

表面功能化

# Zr-0.39Sn-0.32Nb 合金微弧氧化膜 变温介电性能研究

曲尧<sup>1,2,3</sup>, 关浩浩<sup>1,2,3</sup>, 王兴平<sup>1,2,3</sup>, 徐驰<sup>1,2,3</sup>,  
金小越<sup>2</sup>, 杜建成<sup>1,2,3</sup>, 薛文斌<sup>1,2,3</sup>

(1.北京师范大学, 北京 100875; 2.北京市辐射中心, 北京 100875;  
3.国防科技工业核材料创新中心, 北京 102413)

**摘要:** **目的** 研究锆合金微弧氧化膜的介电性能随温度的变化规律, 了解-100~250 °C 范围内它们的介电频谱特性。**方法** 采用恒压模式的双极性微弧氧化脉冲电源, 在硅酸盐电解液中对 Zr-0.39Sn-0.32Nb 合金进行微弧氧化处理, 用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 及激光拉曼光谱仪 (Raman), 分析微弧氧化陶瓷膜的形貌和相组成。采用变温介电谱仪测量-100~250 °C 范围内不同厚度微弧氧化膜的介电常数、介电损耗以及电导率随环境温度变化的频谱图 (0.01 Hz~1 MHz)。**结果** Zr-0.39Sn-0.32Nb 合金表面制备出 20~45 μm 厚的微弧氧化陶瓷膜, 它们都由 m-ZrO<sub>2</sub> 单斜相和少量 t-ZrO<sub>2</sub> 四方相组成。微弧氧化膜的致密内层对其介电特性影响较大, 多孔外层降低其绝缘性能。在-100~250 °C 范围内, 微弧氧化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快速增加, 而温度对它们在高温区的影响较小。同时, 在 0~100 °C 范围内, 锆合金微弧氧化膜介电性能稳定。在 50 Hz 工频和 20 °C 环境中, 微弧氧化膜的导电率约为 10<sup>-12</sup> S/m。**结论** 环境温度对锆合金微弧氧化陶瓷膜介电特性有较大影响, 特别在低频区变化显著。

**关键词:** 锆合金; 微弧氧化; 绝缘特性; 介电常数; 电导率

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)11-0121-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.11.010

## Temperature Dependence of Dielectric Properties of Microarc Oxidation Coatings on Zr-0.39Sn-0.32Nb Alloy

QU Yao<sup>1,2,3</sup>, GUAN Hao-hao<sup>1,2,3</sup>, WANG Xing-ping<sup>1,2,3</sup>, XU Chi<sup>1,2,3</sup>,  
JIN Xiao-yue<sup>2</sup>, DU Jian-cheng<sup>1,2,3</sup>, XUE Wen-bin<sup>1,2,3</sup>

收稿日期: 2020-12-29; 修订日期: 2021-04-23

Received: 2020-12-29; Revised: 2021-04-23

基金项目: 国家自然科学基金 (51671032); 北京市自然科学基金 (2172029); 国防科技工业核材料创新中心 (ICNM-2020-YZ-04); 北京科学技术研究院改革与发展项目 (PY2020GJ26)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51671032), Beijing Municipal Natural Science Foundation (2172029), Innovation Center of Nuclear Materials for National Defense Industry (ICNM-2020-YZ-04) and BJAIST-RD (PY2020GJ26)

作者简介: 曲尧 (1989—), 男, 博士生, 主要研究方向为锆合金微弧氧化。

Biography: QU Yao (1989—), Male, Doctoral student, Research focus: microarc oxidation coatings on Zr alloy.

通讯作者: 薛文斌 (1968—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为微弧氧化。

Corresponding author: XUE Wen-bin (1968—), Male, Doctor, Professor, Research focus: microarc oxidation.

引文格式: 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 Hao-hao, WANG Xing-ping, 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.

(1.Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2.Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China;  
3.Innovation Center of Nuclear Materials for National Defense Industry, Beijing 102413, China)

**ABSTRACT:** Change rule of dielectric properties on environment temperature for microarc oxidation (MAO) coatings on Zr alloy was investigated, and their dielectric frequency spectra in range of  $-100\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$  were understood. A bipolar MAO pulse power supply in constant voltage mode is used to conduct MAO treatment on Zr-0.39Sn-0.32Nb alloy in silicate electrolyte. The morphologies and phase compositions of MAO ceramic coatings were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and laser Raman spectrum. A variable-temperature dielectric spectrometer was used to measure the dielectric constant, dielectric loss, and the frequency spectrum (0.01 Hz~1 MHz) of the micro-arc oxide coatings with different thicknesses in the range of  $-100\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The  $20\sim 45\text{ }\mu\text{m}$  thickness micro-arc oxidation ceramic coatings prepared on the surface of Zr-0.39Sn-0.32Nb alloy consisted of monoclinic zirconia (m-ZrO<sub>2</sub>) and a little tetragonal zirconia (t-ZrO<sub>2</sub>). The compact inner layer of MAO coatings played a key role on their dielectric property, and the porous outer layer reduced their insulating property. In the temperature range of  $-100\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , the dielectric constant, dielectric loss and conductivity of MAO coatings increased rapidly with the increase of temperature in low frequency zone, but the temperature hardly affected their dielectric property in high frequency zone. Meanwhile, the dielectric property of MAO coatings of Zr alloy at  $0\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  kept stable. Their conductivity was about  $10^{-12}\text{ S/m}$  at 50 Hz and  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Hence, the environment temperature had a great influence on dielectric property of MAO ceramic coatings on Zr alloys, especially in low frequency zone.

**KEY WORDS:** zirconium alloy; microarc oxidation; insulation property; dielectric constant; conductivity

环境温度对氧化锆陶瓷的导电特性有较大影响, 常温时它为绝缘体, 但高温下具有一定的导电性,  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  时电导率可以达到  $2.4\sim 25\text{ S/m}$ <sup>[1]</sup>。在  $353\sim 473\text{ K}$  范围内, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稳定 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷的交流电导率和直流电导率均随着温度的升高而增大<sup>[2]</sup>。当温度大于  $1073\text{ K}$  时, ZrO<sub>2</sub> 的电导率随温度的增加而增加, 且在  $1470\text{ K}$  以后上升的速率加大<sup>[3]</sup>。ZrO<sub>2</sub> 结构陶瓷及陶瓷涂层在各种温度环境中都有较广泛的应用, 但是目前针对 ZrO<sub>2</sub> 涂层绝缘性能的研究还需进一步深入探索。

微弧氧化 (Microarc Oxidation, MAO) 是在阀金属及其合金表面原位生长陶瓷氧化膜的技术<sup>[4-8]</sup>。微弧氧化后的膜层具有较好的耐磨、耐蚀和绝缘性能<sup>[9-10]</sup>, 因此该技术广泛应用于铝、镁、钛、锆合金的表面处理<sup>[11-14]</sup>。微弧氧化从阳极氧化发展而来, 金属基体直接转化为氧化膜, 但外加了几百伏电压, 使得氧化膜被击穿放电, 微弧放电区的局部瞬间高温烧结作用形成陶瓷相, 同时膜层与基体结合良好<sup>[4]</sup>。王玉林等人<sup>[15]</sup>发现硬铝微弧氧化陶瓷膜击穿电压随膜厚的增加而增大, 而平均击穿场强则随膜厚的增加而降低。石绪忠等人<sup>[16]</sup>使用高压兆欧表和耐压测试仪测量了 5A06 铝合金微弧氧化膜与阳极氧化膜的绝缘性能, 发现前者的绝缘电阻率更高。张镜斌等人<sup>[17]</sup>测出 ZL101A 铝合金射流微弧氧化膜层在  $2000\text{ V}$  加载电压下的绝缘电阻值为  $11.6\text{ M}\Omega$ , 略高于普通微弧氧化膜 ( $8.45\text{ M}\Omega$ )。Tchufistov 等人<sup>[18]</sup>研究了不同电解液温度 ( $15\sim 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 和处理时间 ( $10\sim 60\text{ min}$ ) 下铝合金微弧氧化膜击穿电压的变化, 发现处理时间越长, 微弧氧化膜越厚, 击穿电压越高, 而处理时间相同时, 随着电解液温度的升高, 两种膜层的厚度和击穿电压均下降。

总体而言, 随着微弧氧化膜厚度的增加, 膜层的击穿电压也随之增大。

钛合金微弧氧化膜的绝缘性能也有报道, 特别是钛酸钡功能薄膜介电特性受到较多关注<sup>[19-21]</sup>。Gnedenkova 等人<sup>[19]</sup>比较了真空和空气环境下, 环境温度对纯钛表面 BaTiO<sub>3</sub> 微弧氧化膜的介电常数 ( $20\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 和电导率 ( $20\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 的影响。发现在真空中, 该膜层介电常数先增大、后减小、再增大, 电导率随着温度的升高而增大, 而在空气中, 随着温度的升高, 两者均先增大后减小。Wu 等人<sup>[20]</sup>发现常温下, 钛表面 BaTiO<sub>3</sub> 微弧氧化薄膜的介电常数和介电损耗, 随着频率 ( $10^2\sim 10^6\text{ Hz}$ ) 的升高而降低。王敏等人<sup>[21]</sup>在 Ba(OH)<sub>2</sub> 和 Sr(OH)<sub>2</sub> 混合电解液中制备出 Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> 微弧氧化铁电薄膜, 其在  $100\text{ Hz}$  条件下的介电常数高达  $349.1$ 。

目前对微弧氧化膜绝缘特性的研究主要集中在室温以上, 对于低温下膜层介电特性尚无报道。此外, 微弧氧化膜的介电参数的频谱特性很少涉及, 对不同环境温度下它们的介电频谱特性认识还十分不足。锆合金微弧氧化膜具有较高的耐腐蚀性能<sup>[22-27]</sup>, 但对其介电特性还少有研究。评估锆合金微弧氧化膜在不同环境温度和频率下的介电特性, 有利于该膜层的推广应用。锆合金微弧氧化膜由单斜 ZrO<sub>2</sub> 和四方 ZrO<sub>2</sub> 等多种相组成, 并且电解质参与微弧放电过程, 并进入膜层内部<sup>[24-25]</sup>, 使得微弧氧化膜的介电特性不同于氧化锆块体材料。目前, 微弧氧化工艺通常选择的电解液温度为  $20\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 脉冲频率为  $30\sim 2000\text{ Hz}$ , 它们在不同频率和电解液温度下稳定放电过程同氧化膜的绝缘特性密切相关。因此, 探讨它们的内在联系有

利于加深理解微弧氧化膜生长机理。

本文采用微弧氧化的方法在 Zr-0.39Sn-0.32Nb 合金表面制备  $\text{ZrO}_2$  涂层,并测量  $-100\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$  范围内膜层的介电性能,评估环境温度对介电常数、介电损耗、电导率频谱特征的影响,并探讨介电特性对氧化膜击穿放电的影响。

## 1 实验

### 1.1 微弧氧化膜的制备及组织结构表征

实验选用 Zr-0.39Sn-0.32Nb 合金板材,其化学成分(质量分数)为: 0.39% Sn, 0.32% Nb, 0.4% Fe, 0.16% Cu, 0.28% Cr, 0.08% O, 余量 Zr。线切割加工的样品尺寸为  $20\text{ mm}\times 12\text{ mm}\times 1.4\text{ mm}$ 。采用双极性脉冲电源的恒压模式对样品进行微弧氧化处理, Zr-0.39Sn-0.32Nb 合金样品和不锈钢电解槽分别为两个电极。电解液组成为  $11\text{ g/L Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}+1\text{ g/L KOH}$ , 电压为  $+500\text{ V}/-60\text{ V}$ , 频率为  $150\text{ Hz}$ , 微弧氧化时间分别为  $5\text{ min}$  和  $15\text{ min}$ 。

采用 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 对微弧氧化膜表面和截面形貌进行观察。使用 X 射线衍射仪 (XRD, X'Pert Pro MPD) 测定微弧氧化膜的物相组成,并用激光拉曼光谱仪 (Raman, LabRAM Aramis) 进一步分析膜表面的物相成分,选用波长为  $325\text{ nm}$ 。

### 1.2 微弧氧化膜介电性能测量

介质在外加电场时会产生感应电荷而削弱电场强度,原外加电场在真空中与最终介质中的电场比值即为介电常数。它与频率相关,具有复数形式,可表示为:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' + j\varepsilon_r'' \quad (1)$$

式中:  $\varepsilon_r$  为相对复介电常数;  $\varepsilon_r'$  为介电常数的实部,表示介质从外部电场存储能量的能力;  $\varepsilon_r''$  为介电常数的虚部,表示介质损耗的外电场能量,即损耗项;

$j$  为虚数单位符号,  $j = \sqrt{-1}$ 。通常选用实数部分表示材料的介电常数<sup>[28]</sup>。

在外电场作用下,将一部分电能转化为热能的过程称为介质的损耗<sup>[28]</sup>,可表示为:

$$\tan\theta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad (2)$$

式中:  $\tan\theta$  为损耗角正切值,它产生的原因有极化弛豫和介质漏电两方面。

材料的复电导率实部  $\sigma'$  同频率  $\nu$  的关系可表示为<sup>[29]</sup>:

$$\sigma' = \sigma_{dc} + A\nu^s \quad (3)$$

式中:  $A$  为温度相关常数;  $\sigma_{dc}$  为电导率的直流贡献部分;  $s$  为频率指数,并且  $s \leq 1$ 。类似介电常数,可选用复电导率实数部分表示材料的电导率。

本文使用变温介电阻抗谱仪 (Novocontrol, BDS50) 分别测量  $5\text{ min}$  和  $15\text{ min}$  氧化时间的微弧氧化膜介电性能。样品测量区域直径为  $10\text{ mm}$ , 测量频率范围设定为  $10^{-2}\text{ Hz}\sim 1\text{ MHz}$ 。通过外置的液氮冷却系统实现  $-100\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$  范围的精确控温,评估不同温度下膜层的介电常数、介质损耗因子、电导率的频谱特征,测试温度间隔为  $20\text{ }^\circ\text{C}$ 。测试过程中样品一直置于氮气保护气氛内。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微弧氧化膜形貌

图 1 与图 2 分别为 Zr-0.39Sn-0.32Nb 合金微弧氧化处理  $5\text{ min}$  和  $15\text{ min}$  的膜层表面及截面形貌图。图中显示,虽然氧化时间不同,但两种膜层表面形貌的差异不明显,都具有典型的微弧氧化膜火山口形貌。从截面图可以看出,  $5\text{ min}$  和  $15\text{ min}$  氧化处理的微弧氧化膜厚度分别为  $20\text{ }\mu\text{m}$  和  $45\text{ }\mu\text{m}$  左右。膜内层相对致密,外层疏松多孔,为典型的微弧氧化膜双层结构。  $5\text{ min}$  氧化膜内部孔洞较少,主要为致密层,外部疏松层较薄;而  $15\text{ min}$  的氧化膜虽然致密层较厚 ( $45\text{ }\mu\text{m}$ ),但外部疏松层厚度仅达到  $20\text{ }\mu\text{m}$  左右。

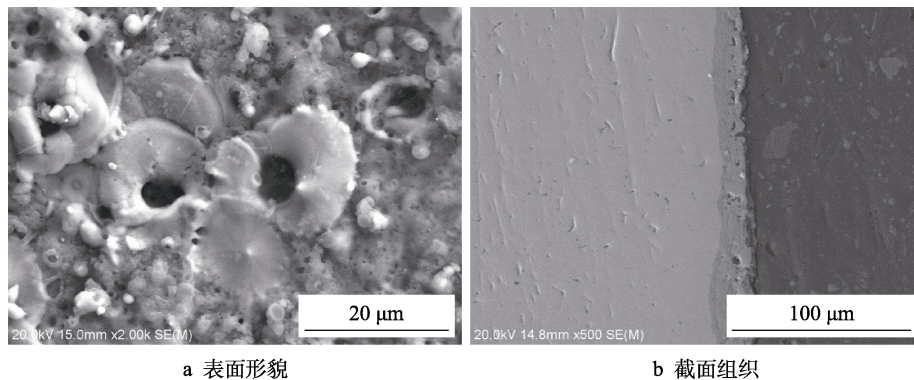
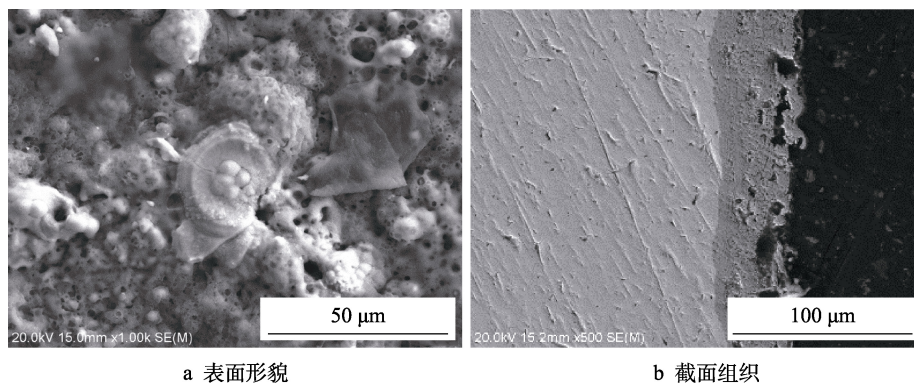


图 1 氧化  $5\text{ min}$  的 Zr-0.39Sn-0.32Nb 合金的微弧氧化膜形貌

Fig.1 Morphology of MAO coating oxidized for  $5\text{ min}$  on Zr-0.39Sn-0.32Nb alloy: a) surface morphology, b) cross-sectional microstructure



a 表面形貌

b 截面组织

图2 氧化15 min的MAO膜形貌

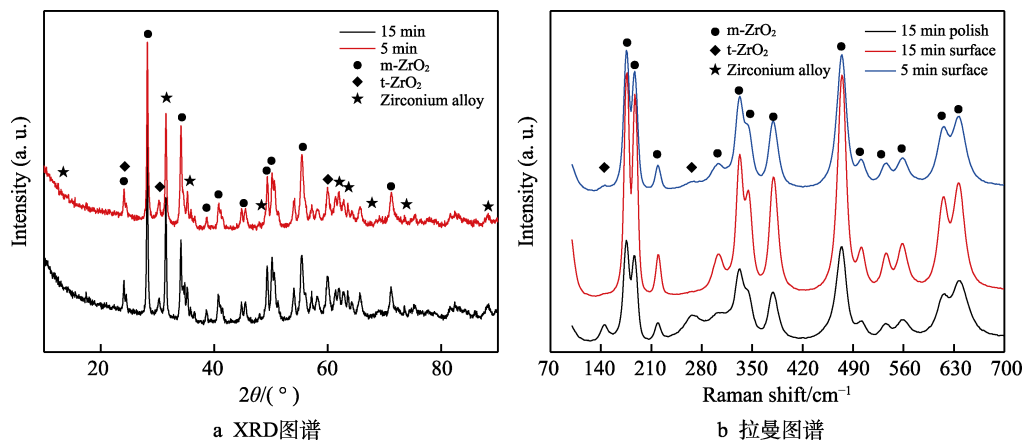
Fig.2 Morphology of MAO coating oxidized for 15 min : a) surface morphology; b) cross-sectional microstructure

## 2.2 氧化膜的物相分析

图3a为Zr-0.39Sn-0.32Nb合金微弧氧化膜层XRD图谱。图中显示不同氧化时间的膜层都是由m-ZrO<sub>2</sub>单斜相与t-ZrO<sub>2</sub>四方相组成,并且m-ZrO<sub>2</sub>含量较高,这同其他论文结果一致<sup>[7,27]</sup>。这是由于t-ZrO<sub>2</sub>相的形成需要较高的温度与压力,在锆合金氧化时,会先形成m-ZrO<sub>2</sub>相,然后部分单斜氧化锆向四方氧化锆转变。

图3b的拉曼图谱显示,5 min与15 min的膜层

表面主要相组成依然为m-ZrO<sub>2</sub>与t-ZrO<sub>2</sub>,并且t-ZrO<sub>2</sub>相含量较少,同XRD结果一致。对15 min样品打磨留下的致密层也进行拉曼光谱测量,可以发现15 min处理的锆合金微弧氧化膜致密层依然由m-ZrO<sub>2</sub>与t-ZrO<sub>2</sub>组成,但观察到在260 cm<sup>-1</sup>附近的t-ZrO<sub>2</sub>拉曼峰更强,说明致密层中t-ZrO<sub>2</sub>含量有所提高。这是由于微弧氧化膜生长到一定的厚度后,内层膜的压应力不断增大,结构更致密,促使部分m-ZrO<sub>2</sub>相向t-ZrO<sub>2</sub>相转化,因此致密层中可以观察到更强的t-ZrO<sub>2</sub>相拉曼峰。



a XRD图谱

b 拉曼图谱

图3 不同氧化时间微弧氧化膜的XRD和Raman图谱

Fig.3 XRD (a) and Raman patterns (b) of MAO coatings at different oxidation times

## 2.3 环境温度对微弧氧化膜介电常数和介电损耗的影响

图4和图5分别为Zr-0.39Sn-0.32Nb合金微弧氧化膜在不同温度下的介电常数和介电损耗频谱图,测试温度为-100~250℃,每升温20℃测试一次。虽然5、15 min两个样品膜层厚度相差较大,并且致密层比例不同,但是它们的介电常数和介电损耗频谱图的整体趋势相似。在高频区,无论温度如何变化,两者的介电常数和介电损耗数值相近,15 min样品的介电常数稍高点,只有2.0左右。在频率小于10<sup>1</sup> Hz的

低频区,低温下的介电常数和介电损耗同高频区相近。环境温度高于0℃时,随着温度的升高,膜层的介电常数和介电损耗增加,并且随着频率的降低,膜层介电常数和介电损耗快速增加。说明环境温度越高,膜层在低频区的介电常数和介电损耗越大,这同微弧氧化膜的低频区极化弛豫有关<sup>[30-31]</sup>,高温下氧化膜内部晶界的界面极化起关键作用。晶界电荷积累而形成的界面极化,其随温度的增加而增强。另外,当温度大于200℃时,介电损耗曲线在低频区发生弯曲,介电损耗达到峰值,5 min微弧氧化膜介电损耗峰值为6.5,高于15 min微弧氧化膜的4.5。



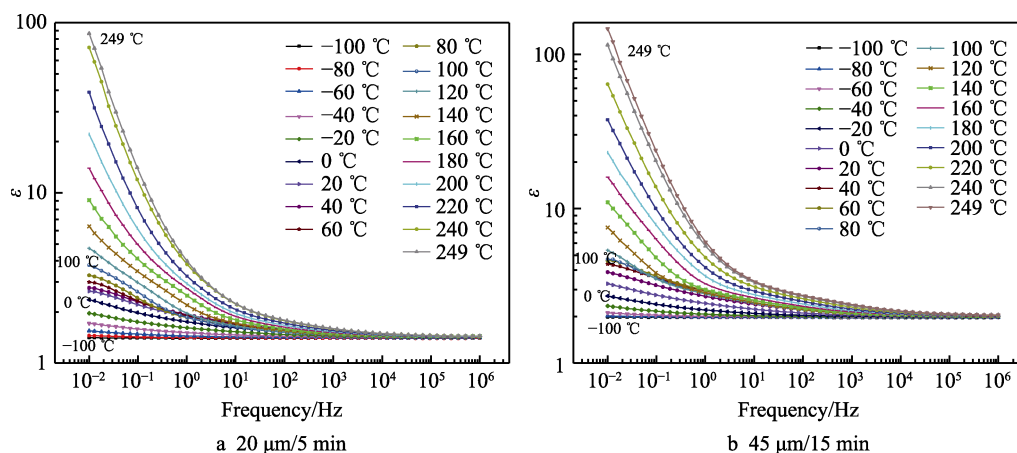


图 4 不同温度下微弧氧化膜的介电常数频谱图

Fig.4 Frequency dependence of dielectric constant of MAO coatings at different temperatures

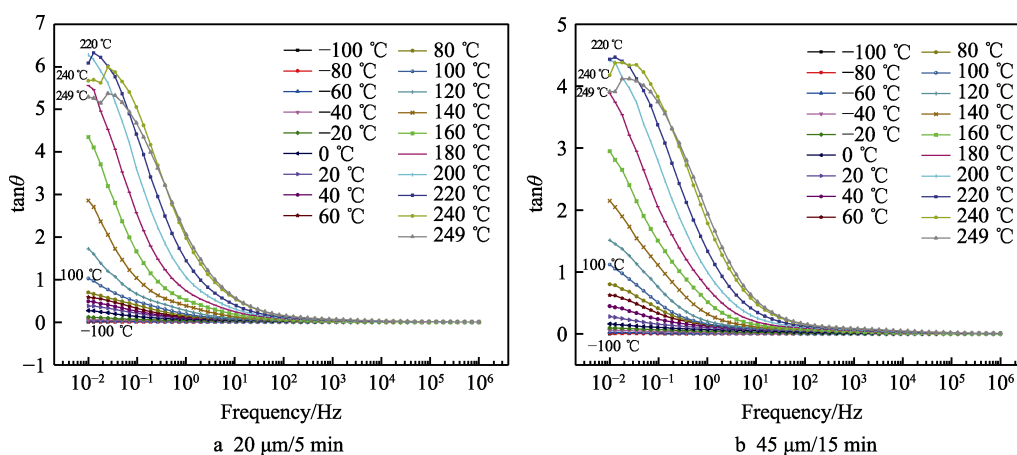


图 5 不同温度下微弧氧化膜的介电损耗频谱图

Fig.5 Frequency dependence of dielectric loss of MAO coatings at different temperatures

对比两种不同厚度微弧氧化膜的介电常数频谱数据可以发现, 15 min 微弧氧化膜在低频区的介电常数随环境温度的上升而增加更快。5 min 的氧化膜在  $10^{-2}$  Hz 和 249 °C 时, 介电常数最大值为 87, 而 15 min 膜层在此条件下最大值达到 148。当温度小于 80 °C 时, 介电常数频谱曲线基本保持直线且有向下弯曲的

趋势, 而高于 100 °C 时, 介电常数随频率的降低而快速上升, 推测 80~100 °C 可能是微弧氧化膜介电特性发生明显转变的温度。

## 2.4 环境温度对微弧氧化膜电导率的影响

图 6 为两种膜厚的 Zr-0.39Sn-0.32Nb 合金微弧氧

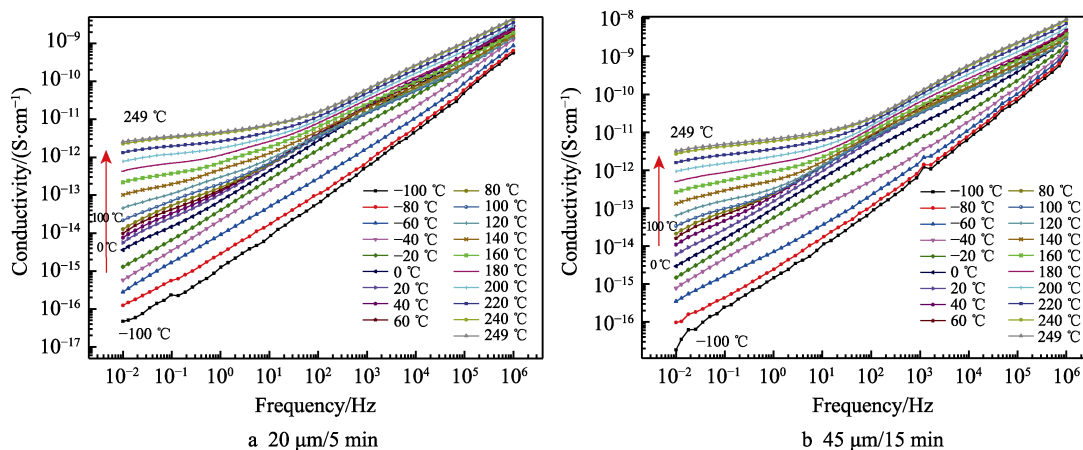


图 6 不同温度下微弧氧化膜的电导率频谱图

Fig.6 Frequency dependence of conductivity of MAO coatings at different temperatures

化膜电导率频谱图。可以发现, 5 min 和 15 min 的微弧氧化膜在低频下的电导率都较低, 具有很好的绝缘性能。随着频率的增加, 电导率快速上升, 20 °C 时, 1 MHz 对应的电导率比  $10^{-2}$  Hz 时增加约 6 个数量级。频率为  $10^{-2}$  Hz 时, 膜层导电性随温度的上升明显增加, 两种膜层的电导率都由 -100 °C 的  $10^{-17}$  S/m 增大到 249 °C 对应的  $10^{-12}$  S/m 数量级, 增加了 5 个数量级。50 Hz 工频和 20 °C 环境中, 钎合金微弧氧化膜的电导率约为  $10^{-12}$  S/m。频率升高至  $10^6$  Hz 时, -100 °C 和 249 °C 对应的电导率差距减少到 1 个数量级, 但 15 min 的微弧氧化膜的电导率高于 5 min 的微弧氧化膜, 这是因为前者膜层的疏松外层孔洞较多, 使膜层的电导率有所提高, 绝缘性能下降。另外图 6 也显示, 0~100 °C 区间内电导率随温度变化不明显, 它们的介电常数在这个温度区间也有此规律 (见图 4)。说明在该温度区间钎合金微弧氧化膜的介电性能稳定, 这非常有利于该膜层的推广应用。ZrO<sub>2</sub> 的禁带较宽, 随温度的升高, 电子热运动加剧, 有更多电子能够从禁带跃迁到导带中, 使微弧氧化膜的导电性增加。因此, 电子跳跃机制<sup>[32-33]</sup>导致膜层电导率随温度的上升而增加。根据公式 (3), 材料电导率同测试频率相关, 随频率的增加而增加。由于频率指数  $\leq 1$ , 电导率与频率不是线性关系。这同图 6 的电导率随频率变化的结果相符。

### 3 分析

如图 3 所示, 经过 5 min 和 15 min 氧化后, 在 Zr-0.39Sn-0.32Nb 合金表面生长的微弧氧化膜都是由 m-ZrO<sub>2</sub> 与 t-ZrO<sub>2</sub> 组成, 并且它们的膜层相成分相似, 因此不同厚度微弧氧化膜的介电特性相近。同时, 15 min 的膜层的疏松外层有较多孔洞 (见图 2b), 这降低了膜层的绝缘性能, 因此 15 min 的微弧氧化膜的电导率高于 5 min 的膜层。因为微弧氧化膜具有致密内层和疏松外层两层结构, 但致密层对其介电性能影响较大, 多孔的疏松外层会降低其绝缘性能。

氧化锆陶瓷具有较好的绝缘性能, 室温下比电阻高达  $10^{-13}$  S/m<sup>[1]</sup>, 但图 4 显示高频时钎合金微弧氧化膜的介电常数只有 2 左右, 低于氧化锆烧结陶瓷的介电常数值 19.49<sup>[34]</sup>。这是因为微弧氧化膜不是单一的 ZrO<sub>2</sub> 相, 同时还存在一些孔洞, 这降低了膜层的绝缘性能<sup>[27,35-36]</sup>。另外微弧氧化膜生长过程中, 硅酸盐电解液中 SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup> 等也参与成膜反应, 氧化膜含少量的 Si、Na、K 等元素。它们有掺杂作用, 也降低了膜层的介电性能。

微弧氧化膜击穿放电是其不同于阳极氧化工艺的典型特征。微弧氧化过程中, 金属样品表面施加电压后, 会立即形成薄的绝缘氧化膜, 达到击穿电压后, 氧化膜发生介电击穿, 出现火花放电<sup>[37-38]</sup>。放电区熔体瞬间凝固后, 增加了该局部区域的氧化膜厚度, 然

后下一次介电击穿出现在膜其他薄弱部位, 这样微弧氧化膜逐渐增厚<sup>[39-40]</sup>。火花放电区的瞬间高温烧结作用形成陶瓷相, 因此微弧氧化膜具有较好的绝缘性能。目前微弧氧化电源脉冲频率通常在 10~1000 Hz 范围内, 电解液温度控制在 20~45 °C<sup>[4,40]</sup>。根据图 4—6 的介电性能参数结果发现, 在 10~1000 Hz 频率范围内, 钎合金微弧氧化膜的介电常数、介电损耗和电导率都比较稳定, 频率和温度的影响相对较小。0~100 °C 范围内电导率维持在  $10^{-12}$ ~ $10^{-11}$  S/m, 仍然具有较好的绝缘性能, 并且膜层厚度对介电性能的影响也较小, 这导致钎合金微弧氧化过程中介电击穿放电能够稳定进行。

### 4 结论

Zr-0.39Sn-0.32Nb 合金在硅酸盐电解液中生长出 20 μm 和 45 μm 两种厚度的微弧氧化膜, 通过 -100~250 °C 变温介电性能测试, 获得了  $10^{-2}$  Hz~1 MHz 范围内介电参数频谱图。两种微弧氧化膜主要由 m-ZrO<sub>2</sub> 相和少量 t-ZrO<sub>2</sub> 相组成。两种膜层的介电特性相近, 致密内层对其介电性能的影响较大, 多孔结构的疏松外层降低其绝缘性能。-100~250 °C 范围内两种膜层的高频区介电常数和介电损耗数值相近, 而它们在低频区随温度的升高而明显增加。但是在 0~100 °C 范围内, 钎合金微弧氧化膜的介电性能稳定, 温度对介电常数和电导率的影响较小。电导率随着频率和温度的升高而增大, 低频区温度的影响更明显, -100 °C 和 250 °C 的电导率相差 5 个数量级。50 Hz 工频和 20 °C 环境中, 钎合金微弧氧化膜的电导率约为  $10^{-12}$  S/m。

### 参考文献

- [1] 黄勇, 何锦涛, 马天. 氧化锆陶瓷的制备及其应用[J]. 稀有金属快报, 2004, 23(6): 11-17.  
HUANG Yong, HE Jin-tao, MA Tian. Preparation and application of zirconia ceramic[J]. Rare metals letters, 2004, 23(6): 11-17.
- [2] 李英, 谢裕生, 陈运法, 等. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稳定 ZrO<sub>2</sub> 材料的电导活化能[J]. 无机材料学报, 2002, 17(4): 811-816.  
LI Ying, XIE Yu-sheng, CHEN Yun-fa, et al. Activation energy for conduction in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized zirconia[J]. Journal of inorganic materials, 2002, 17(4): 811-816.
- [3] 薛群虎, 田利萍, 丁冬海, 等. 钇稳氧化锆的高温电性能[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(6): 771-777.  
XUE Qun-hu, TIAN Li-ping, DING Dong-hai, et al. High-temperature conductivity for yttria-stabilized zirconia[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2017, 45(6): 771-777.
- [4] YEROKHIN A L, NIE X, LEYLAND A, et al. Plasma electrolysis for surface engineering[J]. Surface and coa-

- tings technology, 1999, 122(2-3): 73-93.
- [5] ZHANG R F. Film formation in the second step of micro-arc oxidation on magnesium alloys[J]. Corrosion science, 2010, 52(4): 1285-1290.
- [6] TSUNEKAWA S, AOKI Y, HABAZAKI H. Two-step plasma electrolytic oxidation of Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn for wear-resistant and adhesive coating[J]. Surface and coatings technology, 2011, 205(19): 4732-4740.
- [7] ZOU Zhi-feng, XUE Wen-bin, JIA Xing-na, et al. Effect of voltage on properties of microarc oxidation films prepared in phosphate electrolyte on Zr-1Nb alloy[J]. Surface and coatings technology, 2013, 222: 62-67.
- [8] WEI Ke-jian, CHEN Lin, QU Yao, et al. Zeta potential of microarc oxidation film on zirconium alloy in different aqueous solutions[J]. Corrosion science, 2018, 143: 129-135.
- [9] 魏克俭, 薛文斌, 曲尧, 等. 锆微弧氧化表面处理技术研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 11-23.  
WEI Ke-jian, XUE Wen-bin, QU Yao, et al. Advance in microarc oxidation surface treatment on Zr[J]. Surface technology, 2019, 48(7): 11-23.
- [10] MOLAEI M, FATTAH-ALHOSSEINI A, KESHAVERZ M K. Influence of different sodium-based additives on corrosion resistance of PEO coatings on pure Ti[J]. Journal of Asian Ceramic Societies, 2019, 7(2): 247-255.
- [11] YANG Xuan, CHEN Lin, JIN Xiao-yue, et al. Influence of temperature on tribological properties of microarc oxidation coating on 7075 aluminium alloy at 25 °C-300 °C [J]. Ceramics international, 2019, 45(9): 12312-12318.
- [12] CHEN Ting-fang, XUE Wen-bin, LI Yong-liang, et al. Corrosion behavior of friction stir welded AZ31B magnesium alloy with plasma electrolytic oxidation coating formed in silicate electrolyte[J]. Materials chemistry and physics, 2014, 144(3): 462-469.
- [13] WANG Ya-ping, LOU Jin, ZENG Li-lan, et al. Osteogenic potential of a novel microarc oxidized coating formed on Ti6Al4V alloys[J]. Applied surface science, 2017, 412: 29-36.
- [14] WANG Xing-ping, WEI Ke-jian, GUAN Hao-hao, et al. High temperature oxidation of Zr1Nb alloy with plasma electrolytic oxidation coating in 900-1200 °C steam environment[J]. Surface and coatings technology, 2021, 407: 126768.
- [15] 王玉林, 沈德久. 铝材微弧氧化陶瓷膜的电绝缘性[J]. 轻合金加工技术, 2001, 29(10): 34-35.  
WANG Yu-lin, SHEN De-jiu. Electric insulation of micro-arc oxidation ceramic coating on aluminium[J]. Light alloy fabrication technology, 2001, 29(10): 34-35.
- [16] 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 Xu-zhong, CHEN Pai-ming, 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.
- [17] 张镜斌, 王育召, 孙长涛, 等. 射流微弧氧化与微弧氧化膜层性能对比研究[J]. 热加工工艺, 2017, 46(10): 172-173.  
ZHANG Jing-bin, WANG Yu-zhao, SUN Chang-tao, et al. Study on performance of solution sprayed micro-arc oxidation and micro-arc oxidation coating[J]. Hot working technology, 2017, 46(10): 172-173.
- [18] TCHUFISTOV O E, TCHUFISTOV E A, ZOLKIN A N. Breakdown voltage and electrical strength of oxide coatings formed on aluminum alloys by electrolytic oxidation methods[J]. Materials today: Proceedings, 2021, 38: 1728-1731.
- [19] GNEDENKOV S V, GORDIENKO P S, KHRISANFOVA O A, et al. Formation of BaTiO<sub>3</sub> coatings on titanium by microarc oxidation method[J]. Journal of materials science, 2002, 37(11): 2263-2265.
- [20] WU C T, LU F H. Synthesis of barium titanate films by plasma electrolytic oxidation at room electrolyte temperature[J]. Surface and coatings technology, 2005, 199(2-3): 225-230.
- [21] 王敏, 李文芳, 张果戈, 等. Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> 微弧氧化铁电薄膜微观结构及电学性能[J]. 电子科技大学学报, 2015, 44(5): 778-783.  
WANG Min, LI Wen-fang, ZHANG Guo-ge, et al. Microstructure and electrical property of Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> ferroelectric thin film prepared by microarc oxidation[J]. Journal of University of Electronic Science and Technology of China, 2015, 44(5): 778-783.
- [22] WEI Ke-jian, WANG Xing-ping, LI Jian-hui, et al. In-situ electrochemical study of plasma electrolytic oxidation treated Zr<sub>3</sub>Al based alloy in 300 °C/14 MPa lithium borate buffer solution[J]. Thin solid films, 2020, 707: 138066.
- [23] CHEN Ying, NIE X, NORTHWOOD D O. Investigation of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on a Zr-2.5Nb alloy using high temperature/pressure autoclave and tribological tests[J]. Surface and coatings technology, 2010, 205(6): 1774-1782.
- [24] YANG Jiao-xi, WANG Xin, WEN Qiang, et al. The effect of microarc oxidation and excimer laser processing on the microstructure and corrosion resistance of Zr-1Nb alloy[J]. Journal of nuclear materials, 2015, 467: 186-193.
- [25] WU Jie, LU Ping, DONG Lei, et al. Combination of plasma electrolytic oxidation and pulsed laser deposition for preparation of corrosion-resisting composite film on zirconium alloys[J]. Materials letters, 2020, 262: 127080.
- [26] CHENG Ying-liang, PENG Zhao-mei, WU Xiang-quan, et al. A comparison of plasma electrolytic oxidation of Ti-6Al-4V and zircaloy-2 alloys in a silicate-hexametaphosphate electrolyte[J]. Electrochimica acta, 2015, 165: 301-313.
- [27] XUE Wen-bin, ZHU Qing-zhen, JIN Qian, et al. Characterization of ceramic coatings fabricated on zirconium alloy by plasma electrolytic oxidation in silicate elect-

- olyte[J]. Materials chemistry and physics, 2010, 120(2-3): 656-660.
- [28] 赵孔双. 介电谱方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- ZHAO Kong-shuang. Method and application of dielectric spectroscopy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [29] LEVSTIK A, FILIPIĆ C, BIDAULT O, et al. Frequency and temperature dependence of the electrical conductivity of  $\text{KTaO}_3$ ; Li and  $\text{PbTiO}_3$ ; La, Cu: Indication of a low temperature polaron mechanism[J]. Physica B: Condensed matter, 2008, 403(19-20): 3608-3611.
- [30] EL-GHANDOUR A, EL-GHAMAZ N A, EL-NAHASS M M, et al. Temperature and frequency dependence outline of DC electrical conductivity, dielectric constants, and AC electrical conductivity in nanostructured  $\text{TiInS}_2$  thin films[J]. Physica E: Low-dimensional systems and nanostructures, 2019, 105: 13-18.
- [31] 赵小刚, 刘鹏. 氧气退火对(In+Nb)共掺杂  $\text{TiO}_2$  陶瓷的介电性能的影响[J]. 科学通报, 2017, 62(25): 2967-2976.
- ZHAO Xiao-gang, LIU Peng. Effect of oxygen annealing on dielectric properties of (In+Nb) doped  $\text{TiO}_2$  ceramics[J]. Chinese science bulletin, 2017, 62(25): 2967-2976.
- [32] LI Yan-jing, LI Shu-long, GONG Pei, et al. Effect of surface dangling bonds on transport properties of phosphorous doped  $\text{SiC}$  nanowires[J]. Physica E: Low-dimensional systems and nanostructures, 2018, 104: 247-253.
- [33] ELSAEEDY H I, QASEM A, MAHMOUD M, et al. Temperature and frequency dependence of AC electrical conductivity, dielectric permittivities, modulus and impedance parts for thermally deposited  $\text{Se80S20}$  thin film[J]. Optical materials, 2021, 111: 110693.
- [34] LI Peng, LUO Fa, WANG Xiao-yan, et al. Effect of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  content on microwave dielectric properties of zirconia ceramics[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(S3): 623-626.
- LI Peng, LUO Fa, WANG Xiao-yan, et al. Effect of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  content on microwave dielectric properties of zirconia ceramics[J]. Rare metal materials and engineering, 2007, 36(S3): 623-626.
- [35] WANG Yu, TANG Hui, WANG Rui, et al. Cathodic voltage-dependent composition, microstructure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Zr-4 alloy[J]. RSC advances, 2016, 6(41): 34616-34624.
- [36] CHENG Ying-liang, WU Fan, MATYKINA E, et al. The influences of microdischarge types and silicate on the morphologies and phase compositions of plasma electrolytic oxidation coatings on zircaloy-2[J]. Corrosion science, 2012, 59: 307-315.
- [37] YANG Xuan, CHEN Lin, QU Yao, et al. Optical emission spectroscopy of plasma electrolytic oxidation process on 7075 aluminum alloy[J]. Surface and coatings technology, 2017, 324: 18-25.
- [38] LIU Xiao-jing, LI Guang, XIA Yuan. Investigation of the discharge mechanism of plasma electrolytic oxidation using Ti tracer[J]. Surface and coatings technology, 2012, 206(21): 4462-4465.
- [39] LIU Run, WU Jie, XUE Wen-bin, et al. Discharge behaviors during plasma electrolytic oxidation on aluminum alloy[J]. Materials chemistry and physics, 2014, 148(1-2): 284-292.
- [40] CLYNE T W, TROUGHTON S C. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals[J]. International materials reviews, 2019, 64(3): 127-162.

(上接第 120 页)

- [19] MOHAJERANI S, MILLER J D, TUTUNEA-FATAN O R, et al. Thermo-physical modelling of track width during laser polishing of H13 tool steel[J]. Procedia manufacturing, 2017, 10: 708-719.
- [20] 张伟康, 戴伟, 郑志镇, 等. 激光抛光 H13 模具钢自由表面演变的数值模拟与验证[J]. 中国激光, 2019, 46(7): 0702002.
- ZHANG Wei-kang, DAI Wei, ZHENG Zhi-zhen, et al. Numerical simulation and verification of free-surface evolution in laser polishing of H13 tool steel[J]. Chinese journal of lasers, 2019, 46(7): 0702002.
- [21] OBEIDI M A, MCCARTHY E, O'CONNELL B, et al. Laser polishing of additive manufactured 316L stainless steel synthesized by selective laser melting[J]. Materials (Basel, Switzerland), 2019, 12(6): 991.
- [22] UKAR E, LAMIKIZ A, LÓPEZ DE LACALLE L N, et al. Laser polishing of tool steel with  $\text{CO}_2$  laser and high-power diode laser[J]. International journal of machine tools and manufacture, 2010, 50(1): 115-125.
- [23] ROSA B, MOGNOL P, HASCOËT J Y. Laser polishing of additive laser manufacturing surfaces[J]. Journal of laser applications, 2015, 27(S2): S29102.
- [24] RAMOS-GREZ J A, BOURELL D L. Reducing surface roughness of metallic freeform-fabricated parts using non-tactile finishing methods[J]. International journal of materials and product technology, 2004, 21(4): 297.
- [25] 朱学超, 魏青松, 孙春华. 激光选区熔化成形 S136 模具钢的显微组织及性能[J]. 应用激光, 2018, 38(6): 927-933.
- ZHU Xue-chao, WEI Qing-song, SUN Chun-hua. Microstructure and properties of S136 Die steel by laser selective melting[J]. Applied laser, 2018, 38(6): 927-933.