

УДК 620.197:669:621:794

**Применение спектрометрии ядерного обратного
рассеяния протонов энергии 5–8 МэВ для исследования за-
щитных оксидных покрытий**

Е. А. Романовский, М. В. Серков

Научно-исследовательский институт ядерной физики (НИИЯФ) МГУ, Москва, Россия

А. М. Борисов, В. П. Мичурина, О. А. Смирнова,

И. В. Суминов, А. В. Эпельфельд

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

Спектрометрия обратного рассеяния протонов с энергией 5–8 МэВ использована для изучения процесса формирования покрытий, полученных методом микродугового оксидирования (МДО). Определены количественные зависимости состава, структуры и свойств покрытий от параметров процесса МДО.

Улучшение технических характеристик (износостойкость, термостойкость, твердость, коррозионно-защитные, физико-механические, электроизоляционные свойства) поверхностных слоев деталей, выполненных из вентильных металлов, может быть обеспечено применением технологии нанесения защитных покрытий

МДО. Эти покрытия представляют собой керамикоподобные слои, основными компонентами которых являются высокотемпературные оксиды. МДО заключается в электрохимической обработке вентильных металлов и сплавов при учас-

тии в формировании модифицированного слоя поверхностных микроузоров [1]. При этом можно получать толстые (до 400 мкм) покрытия, характеризующиеся высокими показателями перечисленных свойств, а также высокой прочностью сцепления с материалом основы и регулируемой пористостью.

Изучению закономерностей формирования керамикоподобного слоя методом МДО посвящен целый ряд работ [2—9]. В этих работах получены данные о морфологии, элементном и фазовом составах покрытий, образующихся на вентильных металлах и их сплавах, изучался механизм формирования переходного слоя. Однако остаются открытыми вопросы, связанные с механизмом изменений в структуре и свойствах покрытий по ходу процесса в зависимости от его основных управляющих параметров.

Методика проведения эксперимента

Перспективным методом неразрушающего контроля содержания в поверхностных слоях легких элементов является метод спектрометрии ядерного обратного рассеяния (ЯОР) протонов околобарьерных энергий (5—8 МэВ), отличающийся от стандартного резерфордского обратного рассеяния повышенной чувствительностью к легким элементам и существенно большей глубиной анализа [1]. Широкие перекрывающиеся резонансы в функциях возбуждения упругого рассеяния протонов ядрами С, N и O обеспечивают повышенную чувствительность метода ЯОР для этих элементов, начиная с энергии протонов около 2 МэВ.

Образцами для исследований служили шайбы из алюминиевого сплава Д16 диаметром 10 мм и толщиной 6 мм. Для исследований оксидировали две серии образцов. МДО первой серии проводили в фосфатном (1,5 г/л NaOH + 9 г/л NaSiO₃ + 3 г/л Na₃PO₄), а второй — в молибдатном (5 г/л NaOH + 30 г/л Na₂SiO₃ + 5 г/л (NH₄)₆Mo₇O₂₄) электролитах при анодно-катодном режиме. Время обработки образцов варьировалось от 5 до 320 мин при плотности тока 10 А/дм². Исследование образцов включало в себя анализ элементного состава и распределения элементов по глубине с применением метода спектрометрии ЯОР, измерение общей толщины, сквозной пористости, микротвердости технологического слоя МДО-покрытий и после его абразивного удаления микротвердости рабочего твердого слоя.

Спектрометрию ЯОР протонов с начальной энергией 7,7 МэВ проводили на 120-см циклотроне НИИЯФ МГУ. Пучок протонов направляли в камеру рассеяния, в центре которой располагался образец с МДО-покрытием. Рассеянные покрытием протоны регистрировали полупроводниковым детектором под углом 160° относительно оси пучка. Для получения энергетических спектров использовали амплитудный анализатор. С помощью программы NBS [7] определяли элементный состав и получали концентрационные профили. Статистическая погрешность измерений не превышала 3%. Толщину оксидных покрытий измеряли на токовихревом толщиномере "Ультрамер В-60". Сквозную пористость измеряли с помощью усовершенствованной экс-

пресс-методики [10]. Для исследования микротвердости использовали метод определения по Виккерсу.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены типичные спектры ЯОР для МДО-покрытий, полученных в молибдатном электролите при времени их формирования 5, 30 и 60 мин. Видно, что с увеличением времени оксидирования общее количество кислорода, находящегося в МДО-покрытии, растет.

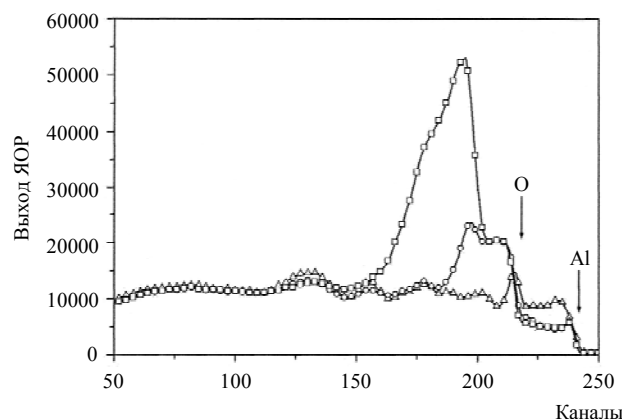


Рис. 1. Спектры ЯОР протонов МДО-покрытий, полученных в молибдатном электролите при различном времени обработки: Δ — 5 мин; \circ — 30 мин; \square — 60 мин

В результате анализа спектров ЯОР были получены концентрационные профили распределения кислорода по толщине покрытия (рис. 2). Во всех исследованных случаях полуширина найденных распределений, характеризующая толщину оксидного слоя, оказалась более чем в два раза меньше геометрической толщины покрытий, измеряемой токовихревым толщиномером. Такое несоответствие толщины покрытия, измеренной с помощью спектрометрии ЯОР, свидетельствует о наличии пористости в МДО-покрытии (ср. [2]). Анализ данных по кинетике роста геометрической толщины МДО-покрытий (рис. 3, а) показал, что покрытия, полученные в молибдатном электролите, имеют большую толщину, чем покрытия, полученные в фосфатном электролите во всем диапазоне времени обработки.

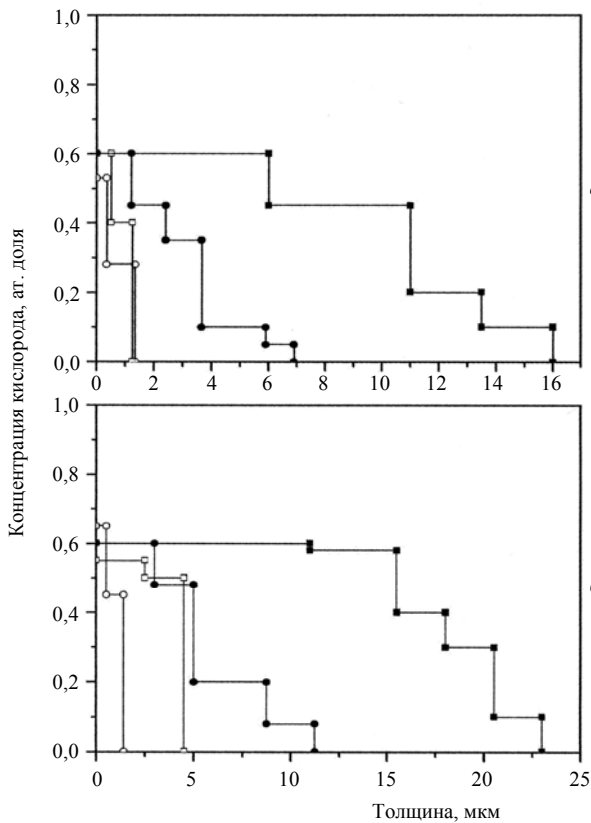


Рис. 2. Концентрационные профили кислорода в МДО-покрытиях, полученных в фосфатном (а) и молибдатном (б) электролитах. Время обработки: 5 (○), 15 (□), 30 (●) и 60 (■) мин

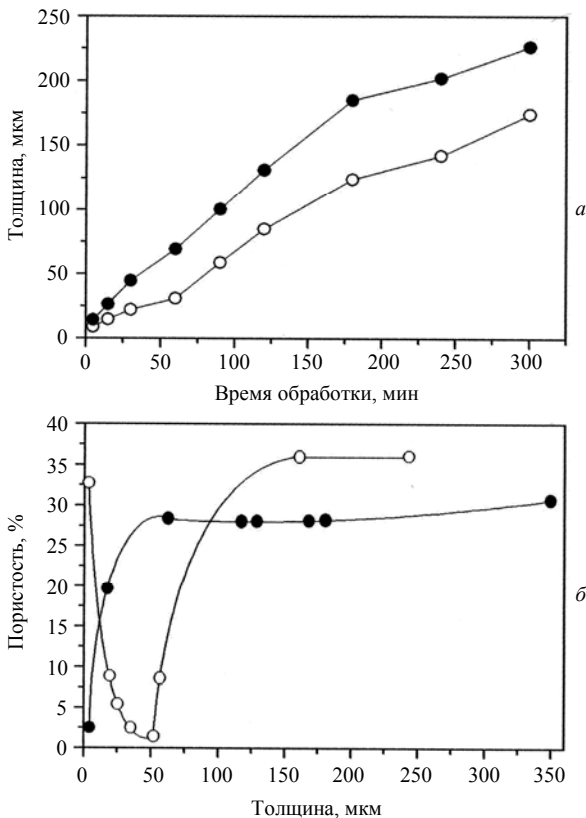


Рис. 3. Зависимости геометрической толщины МДО-покрытий от времени обработки (а) и сквозной пористости (б) от толщины покрытий для молибдатного (●) и фосфатного (○) электролитов

Весьма интересной является зависимость величины сквозной пористости от толщины покрытия (см. рис. 3, б). У образцов, полученных в молибдатном электролите, в начале оксидирования образуется плотное почти беспористое покрытие, затем начинается активное образование сквозных пор при толщине 4—26 мкм и времени МДО до 30 мин, вследствие чего сквозная пористость достигает ~30 % и незначительно изменяется в течение всех последующих 5 ч оксидирования. У покрытий, полученных в фосфатном электролите, зависимость величины сквозной пористости от толщины немонотонна. Сначала образуется тонкое островковое покрытие.

В дальнейшем наблюдается увеличение размеров островков, они постепенно срастаются, за счет чего происходит резкое уменьшение сквозной пористости и образуется плотное почти беспористое покрытие. Подобное поведение наблюдается для покрытий при толщине оксидного слоя до 50 мкм и времени МДО до 90 мин. При дальнейшем оксидировании происходит подтравливание покрытия (90—180 мин), что отражается на кривой роста пористости, причем происходит травление как поверхностного слоя, так и самих сквозных пор, что наблюдается для толщины от 50 до 150 мкм, далее значение сквозной пористости стабилизируется.

Совместный анализ данных концентрационных профилей и характеристик МДО-покрытий позволяет сделать вывод, что для покрытий, полученных в фосфатном электролите (см. рис. 2, а), сначала имеет место большая сквозная пористость (5-минутный образец), а затем начинает активно развиваться закрытая пористость. МДО-покрытия имеют сложную структуру, выраженную в постепенном уменьшении количества оксида и, соответственно, в увеличении материала подложки в глубь покрытия. Для покрытий, сформированных в молибдатном электролите (см. рис. 2, б), типичны наличие закрытой пористости и присутствие гидратированной формы оксида в модифицированном слое на первых этапах МДО.

Микротвердость рабочего слоя покрытия, полученного в фосфатном электролите (рис. 4, а), увеличивается со временем оксидирования. Незначительное уменьшение микротвердости рабочего слоя, наблюдаемое при времени оксидирования от 180 до 240 мин, может быть связано с интенсификацией процессов травления, что ярко проявляется также и на кривой микротвердости для технологического слоев. При оксидировании более 240 мин вновь наблюдается повышение микротвердости покрытия. У покрытий, полученных в молибдатном электролите (см. рис. 4, б), при оксидировании до 180 мин происходит повышение микротвердости и технологического, и рабочего слоя. Затем наблюдается понижение микротвердости технологического слоя при времени обработки 180—240 мин, что может быть связано с растравливанием верхнего слоя покрытия и с увеличением сквозной пористости для покрытий толщиной 160—180 мкм. Следует также отметить, что микротвердость покрытий, полученных в фосфатном электролите, значительно выше микротвердости

МДО-покрытий, полученных в молибдатном электролите.

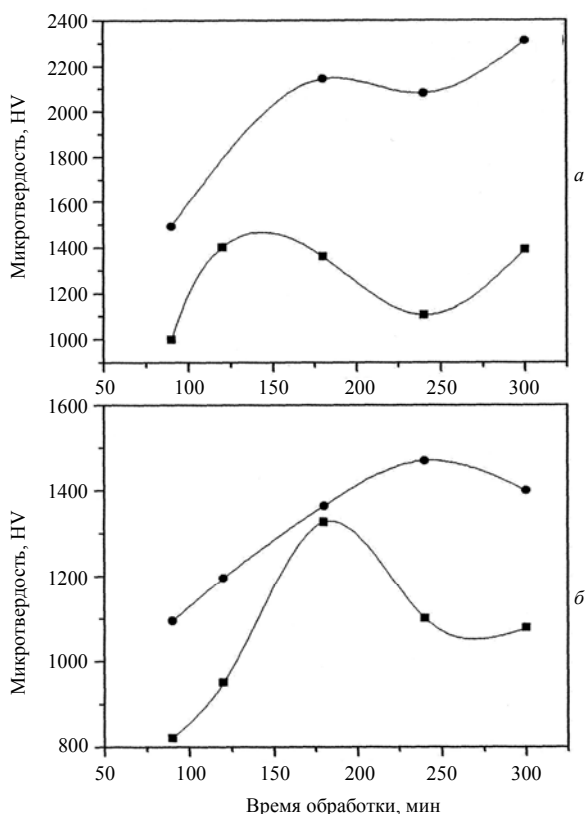


Рис. 4. Зависимость микротвердости рабочего и технологического слоев покрытий от времени оксидирования, полученных в фосфатном (а) и молибдатном (б) электролитах: ● — рабочий слой; ■ — технологический слой

Выводы

Микродуговое оксидирование в молибдатном электролите позволяет получать более толстые МДО-покрытия, обладающие меньшей микротвердостью и высокой сквозной пористостью. Покрытия, полученные в фосфатном электролите,

менее толстые, они имеют большую микротвердость рабочего и технологического слоев. Зависимость сквоз-

ной пористости от толщины покрытия для фосфатного электролита имеет экстремальный характер с минимумом для толщины ~50 мкм.

Различия данных по толщине МДО-покрытий, полученных с помощью методики спектрометрии ЯОР протонов и с использованием токовихревого толщиномера, свидетельствуют о наличии развитой системы пор в МДО-покрытиях.

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

Л и т е р а т у р а

1. Суминов И. В., Эпельфельд А. В., Людин В. Б., Крит Б. Л., Борисов А. М. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). — М.: Экомет, 2005. — 368 с.
2. Суминов И. В., Эпельфельд А. В., Борисов А. М. и др.// Известия АН. Сер. физ. 2000. Т. 64. № 4. С. 737.
3. Аверьянов Е. Е., Файзулин Ф. Ф.//Электронная обработка материалов. 1978. № 4. С. 23.
4. Суминов И. В., Эпельфельд А. В., Борисов А. М., Романовский Е. А. и др.// Прикладная физика. 2004. № 2. С. 44.
5. Черненко В. И., Снежко Л. А., Бескровный Ю. М.// Вопросы химии и химической технологии. 1981. № 65. С. 81.
6. Романовский Е. А., Беспалова О. В., Борисов А. М. и др.// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 1999. № 5—6. С. 106.
7. Borisov A. M., Luntzov S. V., Sukharev V. G. NBS code for Rutherford and nuclear backscattering date analysis. 7th Russian-Japanese Internal Symposium "On interaction of fast charged particles with solids" Program and Abstracts. — N. Novgorod. 2000. P. 36.
8. Романовский Е. А., Беспалова О. В., Борисов А. М. и др.// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 1997. № 1. С. 65.
9. 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.
10. Беспалова О. В., Борисов А. М., Мичурина В. П. и др.// ФХОМ. 2003. С. 66.

Статья поступила в редакцию 22 декабря 2005 г.

**Application of nuclear backscattering spectrometry
of 5–8 MeV protons for the study of protective
oxide coatings**

E. A. Romanovsky, M. V. Serkov

Institute of Nuclear Physics, Moscow State University, Moscow, Russia

A. M. Borisov, V. P. Michurina, O. A. Smirnova, I. V. Suminov, A. V. Apelfeld

MATI — Russian State Technology University, Moscow, Russia

The backscattering spectrometry of 5–8 MeV protons is used for analysis of formation process of coatings received by the micro-arc oxidation (MAO) method. The quantitative dependences of a composition, structure and properties of coatings from parameters of MAO-process are determined.