

不锈钢电解质等离子体抛光表层元素 化学形态演变及界面反应

段海栋^a, 孙桓五^{a,b}, 纪刚强^a, 杨冬亮^a, 李思雪^a

(太原理工大学 a.机械与运载工程学院 b.煤炭资源开采利用与装备
工程国家级实验教学示范中心, 太原 030024)

摘要: **目的** 研究不锈钢经电解质等离子体抛光后, 表层元素化学形态的变化及机制, 为材料去除机理、表面性能、工艺参数、抛光液处理等相关研究提供参考。**方法** 通过表面粗糙度测试仪、扫描电镜分别对加工前后试样表面粗糙度、形貌变化进行测试表征。通过 X 射线光电子能谱技术, 对加工前后试样表面及抛光液沉积物中主要元素的组成、化学态、分子结构进行测试表征。结合加工现象及材料去除机理, 分析加工过程中固、液、气、等离子体之间的界面反应。**结果** 电解质等离子体抛光后, 试样表面平整光亮, 预处理中粗磨的痕迹已被完全去除。 R_a 平均值由 $0.311\ \mu\text{m}$ 降低至 $0.045\ \mu\text{m}$, R_q 平均值由 $0.442\ \mu\text{m}$ 降低至 $0.059\ \mu\text{m}$, R_z 平均值由 $3.260\ \mu\text{m}$ 降低至 $0.369\ \mu\text{m}$ 。与抛光前试样相比, 抛光后试样表层检测到 S^{+6} 和 Ni^{+2} , 沉积物中的 Fe 均为 Fe^{+3} , Cr 主要为 Cr^{+3} , 含有少量 Cr^{+6} 。抛光后试样表面及沉积物中金属元素的化合物主要为氧化物和氢氧化物。**结论** 电解质等离子体抛光 316LVM 不锈钢有显著效果, 抛光后试样表面粗糙度明显降低。抛光过程中, 试样表面主要发生氧化反应, 氧化性物质主要来自水。硫酸根离子在加工中与金属离子生成了硫酸盐, 可能未参与氧化还原反应。试样表面的铁、铬、镍以氧化态形式被去除, 抛光液中氧化态的铁、铬以沉淀形式存在, 氧化态的镍以络合物的形式存在。

关键词: 不锈钢; 电解质等离子体抛光; 界面反应; 化学形态; X 射线光电子能谱

中图分类号: TG175 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)06-0346-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.06.033

Evolution of Chemical Speciation and Interfacial Reaction of Elements on the Surface of Stainless Steel during Electrolytic Plasma Polishing

DUAN Hai-dong^a, SUN Huan-wu^{a,b}, JI Gang-qiang^a, YANG Dong-liang^a, LI Si-xue^a

(a. College of Mechanical and Vehicle Engineering; b. National Demonstration Center for Experimental Coal
Resource and Mining Equipment Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

收稿日期: 2021-06-30; 修订日期: 2021-09-23

Received: 2021-06-30; Revised: 2021-09-23

基金项目: 山西省重点研发计划 (201903D121091)

Fund: The Key R & D Projects in Shanxi Province (201903D121091)

作者简介: 段海栋 (1987—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为精密与超精密加工。

Biography: DUAN Hai-dong (1987-), Male, Doctoral candidate, Research focus: precision and ultra precision machining.

通讯作者: 孙桓五 (1966—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为精密与超精密加工。

Corresponding author: SUN Huan-wu (1966-), Male, Doctor, Professor, Research focus: precision and ultra precision machining.

引文格式: 段海栋, 孙桓五, 纪刚强, 等. 不锈钢电解质等离子体抛光表层元素化学形态演变及界面反应[J]. 表面技术, 2022, 51(6): 346-353.

DUAN Hai-dong, SUN Huan-wu, JI Gang-qiang, et al. Evolution of Chemical Speciation and Interfacial Reaction of Elements on the Surface of Stainless Steel during Electrolytic Plasma Polishing[J]. Surface Technology, 2022, 51(6): 346-353.

ABSTRACT: The change and mechanism of chemical forms of elements in the surface layer of stainless steel after electrolyte plasma polishing were studied, which can provide a reference for material removal mechanism, surface properties, process parameters, polishing solution treatment and other related research. A surface roughness tester and scanning electron microscope were employed to test and characterize the changes in surface roughness and morphology of the samples before and after processing. X-ray photoelectron spectroscopy was employed to test and characterize the composition, chemical state, and molecular structure of the main elements on the surface of the sample and in the polishing liquid sediment before and after processing. Then the interface reaction between solid, liquid, gas, and plasma in the process of processing was analyzed combined with the processing phenomenon and material removal mechanism. The results showed that the surface of the sample was smoother and brighter after electrolyte plasma polishing, and the traces of rough grinding in the pretreatment have been completely removed. The average value of Ra decreased from $0.311\ \mu\text{m}$ to $0.045\ \mu\text{m}$, the average value of Rq decreased from $0.442\ \mu\text{m}$ to $0.059\ \mu\text{m}$, and the average value of Rz reduced from $3.260\ \mu\text{m}$ to $0.369\ \mu\text{m}$. Compared with the sample before polishing, S^{+6} and Ni^{+2} were detected on the surface of the sample after polishing. And it was found that the Fe in the sediment was Fe^{+3} , and the Cr was mainly Cr^{+3} , with a small amount of Cr^{+6} . The main compounds of metal elements on the polished sample surface and in the deposit are oxides and hydroxides. Therefore, electrolyte plasma polishing of 316LVM stainless steel has a significant effect, and the surface roughness of the sample is significantly reduced after polishing. During the polishing process, the surface of the sample mainly undergoes oxidation, and the oxidizing substances mainly come from water. And sulfate ions and metal ions form sulfate, which may not participate in the redox reaction. The iron, chromium, and nickel of the samples are removed in the form of oxidation. Oxidized iron and chromium in the polishing liquid exist in the form of precipitation, and the oxidized nickel exists in the form of complexes.

KEY WORDS: stainless steel; electrolytic plasma polishing; interfacial reaction; chemical speciation; XPS

医用不锈钢由于具有良好的生物相容性、力学性能、耐体液腐蚀性能和加工成形性,成为临床广泛应用的医用植入物材料和医疗工具材料,如人工关节和骨折内固定器械、齿科矫形器件、心血管支架、人工心脏瓣膜等^[1]。抛光作为医疗产品加工的重要环节,对产品的成品率、耐体液腐蚀性能、生物相容性等有重要的影响^[2],国内外各研究机构对医用不锈钢的抛光方法进行了大量研究。Karthikeyan 等^[3]采用旋转磁流变磨粒流工艺降低了 316 L 不锈钢样品的表面粗糙度,表面润湿性及在人工血浆中的耐腐蚀性试验表明,与抛光前试样相比,抛光后试样在生物相容性及耐腐蚀性能上都有提高。Choopani 等^[4]提出采用纤维流动抛光工艺对不锈钢髌关节假体进行抛光,通过优化工艺,可大幅提高髌关节假体的表面光洁度。为满足抗菌性能的要求,Giorgi 等^[5]采用激光微抛光技术,通过改变激光脉冲能量、扫描速度等工艺参数,使不锈钢表面粗糙度降低了 50%。不锈钢毛细管在注射针、穿刺针等医疗器械中有大量应用,邓乾发等^[6]基于自激振荡脉冲特性的磨粒流抛光方法对不锈钢毛细管进行了研究,加工 12 h 后,毛细管内壁粗糙度 Ra 由 480 nm 降至 50 nm,解决了传统抛光方法对细管件内表面抛光困难的问题。Habibzadeh 等^[7]研究了在硫酸-磷酸体系中,不同电压对电解抛光后不锈钢表面粗糙度及物质组成的影响,并通过模拟体液腐蚀实验及血小板粘附实验,验证了电解抛光在提高不锈钢表面耐腐蚀性及生物相容性中的重要作用。医疗产

品往往具有体积小、形状复杂的特点,虽然各种表面光整加工技术在改善不锈钢表面质量方面都取得了一定的效果,但在形状适应性、环保性等方面又存在各自的局限。

电解质等离子体抛光 (Electrolytic Plasma Polishing, EPP) 是一项新型的金属及合金表面光整加工技术,该技术具有可加工复杂形状产品、较高的加工效率、可获得较高的表面质量、使用环保且价廉的抛光液等优点,在金属及合金表面光整加工领域具有广阔的应用前景^[8]。电解质等离子体抛光装置如图 1 所示,主要由抛光液、阴极、阳极 (工件)、电源和温控系统组成,这与传统电化学抛光装置相类似。电解质等离子体抛光所使用的抛光液为低浓度盐溶液,不含酸或碱。抛光电压较高,一般为 200~400 V。抛光需要在一定的温度范围内进行。抛光过程中,将工件浸入一定温度的抛光液中,并在阳极和阴极之间施加一定的高电压。在电化学及热效应的作用下,阳极表面形成蒸汽气体包层 (Vapour Gaseous Envelope, VGE),气层在高电压的作用下发生等离子体反应,形成等离子态的放电介质^[8]。阳极表面在气层及电解液的作用下发生氧化,生成的氧化物在等离子体放电轰击^[8-10]或气层的动态流动^[11]、空化剥离作用^[12]下被去除,当氧化物的生成与去除达到动态平衡时,实现工件表面的抛光。抛光前后金属表层元素化学形态的变化规律对研究抛光过程及材料去除机制具有重要意义,同时对其性能也有一定的影响。如不锈钢中铬

以氧化物或氢氧化物形式的存在可促进钝化膜稳定性的增强,提高材料的耐腐蚀能力^[13]。目前,针对不锈钢电解质等离子体抛光前后表面成分的研究主要集中在元素含量的变化^[12,14-15],对于加工后表面各元素的化学形态研究较少。

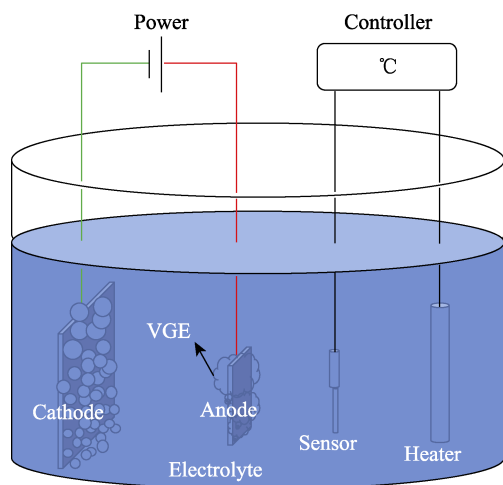


图1 电解质等离子体抛光装置
Fig.1 Schematic diagram of electrolytic plasma polishing device

本文以外科植入物用不锈钢 316LVM 为研究对象,对其进行电解质等离子体抛光。通过表面粗糙度测试仪、扫描电子显微镜 (SEM) 分别对加工前后试样表面粗糙度、形貌变化进行测试表征。通过 X 射线光电子能谱技术 (XPS) 对加工前后试样表面及抛光液沉积物中主要元素的分布、化学态、分子结构进行测试表征,结合加工过程中固、液、气、等离子体之间的界面反应分析其变化规律。研究结果可为不锈钢电解质等离子体抛光材料去除机制、表面性能、加工工艺及抛光液处理等研究提供参考。

1 试验

1.1 试样制备

本试验选用 316LVM 奥氏体不锈钢为研究对象,其元素组成 (质量分数) 为: C 0.019%, Cr 18.29%, Ni 14.77%, Mn 1.46%, Si 0.47%, Cu 0.02%, Mo 2.68%, P 0.016%, N 0.082%, S 0.002%, Fe 余量。试样尺寸为 20 mm×15 mm×3 mm。选取 6 个试样进行试验,其中 3 个试样作为对照组,3 个试样作为试验组。所有试样在磨抛机上进行预处理,预处理后试样在超声波清洗机中先后用去离子水及无水乙醇清洗,然后在真空干燥箱中干燥。试验组试样进行电解质等离子体抛光,在 3% (NH₄)₂SO₄ 水溶液中进行,电压为 300 V,温度为 90~92 °C,加工时间为 15 min。加工后试样在超声波清洗机中先后用去离子水及无水乙醇清洗,然后在真空干燥箱中干燥。为了确定抛

光液中沉积物的成分,试验后对抛光液进行过滤,将获得的沉积物在真空干燥箱中干燥。

1.2 检测分析

采用 Marsurf M400 粗糙度测试仪对加工前后试样的表面粗糙度进行了测试,每个试样横向和纵向分别选取 5 个位置进行测试,记录测得的 Ra (轮廓算术平均偏差)、 Rq (轮廓均方根偏差)、 Rz (轮廓最大高度),后分别取平均值。 Ra 表示在取样长度内,轮廓偏离基准线距离的平均值,较 Rq 可以更好地描述轮廓高度的平均信息; Rq 表示在取样长度内,轮廓偏离基准线距离的均方根值,对轮廓的基准线偏差描述较 Ra 更加灵敏^[16-17]; Rz 表示在取样长度内,轮廓相对基准线的最大峰高和最大谷深的和,是对轮廓最大高度的描述。为更全面准确地描述被加工表面的几何特征,研究人员常同时选用 Ra 、 Rq 、 Rz 作为粗糙度评价指标^[17-19]。

通过 Tescan Vega 扫描电子显微镜对加工前后试样的表面形貌进行表征。采用 Thermo Fisher ESCALAB 250 光谱仪对加工前后试样表面及沉积物进行 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试,X 射线源为 Al K α ($h=1$ 486.6 eV),光斑尺寸为 500 μ m,测试范围为 0~1 350 eV,并在 0.05 eV 步长下对 C 1s、O 1s、Fe 2p、Cr 2p、Ni 2p 和 S 2p 进行精细谱扫描。获得的数据以 C 1s 结合能 (284.8 eV) 定标校准,并对光谱进行拟合。

2 结果与讨论

2.1 表面粗糙度及表面形貌分析

加工前后试样表面粗糙度参数的测试结果如图 2 所示。电解质等离子体抛光后,各试样表面粗糙度参数 Ra 、 Rq 、 Rz 都出现了明显的下降,其中 Ra 平均值由 0.311 μ m 降低至 0.045 μ m, Rq 平均值由 0.442 μ m 降低至 0.059 μ m, Rz 平均值由 3.260 μ m 降低至 0.369 μ m,微观整平效果明显。加工前后试样表面的 SEM 形貌如图 3 所示。加工前试样表面存在明显的机械磨削痕迹,经过电解质等离子体抛光,试样表面的机械磨削痕迹已被完全去除,表面平整光滑。

2.2 试样表层元素 XPS 测试结果分析

2.2.1 全谱测试分析

在 0~1 350 eV 的结合能范围内,对加工前后试样表面及沉积物进行了 XPS 全谱扫描,结果如图 4 所示。加工前后试样表面都明显检测到 C、O、Fe、Cr、Ni、Mn、Mo、N 等元素对应的谱峰。与试样表面相比,沉积物中氧、硫、氮元素对应的谱峰强度明显较高,镍元素对应的谱峰强度较弱。由于原材料中硫和氮的含量很低,认为沉积物中的硫和氮主要来自

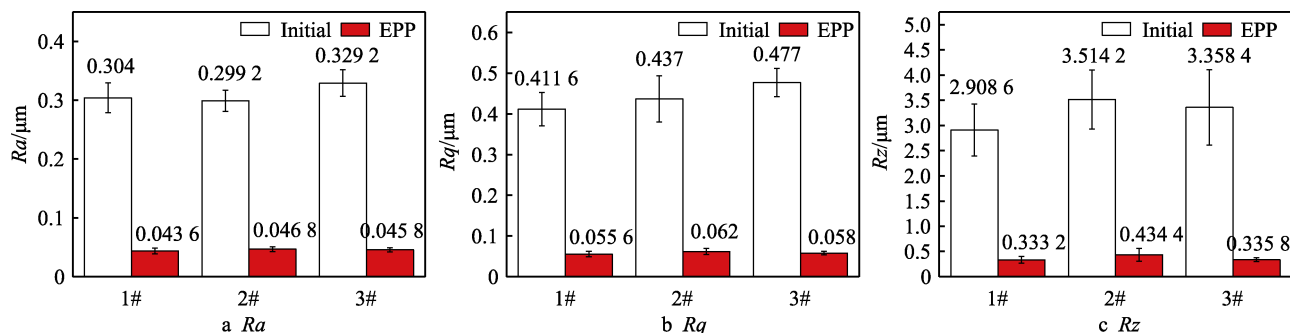
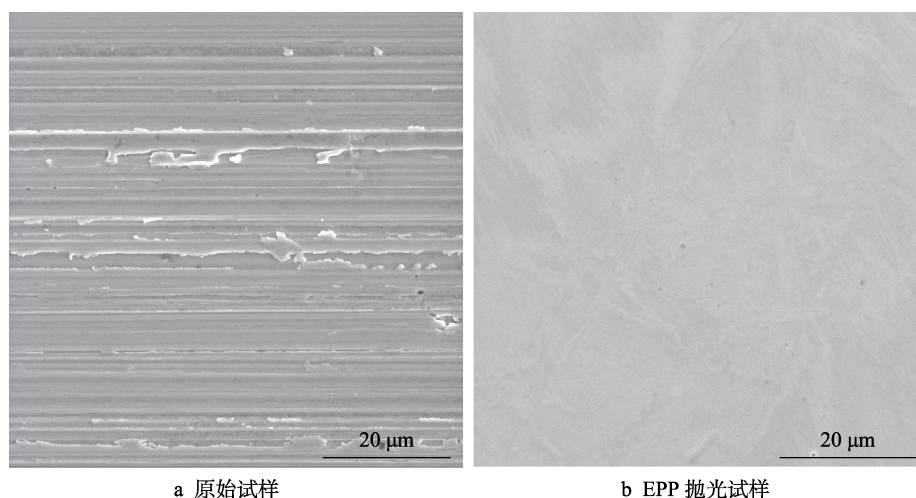


图 2 加工前后试样表面粗糙度参数变化

Fig.2 Variation of surface roughness parameters before and after EPP

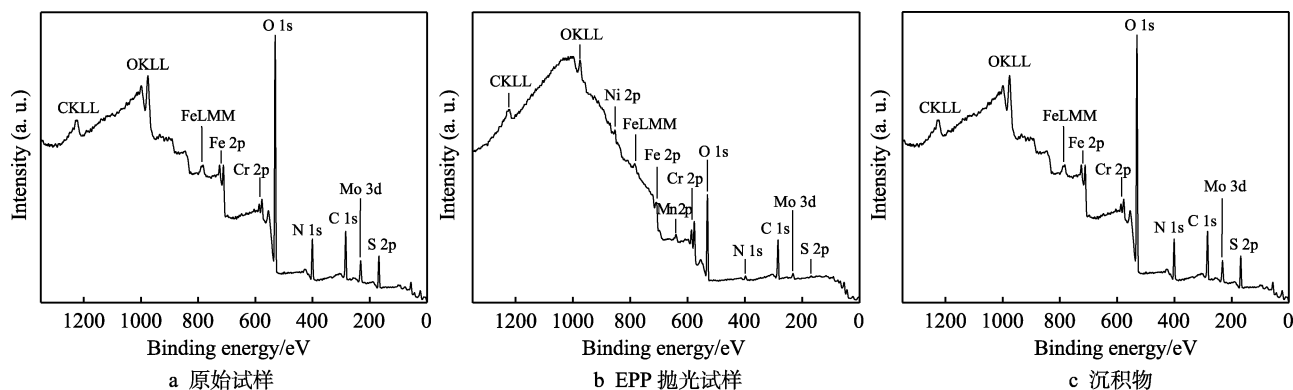


a 原始试样

b EPP 抛光试样

图 3 试样 SEM 图像

Fig.3 SEM images of the samples: a) initial; b) after EPP



a 原始试样

b EPP 抛光试样

c 沉积物

图 4 XPS 全谱图

Fig.4 XPS full spectrum scans of the samples: a) initial; b) after EPP; c) sediment

电解液中的硫酸铵。沉积物中的氧一部分来自硫酸铵,另一部分来自加工过程中生成的金属氧化物和氢氧化物。原材料中镍的含量相对较高,然而在沉积物的光谱中谱峰较弱,认为在加工过程中,镍可能被氧化生成了易溶于抛光液中的物质。

2.2.2 非金属元素精细谱分析

抛光前后试样表面及沉积物中 O 1s 测试光谱的拟合结果如图 5 所示。加工前试样表面的氧主要以氧化物和氢氧化物形式存在,其对应的结合能分别为 530.2、

531.6 eV^[20-21]。加工后试样表面及沉淀物在 532.2 eV 结合能处的谱峰,认为是来自硫酸盐中的氧^[21-22]。

加工前后试样表面及沉积物中 S 2p 测试光谱的拟合结果如图 6 所示。原始试样表面 S 含量较低,在其表面未检测到明显的谱峰。电解质等离子体抛光后,试样表面及沉积物在 168.5、169.7 eV 结合能处检测到明显的谱峰,分别与硫酸根离子中硫在 S 2p_{3/2}、S 2p_{1/2} 轨道的结合能对应^[23-24]。加工后试样表面的硫酸根离子可能来自硫酸铵或金属硫酸盐。沉淀物中的硫酸根离子主要来源于电解液中硫酸铵的结晶,以及

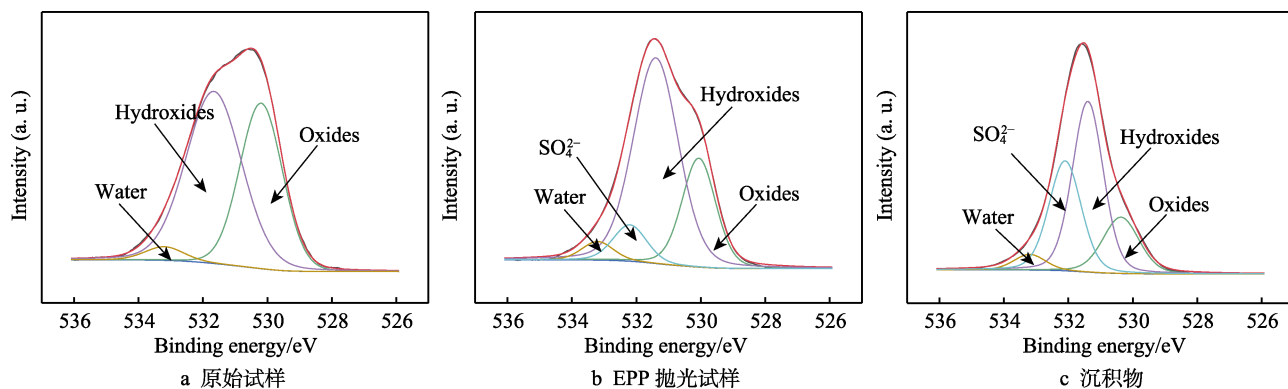


图5 O 1s 的 XPS 光谱

Fig.5 XPS spectra of the O 1s: a) initial; b) after EPP; c) sediment

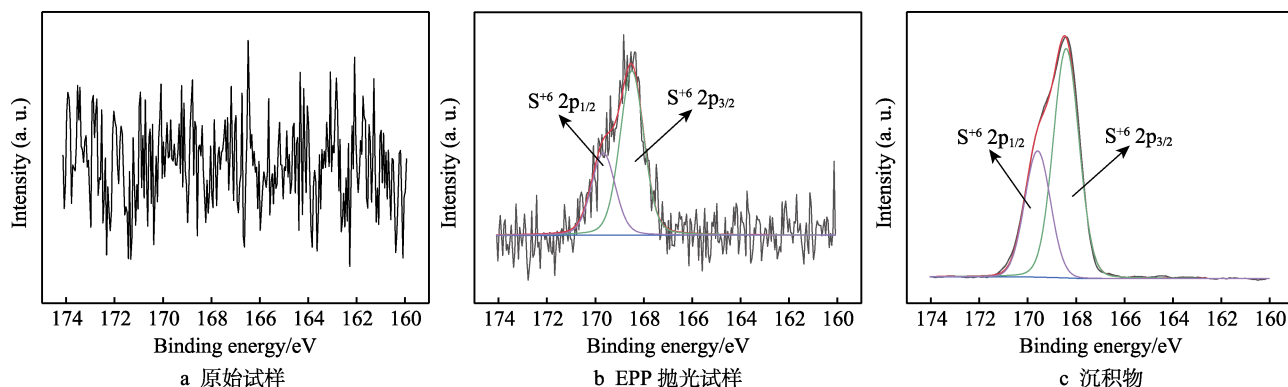


图6 S 2p 的 XPS 光谱

Fig.6 XPS spectra of the S 2p: a) initial; b) after EPP; c) sediment

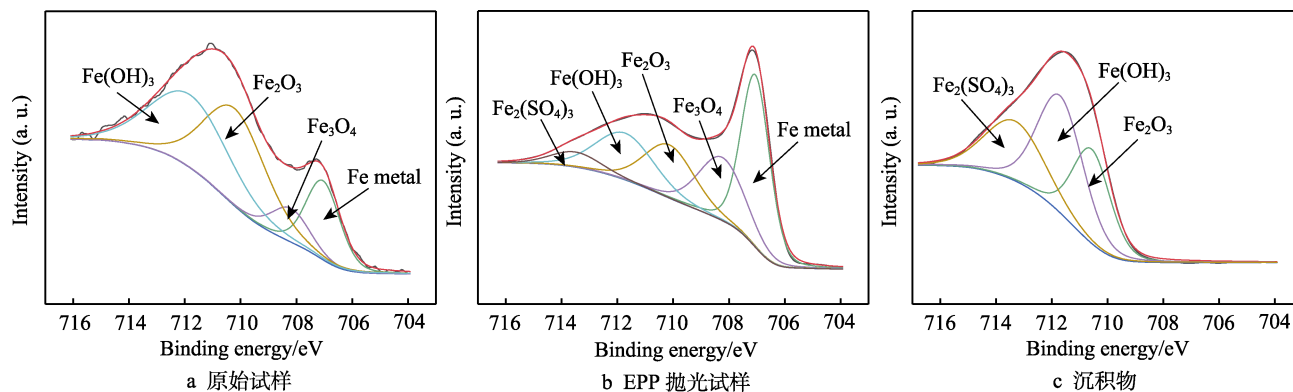
加工过程中生成的金属硫酸盐。加工后试样表面及沉积物的测试光谱中未出现除六价硫以外其他价态硫对应的谱峰,认为加工过程中硫酸根离子可能未参与氧化还原反应。

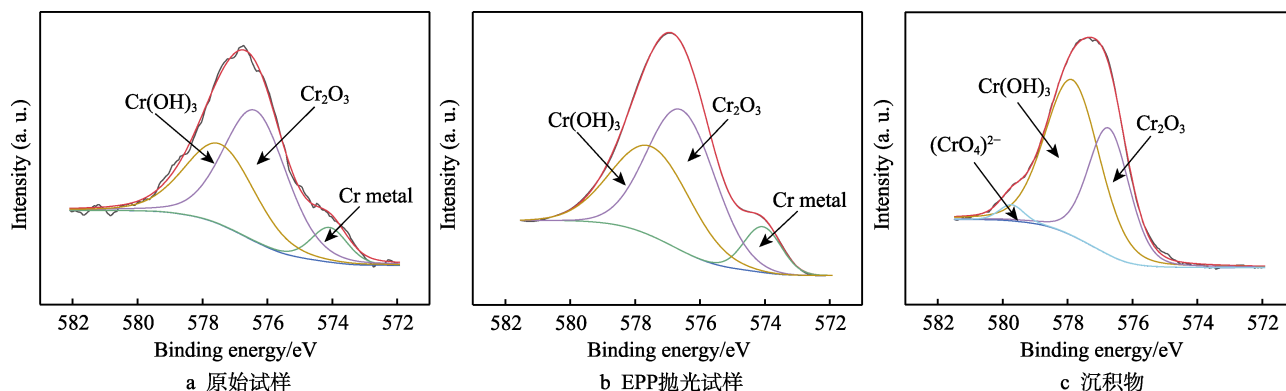
2.2.3 主要金属元素精细谱分析

加工前后试样表面及沉积物中 Fe 2p_{3/2} 测试光谱的拟合结果如图 7 所示。加工前后试样表面的铁主要以 Fe⁰ 和 Fe⁺³ 的形式存在,在 707.1、708.2、710.2、711.8 eV 结合能处的谱峰认为分别是 Fe、Fe₃O₄、Fe₂O₃、Fe(OH)₃^[21,25]。加工后表面在 713.4 eV 结合能

处的拟合峰认为是 Fe₂(SO₄)₃^[21,25]。沉积物中 Fe 全部以 Fe⁺³ 形式存在,710.5、711.7、713.3 eV 结合能处的拟合峰分别对应 Fe₂O₃、Fe(OH)₃、Fe₂(SO₄)₃。

加工前后试样表面及沉积物中 Cr 2p_{3/2} 测试光谱的拟合结果如图 8 所示。加工前和加工后试样在 574.1、576.4、577.4 eV 处的拟合峰分别对应 Cr、Cr₂O₃ 和 Cr(OH)₃^[21,25],未检测到六价铬对应的谱峰。沉积物在 576.7、577.8 eV 的谱峰分别对应为 Cr₂O₃ 和 Cr(OH)₃,未检测到金属铬的谱峰,检测到少量 CrO₄²⁻ 的存在,其对应的结合能为 579.7 eV^[26]。

图7 Fe 2p_{3/2} 的 XPS 光谱Fig.7 XPS spectra of the Fe 2p_{3/2}: a) initial; b) after EPP; c) sediment

图 8 Cr 2p_{3/2} 的 XPS 光谱Fig.8 XPS spectra of the Cr 2p_{3/2}: a) initial; b) after EPP; c) sediment

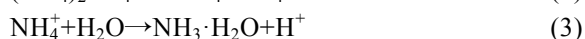
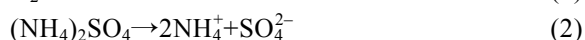
加工前后试样表面及沉积物中 Ni 2p_{3/2} 测试光谱的拟合结果如图 9 所示。加工前后试样均在 853.1 eV 结合能处检测到明显的谱峰, 为金属 Ni。加工后试样在 856.0 eV 的拟合峰为 Ni²⁺ 对应的谱峰, 可能为 Ni(OH)₂^[27]。沉积物中未能检测到明显与 Ni⁰ 及 Ni²⁺ 相对应的谱峰。

2.3 讨论

2.3.1 阳极表面稳定气层的产生

区别于传统电化学抛光, 电解质等离子体抛光的主要工艺特征为: 使用低浓度盐溶液作为抛光液, 抛光过程中系统具有高电压、低电流的电特性。阳极表面稳定的气层是实现电解质等离子体抛光的关键, 其不仅影响加工过程中系统的电特性, 同时也是阳极金属界面反应的重要组成部分。

在未施加电场时, 抛光液中的 H₂O 和 (NH₄)₂SO₄ 电离产生 H⁺、OH⁻、SO₄²⁻ 和 NH₄⁺, 同时 NH₄⁺ 发生水解反应, 见式 (1) — (3)。抛光液中主要存在的分子和离子有 H₂O、NH₃·H₂O、H⁺、OH⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺。



当在阳极和阴极之间施加高电压时, 由于短时间

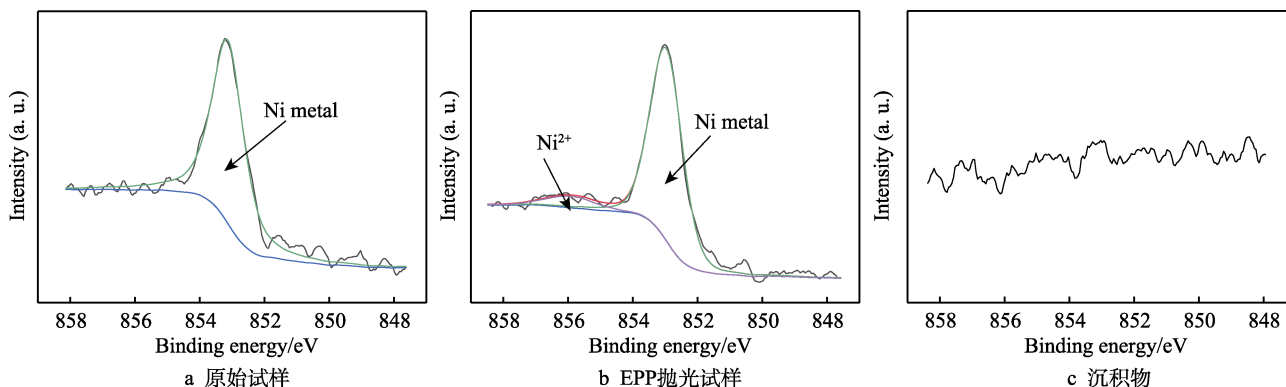
内阳极表面未形成稳定气层, 抛光系统电阻较小, 出现瞬时大电流。在电场的作用下, 阳极周围 OH⁻ 大量富集, 并放电生成氧气, 见式 (4)。与此同时, 阳极金属放电被氧化, 生成的金属氧化产物阻止了内层金属的反应, 促进了 OH⁻ 放电。在电流热效应及电化学反应的作用下, 阳极与抛光液界面之间释放的能量升高, 产生的气泡体积增大。随着气泡体积和数量的增大, 在阳极表面形成稳定、连续的气层, 气层对阳极的包裹, 阻碍了阳极部分表面与抛光液的直接接触, 导致电极间电阻增大, 电流降低, 表现出高电压、低电流的电特性, 进入电解质等离子体稳定抛光阶段。

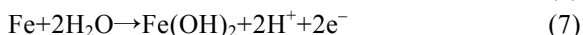


2.3.2 阳极金属界面反应分析

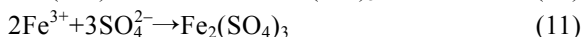
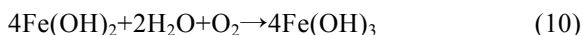
在电解质等离子体稳定抛光阶段, 阳极与抛光液、气层的接触界面存在复杂的物理化学反应。阳极金属表面与抛光液的接触界面主要发生金属与水的电化学反应。由于气泡中存在大量的氧气, 在阳极金属表面与气泡的接触界面存在金属与氧气的氧化还原反应。

阳极金属表面的铁在加工过程中首先被氧化为二价铁, 以离子或化合物的形式存在于金属表面及抛光液中, 如式 (5) — (7) 所示。

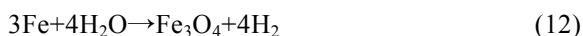
图 9 Ni 2p_{3/2} 的 XPS 光谱Fig.9 XPS spectra of the Ni 2p_{3/2}: a) initial; b) after EPP; c) sediment



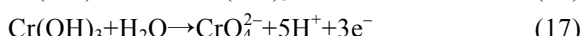
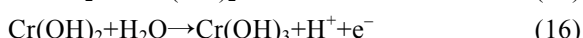
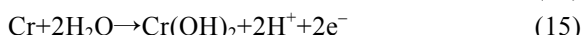
由于抛光液温度较高,同时阳极表面有水蒸气和氧气组成气层的包裹,二价铁在这种环境下极不稳定,易被氧化为相对稳定的三价铁,生成难溶于抛光液的 Fe_2O_3 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 见式(8) — (10)。这与在电解质等离子体抛光后试样及沉淀物中检测到 Fe_2O_3 及 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 而未检测到二价铁的试验结果相对应。抛光液中的 Fe^{3+} 与 SO_4^{2-} 结合生成 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 见式(11)。硫酸铁虽然溶解度比较大,但是溶解速度比较慢,需要在一定酸性环境中长时间加热搅拌才能完全溶解。因此, X 射线光电子能谱测试中,在加工后试样表面及沉积物中检测到了 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 。



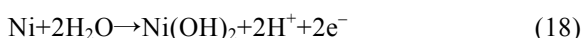
加工过程中,阳极在电流热效应的作用下温度较高,其表面的铁与气层中的水蒸气反应,生成 Fe_3O_4 , 见式(12)。同时, Fe_3O_4 可被气层中氧气氧化,生成 Fe_2O_3 , 从材料表面去除,见式(13)。因此, X 射线光电子能谱测试中,在加工后试样表面检测到了 Fe_3O_4 , 而沉积物中未检测到。



铬的化合价主要有+2、+3、+6。试验结果表明,加工后试样表面中铬主要以铬及三价铬的化合物形态存在,沉积物中铬主要为三价铬的化合物及少量存在于 CrO_4^{2-} 中的六价铬。加工过程中可能会有二价铬作为中间产物存在,其易被氧化为三价铬,生成较稳定的 Cr_2O_3 及 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 。可能发生的反应见式(14) — (17)



镍常见的化合价为+2、+3,在水溶液中通常只以 Ni^{2+} 的形式存在。 Ni^{3+} 具有很强的氧化性,在水中会与水或酸根离子迅速发生氧化还原反应。加工过程中,镍与水发生电化学反应可生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 见式(18)。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 不溶于水,但易溶于氨及铵盐的水溶液生成络合物。这与在加工后试样表面检测到二价镍化合物的存在,而在沉积物中未检测到明显相关谱峰的结果相对应。



电解质等离子体抛光过程中,在阳极表面可形成稳定、连续的气层,气层对阳极的包裹,阻碍了阳极部分表面与抛光液的直接接触,导致电极间电阻增大,电流降低,表现出高电压、低电流的电特性。在电源、电极、抛光液组成的回路中,电压降主要发生

在气层的两侧。在强电场的作用下,气层中的分子可能发生高场电离,同时气层中的电子、离子等不断被加速形成高能粒子,与介质中的水分子、氧气分子等发生碰撞,一部分能量转移给参与碰撞的粒子,使目标粒子发生电离、分解或激发。这种碰撞激发可能伴随着活性基团和强氧化性物质的产生,如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}$ 、 H_2O_2 、 O_3 等^[12,28-29], 见式(19) — (22)。可能发生的部分反应过程为:气层中高能电子与水分子发生碰撞,水分子被电子激发,转为激发态水分子 H_2O^* , 激发态水分子分解可产生羟基自由基和氢原子,羟基自由基复合可生成过氧化氢;气层中的电子轰击氧气分子生成 $\cdot\text{O}$, 并复合生成臭氧。这些强氧化性物质的组成元素主要为氢和氧,与阳极金属反应的产物主要为金属氧化物和氢氧化物。



3 结论

1) 电解质等离子体抛光 316 LVM 不锈钢效果显著,抛光后试样表面粗糙度明显降低, R_a 可由 $0.311 \mu\text{m}$ 降低至 $0.045 \mu\text{m}$ 。

2) 电解质等离子体抛光后,试样表面的铁主要为 Fe 、 Fe_2O_3 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 以及少量 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 铬主要为 Cr 、 Cr_2O_3 、和 $\text{Cr}(\text{OH})_3$; 镍主要为 Ni 及少量 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。抛光液沉积物中的铁为 Fe_2O_3 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 及 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的混合物; 铬为 Cr_2O_3 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和少量铬酸盐。

3) 电解质等离子体抛光过程中,试样表面主要发生氧化反应,氧化性物质主要来自水。硫酸根离子在加工中与金属离子反应,生成了硫酸盐,可能未参与氧化还原反应。试样表面的铁、铬、镍以氧化态形式被去除,抛光液中氧化态的铁、铬以沉淀形式存在,氧化态的镍以络合物的形式存在。

参考文献:

- [1] 胡盛寿. 医用材料概论[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2017: 8-9, 200-205.
HU Sheng-shou. Introduction to Medical Materials[M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2017: 8-9, 200-205.
- [2] SHAHRYARI A, KAMAL W, OMANOVIC S. The Effect of Surface Roughness on the Efficiency of the Cyclic Potentiodynamic Passivation (CPP) Method in the Improvement of General and Pitting Corrosion Resistance of 316LVM Stainless Steel[J]. Materials Letters, 2008, 62(23): 3906-3909.

- [3] KARTHIKEYAN S, MOHAN B, KATHIRESAN S. Influence of Rotational Magnetorheological Abrasive Flow Finishing Process on Biocompatibility of Stainless Steel 316L[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2021, 30(2): 1545-1553.
- [4] CHOOPANI Y, KHAJEHZADEH M, RAZFAR M R. Development of Fiber Flow Finishing (FFF) Process for Polishing Hip Prostheses[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2021, 68: 1245-1260.
- [5] DE GIORGI C, FURLAN V, DEMIR A G, et al. Laser Micro-Polishing of Stainless Steel for Antibacterial Surface Applications[J]. *Procedia CIRP*, 2016, 49: 88-93.
- [6] 邓乾发, 郭晨曦, 袁巨龙, 等. 基于自激振荡脉冲特性的磨粒流抛光不锈钢细管内壁的仿真与实验研究[J]. *表面技术*, 2019, 48(10): 363-371.
DENG Qian-fa, GUO Chen-xi, YUAN Ju-long, et al. Simulation and Experimental Study on Polishing Inner Surface of Tubule by Self-Excited Oscillation Abrasive Flow[J]. *Surface Technology*, 2019, 48(10): 363-371.
- [7] HABIBZADEH S, LI Ling, SHUM-TIM D, et al. Electrochemical Polishing as a 316L Stainless Steel Surface Treatment Method: Towards the Improvement of Biocompatibility[J]. *Corrosion Science*, 2014, 87: 89-100.
- [8] 索来春, 赵锦芝, 刘远韬. 电解质等离子抛光技术研究[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2019: 1-14.
SUO Lai-chun, ZHAO Jin-zhi, LIU Yuan-tao. Research on electrolysis and plasma polishing technology[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2019: 1-14.
- [9] YANG Liu-quan, LAUGEL N, HOUSDEN J, et al. Plasma Additive Layer Manufacture Smoothing (PALMS) Technology-an Industrial Prototype Machine Development and a Comparative Study on both Additive Manufactured and Conventional Machined AISI 316 Stainless Steel[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 34: 101204.
- [10] HUANG Yu, WANG Cheng-yong, DING Feng, et al. Principle, Process, and Application of Metal Plasma Electrolytic Polishing: A Review[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2021, 114(7-8): 1893-1912.
- [11] PARFENOV E V, FARRAKHOV R G, MUKAEVA V R, et al. Electric Field Effect on Surface Layer Removal during Electrolytic Plasma Polishing[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 307: 1329-1340.
- [12] 黄璐琦. 等离子体增强电化学抛光奥氏体不锈钢表面状态的研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2019.
HUANG Lu-qi. Effect of Plasma Enhanced Electrochemical Polishing on Surface State of Austenitic Stainless Steel[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2019.
- [13] 樊学华, 于勇, 张子如, 等. 316L 奥氏体不锈钢在不同电位下的点蚀和再钝化行为研究[J]. *表面技术*, 2020, 49(7): 287-293.
FAN Xue-hua, YU Yong, ZHANG Zi-ru, et al. Pitting and Repassivation Behavior of 316L Austenitic Stainless Steel under Different Potentials[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(7): 287-293.
- [14] KALENCHUKOVA O V, NAGULA P, TRETINNIKOV D L. About Changes in the Chemical Composition of the Electrolyte in the Process of electrolytic-Plasma Treatment of Materials[J]. *Materials, Methods & Technologies*, 2015, 9: 404-413.
- [15] 王季. 金属表面电解质等离子抛光及其工艺的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013
WANG Ji. Research on Metal Surface Electrolysis and Plasma Polishing and Process[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [16] MOURA R D, CARVALHO L M, SPAGNOL B A A, et al. Difference between the Cell Wall Roughnesses of Mothers and Daughters of *Saccharomyces Cerevisiae* Subjected to High Pressure Stress[J]. *Micron*, 2021, 147: 103091.
- [17] MUNHOZ M R, DIAS L G, BREGANON R, et al. Analysis of the Surface Roughness Obtained by the Abrasive Flow Machining Process Using an Abrasive Paste with Oiticica Oil[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2020, 106(11-12): 5061-5070.
- [18] SINGH M, SINGH A K. Magnetorheological Finishing of Variable Diametric External Surface of the Tapered Cylindrical Workpieces for Functionality Improvement[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2021, 61: 153-172.
- [19] ABAS M, SAYD L, AKHTAR R, et al. Optimization of Machining Parameters of Aluminum Alloy 6026-T9 under MQL-Assisted Turning Process[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(5): 10916-10940.
- [20] TALHA M, BEHERA C K, KUMAR S, et al. Long Term and Electrochemical Corrosion Investigation of Cold Worked AISI 316L and 316LVM Stainless Steels in Simulated Body Fluid[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(26): 13340.
- [21] HERMAS A A. XPS Analysis of the Passive Film Formed on Austenitic Stainless Steel Coated with Conductive Polymer[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(9): 2498-2505.
- [22] WU Bo, XIONG Yuan-quan, GE Yang-yang. Simultaneous Removal of SO₂ and NO from Flue Gas with OH from the Catalytic Decomposition of Gas-Phase H₂O₂ over Solid-Phase Fe₂(SO₄)₃[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 331: 343-354.
- [23] ZENG Li-bin, LI Xin-yong, CHEN Shuai, et al. Unique Hollow Ni-Fe@MoS₂ nanocubes with Boosted Electrocatalytic Activity for N₂ reduction to NH₃[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(15): 7339-7349.
- [24] AUDI A A, SHERWOOD P M A. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Sulfates and Bisulfates Interpreted by XPS and Band Structure Calculations[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2000, 29(4): 265-275.
- [25] HRYNIEWICZ T, ROKOSZ K. Analysis of XPS Results of AISI 316L SS Electropolished and Magneto-electropolished at Varying Conditions[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 204(16-17): 2583-2592.

(下转第 389 页)