

# 等离子体电解氧化过程中单个稳态微放电的热效应研究

王立世<sup>1)</sup> 潘春旭<sup>1)†</sup> 蔡启舟<sup>2)</sup> 魏伯康<sup>2)</sup>

1) 武汉大学物理科学与技术学院, 武汉 430072)

2) 华中科技大学材料科学与工程学院, 武汉 430074)

(2006 年 11 月 20 日收到, 2006 年 12 月 20 日收到修改稿)

详细回顾了有关等离子体电解氧化过程中单个稳态微放电热效应研究的现状, 提出了处理过程中电解液/基体界面上离散气泡类型和数量上的变化造成了微放电外观的演化. 基于微放电的圆柱形通道模型, 并借鉴点热源的传热公式, 估算了发生在通道内部及放电衰退过程中毗邻膜层的温度场, 为膜层中存在的物相种类 ( $MgAl_2O_4$ ,  $Mg_2SiO_4$  等) 及晶态类型提供了初步的理论分析.

关键词: 等离子体电解氧化, 镁合金, 微放电, 热效应

PACC: 5275R, 8160B, 5250

## 1. 引 言

等离子体电解氧化<sup>1)</sup> (plasma electrolytic oxidation, PEO) 是在水基电解液中对能够形成阻挡层 (可以是气态或者固态) 的金属基体表面进行电化学处理的技术. 该技术有三个重要特征: 应用电压超过初始形成阻挡层的击穿电压; 阻挡层击穿后金属基体表面产生局部的微等离子体放电, 微等离子体放电通道所处的气-液或气-固环境. 因放电通道内的高温、高压以及热化学、等离子体化学和物理冶金等反应, 金属基体表面所形成的 PEO 膜层依据制备工艺不同而具有鲜明的功能特性. 近年来, 这些 PEO 膜层的重要价值开始在众多的应用领域内得以显现.

但是, 在 PEO 技术的应用中也渐渐暴露出该技术所存在的一些严峻问题. 其一是对“有用而有效”的放电类型的区分不明确. PEO 过程中往往经历了“火花”“微弧”“弧”等多种放电形式, 何种放电类型在膜层的形成中起了重要作用? 其次是对微放电进行有效控制的原理不明确, 导致很多的应用和研究只具有尝试意义. 第三是 PEO 膜层中往往存在大量

的缺陷, 诸如孔隙、微裂纹、封闭空腔及膜层不同区域成分、晶态的差别等, 这对于 PEO 膜层的功能性将产生不利的影响 (比如耐蚀性、电陶瓷膜的压电性、绝缘膜的介电性等), 如何避免或者尽量减少这些缺陷的存在? PEO 工业应用中面临的第四个重大问题就是工艺效率低下 (铝和镁合金的 PEO 工艺效率估计只有 25%—30% 甚至更低<sup>[1]</sup>). PEO 工艺从本质上讲是一个高能耗工艺 (高电压、大电流), 在实验室条件下, 可通过提高电流密度 (可达  $5 \text{ kA/m}^2$ , 有时甚至高达  $10 \text{ kA/m}^2$ ) 而使工艺效率提高, 然而, 在工业应用中却因为电力和相应冷却设备成本的大幅度提高而削弱了 PEO 技术与其它表面处理方法相比的竞争力.

PEO 应用存在的这些问题与基体表面所产生的微放电热效应密切相关. Krysmann 在研究 PEO 的工艺特征时发现, 提高操作电压将使单位面积内的能量交换增大和膜层氧化物质量增加, 但只有  $< 0.5\%$  的总成膜电流量利于实际的脉冲放电, 更大部分的电量和相应的交换能只是用于电解液的加热, 而这些热量必须散失掉<sup>[2]</sup>. Chigrinova 试图刻画 PEO 的微放电簇群特征, 对其进行适当地统计抽象后, 提出了基于现象学的微放电数学模型<sup>[3]</sup>. Yerokhin 研究了

1) 描述此技术的名称有很多, 其中重要的包括等离子体电解氧化 (plasma electrolytic oxidation) 微弧氧化 (microarc oxidation) 阳极火花沉积 (anodic spark deposition) 等离子体阳极氧化 (plasma anodizing). 我们认为这些术语在含义上其实是有所区别的, 它们往往用于描述  $U-t$  曲线中不同的电压区间. 本文叙述中均采用等离子体电解氧化 (PEO).

† E-Mail: xpan@whu.edu.cn

不同阶段的微放电空间分布和尺寸变化规律,并假定了单个微放电点热源的三维温度分布方程,初步研究了单个微放电的温度场分布和冷却速率,并提出了相邻微放电之间无热影响的尺寸判据<sup>[4]</sup>. Mecuson 等人利用发射光谱(OES)方法对单个微放电的光谱特征进行了跟踪分析,提出了利用铝谱线强度的衰退时间常数与电流密度平方的乘积作为微放电的能量表达式,以及利用 OES 对 PEO 进行过程控制的思想<sup>[5]</sup>. Boinet 等人利用声发射技术诊断了 PEO 过程中的微弧(micro-arc)和弧(arc)两个阶段的差别<sup>[6]</sup>. Khan 等人测定了 PEO 膜层中存在的残余应力分布图,并分析了膜层中存在应力的原因、所造成的影响及应力释放方式<sup>[7]</sup>. Khaselev 等人以半球形放电气泡为模型,建立了不同电流密度下微放电的温度场模型<sup>[8]</sup>. 蒋百灵用速熔和激冷的材料学原理分析 PEO 机理,以微放电瞬间能量的递增和递减速率替代击穿电压作为控制系统设计的指导思想,使单位面积内的电流密度大幅度降低<sup>[9]</sup>. 薛文彬等对微放电的热效应进行了详尽地分析,提出了膜层不同区域冷却速率的不同造成了膜层组分差别的观点<sup>[11]</sup>. 孔庆山提出了能级控制的观点<sup>[10]</sup>. 吴汉华、Yang、顾伟超、Long 等人定性分析了 PEO 过程中电流的阶段变化以及微放电对膜层电学参数的影响<sup>[11-16]</sup>. Wang 等人分析了 PEO 后期阶段电流密度下降对于微放电特性及膜层形成的影响<sup>[17]</sup>.

这些有关微放电热效应的研究为 PEO 技术的推广应用注入了许多新的活力.但是,总体来说,这些研究主要存在如下不足:微放电的特征刻画一般只停留在定性的文字描述水平,定量的描述要么是引用上世纪 70 年代的一些经典文献,要么是假定参数过多而使得所构建的特征模型的应用价值降低;PEO 的研究主要集中在性能评测、膜层表征和探索性的应用上,涉及到微放电热效应的内容往往只是只言片语,缺乏深入而系统的描述.造成目前这种局面的原因主要有两个:其一是 PEO 过程中微放电的激发、自持和衰退是一个高能过程,影响放电参数的众多因素很难隔离与分析;其二是微放电的热效应分析牵涉到众多的学科领域,比如材料科学、等离子体化学、传热学以及电学等.微放电热效应研究课题本身客观上高难度导致到目前为止还没有一个系统的成果出现,但随着 PEO 技术应用的逐步深入,对微放电热效应的系统研究则显得日益迫切.本文尝试分析微放电过渡的阶段,并基于圆柱形放电通

道模型,借鉴焊接传热学中的点热源模型,初步考察单个微放电的温度场和冷却过程.

## 2. 实验方法

本试验所用金属基体为金属型铸造的 AZ91D 镁合金,成分为(质量分数):Al 9.0%,Zn 0.7%,Mn 0.22%,Mg 余量.试样尺寸为 50 mm × 30 mm × 10 mm,试样边缘加工  $\phi 3$  mm 孔用于导线与试片的连接,连接处用环氧树脂密封并保持导线与电解液间的绝缘.电解液为六偏磷酸钠与添加剂( $\text{Na}_5\text{AlF}_6$ )按一定的比例和蒸馏水配制,PEO 处理之前溶液的 pH 值为 11—12.采用高频(700 Hz)双脉冲、“阶梯降流法”的控制模式,具体的控制过程见文献[18].等离子体电解氧化过程中的微放电外观采用 Cannon750 数码相机记录.

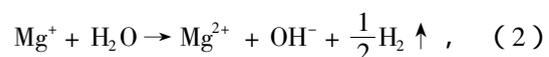
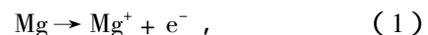
## 3. 实验结果及分析

### 3.1. 单个微放电外观的演化

膜层形成过程中试样表面的微放电外观经历了明显的变化,如图 1 所示.为了清楚描述这个过程,把该过程粗略的分为三个阶段.首先是大量的、移动的、非连续的白色微放电.之后,随着电压的升高,一些微放电颜色变黄,尺寸变大和移动变慢.第二阶段微放电完全变黄,并且微放电的空间密度明显降低.最后在一些区域观察到微弧的出现,并且最大的单个微放电的截面积上升.

对于火花簇群在尺寸、空间密度和颜色上所经历的明显变化,Yerokhin 等人认为它们只是氧化膜中组成相发射谱的变化,而不是产生一种新的微弧放电<sup>[3]</sup>.我们认为这些变化真正的原因在于电解液和基体之间的界面上形成的离散气泡的类型和数量上的改变.

微放电的过渡过程示意图如图 2 所示.在火花放电出现之前(即传统的阳极氧化阶段),提高外加电压时,AZ91D 镁合金表面的析氢量迅速增加<sup>[19,20]</sup>.正如反应



无膜的区域微氢气泡开始形成并破裂.当一个强的压降落在毗邻于基体表面的离散气泡上时,氢气泡

被击穿而产生氢等离子体,如图 2(a)<sup>[21]</sup>。在一个薄层中当电压达到近似 200V 时(稍高于击穿电压),大量移动的、离散的、白色微放电开始出现在试样表面上。等离子体批量产生和衰退的特性导致局部表面熔融,并且产生强有力的压力使试样表面气泡炸裂。当这些微放电衰退的时候,微孔得以保留,如图 2(b)。

在第二个阶段(即微放电的颜色几乎完全变黄)如



微孔内强烈的析出氧气泡<sup>[22-24]</sup>。同时微孔内的电流密度很高,相应的剧烈的热效应也会加速氧在孔内的析出。Dzoanh 报道了通过氧气泡的击穿产生的氧等离子体会在电极表面提供一个局部的强电场,这会提高金属离子向外迁移、氧膜向内推进<sup>[25,26]</sup>。Snizhko 报道了在铝等离子体电解氧化过程中的气体组成主要由氧(>93%)和少量的氢(约 2%)组成<sup>[22]</sup>。因此氧气泡以及随后氧等离子体的出现可能对于微放电从白色过渡到黄色起了一个重要的作用。

### 3.2. 单个微放电毗邻区域的温度场

在放电通道内的物理化学过程可近似用建立在强场下金属/介质/液体体系的击穿理论进行描述<sup>[27]</sup>。依据微放电的特征,微放电通道可以近似地采用圆柱形模型(如图 3 所示),在此基础上,可对发生在通道内部的温度场分布以及在微放电衰退过程中的冷却进行相应的理论计算,为等离子体电解氧化条件下镁合金表面膜层的物相形成提供定性的理论分析。

#### 3.2.1. 单个微放电内部的温度分布

在稳态分布的条件下,点热源内部的温度分布  $T_r$  计算公式可表达为<sup>[8,28]</sup>

$$\frac{d^2}{dr^2}(rT_r) = -\frac{q}{k}r \quad (4)$$

对(4)式积分可得微放电沿半径  $r$  方向的温度分布:

$$T_r = -\frac{qr^2}{6k} + T_e + \frac{qr_0^2}{6k} \quad (5)$$

其中  $r_0$  为等离子体区的半径,  $k$  为放电离子化气体的热导率,  $T_e$  是电解液的温度,  $q$  为热源密度(等离子体区),即

$$q = \frac{IU}{\pi r_0^2 \cdot l_0} \quad (6)$$

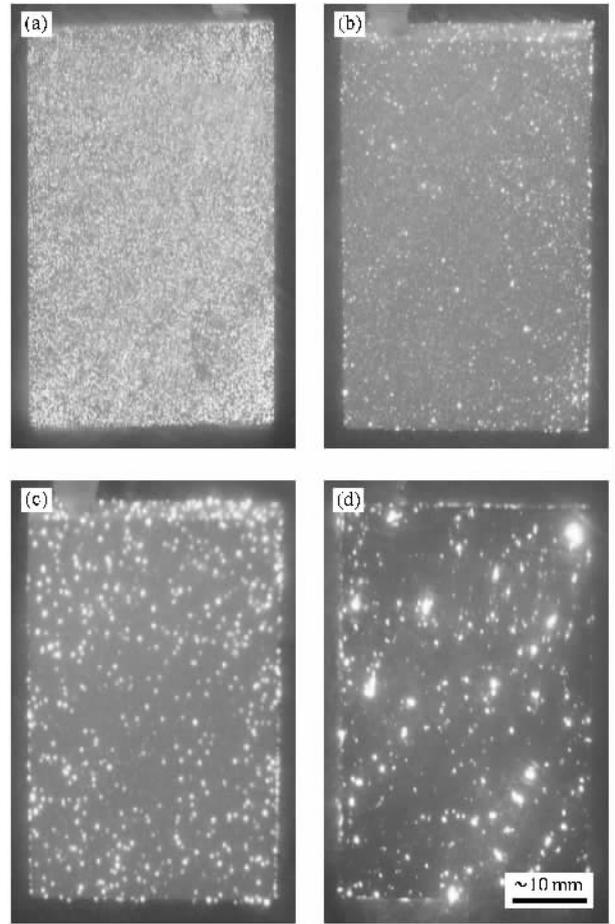


图 1 不同阶段微放电外观的变化 (a) 1 min ; (b) 2 min ; (c) 3 min ; (d) 13 min

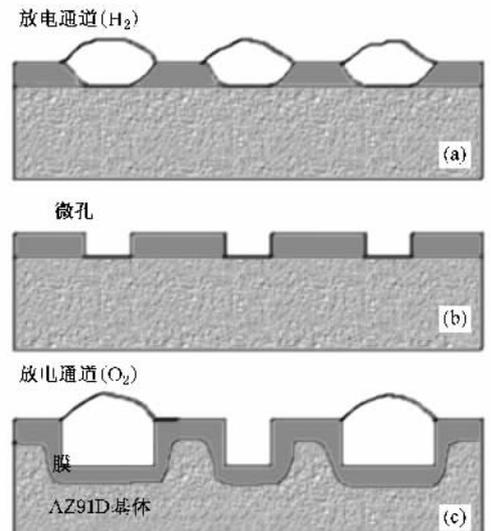


图 2 等离子体电解氧化过程中微放电的过渡过程示意图

这样,要对通过单个微放电内部的电流  $I$  和电

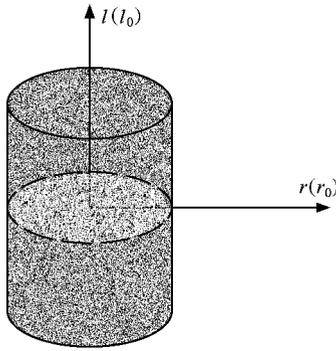


图 3 圆柱形放电通道模型示意图

压降  $U$  进行计算,这涉及到微放电有效截面积与数量统计.通过单个微放电平均电流密度  $\bar{j}_i$  的计算公式为<sup>[4]</sup>

$$\bar{j}_i = \frac{\int_{\tau_0^+}^{\tau_c^+} J^+ d\tau}{\tau^+ S} \cdot \frac{S}{\sum s_i} \quad (7)$$

假定  $r_0 = 100 \mu\text{m}$ ,  $k = 0.175 \text{ W/m}^\circ\text{C}$  (2220°C 时的空气的热导率);  $l_0$  假定为  $20 \mu\text{m}$ , 通过单个微放电内部的电流以及电压降分别为 (5 mA-400 V) (10 mA-400 V) 及 (20 mA-400 V), 那么微放电内部的稳态温度分布情况如图 4 所示. 由图 4 可以看出, 电流密度对单个微放电内部的温度分布情况有极大的影响.

以上的计算可以看出, 火花放电区的温度比  $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{MgO}/\text{MgSiO}_4$  的熔点 (图 4 中的虚直线) 均要高. 因而, 在等离子体电解氧化过程中镁合金表面膜层中形成这些物相在热力学上是可能的.

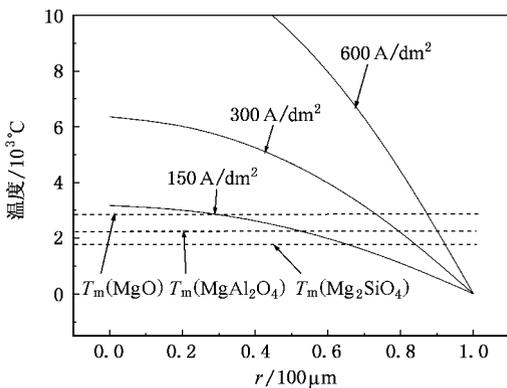


图 4 电流对微放电内部温度分布的影响

### 3.2.2. 单个微放电热影响区的温度分布

根据焊接传热理论, 对于厚大焊件, 焊件上某点

的温度随时间的变化为<sup>[28]</sup>

$$T = \frac{E}{2\pi\lambda t} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{4\alpha t}\right) \quad (8)$$

依据等离子体电解氧化过程中的实际情况, 把单个的微放电视为点热源, 则(8)式可转换为

$$T_{r,t} = \frac{T_0}{4\alpha t} \exp\left(-\frac{r^2}{4\alpha t}\right) \quad (9)$$

其中  $T_0$  是热核的初始温度,  $\alpha$  是膜层的热扩散率,  $t$  为热源到达所求点所在截面后的传热时间. 假定  $r_0 = 100 \mu\text{m}$ ,  $\alpha = 5.0 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (假定膜层组成为致密的  $\text{MgO}$ , 且导热系数为  $0.8 \pm 0.3 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ <sup>[29,30]</sup>);  $l_0$  假定为  $20 \mu\text{m}$ , 那么微放电区域在不同时刻的温度分布情况如图 5. 由图 5 可以看出, 在 5 ms 的时间内 (单个微放电的寿命不足 7.5 ms, 另外一个文献说不足 1 ms<sup>[31]</sup>), 微放电由最大温度降至室温, 冷却速率极高 (约为  $2 \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C/s}$ ), 会产生所谓的“液淬”效应, 导致膜层中非晶相的形成.

另外, 相邻的微放电温度场之间的叠加, 会导致所谓的微放电局部效应, 使膜层表面局部过热 (烧蚀点), 有关这方面的问题尚待进一步分析.

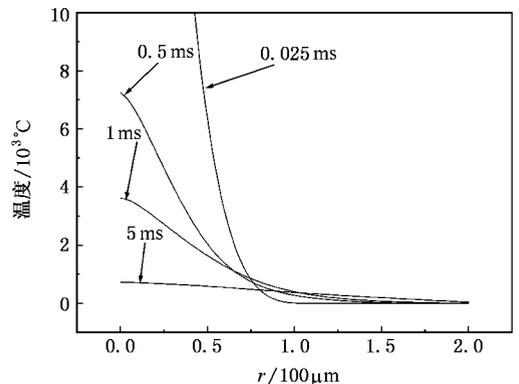


图 5 不同时刻微放电区的温度分布

## 4. 结 论

1. PEO 处理过程中, AZ91D 合金表面的微放电外观经历明显的变化, 该过程可粗略地分为三个阶段. 初始阶段是大量的、移动的、非连续的白色微放电火花. 第二阶段微放电完全变黄, 并且微放电的空间密度明显降低. 最后阶段在一些区域观察到微弧出现, 并且最大的单个微放电的截面积增加. 造成微放电外观演化的原因在于电解液/基体界面上离散气泡类型和数量上的变化.

2. 利用圆柱形放电通道模型,对发生在通道内部的温度场分布进行相应的理论分析,为等离子体电解氧化条件下镁合金表面膜层的  $MgO$ 、 $MgAl_2O_4$ 、 $Mg_2SiO_4$  等物相的形成提供了定性的分析. 另外,借

鉴点热源的传热公式,分析了微放电衰退过程中的温度场,计算表明微放电附近膜层的冷却速率可高达  $2 \times 10^6$  °C/s,这会产生所谓的“液淬”效应,导致膜层中非晶相的形成.

- [ 1 ] Xue W B , Deng Z W , Lai Y C , Chen R Y , Zhang T H 2000 *Heat Treatment of Metals* **25** 1 ( in Chinese ) [ 薛文斌、邓志威、宋永春、陈如意、张通和 2000 金属热处理 **25** 1 ]
- [ 2 ] Krysmann W , Kurze P , Dittrich K H , Schneider H G 1984 *Cryst. Res. & Technol.* **19** 973
- [ 3 ] Chigrinova N M 2001 *Journal of Engineering Physics and Thermophysics* **74** 1583
- [ 4 ] Yerokhin A L , Snizhko L O , Gurevina N L , Leyland A , Pilkington A , Matthews A 2003 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **36** 2110
- [ 5 ] Mecuson F , Czerwec T , Belmonte T , Dujardin L , Viola A , Henrion G 2005 *Surf. Coat. Technol.* **200** 804
- [ 6 ] Boinet M , Verdier S , Maximovitch S , Darlard F 2004 *NDT&E International* **37** 213
- [ 7 ] Khan R H U , Yerokhin A L , Pilkington T , Leyland A , Matthews A 2005 *Surf. Coat. Technol.* **200** 1580
- [ 8 ] Khaselev O , Weiss D , Yahalom J 2001 *Corros. Sci.* **43** 1295
- [ 9 ] Jiang B L , Li J M , Shi H Y , Bai L J 2003 *Automobile Technology & Material* **5** 24 ( in Chinese ) [ 蒋百灵、李均明、时惠英、白力静 2003 汽车工艺与材料 **5** 24 ]
- [ 10 ] Kong Q S , Zhuo H B , Mi D H 1997 China Patent 95114880.X ( in Chinese ) [ 孔庆山、左洪波、米东辉 1997 中国专利 95114880.X ]
- [ 11 ] Wu H H , Long B H , Lu X Y , Wang J B , Jin C S 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1697 ( in Chinese ) [ 吴汉华、龙北红、吕宪义、汪剑波、金曾孙 2005 物理学报 **54** 1697 ]
- [ 12 ] Wu H H , Jin Z S , Long B Y , Yu F Y , Lu X Y 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 1815
- [ 13 ] Wu H H , Wang J B , Long B Y , Lu Y Z , Long B H , Jin Z S , Bai Y Z , Bi D M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5743 ( in Chinese ) [ 吴汉华、汪剑波、龙北玉、吕宪义、龙北红、金曾孙、白亦真、毕冬梅 2005 物理学报 **54** 5743 ]
- [ 14 ] Yang G L , Lu X Y , Bai Y Z , Jin Z S 2001 *Chin. Phys. Lett.* **18** 1141
- [ 15 ] Gu W C , Shen D J , Wang Y L , Chen G L , Feng W R , Zhang G L , Liu C Z , Yang S Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3263 ( in Chinese ) [ 顾伟超、沈德久、王玉林、陈光良、冯文然、张谷令、刘赤子、杨思泽 2005 物理学报 **54** 3263 ]
- [ 16 ] Long B H , Wu H H , Long B Y , Wang J B , Wang N D , Lu X Y , Jin C S , Bai Y Z 2005 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **38** 3491
- [ 17 ] Wang Y M , Lei T Q , Jiang B L , Guo L X 2004 *Appl. Surf. Sci.* **233** 258
- [ 18 ] Cai Q Z , Wang L S , Wei B K , Liu Q X 2006 *Surf. Coat. Technol.* **200** 3727
- [ 19 ] Song G L , Atrens A 1999 *Adv. Eng Mater.* **1** 11
- [ 20 ] Weber C R , Knomschild G , Dick F P 2003 *J. Braz. Chem. Soc.* **14** 584
- [ 21 ] Meletis E I , Nie X , Wang F I 2002 *Surf. Coat. Technol.* **150** 246
- [ 22 ] Snizhko L O , Yerokhin A L , Pilkington A , Gurevina N L , Misnyankin D O , Leyland A , Matthews A 2004 *Electrochim. Acta.* **49** 2085
- [ 23 ] Khaselev O , Weiss D , Yahalom J 1999 *J. Electrochem. Soc.* **146** 1757
- [ 24 ] Malik M A , Ghaffar A , Malik S A 2001 *Plasma Sources Sci. Technol.* **10** 82
- [ 25 ] Chapel M J , Leach J S L 1979 *Metal Passivity* **6** 1003
- [ 26 ] Dzoanh N T 1967 *Surf. Sci.* **6** 422
- [ 27 ] Yerokhin A L , Viktor V V , Ashitkov L V et al 1998 *Ceram. Int.* **24** 1
- [ 28 ] Jiang H Z 1988 *Electro-arc and Electro-slag Welding* ( Beijing : Mechanical Industry Press ) p71 ( in Chinese ) [ 姜焕中 1988 电弧焊及电渣焊 ( 北京 : 机械工业出版社 ) 第 71 页 ]
- [ 29 ] Curran J A , Clyne T W 2005 *Surf. Coat. Technol.* **199** 168
- [ 30 ] Curran J A , Clyne T W 2005 *Surf. Coat. Technol.* **199** 177
- [ 31 ] Zozulin A J 1994 *Met. Finishing* **29** 39

# Study of the heat effect of single steady-state microdischarge during plasma electrolytic oxidation

Wang Li-Shi<sup>1)</sup> Pan Chun-Xu<sup>1)</sup> Cai Qi-Zhou<sup>2)</sup> Wei Bo-Kang<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072, China )

<sup>2)</sup> School of Materials Science & Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China )

( Received 20 November 2006 ; revised manuscript received 20 December 2006 )

## Abstract

This paper systematically reviews the researches on the heat effect of a single steady-state microdischarge during plasma electrolytic oxidation (PEO) and explains the causes for the apparent changes of microdischarge population which may be related with the evolution of the type and quantity of the disintegrated gas bubbles formed in the interface between the electrolyte and the substrate. The temperature field inside a microdischarge was estimated by virtue of a cylindrical channel model of microdischarge, and the temperature effect in the coatings adjacent to the microdischarge channel was calculated through the heat transfer equation of point heat source during the decay process of microdischarge, which provides a preliminary theoretical analysis for the types and crystalline states of different phase compositions (  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , etc. ) contained in the coating formed on the magnesium alloy.

**Keywords** : plasma electrolytic oxidation, magnesium alloy, microdischarge, heat effect

**PACC** : 5275R, 8160B, 5250