

## МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

Н.Н. Черенда<sup>1)</sup>, В.В. Углов<sup>1)</sup>, С.В. Гусакова<sup>1)</sup>, В.М. Асташинский<sup>2)</sup>, А.М. Кузьмицкий<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> *Белорусский государственный университет,*

*пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, cherenda@bsu.by, uglov@bsu.by*

<sup>2)</sup> *Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,*

*ул. П. Бровки 15, 220072 Минск, Беларусь, ast@hmti.ac.by, antey@hmti.ac.by*

В данной работе было исследовано влияние воздействия компрессионных плазменных потоков на структурно-фазовое состояние анодного оксида алюминия, выращенного электрохимическим способом на поверхности алюминиевого сплава. Рентгеноструктурный анализ, растровая электронная микроскопия и энергодисперсионный микроанализ были использованы для проведения исследований. Установлено, что плазменное воздействие приводит к растрескиванию слоя оксида, толщина которого уменьшается с 40 до 26 мкм при увеличении энергии, поглощенной поверхностным слоем. В результате плавления и последующей кристаллизации в поверхностном слое толщиной 3-9 мкм происходит переход из рентгено-аморфного состояния в кристаллическое. Наиболее устойчивой в таких условиях является низкотемпературная фаза  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . В анализируемом слое возможно присутствие других полиморфных модификаций оксида алюминия.

**Ключевые слова:** анодный оксид алюминия; полиморфные превращения; рентгеноструктурный анализ; растровая электронная микроскопия; компрессионные плазменные потоки.

## MODIFICATION OF ANODIC ALUMINA SURFACE LAYER STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION BY COMPRESSION PLASMA FLOWS IMPACT

N.N. Cherenda<sup>1)</sup>, V.V. Uglov<sup>1)</sup>, S.V. Gusakova<sup>1)</sup>, V.M. Astashynski<sup>2)</sup>, A.M. Kuzmitski<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> *Belarusian state university, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,*

*cherenda@bsu.by, uglov@bsu.by, husakova@bsu.by*

<sup>2)</sup> *A.V. Lykov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of sciences of Belarus,*

*15 P. Brovka Str., 220072 Minsk, Belarus, ast@hmti.ac.by, antey@hmti.ac.by*

Structure and phase composition changes of the anodic alumina layer on the aluminum alloy under the action of compression plasma flows were investigated in this work. The thickness of the amorphous alumina layer was 40  $\mu\text{m}$ . X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy and energy dispersion microanalysis were used for surface layer characterization. Compression plasma flows were generated in nitrogen atmosphere by magneto-plasma compressor of compact geometry. The findings showed that plasma impact resulted in formation of developed surface roughness and formation of micro-cracks. Micro-cracks initiated by thermoelastic stress resulted in diminishing of anodic alumina layer thickness up to 26  $\mu\text{m}$ . Plasma impact also led to the melting of the surface alumina layer.  $\gamma$ - $Al_2O_3$  was the main phase constituent of the crystallized layer. Presence of other alumina polymorphic phases was revealed in this layer. The thickness of the crystallized layer diminished from 9 to 3  $\mu\text{m}$  with the growth of the energy absorbed by the surface layer.

**Keywords:** anodic alumina; polymorphic transformations; X-ray diffraction analysis; scanning electron microscopy; compression plasma flows.

### Введение

В настоящее время активно проводятся исследования по созданию композитов на основе оксида алюминия с включениями металлов [1, 2], с целью создания слоев с заданными электрическими и магнитными свойствами в керамической матрице. Интерес в этом отношении представляет и создание композитов в поверхностном слое оксида, которое может быть реализовано при воздействии высокоэнергетических потоков частиц на систему металлическое покрытие/оксид, в частности при воздействии компрессионных плазменных потоков (КПП), генерируемых квазистационарными плазменными ускорителями, с относительно большой длительностью импульса  $\sim 100$  мкс [3]. Обработка компрессионными плазменными потоками системы покрытие-подложка в режиме плавления позволяет легировать поверхностный слой материала эле-

ментами покрытия за счет конвективного перемешивания расплава, инициированного гидродинамическими неустойчивостями. Изменение параметров воздействия – энергии, поглощенной поверхностью и количества импульсов позволяет целенаправленно менять концентрацию легирующего элемента. Такой способ поверхностного легирования особенно актуален для случая большой разницы в температурах плавления материалов матрицы и легирующего элемента, т.е. для систем металл-оксид алюминия. Вместе с тем, первоначально необходимо выявить влияние плазменного воздействия непосредственно на оксид алюминия, в том числе, на различные его полиморфные модификации. Целью данной работы являлось исследование изменений структурно-фазового состояния поверхностного слоя анодного оксида алюминия (АОА) при воздействии компрессионных плазменных потоков.

## Методика эксперимента

Объектом исследований являлся анодный оксид алюминия, электрохимически выращенный на пластине алюминиевого сплава, содержащего 7 % Mg, 0,5 % Si, 0,4 % Mn и 0,1 % Fe (ат. %). Характерной особенностью анодного оксида алюминия являются протяженные поры, распространяющиеся на всю толщину слоя оксида перпендикулярно поверхности [4]. Обработку образцов компрессионными плазменными потоками, генерируемыми магнитоплазменным компрессором компактной геометрии, осуществляли тремя импульсами при начальном напряжении на конденсаторной батарее 4 кВ. Расстояние между образцом и срезом катода электроразрядной системы варьировалось в диапазоне 8–14 см. Увеличение этого расстояния обуславливает уменьшение энергии, поглощаемой поверхностью образца при плазменном воздействии. При обработке сталей изменение расстояния в этом диапазоне соответствует плотности поглощенной поверхностью энергии 35-13 Дж/см<sup>2</sup>. Эксперименты проводили в режиме “остаточного газа”, при котором предварительно откачанную вакуумную камеру заполняли рабочим газом – азотом до давления 400 Па. Морфология поверхности и поперечного сечения образцов изучалась с использованием растрового электронного микроскопа LEO1455VP. Фазовый состав исследовался методом рентгеноструктурного анализа с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV в излучении CuK $\alpha$  в фокусировке параллельных пучков.

## Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлена морфология поверхности до и после воздействия КПП. Как видно из рисунка 1 а на поверхности исходного образца наблюдаются трещины, возникшие в результате релаксации напряжений, формирующихся в процессе роста оксида.

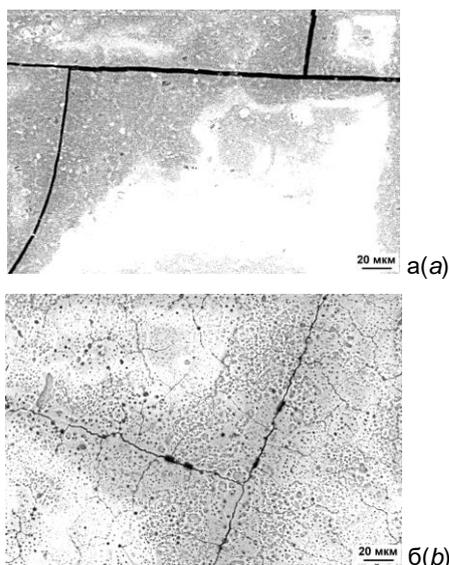


Рис. 1. Морфология поверхности исходного образца АОА (а) и образца, обработанного КПП на расстоянии 8 см (б). от катода.

Fig. 1. Surface morphology of initial anodic alumina sample (a) and sample treated by compression plasma flow at the distance of 8 cm (b).

Воздействие КПП приводит к появлению развитого рельефа поверхности, обусловленного плавлением и развитием гидродинамических неустойчивостей на границе плазма-расплав. После плазменного воздействия наблюдается появление дополнительных микротрещины, а также возникновение поверхностных пор (кратеров) размером 0,5-2 мкм, характерных для кипения вещества (рис. 1 б). Формирование микротрещин может быть связано с появлением термоупругих напряжений при плазменном воздействии [5]. Плотность микротрещин и пор увеличивается с уменьшением расстояния до катода. После воздействия КПП происходит уменьшение толщины макротрещин, существовавших в исходном образце.

Анализ морфологии поперечного сечения исходного образца АОА показал, что толщина оксидного слоя составляет 40 мкм (рис. 2 а, б). Оксидный слой хорошо виден на поперечном сечении (более темный), из-за меньшей плотности, которая проявляется в уменьшении количества обратно-отраженных электронов, регистрируемых при анализе. После воздействия КПП на поверхности наблюдается формирование более плотного поверхностного слоя (светлый слой толщиной до 3 мкм на рис. 2 в). Элементный анализ не выявил изменений состава этого слоя по сравнению с составом слоя АОА (рис. 2 г). При анализе морфологии поперечного сечения было также установлено, что воздействие КПП ведет к уменьшению толщины оксидного слоя (рис. 3). С увеличением плотности энергии, поглощенной поверхностью образца, толщина слоя АОА уменьшается от 37 мкм (14 см) до 26 мкм (8 см). Аналогичное поведение наблюдается у поверхностного (более плотного) оксидного слоя, толщина которого уменьшается от 9 мкм (14 см) до 3 мкм (8 см). Растрескивание поверхностного слоя АОА в результате действия термоупругих напряжений на этапе охлаждения поверхностного слоя и его удаление при последующем импульсе может являться причиной уменьшения толщины АОА. Аналогичный механизм удаления слоя окалины с поверхности стали при обработке компрессионными плазменными потоками рассматривался в [6].

На рисунке 4 представлены результаты фазового анализа образцов до и после воздействия. На дифрактограмме исходного образца, помимо пиков алюминия и вторых фаз с магнием, в области малых углов наблюдается широкое гало от рентгено-аморфного анодного оксида алюминия. Воздействие КПП приводит к появлению дифракционных пиков полиморфной модификации оксида алюминия  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Сдвиг некоторых дифракционных линий  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в область меньших углов по сравнению с эталоном может быть связан с искажениями кристаллической решетки, обусловленной как неупорядоченностью строения оксида в результате роста в условиях сверхбыстрого охлаждения, так и внедрением в решетку оксида легирующих элементов сплава. Кроме того, в анализируемом слое возможно присутствие других модификаций оксида -  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и, возможно, MgO. Следует отметить, что воздействие мощными ионными пучками (в режиме плавления поверхностного

слоя) на образцы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  не привело к изменению фазового состава поверхностного слоя [7].

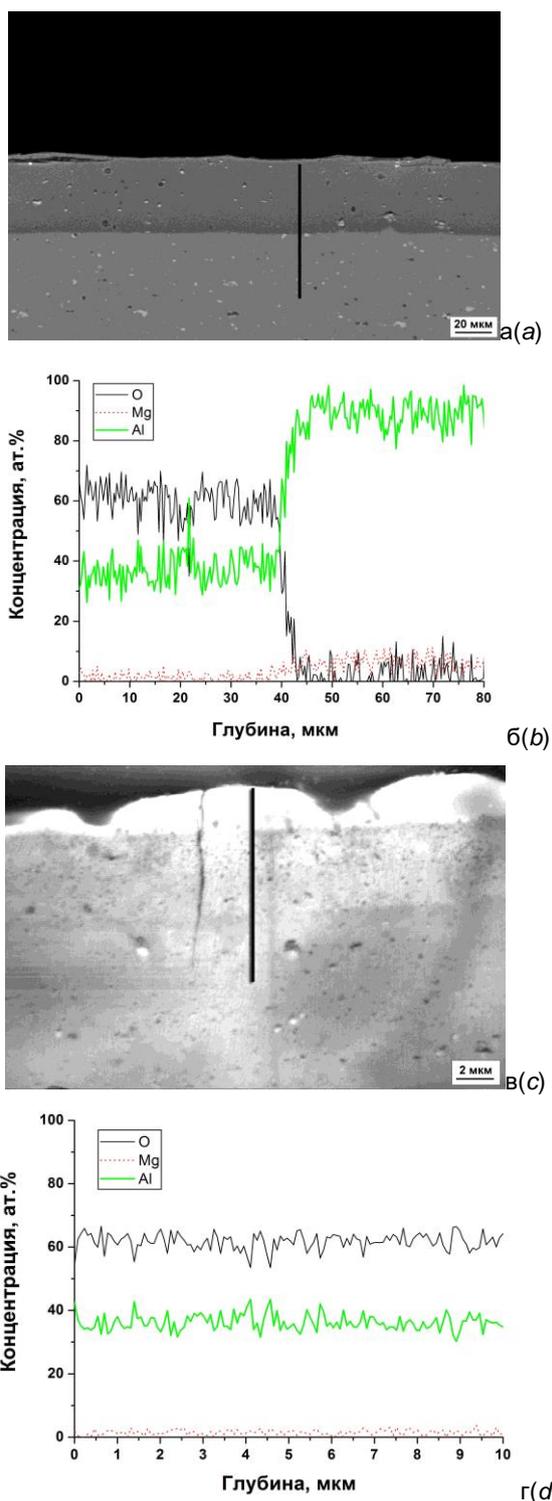


Рис. 2 Морфология поперечного сечения (а, в) и распределение элементов по линии (б, г) исходного образца АОА (а, б) и образца, обработанного КПП на расстоянии 10 см (в, г) от катода

Fig. 2. Cross-section morphology (a, c) and elements distribution along depth (b, d) in initial anodic alumina sample (a, b) and sample treated by compression plasma flow at the distance of 8 cm (b, d)

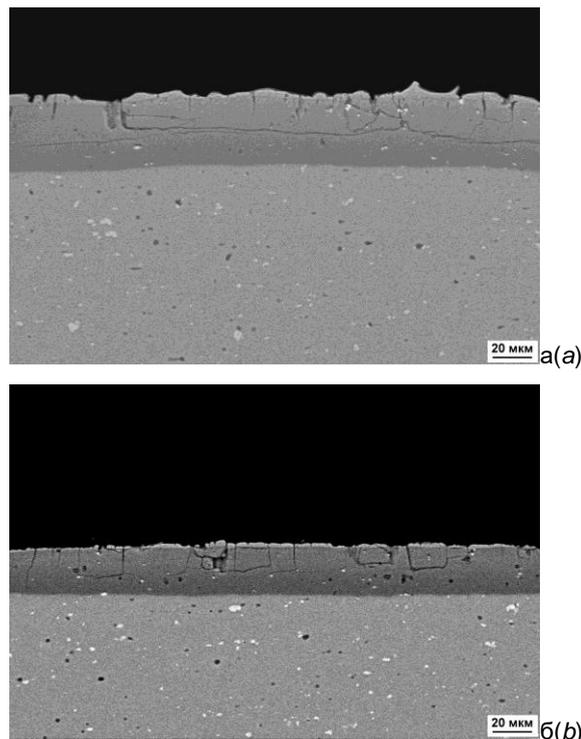


Рис. 3 Морфология поперечного сечения образцов, обработанных КПП на расстоянии 14 см (а) и 8 см (б) от катода

Fig. 3. Cross-section morphology of samples treated by compression plasma flow at the distance of 14 cm (a) and 8 cm (b)

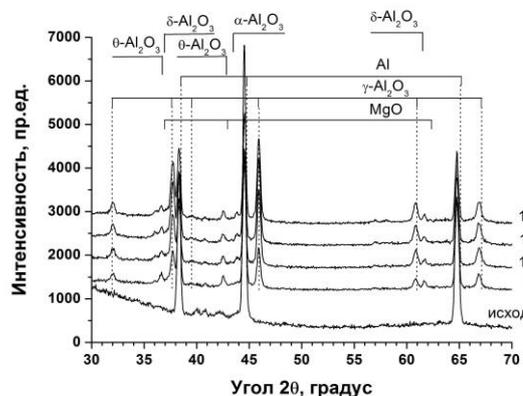


Рис. 4. Участки дифрактограмм исходного образца АОА и образцов, обработанных КПП на различном расстоянии до катода

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of initial anodic alumina sample and samples treated by compression plasma flows at a different distance

В целом, наличие обнаруженных полиморфных модификаций соответствует последовательности фазовых превращений, наблюдаемой при отжиге аморфного оксида  $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$  [8]. Однако малая интенсивность этих дифракционных линий, а также возможные искажения кристаллической решетки этих фаз из-за отклонения в стехиометрии и влияния легирующих элементов (Mg, Si и др.) не позволяют однозначно говорить об их формировании

после воздействия. С уменьшением расстояния до катода относительная интенсивность оксидных фаз уменьшается, что говорит об уменьшении объемной доли этих кристаллических фаз в анализируемом слое. Такое поведение коррелирует с изменением толщины более плотного поверхностного оксидного слоя и позволяет предположить, что он формируется из расплава в условиях сверхбыстрого охлаждения. На этапе охлаждения в этом слое происходит ряд полиморфных превращений и наиболее стабильной оказывается низкотемпературная фаза  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Структура слоя АОА, полученная в результате воздействия КПП, может быть представлена в виде следующей последовательности слоев:

- поверхностный слой, состоящий преимущественно из  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также содержащий высокотемпературные фазы оксида алюминия;
- растрескавшийся в результате действия термоупругих напряжений слой АОА;
- слой АОА с исходной микро- и макроструктурой, не подверженной термическому воздействию.

### Заключение

Таким образом, воздействие компрессионных плазменных потоков на слой анодного оксида алюминия, электрохимически выращенный на поверхности алюминиевого сплава, сопровождается формированием развитого рельефа поверхности и появлением микротрещин. Растрескивание поверхностного слоя оксида, обусловленное действием термоупругих напряжений, ведет, в конечном счете, к уменьшению толщины слоя АОА. Кроме того, при воздействии обнаружено формирование более плотного, по сравнению с плотностью АОА, поверхностного слоя, толщина которого зависит от энергии, поглощенной поверхностью. Структурно-фазовое состояние данного слоя определяется кристаллизацией из расплава в условиях сверхбыстрого охлаждения. Анализ фазового состава показал, что в результате плавления и последующей кристаллизации в этом слое происходит переход из рентгеноаморфного состояния в кристаллическое, наиболее устойчивой в таких условиях является низкотемпературная фаза  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### Библиографические ссылки

1. Gandman M., Ridgway M., Gronsky R. and Glaeser A.M. Microstructural evolution in Pt-implanted polycrystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Acta Materialia* 2015; 83: 169-179.
2. Salvadori M.C., Teixeira F.S., Sgubin L.G., Cattani M., Brown I.G. Electrical conductivity of gold-implanted alumina nanocomposite. *Nuclear Inst. and Meth. Phys. Res. B* 2013; 310: 32-36.

3. Углов В.В., Черенда Н.Н., Анищик В.М., Асташинский В.М., Квасов Н.Т. Модификация материалов компрессионными плазменными потоками. Минск: БГУ, 2013. 248 с.
4. Sacco L., Florea I., Châtelet M., Cojocaru C.-S. Investigation of porous anodic alumina templates formed by anodization of single-crystal aluminum substrates. *Thin Solid Films* 2018; 660: 213-220.
5. Qu M., Kong F., Yan S., Uglov V.V., Xue J., Wang Y. Damages on pure tungsten irradiated by compression plasma flows. *Nuclear Inst. and Meth. Phys. Res. B* 2019; 444: 33-37.
6. Cherenda N.N., Smilgin A.A., Uglov V.V., Astashynski V.M., Kuzmitski A.M., Remnev G.E. Cleaning of steel surface from scale by compression plasma flows. *Surface & Coatings Technology* 2014; 255: 79-83.
7. Ghyngazov S., Pavlov S., Kostenko V., Surzhikov A. Ion processing of alumina ceramics by high-power pulsed beams. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B* 2018; 434: 120-123.
8. В.В. Сторож, Г.Я. Якимов, И.В. Горелик, Н.Г. Лабинская. Исследование полиморфных превращений в оксиде алюминия. *Журнал технической физики* 1996; 66(9): 86-97.

### References

1. Gandman M., Ridgway M., Gronsky R. and Glaeser A.M. Microstructural evolution in Pt-implanted polycrystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Acta Materialia* 2015; 83: 169-179.
2. Salvadori M.C., Teixeira F.S., Sgubin L.G., Cattani M., Brown I.G. Electrical conductivity of gold-implanted alumina nanocomposite. *Nuclear Inst. and Meth. Phys. Res. B* 2013; 310: 32-36.
3. Uglov V.V., Cherenda N.N., Anishchik V.M., Astashynski V.M., Kvasov N.T. Modifikaciya materialov kompressionnimi plazmennimi potokami [Modification of materials by compression plasma flows]. Минск: BSU, 2013. 248 p. (In Russian).
4. Sacco L., Florea I., Châtelet M., Cojocaru C.-S. Investigation of porous anodic alumina templates formed by anodization of single-crystal aluminum substrates. *Thin Solid Films* 2018; 660: 213-220.
5. Qu M., Kong F., Yan S., Uglov V.V., Xue J., Wang Y. Damages on pure tungsten irradiated by compression plasma flows. *Nuclear Inst. and Meth. Phys. Res. B* 2019; 444: 33-37.
6. Cherenda N.N., Smilgin A.A., Uglov V.V., Astashynski V.M., Kuzmitski A.M., Remnev G.E. Cleaning of steel surface from scale by compression plasma flows. *Surface & Coatings Technology* 2014; 255: 79-83.
7. Ghyngazov S., Pavlov S., Kostenko V., Surzhikov A. Ion processing of alumina ceramics by high-power pulsed beams. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B* 2018; 434: 120-123.
8. Storozh V.V., Yakimov G.Ya., Gorelik I.V., Labinskaya N.G. Issledovanie polimorfnykh prevraschenii v okside aluminiya [Investigation of polymorphic transformations in alumina]. *Jurnal tehniczeskoi fiziki* 1996; 66(9): 86-97. (In Russian)