

铝阳极化冲击波探针的工艺探索^{*}

孙悦^{1,2}, 袁长迎², 张修路¹, 吴国栋^{1,2}

(1. 四川大学高温高压物理研究所, 四川成都 610065;

2. 中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理实验室, 四川绵阳 621900)

摘要:为了在定形纯铝棒材(35 mm× $\varnothing$ 1.0 mm)上制取既薄、完整,又均匀、致密且电绝缘强度较高的绝缘膜,首先根据阳极化电解原理,测定了铝棒半球形端的极化曲线,获得了在50~60℃温度环境下铝绝缘膜稳定生长的区域在3~13 V之间这一重要的工艺条件;然后给出了铝电探针阳极化的步骤和相应的工艺参数。从而摸索出可批量生产适于液体冲击压缩实验的、性能一致性好、可靠性高的冲击波速度探测器的实验方法。同时,分析了电解系统温度条件以及沸水封孔工艺对强化铝绝缘膜的物理性质和电绝缘强度的影响。由此工艺可均匀地制得厚度在4~15 μm 之间的 Al_2O_3 薄膜,在给定温度下制得平均厚度为6 μm 的电探针耐直流电压为250 V、1 min,在液氮温度(77 K)下静置4 h后绝缘膜的物理外观和电绝缘强度都未发生变化。借助300 N·m冲击力发生器,测得该类探针的开关一致性不大于 ± 20 ns。在较高冲击压力下,该特性有望得到进一步改善。

关键词: 阳极氧化铝薄膜; 冲击波速度探针; 电探针; 冲击压缩; 绝缘薄膜

中图分类号: TM643

文献标识码: A

1 引言

在利用冲击压缩技术研究材料的高温高压物性的实验中,常用电探针(冲击波速度探测器)测量冲击波的传播速度^[1],并可由此求得被研究材料的 Hugoniot 参数。对不同初始状态的被冲击样品要选用不同结构的电探针,其中同轴电探针最适于液体样品的冲击压缩实验^[2]。这种电探针的机电结构比较复杂,要满足纳秒量级的测量精度和重复测量的一致性,必须对每一道加工工艺(如机械成型—精密抛光—涂多层绝缘漆—烘烤—溅镀金属膜—涂保护漆—再烘烤等)严格把关,精益求精。然而,国内在此之前的类似冲击实验中,都只能采用手工的方法实现上述工艺^[3,4]。不但工作人员的劳动强度大,工效低,易受有毒气体(苯)的伤害,而且测量结果的精度不高、一致性差,可靠性也得不到保证。这种情况在低温液体环境下显得尤其突出:由绝缘层和金属膜构成的“三明治”层状结构在较大内应力作用下容易产生裂痕,有压液体样品的浸润和剥蚀作用以及较高电场强度的微电离作用将进一步扩大上述裂痕。其结果可能导致绝缘层的龟裂和脱落,使信号回路提前接通^[5]。如果这种故障状态发生在冲击压缩实验启动以后,则很难中断该过程来排除故障。一般情况下将放弃这些失效探针。当失效探针的数量较多时,该发实验点的测量精度将不可避免地受到影响,甚至可能造成该点的数据丢失。所以,在冲击压缩实验中测量液体样品中的冲击波速度急需开发一种测量精度高、绝缘强度高、绝缘膜厚度小、适于大规模制作的同轴电探针。

事实上,人们早已注意到金属铝及其合金的表面很容易在大气环境下即可生成一层电绝缘强度很高的、厚约4~5 nm的无定形氧化膜(Al_2O_3)。但自然生成的铝氧化膜无论是均匀度还是连续性都很依赖于铝的基材成分、材质和环境条件,一般不能有效地形成可直接利用的氧化膜^[6]。目前可选的金属

^{*} 收稿日期: 2003-08-04; 修回日期: 2004-01-05

作者简介: 孙悦(1956—),男,博士,副研究员,主要研究方向为高温高压物理实验研究. E-mail: physics_sun@163.com

绝缘膜成膜法有电化学表面生长法、化学沉积法和物理镀膜法(包括等离子溅射、蒸发和喷涂等)。其中化学沉积法生成的绝缘膜质地疏松,绝缘强度较低;物理镀膜法生成的绝缘膜附着力随应力变化大,不适于低温下的应用;而电化学阳极化法是在电场作用下促使基底材料表面生长出晶形绝缘膜,最适于制作低温液体样品的冲击波速度传感器,并且已被用于爆轰实验^[7]。但资料并未提供相应的制作方法。通过实验,我们摸索出了一套研制阳极化铝电探针的处理方法和工艺参数。

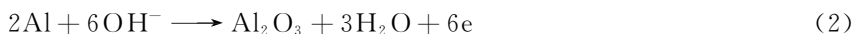
2 金属的阳极化原理

众所周知,金属的阳极化涵盖两个进程:阳极的溶解和钝化^[6]。在前一进程中许多复杂的电化学反应同时发生,如金属晶格的瓦解、自由电子的转移和金属离子的水化(或络合)等。金属原子的外层电子在电场作用下,以电解液的对流、电荷的迁移和粒子的扩散等形式脱离金属表面的束缚



n 为金属的得失电子数。

在电化学反应中,金属阳极表面失去电子发生氧化反应



而在阴极附近的电解液中, H^+ 离子获得电子发生还原反应,生成无污染、但有一定危险性的氢气



在如图 1 所示的电化学系统中,铝阳极表面在电解液中原子氧 O 作用下迅速生成一层氧化铝膜,并使基体铝的化学活性钝化。同时,在阳极附近的溶液内还发生着三种极化作用:即浓差极化、电化学极化和电阻极化^[8]。对性质特殊的铝而言,电阻极化的趋势比其它金属材料要明显得多^[8,9],主要表现在很短的时间内,铂阴极电势值迅速减小,而铝阳极电势值急剧增大,导致电解回路电流趋于 0;即使增大外加电压,该趋势仍然不变。此时对应着 Al_2O_3 膜稳定生长的开始。但当外加电压增大到一定值时,回路电流将迅速增大,该点对应着 Al_2O_3 膜的击穿电压。所以,通过阳极化过程在铝表面生长绝缘膜的关键是找出 V_a 和 V_b 两个电压值及对应的电流关系,或最佳阳极极化曲线。文献表明,在一定的环境条件下,选择适当的阳极电压处理不同铝材的表面,就能够得到电绝缘性、硬度、耐磨性、抗腐蚀性和光泽度等指标都明显增强的致密 Al_2O_3 膜^[8,9]。

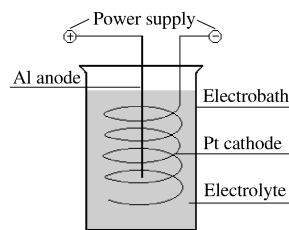


图 1 阳极化原理示意

Fig. 1 Schematic drawing of anodization

3 铝阳极化探针的制作

选一截裸铝棒($\varnothing 1.0 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$),经机械矫直后,将其中一端研磨成半球形。然后,借助 HDV-7 型恒电位仪测得其极化曲线如图 2 所示。图中每个数据点取 3 次平均,再用 5 阶多项式拟合。容易看出^[10,11],在电解过程中铝阳极从表面活化区到表面钝化区的转换发生在 1.75 V 左右,而进入稳定钝化区是在 3.0 V 左右,出现过钝化现象是在 13.5 V 左右;致钝电流约为 $42 \mu\text{A}$,维钝电流大致为 $10 \mu\text{A}$ 。

因此,在本实验条件下, Al_2O_3 膜的稳定生长区域在 $V_a = 3 \text{ V}$ 至 $V_b = 13 \text{ V}$ 之间。而铝阳极化电探针的处理步骤可简述如下:研磨半球形端,使其表面粗糙度^[11]达到 $R_a = 1.0 \sim 1.2$,用中性试剂除垢,在

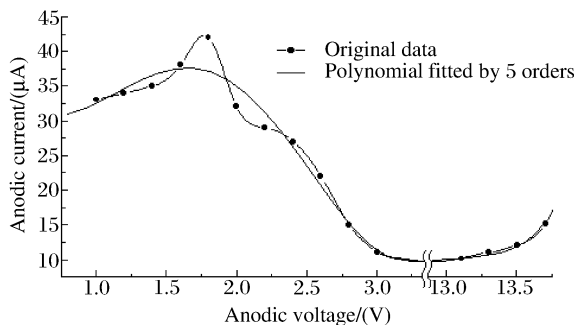


图 2 铝棒极化曲线

Fig. 2 Polarized curve of the aluminum wire

50 ℃ 的恒温环境下用 1 : 1 的 NaOH 和 Na₂CO₃ 饱和溶液处理 2 min,然后用 1 : 3 的 CrO₃ 和 H₂SO₄ 饱和溶液处理 2 min,在恒温搅拌条件下,根据表 1 配方(其中蔗糖 C₁₂H₂₂O₁₁ 是增亮剂)和与图 1 类似的装置对半球形端进行化学抛光约 3 min。上述每一个步骤结束后都要水洗 1~3 min。

表 1 化学抛光的电解液配方和电解参数

Table 1 Prescription of the electrolyte and electrolysis parameters for chemical polishing

Item	Vitriol	Phosphoric acid	Glycerin	Ethanol	Sucrose	$I/(A/cm^2)$
Vol. ratio	2	5	4	2	0.01	—
Technical Parameter	—	—	—	—	—	0.2

按表 2 给定的参数对预处理的铝棒进行阳极化实验。为了避免直流电流中对阳极表面的烧蚀并减小阳极位垒,电解电源采用半波整流方式^[12]。在 3% 的草酸稀溶液中用不同的电压电解铝棒得到不同厚度的 Al₂O₃ 膜,见图 3。将保护的半球形端放入沸腾的去离子水中约 5 min 后取出,在 70 ℃ 的环境下恒温约 30 min。根据需要,可用茜素红(黄)配制的溶液对半球形端化学着色,最后将铝棒放入 100 ℃ 的环境下恒温烘干 4 h。

用图 4 所示的装置测量阳极化探针的绝缘电阻,其中外加电压由 ZC-10 绝缘电阻测试仪输出。将同一批次若干探针的测量结果列于表 2。

表 2 反映了阳极化 Al₂O₃ 膜厚、致密度与所选电解参数的关系。取 4[#] 探针作扫描电镜的剖面分析,结果表明本实验的最佳致密 Al₂O₃ 层厚度为 6~8 μm,见图 5。根据对应的阳极化参数即可以批量的方式高效率地制作符合液体样品冲击压缩实验要求的铝绝缘膜电探针。

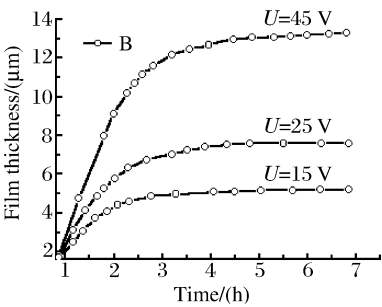


图 3 不同电压下 Al₂O₃ 膜厚与阳极化时间关系曲线
Fig. 3 Relations between Al₂O₃ film thickness and anodized time under various voltages

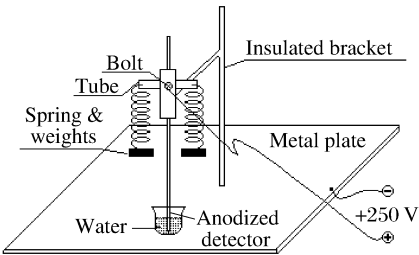


图 4 绝缘电阻测试装置
Fig. 4 A testing device for insulated resistances

表 2 阳极化铝电针的绝缘测试结果

Table 2 Insulation data of the anodized aluminium detectors

No.	Voltage/(V)	Current density /($\mu A/cm^2$)	Anodized time/(h)	Endured time at voltages/(s)
1	15	13	3	0
2	15	12	5	18
3	25	15	1	6
4	25	18	4	>60
5	35	22	1	20
6	35	27	4	>60
7	45	28	1	30
8	45	30	2	>60

表 3 探针的冲击开关性能测试数据
Table 3 Acquired shocking switch performance
of the detectors

No.	Impact velocity/(m/s)	Work state
1	4.47	Closed
2	6.32	Closed
3	7.75	Closed
4	8.94	Closed
5	10.0	Closed

探针的瞬态导通波形见图 6。由图可知,在上述实验中,传感器都能可靠地导通,最短的脉冲上升沿约为 56 ns,重复测试数据的一致性在 ± 20 ns 范围内。

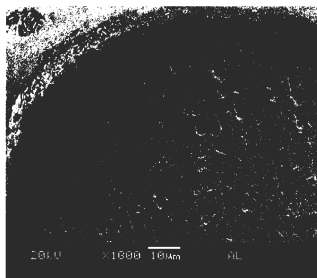


图 5 阳极化铝探针的剖面照片

Fig. 5 SEM photo of an anodized aluminium detector

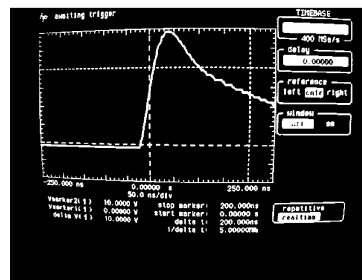


图 6 5# 探针的导通波形

Fig. 6 Switched waveform detected by No. 5 detector

4 讨论与小结

实验结果表明,尽管铝阳极化的工艺过程比较复杂,但在根据电化学原理、并严格控制工艺参数的基础上,仍然能以批量的方式制作出符合液体样品冲击压缩实验要求的铝绝缘膜同轴电探针。其要点主要是控制铝棒的预处理效果和电解参数的一致性、准确性。由于铝表面极化-氧化速度很快,在不同的电解条件下从表面活化区到钝化区的转换都是瞬间完成的。所以定量地绘出铝电极的极化曲线是保证阳极化绝缘膜质量和性能一致性的前提。若在对应于电阻极化过程完结的实验点 V_a 处不能读出数据,则阳极化成膜的起始电压就无法确定;同样,若不能找到对应的过钝化点 V_b ,在阳极化过程中外部施加的电压就可能把已经生成的绝缘膜击穿。可见,阳极化铝绝缘膜的生长主要在稳定钝化区,即 $V_a \sim V_b$ 区间内进行。在此区间铝绝缘膜生长的速度、厚度、均匀度、致密度和电绝缘强度等参数都与电解电压的大小、电流的波形及电解液的成分、温度以及封孔方式密切相关。为了提高工效,又不至于影响成膜质量,在给定条件下,根据文中图 3 给出的参数合理地选择阳极化电压和时间,能可靠地获得厚度在 $4 \sim 15 \mu\text{m}$ 之间的 Al_2O_3 膜。对环境条件的控制主要是对系统温度和电解液的浓度变化而言的。因为铝阳极化过程是放热反应,若不加以严格控制,系统温度会逐渐升高,导致成膜速度加快,但膜的结构变得疏松,电绝缘强度降低。相反,若环境因素使系统温度下降很多的话,将明显减缓成膜速度,腐蚀性的溶液将使已经生成的绝缘膜脱落,或产生缺陷。所以,本文提出将系统温度恒定在 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 也是必须做到的。但是仅对温度进行控制还是不够的。对长时间的电解过程还要注意溶液浓度的监控。通过及时添加新鲜电解液维持阳极化参数的稳定同样是很重要的。我们注意到,对阳极化铝探针进行高温水处理后,其绝缘膜表面在电解过程中形成的微孔隙结构会因形成水合氧化铝物的填充作用而萎缩或消失,有利于改善氧化膜的外观,并提高其电绝缘强度。因此,铝探针的阳极化应包括对新鲜的绝缘膜用去离子水进行沸水封孔。文中提及的铝棒预处理主要包括选择材料的批次、半球形的表面加工和粗

糙度研磨,它们对铝阳极极化绝缘膜的参数一致性的影响是不容忽略的。总之,铝阳极化同轴电探针的制作可归纳为选材→机械加工→测试极化曲线→按给定步骤进行电解→控制电解过程的参数→封孔及后期加工。与现行的手工涂漆工艺相比,阳极化铝电探针的优点非常明显,见表 4。

表 4 阳极化成膜与手工涂漆工艺优劣比较

Table 4 Comparison of anodization and japanning for the aluminium detectors

Item	Nickel tube	Toxicity	Cost	Efficiency	Controllability	Coherence	Reliability
Japanning	Needed	Yes	High	Low	Bad	Bad	Bad
Anodization	Unneeded	No	Low	High	Good	Good	Good

作为一种标准的铝同轴电探针阳极化处理程序,上述过程尚有待改进。例如进一步简化流程,找出一组宽适应范围的电解参数和实验条件等。事实上,在这方面我们已经作了一些工作,并找到了一个可行的替代方案,即用 5 : 1 的草酸与 50 % 的稀硫酸混合作电解液,而其它条件不变。如此得到的阳极化探针在其它指标相等的前提下,加工时间可节约 30 %。这是由于电解草酸溶液成膜致密,而电解硫酸溶液成膜速度快的缘故。此外,限于实验条件,我们只在低速碰撞条件下检验了所得到的阳极化探针,在静态低温环境下观测了探针绝缘膜的物理外观。我们相信,在下一步真实低温液体样品冲击压缩的实验中,铝阳极化探针的开关特性将会得到显著改善,这是同轴电探针的特性所决定的^[1,2]。

感谢四川大学化学学院的肖丹教授、徐泽民教授、向明礼教授和陈树民工程师在测定极化曲线和阳极化实验方面给予的大力帮助;感谢四川大学城环学院材料实验中心李蜀晋工程师在冲击碰撞实验上的指导。

References:

[1] Jing F Q. Introduction to Equation of State of Matter Experimentally(2nd ed) [M]. Beijing:Chinese Science Press, 1999. 270—299. (in Chinese)
经福谦. 实验物态方程导引(第 2 版) [M]. 北京:科学出版社,1999. 270—299.

[2] Wang J G. A Survey about Research of Shock Electric Detectors Abroad [J]. Detonation and Shock Wave,1984,4: 24—36. (in Chinese)
王金贵. 国外电探针研究概况 [J]. 爆轰波与冲击波,1984,4:24—36.

[3] Sun Y,Chen X M,Chen P S,et al. The Structure of Cryogenic Target on a Light-Gas Gun and a Technique for Preparation Liquid CO₂ Sample [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,1997,11(2):124—129. (in Chinese)
孙悦,陈先猛,陈攀森,等. 轻气炮低温靶的结构及液态 CO₂ 样品的制备技术 [J]. 高压物理学报,1997,11(2): 124—129.

[4] Sun Y,Meng C M,Wu G D,et al. Study on the Shock Compression Properties of Mixed Liquid N₂ and CO [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2002,16(3):217—223. (in Chinese)
孙悦,孟川民,吴国栋,等. 液氮与液态一氧化碳混合物的冲击压缩特性研究 [J]. 高压物理学报,2002,16(3): 217—223.

[5] Shi S C,Dong S,Huang Y,et al. Study on Compression of Liquid Nitrogen and Carbon Monoxide [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,1999,13(4):205—214. (in Chinese)
施尚春,董石,黄跃,等. 液态 N₂、CO 冲击压缩特性研究 [J]. 高压物理学报,1999,13(4):205—214.

[6] Shen M Z. Basic Theory and Application of Electrochemistry [M]. Beijing: The Publishing Company of Beijing Normal University,1987. 204—244. (in Chinese)
沈慕昭. 电化学基本原理及其应用 [M]. 北京:北京师范大学出版社,1987. 204—244.

[7] Mitchell A C,Nellis W J. Diagnostic System of the LLNL Two-Stage Light-Gas Gun [J]. Rev Sci Instrum,1981,52 (3):347.

[8] Tan C Y, Wang J S. Applied Technics for Surface Engineers [M]. Beijing: The New Time Publishing Company,

- 1998, 241—254. (in Chinese)
- 谭昌瑶, 王钧石. 实用表面工程技术 [M]. 北京: 新时代出版社, 1998. 241—254.
- [9] Dobatkin F N. Structures and Properties of the Semi Finished Aluminum Alloys' Products [M]. Translated by Hong Y X. Beijing: The Chinese Metallurgy Publishing Company, 1981. 141—146. (in Chinese)
- 多巴特金 B И. 铝合金半成品的组织与性能 [M]. 洪永先译. 北京: 冶金工业出版社, 1981. 141—146.
- [10] Wei B M. Eroded Theory and Application for Metals [M]. Beijing: The Chinese Chemistry Publishing Company, 1984. 261—276. (in Chinese)
- 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1984. 261—276.
- [11] Qiu Z X. Electrolysis of Aluminium [M]. Beijing: The Chinese Metallurgy Publishing Company, 1982. 47—59. (in Chinese)
- 丘竹贤. 铝电解 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982. 47—59.
- [12] Ruan Y P. Pulsed Horniness Anodized Oxidation for Casting Aluminium Alloy [J]. Electroplating & Pollution Control, 1994, 14(4): 22—24. (in Chinese)
- 阮阳屏. 铸铝合金脉冲硬纸阳极氧化 [J]. 电镀与污染控制, 1994, 14(4): 22—24.

A Kind of Anodized Aluminium Shock Wave Detectors

SUN Yue^{1,2}, YUAN Chang-Ying², ZHANG Xiu-Lu¹, WU Guo-Dong^{1,2}

(1. *Institute of High Temperature and High Pressure Physics,*
Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. *Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research,*
Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: For making a layer of insulated film, which are both thin, intact, even, compact, and with a higher electric insulating intensity, on a shaped pure aluminium wire (35 mm in length and 1 mm in diameter), we first measured a polarized curve of one half hemispherical end of the aluminium wire based on the anodization principle, and obtained an important technical condition that the aluminium insulated film can be grown steadily in the region of 3 ~ 13 V at the environment temperature of 50 ~ 60 °C. And then, we confirmed a series of applied operating steps and relevant technical parameters. Therefore, a good experimental recipe, which can be used to direct mass-producing shockwave velocity detectors with a good performance in coherence and reliability, has been determined naturally. At the same time, the influences of temperature condition in electrolysis system and sealing method with boiling water on the film's physical quality and electric insulating intensity were revealed. With the technique, a Al_2O_3 film of 4 ~ 15 μm has been made uniformly, which possesses insulating ability of D. C 250 V for 1 min duration. Furthermore, the physical appearance and electric insulating intensity of these detectors are undistinguishable, relative to the original when put them into the liquefied nitrogen for 4 h. The switched on and off consistencies of these probes are measured to be not over ± 20 ns tested by an impactor forging hammer of 300 N · m. Actually, the performance will be further improved under a higher shock pressure.

Key words: anodized aluminium film; shock wave velocity detector; electronic probe; shock compression; insulated film