

XPS 在原子层沉积 Al_2O_3 涂层性能研究中的应用

XPS-058

摘要：原子层沉积（ALD）技术在提升 SUS 310S 不锈钢耐腐蚀性、抑制高价 Cr 有毒化合物形成等方面有应用前景。本报告通过 XPS 技术研究了 ALD 技术制备的 Al_2O_3 涂层对 310S 不锈钢性能的影响，评估了涂层在高温氧化下的元素扩散行为、化学状态变化及其保护机制，为涂层优化提供了关键数据支持。

关键词：原子层沉积 不锈钢 有毒化合物 XPS

技术特点：

- ❖ 无阴影荷电中和技术保证高分辨率数据的采集，精确确定表面元素化学态。
- ❖ 半球和球镜双层分析器可快速获得高灵敏度的谱图及表面化学状态图像。

310S 不锈钢是一种低 C、高 Cr、高 Ni 的奥氏体不锈钢，因其优异的抗氧化和耐腐蚀性能，广泛应用于高温设备、石油化工、能源及航空航天等领域。但其长期暴露于高温环境时面临氧化腐蚀、Cr 元素扩散形成有毒化合物以及 $\text{Cl}^-/\text{S}^{2-}$ 离子引发的点蚀问题；传统涂层方法（如化学气相沉积和物理气相沉积）存在厚度控制难、均匀性差等局限性，而原子层沉积（ALD）技术能制备超薄致密涂层，但既往研究多关注防腐性能；研究显示创新性地采用改进的 ALD 工艺（循环注入 O_3 以增强附着力），可以通过 Al_2O_3 涂层提升 310S 不锈钢的高温抗氧化性、Cr 扩散抑制力和耐腐蚀性，为拓展其苛刻环境应用提供了新的策略。

X 射线光电子能谱（XPS）是一种表面分析技术，能够精确测定材料表面的元素组成、化学价态和分布情况，在材料科学、腐蚀防护和涂层研究领域具有重要应用。本文重点介绍 XPS 技术在原子层沉积（ALD）制备的 Al_2O_3 涂层对 SUS 310S 不锈钢性能影响研究中的应用。通过 XPS 分析，系统评估了涂层在高温氧化环境下的元素扩散行为、化学状态变化及其保护机制，为涂层优化提供了关键数据支持。XPS 的高灵敏度和定量能力使其成为表征涂层表面化学特性的理想工具，尤其在研究 Cr 元素迁移和价态转化方面发挥了核心作用。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津光电子能谱仪（AXIS Supra⁺）



图 1 岛津 AXIS Supra⁺ 型光电子能谱仪

1.2 分析条件

激 发 源：单色化 Al 阳极 (Al K α 1486.69 eV) X 射 线 电 压：15 kV

通 能：全谱 160 eV, 精细谱 40 eV

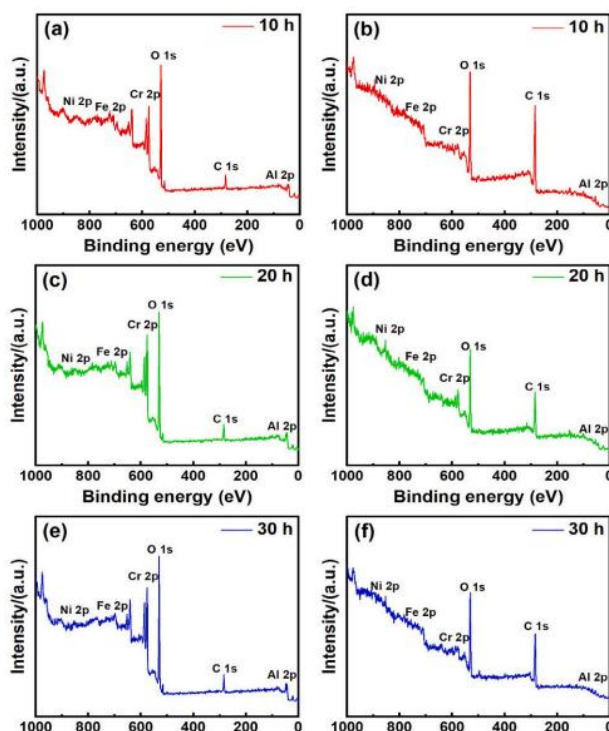
扫 描 步 长：全谱 1 eV, 精细谱 0.1 eV

■ 结果与讨论

本研究采用 XPS 技术对无涂层的 310S 不锈钢样品和表面带有 ALD- Al_2O_3 涂层的 310S 不锈钢样品进行表面对比分析。测试前首先对无涂层样品和 Al_2O_3 涂层样品（涂层厚度约 150 nm）在 1200°C 空气环境中分别进行氧化处理，氧化时间分别为 10 h、20 h、30 h、40 h、50 h。之后通过 XPS 分析无涂层样品和涂层样品氧化后的表面情况，通过全谱分析表面主要元素的相对含量，通过精细谱对元素的化学价态进行分析。通过 XPS mapping 技术对 Al 和 O 元素的分布进行成像分析，以评估涂层的均匀性。X 射线源为 Al K α （能量 1486.69 eV），结合能标定以 C 1 s 峰（284.8 eV）为参考。实验还结合 SEM、XRD 和 AFM 等其他表征手段，确保数据的综合性和可靠性。

1. XPS 对表面元素组成及化学价态的分析

XPS 全谱扫描结果显示，经过高温氧化后，无涂层样品和涂层样品表面存在 C、O、Fe、Al、Ni 和 Cr 等元素。通过半定量分析，发现高温氧化后 Cr 元素在无涂层样品表面含量显著增加（氧化 50 小时后从 10.11% 升至 40.27%），而涂层样品表面 Cr 含量仅增至 9.67%，表明 Al_2O_3 涂层有效抑制了 Cr 的外扩散。精细谱分析揭示了 Cr 的化学价态变化：在无涂层样品表面，高温氧化后 Cr^{6+} 含量从 2.27% 升至 21.99%，而涂层样品表面 Cr^{6+} 含量仅增至 5.71%，证明涂层减少了有毒高价铬化合物的生成，提升了环境安全性。XPS 结果表明涂层阻碍了 Cr 的扩散路径。这种价态抑制效应与 Al_2O_3 涂层的致密结构相关，其通过物理阻挡氧离子内渗和 Cr 离子外迁，降低了氧化速率。



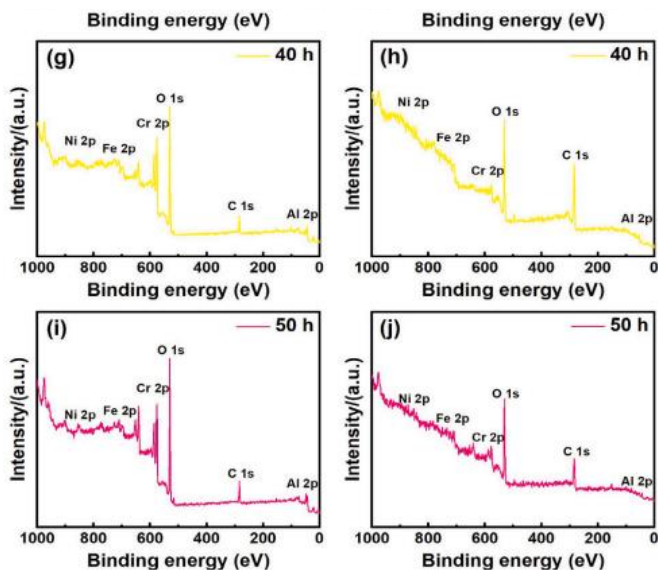


图2 无涂层样品和涂层样品在 1200°C 空气中恒温氧化 10 h (a) (b)、20 h (c) (d)、30 h (e) (f)、40 h (g) (h) 和 50 h (i) (j) 后的 XPS 全谱图。

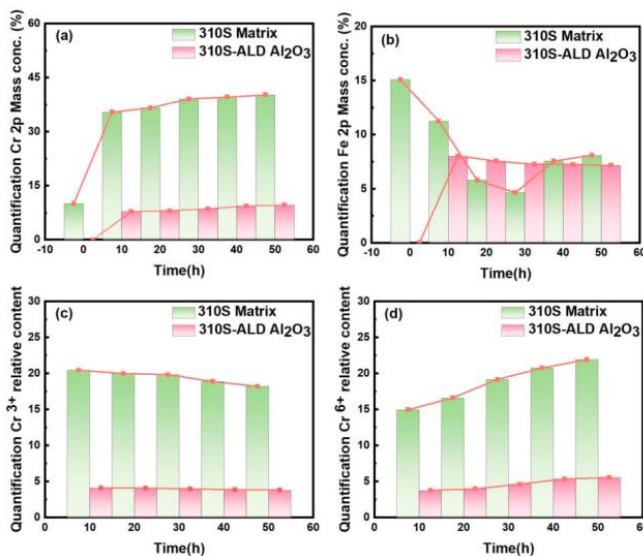


图3 在 1200°C 恒温氧化 0、10、20、30、40 和 50 h 后，无涂层样品和涂层样品中 Cr 2p (a)、Fe 2p (b)、Cr³⁺ (c) 和 Cr⁶⁺ (d) 的相对含量。

2. XPS 平行成像与元素分布表征

XPS 平行成像技术被用于可视化 Al 和 O 元素在涂层表面的分布情况。结果显示，Al₂O₃ 涂层表面 Al 和 O 信号均匀对称，且峰位分别位于 74.0 eV (Al 2p) 和 531.0 eV (O 1s)，与标准 Al₂O₃ 数据一致，证实了涂层为均匀的 Al₂O₃ 结构。这种均匀性得益于 ALD 技术的层状沉积特性，确保了涂层在复杂几何表面的一致性。

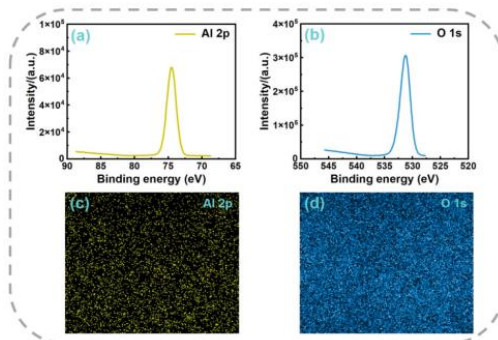


图4 310S-ALD Al_2O_3 涂层样品表面 Al 和 O 元素的 XPS 精细谱和 XPS 平行成像

3. XPS 与其他表征技术的关联分析

XPS 结果与 XRD、SEM 数据相互印证：XRD 显示涂层氧化后主要形成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相，而 XPS 的价态分析补充说明了 Al_2O_3 的化学稳定性；SEM 观察到的涂层致密结构与 XPS 的低 Cr 扩散率一致。氧化 50 小时后，无涂层样品表面氧化物剥落严重，而涂层样品仍保持完整，XPS 测得的低 Cr 含量与此微观结构对应。此外，电化学测试中涂层样品腐蚀电流密度降低（NaCl 溶液中从 $1 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ 降至 $1 \times 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$ ），与 XPS 揭示的屏障效应形成闭环，突显 XPS 在多维度评价涂层性能中的价值。

XPS 分析在本研究中不仅定量评估了涂层的保护效果，还揭示了高温氧化机制： Al_2O_3 涂层通过抑制 O^{2-} 内扩散和 Cr^{3+} 外迁，降低了氧化动力学常数（涂层样品 $k_p = 3.03 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ，比无涂层样品低一个数量级）。此外，XPS 对 Cr^{6+} 的监测为环境安全提供了依据，符合绿色材料设计趋势。未来工作可结合深度剖析 XPS，进一步研究涂层界面反应。总之，XPS 作为高精度表面分析工具，在涂层开发和性能优化中具有不可替代的作用。

■ 结论

本研究采用 XPS 技术对无涂层的 310S 不锈钢样品和表面带有 ALD- Al_2O_3 涂层的 310S 不锈钢样品进行表面对比分析。通过全谱可以定量评估样品在高温氧化环境下的表面元素扩散行为和涂层的保护机制，通过精细谱可以对 Cr 元素价态进行分析，为减少有毒化合物生成提供依据，通过成像可以对涂层的均匀性进行评估。XPS 技术可以与多项分析技术进行交叉验证，充分展示了其在涂层表面研究中的应用深度，为类似材料的表面工程研究提供了参考。

更多信息请参考文章：Atomic layer deposited Al_2O_3 coatings on SUS 310S stainless steel [1]

■ 参考文献

[1] M.-H. Wang et al., Surface & Coatings Technology 507 (2025) 132149.

岛津应用云

