

# 超薄 316L 不锈钢基材表面微 / 纳米孔制备工艺研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2022.03.003

任忠平<sup>1</sup> 尹国钦<sup>1</sup>

高平平<sup>1,3</sup> 石景祯<sup>2</sup>

任来超<sup>2</sup> 高美连<sup>3</sup>

雷霆<sup>3</sup>

1. 宁波福至新材料有限公司

浙江 宁波 315800

2. 杭州沈氏节能科技

股份有限公司

浙江 杭州 311600

3. 中南大学

粉末冶金研究院

湖南 长沙 410083

**摘要:** 为提高涂层与超薄 316L 不锈钢 (316L SS) 材料的结合强度, 在高氯酸和乙二醇电解液中对 0.1 mm 厚的超薄 316L SS 材料进行阳极氧化, 在其表面形成纳米级微孔结构, 并利用 X 射线衍射仪及扫描电子显微镜观察 316L SS 的微观形态与结构。结果表明: 当电解液中高氯酸体积分数为 2.0%、乙二醇体积分数为 98.0%, 氧化温度为 4 ℃, 氧化电压为 30 V, 氧化时间为 10 min 时, 所得到的不锈钢薄片表面纳米孔阵列明显且连续。阳极氧化前后 316L SS 样品的特征衍射峰几乎一致, 且阳极氧化后其耐腐蚀性更好。微 / 纳米孔有利于 316L SS 样品表面形成均匀致密的涂层, 提高涂层与基体的结合强度。

**关键词:** 超薄 316L 不锈钢; 阳极氧化; 表面处理; 微 / 纳米孔

**中图分类号:** TG178

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2022)03-0014-06

**引文格式:** 任忠平, 尹国钦, 高平平, 等. 超薄 316L 不锈钢基材表面微 / 纳米孔制备工艺研究 [J]. 包装学报, 2022, 14(3): 14-19.

## 0 引言

316L 不锈钢 (316L stainless steel, 316L SS) 是超低碳奥氏体不锈钢, 广泛应用于石油、化工、生物等领域<sup>[1]</sup>。复杂的应用环境对材料性能提出了更高的要求<sup>[2-3]</sup>, 因而需对其表面进行改性, 使其拥有优异性能。传统的表面改性技术有物理气相沉积法 (physical vapor deposition, PVD)<sup>[4]</sup>、化学气相沉积法 (chemical vapor deposition, CVD)<sup>[5]</sup>、电化学聚合法<sup>[6-8]</sup>等。抛光的 316L SS 表面黏附性较差, 采用传统的表面改性技术对其进行改性时, 存在膜和基材的结合力差、涂层不耐磨、涂层覆盖率低等缺陷。为解决上述问题, 学者们提出在不锈钢表面制备微纳米结构。微纳米结

构有利于形成表面涂层, 提高涂层的硬度、耐磨性和自润滑性<sup>[9-11]</sup>。

Zhang B. W. 等<sup>[12]</sup>以磷酸二氢钠作为电解液, 对 1 mm 厚的不锈钢片材进行阳极氧化, 使其表面形成纳米孔结构。F. Martin、卢文静等<sup>[13-14]</sup>使用高氯酸溶液作为电解液, 对 1 mm 厚的 316L SS 进行阳极氧化, 结果表明 316L SS 表面形成了规则的纳米孔阵列。目前, 关于在超薄不锈钢表面制备纳米结构的报道较少。因此, 本研究拟采用阳极氧化技术, 在 0.1 mm 厚的超薄 316L SS 表面制备在纳米和亚微米尺度之间可调的微孔, 并探讨在其表面形成涂层的最佳工艺条件, 以期为新代表面改性的 316L SS 提供理论基础。

收稿日期: 2022-01-08

基金项目: 国家重点研发计划基金资助项目 (2020YFB1505904); 湖南省教育厅科学研究基金资助项目 (20B126)

作者简介: 任忠平 (1978-), 男, 重庆人, 宁波福至新材料有限公司高级工程师, 主要研究方向为材料表面改性,

E-mail: rzp8088@126.com

## 1 实验

### 1.1 实验材料与设备

#### 1) 实验材料

超薄 316L SS 板材, 长 × 宽 × 厚为 15 mm × 10 mm × 0.01 mm, 湖南金天钛业科技有限公司; 聚四氟乙烯 (poly tetra fluoro ethylene, PTFE)、石墨粉, 江苏先锋纳米材料科技有限公司; 丙酮、无水乙醇、高氯酸、乙二醇、苯胺, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

#### 2) 实验设备

恒温加热磁力搅拌器, DF-101S 型, 邦西仪器科技(上海)有限公司; 直流稳压电源, 1306S 型, 优利德科技(中国)股份有限公司; 平板硫化机, 25T 电热水冷, 海门市东大能源科技有限公司; 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM), Nova Nano SEM 230 型, 美国 FEI 公司; X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD), D/MAX 2550 型, 日本理学株式会社; 电化学工作站, CHI660E 型, 上海辰华仪器有限公司。

### 1.2 样品制备

超薄 316L SS 板材经抛光至镜面状态后, 依次在丙酮和酒精中超声清洗 15 min, 60 °C 下干燥 720 min。将干燥后的 316L SS 作为阳极, 石墨作为阴极, 置于由高氯酸、乙二醇按一定比例配制而成的电解液 (高氯酸体积分数为 0.5%~8.0%) 中进行阳极氧化, 阳极电压为 5~40 V, 氧化时间为 5~20 min, 氧化温度为 4 °C。阳极氧化后, 分别用蒸馏水和酒精超声清洗 15 min, 60 °C 下干燥 720 min, 得到 316L SS 样品。

316L SS 样品在电镀液 (含浓度为 0.5 mol/L 的苯胺、浓度为 0.1 mol/L 的硫酸钠) 中电镀 20 min, 在其表面形成聚苯胺 (polyaniline, PANI) 涂层, 然后在含质量分数为 20% 的聚四氟乙烯和质量分数为 80% 的石墨粉悬浮浆料中反复浸渍 5 次, 最后在 350

°C 下进行平板硫化 10 min, 得到 C-PTFE/PANI/316L SS 样品。

### 1.3 形貌及结构表征

利用扫描电子显微镜观察 316L SS 样品和 C-PTFE/PANI/316L SS 样品的表面形貌。利用 X 射线衍射仪分析 316L SS 样品的成分和结构。利用标准三电极体系对 316L SS 样品进行电化学腐蚀实验, 将面积为 1 cm<sup>2</sup> 的 316L SS 样品置于电解液中稳定 20 min 后, 以 1 mV/s 的扫描速率从 -0.6~0.6 V 进行线性扫描, 得到塔菲尔曲线。其中, 样品、石墨和饱和甘汞电极分别作为工作电极、参比电极、对电极, 电解液是 0.5 mol/L 的硫酸。

## 2 结果与讨论

### 2.1 多孔微观形貌分析

#### 2.1.1 高氯酸浓度对 316L SS 表面微孔的影响

在阳极氧化温度为 4 °C, 阳极氧化电压为 30 V, 阳极氧化时间为 10 min 的条件下, 将 316L SS 样品置于高氯酸体积分数分别为 0.5%, 1.0%, 2.0%, 3.0%, 5.0% 和 8.0% 的电解液中进行阳极氧化。图 1 为 316L SS 样品的光学照片。

由图 1 可知, 当电解液中高氯酸体积分数较小时 (体积分数为 0~2.0%), 316L SS 样品完整, 表面有散射光泽; 当高氯酸体积分数达到 3.0% 时, 316L SS 样品表面呈镜面光泽, 抛光效果明显, 但 316L SS 样品在电解液-空气界面处出现过腐蚀, 界面处发生部分断裂; 当高氯酸体积分数达到 5.0% 及以上时, 316L SS 样品表面呈镜面光泽, 短时间氧化后界面处发生完全断裂。

根据图 1 的结果, 本研究利用扫描电子显微镜观测在体积分数为 0.5%~5.0% 的高氯酸电解液中阳极氧化后的 316L SS 样品表面形貌。6 种 316L SS 样品的 SEM 图如图 2 所示。

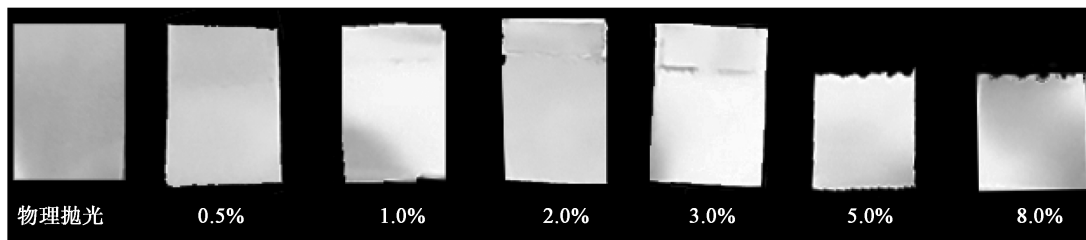


图 1 经不同浓度的电解液阳极氧化后 316L SS 样品的光学照片

Fig. 1 Optical photos of 316L SS after anodization with different perchloric acid concentrations

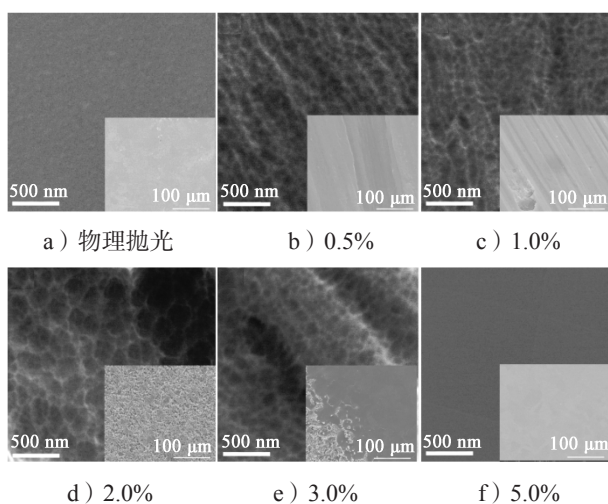


图2 经不同浓度的电解液阳极氧化后  
316L SS 样品 SEM 图

Fig. 2 SEM images of 316L SS after anodization with  
different perchloric acid concentrations

由图2可知,随着电解液中高氯酸的体积分数增大,316L SS 样品表面粗糙度出现先增大后减小的趋势。经过抛光后,316L SS 样品的表面平整光滑,未出现多孔结构。经过体积分数为0.5%的高氯酸电解液阳极氧化后,316L SS 样品表面变粗糙,出现孔洞,但是孔较少、较浅且无序。当高氯酸体积分数增至1.0%时,316L SS 样品表面变得更加粗糙,表面生成的微孔数量明显增加,孔深增大。当高氯酸体积分数增至2.0%时,316L SS 样品表面呈现大量及密排

有序的微/纳米孔,孔径约为50~200 nm,孔深约为50~200 nm。当高氯酸体积分数增至3.0%时,316L SS 样品表面的多个区域拥有多孔结构,但孔径大小不一,此外,表面部分区域光滑平整,无明显孔洞。当高氯酸体积分数增至5.0%时,316L SS 表面光滑平整,未出现多孔形貌,呈现电化学抛光效果。可见,电解液中高氯酸的最佳体积分数为2.0%。

### 2.1.2 阳极氧化电压对316L SS 表面微孔的影响

当阳极氧化温度为4℃,电解液中高氯酸的体积分数为2.0%,阳极氧化时间为10 min,阳极氧化电压分别为5, 10, 20, 30, 40 V时,对316L SS 进行阳极氧化,得到不同的316L SS 样品。利用扫描电子显微镜观察316L SS 样品的表面微观形貌,结果如图3所示。

由图3可知,当阳极氧化电压较小时,316L SS 样品表面较为平整,多孔结构不明显,几乎不可见微孔;当阳极氧化电压提高至10 V时,316L SS 样品表面产生少量微孔,且孔深较浅;当阳极氧化电压进一步提高至20 V时,316L SS 样品的表面呈现多孔结构,孔数量明显增加,但是孔深仍较浅;当阳极氧化电压为30 V时,316L SS 样品表面有大量且密排有序的微/纳米孔,孔深约为50~200 nm。当阳极氧化电压增大至40 V时,316L SS 样品表面光滑平整,未发现有粗糙区域或孔洞存在,即当阳极氧化电压达到40 V后,316L SS 样品表面呈现电化学抛光效果。可见,本研究中最优的阳极氧化电压为30 V。

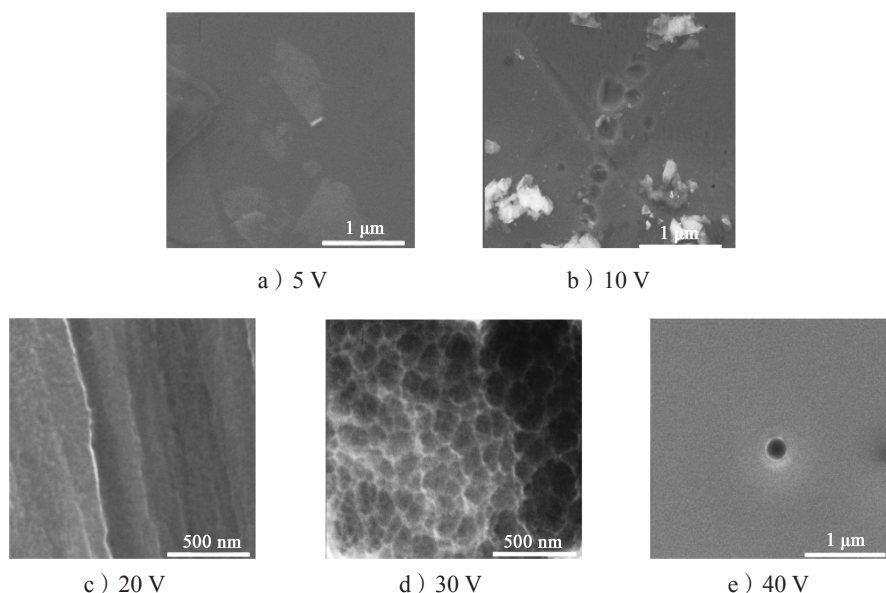


图3 不同氧化电压下316L SS 样品 SEM 图

Fig. 3 SEM images of 316L SS after anodization with different potential

### 2.1.3 阳极氧化时间对 316L SS 表面微孔的影响

当阳极氧化温度为 4 ℃, 高氯酸体积分数为 2.0%, 阳极氧化电压为 30 V, 阳极氧化时间分别为 5,

10, 20 min 时, 对 316L SS 进行阳极氧化。利用扫描电子显微镜观察 316L SS 样品的表面形貌, SEM 图如图 4 所示。

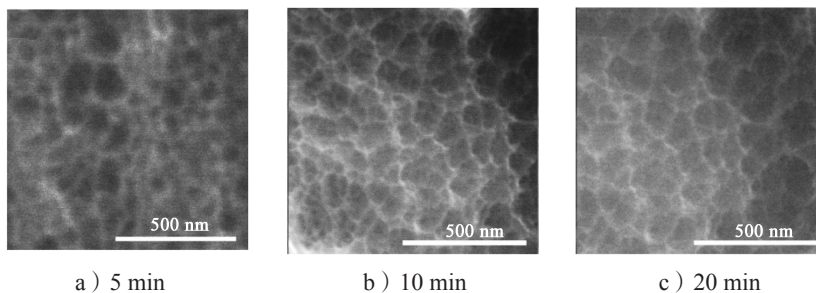


图 4 不同阳极氧化时间下 316L SS 样品 SEM 图

Fig. 4 SEM images of 316L SS after anodization with different time

由图 4 可知, 当阳极氧化时间为 5 min 时, 316L SS 样品表面出现多孔结构; 当阳极氧化时间为 10 min 时, 316L SS 样品表面的孔数量没有明显变化, 但孔的有序性得到改善; 当阳极氧化时间为 20 min 时, 316L SS 样品表面的多孔结构没有明显变化。可见, 本研究中最优的阳极氧化时间为 10 min。

### 2.2 元素组成与晶型结构

在阳极氧化温度为 4 ℃, 高氯酸体积分数为 2.0%, 阳极氧化电压为 30 V, 阳极氧化时间为 10 min 的条件下, 对 316L SS 进行阳极氧化。316L SS 样品的 XRD 图谱如图 5 所示。

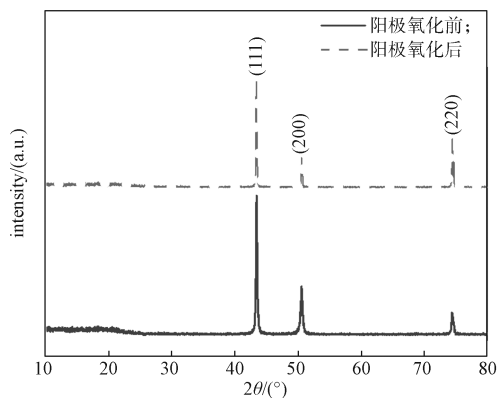


图 5 316L SS 样品阳极氧化前后的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD of 316L SS before and after anodic oxidation

由图 5 可知, 阳极氧化后 316L SS 样品有 3 个较强的特征衍射峰, 分别为 43.42°, 50.54°, 74.4°, 分别对应于奥氏体的 (111)、(200) 和 (220) 晶面。阳极氧化前后 316L SS 样品的特征衍射峰几乎一致, 说明阳极氧化未改变样品晶相, 未产生新物相。

### 2.3 耐腐蚀性测试

耐腐蚀性是评价涂料性能的重要指标。因此, 本研究利用电化学技术测试阳极氧化前后 316L SS 样品在浓度为 0.5 mol/L 的硫酸模拟液中的动电位极化曲线, 结果如图 6 所示。

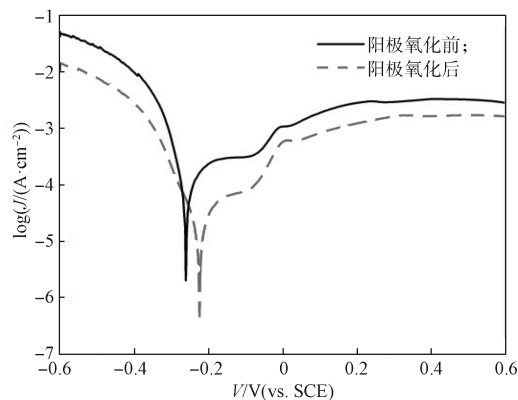


图 6 316L SS 样品的动电位极化曲线

Fig. 6 Potential polarization curves of 316L SS

由图 6 可知, 与阳极氧化前的 316L SS 材料相比, 阳极氧化后 316L SS 样品的腐蚀电位由 -0.261 V 向正方向移动到 -0.224 V, 并且电流密度由 80.45  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  降低至 18.36  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。可见, 阳极氧化后 316L SS 样品的耐腐蚀性更好。

### 2.4 C-PTFE/PANI/316L SS 样品的形貌分析

阳极氧化后 316L SS 样品表面形成了大量且密排有序的微 / 纳米孔。微 / 纳米孔可以作为涂层和基材之间结合的机械互锁位点。为了解材料表面改性情况, 阳极氧化后在 316L SS 样品表面包覆涂层, 得到 C-PTFE/PANI/316L SS 样品。PANI/316L SS、C-PTFE/PANI/316L SS 的表面形貌如图 7 所示。

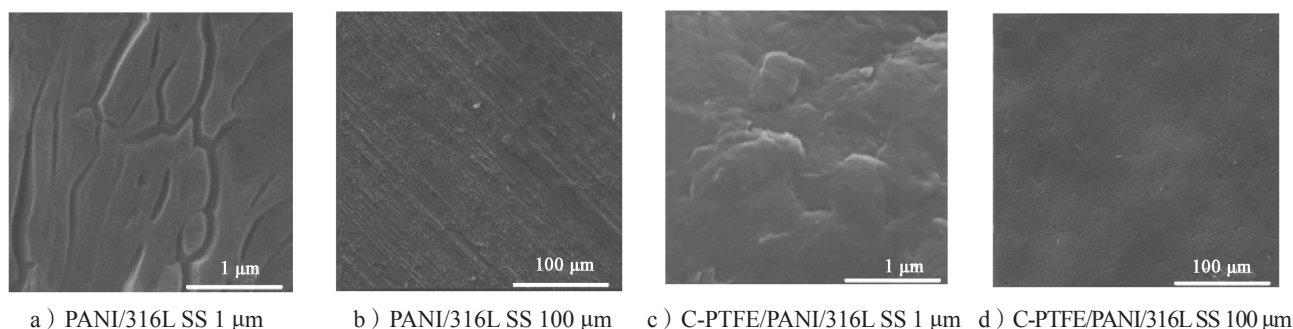


图7 316L SS 样品表面涂层的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of coating on 316L SS

由图7可知, PANI/316L SS 样品表面有凸起的 PANI 涂层, 这说明微/纳米孔可以促进 PANI 成核; 在 PANI 涂层表面形成了均匀致密的 C-PTFE 涂层, 涂层与基体材料结合良好。

### 3 结语

本研究在由体积分数为 2.0% 的高氯酸、体积分数为 98.0% 的乙二醇配制而成的电解液中, 以氧化温度为 4 °C, 氧化电压为 30 V, 氧化时间为 10 min 的工艺条件, 采用阳极氧化法制备了具有大量且密排有序的微/纳米孔的 316L SS 样品。实验结果表明: 阳极氧化后, 316L SS 样品有奥氏体的特征衍射峰, 且阳极氧化未改变样品晶相, 未产生新物相。阳极氧化后, 316L SS 样品表现出更好的耐腐蚀性, 具有更低的电化学腐蚀电位及腐蚀电流。微/纳米孔有利于在 316L SS 样品表面包覆 C-PTFE/PANI 复合涂层, 涂层均匀致密且平整。

#### 参考文献:

- [1] WANG Y, NORTHWOOD D O. An Investigation into Polypyrrole-Coated 316L Stainless Steel as a Bipolar Plate Material for PEM Fuel Cells[J]. Journal of Power Sources, 2006, 163(1): 500-508.
- [2] YU L P, JIANG Y, HE Y H, et al. The Corrosion Behavior of Sintering Micro-Porous Ni-Cu Alloy in Hydrofluoric Acid Solution[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 638: 7-13.
- [3] WANG S L, HOU M, ZHAO Q, et al. Ti/(Ti, Cr)N/CrN Multilayer Coated 316L Stainless Steel by Arc Ion Plating as Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. Journal of Energy Chemistry, 2017, 26(1): 168-174.
- [4] MEHRAN Q M, FAZAL M A, BUSHROA A R, et al. A Critical Review on Physical Vapor Deposition Coatings Applied on Different Engine Components[J]. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2018, 43(2): 158-175.
- [5] CHAI B B, XIONG J, GUO Z X, et al. Structure and High Temperature Wear Characteristics of CVD Coating on HEA-Bonded Cermet[J]. Ceramics International, 2019, 45(15): 19077-19085.
- [6] WEI Z X, ZHANG Z Y, CHEN N, et al. In Situ Electrochemical Coating Mechanism of Nasicon-Structured  $\text{AgTi}_2(\text{PO}_4)_3$  for Sodium-Ion Batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(5): 5932-5938.
- [7] SANGEETHA S, KALAIIGNAN G P, ANTHUVAN J T. Pulse Electrodeposition of Self-Lubricating Ni-W/PTFE Nanocomposite Coatings on Mild Steel Surface[J]. Applied Surface Science, 2015, 359: 412-419.
- [8] GAO P P, XIE Z Y, CHUN O Y, et al. Electrochemical Characteristics and Interfacial Contact Resistance of Ni-P/TiN/PTFE Coatings on Ti Bipolar Plates[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2018, 22(7): 1971-1981.
- [9] ZHANG J, LOU J, HE H, et al. Comparative Investigation on the Tribological Performances of TiN, TiCN, and Ti-DLC Film-Coated Stainless Steel[J]. JOM, 2019, 71(12): 4872-4879.
- [10] BI F F, YI P Y, ZHOU T, et al. Effects of Al Incorporation on the Interfacial Conductivity and Corrosion Resistance of CrN Film on SS316L as Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(31): 9790-9802.
- [11] WANG L, NORTHWOOD D O, NIE X, et al. Corrosion Properties and Contact Resistance of TiN, TiAlN and CrN Coatings in Simulated Proton Exchange

- Membrane Fuel Cell Environments[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(12): 3814–3821.
- [12] ZHANG B W, NI H W, CHEN R S, et al. A Two-Step Anodic Method to Fabricate Self-Organised Nanopore Arrays on Stainless Steel[J]. Applied Surface Science, 2015, 351: 1161–1168.
- [13] MARTIN F, FRARI D D, COUSTY J, et al. Self-Organisation of Nanoscaled Pores in Anodic Oxide Overlayer on Stainless Steels[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(11): 3086–3091.
- [14] 卢文静. 阳极氧化法制备不锈钢纳米多孔膜技术研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2014.
- LU Wenjing. Technology Research of Nano-Porous Film on Stainless Steel Fabricated by Anodizing[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2014.
- (责任编辑: 邓 彬)

## Preparation of Micro/Nano Pores on the Surface of Ultra-Thin 316L Stainless Steel Substrate

REN Zhongping<sup>1</sup>, YIN Guoqin<sup>1</sup>, GAO Pingping<sup>1,3</sup>, SHI Jingzhen<sup>2</sup>, REN Laichao<sup>2</sup>, GAO Meilian<sup>3</sup>, LEI Ting<sup>3</sup>

( 1. Ningbo Fuzhi New Material Co., Ltd., Ningbo Zhejiang 315800, China;

2. Hangzhou Shenshi Energy Saving Technology Co., Ltd., Hangzhou 311600, China;

3. Research Institute of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China )

**Abstract:** To improve the bonding strength of the coating with ultra-thin 316L stainless steel (316L SS) material, the ultra-thin 316L stainless steel material (0.1 mm thickness) was anodized in perchloric acid and glycol electrolyte, and the nano-scale microporous structure was successfully obtained on the surface of 316L sheet. The morphology and microstructure of 316L SS were investigated by XRD and SEM. The results show that: the micropores on the surface of the obtained stainless steel sheet are obvious and continuous when the volume fraction of perchloric acid in the electrolyte is 2.0%, the volume fraction of ethylene glycol is 98.0%, the oxidation temperature is 4 °C, the oxidation potential is 30 V, and the anodizing time is 10 min. The characteristic diffraction peaks of 316L SS samples are almost the same before and after anodic oxidation, and the corrosion resistance of the samples after anodic oxidation is better. Micro/nano pores are beneficial to the formation of uniform and compact coatings on the surface of 316L SS samples, and improve the bonding strength between coatings and substrate..

**Keywords:** ultra-thin 316L stainless steel; anodizing; surface treatment; micro/nano pore