

ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ И ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ

Шкурупий В.Г., канд. техн. наук
ХНЭУ

Приведены результаты исследований по формированию неметаллических пленок на поверхностях изделий из алюминиевых и титановых сплавов в связи с оптическими свойствами поверхностей

Введение. Известно, что термическим окислением и электроосаждением поверхностных слоев [1] можно изменять геометрическое и физико-химическое состояние поверхностей деталей машин и аппаратов. На финишных операциях формируется то состояние поверхностного слоя, которое будет определять эксплуатационные характеристики поверхностей изделия. При изготовлении изделий работающих в условиях воздействия солнечной радиации наиболее простым способом обеспечения качества поверхностных слоев является создание неметаллических пленок при нагреве на воздухе или в контролируемых средах.

Опубликованы результаты работы [2] по окислению титана и его сплавов, однако эти результаты сложно распространить на конкретные материалы.

Неметаллические пленки на металлических поверхностях, полученные различными методами [3] (анодным, термическим окислением, химическим оксидированием, нанесением различного рода покрытий и др.) могут быть использованы для технологического обеспечения поверхностей деталей заданными оптическими характеристиками \dot{A}_s и ε .

Целью данной работы являлось изучение формирования неметаллических пленок на поверхностях образцов из сплавов ВТ14 и АМгЗ.

Результаты работы. Зависимость \dot{A}_s и ε от температуры и времени нагрева образцов из сплава ВТ14 приведена на рис.1. Окисление при температуре 873К характеризуется относительно плавным изменением коэффициента поглощения \dot{A}_s и практически неизменным значением коэффициента излучения ε . Коэффициент поглощения по сравнению с исходными значениями увеличивается до значения 0,82-0,86. Формирование стабильной по оптическим свойствам поверхности у прокатанных образцов происходит за 8-10 мин., у полированных – за 25-30 мин.

Значения коэффициента излучения ε через 60-80 сек после начала нагрева у прокатанных и полированных образцов выравниваются и практически не изменяются при дальнейшем увеличении времени нагрева.

При нагреве до 1073 К значения коэффициента излучения ε возрастают до 0,72 – 0,78. Характер изменения коэффициента не изменился. Увеличение коэффициента излучения ε происходит медленнее величины \dot{A}_s .

Предельное значение \dot{A}_s для образцов из проката составляет 0,8- 0,88 и соответственно 0,88 для полированных образцов. Отмечена некоторая стабилизация значения \dot{A}_s при выдержке от 20 до 60 мин., это связано с фазовыми превращениями окисной пленки.

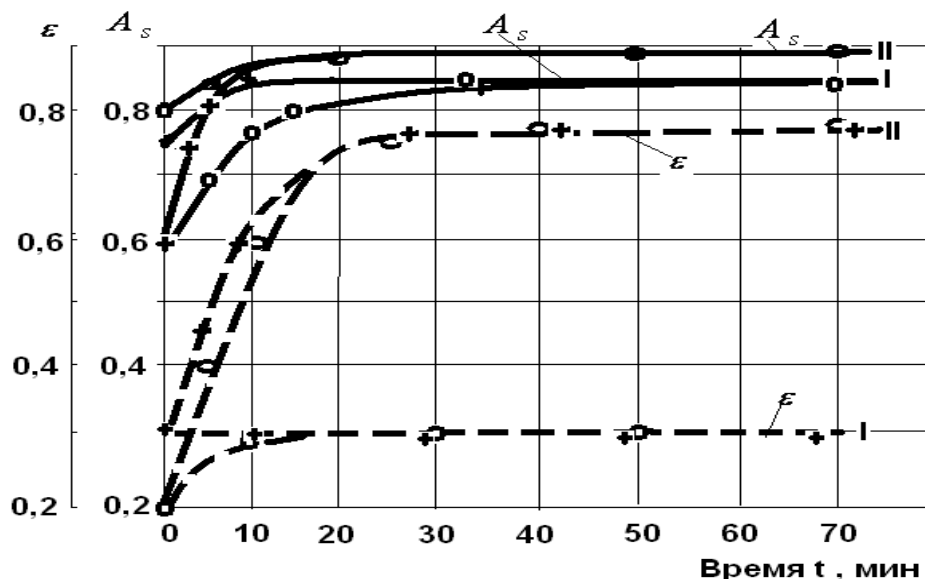


Рис.1. Влияние нагрева образцов из сплава ВТ14 при температуре 873 К – I; 1073 К – II, на образование неметаллических пленок

На рис.2. показаны изменения \dot{A}_s и ε при низкотемпературном окислении (до 723 К) при времени выдержки до 120 сек. Из графика видно, что при температуре 250°С оптические свойства практически не изменяются. При температурах 623 К – 723 К наблюдается изменение коэффициента до 37% от его исходного значения до обработки.

Изменение коэффициента ε при выдержке 120 сек. происходит в пределах 20-25% от его исходного значения до обработки.

При высокотемпературном окислении при 1273 К деталей из титановых сплавов процесс изменения свойств поверхности происходит значительно интенсивнее и заканчивается при времени выдержки 110-120 сек (рис. 2).

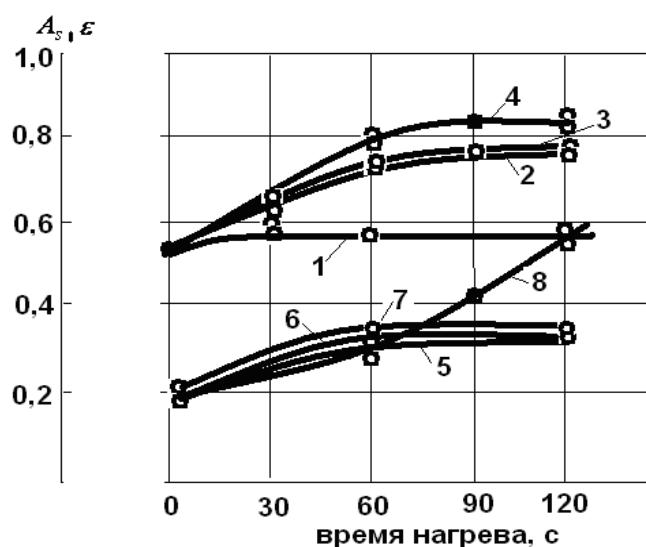


Рис.2. Влияние нагрева образцов из сплава ВТ14 на образование неметаллических пленок при температурах $T = 523$ К (1),(5); $T = 623$ К (2), (6); $T = 723$ К (3), (7); $T = 1273$ К (4), (8); 1, 2, 3, 4 – коэффициент поглощения \dot{A}_s ; 5, 6, 7, 8 – коэффициент излучения ε .

При более длительных выдержках происходит коробление образцов и осыпание окисной пленки. Такой характер изменения \dot{A}_s и ε при окислении титановых сплавов связан с изменением химического состава и структуры поверхностного слоя образцов и наличием окисных неметаллических пленок, толщина которых изменяется с изменением времени выдержки при нагреве.

По мере увеличения времени нагрева образца на его поверхности образуются окисные пленки различной интерференционной окраски. Толщина таких пленок в начальной стадии нагрева может составлять 1500-2000 \AA . Значение \dot{A}_s и ε при этом увеличиваются незначительно. Далее с увеличением времени выдержки из тонкого сплошного однофазного поверхностного слоя происходит перемещение как вещества, так и примесей под действием электрического поля полупроводниковой окисной пленки, а также за счет даффузии под действием сил химического потенциала. Эти превращения могут происходить путем образования и роста на поверхности тонкой окисной матрицы больших по толщине зародышей, которые в итоге смыкаются между собой [1]. После чего начинается обычный процесс увеличения толщины окалины, благодаря диффузии компонентов в поверхности раздела, у которой находится фронт химической реакции. В результате чего через 3-10 мин. поверхность покрывается слоем окислов толщиной в несколько тысяч ангстрем [1]. При более высоких температурах сетка зародышей появляется при меньших выдержках (около 15 сек.). По мере роста толщины пленки в окалине развивается текстура, сопровождающаяся потерей пленкой интерференционной окраски.

Кроме того, на поверхности возникают точечные очаги образования окислов легирующих элементов, а также изменение их фаз. Так например, при

температуре 943 К происходит оплавление и разложение пятиоксида ванадия V_2O_5 , при температуре 1068 К - разложение окиси молибдена MO_3 [1].

С ростом температуры образца происходят фазовые превращения в слое окиси титана. Так уже при температуре 773 К концентрация анатаза падает, и, соответственно, возрастает концентрация рутила.

Эти превращения практически заканчиваются около 1123 К и в окисной пленке рутил остается единственной стабильной фазой при этой и более высокой температуре.

Окисление при нагреве алюминиевых сплавов имеет особенность, которая проявляется в том, что на поверхности алюминиевых сплавов даже при комнатной температуре образуется окисная пленка значительной толщины.

На рис. 3. приведена зависимость оптических характеристик поверхности образцов из сплава АМгЗ от времени выдержки при температуре 723 К после различных видов обработки перед окислением при нагреве.

Окисление при нагреве алюминиевых сплавов имеет особенность, которая проявляется в том, что на поверхности алюминиевых сплавов даже при комнатной температуре образуется окисная пленка значительной толщины. На рис. 3 приведена зависимость оптических характеристик поверхности образцов из сплава АМгЗ от времени выдержки при температуре 723 К после различных видов обработки перед окислением при нагреве. Аналогичные зависимости получены на образцах из сплавов АМг6, Д16, АД1.

Из графиков видно, что значение \dot{A}_s и ε после окисления увеличиваются с возрастанием времени выдержки.

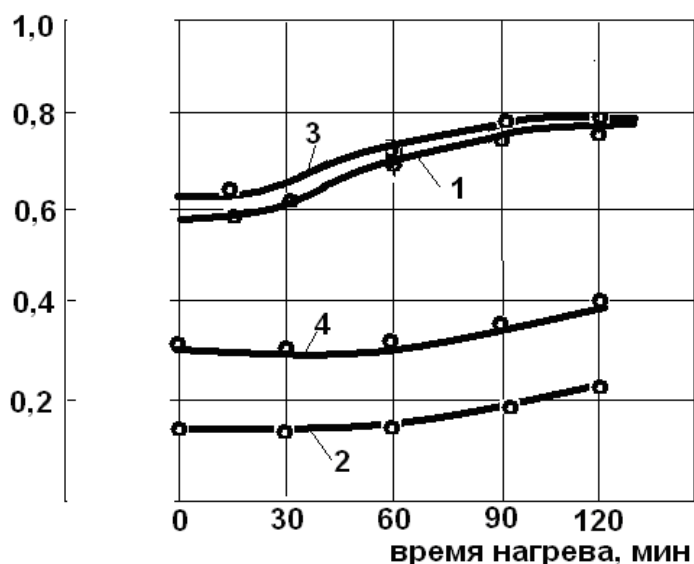


Рис. 3. Влияние нагрева образцов из сплава АМгЗ при температуре 623 К (1,3 – \dot{A}_s ; 2,4 – ε ; 1,2 – прокат; 3, 4 – гидроабразивная обработка).

Применение анодирования деталей из алюминиевых сплавов (АМг6, АМгЗ, АД1, Д16) позволило изменять коэффициент поглощения A_s от 0,21 до 0,79, а коэффициент излучения ε от 0,70 до 0,94.

Были получены толстые анодные пленки на деталях из алюминиевых сплавов (толщиной более 30 мкм), которые имели значения A_s и ε 0,93 и 0,88. Исследованием установлено, что оптические свойства толстослойных покрытий не зависят от вида обработки поверхности перед анодированием.

Кроме свойств анодных пленок на деталях из алюминиевых сплавов были исследованы параметры анодных пленок на деталях из титановых сплавов ВТ6, ВТ14, ВТ20, ОТ4-1.

Образцы после анодирования титановых сплавов имеют различную окраску поверхности, начиная от цвета серебра до темнозеленого. Окраска анодных пленок, возникающая в результате интерференции света, определяется режимом анодирования и прежде всего напряжением.

В табл. 1 приведены значения оптических характеристик от величины напряжения на ванне. Изменение напряжения от 10 до 60 вольт мало влияет на значения излучательной и поглощательной способностей образцов из сплава ВТ14. Это объясняется тем, что получаемая в процессе анодирования пленка имеет малую толщину (менее 1 мкм) и не влияет на значения A_s и ε .

Таблица 1

Оптические характеристики поверхности образцов из сплава ВТ14 после анодирования

Напряжение, В	Цвет спектра		6
10	Коричневый	0,82	0,12
15	Лиловый	0,85	0,14
20	Синий	0,80	0,14
30	Светло-синий	0,73	0,15
45	Желтый	0,88	0,16
60	Зеленый	0,78	0,18

Оптические характеристики толстослойных анодированных образцов из титановых сплавов приведены в табл. 2.

Данные таблицы показывают, что излучательные характеристики практически не зависят от состава сплава. На рис.4 приведена фотография сечения образца из сплава ВТ14 после толстослойного анодирования

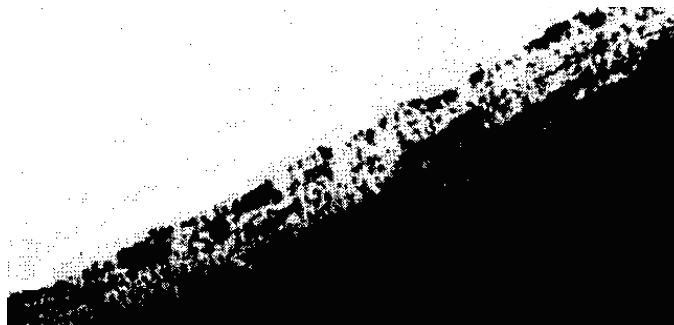


Рис. 4. Фотография поперечного сечения поверхности образца из сплава ВТ14 после толстослойного анодирования (x 1200)

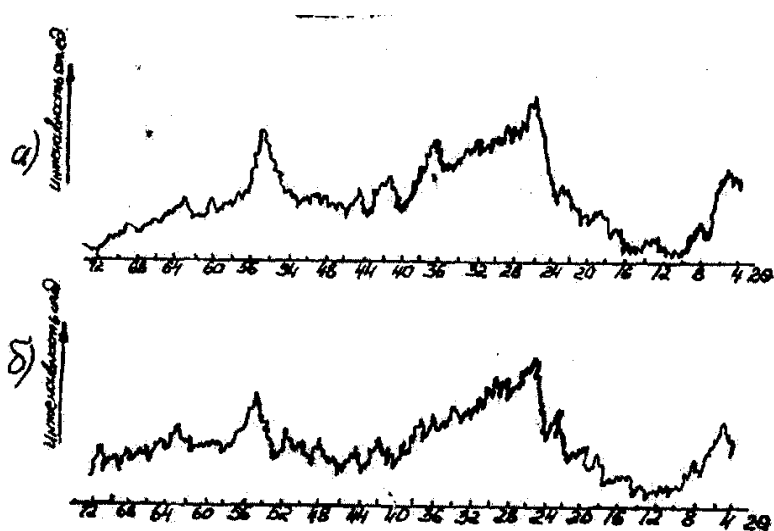


Рис 4, Дифрактограмма анодного оксида сплава ВТ14:
 1 — наклон образца к первичному пучку 10° ,
 2 — фокусировка по Бреггу-Брентано*

В результате изучения структуры оксида сплава ВТ14 с помощью дифрактограмм (рис. 5) установлено существование анаатазной модификации двуокиси титана.

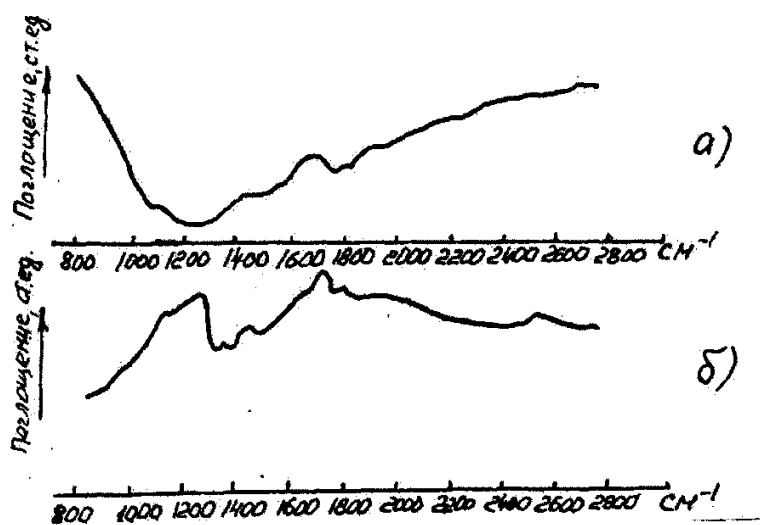


Рис. 5. Схематический вид спектра анодного оксида

Для определения состава анодного оксида пленки были сформированы в трехкомпонентном электролите при оптимальных условиях в течение 1-го часа. Схематически вид полученного спектра приведен на рис. 5, из которого видно, что анодный оксид не имеет четко выраженных полос поглощения, кроме максимумов при 1400 и 1700 см^{-1} . По-видимому, это некоторые гидроокисные соединения титана, которые по аналогии с аморфной гидроокисью титана, полученной осаждением TiCl_4 на холоде гидрооксидом аммония можно представить в виде двуокиси титана, находящейся в неупорядоченном состоянии, в котором поверхностные атомы координационными связями удерживают молекулы во-

ды. Штрих рентгенограмма анодного оксида сплава ВТ14 с выявленными линиями, отраженными от кристаллической фазы, приведена на рис 6.

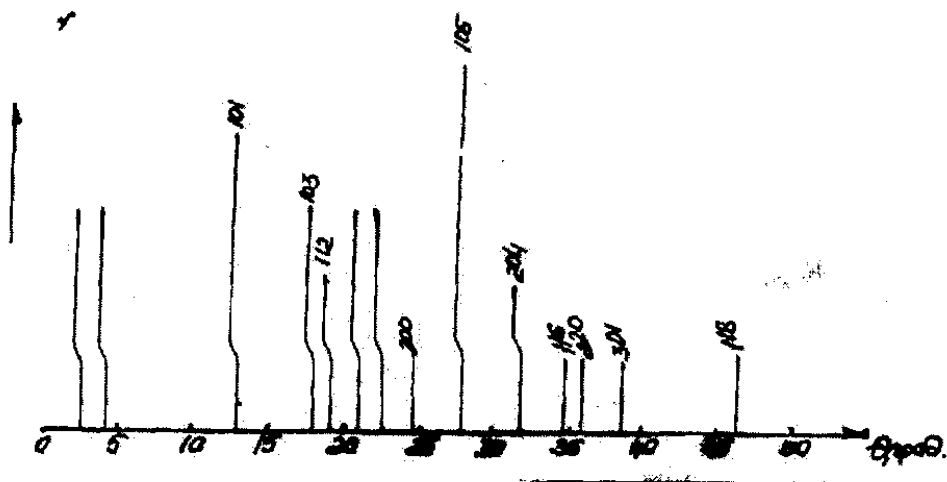


Рис. 6. Штрих-рентгенограмма анодного оксида

Химическое оксидирование деталей из алюминиевых сплавов позволяет изменять Δ_s с 0,30 до 0,71 и ε с 0,09 до 0,43 соответственно. Установлено, что значение Δ_s и ε зависят от обработки поверхности перед оксидированием.

Выводы: Максимальные значения $\Delta_s = 0,76 - 0,78$ и $\varepsilon = 0,50$ достигнута на образцах после гидроабразивной обработки. Минимальные значения Δ_s и ε получены на поверхностях образцов из проката. Это связано с тем, что шероховатая поверхность более предрасположена к окислению чем более гладкая.

Литература

1. Гнусин И. П., Коварский Н. Я. Шероховатость электроосажденных поверхностей. – Новосибирск: Наука, 1970. – 328 с.
2. Окисление титана и его сплавов / Бай А.С., Лайпер Д.И., Слесарев Е.Н. и др. – М.: Металлургия, 1970. – 317 с.
3. Технология тонких пленок (справочник) / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. – Нью-Йорк, 1970. – Пер. с англ. / Под ред. М. И. Елинсона, Г. Г. Смолко. – М.: «Сов. Радио», 1977. – Т. 1 – 664 с., Т. 2. – 768 с.