

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ С/Al/Al₂O₃ ДО И ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ПУЧКАМИ ЧАСТИЦ

*А.Д.Погребняк**, *д-р физ.-мат.наук*; *А.Г. Бойко**, *канд.техн.наук*; *Б.П. Гриценко***, *канд.физ.-мат.наук*;
*Н.А. Погребняк**, *асп.*;

*М.К. Калышканов****, *докторант*; *Ш.М. Рузимов*****, *докторант*

**Сумский Институт модификации поверхности,*

***Институт физики прочности и материаловедения РАН, г. Томск, Россия*

****Восточно-Казахстанский университет, г. Усть-Каменогорск, Казахстан*

*****Национальный Университет Узбекистана, г. Ташкент, Узбекистан*

С помощью электродуговой металлизации Al и микродугового оксидирования (анодно-искрового процесса) получено защитное покрытие из α -Al₂O₃ на поверхности изделия из графита. После этого проводились имплантация ионов Ti дозой 5×10^{17} см⁻² и последующее облучение электронным пучком в двух режимах плавления. Анализ, проведенный с помощью растровой электронной микроскопии с микроанализом, дифракции рентгеновских лучей, Резерфордского обратного рассеяния ионов и упругого резонанса на протонах (ядерные реакции) показали хорошее качество покрытия из α -Al₂O₃ и Al до облучения пучком электронов. Имплантация ионов Ti в поверхность комбинированного покрытия приводит к небольшому увеличению микротвердости (несмотря на разброс значений в исходном состоянии до имплантации). Облучение СЭП приводит к полному расплавлению Al подслоя и частичному расплавлению оксидного слоя.

ВВЕДЕНИЕ

В технике широко применяются изделия, изготовленные из углеродных композитов. Но при эксплуатации их в кислородосодержащей среде, при высоких температурах углерод окисляется. В статье приведены результаты исследования технологии защиты поверхности углеродосодержащих изделий на основе использования четырех технологий: электродуговой металлизации алюминием, ионной имплантации и облучения электронным пучком анодно-искрового оксидирования. Электродуговая металлизация имеет высокую производительность и относится к наиболее производительным и низкочувствительным технологиям получения покрытий. Она осуществляется путем плавления дугой и распыления газом материала проволоки, которая может быть как компактной, так и порошковой. Основным недостатком этой технологии – пористость покрытия. Использование для металлизации поверхности изделия проволоки из алюминия обеспечивает формирование покрытия с высокой пластичностью и низкой пористостью. Защита поверхности алюминизированного изделия осуществляется теплостойким слоем из окиси алюминия, который создается технологией на основе анодно-искровых процессов в электролитах на водной основе [1, 2]. Эти технологии отличаются низкими затратами материально-энергетических ресурсов и простотой оборудования. Они позволяют часть слоя из алюминия окислить и сформировать в виде высокотемпературного оксида алюминия – α -Al₂O₃.

Для решения проблемы защиты от высокотемпературного окисления поверхности изделий, изготовленных из композиционных материалов на основе графита, разработана комплексная технология. Эта технология включает металлизацию поверхности изделия алюминием и последующее оксидирование слоя алюминия. Поэтому целью данной работы было изготовление оснастки для микродугового оксидирования протяженных изделий из углеродных композитов с предварительной металлизацией электродуговым методом с использованием проволоки из технически чистого алюминия и последующего осаждения оксида алюминия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Технология формирования защитного слоя осуществляется следующим образом. Поверхность изделия покрывается слоем сплава на основе алюминия. Для нанесения этого слоя применяли газотермическое напыление покрытий с использованием электродуговой технологии распыления проволок. Эта технология обеспечивает достаточно плотное покрытие из алюминиевых сплавов, пористость не выше 4%. Поры покрытия закрытые и не влияют на последующий процесс оксидирования.

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

Многочисленные исследования [1-6] описывают особенности образования оксидов при

потенциалах, вызывающих микропробой сплошного материала. Толщина оксидных покрытий на поверхности сплошных материалов зависит от напряженности электрического поля и может быть в пределах 5-1000 μm [3,4].

В процессе электролиза на аноде выделяется кислород, который активируется электрическими разрядами и окисляет металл изделия. По мере увеличения оксидного слоя для сохранения электрического режима окисления необходимо увеличить напряженность электрического поля до тех пор, пока не наступит стабилизация микродуговых разрядов. Процесс окисления имеет затухающий характер, и для его возобновления необходимо повышение напряженности электрического поля до величины, обеспечивающей пробой оксидного слоя и образование дуговых разрядов. Время существования разрядов варьируется в пределах $0,1-1 \cdot 10^{-3}$ s. Начало пробоя оксидного слоя носит массовый характер, что сопровождается резким броском электрического тока до 10 A/cm^2 . Угасание разрядов идет постепенно с течением времени и повышением толщины и электрической прочности оксидного покрытия.

Имплантация ионов Ti с энергией 60 kV дозой $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, с энергией 90 kV дозой 2×10^{17} производилась на ускорителе "Диана" (вакуумно-дуговой источник) [***]. Облучение комбинированного покрытия сильноточным электронным пучком проводили на установке "У-112" с напряжением 30 kV и двумя режимами с различной плотностью энергии.

Окисление поверхностного слоя металлизированного изделия осуществляли микродуговым окислением. Этот процесс обеспечивает формирование равномерного слоя оксидов путем высокотемпературных превращений в кислородосодержащем электрическом разряде на металлическом слое. Электрические разряды на участках поверхности с более высокой проводимостью обеспечивают формирование плотного слоя оксидов с закрытой пористостью.

При эксплуатации такого изделия поры снижают теплопроводность слоя и служат компенсаторами для сброса напряжения, что удовлетворяет требованию защиты изделия от высокотемпературного окисления.

Изготовлен макет установки для окисления покрытия на протяженных изделиях типа трубки (рис.1). Использовались образцы графита, выполненные в виде цилиндра (трубки) с внешним диаметром 5 см, внутренним 3 см, длиной около 65 см.

Установка для микродугового окисления поверхности изделий типа трубка содержит: станину –1 и защитный кожух - 2, бак – 3 с электролитом - 4, на корпусе закреплен подающий изделия 5 механизм - 6 и закрытые кольцевые катоды – 7. Электролит подается из бака насосом 8 в полость –9 катодов и через отверстия катодов в кольцевую щель между поверхностями трубки-анода и катодов -10. Проток электролита через кольцевую щель между поверхностью катода и изделия-анода исключает его перегрев и обеспечивает возможность работы при высоких плотностях энергии.

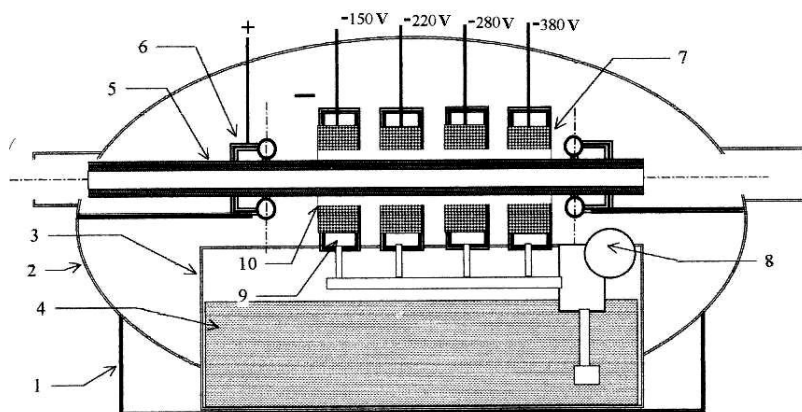
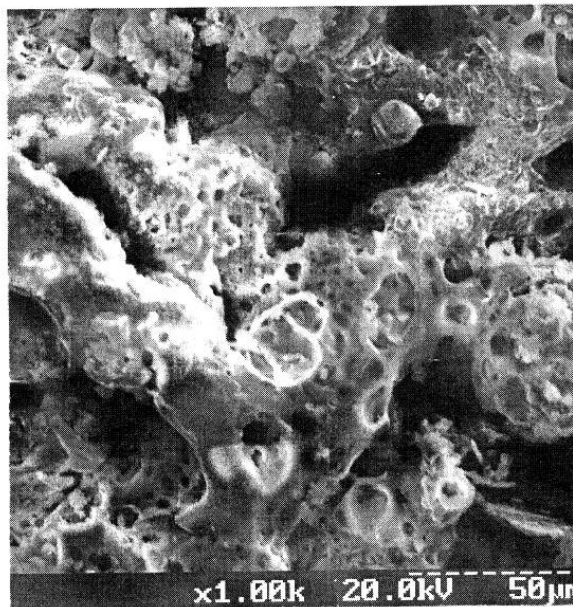


Рисунок 1 - Макет установки для микродугового окисления протяженных изделий из углеродных композитов с металлизированной алюминием поверхностью

Работа установки осуществляется следующим образом. Включается подача электролита в катоды 7, изделие 5 перемещается механизмом 6 в катоды. Одновременно подключается электрический потенциал на все катоды. Потенциал на катоды подключается увеличивающимся по ходу изделия от 150 V до 380 V. Это обеспечивает плавное увеличение толщины оксидного слоя на поверхности металлизированного



изделия (рис.2).

Рисунок 2 - Вид поверхности образца из графита

Механизм для подачи трубки является одновременно и токоъемником, обеспечивающим токоподвод к алюминизированной поверхности трубки. Электрический потенциал подключается от специального преобразователя через проходы в защитном кожухе.

Экспериментальные работы проводились с использованием графита, который используется для изготовления электродов. Этот графит сформирован из продолговатых зерен и имеет пористость. Поверхность образца была металлизирована алюминием электродуговым методом с использованием проволоки из технически чистого алюминия. Вследствие того что поверхность графита имела открытую пористость, соизмеримую с размерами капель напыляемого материала, на поверхности формировалось покрытие с внедрением напыляемого материала в поры графитовой основы. Слой алюминия на образцах достигал 250-350 μm (рис.3а, б).

На рис. 3а стрелками показана граница покрытия из Al_2O_3 с легирующими добавками и включениями, а также показана граница покрытия из Al.

Металлизированная поверхность образца подвергалась микродуговому оксидированию с использованием устройства, схема которого приведена на рис.1. В качестве электролита использовали водный раствор KOH. Обработка осуществлялась в течение 15 min при плавном повышении электрического потенциала в междуэлектродном зазоре от 150 до 300 V. Технологическая оснастка обеспечивала оксидирование только той поверхности, которая омывалась электролитом, что позволяло создавать защитное покрытие на локальных участках изделия.

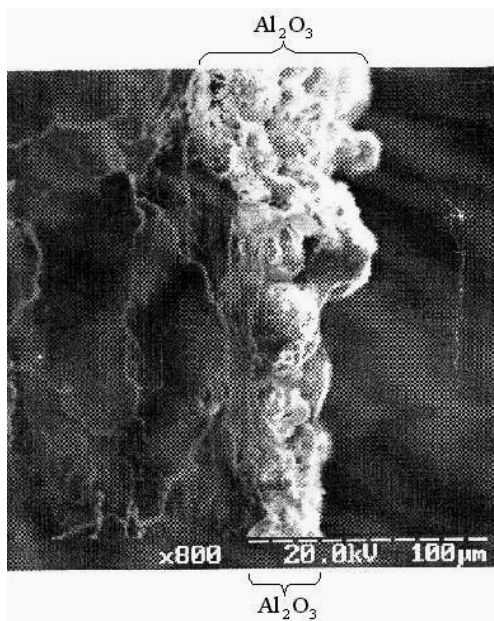


Рисунок 3а - Поперечный шлиф образца из графита с нанесенным покрытием из Al, Al₂O₃. Общий вид

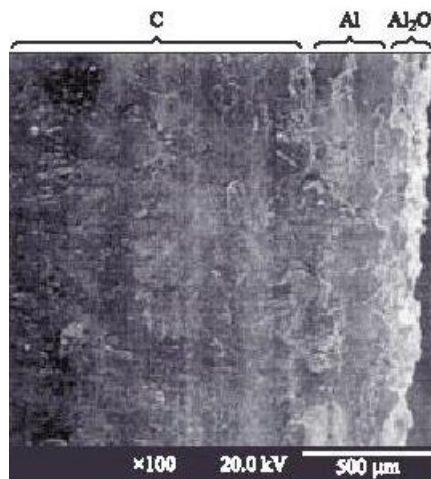


Рисунок 3б - Поперечный шлиф образца из графита с большим увеличением (для анализа покрытия из Al₂O₃)

Металлографический анализ образцов показывает, что полученный оксидный слой (более 120 μm) более плотен около алюминиевой подложки рис.3б. На поверхности оксидный слой имеет высокую пористость и состоит из множества оплавленных участков в виде микро кратеров 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. Можно отметить, что оксидный слой формируется не только с поверхности покрытия, но и с поверхности пор в покрытие, что обеспечивает оксидный слой с развитой поверхностью внутрь алюминизированного слоя [7-9].

Разработанная нами установка позволяет вести оксидирование при межэлектродных зазорах 20...30 мм, что снижает потери электрической энергии и обеспечивает формирование оксидного слоя до 150 μm , при напряжении электрического тока ≈ 340 V. Оптимальная температура электролита для осуществления технологии - 50...60 $^{\circ}\text{C}$ обеспечивается за счет использования потерь электрической энергии в между электродном зазоре электролитной ячейки. Размеры деталей могут быть свыше 1 м и различной толщины.

Рентгенофазный анализ покрытия, рис. 4, показал, что покрытие состоит, в основном, из тугоплавкой фазы оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и алюминия и возможно образование фазы CrO_3 с процентным содержанием около 9%.

Ввод в электролит мелкодисперсных порошков, например окиси хрома, обеспечивает перемещение порошинок к покрытию и вплавление их в слой оксида алюминия [10]. Высокотемпературная форма оксида формируется в основном у границы оксид-металл. Энергетические спектры (рис.5а), полученные методами упругого резонанса на протонах при исследовании покрытия Al₂O₃, полученного на поверхности металлизированного графита показали, что покрытия содержит, кроме основного элемента- алюминия, также и металл, составляющий электролит-калий и метал электрода-анода это железо, а также возможно Cr (т.к. для данного метода трудно различить Fe и Cr). Кроме того, наличие "полочки" на спектре РОР (рис.5 б) указывает на то, что с кислородом алюминий образует стехиометрию близкую к Al₂O₃. Далее можно отметить, что железо также находится в виде FeO и, возможно, Fe₃C.

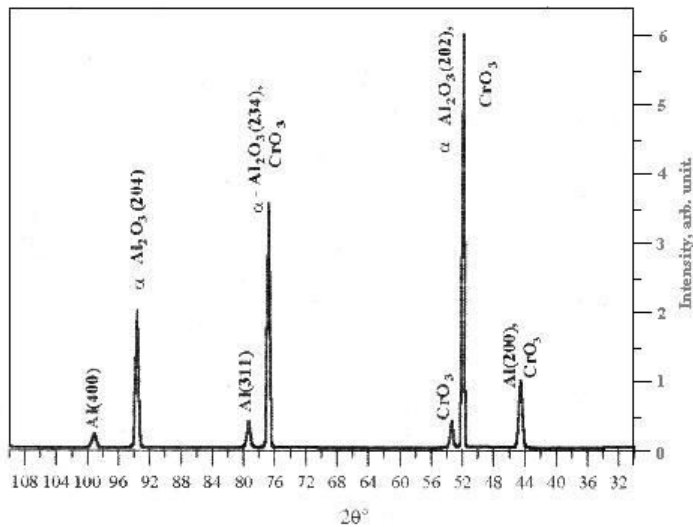


Рисунок 4 - Дифрактограмма алюминиевого сплава после микродугового оксидирования (со стороны покрытия)

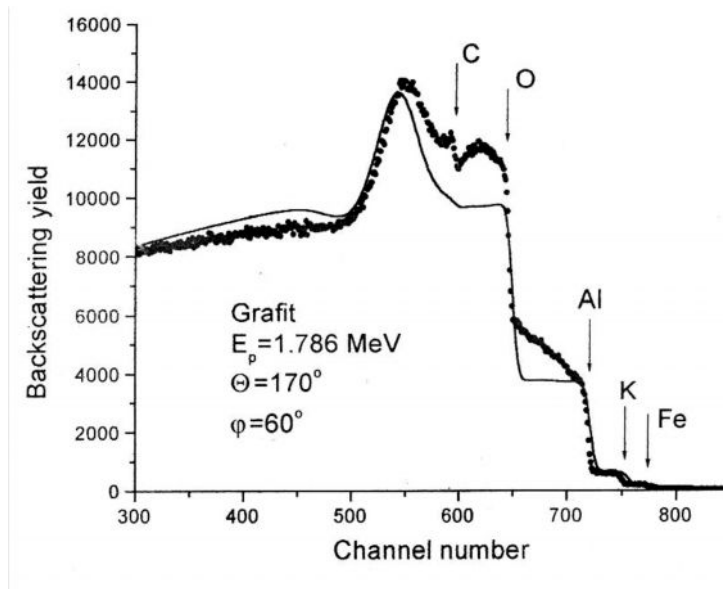


Рисунок 5а - Энергетические спектры, полученные методами упругого резонанса на протонах при исследовании покрытия Al_2O_3 , полученного на поверхности графита. Точками обозначены экспериментальные данные, сплошной линией результаты расчетов (подгонка с помощью программы)

Плотность верхнего слоя покрытия, имеющего фазовый состав (Al_2O_3 ; Al; CrO_3) составляет $3,74 \text{ g/cm}^3$, что близко по значению к плотности $\alpha-Al_2O_3$ ($\rho=3,98 \text{ g/cm}^3$) [5]. Адгезия покрытия из оксидированного слоя алюминия (определенная методом скрабирования алмазной пирамидкой) составляет в разных участках от 42 до 67 МПа. А твердость некоторых участков покрытия составляет от $1,36 \times 10^4 \text{ Н/мм}^2$ до $1,72 \times 10^4 \text{ Н/мм}^2$ в темных точках, где имеются включения фазы CrO_3 .

В процессе оксидирования происходит образование смешанных оксидов алюминия и металлов, входящих в комплексный анион электролита. Ввод анионов металла в электролит может осуществляться за счет растворения электрода-катода и соответствующего сплава. В установившемся режиме оксидирования плотность тока составляет $0,1-0,5 \text{ A/cm}^2$. Основными параметрами, позволяющими управлять процессом микродугового оксидирования и свойствами покрытий, являются концентрация

электролита, напряжение и плотность тока, температура, продолжительность процесса, состав сплава и его термическая обработка.

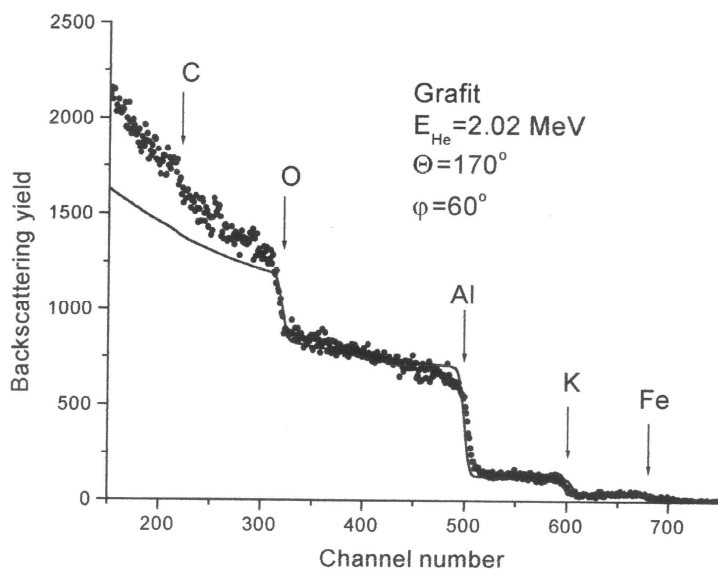


Рисунок 5б - Энергетические спектры, полученные методом обратного Резерфордского рассеяния ионов He^+ при анализе покрытия Al_2O_3/Al , полученного на поверхности графита. Точками обозначены экспериментальные данные, сплошной линией - результаты расчетов

Предварительные испытания на изделиях полученных данным способом (графит, Al, Al_2O_3) проведенные в атмосфере с высокой влажностью и высокой температурой (600-900 $^\circ$ C) показали высокую стойкость и достаточную работоспособность этих изделий.

На рис.6 представлено изображение поверхности, общий вид образца графита с нанесенным покрытием из Al/Al_2O_3 , имплантированного Ti 60 и 90 kV, дозой 5×10^{17} участки 3-2; 3-1 (светлая область), а участки 2-2; 2-1 (темная область) после облучения электронным пучком (с меньшей плотностью энергии), и участок 1-2; 1-1 (темная область) облучен электронами с большей плотностью энергии.

На поверхности (темная область) средний участок облучения электронами (2-1; 2-2) видна капельная фракция, в состав которой входит оксид алюминия, Si, а подложка состоит из C (графитная или аморфного углерода).

Большое увеличение участков 1-1 (рис.7), показывает, что поверхность образцов имеет "чешуйчатое" строение и в основном состоит из оксида алюминия.

Однако, как видно из рисунка, толщина покрытия заметно меньше. Микроанализ, проведенный в этой области (1-1), показывает, что уже около 44% углерода находится в поверхностном слое, а также имеются оксид алюминия, оксид кремния и Ca (который присутствовал как неконтролируемая примесь), см. данные РОР и УРЯР анализов.

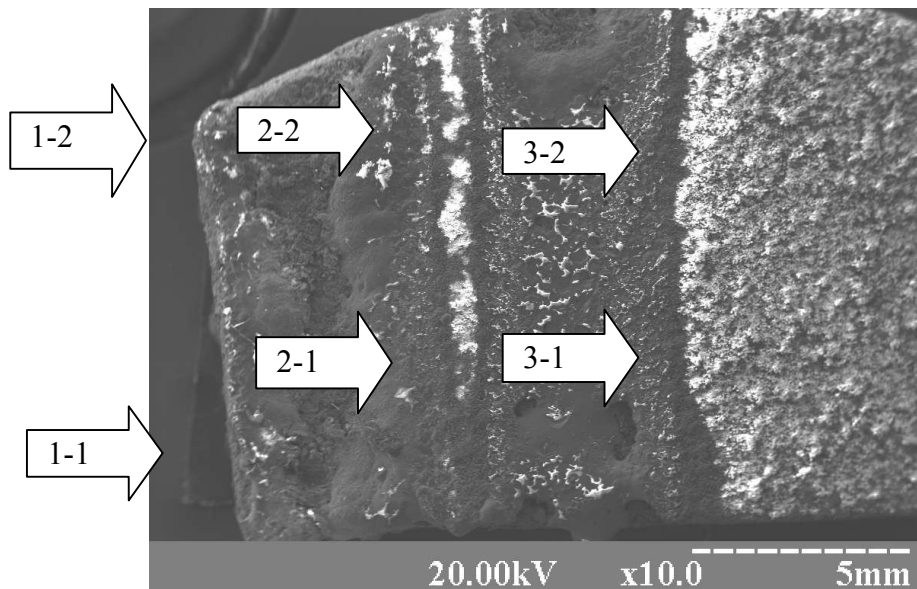


Рисунок 6 - Изображения поверхности образца, графита с нанесенным на него покрытием из Al_2O_3/Al с последующей имплантацией ионов Ti дозой $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$: образец разделен на 3 области (1-я 1-2; 1-1), где проводился микроанализ; 2-я область (2,2; 2-1); также проводился микроанализ после облучения СЭП в режиме плавления и 3-я область (3-2; 3-1), которая не облучалась электронами

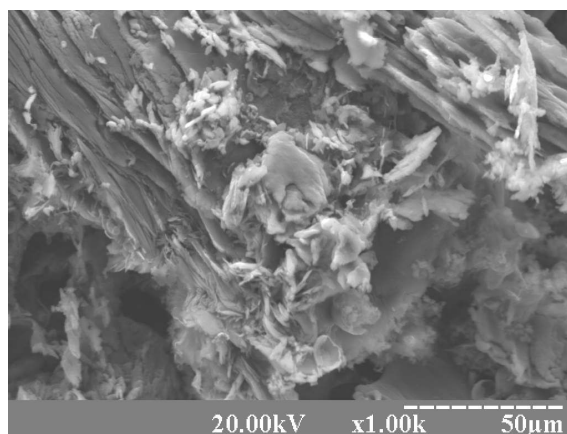


Рисунок 7 - Изображение поверхности комбинированного покрытия из Al_2O_3/Al , после имплантации ионов Ti и облучения СЭП в режиме плавления (области 1-1)

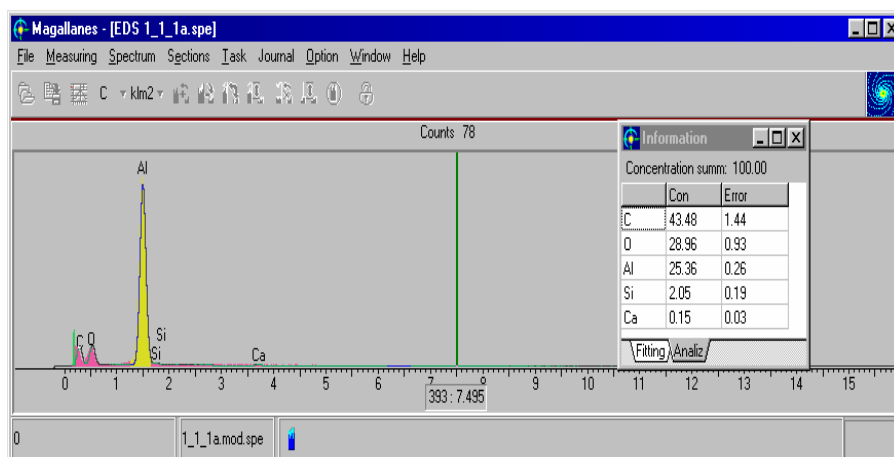


Рисунок 8 - Спектр элементного состава поверхности комбинированного покрытия после имплантации Ti и последующего облучения СЭП (микроанализ с EDS) (с правой стороны спектра титана с концентрацией элементов в интегральном слое поверхности)

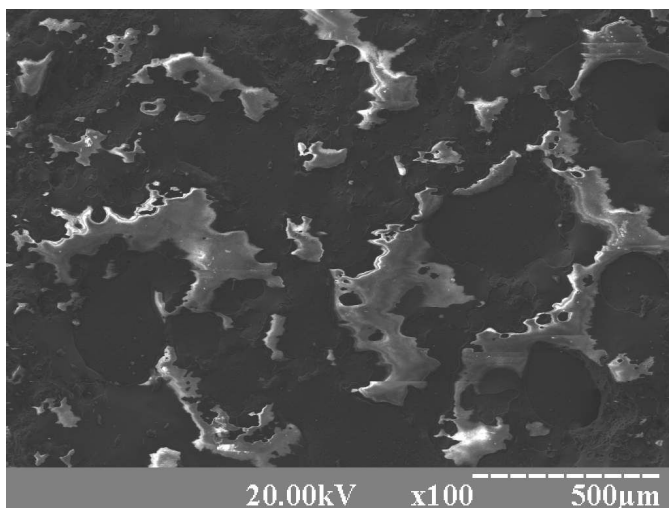


Рисунок 9 - Изображение поверхности комбинированного покрытия на участке (2-1) после имплантации Ti и последующего облучения СЭП с большей плотностью энергии

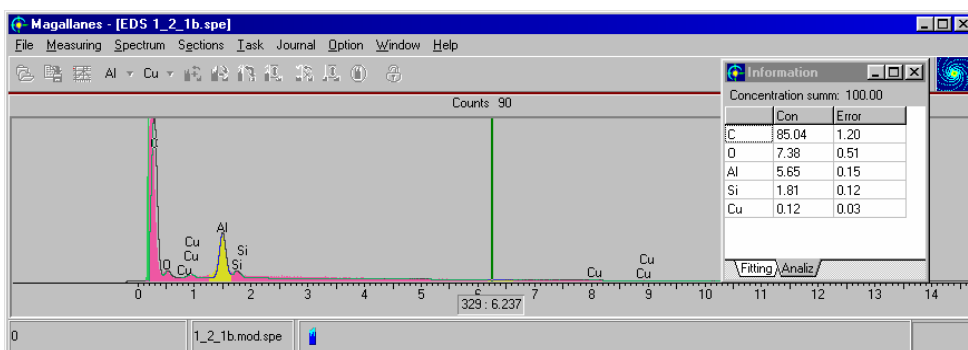


Рисунок 10 - Спектр элементного состава поверхности, снятый с комбинированного покрытия (участок 2-1) после имплантации ионов Ti и последующего облучения СЭП в режиме плавления (с большей плотностью энергии)

На рис. 9 представлены области анализа поверхности после облучения СЭП с большей плотностью энергии. Как показано на рис.9, на поверхности видны области, состоящие полностью из графита (темные участки), и светлые участки. Это образования из Al_2O_3 , SiO_2 , Al, где содержание углерода доходит до 85% (темные области), рис.10.

На рис. 11 представлено изображение комбинированного покрытия из Al/ Al_2O_3 , имплантированное ионами Ti. Видны типичная морфология и структура оксидного слоя, полученного микродуговым оксидированием, которая имеет некоторую пористость в покрытии, что типично для микродугового оксидирования [1-4].

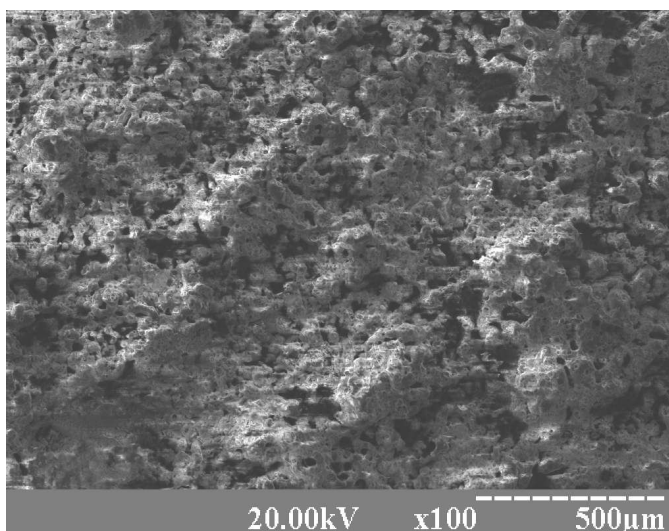


Рисунок 11 - Изображение поверхности комбинированного покрытия из Al_2O_3/Al после имплантации ионов Ti дозой $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (участок 3-1)

Микроанализ, проведенный с поверхности такого покрытия, показал наличие целого спектра элементов (рис.12), от оксида алюминия до K ; Ca ; Na ; Ti и Cu , при этом концентрация Ti , по оценкам микроанализа, составляет от 7,5 до 1, 25 ат. %.

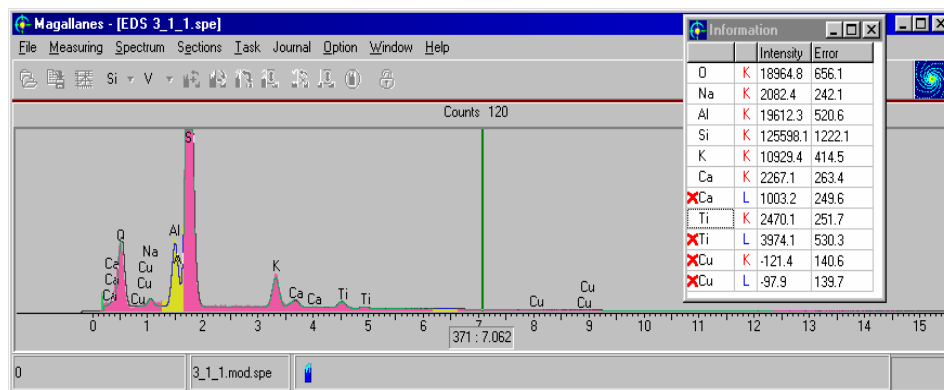


Рисунок 12 - Спектр элементного состава комбинированного покрытия из Al_2O_3/Al после имплантации ионов Ti дозой $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (микроанализ с EDS)

Измерения микротвердости, проведенные до и после имплантации ионов Ti в Al_2O_3 , показывают незначительное увеличение твердости. Хотя в некоторых работах было отмечено, что при такой дозе облучения ионами Ti микротвердость увеличилась на (35-40)%, а в нашем случае все увеличения не превышают (18-20)%. Облучение электронным пучком с такой плотностью, как показали эксперименты, приводит к полному испарению Al вместе с Ti , частичному испарению Al_2O_3 и C .

ВЫВОДЫ

1 Разработана оснастка, которая обеспечивает создание защитных покрытий на поверхности изделия из углеродосодержащего композита, выполненного в виде цилиндрической трубки с диаметром 5 см, внутренним 3 см, длиной до 65 см. Предлагаемая оснастка обеспечивает высокое качество локального оксидного покрытия в труднодоступных местах изделия, которое может быть изготовлено из графита, и позволяет нанести оксидированное покрытие из нескольких компонентов, например, из Al_2O_3 и CrO_3 , включая легирование элементами электрода катода (Fe) и электролита (K).

2 Исследуемое покрытие может служить для защиты от температуры изделий из углеродных композитов, работающих в условиях окисления при высоких температурах.

3 Имплантация ионов Ti в поверхность комбинированного покрытия приводит к небольшому сглаживанию неоднородностей на поверхности, к увеличению твердости на (18-20)% и появлению достаточно высокой концентрации Ti , достигающей до 12,5% ат. % в отдельных участках. Однако наблюдается значительный разброс значений максимальной концентрации Ti .

4 Облучение СЭП в таких жестких условиях не приводит к увеличению характеристик комбинированного покрытия, скорее всего, наоборот, происходит ухудшение характеристик покрытия.

Благодарность. За помощь в проведении экспериментов и поддержку в данном исследовании авторы признательны А.П. Кобзеву (ОИЯИ, Дубна); О.П. Кульментьевой (СИМП, СумГУ, Сумы); О.В. Колисниченко, Ю.Н. Тюрину, А.А. Бондареву (институт Электросварки, Киев); профессорам W. Zhao, J. Han.

Работа частично финансировалась проектом НАН Украины "Наносистемы, наноматериалы и нанотехнологии (новые физические принципы получения нанопленок, покрытий с помощью электронных, ионных и плазменных потоков)", а также Center for Advanced Plasma Surface Technology (CAPST), Sung Kyun Kwan University, Suwon, Korea; а также поддержка Peking University, Institute for Heavy Ion Physics, China.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. Ленинград: Химия. - 1991. - С. 128
2. Теория и технология анодных процессов при высоких напряжениях / Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И., Литовченко К.И. – Киев: Наукова Думка, 1995. -С. 197.
3. Гордиенко П. С. Образование покрытий на анодно-поляризованных электродах в водных электролитах при потенциалах искрения и пробоя.-Владивосток: Дальнаука, 1996. - С.215.
4. Атрощенко Э.С., Казанцев И.А., Розен А.Е. Технология получения покрытий микродуговым оксидированием // Новые промышленные технологии [Технический прогресс в атомной промышленности. Серия.Технология монтажных работ].- М. - 1996. - № 1. - С. 28-33.
5. Шульгин Ю.Б. Исследование характера разряда при микродуговом оксидировании на различных режимах. 22 Гагаринские чтения: Сборник тезисов молодежной научно-технической конференции. М: 1996. - С. 80 - 81 .
6. Титоренко О.В., Ратькова Е.А., Савельева Е.А. Формирование анодной оксидной пленки на алюминии в растворах солей ред-коземельных элементов. Современные Электрохимические Технологии//Тезисы докладов научно-технической конференции. Саратов, 1996. - С. 51.
7. Марков Г. А., Слонова А. И., Терлеева О. П. Химический состав, структура и морфология микроплазменных покрытий // Защита металлов - 1997. - № 3. -С. 289 –294.
8. Тимошенко А.В., Магурова Ю.В., Артемова С.Ю. Влияние добавок в электролит оксидирования комплексных соединений на процесс нанесения микроплазменных покрытий и их свойства // Физика и химия обработки материалов. - 1996. - № 2. - С.57-64.
9. Кусков В.Н., Моргун И.Д. Поверхностное упрочнение металлов при пропускании электрического тока различной плотности // Нефть и газы Западной Сибири: Тезисы докладов Международной научно-технической конференции. - Тюмень. - 1996. - С. 21- 23.
10. Атрощенко Э. С., Казанцев И. А., Розен А. Е., Голованова Н. В. Область применения покрытий, получаемых микродуговым оксидированием // Физика и химия обработки материалов. - 1996. - № 3. - С. 8-11.
11. Pogrebnjak A.D. and Tolopa A.M. High Dose and Intensive Implantation on Material NIBV. 1991. -V.31. - P.23-42.

Поступила в редакцию 27 мая 2004г.