第 50 卷 第 11 期：5106-5114 高电压技术 Vol.50, No.11: 5106-5114
2024 年 11 月 30 日 High Voltage Engineering November 30, 2024
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20231556

氧化时间对微弧氧化非均质陶瓷膜工频击穿特性的影响

张 萌[1]，李昊旻[1,2]，张淇瑞[1]，孔诗琴[1]，耿英三[1]，雷 厉[2]
（1. 西安交通大学电工材料电气绝缘全国重点实验室，西安 710049;
2. 诸暨市中俄联合材料实验室，绍兴 311800）

摘 要：目前对微弧氧化陶瓷膜绝缘击穿特性的研究多集中于改变工艺参数所产生的影响，对处于不同生长阶段的陶瓷膜绝缘击穿特性尚不清晰。为此，研究了陶瓷膜生长过程中工频击穿特性的变化规律及内在作用机理。首先，以氧化时间为变量制备陶瓷绝缘导线样品；其次，对陶瓷膜的表面与截面形貌、元素分布、物相组成等显微特征进行分析；进一步采用双参数 Weibull 分布法获得陶瓷膜工频击穿特性随着氧化时间的变化规律；最后，分析明确工频击穿特性的关键影响因素和内在机理。研究结果表明：陶瓷膜生长过程中工频击穿电压呈现出非线性上升趋势，根据上升速率可分为快慢交替的 4 个区间，分别是氧化时间为 2~6 min、6~14 min、14~18 min 和 18~30 min，上升速率分别为 17.91、8.43、25.38 和 8.60 V/min。陶瓷膜增厚和 Al_2O_3 物相转化是使工频击穿电压增加的主要原因。在陶瓷膜生长过程中，陶瓷膜厚度和粗糙度呈现近似线性增加趋势，增长率分别为 2.32 μm/min 和 0.15 μm/min；陶瓷膜的致密度呈下降趋势，从 1.46 g/cm^3 降低至 0.05 g/cm^3。当氧化时间为 16 min 时，陶瓷膜中出现 α-Al_2O_3 晶相，并且 α-Al_2O_3 的质量分数随着氧化时间的增长逐渐升高，最大为 21.37%。因为工频击穿场强为平均数值并反映陶瓷膜的平均耐压强度；所以随着氧化时间的增加，工频击穿场强呈现负指数形式下降，从 34.25 V/μm 减小至 7.33 V/μm。陶瓷膜微观结构和物质组成的非均质特性是影响其工频击穿特性变化的关键因素。
关键词：微弧氧化；非均质陶瓷膜；氧化时间；工频击穿特性；陶瓷绝缘导线

Effect of Oxidation Time on the Power Frequency Breakdown Characteristics of Micro-arc Oxidation Inhomogeneous Ceramic Film

ZHANG Meng[1], LI Haomin[1,2], ZHANG Qirui[1], KONG Shiqin[1], GENG Yingsan[1], LEI Li[2]
(1. State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. Zhuji City Sino-Russian Joint Materials Laboratory, Shaoxing 311800, China)

Abstract: At present, the research on the insulation breakdown characteristics of micro-arc oxidation ceramic film is mostly focused on the impact of changing the process parameters. The insulation characteristics of ceramic film in different growth processes are not clear yet. Therefore, this paper investigates the change rule and internal mechanism of the power frequency breakdown characteristics of ceramic film growth process. Firstly, the ceramic insulation wire samples with different oxidation times were prepared. Secondly, the surface and cross-section morphology, elemental distribution, phase composition and other microscopic features of the ceramic film were analyzed. Further, the two-parameter Weibull distribution method was used to obtain the variation rule of the power frequency breakdown voltage of the ceramic film with the oxidation time. Finally, the key factors and internal mechanisms affecting the breakdown characteristics were analyzed. The results show that the power frequency breakdown voltage during the growth of ceramic film shows a nonlinear trend. The rising rate can be divided into four intervals with alternating fast and slow speeds, the oxidation time is determined to be 2~6 min, 6~14 min, 14~18 min, and 18~30 min intervals, and the rate of increase of the power frequency breakdown voltage is 17.91 V/min, 8.43 V/min, 25.38 V/min, and 8.60 V/min, respectively. The thickening of the ceramic film and the phase transition of Al_2O_3 are the major factors for the increase of the power frequency breakdown voltage. During the growth process, the thickness and roughness show a linear increase trend, with the growth rate of 2.32 μm/min and 0.15 μm/min, respectively. The density of the ceramic film shows a decreasing trend from 1.46 g/cm^3 to 0.05

基金资助项目：国家重点研发计划(2022YFB2403701-ZKT03)；中国博士后科学基金(2020M683478)。
Project supported by National Key R&D Program of China (2022YFB2403701-ZKT03), China Postdoctoral Science Fund (2020M683478).

g/cm^3. When the oxidation time is 16 min, the α-Al_2O_3 crystalline phase appears in the film and the mass fraction of α-Al_2O_3 is gradually increased with the growth of the oxidation time,and the maximum is 21.37%. Because the power frequency breakdown field strength is an average value and reflects the average strength of the ceramic film. With the increase of oxidation time, the power frequency breakdown field strength shows a decrease trend, from 34.25 V/μm to 7.33 V/μm. The inhomogeneous characteristics of the microstructure and material composition of the ceramic film are the key factors influencing the change of the power frequency breakdown characteristics.

Key words：micro-arc oxidation; inhomogeneous ceramic film; oxidation time; power frequency breakdown characteristics; ceramic insulated wire

0　引言

目前变压器绕组多采用诺美纸、聚酯薄膜和绝缘漆等有机材料作为绝缘介质[1]。这些有机绝缘材料的导热系数通常小于 1 W/(m·K)，起始热分解温度约为 350 ℃，耐热能力有限[2-3]，不利于变压器在高温环境或者过负荷运行状态下及时将绕组发热传导至外部散热媒介，从而限制了变压器在特种环境中的应用。此外，有机绝缘材料的生产过程较为复杂，其间伴随副产物及废水的产生，且材料失效后的降解和无害化处理过程复杂，环保性不佳[4]。

微弧氧化(micro-arc oxidation, MAO)是一种绿色环保的表面处理方法。在等离子体放电、电化学、热化学等综合作用下，可在轻质金属表面原位生长出以金属氧化物为主要成分的无机陶瓷膜[5]。陶瓷膜与基体结合力强，具有良好的导热、绝缘和耐热性能，导热系数在 27 W/(m·K)左右，氧化铝陶瓷的熔点约为 1 500 ℃[6-7]。本文拟将微弧氧化陶瓷膜作为干式变压器轻质铝绕组的绝缘介质，有望大幅提升现有绕组绝缘材料的导热性能和变压器的过负荷能力。因此有必要对微弧氧化陶瓷膜的工频击穿特性展开研究。

近年来，国内外学者对影响微弧氧化陶瓷膜绝缘性能的工艺参数进行了初步探索。石绪忠研究了工艺参数对微弧氧化陶瓷膜性能的影响[8]，发现在相同电流模式下，氧化时间越长，陶瓷膜击穿电压越高。张国元[6]、何翔等[9]研究了电源参数对微弧氧化陶瓷膜绝缘性能的影响，结果表明陶瓷膜的体积电阻率、绝缘电阻和击穿电压随正负脉冲占空比以及频率的增加而提高；当脉冲宽度为 800 μs 时，陶瓷膜绝缘性能较优。Gutsalenko 等测量了不同电解液配比下微弧氧化陶瓷膜的体积电阻率和击穿电压[10]，当电解液为 1 g/L 氢氧化钾与 6 g/L 硅酸钠时，陶瓷膜的体积电阻率为 8.9×10^9 Ω·m，击穿强度为 13.8 V/μm。另一方面，Gutsalenko 等还对比了电源模式对陶瓷膜绝缘性能的影响[11]，在 AFP 模式下形成的陶瓷层，其绝缘特性比在 GS 模式下的高 1.2~1.9 倍。聂海晨研究了微弧氧化陶瓷膜经硅烷偶联剂封孔处理后的绝缘性能[12]，结果表明陶瓷膜在封孔后击穿电压值均有所提升，击穿电压最大可增加 560 V。曲尧等研究了锆合金微弧氧化膜的介电性能随温度的变化规律[13]。在−100~250 ℃范围内，陶瓷膜的低频区介电常数、介电损耗、电导率均随着温度的增加而增加，温度对高频区的影响较小。Zhen Yan 等使用了机器学习方法建立了微弧氧化陶瓷膜击穿电压与关键工艺参数之间的预测模型[14]。

微弧氧化陶瓷膜具有微观结构呈现无序性；组成物质在膜层中非均匀分布的特点，也即微弧氧化陶瓷膜具有非均质结构。吴雄飞等分析了电解液配比对陶瓷膜非均质微观结构的影响[15]，氟化钾和硅酸钠在成膜反应中同时具有竞争与协同作用，当氟硅比为 0.5 时，协同作用良好，陶瓷膜表面微孔的尺寸和分布较为均匀，孔隙率约为 15%；但陶瓷膜中的元素分布存在较大差异，Mg、Al 和 O 元素在陶瓷膜中分布较均匀，陶瓷膜顶部 Si 元素的含量大于底部，而 F 元素主要集中在陶瓷膜内部。DudarevaL 等研究了铝合金中硅含量对微弧氧化膜层组织结构的影响[16]，膜层表面的硅颗粒分布不均匀，由于硅颗粒会阻碍膜层生长，因此火花放电集中在不含硅颗粒的局部区域，这些区域内的涂层厚度也较大。Taha Cagri Senocak 等研究了五硼酸钠添加剂对镁合金膜层结构的影响[17]。添加五硼酸钠可增加膜层生长过程中的放电能量，但会导致膜层表面形成相互连接的较大孔隙结构。XU Zheshang 等研究了脉冲频率对微弧氧化膜层结构的影响[18]，结果表明：随脉冲频率的增加，微弧氧化膜层表面孔径和孔隙率减小；并且膜层表面的熔融凝固物变得细小均匀，粗糙度降低。

可以看出，现有研究多集中于微弧氧化工艺参数对陶瓷膜绝缘性能和非均质结构的影响，对不同氧化时间下陶瓷膜工频击穿特性的变化规律尚不清

晰。鉴于此，针对微弧氧化非均质陶瓷膜生长过程中的工频击穿特性变化规律及其作用机理展开研究，研究获得了微弧氧化陶瓷膜生长过程中的工频击穿特性变化规律，明确了不同氧化时间下非均质陶瓷膜的形貌结构和物质组成，揭示了陶瓷膜的非均质特征对其工频击穿特性的内在作用，为微弧氧化陶瓷膜在电力设备中的应用提供数据和理论支撑。

1 实验设置

本文的样品材料为电工纯铝，样品规格为1.12 mm×11.8 mm×350 mm。在对导线样品进行微弧氧化处理前，先对试样进行超声清洗以去除表面油污，然后用去离子水冲洗试样并干燥，等待微弧氧化处理。

微弧氧化技术的装置结构如图 1 所示。微弧氧化装置由双极性脉冲电源、样品悬挂装置、不锈钢反应槽、冷却循环系统以及空气搅拌系统组成。双极性脉冲电源的两个输出端分别与悬挂样品的铜排和不锈钢反应槽相连；空气压缩机通过管道向电解液中输送空气从而达到搅拌功能；冷水机的冷却水从不锈钢桶外部的下端进入，上端流出，可对电解液进行充分的换热。

双极性脉冲电源设置为恒流模式，电流密度为14 A/dm^2，频率为 500 Hz，占空比为 50%。电解液由质量浓度为 5 g/L 的 Na_2SiO_3 与 4 g/L 的 KOH 组成。将氧化时间作为变量，15 组试样的氧化时间分别为 2、4、6、8、10、12、14、16、18、20、22、24、26、28、30 min。对样品进行微弧氧化处理后，用去离子水冲洗试样并干燥，等待进一步测试。每组样品中包含 3 个平行试样，以确保实验和测试的有效性。在样品制备过程中，电解液温度控制在 50 ℃以下。

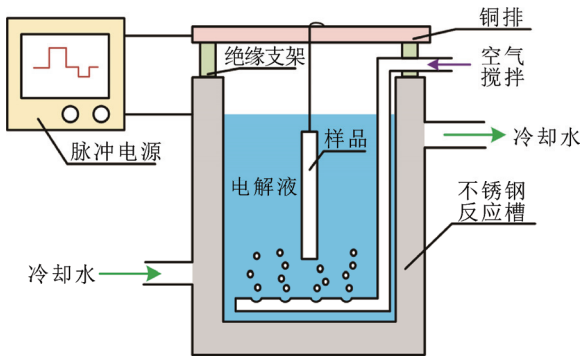


图 1 微弧氧化技术装置结构图

Fig.1 Structure of micro-arc oxidation technology device

利用 PHYNIX Surfix SX 型涡流测厚仪测量微弧氧化陶瓷膜的厚度，利用 Leeb432 型粗糙度仪测量陶瓷膜表面粗糙度，利用电子天平对反应前后的样品进行称重，利用 DDJ-10kV 型电压击穿测试仪测量微弧氧化陶瓷膜的击穿电压，利用 SU3500 型钨灯丝扫描电子显微镜及能谱仪观察微弧氧化陶瓷膜的形貌和元素分布，利用 D8 ADVANCEA25 型 X 射线衍射仪(CuKα，40 mA，40 kV，2θ 扫描范围为 20°~90°)分析微弧氧化陶瓷膜的物相组成。

2 实验结果

2.1 工频击穿特性

在室温环境下，依据 GB/T 4074.5—2008 测量不同氧化时间下微弧氧化陶瓷膜样品的工频击穿电压，在每个样品上取间距相等的 5 个点进行测量，并计算其单位微米厚度下的工频击穿场强。

由于击穿过程具有较大随机性，仅对击穿数值求平均值并不能真实表征膜层的工频击穿特性。Weibull 分布可以利用概率值推算出分布参数，广泛用于绝缘击穿分析中。采用双参数 Weibull 分布对击穿数据进行处理，可得到击穿概率为 63.2%时的工频击穿电压和工频击穿场强。双参数 Weibull 分布表达式为：

$$F(x)=1-\mathrm{e}^{-(x/x_0)^{\beta}} \tag{1}$$

式中：$F(x)$为击穿的概率；x 为击穿电压或击穿电场；x_0 为尺度参数，表示击穿概率为 63.2%时的工频击穿电压或击穿场强；β 为形状参数，可反映实验数据的分散性。

通过对式(1)作对数变换，可得到式(2)。

$$\ln(\ln(1-F(x)))=\beta\ln x-\beta\ln x_0 \tag{2}$$

令

$$\begin{cases}X=\ln x\\ Y=\ln(\ln(1-F(x)))\end{cases} \tag{3}$$

可得：

$$Y=\beta X-\beta\ln x_0 \tag{4}$$

则 Y 与 X 存在线性关系[19]。

将测量得到的工频击穿电压、工频击穿场强分别从小到大进行排序，计算每个数据的中位秩，并将数据点绘制在威布尔概率图上。工频击穿电压、工频击穿场强的威布尔分布概率图见图 2。不同氧化时间下的膜层击穿数据点分布近似为一条直线，因此可认为微弧氧化陶瓷膜的击穿数据服从双参数威布尔分布。

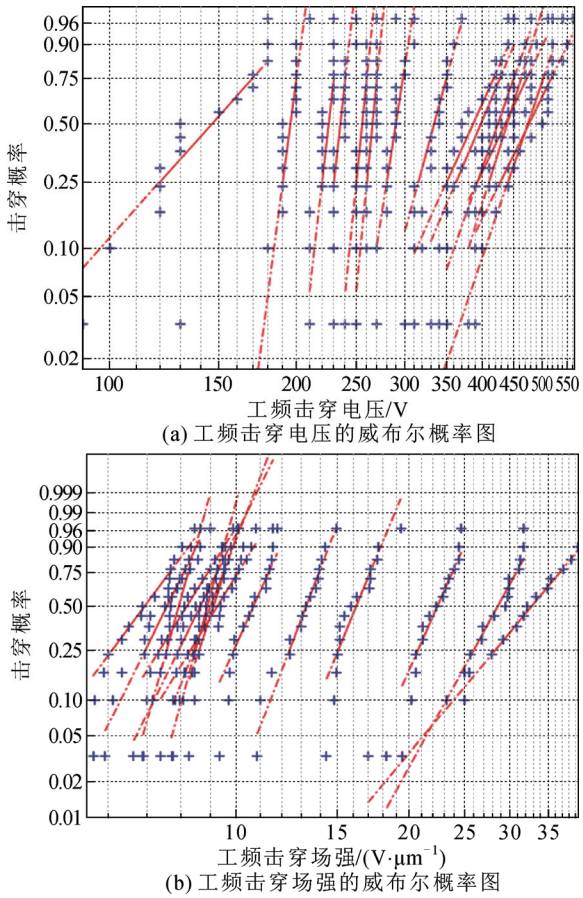


图 2　微弧氧化陶瓷膜工频击穿特性的威布尔概率图

Fig.2　Weibull probability plot of power frequency insulation characteristics of micro-arc oxidation ceramic film

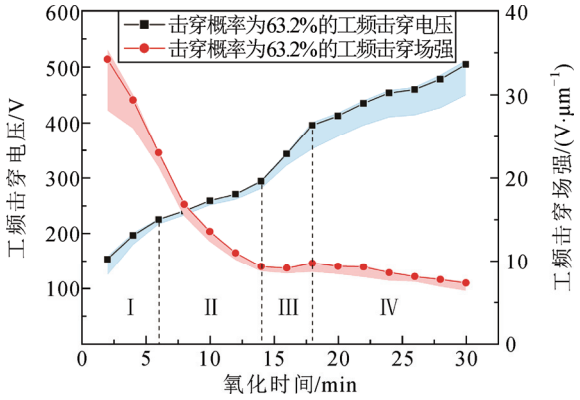


图 3　氧化时间对微弧氧化陶瓷膜工频击穿特性的影响

Fig.3　Effect of oxidation time on the power frequency breakdown characteristics of micro-arc oxidation ceramic film

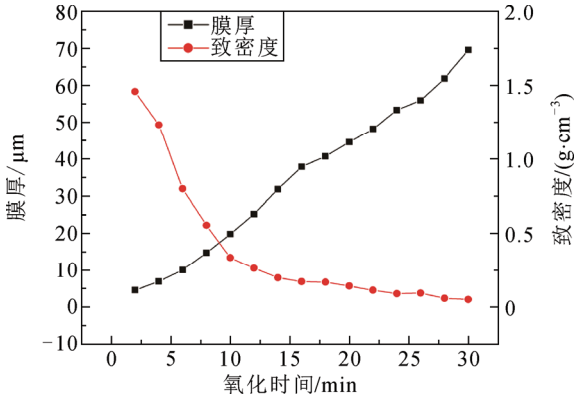


图 4　不同氧化时间下微弧氧化陶瓷膜的厚度和致密度

Fig.4　Thickness and density of micro-arc oxidation ceramic film under different oxidation time

采用极大似然估计计算双参数威布尔分布的尺度参数 x_0，即击穿概率为 63.2%时的工频击穿电压或工频击穿场强；并绘制置信度为 95%的置信区间表示数据的误差范围，得到的微弧氧化陶瓷膜工频击穿特性结果如图 3 所示。

从微弧氧化陶瓷膜的工频击穿特性可以看出，随着氧化时间的增加，工频击穿电压从 153.85 V 非线性增加至 504.80 V。根据工频击穿电压上升速率大小，可将工频击穿电压与氧化时间的关系分为 4 个变化区间，分别是 2~6、6~14、14~18 和 18~30 min，4 个区间的上升速率分别为 17.91、8.43、25.38 和 8.60 V/min。随着氧化时间的增加，工频击穿场强整体呈现负指数形式下降，从 34.25 V/μm 减小至 7.33 V/μm，下降幅度逐渐减小。

2.2　膜厚与致密度

不同氧化时间条件下的微弧氧化陶瓷膜厚度和致密度如图 4 所示。

随着微弧氧化处理时间的增长，膜厚近似呈线性增加趋势，致密度近似按负指数形式递减。当氧化时间为从 2 min 增加至 30 min 时，膜厚从 4.53 μm 增厚至 69.56 μm，增厚速率约为 2.32 μm/min；致密度从 1.46 g/cm^3 降低至 0.05 g/cm^3。微弧氧化陶瓷膜的增厚过程是“成膜→击穿→熔融→冷却烧结→再成膜”的循环过程[20]，氧化时间的增加会引起成膜过程次数的增加从而造成膜层增厚。膜层厚度的增加可有效增加膜层的绝缘电阻，提高膜层的绝缘性能。另一方面由于处理过程中电压的增加，导致放电火花的尺寸增加，进一步促进电化学反应的发生，从而产生较多反应气体，当反应气体未及时排出时，就会留在膜层中成为孔隙。因此氧化时间越久，反应气体越多，膜层中的孔隙越多，孔隙层的厚度越大。由于孔隙层的致密度较低，因此随着氧化时间的增加，膜层的致密度下降。

2.3　膜层形貌及表面元素分布

2.3.1　表面形貌及元素分布

微弧氧化陶瓷膜的表面形貌如图 5 所示。

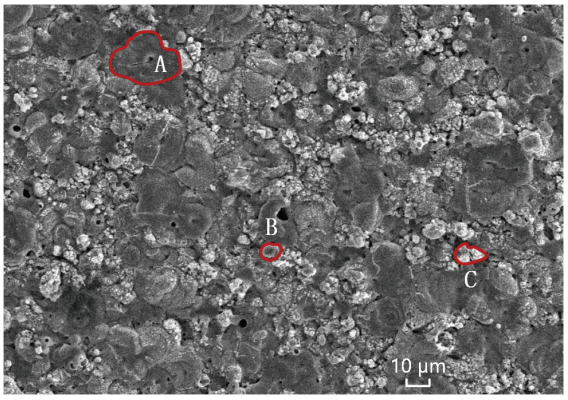


图 5 微弧氧化陶瓷膜的表面形貌

Fig.5 Surface morphology of micro-arc oxidation ceramic film

微弧氧化陶瓷膜的表面较为粗糙，由“饼状”凸起、烧结熔融形成的颗粒物、孔隙和裂纹组成。对膜层表面的“饼状”凸起区域 A、烧结熔融形成的颗粒物区域C和介于两者形态之间的区域B进行元素分析，各区域元素的原子百分比如表 1 所示。

膜层的元素主要有 Al、O、Si、Na 和 K，Na 和 K 元素在膜层中含量较小，可忽略不计。“饼状”凸起区域 A 和区域 B 中 Al、O 元素含量较高，说明此区域主要由铝的氧化物组成，由于 Al 元素来自基体，因此主要是由膜层与基体的交界处产生的放电而生成的成膜物质。颗粒物区域 C 的 Si、O 元素含量较高，说明此区域主要由硅的氧化物组成，Si 元素只能来源于电解液，因此此区域主要是由膜层表面的放电而生成的成膜物质。膜层表面不同区域原子百分比的变化表明了微弧氧化陶瓷膜表面物质分布的非均质性。

2.3.2 截面形貌与元素分布

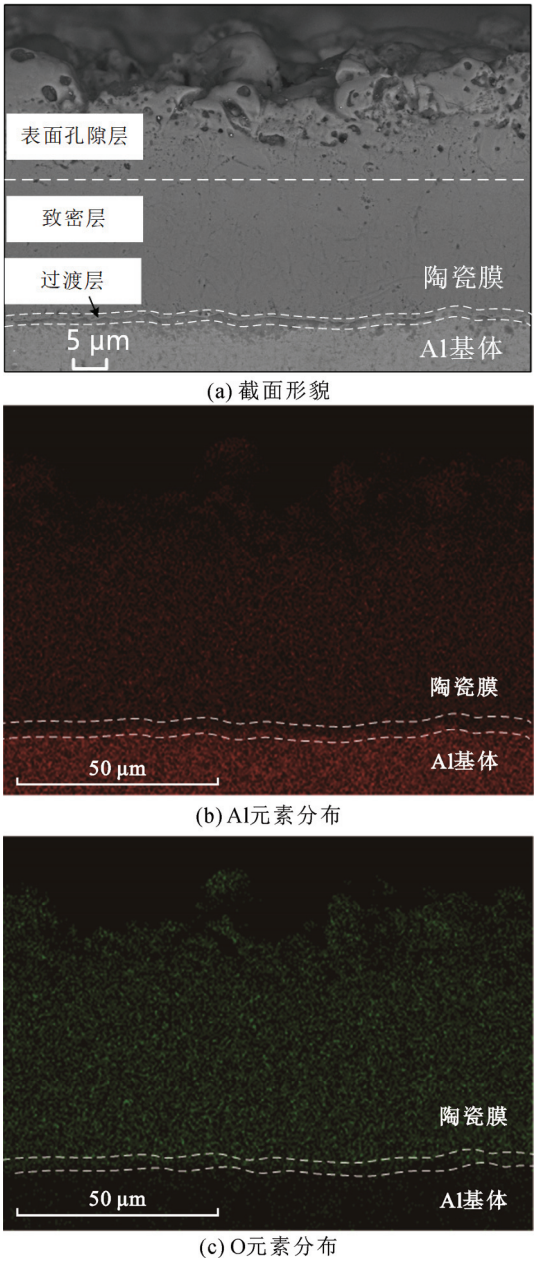
微弧氧化陶瓷膜的截面形貌如图 6(a)所示，并对膜层截面进行元素种类及分布测试，结果如图 6(b)、图 6(c)所示。

通过图 6(a)可看出陶瓷膜层顶部存在较多孔隙，结构较为疏松；陶瓷膜层的其他部分孔隙较少，结构较为致密。如图 6(b)、6(c)的元素分布图所示，根据 Al、O 元素分布的密集程度不同，可以分为上、下两部分。元素分布图中的点越密集表明该区域元素含量越多，其中 Al 在下部分的含量较多，O 在上部分的含量较多。因为基体的主要成分为 Al，膜层的主要成分为氧化铝，所以上、下两部分分别为陶瓷膜层与 Al 基体。陶瓷膜与基体的交界处主要由非晶氧化铝组成[21]，其他部分主要由晶体氧化铝组成。因此陶瓷膜层可分为 3 层，与基体冶金结合的过渡层、结构紧密的致密层和结构疏松的表面孔隙层。三者的微观结构和承载功能均不同，其中主要

表 1 膜层表面元素的原子百分比

Table 1 Atomic percentage of elements of the film

区域	原子百分比/%				
	Al	O	Si	Na	K
A	47.35	46.60	6.05	0.00	0.00
B	38.81	55.69	5.51	0.00	0.00
C	4.48	65.79	27.17	0.54	2.01



(a) 截面形貌

(b) Al元素分布

(c) O元素分布

图 6 微弧氧化陶瓷膜的截面形貌

Fig.6 Cross-sectional morphology of micro-arc oxidation ceramic film

承担绝缘作用的是致密层[5]。

与此同时，膜层内部存在反应过程留下的放电反应通道及孔洞。膜层的边界轮廓成波浪状分布，上边界轮廓的轮廓偏距绝对值的算术平均值为粗糙度，粗糙度的变化表明了微弧氧化陶瓷膜表面结构的非均质性。结果如图 7 所示。

随着氧化时间的增加，粗糙度近似呈线性增加趋势，增加速率为 0.15 μm/min。微弧氧化陶瓷膜的粗糙度均处于微米级别，当氧化时间从 2 min 增加至 30 min 时，粗糙度从 0.45 μm 增加至 4.40 μm。氧化时间的增加导致膜厚增加，成膜过程中的击穿电压随之增加，从而击穿放电过程变得越来越剧烈，最终导致膜层的粗糙度增加。在电场作用下，膜层表面凸起和凹陷处的电场强度较大，容易诱发击穿，产生击穿通道。因此粗糙度越大，越容易诱发击穿。

2.4　物相分析

通过不同氧化时间下在铝基体表面制备的微弧氧化陶瓷膜 X 射线衍射图谱如图 8 所示。

从 X 射线衍射图 8 中可以看出，微弧氧化陶瓷膜主要由 α-Al_2O_3 和 γ-Al_2O_3 组成，γ-Al_2O_3 始终存在于膜层中，当氧化时间至 16 min，膜层内出现微弱的 α-Al_2O_3 物相。α-Al_2O_3 和 γ-Al_2O_3 是氧化铝的不同晶相，α-Al_2O_3 属于三方晶系，γ-Al_2O_3 属于立方晶系。α-Al_2O_3 是氧化铝中最稳定的晶相，具有硬度大、致密度高和化学性能稳定等优点。γ-Al_2O_3 可在高温条件下不可逆地转变成 α-Al_2O_3，温度大约在 1300 ℃左右[22]。α-Al_2O_3 晶体的绝缘性能要高于 γ-Al_2O_3 晶体，在室温下，α-Al_2O_3 晶体的体积电阻率可以达到 10^{15} Ω·cm，γ-Al_2O_3 晶体的体积电阻率约为 10^{10}~10^{12} Ω·cm[8]。因为不同氧化铝晶相的绝缘性能存在一定差别，进而会影响膜层的耐压性能，所以针对本文中存在两种氧化铝晶相的混合物质膜层，有必要对膜层中绝缘性能较强的 α-Al_2O_3 晶体进行含量分析，并研究 α-Al_2O_3 含量对膜层绝缘性能的影响。

绝热法是一种通过样品中物相的衍射峰数据计算某一物相含量的方法。若样品中含有 N 个相，以 j 相为参考相，则 i 相的质量分数 W_i[23]为：

$$W_i = \frac{I_i}{K_j^i \sum_{i=1}^{N} \frac{I_i}{K_j^i}} \tag{5}$$

式中：I_i 为 i 相最强峰的积分强度；K^i_j 为参比强度；表示 i 相与参考相 j 相的强度比。

微弧氧化陶瓷膜中 α-Al_2O_3、γ-Al_2O_3 最强峰的积分强度与 α-Al_2O_3 的质量分数如图 9 所示。

从图 9 中可以看出，氧化时间小于 16 min 时，陶瓷膜中不含有 α-Al_2O_3；当氧化时间为 16 min 时，陶瓷膜中出现 α-Al_2O_3，并且含量逐渐增多。氧化时

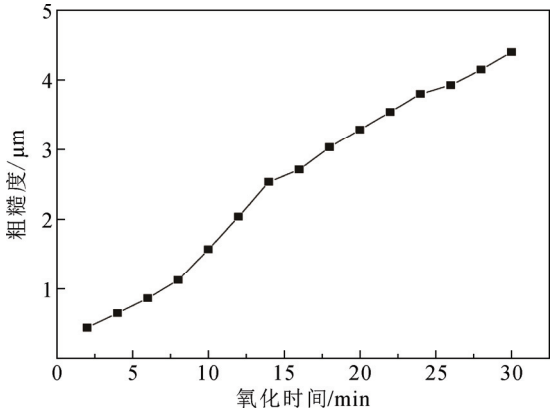


图 7　微弧氧化陶瓷膜的粗糙度

Fig.7　Roughness of micro-arc oxidation ceramic film

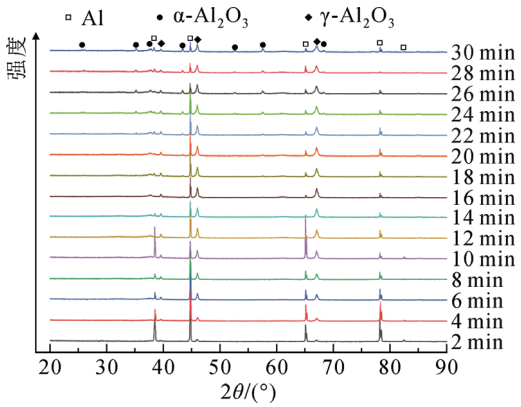


图 8　微弧氧化陶瓷膜的物相组成

Fig.8　Phase composition of micro-arc oxidation ceramic film

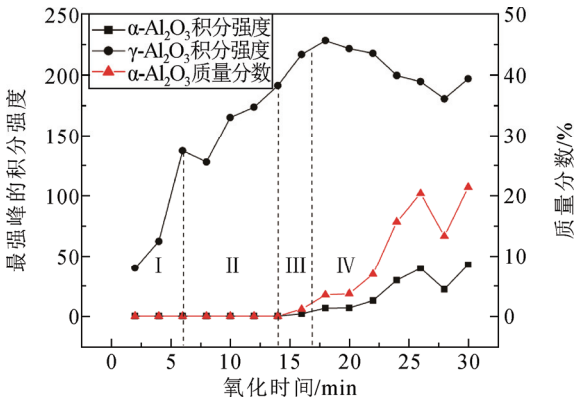


图 9　微弧氧化陶瓷膜中氧化铝的质量分数

Fig.9　Mass fraction of alumina in micro-arc oxidation ceramic film

间为 30 min 时，α-Al_2O_3 的质量分数为 21.37%。随着氧化时间的增加，γ-Al_2O_3 的积分强度减小，α-Al_2O_3 的积分强度逐渐增加；并且 α-Al_2O_3 积分强度增加区域与 γ-Al_2O_3 积分强度减小区域一致，进一步表明 γ-Al_2O_3 随着氧化时间的延长在反应过程中逐渐转化为 α-Al_2O_3。在微弧氧化初期阶段，生成的膜层与电解液接触较为充分，在电解液的冷却作用下形成 γ-Al_2O_3；随着膜层的不断增厚，反应初期形成的致密层阻挡微弧氧化产物与电解液的接触，致使其冷却速率变慢，于是膜层内部的 γ-Al_2O_3 在等离子体放电的热作用下逐渐转化为 α-Al_2O_3。

3 讨论

3.1 微弧氧化非均质陶瓷膜生长过程

微弧氧化陶瓷膜的非均质性包括其微观结构和物质组成，具体表现在陶瓷膜的表面形貌、表面物质分布、截面形貌、粗糙度和物相组成等。通过前面的实验结果可以发现随着氧化时间的增加，膜层厚度近似呈线性增加，但是膜层的工频击穿电压呈现非线性上升趋势，工频击穿场强呈现下降趋势。成膜过程的选择性致使微弧氧化陶瓷膜表现出结构及物质上的非均质性，由于陶瓷膜的非均质性导致其绝缘性能与膜厚随氧化时间的变化情况不一致。

微弧氧化陶瓷膜的单次微弧放电成膜过程如图 10 所示。由图 10 可知，微弧氧化陶瓷膜的单次微弧放电成膜过程分为 4 个阶段。首先，膜层在电压作用下出现放电通道；其次，Al 基体被氧化成 Al^{3+} 并进入放电通道，硅酸根离子和氢氧根离子在电场作用下传输至放电通道；然后，铝离子与硅酸根离子、氢氧根离子进行反应生成二氧化硅和非晶氧化铝。最终，反应产物一部分从放电通道喷出沉积在膜层上，一部分沉积在放电通道壁上[21,24]，反应生成的非晶氧化铝在放电通道的高温条件下转化为 γ-Al_2O_3，γ-Al_2O_3 进一步转化为 α-Al_2O_3。阶段 1 中的放电过程优先发生在膜层绝缘强度较低区域[25]，因此放电位置具有一定的选择性，同一时刻样品表面仅有部分区域发生放电；单次放电完成后放电反应产物随机沉积在膜层表面，当达到相变发生条件时，反应产物发生相变。放电位置和沉积相变过程的选择性导致了膜层结构和物质分布表现出非均质性。

3.2 陶瓷膜非均质结构对其工频击穿特性的影响

微弧氧化陶瓷膜的非均质结构会影响其击穿通道的形成及其发展过程，微弧氧化陶瓷膜中绝缘强度大小关系为：晶粒>晶界>孔隙。其击穿过程可分为 3 个阶段，第 1 个阶段对应于陶瓷膜中的孔隙击穿和击穿通道初步形成；第 2 阶段对应于晶界击穿；第 3 个阶段是导电通道的完全形成[26]。

如图 3 所示，工频击穿电压与氧化时间之间呈现非线性增长趋势，根据上升速率可分为 4 个区间。第 1 个区间氧化时间从 2 min 到 6 min，工频击穿电压从 153.85 V 增加至 225.50 V，上升速率为 17.91 V/min。在此阶段微弧氧化陶瓷膜初步形成并增厚，工频击穿电压升高。第 2 个区间氧化时间从 6 min 到 14 min，工频击穿电压从 225.50 V 增加至 294.57 V，上升速率为 8.43 V/min。随着膜厚增加，击穿电压有一定的增加；但由于 γ-Al_2O_3 晶相的绝缘性能限制，工频击穿电压具有一定的饱和特性，增加幅度逐渐减小。第 3 个区间氧化时间从 14 min 到 18 min，工频击穿电压从 294.57 V 增加至 396.07 V，上升速率为 25.38 V/min。此阶段膜层中的 γ-Al_2O_3 逐渐转化为 α-Al_2O_3，而 α-Al_2O_3 晶体的体积电阻率大于 γ-Al_2O_3 晶体 3~5 个量级，因此陶瓷膜的绝缘性能大幅提升，工频击穿电压升高速率增加。第 4 个区间氧化时间从 18 min 到 30 min，工频击穿电压从 396.07 V 增加至 504.80 V，上升速率为 8.60 V/min。随着膜厚及 α-Al_2O_3 晶相含量的增加，工频击穿电压有一定的增加；但由于 α-Al_2O_3 晶相的绝缘性能限制，工频击穿电压也呈现一定的饱和特性，增加幅度逐渐

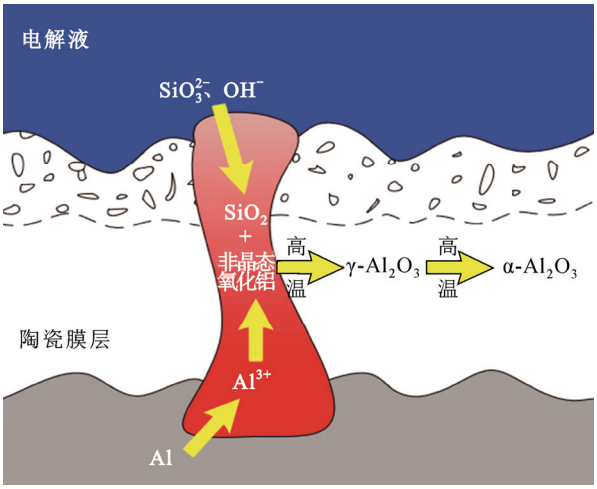


图 10 微弧氧化陶瓷膜的单次微弧放电成膜过程

Fig.10 Single microarc discharge film formation process of micro-arc oxidation ceramic film

减小。第 4 个区间与第 2 个区间类似，但 α-Al_2O_3 绝缘性能强于 γ-Al_2O_3，因此第 4 个区间工频击穿电压的上升速率略大于第 2 阶段。

随着氧化时间的增加，工频击穿场强整体呈现负指数形式的下降趋势。一方面由于工频击穿场强为平均数值，其数值等于工频击穿电压除以膜层厚度。随着氧化时间的增加，膜层厚度近似线性增大，工频击穿电压由于膜层的非均质性呈现非线性变化趋势，工频击穿电压的增长幅度与膜厚的增长幅度相比较缓慢，因此工频击穿场强数值逐渐减小。另一方面，工频击穿场强反映了陶瓷膜层的平均耐压强度。氧化时间的增加会减小膜层致密度，增加陶瓷层中孔隙所占体积，增大了膜层的非均质性；表明氧化后期生长的膜层致密度较低，无法有效提升陶瓷膜的工频击穿电压。工频击穿场强受到膜层非均质结构的影响，工频击穿场强与致密度的变化趋势一致，陶瓷膜致密度越小，其击穿场强越低。因此工频击穿场强呈现负指数形式的下降趋势，但下降速率逐渐减小，最终趋于稳定。

通过上述分析可以看出，提升微弧氧化陶瓷膜工频击穿特性的关键为控制微弧放电强度和电化学反应过程，促进反应产物向 γ-Al_2O_3 和 α-Al_2O_3 转变；与此同时需合理减小单脉冲能量，调控氧化反应速率和传质过程，控制氢气的析出量，减少陶瓷膜中的孔隙，提高致密度；进一步也可以选用不同的电解液体系以减少陶瓷膜中孔隙层的厚度，以及在电解液中添加微纳米粒子和采用后处理技术进行封孔处理。

4　结论

1）陶瓷膜工频击穿电压随着氧化时间的增加呈现非线性上升趋势，根据上升速率可分为 4 个区间，分别是 2~6 min、6~14 min、14~18 min 和 18~30 min，上升速率分别为 17.91 V/min、8.43 V/min、25.38 V/min 和 8.60 V/min。工频击穿电压的最小值和最大值分别为 153.85 V 和 504.80 V。

2）陶瓷膜增厚和 Al_2O_3 物相转化是使微弧氧化陶瓷膜工频击穿电压增加的关键因素。随着氧化时间的增长，膜厚呈线性增加趋势，增厚速率为 2.32 μm/min，膜厚最大为 69.56 μm。在微弧氧化初期，陶瓷膜组成以 γ-Al_2O_3 为主，当氧化时间达到 16 min 时，陶瓷膜中出现 α-Al_2O_3 物相，促进工频击穿电压快速升高。随着氧化时间的增加，γ-Al_2O_3 逐渐转化为 α-Al_2O_3，α-Al_2O_3 在膜层中的含量增多。氧化时间为 30 min 时，α-Al_2O_3 的质量分数为 21.37%。

3）随着氧化时间的增长，工频击穿电压的增长速率小于膜厚的增长速率；陶瓷膜的致密度呈负指数形式下降，从 1.46 g/cm^3 降低至 0.05 g/cm^3。因为工频击穿场强为平均数值并反映陶瓷膜的平均耐压强度，所以工频击穿场强在生长过程中整体呈现负指数形式下降，从 34.25 V/μm 减小至 7.33 V/μm。

参考文献　References

[1] 马林泉，王先锋，祝晚华. 变压器用关键绝缘材料的现状和发展趋势[J]. 电器工业，2011(11)：58-64.
MA Linquan, WANG Xianfeng, ZHU Wanhua. Current situation and development trend of key insulating materials for transformers[J]. China Electrical Equipment Industry, 2011(11): 58-64.

[2] 张晓星，胡国雄，伍云健，等. 氮化硼纳米片改性环氧树脂导热与介电性能的研究[J]. 高电压技术，2021，47(2)：645-651.
ZHANG Xiaoxing, HU Guoxiong, WU Yunjian, et al. Study on the thermal and dielectric properties of epoxy resin modified by boron Nitride nanosheets[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(2): 645-651.

[3] 高　波，吴广宁，曹开江，等. 聚酰亚胺纳米复合薄膜的耐电晕机理[J]. 高电压技术，2013，39(12)：2882-2888.
GAO Bo, WU Guangning, CAO Kaijiang, et al. Corona-resistant mechanism of polyimide nano-composite film[J]. High Voltage Engineering, 2013, 39(12): 2882-2888.

[4] 高阳顺，曾　科. 环氧树脂生产废水处理过程中絮凝剂的复配及应用[J]. 工程技术研究，2021，6(13)：106-108.
GAO Yangshun, ZENG Ke. Compounding and application of flocculant in wastewater treatment of epoxy resin production[J]. Engineering and Technological Research, 2021, 6(13): 106-108.

[5] 宋仁国. 微弧氧化技术的发展及其应用[J]. 材料工程，2019，47(3)：50-62.
SONG Renguo. Development and applications of micro-arc oxidation technology[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(3): 50-62.

[6] 张国元. 铝基板表面氧化膜的制备及其绝缘导热性能研究[D]. 西安：西安理工大学，2019.
ZHANG Guoyuan. Studies on preparation of oxidation surfaces on aluminum substrate and the insulation and thermal conductivity of the surfaces[D]. Xi'an, China: Xi'an University of Technology, 2019.

[7] ABYZOV A M. Aluminum oxide and alumina ceramics (review). part 1: properties of Al_2O_3 and commercial production of dispersed Al_2O_3[J]. Refractories and Industrial Ceramics, 2019, 60(1): 24-32.

[8] 石绪忠，陈派明，王　岳，等. 5A06 铝合金阳极氧化和微弧氧化膜绝缘性能研究[J]. 材料开发与应用，2012，27(1)：51-55.
SHI Xuzhong, CHEN Paiming, WANG Yue, et al. The insulation properties of anodic oxidation and microarc oxidation films on 5A06 aluminum alloy[J]. Development and Application of Materials, 2012, 27(1): 51-55.

[9] 何　翔，熊梦颖. 铝合金表面陶瓷化及绝缘性能研究[J]. 兵器材料科学与工程，2013，36(1)：39-42.
HE Xiang, XIONG Mengying. Preparation and insulating property of ceramic coating on aluminum alloy surface[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2013, 36(1): 39-42.

[10] GUTSALENKO Y G, SEVIDOVA E K, STEPANOVA I I. Evaluation of technological capability to from dielectric coatings on AK6 alloy,

using a method of microarc oxidation[J]. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2019, 55(5): 602-606.

[11] GUTSALENKO Y G, SEVIDOVA E K, STEPANOVA I I. Influence of the modes of plasma-electrolytic oxidation on the dielectric properties of coatings on D16T alloy[J]. Materials Science, 2019, 55(1): 69-74.

[12] 聂海晨. 溶液组分及封闭工艺对铝合金微孤氧化膜层绝缘性能的影响研究[D]. 西安：西安理工大学，2017.
NIE Haichen. Study on influence of the insulation propertie of micro-arc oxidation ceramic laye on aluminum alloy by solution components and sealing technique[D]. Xi'an, China: Xi'an University of Technology, 2017.

[13] 曲　尧，关浩浩，王兴平，等. Zr-0.39Sn-0.32Nb 合金微弧氧化膜变温介电性能研究[J]. 表面技术，2021，50(11)：121-128.
QU Yao, GUAN Haohao, WANG Xingping, et al. Temperature dependence of dielectric properties of microarc oxidation coatings on Zr-0.39Sn-0.32Nb alloy[J]. Surface Technology, 2021, 50(11): 121-128.

[14] 吴雄飞，马　颖，孙　乐，等. 氟硅比对 AM60B 镁合金微弧氧化膜微观结构及耐蚀性的影响[J]. 稀有金属材料与工程，2021，50(5)：1713-1719.
WU Xiongfei, MA Ying, SUN Le, et al. Effect of fluoride-silicate ratio on microstructures and corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on AM60B magnesium alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(5): 1713-1719.

[15] YAN Z, LI H M, ZHANG M, et al. Optimization of power frequency withstand voltage characteristics of thermal electrochemical oxide ceramic film based on machine learning[C] // Proceedings of 2021 International Conference on Electrical Materials and Power Equipment. Chongqing, China: IEEE, 2021: 1-4.

[16] DUDAREVA N. GALLYAMOVA R. The cnfluence of chemical composition of aluminum alloys on the quality of oxide layers formed by microarc oxidation[J]. Materials Today: Proceedings, 2019, 11: 89-94.

[17] SENOCAK T C, YILMAZ T A, BUDAK H F, et al. Influence of sodium pentaborate ($B_5H_{10}NaO_{13}$) additive in plasma electrolytic oxidation process on WE43 magnesium alloys[J]. Materials Today Communications, 2022, 30: 103157.

[18] 徐祇尚，周　强，朱宗涛，等. 脉冲频率对 A7N01P-T4 铝合金微弧氧化膜微观结构和耐蚀性的影响[J]. 热加工工艺，2019，48(14)：112-115.
XU Zhishang, ZHOU Qiang, ZHU Zongtao, et a1. Effects of pulse frequency on microstructure and corrosion resistance of Micro-arc oxidation coating on A7N01P-T4 aluminum alloy[J]. Hot Working Technology, 2019, 48(14): 112-115.

[19] 王威望，李盛涛. 工程固体电介质绝缘击穿研究现状及发展趋势[J]. 科学通报，2020，65(31)：3461-3474.
WANG Weiwang, LI Shengtao. Research status and development of insulation breakdown in engineering solid dielectrics[J]. Chinese Science Bulletin, 2020, 65(31): 3461-3474.

[20] HUSSEIN R O, NIE X, NORTHWOOD D O. An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing[J]. Electrochimica Acta, 2013, 112: 111-119.

[21] ZHU L J, GUO Z X, ZHANG Y F, et al. A mechanism for the growth of a plasma electrolytic oxide coating on Al[J]. Electrochimica Acta, 2016, 208: 296-303.

[22] 吴宇峰，张铁军，张家萌，等. α-Al_2O_3 相变机理及制备工艺研究进展[J]. 人工晶体学报，2021，50(1)：199-208.
WU Yufeng, ZHANG Tiejun, ZHANG Jiameng, et al. Research progress on phase transition mechanism and preparation technology of α-Al_2O_3[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2021, 50(1): 199-208.

[23] 黄继武，李周. 多晶材料 X 射线衍射——实验原理、方法与应用[M]. 北京：冶金工业出版社，2012：96-98.
HUANG Jiwu, LI Zhou. X-ray diffraction of polycrystalline materials-experimental principles, methods and applications[M]. Beijing, China: Metallurgical Industry Press, 2012: 96-98.

[24] ZHU L J, GUO Z X, ZHANG Y F, et al. A mechanism for the growth of a plasma electrolytic oxide coating on Al[J]. Electrochimica Acta, 2016, 208: 296-303.

[25] HUSSEIN R O, NIE X, NORTHWOOD D O, et al. Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010, 43(10): 105203.

[26] 王树棋，王亚明，邹永纯，等. 微弧氧化涂层微纳米孔调控及功能化应用研究进展[J]. 表面技术，2021，50(6)：1-22.
WANG Shuqi, WANG Yaming, ZOU Yongchun, et al. Generation, tailoring and functional applications of micro-nano pores in microarc oxidation coating: a critical review[J]. Surface Technology, 2021, 50(6): 1-22.

[27] FUERTES V, CABRERA M J, SEORES J, et al. Microstructural study of dielectric breakdown in glass-ceramics insulators[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(2/3): 376-383.



张　萌
1999—，女，博士生
主要从事微弧氧化与材料表面改性技术、新型耐高温陶瓷绝缘电磁线及其应用等方面的研究
E-mail: mengzhang_@stu.xjtu.edu.cn

ZHANG Meng
Ph.D. candidate



李昊旻(通信作者)
1988—，男，博士，副教授
主要从事等离子体电解氧化与材料表面改性技术、新型耐高温陶瓷绝缘电磁线及其应用、输电等级真空开关与特种变压器等领域的研究
E-mail: lihaomin@xjtu.edu.cn

LI Haomin
Ph.D.
Associate professor
Corresponding author

收稿日期　2023-08-28　修回日期　2024-02-18　　编辑　曹昭君