

11;12

Анализ свойств и структура оксидированных покрытий, полученных на Al–Cu- и Al–Mg-сплавах

© А.Д. Погребняк,^{1,2} М.К. Кылышканов,³ Ю.Н. Тюрин,⁴ А.Ш. Каверина,² И.В. Якущенко,²
А.А. Борисенко,² Б.А. Постолюный,² И.А. Кулик²

¹ Институт металлофизики НАН Украины Г.В. Курдюмова НАН Украины,
40021, Сумы, Украина

² Сумский государственный университет, Сумский институт модификации поверхности,
40007, Сумы, Украина

³ Восточно-Казахстанский государственный технический университет,
070000, Усть-Каменогорск, Казахстан

⁴ Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины,
03680, Киев, Украина
e-mail: alexp@i.ua

(Поступило в Редакцию 21 апреля 2011 г. В окончательной редакции 5 августа 2011 г.)

Представлены результаты новых исследований по созданию защитных оксидных покрытий на основе Al_2O_3 (Si, Mn) на сплавах алюминия с помощью электролитно-плазменного оксидирования. Анализ проводился с помощью растровой электронной микроскопии SEM с EDS (энергодисперсным микроанализом), а также рентгенофазового анализа (XRD), Резерфордского обратного рассеяния ионов (RBS) $^4He^+$ и протонов, применения наноиндентора и тестов на износ, определения коэффициента трения и акустической эмиссии. Результаты показали, что формируются покрытия хорошего качества с высокой твердостью и стойкостью к износу, а также малой температуропроводностью. Обнаружено, что наряду с Al_2O_3 в покрытии находятся Si, Mn, C и Ca. Определена стехиометрия данного покрытия. Плотность и твердость покрытия близка по значениям к таковым у α -фазы Al_2O_3 в покрытии на подложке Al–Cu (D-16), а на покрытии, осажденном на подложке Al–Mg (S006), эти величины в 1.5 раза меньше.

Введение

Сплавы типа дюралюминия, такие как D-1 и D-16, широко распространены в современной промышленности. Наряду с высокой прочностью (400–500 МПа) они имеют небольшую плотность. Хотя по прочности алюминиевые сплавы и уступают сталям [1–3], но по удельной прочности (отношение временного сопротивления к плотности) значительно превосходят их, что обеспечило широкое применение алюминиевых сплавов в авиации и ракетной технике [1].

Защита поверхности изделия из алюминиевого сплава осуществляется теплостойким слоем из окиси алюминия, который формируется на основе сплава алюминия, титана, меди. Эти технологии характеризуются низкими затратами энергетических ресурсов и отличаются простотой оборудования. Они позволяют часть слоя из алюминиевого сплава окислить, сформировать его в виде высокотемпературного окисла алюминия — $\alpha-Al_2O_3$.

Целью настоящей работы было изготовление оснастки для микродугового оксидирования протяженных изделий из алюминиевых сплавов и отработка новых режимов, технологии осаждения оксида алюминия вместе с карбидом кремния и другими добавками.

Особенностью анодно-искрового процесса, или, как его еще называют, микродугового оксидирования (МДО), является то, что при обработке используется энергия электрических микроразрядов на обрабатываемой поверхности в электролите. Многочисленные ис-

следования [4–6] описывают особенности образования оксидов при потенциалах, вызывающих микропробой сплошного материала. Толщина оксидных покрытий на поверхности сплошных материалов зависит от напряженности электрического поля и может составлять 5–1000 μm [6–8]. В процессе электролиза на аноде выделяется кислород, который активизируется электрическим разрядом и окисляет металл изделия. По мере увеличения оксидного слоя для сохранения электрического режима оксидирования необходимо увеличивать напряженность электрического поля до тех пор, пока не наступит стабилизация микродуговых разрядов. Процесс оксидирования имеет затухающий характер, и для его возобновления необходимо повышение напряженности поля до величины, обеспечивающей пробой оксидного слоя и образования дуговых разрядов. Время существования разрядов варьируется в пределах $1 \cdot 10^{-3}$ –0.1 s. Начало пробоя оксидного слоя носит массовый характер, что сопровождается резким броском плотности электрического тока до $10 A/cm^2$. Угасание разрядов идет постепенно с течением времени и повышением толщины и электрической прочности оксидного покрытия. Обработка осуществлялась в течение 22–25 min при плавном повышении электрического потенциала в межэлектродном зазоре от 150 до 300 В, где в качестве электролита использовался водный раствор КОН.

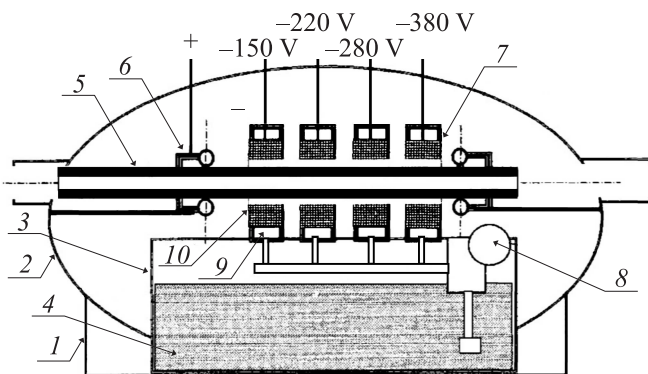


Рис. 1. Схема установки для микродугового оксидирования поверхности изделия вытянутой формы.

Описание установки и метода оксидирования

Технологическая оснастка обеспечивала оксидирование только той поверхности, которая омывалась электролитом, что позволяло создать защитное покрытие на локальных участках поверхности изделия.

Установка для микродугового оксидирования поверхности изделия вытянутой формы (рис. 1) содержит станину 1, защитный кожух 2, бак 3 с электролитом 4. На корпусе закреплены: механизм, подающий изделия 6 и закрытые кольцевые колоды 7; электролит подается из бака насосом 8 в полости катодов 9 и через отверстия катодов в кольцевую щель между поверхностями трубки — анода и катодов 10. Поток электролита через кольцевую щель между поверхностью катода и изделием (анода) исключает его перегрев и обеспечивает возможность работы при высоких плотностях энергии.

Работа установки осуществляется следующим образом. Включается подача электролита в катоды 7, изделия 5 перемещаются механизмом 6 в катоды. Одновременно подключается электрический потенциал на все катоды. Потенциал, подключенный на катоды, увеличивается на ходу изделия от 150 до 300 V. Это обеспечивает плавное увеличение толщины оксидного слоя на поверхности изделия из алюминиевых сплавов.

Механизм для подачи трубки является одновременно и токосъемником, обеспечивающим токопровод к алюминизированной поверхности трубки. Электрический потенциал подключается от специального преобразователя через проходы в защитном корпусе.

Экспериментальные работы проводились с использованием изделий из сплавов D-16 и сплава S006 протяженного типа до 0.5 m длиной и шириной до 0.07 m. Из изделий были приготовлены образцы размером 20 × 30 × 2.8 mm, на которых были проведены все исследования.

Разработанная нами установка позволяет вести оксидирование при межэлектродных зазорах 20–30 mm, что снижает потери энергии и обеспечивает оформление ок-

сидного слоя до 150 μm при нагревании электрическим полем с напряженностью около 340 V. Оптимальная температура электролита для осуществления технологии составляет 50–60°C и обеспечивается за счет использования потерь электрической энергии в межэлектродном зазоре электролитной ячейки. Состав электролита: 100l H₂O, 300 g NaOH, 400 g Na₄P₂O₇, 1.5 kg Na₂SiO₃, 1000 ml технического глицерина, 5 g Al₂O₃. В процессе оксидирования происходит образование смешанных оксидов алюминия и металлов, входящих в комплексные анионы электролита [9,10]. Ввод анионов металла в электролит может осуществляться за счет растворения электрода-анода и соответствующего сплава. В установившемся режиме оксидирования плотность тока составляет 0.1–0.5 A/cm² [11–14]. Основными параметрами, позволяющими управлять процессом электролитно-плазменного оксидирования и свойствами покрытий, являются концентрация электролита, напряжение, плотность тока, температура, продолжительность процесса, состав сплава и, возможно, его термическая обработка [11–16].

В работе [17] был подробно описан процесс (ЭПТ) электролитно-плазменной технологии. На рис. 2 кривая представляет результаты, полученные во время обработки провода (AISI 1080, высокоуглеродистая сталь) в динамической системе, куда электролит подавался со скоростью 3–5 l/min [8], и провод двигался через реактор ЭПТ (камеру) со скоростью 3 m/min. При низких напряжениях U₁, ток линейно возрастает с увеличением напряжения согласно закону Фарадея. Этот режим сопровождается наличием газа (обычно H₂), как и в нашем случае, что показано на рис. 2 (вставка b). При дальнейшем увеличении напряжения достигается точка U₂ (> 90 V), которая привлекает внимание ученых, изучающих электролитические плазменные процессы. Эта область характеризуется наличием светящегося

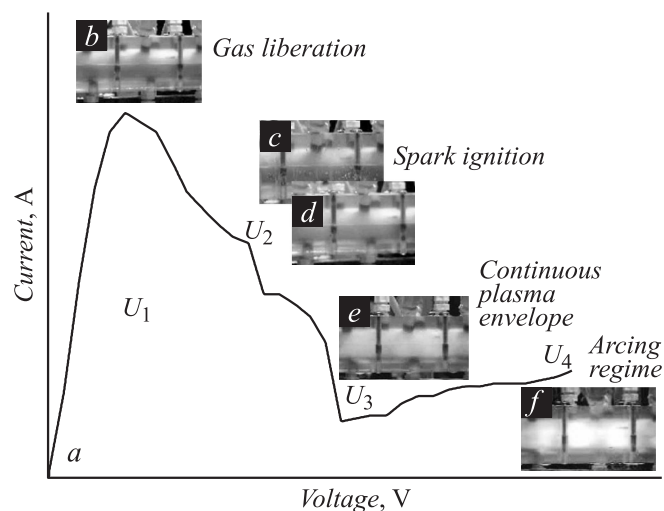


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика для ЭПТ-обработки в катодном режиме.

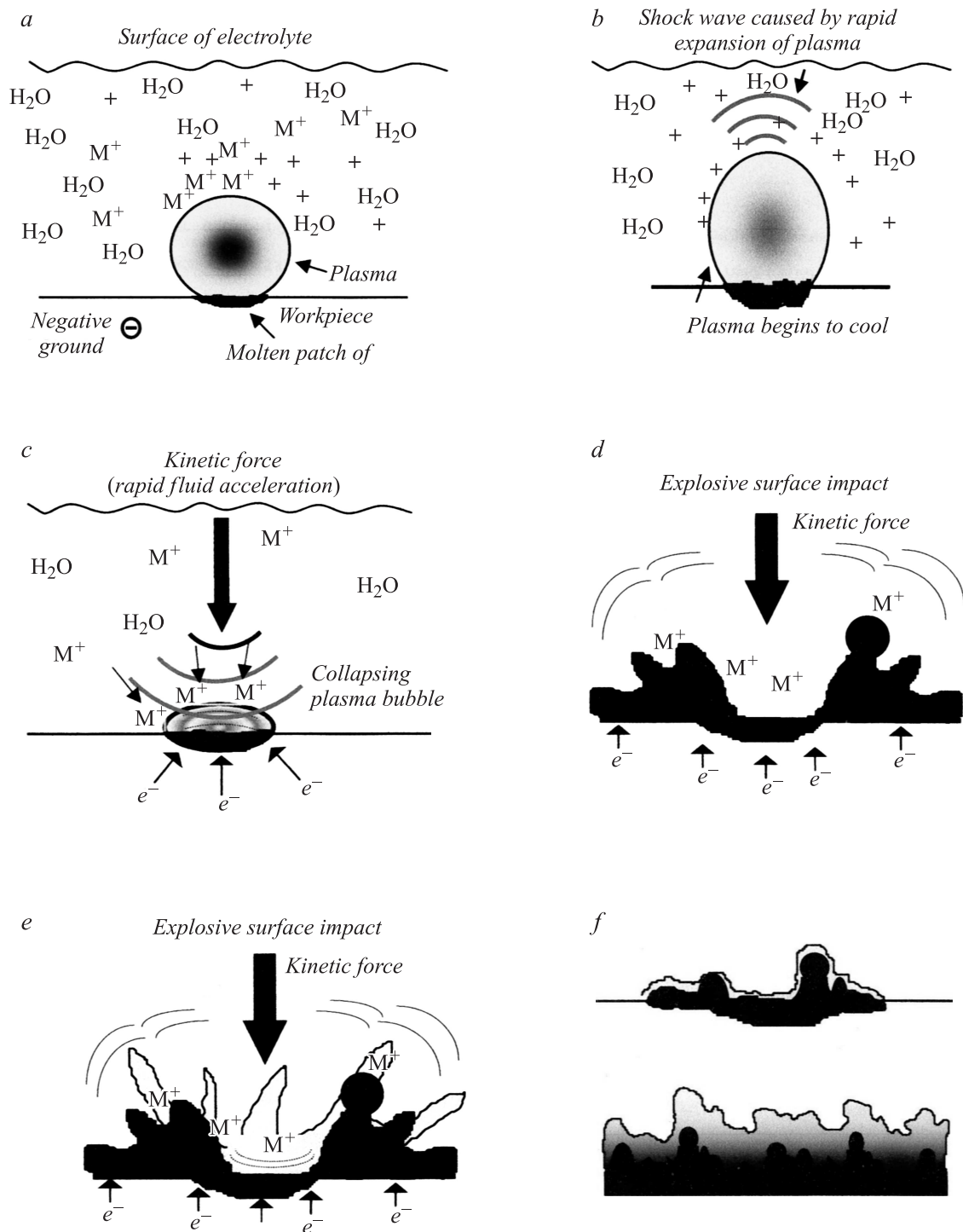


Рис. 3. Схема механизма электро-плазменной обработки.

газа, он нестабилен, о чем свидетельствует значительное количество колебаний тока. Ток, обозначенный в этом режиме на рис. 2 — это средний ток колебаний. Вставки *c* и *d* на рис. 2. показывают нестабильность, которая сопровождается прерывистым свечением газа. Появление светящегося газа было обусловлено испарением электролита вблизи электрода (в данном случае,

катода) благодаря джоулеву теплу [9–12]. Экспериментальные исследования, проведенные Сенгупта и др. [18] без подтверждения джоулева тепла, показывают, что нормальный электролиз невозможен без формирования светящегося газа, поскольку не происходит электролитическое газовыделение, возрастающее с ростом напряжения.

Цвет свечения зависит от происхождения ионов металлов, входящих в состав сплава. Например, оранжевая плазма наблюдалась у сплава NaHCO_3 (ионы Na), голубая встречается у ZnSO_4 (ионы Zn). Цвета наблюдаются в основном из-за разрядки плазмы на поверхности рабочей детали, в которой различные элементы излучают световые волны разной длины.

При увеличении напряжения до U_3 катод окружается сплошной газообразной плазмой, которая характеризуется значительным снижением тока. Это режим работы ЭПТ, когда плазма стабильна, и когда можно осуществлять контролируемую обработку поверхности (вставка *e* на рис. 2). Этот режим был открыт Келлогом и называется область Келлога. Корреляция формирования стабильной плазмы с явлениями перехода в парообразное состояние при кипении или „выгорания“, наблюдаемыми в системах, где кипящая жидкость взаимодействует с горячей стенкой, и использование гидродинамической неустойчивости Гельмгольца и Тейлора, дают интересные результаты. Известно, что критическая плотность тока для условий появления стабильной плазмы зависит от многих факторов, включая форму (плоскую или круглую), размер и ориентацию электрода. В экспериментальных исследованиях было показано, что более высокие напряжение и плотность тока были необходимы для формирования устойчивой плазмы при увеличении диаметра электрода. Это согласуется с результатами других авторов при исследовании катодного режима. Двигаясь к напряжению U_4 , интенсивное искрение наблюдается вместе с плазменной оболочкой (вставка *f* на рис. 2). Это агрессивный режим, и он может иметь пагубное воздействие на поверхность изделия.

Из рис. 3 видно, что во время режима стабильной плазмы заготовка окружена непрерывной газовой оболочкой. Высокий потенциал между электродами приводит к концентрации положительных ионов, которые присутствуют в электролите, в непосредственной близости от катода, в основном на поверхности пузырьков газа. Таким образом, очень высокий положительный заряд находится в непосредственной близости от катода. Это приводит к высоко локализованной напряженности электрического поля между катодом и положительным зарядом. Ранее было отмечено, что во время ЭПТ напряженность электрического поля плазменного слоя может достигать 105 V/m и выше [5,17,19]. Когда достигается такая напряженность электрического поля, газовое пространство внутри пузырьков ионизируется и появляется плазменный разряд [20]. На рис. 3, *a* показано увеличенное изображение такой рабочей поверхности. Один пузырек плазмы показан для наглядности. В реальности пузырек окружен большим количеством плазменных пузырьков. Температура плазмы в некоторых местах может достигать 2000°C. Эти горячие пузырьки плазмы окружены относительно прохладным электролитом (примерно 100°C), что ведет к остыванию плазмы. В результате, пузырек лопается на по-

верхности металла, (рис. 3, *b–g*). Длительность разряда плазмы предположительно около 10^{-6} s. Вся поверхность катода не покрывается сплошным слоем плазмы, а покрывается определенным количеством дискретных плазменных разрядов в каждый отдельный момент времени.

При лопании пузырьков возможны два явления. Первое — это положительные ионы, которые сконцентрированы вокруг пузырька, увеличиваются непосредственно на поверхности катода. Второе — когда лопается пузырек, накопленная энергия высвобождается в газовый слой, и кинетическая энергия передается к жидкому слою, а от него к поверхности рабочей детали. Эта энергия может быть очень высокой, и ионы, изначально ускоренные взрывом от лопающегося пузырька, в дальнейшем движутся к поверхности катода благодаря этой кинетической энергии. Это приводит к осаждению ионов металла, присутствующих в электролите, на поверхность рабочей детали (рис. 3, *e, f*). Движение ионов в ЭПТ происходит в основном благодаря ускорению ионов через плазму и благодаря поглощению ионов, когда лопается пузырек. ЭПТ — это динамическая система, где движение электролита через реактор с высокой скоростью приводит к быстрому переносу ионов к слою плазмы. В работах [9,12] мы также писали о гидродинамическом переносе ионов от массы к рабочей поверхности в похожих электролитических плазменных системах. Комбинация гидродинамического потока с эффективными механизмами ионного транспорта во время процесса осаждения ЭПТ приводит к высокой скорости осаждения.

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 4 представлен внешний вид поверхности образцов с покрытием из оксидированного алюминиевого сплава. Металлографический анализ образцов (поперечный и косой шлифы) показывает, что полученный оксидный слой толщиной от 32 до 56 μm более плотен возле алюминиевой подложки. На поверхности оксидный слой имеет большую пористость и состоит из множества оплавленных участков в виде микрократеров и каплевидных следов плавления оксидного слоя. Анализ результатов исследования показывает, что микродуговой процесс распространяется внутри пор покрытия. В порах покрытия также заметны следы локализации микродуг в виде оплавленных кратеров. Таким образом, формируется оксидный слой с развитой поверхностью внутри алюминиевого сплава [8,9].

Как показал рентгенофазовый анализ (см. табл. 1, 2), покрытие состоит в основном из тугоплавкой фазы оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и возможно образование сложных оксидов с участием SiO_2 и CaO . На рис. 4, *b* представлен рентгеновский энергодисперсный спектр. Как видно из этого спектра, имеется в поверхностном

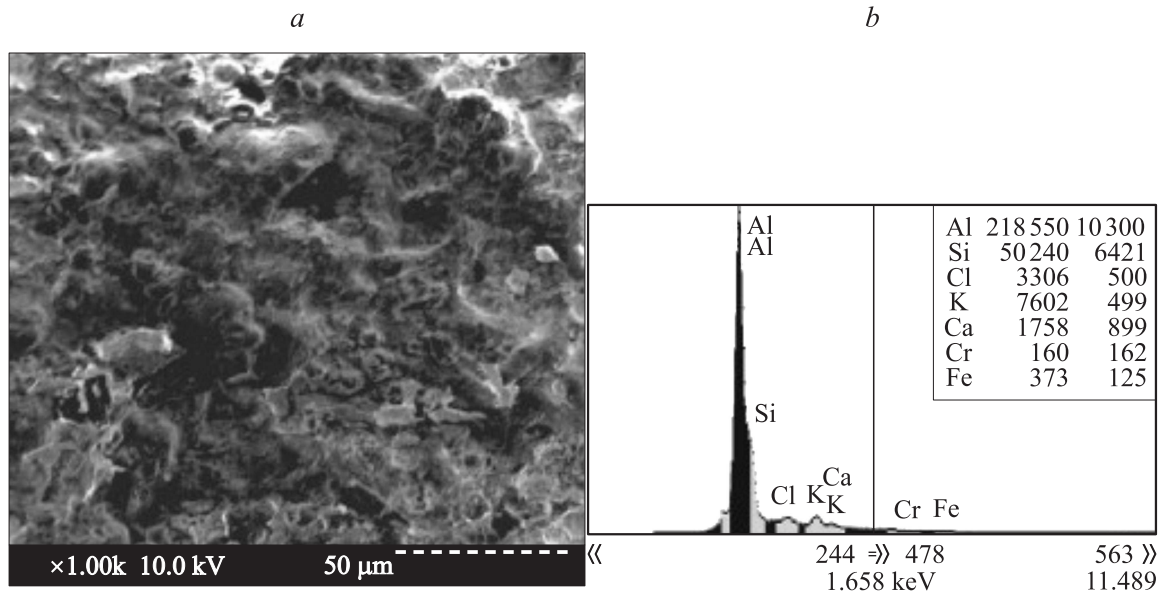


Рис. 4. *a* — изображение поверхности сплава D-16, полученного с помощью растровой электронной микроскопии, *b* — рентгеновский энергодисперсионный спектр, полученный из участка поверхности покрытия.

слое ($80 \times 80 \mu\text{m}^2$ и глубине слоя толщиной около $2 \mu\text{m}$) имеется высокая концентрация Al, концентрация Si и кислорода в 1.5 раза меньше, а остальные элементы (K, Ca, Cr, Fe, Cl) имеют концентрацию меньше 1% (для образца из сплава D-16).

Таблица 1. Результаты рентгеновского анализа образцов D-16 с оксидированным покрытием из Al_2O_3 с участками из SiC

2θ	θ	2θ	$2 \sin \theta$	d (табл.)	Фаза	hkl
25.40	12.5	0.432879	3.559886	—	—	—
32.00	16.0	0.561274	2.795348	—	—	—
35.04	17.32	0.595416	2.588106	2.571	α -Mn	222
37.50	18.55	0.638264	2.421951	—	—	—
39.24	19.42	0.66488	2.317711	2.308	δ - Al_2O_3	132
43.24	21.42	0.730403	2.109794	2.101	α -Mn/SiC	330/006
44.34	22.17	0.754711	2.041844	2.043	SiC	—
45.50	22.55	0.766979	2.009181	2.008	Cu	111
52.44	26.2	0.883638	1.743927	1.7401	Al_2O_3	024
57.34	28.52	0.95493	1.613731	1.61	Mg	110
61.14	30.37	1.011164	1.523986	1.528	α -Mn	530
65.10	32.35	1.070179	1.439946	1.435	Al	—
66.50	33.25	1.096586	1.405271	1.4046	δ - Al_2O_3 /SiC	214/009
68.15	34.07	1.12041	1.375389	1.3739	Al_2O_3 /SiC	330/006
79.54	38.27	1.238736	1.24401	1.245	Si	331
78.15	39.07	1.260538	1.222494	1.22	Al/SiO ₂	—
84.25	42.17	1.342665	1.147717	1.1473	Al_2O_3	223
95.14	47.14	1.471485	1.047241	1.0463	Al_2O_3	315
101.10	50.35	1.539913	1.000706	1.001	Si	831
112.04	53.02	1.658465	0.929172	0.93	Al	—
116.24	58.12	1.698312	0.907372	0.9079	Al_2O_3	324
127.00	63.30	1.788742	0.862464	—	—	—
136.10	68.05	1.85502	0.830719	0.83	Cu/SiC	305
145.00	72.42	1.906592	0.808248	0.808	Si/Cu	—

На рис. 5, *a* представлено изображение поверхности образца из сплава S006 с покрытием, полученным с помощью электронно-плазменного оксидирования. Как видно, на поверхности имеется множество оплавленных участков в виде микрократеров и каплевидных следов плавления оксидного слоя. Кроме того на рис. 5, *a* обозначены точки, в которых проводился интегральный микроанализ. Из спектра, приведенного на рис. 5, *b*,

Таблица 2. Результаты рентгеновского анализа, полученные на образцах S006 с покрытием из Al_2O_3 (Si, Ca)

2θ	θ	$2 \sin \theta$	d (расч.)	d (табл.)	Фаза	hkl
34.00	17.0	0.584743	2.637054	—	—	—
39.39	19.49	0.667285	2.310858	2.308	δ - Al_2O_3	132
41.24	20.42	0.697798	2.209807	—	—	—
44.24	22.12	0.753095	2.04755	—	—	—
45.39	22.49	0.765044	2.015569	2.008	Cu	111
56.54	28.27	0.947254	1.627863	1.628	δ - Al_2O_3	211
60.44	30.22	1.006643	1.531824	1.53	SiO ₂	324
64.54	32.27	1.067819	1.444064	1.445	δ - Al_2O_3	214
66.54	33.27	1.09717	1.405434	1.405	δ - Al_2O_3	440
77.59	39.0	1.258641	1.225131	1.22	SiO ₂	622
79.24	39.42	1.27	1.214173	1.21	Si	—
80.54	40.27	1.292781	1.192778	1.193	α - Al_2O_3	217
96.24	48.12	1.489089	1.035532	1.0356	δ - Al_2O_3	252
98.49	49.24	1.514902	1.017888	1.017	CuO	024
102.24	51.12	1.556925	0.990414	0.994	α -MnO ₂	712
111.39	55.49	1.648055	0.935649	0.932	α -MnO ₂	213
116.10	58.05	1.69702	0.908651	0.9079	Al_2O_3	324
121.24	60.42	1.739335	0.886546	0.885	α -MnO ₂	413
136.54	68.27	1.857878	0.829979	0.83	Mg/Cu	—
137.24	68.42	1.85981	0.829117	—	—	—
145.24	75.42	1.935594	0.796655	0.808	Si/Cu	—

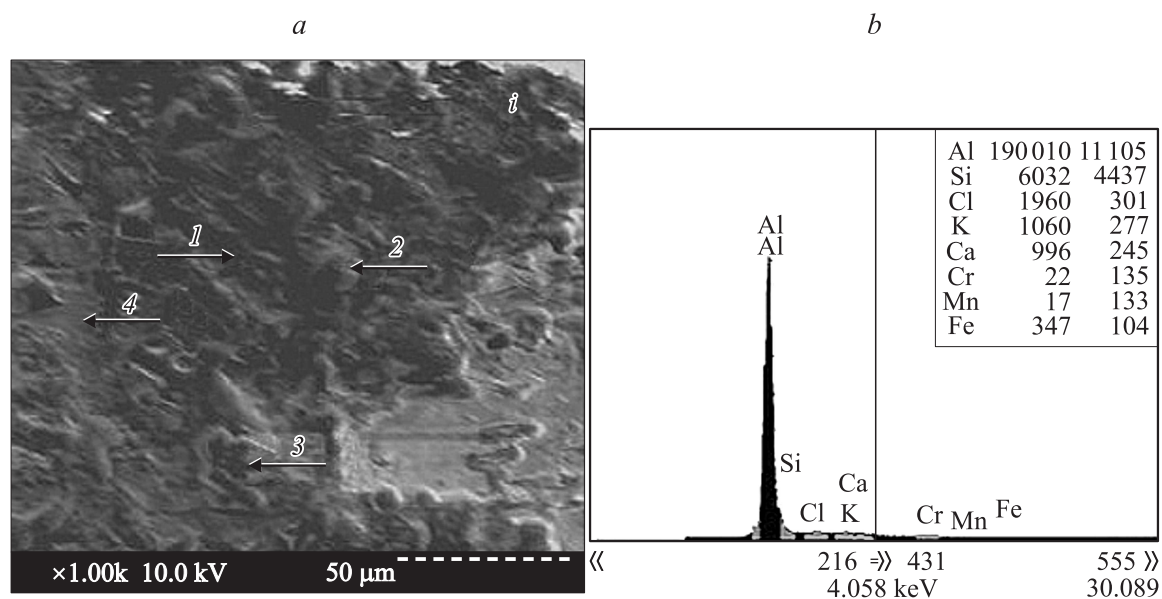


Рис. 5. *a* — изображение поверхности сплава S006, полученного с помощью растровой электронной микроскопии, *b* — рентгеновский энергодисперсионный спектр, полученный из участка поверхности покрытия в точках, показанных стрелками.

Таблица 3. Результаты энергетического рентгеновского анализа образца D-16 в точках, в которых проводился микроанализ (в vol.%) (сплав Al–Cu)

Точки проведения микроанализа	D-16								
	Al	Si	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Сумма
<i>i</i>	73.157	22.671	1.118	2.173	0.516	0.096	0.000	0.269	100
1	81.767	15.541	0.224	1.872	0.179	0.000	0.000	0.417	100
2	92.525	6.089	0.320	0.848	0.113	0.003	0.000	0.103	100
3	93.385	4.444	0.595	0.783	0.383	0.018	0.016	0.377	100

Таблица 4. Концентрация элементов в покрытии, нанесенном на образце S006 (vol.%) (сплав Al–Mg)

Точки проведения микроанализа	D-16											
	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Сумма
<i>i</i>	62.944	35.02	0.382	0.689	0.402	0.000	0.025	0.142	0.396	0.000	0.000	100
1	59.797	38.78	0.216	0.603	0.240	0.133	0.087	0.098	0.039	0.000	0.000	100
2	87.724	12.01	0.000	0.000	0.039	0.089	0.064	0.034	0.033	0.000	0.000	100
3	68.223	31.01	0.046	0.324	0.118	0.000	0.058	0.1244	0.091	0.000	0.000	100
4	81.512	17.45	0.018	0.259	0.277	0.030	0.012	0.055	0.025	0.244	0.118	100

в слое покрытия обнаружена высокая концентрация Si, O (который не видно на спектре), а остальные элементы такие, как Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, имеют концентрацию меньше 1%.

В табл. 3, 4 суммированы результаты анализов в разных точках образца D-16 (табл. 3) и S006 (табл. 4). Как видно из этих результатов, в поверхностном покрытии образца D-16 концентрация Al колеблется от 73.16 до 93.4%, Si от 4.4 до 22.7%, Cl и K в среднем около 0.5 и 1.2%, соответственно также присутствует в небольшом количестве Ca (0.35%) и в очень малом количестве Cr,

Fe, Mn (табл. 3). В покрытии на образце S006 концентрация Al колеблется от 59.8 до 87.7%, а Si от 12 до 35%; далее идет концентрация Ca около 0.3%, все остальные — не более 1% (это Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn).

На рис. 6 представлены энергетические спектры ионов (POP) гелия (*a*) и протонов (*b*), из которых видно, что в покрытии на образцах S006 имеется очень много C, O, Al, Ca. Причем имеется ступенька вблизи границы кинематического фактора Al и O, однако это свидетельствует о том, что в этом оксиде алюминия присутствуют, по-видимому, Si (SiO) и окись кальция.

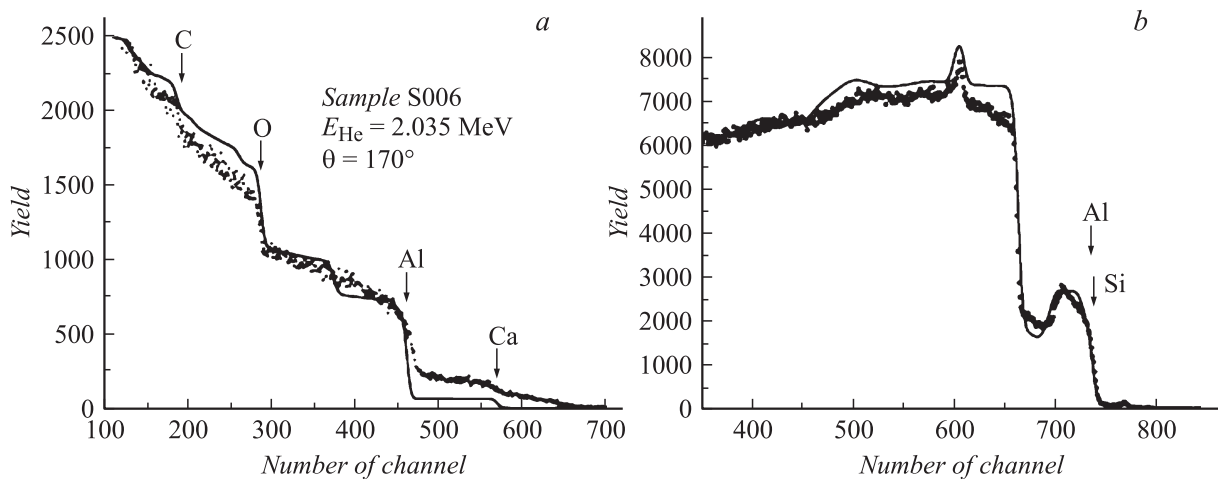


Рис. 6. Энергетические спектры обратного рассеяния ионов (POP): *a* — гелия, *b* — протонов, полученных на образцах S006.

Таблица 5. Результаты расчетов концентрации элементов по глубине оксидированного слоя, полученные из данных POP-анализа по стандартной программе

1 слой; толщина $50 (1 \cdot 10^{16} \text{ at/cm}^2)$		
Элемент	Параметры атомов	Концентрация
Ca	$Z = 20, M = 40.0800$	0.0096
Si	$Z = 14, M = 28.0860$	0.1000
Al	$Z = 13, M = 26.9810$	0.1200
O	$Z = 8, M = 15.9990$	0.5102
C	$Z = 6, M = 12.0110$	0.2601
2 слой; толщина $50 (1 \cdot 10^{16} \text{ at/cm}^2)$		
Ca	$Z = 20, M = 40.0800$	0.0099
Si	$Z = 14, M = 28.0860$	0.1000
Al	$Z = 13, M = 26.9810$	0.1500
O	$Z = 8, M = 15.9990$	0.5201
C	$Z = 6, M = 12.0110$	0.2200
3 слой; толщина $50 (1 \cdot 10^{16} \text{ at/cm}^2)$		
Ca	$Z = 20, M = 40.0800$	0.0099
Si	$Z = 14, M = 28.0860$	0.1000
Al	$Z = 13, M = 26.9810$	0.1500
O	$Z = 8, M = 15.9990$	0.6001
C	$Z = 6, M = 12.0110$	0.1400
4 слой; толщина $50 (1 \cdot 10^{16} \text{ at/cm}^2)$		
Ca	$Z = 20, M = 40.0800$	0.0099
Si	$Z = 14, M = 28.0860$	0.1500
Al	$Z = 13, M = 26.9810$	0.1900
O	$Z = 8, M = 15.9990$	0.6501

В случае спектра протонов (*b*) кривая в виде точек очень хорошо описывается расчетной кривой, что говорит о правильном подходе и составе покрытия образцов S006. В табл. 5 представлены расчетные данные, полученные из кривых POP по модели [21] и концентрация элементов по глубине покрытия.

В качестве упрощения покрытие разбили на несколько слоев произвольной толщины. Далее включили в модель более высокую концентрацию Si, что следует как из результатов микроанализа по поверхности, так и (из анализов) по глубине этих образцов (что будет показано позже). Как видно из этих результатов подгонки (расчетов), экспериментальные данные (точки) также очень хорошо совпадают с образованием оксида Al_2O_3 и карбида SiC, что говорит в пользу результатов, полученных с помощью энергодисперсного рентгеновского микроанализа, а также состава фаз, обнаруженных в покрытии.

На рис. 7 представлены результаты анализа, полученные с помощью POP (энергетические спектры обратного рассеивания ионов гелия (*a*), водорода (*b*)) на образцах с покрытием D-16(Al-Cu).

Как видно из спектра, в подложке присутствует Al; O; C; Ca. После обработки по стандартной программе было получено распределение элементов по глубине покрытия (табл. 5). Далее мы в программу ввели Si, который трудно разделить с Al из-за высокой шероховатости покрытия. Однако на спектре и из результатов обработки видно, что в покрытиях возможны образования SiC с концентрацией в объемных долях более 12%.

На рис. 8, *a* представлено изображение шлифа, сделанного под углом $12^\circ - 15^\circ$ на образце D-16 с покрытием. Ниже показана подложка из сплава Al-Cu. Имеются разные участки с оттенками (более светлые, более темные). Хорошо видно, что покрытие достаточно плотное, содержит мало пор, как показали испытания (царапание пирамидкой по шлифу покрытия-подложки) — очень высокая твердость.

Результаты энергодисперсного анализа показали, что наряду с Al, O, C, в покрытии присутствуют Si (более 2.2%), и соотношение кислорода и алюминия далеко от стехиометрии оксида алюминия (Al_2O_3): кислорода присутствует больше. Отсюда следует, что, возможно, в покрытии имеется SiO. Из последующего анализа

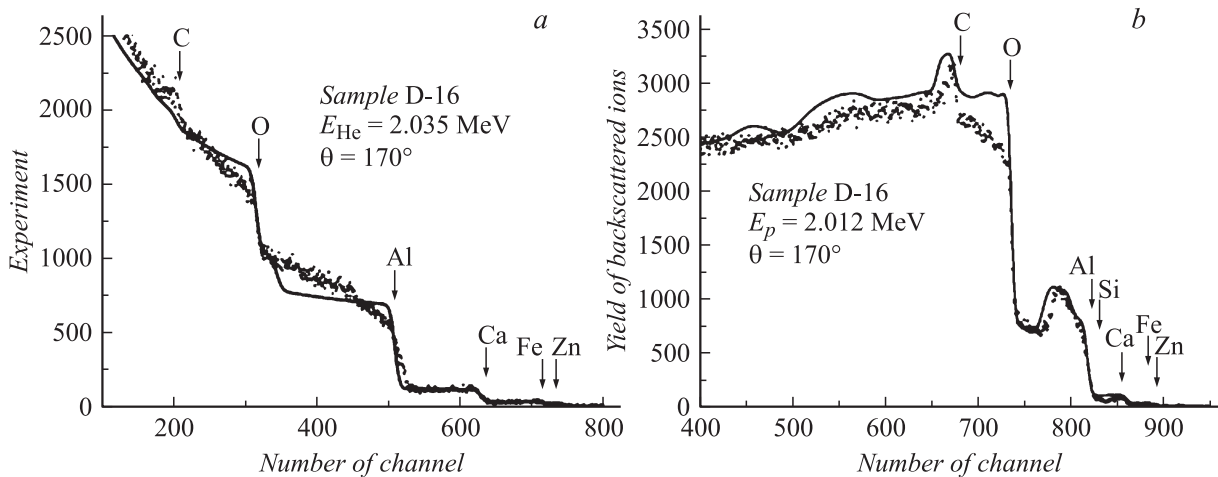


Рис. 7. Энергетические спектры ионов (POP) образцов D-16: *a* — гелия, *b* — протонов.

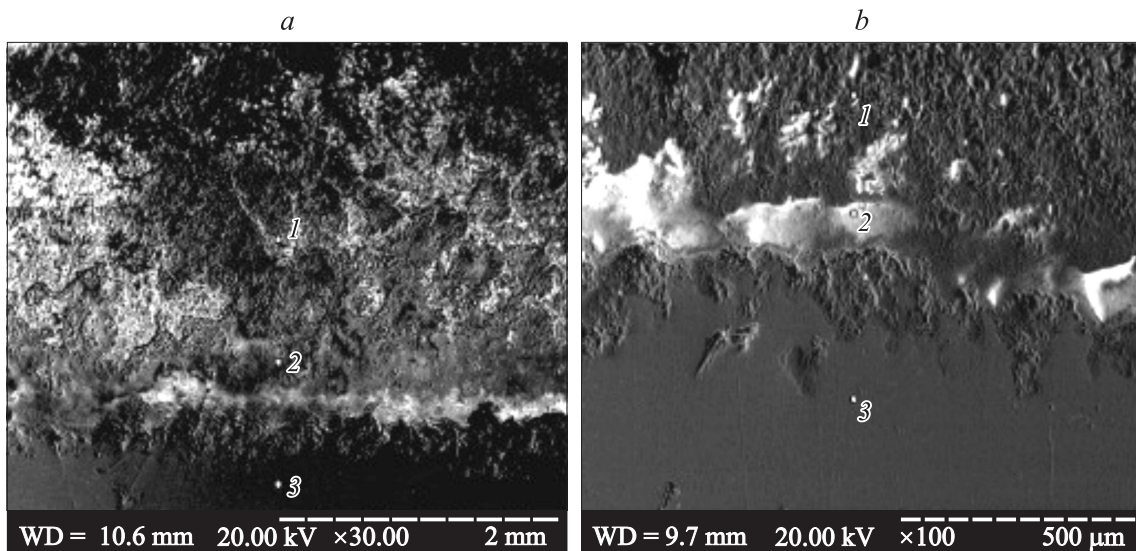


Рис. 8. Изображения поверхностей сплавов D-16 (Al–Cu) (*a*) и S006 (Al–Mg) (*b*), полученные с помощью растровой электронной микроскопии. Точками обозначены участки, на которых проводился энергодисперсионный микроанализ.

следует, что концентрация углерода уменьшилась на порядок, обнаружен кислород, алюминий, и выявлена небольшая концентрация Si и около 7% Cu (из подложки). Соотношение между O и Al в покрытии отличается от стехиометрического незначительно. В спектре, полученном на подложке, обнаружены элементы только Al \approx 93% и Cu \approx 7%, никаких других примесей не обнаружено.

На следующем спектре представлено изображение косоугольного шлифа, полученного на образце S006 с покрытием (при таком же разрешении, рис. 8, *b*).

Из рис. 8, *b* видна структура покрытия, переходная зона 2 и структура подложки 3. В данном случае толщина покрытия заметно уступает образцу из сплава D-16. Следует также отметить, что твердость этого покрытия также заметно меньше (почти на 20%) такого на D-16.

Микроанализ, проведенный в покрытии вблизи поверхности, показал, что в покрытии присутствуют Al \approx 35%, O \approx 47%, Si \approx 12%, Cr \approx 1.6%, C \approx 3.2%; остальные элементы — Na, K, Mg, концентрация которых в покрытии составляет меньше 1%.

На межфазной границе покрытие–подложка обнаружено, что концентрация Al \approx 70%, а кислорода всего около 25%, Si \approx 3%, Cr \approx 1.35% и немного C \approx 0.5%. Отсюда видно, что этот слой меньше окислен, чем покрытие внутри.

Кроме того, видно, что, по-видимому, в покрытие из подложки проник Mg за счет диффузии в процессе электролиза (окисления) и повышения температуры в локальных областях (подложка холодная из-за отвода тепла за счет теплопроводности и охлаждения обмыванием электролита).

В подложке образца S006 обнаружены только Al — 98.9% и 1.1% Mg, что вполне соответствует типичным значениям сплава AlMg [1–3].

Следует отметить, что измерения нанотвердости на образцах с покрытиями показали, что в покрытии, полученном на сплавах (Al–Cu)D-16, нанотвердость составляет от 9.87 ± 1.13 до 14.8 ± 0.86 GPa на 80% площади, однако имеются участки, где нанотвердость достигает значения (26.7 ± 2.4) GPa, что близко к значениям твердости объемного SiC. В то же время для покрытия, осажденного на сплав (Al–Mg)S006, значения нанотвердости лежат в области 9.6–11.2 GPa, что по-видимому свидетельствует о большой гомогенности состава покрытия.

Заключение

В настоящей работе показано, что режимы обработки (электролитно-плазменного оксидирования) позволили получить лучшие покрытия на сплавах (Al–Cu). Структура покрытия включает в себя меньше пор, и оно имеет и большую величину твердости, а также более высокие значения адгезии к подложке по сравнению с покрытиями, полученными на сплавах (Al–Mg). Состав (стехиометрия) обоих типов покрытия близок к оксиду алюминия, однако, в покрытии из Al₂O₃ обнаружены участки, содержащие SiO₂ и SiC. Продемонстрированы хорошие характеристики покрытий.

Работа частично финансировалась по программе „Нанотехнологии, наноматериалы и наносистемы“ НАН Украины.

Авторы выражают благодарность А.П. Кобзеву (ОИЯИ, Дубна, Московская обл.) Ю.В. Шестакову (Selmi, Электрон, Сумы) и В.С. Кшнякину (СГПУ, Сумы, Украина) за помощь в проведении экспериментов.

Список литературы

- [1] Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. *Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов*. М.: МИСИС, 2001. 414 с.
- [2] Свойства элементов: справочник в 2т./ Под ред. М.Е. Дрица. М.: Металлургия, 1997. 432 с.
- [3] Лучиков Л.П. Деформируемые алюминиевые сплавы для работы при повышенных температурах. М.: Металлургия, 1965. 290 с.
- [4] Лахтин Ю.М. *Металловедение и термическая обработка металлов*. М.: Металлургия, 1977. 424 с.
- [5] Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И. *Получение покрытий анодноискровым электролизом*. Л.: Химия, 1991. 128 с.
- [6] Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И., Литовченко К.И. *Теория и технология анодных процессов при высоких напряжениях*. Киев: Наукова думка, 1995. 199 с.
- [7] Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S.J. // *Surf. Coat. Tech.* 1999. Vol. 122. P. 73–93.
- [8] Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н. // *ЖТФ*. 2004. Т. 74. Вып. 8. С. 109–112.
- [9] Tyurin Yu.N., Pogrebnyak A.D. // *Surf. Coat. Tech.* 2001. Vol. 142–144. P. 293–299.
- [10] Погребняк А.Д., Грищенко Б.П., Кылышканов М.К. и др. // *ЖТФ*. 2006. Т. 76. Вып. 11. С. 117–121.
- [11] Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н., Бойко А.Г. и др. // *Успехи физики металлов*. 2005. Т. 6. С. 273–326.
- [12] Тюрин Ю.Н., Погребняк А.Д. // *ЖТФ*. 2002. Т. 72. Вып. 11. С. 119–120.
- [13] Gupta P., Tenhundfeld G., Daigle E.O., Ryabkov D. // *Surf. Coat. Tech.* 2007. Vol. 201. P. 8746–8760.
- [14] Belevantsev V.I. // *Prot. Met.* 1998. Vol. 34. P. 416.
- [15] Ryabkov D.V. // *US Patent # 6585875 B1*. July, 2003.
- [16] Gupta P., Tenhundfeld G. // *Plat. Surf. Finish.* 2005. Vol. 92. P. 48.
- [17] Gupta P., Tenhundfeld G., Daigle E.O., Schilling P.J. // *Surf. Coat. Tech.* 2005. Vol. 200. P. 1587–1592.
- [18] Sengupta S.K., Singh O.P. // *Electroanal. Chem.* 1994. Vol. 369. P. 113.
- [19] Nie X., Leyland A., Matthews A. // *Surf. Coat. Tech.* 2000. Vol. 125. P. 407–413.
- [20] Bielawski M. // *Surf. Coat. Tech.* 2004. Vol. 179. P. 10–14.
- [21] Кадыржанов К.К., Комаров Ф.Ф., Погребняк А.Д. *Ионная и ионно-плазменная обработка материалов*. М.: МГУ, 2005. 640 с.