示。其中 R_s 、 R_p 、 R_{ct} 分别代表溶液电阻、涂层表面孔洞缺陷区域的电阻和涂层/基体界面电荷转移的电阻, CPE_p 和 CPE_{ct} 分别对应了包括孔洞的氧化膜和涂层/基体界面的恒相位角元件。涂层浸泡 ≥ 120 d 后,由于腐蚀介质渗透到膜中,频率-相位角图上出现 3 个时间常数,因此等效电路如图 6c 所示, R_{cp} 和 CPE_{cp} 对应了腐蚀

产物电阻和包含缺陷的多层膜恒相位角元件,其他元件含义同上。在以往的研究中,学者们也使用了类似的等效电路^[32-34]。

金属钽和 PEO 涂层等效电路拟合的 EIS 参数中,涂层与基体界面处的电荷转移电阻(R_{ct})是表征涂层耐蚀性的重要参数^[35],所以 R_{ct} 的变化尤为重要。钽基体和 PEO 膜层随浸泡时间的电化学阻抗谱拟合结果如图 7 所示。由于基体在浸泡过程中自发形成了一层氧化膜,因此 R_{ct} 值随着浸泡时间的增加而缓慢升高,浸泡 30 d 的 R_{ct} 值为 $2.8 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。此后, R_{ct} 值继续缓慢增长,160 d 的 R_{ct} 值为 $4.3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。该结果表明,即使是钽基体,其原始形成的氧化膜或腐蚀产物膜长时间浸泡后,仍然具有较强的耐蚀能力。PEO 处理 600 s 涂层在浸泡前 3 d, R_{ct} 值从 $3.7 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 迅速降到 $9.8 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$,这表明腐蚀介质开始进入涂层内部。此后, R_{ct} 值持续下降,在 160 d 时, R_{ct} 值为 $1.9 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。该值虽然相比初期的阻值降幅较大,但仍然比未经 PEO 处理的钽金属高 1 个数量级,表明 PEO 处理有效提高了钽的耐腐蚀能力。

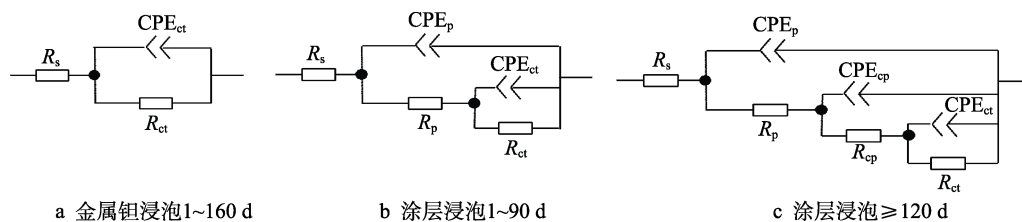


图 6 金属钽和 PEO 处理 600 s 涂层的 EIS 等效电路模型

Fig.6 Equivalent circuits used to model the EIS data of tantalum and PEO coating for 600 s: a) tantalum immersion 1~160 d; b) coatings immersion 1~90 d; c) coatings immersion ≥ 120 d

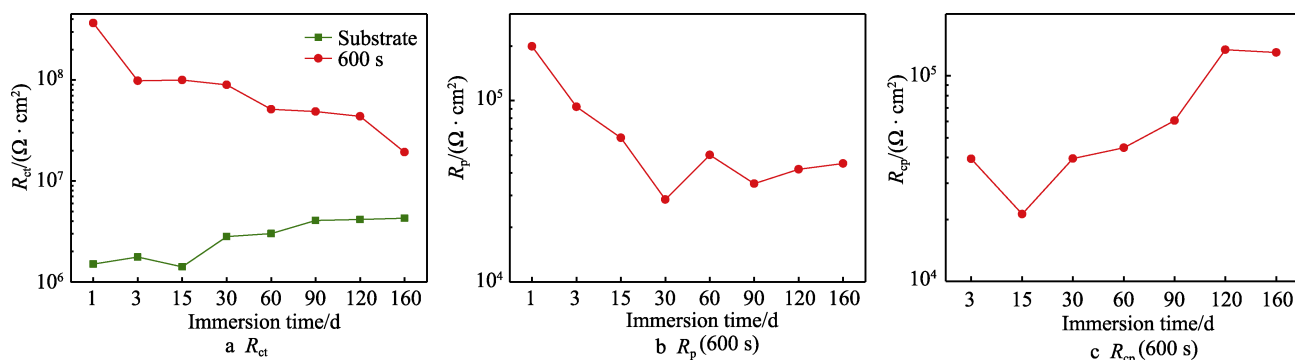


图 7 金属钽和 PEO 处理 600 s 涂层的阻抗等效电路拟合结果 R_{ct} 、 R_p 、 R_{cp} 随时间的变化

Fig.7 Impedance equivalent circuit fitting results (R_{ct} , R_p , R_{cp}) of tantalum metal and PEO coating for 600 s

如图 7b 所示,氧化膜浸泡前期(1~90 d),涂层表面的孔洞电阻 R_p 值下降明显,说明腐蚀介质从氧化膜表面开始进入涂层内部, R_{ct} 值大幅下降也可说明氧化膜表面已被破坏。后期 R_p 值保持稳定,是由于在氧化膜表面形成的腐蚀产物,对涂层表面起到了一定的保护效果。 R_{cp} 为涂层在腐蚀过程中产生的腐蚀产物电阻,涂层被腐蚀得越严重,产生的腐蚀产物越多^[36]。随着浸泡时间的增加, R_{cp} 值越来越大(图 7c),120 d 后,腐蚀产物量最多。由于腐蚀产物较疏

松,并不能很好地保护涂层,因此 R_{ct} 的值逐渐减小。

2.3.3 腐蚀后涂层形貌分析

金属钽和 PEO 处理 600 s 涂层试样在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 160 d 后的微观形貌如图 8 所示。金属钽浸泡 160 d 后,表面形貌(图 8a)和砂纸打磨后的原始形貌没有很大的区别。通过局部区域 EDS(图 8b)分析发现,在金属钽的表面检测到了少量的氧,其质量分数为 1.53%,原子数分数为 14.96%。说明钽基体

在长期的浸泡过程中发生氧化,在表面形成了一层极薄的氧化膜,证实了阻抗部分的分析。即氧化膜的形成有效地保护了钽基体,所以钽基体的 R_{ct} 值缓慢增大。图 8c、d 为 PEO 处理 600 s 涂层浸泡 160 d 后的

表面形貌,可见涂层表面出现深色条带状腐蚀产物。除了这些不明显的条带状腐蚀产物外,涂层的表面形貌和未经历腐蚀的原始涂层没有明显的区别,表明了涂层优异的保护性能。

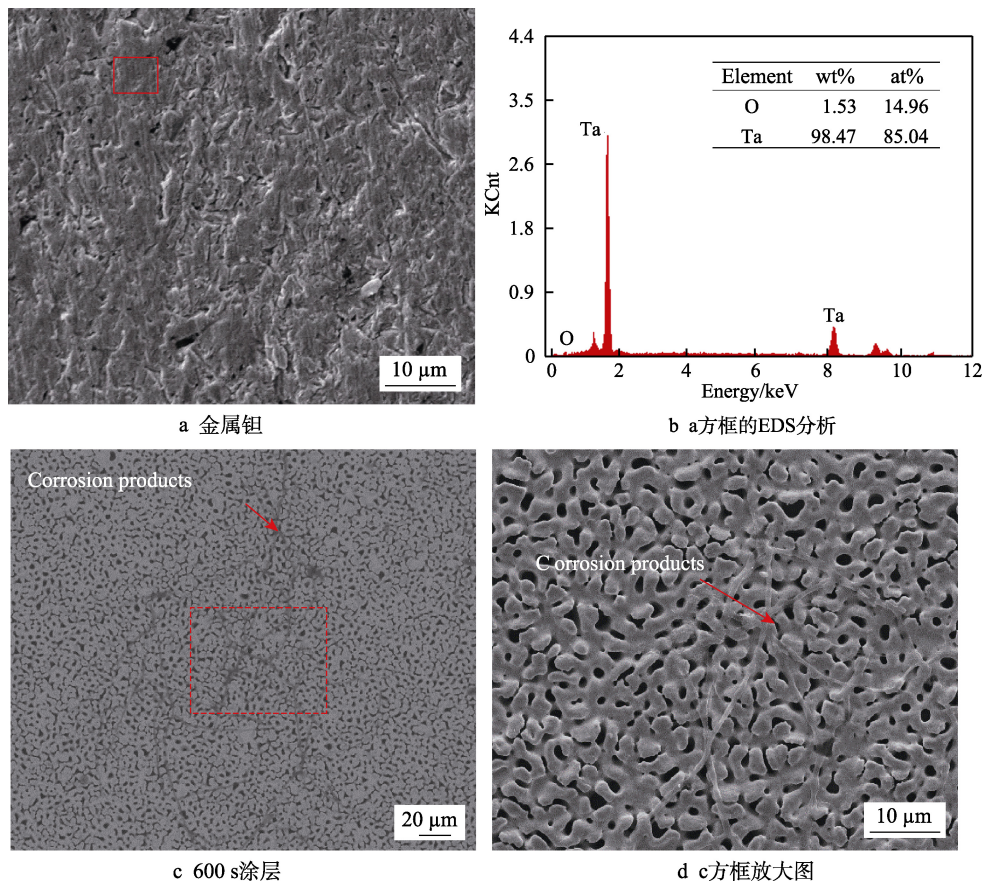


图 8 金属钽和 PEO 处理 600 s 涂层在 3.5% NaCl 水溶液中浸泡 160 d 后的表面形貌

Fig.8 Surface morphology of tantalum and PEO coatings (600 s) after immersion in 3.5% NaCl aqueous solution for 160 days: a) tantalum metal; b) EDS analysis of box in fig. a; c) 600 s coating; d) box enlarged in fig. c

3 结论

1) 在磷酸盐电解液中,金属钽通过 PEO 处理形成了晶态的 Ta_2O_5 陶瓷膜。氧化膜初期为“瘤子状”结构,后期为多孔的“沟回状”形貌。

2) 在 3.5% NaCl 溶液中进行的动电位极化曲线测试结果表明,相比于基体,涂层的腐蚀电流密度和腐蚀速率都降低了约 4 个数量级。PEO 处理 600 s 的涂层,自腐蚀电位提高了约 1.3 V,腐蚀电流密度为 3.7×10^{-10} A/cm²,保护效率为 99.97%; PEO 处理 1200 s 的涂层,自腐蚀电位提高了约 1.4 V,腐蚀电流密度为 1.46×10^{-10} A/cm²,保护效率为 99.99%。

3) 由钽基体和 PEO 处理 600 s 涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 160 d 的交流阻抗和 SEM 形貌分析表明:钽基体表面在浸泡过程中会形成一层极薄的氧化膜,使阻抗值持续升高,对基体有一定的保护作用。PEO 处理的涂层在浸泡 3 d 后,低频区域阻抗值大幅下降,

但在 160 d 腐蚀后,电荷转移电阻仍然比未经过处理的金属钽高 1 个数量级,表明 PEO 处理大幅度提高了钽的耐腐蚀能力。

参考文献:

- [1] BISCHOF M, MAYER S, LEITNER H, et al. On the development of grain growth resistant tantalum alloys[J]. International journal of refractory metals and hard materials, 2006, 24(6): 437-444.
- [2] HUANG S, SING S L, DE LOOZE G, et al. Laser powder bed fusion of titanium-tantalum alloys: Compositions and designs for biomedical applications[J]. J mech behav biomed mater, 2020, 108: 103775.
- [3] HOSSEINI E, KAZEMINEZHAD M. Dislocation structure and strength evolution of heavily deformed tantalum[J]. International journal of refractory metals and hard materials, 2009, 27(3): 605-610.

- [4] BERMÚDEZ M D, CARRIÓN F J, MARTÍNEZ-NICOLÁS G, et al. Erosion-corrosion of stainless steels, titanium, tantalum and zirconium[J]. *Wear*, 2005, 258(1-4): 693-700.
- [5] PYPEN J M, PLENK H, EBEL M F, et al. Characterization of microblasted and reactive ion etched surfaces on the commercially pure metals niobium[J]. *Journal of materials science: Materials in medicine*, 1997, 8: 781-784.
- [6] FILELLA M. Tantalum in the environment[J]. *Earth-science reviews*, 2017, 173: 122-140.
- [7] LEVINE B R, SPORER S, POGGIE R A, et al. Experimental and clinical performance of porous tantalum in orthopedic surgery[J]. *Biomaterials*, 2006, 27(27): 4671-4681.
- [8] HEE A C, CAO H, ZHAO Y, et al. Cytocompatible tantalum films on Ti6Al4V substrate by filtered cathodic vacuum arc deposition[J]. *Bioelectrochemistry*, 2018, 122: 32-39.
- [9] XU Gao-qiang, SHEN Xin-kun, HU Yan, et al. Fabrication of tantalum oxide layers onto titanium substrates for improved corrosion resistance and cytocompatibility[J]. *Surface and coatings technology*, 2015, 272: 58-65.
- [10] BALAGNA C, FAGA M G, SPRIANO S. Tantalum-based multilayer coating on cobalt alloys in total hip and knee replacement[J]. *Materials science and engineering: C*, 2012, 32(4): 887-895.
- [11] ZHOU Qin-yi, TIAN Meng-meng, YING Zong-rong, et al. Dense films formed during Ti anodization in NH_4F electrolyte: Evidence against the field-assisted dissolution reaction of fluoride ions[J]. *Electrochemistry communications*, 2020, 111: 106663.
- [12] 李小晶, 文帅, 符博洋, 等. 负电压对 2A50 铝合金微弧氧化陶瓷层微观结构和耐磨性能的影响[J]. *表面技术*, 2019, 48(7): 135-141.
- LI Xiao-jing, WEN Shuai, FU Bo-yang, et al. Effect of negative voltage on microstructure and wear resistance of MAO ceramic coatings on 2A50 aluminum alloy[J]. *Surface technology*, 2019, 48(7): 135-141.
- [13] 陈宏, 王成成, 康亚斌, 等. 镁合金微弧氧化的研究现状[J]. *表面技术*, 2019, 48(7): 49-60.
- CHEN Hong, WANG Cheng-cheng, KANG Ya-bin, et al. Research status of micro-arc oxidation of magnesium alloy[J]. *Surface technology*, 2019, 48(7): 49-60.
- [14] 周科, 王树棋, 娄霞, 等. TA15 合金微弧氧化陶瓷涂层制备与电偶腐蚀性能[J]. *表面技术*, 2019, 48(7): 72-80.
- ZHOU Ke, WANG Shu-qi, LOU Xia, et al. Preparation and galvanic corrosion resistance of microarc oxidation ceramic coatings on TA15 alloy[J]. *Surface technology*, 2019, 48(7): 72-80.
- [15] 魏克俭, 薛文斌, 曲尧, 等. 锆微弧氧化表面处理技术研究进展[J]. *表面技术*, 2019, 48(7): 11-23.
- WEI Ke-jian, XUE Wen-bin, QU Yao, et al. Advance in microarc oxidation surface treatment on Zr[J]. *Surface technology*, 2019, 48(7): 11-23.
- [16] CHENG Ying-liang, WANG Ting, LI Shao-xian, et al. The effects of anion deposition and negative pulse on the behaviours of plasma electrolytic oxidation (PEO)—A systematic study of the PEO of a zirconium alloy in aluminate electrolytes[J]. *Electrochimica acta*, 2017, 225: 47-68.
- [17] 杨海斌, 李争显, 王毅飞. 钽表面微弧氧化陶瓷层的抗氧化性能[J]. *腐蚀与防护*, 2015, 36(6): 563-568.
- YANG Hai-yu, LI Zheng-xian, WANG Yi-fei. Antioxidation of MAO layers on tantalum surface[J]. *Corrosion & protection*, 2015, 36(6): 563-568.
- [18] 李振宗, 薛亚轲, 高华. 微弧氧化和碱处理技术在多孔钽修复兔颅骨缺损中的应用[J]. *中国实验动物学报*, 2019, 27(3): 316-322.
- LI Zhen-zong, XUE Ya-ke, GAO Hua. Application of micro-arc oxidation and NaOH treatment in the repair of rabbit skull defect using bioactive tantalum metal[J]. *Acta laboratorum animalis scientia sinica*, 2019, 27(3): 316-322.
- [19] 石慧君. 医用金属钽微弧氧化电解液对膜层性能影响[D]. 西安: 西安理工大学, 2019.
- SHI Hui-jun. Micro-arc oxidation electrolyte of medical metal tantalum on film performance[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2019.
- [20] CHENG Ying-liang, ZHANG Qing-he, ZHU Zhun-da, et al. Potential and morphological transitions during bipolar plasma electrolytic oxidation of tantalum in silicate electrolyte[J]. *Ceramics international*, 2020, 46(9): 13385-13396.
- [21] GE Yu-lin, WANG Ya-ming, CUI Yi, et al. Growth of plasma electrolytic oxidation coatings on Nb and corresponding corrosion resistance[J]. *Applied surface science*, 2019, 491: 526-534.
- [22] PANG Jing-yu, XIONG Ting, WEI Xin-xin, et al. Oxide MnCr_2O_4 induced pitting corrosion in high entropy alloy CrMnFeCoNi [J]. *Materialia*, 2019, 6: 100275.
- [23] SHI Yun-zhu, YANG Bin, XIE Xie, et al. Corrosion of Al-CoCrFeNi high-entropy alloys: Al-content and potential scan-rate dependent pitting behavior[J]. *Corrosion science*, 2017, 119: 33-45.
- [24] WU B Y, CHAN Y C, ALAM M O, et al. Electrochemical corrosion study of Pb-free solders[J]. *Journal of materials research*, 2006, 21(6): 62-70.
- [25] MADRAM A R, POURFARZAD H, ZARE H R. Study of the corrosion behavior of electrodeposited Ni-P and Ni-P-C nanocomposite coatings in 1 M NaOH[J]. *Electrochimica acta*, 2012, 85: 263-267.
- [26] 刘道新. 材料腐蚀与防护[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2005: 15-18.
- LIU Dao-xin. Material corrosion and protection[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2005: 15-18.
- [27] YUAN Shao-jun, PEHKONEN S O, LIANG Bin, et al. Superhydrophobic fluoropolymer-modified copper surface via surface graft polymerisation for corrosion protection[J]. *Corrosion science*, 2011, 53(9): 2738-2747.

- [28] LIU Z Y, LI X G, CHENG Y F. Understand the occurrence of pitting corrosion of pipeline carbon steel under cathodic polarization[J]. *Electrochimica acta*, 2012, 60: 259-263.
- [29] MA Ling-wei, WANG Jin-ke, ZHANG Da-wei, et al. Dual-action self-healing protective coatings with photo-thermal responsive corrosion inhibitor nanocontainers[J]. *Chemical engineering journal*, 2021, 404: 127118.
- [30] WALKNER S, HASSEL A W. Combined chemical and EIS study of the reaction of zinc coatings under alkaline conditions[J]. *Electrochimica acta*, 2014, 131: 130-136.
- [31] NAM N D, BUI Q V, NHAN H T, et al. Effect of Pd interlayer on electrochemical properties of ENIG surface finish in 3.5wt.% NaCl solution[J]. *Journal of electronic materials*, 2014, 43(16): 3307-3316.
- [32] LEE H S, SINGH J K. Influence of calcium nitrate on morphology and corrosion characteristics of ammonium phosphate treated aluminum coating deposited by arc thermal spraying proces[J]. *Corrosion science*, 2019, 146: 254-268.
- [33] ZHU Li-ye, QIU Ji, CHEN Jin-hui, et al. Microstructure and corrosion resistance of the PEO coating on extruded Al₆Cu alloy[J]. *Surface and coatings technology*, 2019, 369: 116-126.
- [34] TU W B, CHENG Y L, ZHAN T Y, et al. Influence of sodium tungstate and sealing treatment on corrosion resistance of coatings[J]. *International journal electrochemical science*, 2017, 12: 10863-10881.
- [35] JIN Wei-hong, WANG Guo-min, LIN Zheng-jie, et al. Corrosion resistance and cytocompatibility of tantalum-surface-functionalized biomedical ZK60 Mg alloy[J]. *Corrosion science*, 2017, 114: 45-56.
- [36] ZHELUDKEVICH M L, SERRA R, MONTEMOR M F, et al. Nanostructured sol-gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3[J]. *Electrochimica acta*, 2005, 51(2): 208-217.
- (上接第 31 页)
- [41] SAWARN T K, BANERJEE S, SAMANTA A, et al. Study of oxide and α -Zr(O) growth kinetics from high temperature steam oxidation of zircaloy-4 cladding[J]. *Journal of nuclear materials*, 2015, 467: 820-831.
- [42] BAEK J H, PARK K B, JEONG Y H. Oxidation kinetics of zircaloy-4 and Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe at temperatures of 700~1200 °C [J]. *Journal of nuclear materials*, 2004, 335(3): 443-456.
- [43] KIM H, BRESLIN J, KIM H, et al. Social semantic cloud of tags: Semantic model for folksonomies[J]. *Knowledge management research & practice*, 2010, 8(3): 193-202.
- [44] 王兴平, 魏克俭, 廖斌, 等. 锆表面磁过滤阴极真空弧离子镀 Cr 涂层高温蒸汽氧化行为研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2020(5): 1665-1672.
- WANG X, WEI K, LIAO B, et al. High temperature steam oxidation behavior of Cr-coated Zr fabricated by filtered cathodic vacuum arc ion deposition[J]. *Rare metal materials and engineering*, 2020(5): 1665-1672.
- [45] 杜培, 闫淑芳, 陈伟东, 等. K₂ZrF₆ 含量对 ZrH_{1.8} 表面微弧氧化阻氢膜层的影响[J]. *稀有金属*, 2019, 45(1): 27-33.
- DU P, YAN S, CHEN W, et al. Micro-arc oxidation and hydrogen resistance film on ZrH_{1.8} surface with K₂ZrF₆ concentration[J]. *Chinese journal of rare metals*, 2019, 45(1): 27-33.
- [46] CATHCART J V, PAWEL R E, MCKEE R A, et al. Zirconium metal-water oxidation kinetics IV: Reaction rate studies[M]. United States: Oak Ridge National Lab, 1977: 163-164.
- [47] UETSUKA H, FURUTA T, KAWASAKI S. Embrittlement of zircaloy-4 due to oxidation in environment of stagnant steam[J]. *Journal of nuclear science and technology*, 1982, 19(2): 158-165.
- [48] PELLEG J. Diffusion in ZrO₂ (zirconia)[J]. *Solid mechanics and its applications*, 2016, 221: 301-412.
- [49] CHUNG H M, KASSNER T F. Pseudobinary zircaloy-oxygen phase diagram[J]. *Journal of nuclear materials*, 1979, 84(1-2): 327-339.
- [50] ACKERMANN O R, GARG S P, RAUH E G. High-temperature phase diagram for the system Zr-O[J]. *Journal of the American ceramic society*, 1977, 60(7-8): 341-345.
- [51] ABRIATA J P, GARCES J, VERSACI R. The O-Zr (oxygen-zirconium) system[J]. *Journal of phase equilibria*, 1986, 7(2): 116-124.
- [52] LEE C M, JEONG H Y, YOON A, et al. Microstructural analysis of preformed oxides on a zirconium alloy before and after subsequent oxidation at 1000~1200 °C [J]. *Corrosion science*, 2018, 139: 410-420.
- [53] WANG X, WEI K, GUAN H, et al. High temperature oxidation of Zr-1Nb alloy with plasma electrolytic oxidation coating in 900~1200 °C steam environment[J]. *Surface & coatings technology*, 2021, 407: 126768.