

УДК 620.197:669:621:794

Использование закономерностей обратного рассеяния протонов энергии 5—8 МэВ для анализа структуры защитных оксидных покрытий

О. В. Беспалова, Е. А. Романовский, М. В. Серков

Научно-исследовательский институт ядерной физики Московского государственного университета, Москва, Россия

А. М. Борисов, В. П. Мичурина, О. С. Невская, И. В. Суминов,
Н. В. Титова, А. В. Эпельфельд

МАТИ — Российский государственный технологический университет
им. К. Э. Циолковского, Москва, Россия

Предложена модель формирования переходного слоя в покрытиях, полученных при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов в силикатно-щелочных электролитах. Проанализированы возможность использования закономерностей обратного рассеяния протона энергии и механизм наполнения покрытий, полученных микродуговым оксидированием (МДО). Исследована также возможность получения селективного слоя на поверхности фильтрующих элементов из титанового порошка и предложена модель его формирования.

Один из наиболее перспективных методов нанесения защитных покрытий на вентильные металлы и их сплавы [1] — это МДО. Оно заключается в управляемом синтезе сложных оксидных (керамикоподобных) пленок или покрытий на обрабатываемой поверхности из компонентов металла — основы и/или электролита в присутствии электрического разряда [2—8]. В отличие от традиционного анодирования МДО проводят чаще при переменном токе и гораздо более высоких напряжениях, главным об-

разом, в слабощелочных, экологически чистых электролитах. При этом можно получать толстые (до 400 мкм) покрытия без глубокого охлаждения электролита и детали. МДО-покрытия характеризуются высокими коррозионно-защитными свойствами, износостойкостью, физико-механическими свойствами, твердостью до 2500 кг/мм², а также высокими термостойкостью и электроизоляционными свойствами (до 30 В/мкм), прочностью сцепления с материалом основы и регулируемой пористостью (2—50 %).

Микродуговые разряды, мигрирующие по поверхности погруженных в электролит обрабатываемых деталей, оказывают термическое, плазмохимическое и гидродинамическое воздействия на покрытие, электролит и металл основы, в результате чего формируются керамикоподобные покрытия с регулируемыми в широком диапазоне элементным и фазовым составами, структурой и свойствами.

Изучение закономерностей формирования оксидного слоя при МДО проводилось в ряде работ [9–12]. В частности, в работе [9] выделен переходный слой на границе раздела оксида с металлом основы — алюминием. В этом слое происходит постепенный спад концентрации оксида, что предполагает развитую морфологию границы раздела металл—покрытие.

Исследования структуры переходного слоя проводили на образцах из алюминиевого сплава Д16, обработанного в силикатно-щелочном электролите в анодно-катодном режиме по методике, приведенной в [9]. Время оксидирования варьировали от 30 до 180 мин.

Исследование микроструктуры МДО-покрытия проводили на световом микроскопе фирмы Leits и на растровом электронном микроскопе S-520, а фазовый анализ покрытий — на рентгеновской установке ДРОН-3 с использованием Cu-K_α -излучения. Для элементного анализа использовали методы спектрометрии резерфордовского (РОР) и ядерного (ЯОР) обратного рассеяния ионов гелия энергии 1,5 МэВ и протонов энергии 7,8 МэВ, соответственно [9, 12, 13].

Данные спектрометрии РОР свидетельствуют о формировании в покрытиях сложной смеси оксидов элементов, входящих в состав как обрабатываемого сплава (Al, Cu, Mg, Mn), так и электролита (Na, Si), что дает возможность сделать предположение о керамикоподобной структуре МДО-покрытий. Качественное подтверждение этому — рентгенограммы покрытий, на которых выявлены отчетливые брэгговские отражения на кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунда) и силлиманита Al_2SiO_5 [14].

Спектрометрия ЯОР позволила получить данные о толщине и распределении по глубине основных компонентов покрытий — оксидов алюминия, магния и кремния. В частности, в покрытии на алюминиевом сплаве наблюдаются поверхностный слой со 100%-ной концентрацией оксида алюминия и промежуточный слой на границе покрытие—металл; где происходит спад концентрации оксида (рис. 1) [2]. Параметры этой структуры, обусловленной особой морфологией покрытия так же, как и другие свойства покрытий, сильно зависят от условий обработки. Растровая электронная микроскопия обратной стороны МДО-покрытия, отделенного от подложки, показала, что топография поверхности покрытия имеет глобулярный характер (рис. 2) [2]. При более сильном увеличении выявляется микро-

рельеф с топологией, близкой по параметрам к размерам элементов классической келлеровской ячейки, характерной для обычного анодирования.

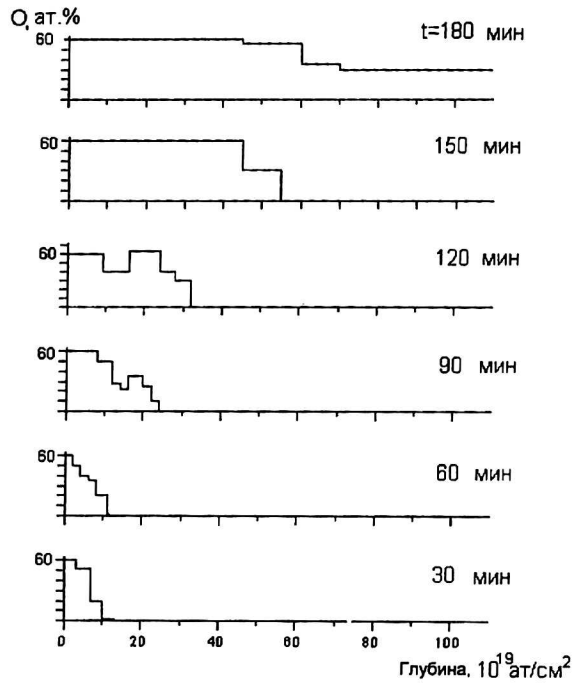


Рис. 1. Динамика изменения концентрационных профилей кислорода в МДО-покрытиях в процессе обработки

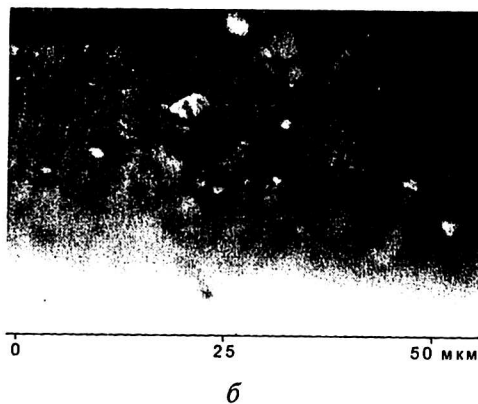
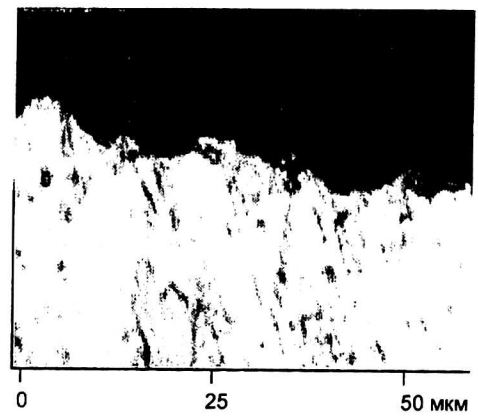


Рис. 2. Микрофотографии поперечных шлифов: а — глобулярные образования вещества покрытия на его границе с металлом основы; б — металлические включения в переходном слое

Объяснением такой морфологии покрытий может служить следующая модель МДО [2]. В отличие от анодирования, при котором разряд отсутствует и окисление идет относительно равномерно по всей поверхности, при МДО на поверхности наблюдается эффект перемещения относительно немногочисленных разрядов вследствие их регулярного затухания и зажигания новых. При возникновении в какой-либо точке микродугового разряда из-за сильного разогрева в канале происходит прогрев близлежащего участка покрытия, которое обладает развитой структурой микропор (рис. 3) [2]. Канал, в котором горит разряд, в течение какого-то времени является доминирующим в этой разогретой зоне. Термически активируя соседние участки, он способствует переходу через некоторое время разряда к другой поре. В течение этого времени в соседних порах происходит термически ускоренное электрохимическое взаимодействие электролита с металлом основы через барьерный слой на дне пор, что приводит к локальному росту участка покрытия и продвижению его в глубь подложки. При этом граница раздела выглядит в виде полусферической линзы с осью, совпадающей с осью разрядного канала. У соседних поровых каналов основаниями являются линзообразные полусферические ячейки, составляющие микрорельеф, хорошо видный при большом увеличении. После перехода микродугового разряда в другое место пора, в которой он функционировал ранее, превращается в канал с кратерообразным оплавленным устьем, что видно на РЭМ-фотографиях внешней стороны покрытия. Подобный внешний вид покрытие приобретает из-за того, что его поверхность на границе с электролитом находится под воздействием горячей катодной области разряда, в то время как на границе металл-покрытие температура в разряде недостаточна для оплавления последнего.

Таким образом, получены данные о морфологии, элементном и фазовом составе покрытий, образующихся на вентиляльных металлах и их сплавах при микродуговом оксидировании в силикатно-щелочных электролитах, отмечено образование линзообразных полусферических ячеек на границе между оксидным слоем и металлом основы. Однако остаются открытыми вопросы о формировании переходного слоя в целом, наполнении сформированных МДО-покрытий и особенностях микродугового оксидирования пористых подложек. Данным вопросам посвящена настоящая работа.

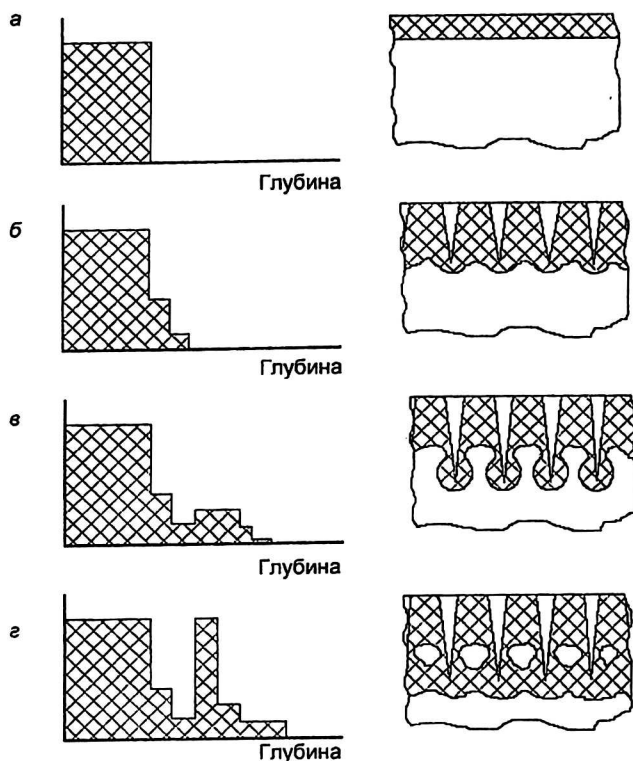


Рис. 3. Профиль концентрации кислорода и соответствующая ему структура переходного слоя (модель) на различных этапах обработки (а–д)

Модель формирования переходного слоя в покрытиях, полученных при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов

Для исследования формирования переходного слоя в МДО-покрытиях в качестве материала подложки был выбран алюминиевый сплав Д16. Образцы оксидировали в течение 30, 60, 90, 120, 150 и 180 мин. Исследования элементного состава и распределения элементов по глубине МДО-покрытий проводили с помощью метода спектрометрии обратного рассеяния протонов (ЯОР). Измерение ЯОР-спектров протонов энергии 7,7 МэВ проводили на циклотроне НИИЯФ МГУ по методике, описанной в [9]. Угол рассеяния составлял 160° при нормальном падении частиц на поверхность образца. Моделирование ЯОР-спектров в целях послойного элементного анализа проводили с помощью компьютерной программы NBS [10]. Были построены концентрационные профили кислорода по глубине МДО-покрытия. Структурный анализ проводили на световом микроскопе фирмы Leits на поперечных шлифах.

Анализ полученных данных позволил определить, что формирование переходного слоя в МДО-покрытии проявляется на концентрационных профилях как снижение доли кислорода с глубиной, причем наблюдаются два типа профилей: с немонотонным ($t = 90, 120$ мин) и с мо-

нотонным убыванием концентрации кислорода, (см. рис. 1).

Типичные примеры структуры переходного слоя МДО-покрытия представлены на микрофотографиях поперечных шлифов (см. рис. 2). Светлое поле соответствует металлу основы — алюминиевому сплаву Д16, темное — сформировавшемуся оксиду. Размеры неровностей границы раздела металл—оксид более чем на порядок величины превосходят шероховатость поверхности исходного образца. На рис. 2, а различимы локальные внедрения покрытия в металл—основу, на рис. 2, б видны металлические вкрапления в оксиде. Указанные топографические и морфологические особенности отчетливо проявляются при достаточно длительном (более 30 мин) времени оксидирования.

Рассмотрим полученные результаты в рамках развития модели, предложенной в работе [2]. Когда на начальном этапе процесса МДО на гладкой поверхности алюминиевого сплава формируется беспористый барьерный слой оксида, профиль концентрации кислорода имеет вид ступеньки (см. рис. 3, а). После того как на барьерной пленке начинает расти пористый слой, а в поровых каналах зажигаются микро-разряды, рельеф границы раздела металл—покрытие начинает меняться. В плане он представляет собой наложение единичных участков воздействия микро-разрядов, где идет термически активированный рост оксида. Возникающий таким образом переходный геометрический слой дает постепенный спад профиля концентрации кислорода (см. рис. 3, б).

В анодный полупериод, когда происходит наиболее интенсивное формирование оксида, центром роста локального участка покрытия является анод функционирующего разряда [15, 16], расположенный на дне центральной поры. По мере формирования оксида центры роста передвигаются вместе с границей раздела оксид—металл. При этом линзообразные микроячейки, формирующиеся на дне пор, где функционирует разряд, со временем трансформируются в глобулярные образования. На профиле концентрации кислорода подобная структура проявляется в виде локального максимума, который регистрируется на образцах, подвергнутых 90-минутной МДО-обработке (см. рис. 3, в). Наличие таких глобулярных образований можно наблюдать и на микрофотографиях поперечных шлифов (см. рис. 2, а).

На следующем этапе (120 мин) глобулярные образования, срастаясь друг с другом, "отделяют" частицы металла от подложки (см. рис. 3, г). Поскольку каждое такое металлическое вкрапление электрически изолировано от подложки, оно больше не участвует в процессе оксидирования. Такие металлические включения хорошо видны на микрофотографиях поперечных шлифов (см. рис. 2, б).

Таким образом, предложенная модель формирования переходного слоя МДО-покрытий удовлетворительно объясняет полученные экспериментальные данные.

Наполнение покрытий, полученных микродуговым оксидированием

Для повышения эксплуатационных характеристик МДО-покрытий применяют дополнительную обработку — наполнение. Для этого обрабатываемый образец после оксидирования погружают на некоторое время в кипящий раствор солей тяжелых металлов, дистиллированную воду и т. д. Эта процедура позволяет уменьшить сквозную пористость МДО-покрытий в несколько раз. Наполнение проводили по методикам, ранее разработанным для анодных покрытий. Эффективность наполнения оценивали по изменению сквозной пористости до и после наполнения.

В работе [17] для исследования эффективности наполнения были использованы образцы, прооксидированные в разных электролитах и при различных токовых режимах в течение 60—90 мин. Наполнение образцов проводили по методикам, приведенным в [18]. Использование спектрометрии ядерного обратного рассеяния позволило определить изменение состава по толщине покрытия после процесса наполнения и определить механизм наполнения МДО-покрытий.

Сравнение спектров ЯОР наполненных и ненаполненных образцов показало, что происходит увеличение концентрации кислорода во внутренней и внешней частях покрытия. Это скорее всего связано с особенностями строения МДО-покрытий. Известно, что относительно толстые МДО-покрытия состоят из трех слоев [14]: прилегающего к металлу переходного, рабочего слоя и внешнего технологического слоя. Переходный и технологический слои преимущественно состоят из алюмосиликатов и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и имеют развитую систему пор. Рабочий слой — менее пористый и содержит в основном корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, который инертен по отношению ко многим веществам и обладает такими уникальными свойствами, как высокие износостойкость и твердость. Так как способность к гидратации проявляет только $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, то наполнение МДО-покрытий приводит к увеличению концентрации кислорода только во внутреннем и/или внешнем слое. Эффективность наполнения МДО-покрытий в большей степени зависит от состава электролита, чем от токового режима оксидирования.

В данной работе исследована эффективность наполнения тонких МДО-покрытий со временем обработки 15, 30, 45 мин. МДО проводили в силикатно-щелочном электролите в анодно-катодном режиме, а наполнение — по методикам [18],

измерение сквозной пористости — по усовершенствованной экспресс-методике [18]. Для исследования элементного состава и распределения элементов по глубине МДО-покрытий использовали метод спектрометрии обратного рассеяния протонов.

На рис. 4 представлены типичные спектры ЯОР для МДО-покрытий до и после наполнения. Соответствующие им концентрационные профили кислорода, подобранные с помощью моделирования ЯОР, представлены на рис. 5. При анализе спектров ЯОР выявлено, что наполнение МДО-покрытий (сформировавшихся за 15 мин) практически не повлияло на их химический состав. Для покрытий, полученных при оксидировании в течение 30 и 45 мин, характерно незначительное увеличение концентрации кислорода по всей толщине покрытия. При наполнении МДО-покрытия (30 мин) в растворе бихромата калия также происходит подтравливание верхней части покрытия.

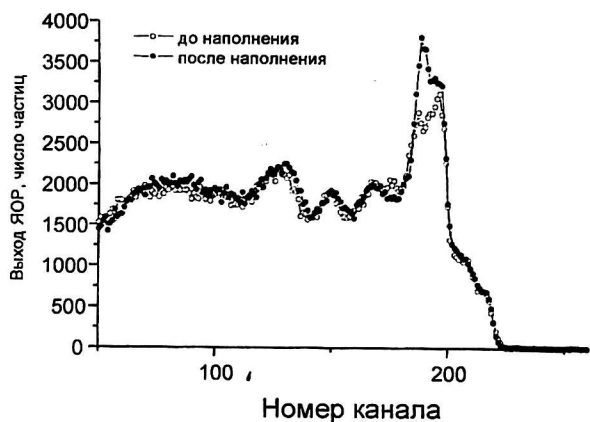


Рис. 4. Спектры ЯОР для МДО-покрытий, оксидировавшихся в силикатно-щелочном электролите при анодно-катодном режиме в течение 30 мин

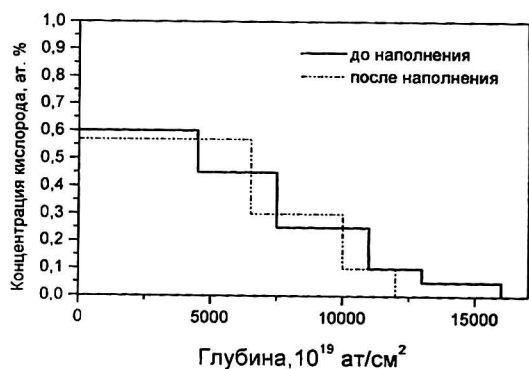


Рис. 5. Профиль концентрации кислорода, рассчитанный для спектров, изображенных на рис. 4

На рис. 6 представлен график динамики сквозной пористости МДО-покрытий после наполнения. При наполнении в дистиллированной воде, растворе бихромата калия и ацетата никеля происходит в основном уменьшение этой порис-

тости МДО-покрытий. Использование в качестве раствора наполнения молибдата натрия приводит к увеличению сквозной пористости у всех образцов.

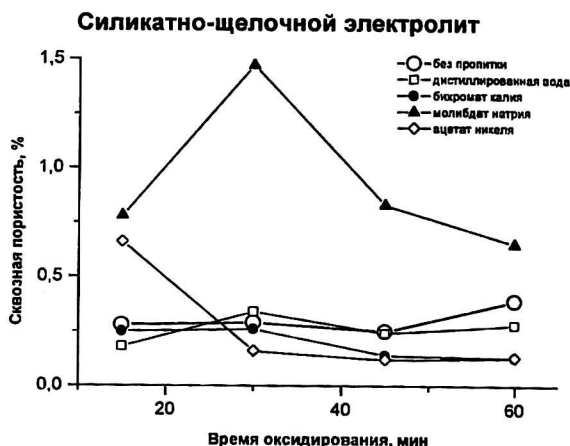


Рис. 6. Сквозная пористость МДО-покрытий до и после наполнения

Получение селективного слоя на поверхности фильтрующих элементов из титанового порошка

Микродуговое оксидирование пористых субстратов, например фильтров или напыленных покрытий, имеет свои характерные особенности, в частности, при МДО происходит уменьшение их пористости. В данной статье исследована возможность получения селективного слоя на поверхности пористых фильтрующих элементов, выполненных из титанового порошка, и предложена модель его формирования. Развитие современной техники предъявляет все более высокие требования к чистоте используемых материалов и сред, в том числе и к жидкостям. Наиболее эффективными тонкофильтрующими элементами являются двухслойные системы, изготовленные из порошковых материалов и имеющие селективный слой. Последний формируется методом нанесения дополнительного слоя мелкодисперсного порошка на поверхность предварительно изготовленного пористого элемента с последующим его прессованием и спеканием. Недостатки данной технологии — относительная сложность и значительное количество брака получаемых изделий.

Применение МДО для изготовления порошковых фильтрующих элементов из титана позволяет существенно упростить получение селективного слоя. Во-первых, рост МДО-покрытий на титане идет как в глубь металла основы, так и наружу за счет того, что объем получающегося TiO_2 в 1,76 раза больше объема Ti , из которого он образовался [19], а также за счет возможности включения в покрытие компонентов электролита. Благодаря этому умень-

шается пористость селективного слоя. Во-вторых, из-за интенсивного газовыделения в порах при электролизе воды и парообразования формирование покрытий происходит во внешних слоях фильтрующего элемента, непосредственно контактирующих с электролитом.

Образцами для исследований служили пористые элементы, полученные из титанового порошка методом радиального изостатического прессования в полиуретановых формах с последующим их спеканием. Размер частиц исходного титанового порошка не превышал 40 мкм. Фильтрующие элементы имели размер 20×15×4 мм, размер пор составлял 10–12 мкм при общей пористости 45–50 %.

МДО образцов проводили в алюминатно-фосфатном электролите в мягком анодно-катодном режиме при плотности тока 15 А/дм². Время оксидирования варьировали от 15 до 40 мин. Образец служил рабочим электродом, а электролитная ванна, изготовленная из нержавеющей стали, — противоэлектродом электрохимической ячейки.

Металлографический анализ шлифов показал, что с увеличением времени оксидирования растет толщина селективного слоя. Для 30-минутного процесса МДО она составила от 7–8 до 20 мкм, диаметр пор при этом уменьшился до 6–8 мкм.

Анализ спектров ЯОР МДО-покрытий на полученных фильтрующих элементах показал, что основными элементами, входящими в их состав, являются Ti, Al, O. Содержание этих элементов соответствует атомному соотношению Al:Ti:O = 4:6:18. Фосфор, в небольшом количестве находящийся в составе электролита, в спектрах ЯОР не проявляется, по-видимому, из-за его незначительной концентрации в покрытии.

Анализ литературных данных показал [20], что покрытие может состоять из смеси $xTiO_2 + yAl_2O_3$, часть которой обычно является шпинелью Al_2TiO_5 .

Найденное в данной работе соотношение элементов не может быть представлено в виде такой смеси из-за дефицита кислорода. Так как при микродуговом оксидировании вещества, входящие в состав покрытия из электролита, не могут существовать в нем в свободном состоянии, можно предположить, что после оксидирования в МДО-покрытии остается свободный титан, например в составе композиции $6(Al_2O_3 \cdot TiO_2) + 3TiO_2 + Ti$.

Возможным объяснением наличия свободного металлического титана в МДО-покрытии в селективном слое может служить модель, приведенная на рис. 7. На начальном этапе процесса электролит через сквозные поры контактирует с большинством частиц порошка (см. рис. 7, а). Далее благодаря газовыделению процесс МДО локализуется в поверхностном слое фильтрующего элемента, но при этом оксидирование в отдельных местах может происходить и в более

глубоких слоях, что подтверждается данными о толщине образовавшегося слоя. В точках механического контакта частиц порошка МДО-покрытие растет медленнее из-за большего пути доставки кислорода, и электрический контакт между частицами порошка на этой стадии не теряется (см. рис. 7, б). Однако со временем эти участки по боковым путям диффузии зарастают оксидом, и процесс формирования МДО-покрытия в поверхностном слое прекращается из-за потери электрического контакта между частицами. При этом пористость в поверхностном слое уменьшается из-за роста МДО-покрытия наружу (см. рис. 7, в).

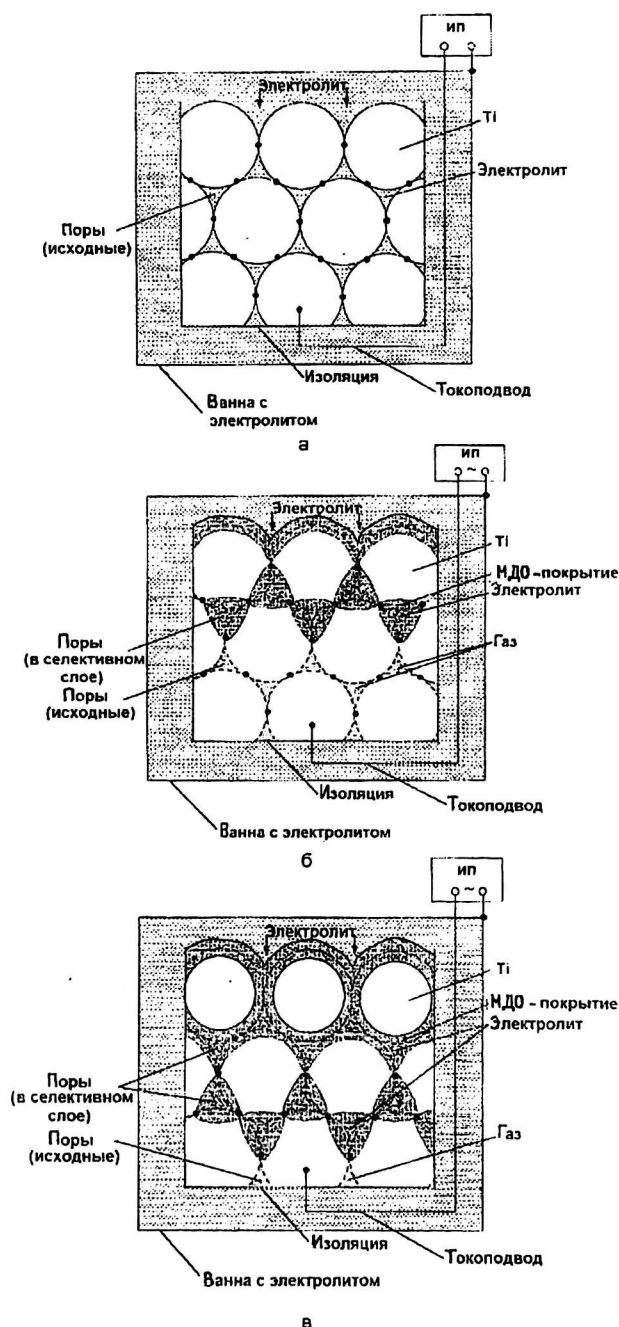


Рис. 7. Модель, объясняющая наличие свободного металлического титана в МДО-покрытии в селективном слое

Далее процесс оксидирования может продвигаться к более глубоким слоям фильтрующего элемента, однако отдельные ядра частиц титанового порошка в поверхностных слоях остаются непрооксидированными, что и регистрируется методами обратного рассеяния.

Таким образом, полученные результаты показали возможность и эффективность применения МДО для формирования селективных слоев на фильтрующих элементах из спеченного титанового порошка, а данные исследований их состава методом ЯОР удовлетворительно описываются предложенной в работе моделью.

Авторы благодарят О. Н. Дунькина за помощь в проведении МДО-обработки и С. В. Семенова за металлографический анализ.

Работа выполнена при финансовой поддержке правительства Москвы по разделу "Инфраструктура и адресная поддержка науки".

Литература

1. Суминов И. В., Эпельфельд А. В., Борисов А. М., Романовский Е. А., Беспалова О. В. // Наука в России. 1999. № 4. С. 21.
2. Суминов И. В., Эпельфельд А. В., Борисов А. М. и др. // Известия АН. Сер. физич. 2000. Т. 64. № 4. С. 763.
3. Николаев А. В., Марков Г. А., Пещевский Б. И. // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1977. Вып. 5. № 12. С. 32.

4. Аверьянов Е. Е., Файзуллин Ф. Ф. // Электронная обработка материалов. 1978. № 4. С. 23.
5. Черненко В. И., Снежко Л. А., Бескровный Ю. М. // Вопросы химии и химической технологии. 1981. № 65. С. 28.
6. Поляков О. В., Баковец В. В. // Химия высоких энергий. 1983. Т. 17. № 4. С. 291.
7. Саакян Л. С., Ефремов А. П., Эпельфельд А. В. // Физико-химическая механика материалов. 1986. Т. 22. № 6. С. 92.
8. Гордиенко П. С., Руднев В. С. // Защита металлов. 1990. Т. 26. № 3. С. 467.
9. Романовский Е. А., Беспалова О. В., Борисов А. М. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 1999. № 5—6. С. 106.
10. Borisov A. M., Luntzov S. V., Sukharev V. G. NBS code for Rutherford and nuclear backscattering data analysis. 7th Russian-Japanese Int. Symp. "On interaction of fast charged particles with solids". Program and Abstracts. — N. Novgorod. 2000. P. 36.
11. Францевич И. Н., Пилянкевич И. Н., Лавренко В. А., Вольфсон А. И. Анодные оксидные покрытия на металлах и анодная защита. — Киев: Наук. думка, 1985. — 280 с.
12. Романовский Е. А., Борисов А. М., Горяга Н. Г. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 1997. № 1. С. 65.
13. Романовский Е. А., Беспалова О. В., Борисов А. М. и др. // Известия АН. Сер. физич. 1998. Т. 62. С. 1451.
14. Саакян Л. С., Ефремов А. П., Эпельфельд А. В. и др. // Физико-химическая механика материалов. 1987. Т. 23. № 6. С. 88.
15. Эпельфельд А. В., Людин В. Б., Дунькин О. Н., Невская О. С. // Известия АН. Сер. физич. 2000. Т. 64. № 4. С. 759.
16. Ховатсон А. М. Введение в теорию газового разряда: Пер. с англ. — М.: Атомиздат, 1980. — 182 с.
17. Беспалова О. В., Борисов А. М., Мичурина В. П. и др. — М., ФХОМ. 2002. С. 63.
18. Беспалова О. В., Борисов А. М., Мичурина В. П. и др. — М., ФХОМ. 2003. С. 66.
19. Гордиенко П. С., Гнедков С. В. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов. — Владивосток: Дальнаука, 1997. — 185 с.
20. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. — М.: Металлургия. 1976. — 472 с.

Application of protons of the 5—8 MeV protons backscattering regularities for the analysis of an oxide protective coatings structure

O. V. Bepalova, E. A. Romanovsky, M. V. Serkov
Institute of Nuclear Physics of Moscow, Russia

A. M. Borisov, V. P. Michurina, O. S. Nevskaya, I. V. Suminov,
N. V. Titova, A. V. Apelfeld
MATI, Russian State Technological University, Moscow, Russia

The model of formation of a transitional layer in coating obtained during microarc oxidation of aluminium alloys in silicate-alkaline electrolytes is offered. The opportunities and mechanism of coatings obtained by microarc oxidation sealing are analyzed. The opportunity of obtaining of a selective layer on surface of filter elements made from a titanium powder is studied and the model of its formation is offered.