

气泡对纯铝微弧氧化放电特性的影响

王晓波¹, 田修波¹, 巩春志¹, 杨士勤¹, Paul K. Chu²

(1. 哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(2. City University of Hongkong, Hongkong)

摘要: 气泡可以被视为一种特殊的微弧氧化电解液添加剂。研究了微弧氧化过程中外来气泡及微弧氧化过程本身产生的气泡对放电特性的影响。结果表明, 在微弧氧化过程中通入外气体会对放电过程产生一定影响。在恒压模式下, 通入气体量较少时, 对微弧氧化放电特性没有明显影响; 当通入气体量较大时, 会造成电解液导电通路变窄, 进而系统阻抗增加, 电流下降。通入气体种类对微弧氧化放电特性影响较小。微弧氧化过程本身产生的气泡对微弧氧化放电特性并不会产生影响, 原因在于该过程产生的气体量较少, 而且微弧氧化放电剧烈, 电流主要沿放电通道流过, 在该通道气泡几乎没有遮挡作用。

关键词: 微弧氧化; 气泡; 放电特性

中图分类号: TG174.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2012)S2-285-05

微弧氧化 (MAO) 又称微等离子体氧化、火花放电阳极氧化等, 是一种在阳极氧化基础发展起来的可以在镁、铝、钛等阀金属表面原位生长氧化物陶瓷膜层的表面处理新技术^[1-4]。由于该方法工艺简单, 对环境污染小, 并且制备的膜层具有良好的耐磨耐蚀^[5,6]、抗高温氧化^[7]、隔热^[8]等性能, 因而逐渐成为研究的热点。

微弧氧化放电特性是微弧氧化膜层质量的重要影响方面^[9], 而电解液配方又直接影响到微弧氧化放电特性。关于常规固、液态添加剂对微弧氧化放电特性影响的文献已较多^[10,11]。而气体作为一种添加剂, 有其特殊性: 一方面气泡在溶液中不能长期存在, 会不断逸出; 另外一方面微弧氧化过程本身也产生气体, 气体是反应产物的一部分^[12]; 特殊性还在于它虽然没有被利用, 但一直存在, 并对溶液的等效导电性有影响。目前针对溶液中气泡对放电特性的影响研究还较少。本实验就铝合金在硅酸盐溶液体系中气泡对微弧氧化放电过程的影响进行了研究。

1 实验

实验采用的材料为纯铝, 试件尺寸为 40 mm×25 mm×0.5 mm, 经表面除油、清洗、烘干后作阳极放于不锈钢电解槽中。微弧氧化溶液为 Na₂SiO₃ 10g/L+KOH 2g/L, 实验过程中采用电解槽外部通冷却水的方式确保电解液温度保持在 40 °C 以下。采用自

行研制的 WH-15 型直流脉冲微弧氧化电源系统进行供电; 微弧氧化处理采用恒压控制模式, 具体试验参数为: 正向电压为 450 V, 反向电压为 0 V, 频率 250 Hz, 脉宽 160 μs, 占空比为 4%。

2 结果与讨论

在微弧氧化过程中, 气泡来源主要有两种方式: 微弧氧化过程中由工件表面逸出的气泡及外来气体。首先考察外来气体对微弧氧化过程的影响。根据通入气泡的位置, 又可以分为远离工件及近工件位置。

如图 1 通过在电解液中鼓入不同剂量的气泡, 考察了不同电压下鼓入气泡的量对电流的影响。由图 1 可知, 在电解液中存在大量气泡时确实会影响到微弧氧化过程电流的变化。在通入气体量比较少的情況下, 电流变化不明显。当通入气体量较大时, 气泡对电流有着较大的影响, 通入气体越多, 脉冲电流幅值越小。

图 2 为不同气体流量下, 在 400 V 下工作 5 min 制备的膜层的表面形貌。由图可以看出, 在未通入气体及通入气体流量较小时, 制备的膜层表面粗糙, 膜层表面的孔隙尺寸较大。而当通入的气体流量较大时, 膜层表面变得相对平整一些, 孔隙尺寸也略有减小。这与图 1 中所得到的在气流量较大时, 脉冲电流幅值较小这一结果相吻合。

收稿日期: 2011-06-11

基金项目: 国家自然科学基金 (50773015)

作者简介: 王晓波, 男, 1981 年生, 博士生, 哈尔滨工业大学材料学院, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-86418784, E-mail: yize24@163.com

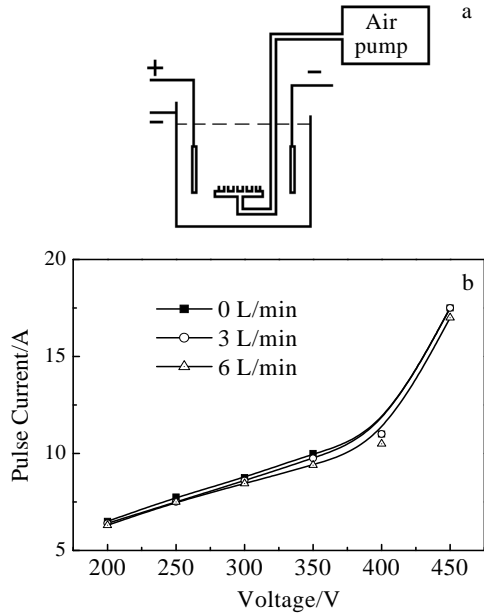


图 1 溶液中气泡对电流的影响

Fig.1 Effect of air bubble in the electrolyte on discharge current: (a) scheme of the experimental set up and (b) effect of air bubble in the electrolyte on pulse current

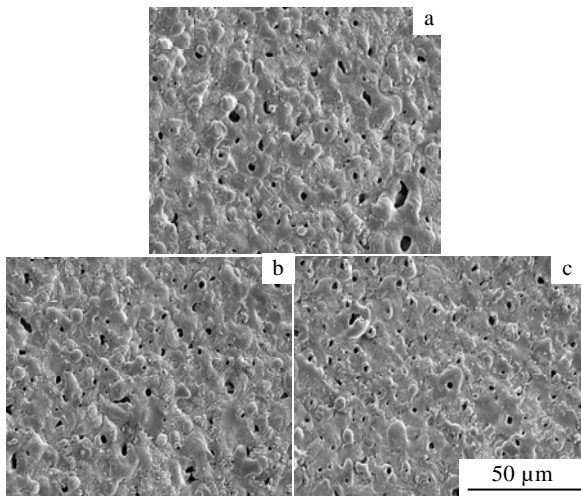


图 2 溶液中气泡对膜层表面形貌的影响

Fig.2 Effect of air bubble in the electrolyte on the surface morphology of the coating: (a) 0 L/min, (b) 3 L/min, and (c) 6 L/min

当气泡位置远离工件，主要形成的作用应是对导电通道形成部分遮挡，降低了导电通路的宽度。为验证该作用，实验通过在溶液中设置与溶液通路等宽的绝缘遮挡板，来考察遮挡使通道变化而引起电流的影响，通过改变遮挡片插入溶液的深度来改变遮挡面积。图 3 为实验结构原理图及测得的脉冲电流曲线。由图可以看出，

在一定电压下，随着遮挡面积的增加，电路中的脉冲电流呈下降趋势，这可以认为是遮挡作用使得电流通路变窄，单位时间内通过横截面积的离子数量较少，因而电流降低。电流的减小量与遮挡面积有关，只有遮挡面积占通路比例较大时，电流变化才较为明显。

微弧氧化过程中，在不考虑阴阳电极材料本身电阻及电极表面极化影响时，电极间电阻可简单的等效为膜层电阻 R_f 和溶液电阻 R_s ^[13]。则微弧氧化工作电压：

$$U = U_s + U_f \approx I(R_s + R_f)$$

式中 U 为微弧氧化工作电压， U_f 和 U_s 分别为膜层压降和溶液压降， I 为微弧氧化电流。

R_s 与溶液的导电截面 s 有关，即

$$R_s = \rho \frac{h}{s}$$

式中， ρ 为溶液电阻率， h 为电极间距。

当通入流量为 V 的气体之后，假设气泡往外逸出时符合图 4 理想逸出模型，气泡排列紧密规整，气泡直径为 R ，气泡占用溶液通路长度为 h_1 ，则单位时间内产生的气泡数目为：

$$N = \frac{V}{\frac{4}{3}\pi R^3}$$

单位长度内气体所占溶液截面积的比例约为：

$$k = \frac{\frac{N}{h_1}(\pi R^2)}{S}$$

N 为单位时间内产生的气泡数目， D 为气泡直径， h_1 为气泡所占的宽度， S 为溶液截面积。

在实验中，气泡溶液截面积约为 100 cm^2 ，阴阳极间距 15 cm ， h_1 为 3 cm ，气泡直径约为 10 mm ，将数值代入公式，当通入流量分别为 3 和 6 L/min 时，计算得气泡遮挡比例分别为 25% 和 50% ，电流下降程度分别为 3% 和 6% ，考虑到在实际过程中气泡不可能排列如此紧密，会使得电流在经过气泡群时发散通过，进而电流下降程度略低于计算值，这与实验结果基本吻合。这说明此时气泡主要作用为，在溶液导电通路中的遮挡作用说法是正确的。

考虑到工件表面附近的外气体作用与从工件逸出气体都发生于工件表面，可能存在一些类似之处，一并进行考察。

对于工件表面附近的外气体，通过变化对应试件的气管数量控制在试件表面制备的气泡数量来进行。试验结构示意图及电流变化结果如图 5。由图可知，随试件表面制备气泡数量的增加，电流呈现下降趋势。但是总体影响不大。

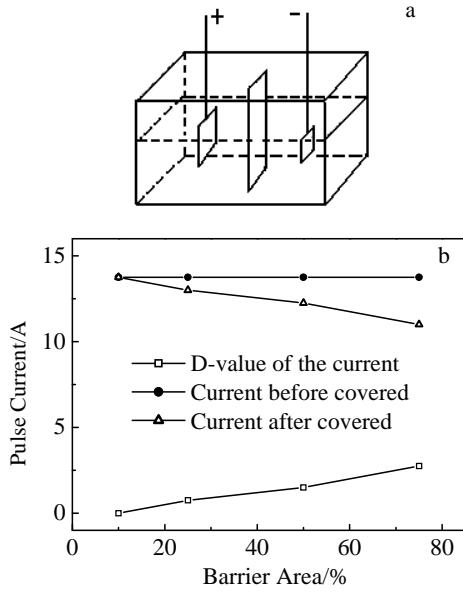


图 3 溶液中电流通道宽度对电流的影响

Fig.3 Effect of current channel width on the current: (a) scheme of the experimental arrangement and (b) effect of grid on pulse current

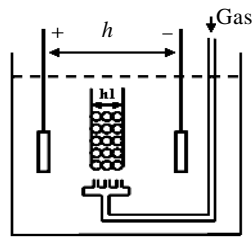


图 4 理想气体逸出模型

Fig.4 Perfect model of gas evolution

在微弧氧化过程中，由于电解作用及试件表面等离子放电和溶液受热作用，伴随有大量的气泡产生^[14]。为考查微弧氧化阳极自身产生的气泡对放电过程的影响，设计了如图实验 6a。在试件上均匀打直径为 0.5 mm 的细孔 15 个，将试件固定到一通气管道尾部，除细孔及进气管，内部空间与外部不连通。在微弧氧化过程中，从气管鼓入空气，同时记录电流变化趋势，得到的结果如图 6b。由图亦可以看出，与外气体相似，通入气体之后，微弧氧化脉冲电流略有下降，但是变化不明显。

考虑到在微弧氧化过程中，电解作用等产生的气体主要为氧气和氢气^[15]，而在上述试验中采用的外气体主要为空气，气体种类可能会对电流产生影响，在图 6 的装置情况下，考察了气体种类不同对放电特性的影响。图 7 为通入种类不同气体对微弧氧化放电特性的影响曲线。

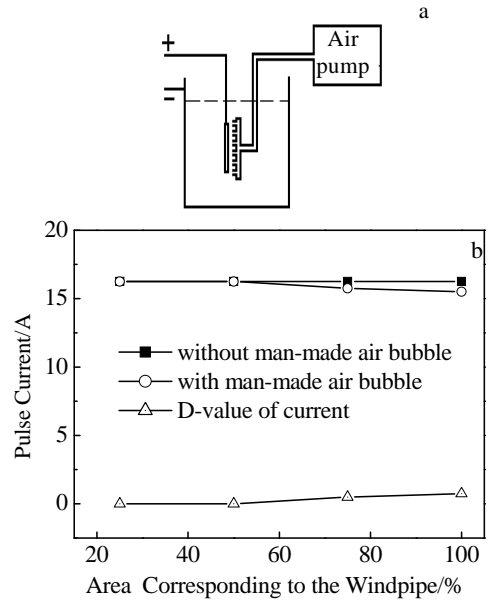


图 5 试件表面气泡对电流的影响

Fig.5 Effect of the surface air bubble on pulse current: (a) scheme of the experimental set up and (b) effect of the surface air bubble on pulse current

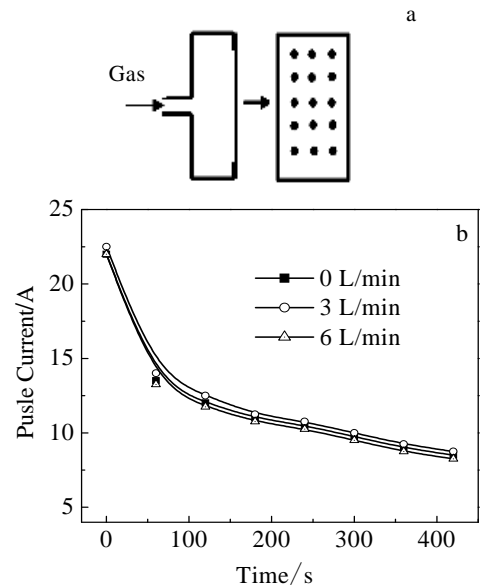


图 6 逸出气泡对脉冲电流的影响

Fig.6 Effect of air bubble evolution on pulse current: (a) scheme of the experimental arrangement and (b) effect of air bubble evolution on pulse current

根据微弧氧化的工作特点^[16,17]可以推测，微弧氧化过程由于放电比较集中，试件上电流主要沿着微弧放电通道进行，对试件界面处的液体有较强的冲击作用，微弧氧化产生的气泡部分迅速逸走，未逸走的气泡也不在放电通道上停留，产生的气泡虽然可以使得

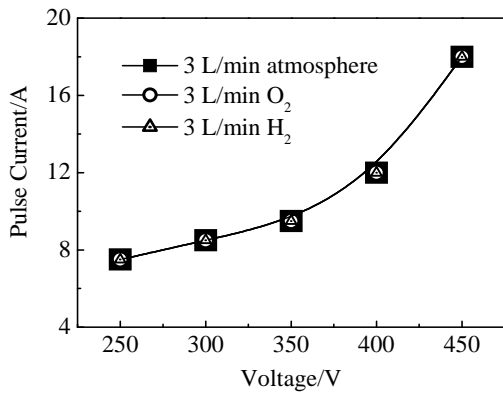


图 7 气体种类对微弧氧化脉冲电流的影响
Fig.7 Effect of gas species on pulse current

试件表面与溶液的接触面积减小，但是并未使电路通道的有效面积减小，而在其他位置气泡的存在由于量较少并不足以使得电流发生明显变化。

考虑到超声具有空化作用^[18]，对溶液中的气泡会产生快速清除作用，为此将小功率超声 (100 W) 引入微弧氧化放电过程对以上推测进行验证。图 8 为超声对恒压模式下微弧氧化放电过程脉冲电流的影响曲线。由图可知，施加超声前后脉冲电流幅值未出现明显差异，即溶液中的气泡并未对微弧氧化过程产生影响。

微弧氧化过程中，自身产生的气泡并未使得微弧氧化脉冲电流发生变化，猜测可能是由于气体量较少的原因。试验采用图 9 中的设备对气体进行搜集，在

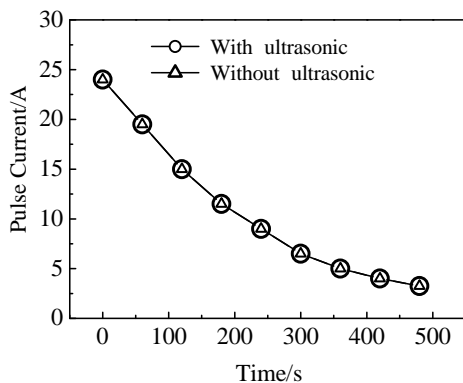


图 8 超声对微弧氧化脉冲电流的影响
Fig.8 Effect of ultrasonic on MAO pulse current

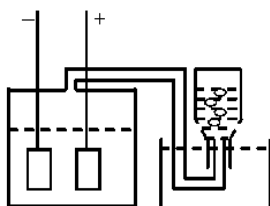


图 9 气体收集装置
Fig.9 Scheme of gas collection

本实验条件下工作 1 min，搜集到的气体量仅为 0.2 L，远远低于使电流发生变化的气体流量，所以此时产生的气泡量太少，远远不具有对溶液导电通路形成遮挡的作用，不能影响电流变化。

3 结 论

1) 外气体量较少时，对微弧氧化放电过程的影响不大；但是当通入气体量较大，会使得溶液中通路变窄，系统阻抗增加，导致系统功耗增加，这对微弧氧化是不利的。因此在利用气泡进行均匀化搅拌时，一定要注意气泡率。

2) 外气体种类对微弧氧化放电过程无明显影响。

3) 微弧氧化过程本身产生的气泡由于量较少，对微弧氧化放电过程没有影响。

参考文献 References

[1] Wang Y H et al. *Materials Letters*[J], 2006, 60(4): 474
 [2] Xue W et al. *Surface & Coating Technology*[J], 2007, 201(21): 8695
 [3] Chen Ming(陈明) et al. *Rare Metal Materials And Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(11): 1943
 [4] Wu Hanhua(吴汉华) et al. *Journal of Alloys and Compounds*(无机材料学报)[J]. 2004, 19(3): 617
 [5] Chen Fei(陈飞) et al. *Rare Metal Materials And Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(5): 806
 [6] Chen F et al. *Surface & Coating Technology*[J], 2007, 201(9-11): 4905
 [7] LI Xijin(李夕金) et al. *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2006, 27(5): 95
 [8] Gnednikov S V et al. *Surface and Coating Technology*[J], 2000, 123(1): 24
 [9] Guo Hongfei(郭洪飞) et al. *Rare Metal Materials And Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(10): 1554
 [10] Wang L et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 480(2): 469
 [11] Zheng H Y et al. *Material Letter*[J], 2005, 59(2/3): 139
 [12] Snizhko L O et al. *Electrochimica Acta*[J], 2004, 49(13): 2085
 [13] Zhang Xinmeng(张欣盟) et al. *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2010, 59(8): 5617
 [14] Wang Lishi(王立世) et al. *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2007, 56(9): 5341
 [15] Snizhko L O et al. *Thin Solid Films*[J], 2007, 516(2/4): 460
 [16] Albella J M, Moutevo I. *Electrochimica Acta*[J], 1987, 32(2): 255

- [17] Yerokhin A L *et al.* *Surface & Coating Technology*[J], 1999, 122(2-3): 73
- [18] Qie Xiwang(鄯喜望) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2008, 44(4): 414

Effect of Gas Bubble on Discharge Characteristic of Micro-Arc Oxidation on Aluminum

Wang Xiaobo¹, Tian Xiubo¹, Gong Chunzhi¹, Yang Shiqin¹, Paul K. Chu²

(1. State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(2. City University of Hong Kong, Hongkong)

Abstract: An experimental set-up was designed for measuring the self-field losses of Bi2223/Ag HTS tapes using a transport current method. Air bubble may be regarded as a special MAO electrolyte addition. The effect of the external air bubbles and gas released by MAO process itself on the discharge characteristic has been investigated. The results show that external air bubbles have some effects on the MAO discharge. Under constant voltage mode, the discharge behavior slightly changes if a small number of air bubbles are input. The current channel of the electrolyte becomes narrower and the equivalent impedance of the electrical system increases when more bubbles are introduced. The different species of utilized gases into the electrolyte do not lead to evident influence on the MAO discharge. The gas releasing from the anode during MAO process has little effect on the MAO discharge since the gas produced is not enough to block the electrical path.

Key words: micro-arc oxidation; gas bubble; discharge characteristics

Corresponding author: Wang Xiaobo, Candidate for Ph.D., School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-86418784, E-mail: yize24@163.com