

文章编号:1671-8879(2008)05-0116-04

微弧氧化机理及电击穿模型

陈 宏,郝建民,冯忠绪

(长安大学 工程机械学院,陕西 西安 710064)

摘 要:为了研究微弧氧化的基本过程和机理,采用自行设计的气体介质电极击穿放电试验装置,测量了微弧氧化过程中阴极和阳极之间的距离与最低击穿电压的关系曲线,并建立了微弧氧化阳极气泡击穿理论模型和阳极等效电路。结果表明:最低击穿电压 V_k 值大小随阴、阳极之间距离增大而近似线性增加,微弧氧化膜层是在气泡位于陶瓷层的孔隙处时而生长;阳极气泡击穿理论模型能够合理地解释微弧氧化的基本过程和机理,并为改善微弧氧化工艺和提高膜层性能提供了理论基础。

关键词:机械工程;微弧氧化;电击穿模型;气泡击穿理论;阳极等效电路

中图分类号:TG146

文献标志码:A

Micro-arc oxidation mechanism and electrical discharge model

CHEN Hong, HAO Jian-min, FENG Zhong-xu

(School of Engineering Machinery, Chang'an University, Xi'an 710064, Shaanxi, China)

Abstract: In order to study the course and mechanism of micro-arc oxidation (MAO), the relationship between gap length electrodes and the lowest discharge voltage was measured by a specially designed experimental apparatus. A simplified anodic bladder discharge theoretical model and equivalent circuit were established. The results indicate that: the lowest discharge voltage increases linearly with the growth of the gap length between electrodes; the growth of MAO film occurs when the bladders are in the holes of the ceramic layer; the model can explain reasonably the course and mechanism of MAO, it can provide a theoretical base for improving the MAO technologies as well as the performance of MAO layers. 5 figs, 9 refs.

Key words: mechanical engineering; micro-arc oxidation; electrical discharge model; bladder electrode discharge theory; anodic equivalent circuit

0 引 言

微弧氧化是最近几十年在普通阳极氧化基础上发展起来的一种直接在有色金属表面原位生长陶瓷膜的新技术^[1-4]。微弧氧化采用较高的工作电压,将工作区域由普通阳极氧化的法拉第区域引入到高压

火花放电区域,完全超出传统阳极氧化的范畴^[5-6]。

微弧氧化过程中,化学氧化、电化学氧化和等离子氧化同时存在,陶瓷层的形成非常复杂,至今还没有合理的模型能全面描述陶瓷层的形成。然而,微弧放电的瞬间,在固相与液相之间应存在可以发生电击穿的气相。据此,本文以气体介质电极击穿放电试

收稿日期:2007-10-15

基金项目:长安大学青年科技基金项目(06Q03)

作者简介:陈 宏(1977-),女,陕西西安人,讲师,工学博士研究生,E-mail:rrchen2005@126.com。

验模拟微弧氧化过程的阳极模型,并建立阳极等效电路,以期解释微弧氧化的基本过程和机理。

1 阳极气泡击穿试验

阳极上的气体是由微弧氧化过程中阳极反应及热作用而产生的。Yerokhin 等^[7]通过试验,测试了阳极气体,分析结果显示:阳极上气体的组成主要是氧气(体积分数大于 93%)、氢气(体积分数约为 2%)和氮气(体积分数小于 4%)。随着阳极气体总体积分数的增加,氮气的体积分数逐渐降低,并且其体积分数不受试验参数变化的影响。作者认为:阳极上气体的组成主要有氧气、氢气以及大量的水蒸气 and 很少量的其他气体组分。

1.1 试验方法和过程

根据上述结果,设计试验装置如图 1 所示。

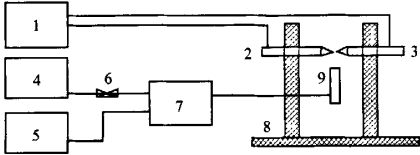


图 1 气体介质电极击穿放电试验装置

注:1-电源;2-阳极;3-阴极;4-气瓶及减压阀;5-蒸气发生器;
6-单向阀;7-气体混合器;8-绝缘支撑架;9-混合气体喷头

采用自行研制的 MAO-20C 型微弧氧化专用电源设备,其输出正电压为 0~720V,连续可调,输出频率为 100~2 000 Hz;输出的阴极和阳极分别通过限流电阻连接到放电电极的阴极和阳极,由阴极和阳极构成放电间隙,对放电间隙通入混合气体;调节电源输出电压,使阴、阳极间产生微电弧点,分别记录产生微电弧点的电压值。

放电电极的阳极分别采用 LY12 铝合金材料和 TiAl 基合金加工成 $\Phi 8$ mm 的圆棒,端面为光滑平面,经过超声波清洗后使用;放电电极的阴极采用 $\Phi 0.32$ mm 的钨丝,表面经过酸洗、超声波清洗后,再经特制的夹持头固定到改制的螺旋测微尺上,然后连接到电源输出的阴极;阴、阳极间通入的混合气体为氧气和水蒸气,通入压力为 0.05 MPa,氧气和水蒸气混合体积比为 7:3。

试验中,阴极和阳极之间距离 δ 采用螺旋测微尺调节,零距离采用测量两极间电阻的方式标定。测量中连续调节输出电压,用示波器观察,当电压出现突然降低时即为阴、阳极间的最低击穿电压 V_k 。

1.2 试验结果

调节 δ ,测量 V_k ,结果见图 2。从图 2 可以看

出: $\delta < 8 \mu\text{m}$ 时, V_k 随 δ 增大变化不大; $\delta > 8 \mu\text{m}$ 时, V_k 随 δ 增大而近似线性增加。从试验结果还可看出,不同的阳极材料,在相同条件下,其击穿电压 V_k 也不相同,以 TiAl 基合金作为阳极时的击穿电压明显高于 LY12 铝合金。这说明阳极材料性质和阳极表面状态对 V_k 也有一定影响。这一结果与 LY12 铝合金和 TiAl 基合金实际微弧氧化处理过程中起弧现象一致,即 TiAl 基合金的起弧电压(约为 280V)明显高于 LY12 铝合金的起弧电压(约为 250V)。

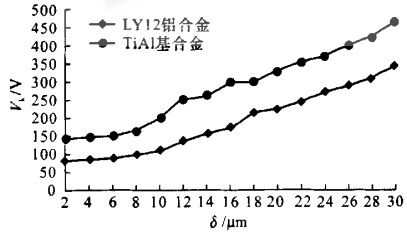


图 2 阴、阳极之间的距离 δ 与最低击穿电压 V_k 的关系曲线

2 分析与讨论

可以认为,微弧氧化是在阳极氧化基础上发展起来的一种特例,但又明显区别于阳极氧化。为了讨论方便,把阴极假设为理想电极,即不考虑阴极的影响。

2.1 阳极模型的建立

在微弧氧化过程中,工件作为阳极,其电极过程不仅有气体放出,而且有氧化膜形成,所以其电极过程是复杂的多相体系^[8],其模型见图 3。由于这些相是不断变化的,因此电极过程是一个多步骤、连续进行地复杂过程。

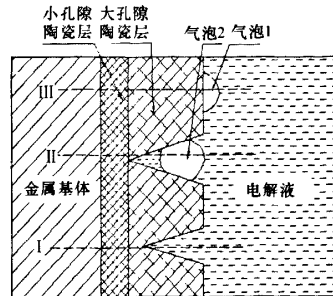


图 3 阳极界面模型

构成微弧氧化过程阳极界面形式和组成相体系主要有 3 种。图 3 中 I 为金属基体、小孔隙陶瓷层、大孔隙陶瓷层、溶液界面; II 为金属基体、小孔隙陶瓷层、大孔隙陶瓷层、溶液、气泡 2、溶液界面; III 为金属基体、小孔隙陶瓷层、大孔隙陶瓷层、气泡 1、溶

液界面。

由于微弧氧化过程阳极界面形式和组成相体系不同,所以生长机制也不尽相同,不能用简单的数学公式描述。然而,微弧氧化过程是在外电场作用下的电子迁移过程,因此微弧氧化过程阳极界面形式和组成相体系可用等效电路进行简化。

2.2 阳极等效电路

2.2.1 阳极等效电路的建立

小孔隙陶瓷层氧化膜相对比较完整、均匀地覆盖在金属基体表面,同时存在比较小的孔隙;氧化膜层相当于一个固体介质的电容 C_{S1} ,较小孔隙相当于一个电阻 R_{S1} ,于是小孔隙陶瓷层等效电路就是 C_{S1} 和 R_{S1} 的并联电路。大孔隙陶瓷层氧化膜层相当于一个固体介质的电容 C_{S2} ,较多孔隙相当于一个电阻 R_{S2} ,于是大孔隙陶瓷层等效电路就是 C_{S2} 和 R_{S2} 的并联电路。气泡 1 和气泡 2 分别相当于一个气体介质的电容 C_{G1} 和 C_{G2} 。电解液由于要求有相当的电导率,所以类似一个电阻 R_L 。由此可得出如图 4 所示的 3 种阳极等效电路(其中 R_{L1} 、 R_{L2} 均为溶液电阻)。

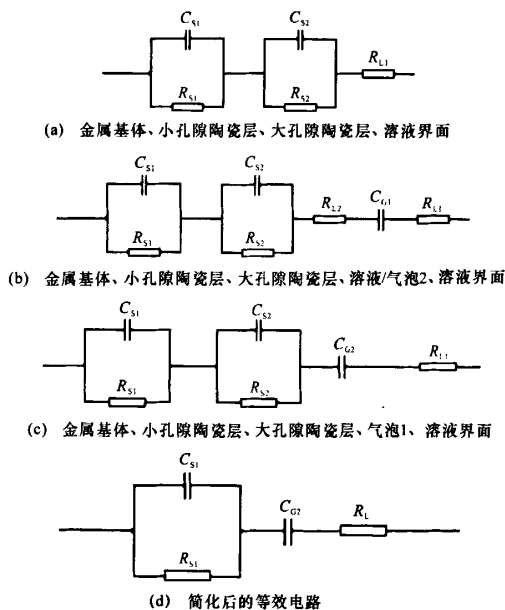


图 4 阳极等效电路

2.2.2 阳极等效电路的简化

微弧氧化过程阳极界面形式和组成相体系中,小孔隙陶瓷层类似普通阳极氧化层结构形式;氧化层在金属基体上柱状生长(在金属基体和氧化层之间还有 $0.01 \sim 0.05 \mu\text{m}$ 厚的 Al_2O_3 阻挡层,此厚度相对微弧氧化层很薄,可忽略不计),柱状氧化层之

间存在许多小的连接电解液与金属基体的孔洞,而这些孔洞直径又很小(小于 $1 \mu\text{m}$),因此电解液只能吸附在这些小孔洞内,构成连接电解液与金属基体间电阻值较大的电阻 R_{S1} ;陶瓷层构成电容 C_{S1} ^[9]。相反,大孔隙陶瓷层中,孔洞是由微弧放电后放电体残留部分、放电体与放电体堆积间隙、氧化层因内应力而产生的裂纹等组成,其尺寸范围为几微米至十几微米,孔洞分布随机无规则;在孔洞内由于毛细现象,可以吸附更多的电解液,构成电阻值较小的电阻 R_{S2} ,同样,陶瓷层构成电容 C_{S2} 。

综上所述,由于大孔隙陶瓷层厚度比小孔隙陶瓷层的厚度大得多,因而可得出: $C_{S1} \gg C_{S2}$,而 R_{S2} 较小,所以 C_{S2} 和 R_{S2} 并联时, C_{S2} 可以忽略不计;则图 4(a)、(b)、(c) 等效电路就可简化为图 4(d) 的等效电路($R_L = R_{S2} + R_{L1} + R_{L2}$)。

由于微弧氧化的电解液的电导率一般大于 $10\,000 \text{ s/m}$, R_L 已小到可忽略程度,因此可以认为 $R_L \approx 0$ 。经推导,该等效电路的阻抗为

$$Z(\omega) = Z_1(\omega) + jZ_2(\omega) \quad (1)$$

式中: $Z(\omega)$ 为等效电路的阻抗; $Z_1(\omega)$ 为 $Z(\omega)$ 的实部; $Z_2(\omega)$ 为 $Z(\omega)$ 的虚部; ω 为角频率。

$$Z_1(\omega) = \frac{R_{S1}}{1 + (\omega R_{S1} C_{S1})^2} \quad (2)$$

$$Z_2(\omega) = \left[\frac{\omega C_{S1} R_{S1}}{1 + (\omega R_{S1} C_{S1})^2} + \frac{1}{\omega R_{S1} C_{G2}} \right] (-R_{S1}) \quad (3)$$

根据式(1)~式(3)可推出

$$\lg |Z| = \begin{cases} -\lg(\omega C_{S1}) & \omega \gg 1/(R_{S1} C_{S1}) \\ \lg R_{S1} & 1/(R_{S1} C_{S1}) \gg \omega \gg R_{S1} C_{G2} \\ -\lg(\omega C_{G2}) & 1/(R_{S1} C_{G2}) \gg \omega \end{cases} \quad (4)$$

由式(4)可以看出: $\lg |Z|$ 的值为 3 部分:高频段 $\lg |Z|$ 主要与小孔隙陶瓷层的电容有关;中频段 $\lg |Z|$ 的值主要与小孔隙陶瓷层的电阻有关;低频段 $\lg |Z|$ 的值主要与气泡 2 的电容有关。试验证明,微弧氧化处理主要在低频段工作($100 \sim 2\,000 \text{ Hz}$)。

以上讨论说明,研究微弧氧化机理,实际上就是研究微弧氧化中的阳极表面陶瓷层内气体放电过程。对图 5 微弧氧化层表面微孔形貌照片的观察和已有的试验数据分析表明,微弧氧化层表面微孔直径为 $5 \sim 25 \mu\text{m}$,而最小的放电微区的直径为 $100 \mu\text{m}$ 。微弧氧化层表面微孔的大小与氧化层的厚度有关,而氧化层厚度在微弧氧化处理过程中电流密度和电解液不变的条件下,仅与时间有关,即随着时

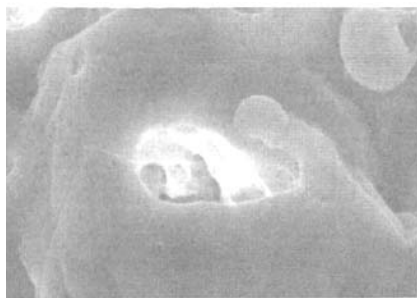


图5 微弧氧化层表面微孔形貌($\times 4\ 000$)

间增加厚度增大。同时,微弧氧化层表面微孔直径亦增大。

本文提出的阳极气泡击穿模型中的气泡位置处于图3中的气泡2的位置,即微弧氧化层表面微孔内,也就是说,微弧氧化过程中微区放电主要集中在微弧氧化层表面微孔内。一般的最小放电微区的直径约为 $100\ \mu\text{m}$,而微弧氧化层表面的微孔直径仅为 $5\sim 25\ \mu\text{m}$ 。即一般最小放电微区的直径是无约束的自由空间尺寸,而微弧氧化层表面微孔内放电是在约束条件下进行的,因此它的温度更高,向外膨胀的力也更大,放电结束后容易形成所谓的“火山锥”状的放电痕迹。图5给出的微弧氧化层表面微孔尺寸仅是微区放电后的残留尺寸。

3 结 语

(1)利用气体介质电极击穿放电试验装置,测量出阴、阳极之间的距离 δ 与最低击穿电压 V_k 的关系曲线,即 V_k 值随 δ 增大而近似线性增加。

(2)结合微弧氧化处理中存在的等离子体放电、电极反应等复杂过程,建立了微弧氧化阳极气泡击穿理论模型,并在此基础上得出了阳极等效电路,并导出简化的阳极等效电路。

(3)微弧氧化膜层生长过程中,膜层的生长是按图3所示模型界面II状态进行,表明了氧化层内微孔直径与膜层生长阶段的关系。

(4)由理论推导和试验验证表明,微弧氧化阳极气泡击穿理论模型可以合理地解释微弧氧化的基本过程和机理。

参考文献:

References:

- [1] Kurze P. Ceramic coatings on light metals by plasma chemical treatment[J]. Material Wissen Schaft and Werkstoff Technik,1998,29(2):85-87.
- [2] Wirtz G P, Brown S D, Kriven W M. Ceramic coatings by anodic spark deposition [J]. Materials and Manufacturing Processes,1991,6(1):87-115.
- [3] 郝建民,陈宏,张荣军,等. 镁合金微弧氧化陶瓷层的耐蚀性[J]. 中国有色金属学报,2003,13(4):988-991.
HAO Jian-min, CHEN Hong, ZHANG Rong-jun, et al. Corrosion resistance of magnesium alloy micro-arc oxidation ceramic coating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2003,13(4):988-991.
- [4] 郝建民,介万其,陈宏,等. SiO_3^{2-} 对 TiAl 合金微弧氧化陶瓷层的影响[J]. 稀有金属材料与工程,2005,34(9):1455-1459.
HAO Jian-min, JIE Wan-qi, CHEN Hong, et al. The effect of SiO_3^{2-} on micro-arc oxidation ceramic layer of TiAl alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering,2005,34(9):1455-1459.
- [5] Dittrich K H. Structure and properties of ANOF layers[J]. Cryst Res & Technol,1984,19(1):93-99.
- [6] 薛文斌,邓志威,张通和,等. 铸造镁合金微弧氧化机理[J]. 稀有金属材料与工程,1999,28(6):353-356.
XUE Wen-bin, DENG Zhi-wei, ZHANG Tong-he, et al. Microarc oxidation mechanism of a cast magnesium alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering,1999,28(6):353-356.
- [7] Yerokhin A L, Snizhko L O, Leyland A, et al. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium[J]. Journal of Physics D: Applied Physics,2003,36(17):2110-2120.
- [8] 辛世刚,姜兆华,吴晓宏,等. 微弧氧化 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷膜生长过程分析[J]. 稀有金属材料与工程,2004,33(6):651-654.
XIN Shi-gang, JIANG Zhao-hua, WU Xiao-hong, et al. The analysis of growth characteristic of alumina coatings by micro-plasma oxidation[J]. Rare Metal Materials and Engineering,2004,33(6):651-654.
- [9] 刘磊,胡文彬,吴建生. 铝合金阳极氧化膜的微观结构分析[J]. 上海交通大学学报,2001,35(3):394-396.
LIU Lei, HU Wen-bin, WU Jian-sheng. Analysis of microstructure of the anodic film on aluminum alloy [J]. Journal of Shanghai Jiaotong University,2001,35(3):394-396.