



МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ В МАШИНОСТРОЕНИИ

УДК 621.794.61

А.И. КОМАРОВ, канд. техн. наук

заведующий лабораторией технологий модифицирования конструкционных материалов¹

E-mail: al_kom@tut.by

Л.С. ЦЫБУЛЬСКАЯ, канд. хим. наук

ведущий научный сотрудник²

П.С. ЗОЛОТАЯ

младший научный сотрудник лаборатории технологий модифицирования конструкционных материалов¹

А.С. РОМАНЮК

младший научный сотрудник лаборатории технологий модифицирования конструкционных материалов¹

С.С. ПЕРЕВОЗНИКОВ

научный сотрудник²

¹Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь

²Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», г. Минск, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 16.07.2019.

СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ СВЕТОПОГЛОЩАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Показано, что введение фуллеренсодержащей сажи (ФСС) в силикатно-щелочной электролит для микродугового оксидирования (МДО) алюминия оказывает существенное влияние на структурно-фазовое состояние покрытия и его оптические свойства. ФСС приводит также к росту толщины формируемого композиционного покрытия, изменению его цвета от светло-серого до черного, увеличению содержания высокотемпературной фазы оксида алюминия, а также к снижению коэффициента отражения в видимой области спектра и в ИК-диапазоне.

Ключевые слова: светопоглощающие покрытия, микродуговое оксидирование, фуллеренсодержащая сажа, состав, структура, коэффициент отражения

Введение. Актуальными являются проблемы снижения рассеянного светового фона в оптических приборах, а также создание эффективных светопоглощающих покрытий для преобразователей солнечной энергии в тепловую. В измерительных оптических приборах рассеянный свет увеличивает шумы детекторов и снижает чувствительность аппаратуры. Для борьбы с боковыми помехами оптико-электронных приборов видимого диапазона в оптическом приборостроении используются специальные светозащитные бленды, на внутреннюю поверхность которых

наносятся черные покрытия, обеспечивающие снижение яркости рассеянного света до значения меньше яркости фоновых помех. Существующие типы покрытий заметно отличаются в зависимости от материала и химико-физических свойств поверхности, на которую они наносятся. Получение материалов с низким коэффициентом отражения в видимой области спектра в виде адгезионнопрочных сплошных пленок на алюминии, титане и их сплавах является сложной задачей. Для получения светопоглощающих покрытий применяются различные методы, основанные как

на физических, так и на химических процессах. Оборудование для получения покрытий физическими методами с использованием вакуумной техники, как правило, имеет высокую стоимость и непригодно для обработки деталей сложной конфигурации. Известные химические методы не позволяют получать покрытия с высокой адгезионной и механической прочностью.

Одним из перспективных методов создания функциональных покрытий на деформируемых сплавах алюминия является метод микродугового оксидирования. Для получения композиционного покрытия методом МДО в электролит вводят углеродные наночастицы [1–5], так как они хорошо зарекомендовали себя как эффективные поглотители электромагнитного излучения в широком диапазоне длин волн [6]. Также важным фактором при синтезе светопоглощающих пленок является формирование специфической развитой поверхности для эффективного поглощения света за счет рассеяния и многократного внутреннего поглощения.

Цель работы состоит в изучении влияния фуллеренсодержащей сажи, вводимой в электролит МДО, на фазовый состав, структуру и оптические свойства формируемого композиционного покрытия.

Материалы и методы исследования. Покрытия формировали на подложках из алюминиевого сплава Д16, изготовленных в виде дисков диаметром 25 мм и высотой 5 мм, на одной плоской поверхности каждого диска. Микродуговое оксидирование проводили в анодно-катодном режиме в силикатно-щелочном электролите — базовом (4 г/л Na_2SiO_3 и 2 г/л KOH) и модифицированном ФСС с концентрацией 500, 750 и 1000 мг/л. Плотность тока составляла 50 А/дм², продолжительность процесса 80 мин. Фуллеренсодержащая сажа, представляющая углеродный нанокластерный материал с удельной поверхностью 300–400 м²/г и содержанием фуллеренов 8–10 %, была получена дуговым методом на реакторном комплексе ДуГА–4 в Физико-техническом институте им. И.А. Иоффе (г. Санкт-Петербург).

Фазовый состав покрытия исследовали на автоматизированном комплексе на базе рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М с использованием CuK_α -излучения и применением вторичной монохроматизации рентгеновского пучка. Исследование микроструктуры поперечных шлифов покрытия проводили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Mira фирмы Tescan (Чехия), снабженного микрорентгено-спектральным анализатором INCA Energy 350. Коэффициенты отражения покрытий в видимой области спектра (диапазон длин волн 350–900 нм) измеряли с помощью спектрофотометра Specord M40, снабженного приставкой для измерения отражения с фотометрическим шаром; в ИК-ди-

апазоне ($\lambda = 2,5\text{--}25$ мкм) — с использованием ИК-спектрометра Bruker Alfa с приставкой для измерения отражения.

Результаты исследования и их обсуждение. Покрытие, сформированное в базовом электролите при выбранных режимах МДО, имеет светло-серый цвет (рисунок 1 а). Введение в электролит углеродных наночастиц приводит к изменению цвета покрытия от светло-серого до темно-серого и черного в зависимости от концентрации ФСС в электролите (см. рисунок 1 б–д).

Толщина покрытия, сформированного из базового электролита, составляет 140 мкм. Введение ФСС в базовый электролит (500 мг/л) приводит к росту толщины покрытия при аналогичных условиях синтеза в 1,4 раза. Повышение концентрации ФСС в электролите до 1000 мг/л оказывает малое влияние на толщину формируемого покрытия (таблица).

Согласно данным микроэлементного анализа в состав композиционного покрытия входят алюминий, кислород, кремний и углерод (рисунок 2 а). По данным сканирующей электронной микроскопии углеродные наночастицы включа-

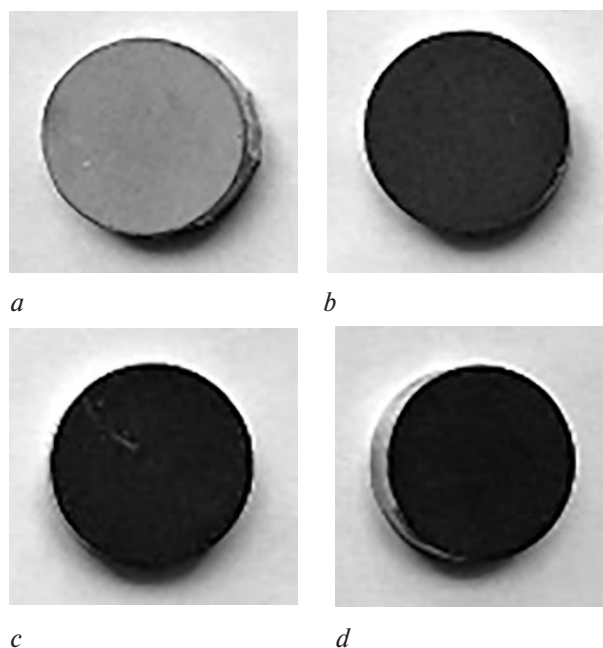


Рисунок 1 — Образцы покрытия, полученные с различным содержанием ФСС в электролите: а — 0 мг/л; б — 500 мг/л; в — 750 мг/л; д — 1000 мг/л

Figure 1 — Coating samples obtained with different content of fullerene-containing soot in the electrolyte: а — 0 mg/l; б — 500 mg/l; в — 750 mg/l; д — 1000 mg/l

Таблица — Толщина покрытия при различной концентрации ФСС в электролите
Table — Coating thickness at different concentrations of fullerene-containing soot in the electrolyte

Концентрация ФСС, мг/л	0	500	750	1000
Толщина покрытия, мкм	140	200	215	210

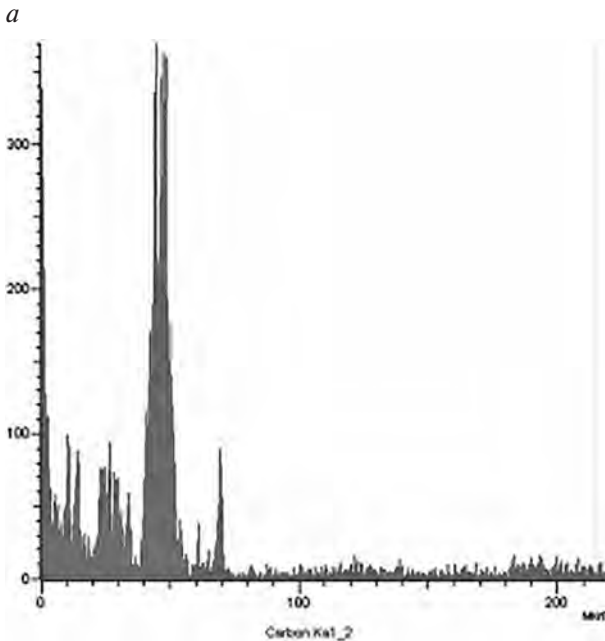
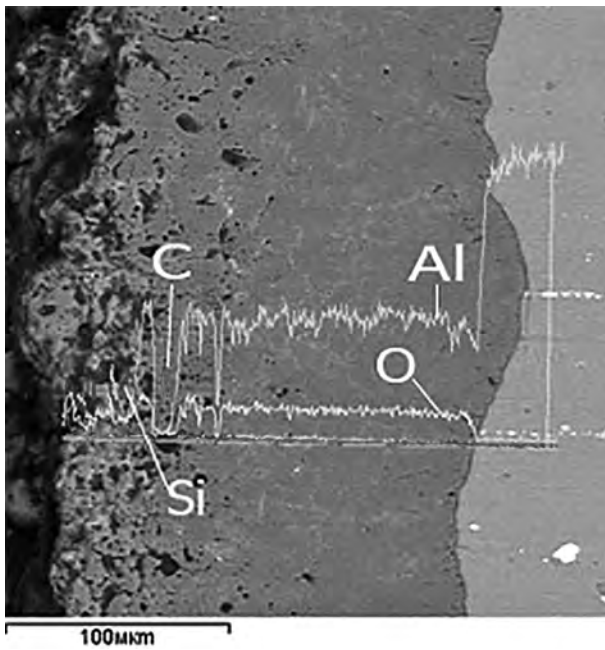


Рисунок 2 — Микроструктура поперечного сечения композиционного покрытия (а) и распределение углерода по его толщине (б) при концентрации ФСС 750 мг/л
Figure 2 — Microstructure of the cross section of composite coating (a) and distribution of carbon over its thickness (b) at a concentration of fullerene-containing soot of 750 mg/l

ются в формируемое покрытие в виде агломератов, имеющих размеры 1–9 мкм (см. рисунок 2). Обращает на себя внимание тот факт, что распределение углеродных частиц в покрытии неравномерное: они практически отсутствуют у подложки и интенсивно включаются в покрытие начиная с толщины 110–120 мкм (см. рисунок 2 а).

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, фазовый состав покрытия представлен оксидом алюминия в модификациях $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рисунок 3) независимо от концентрации ФСС

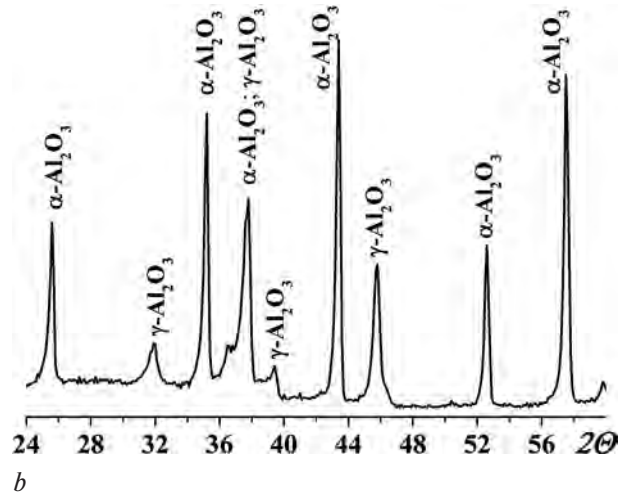
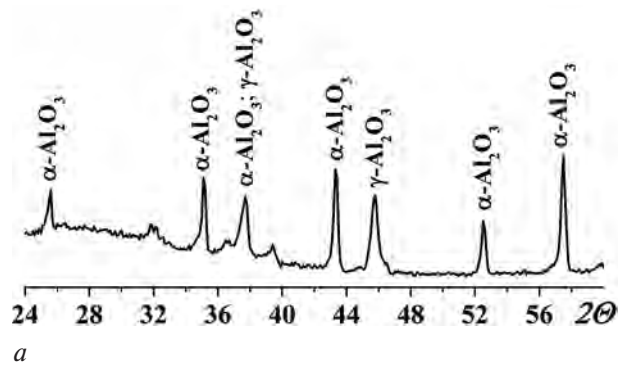
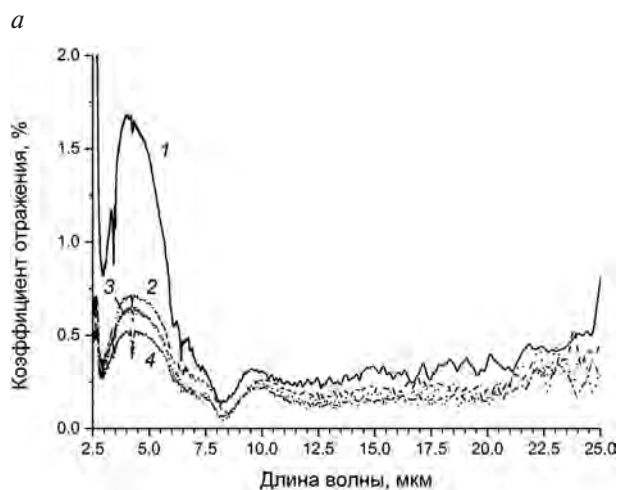
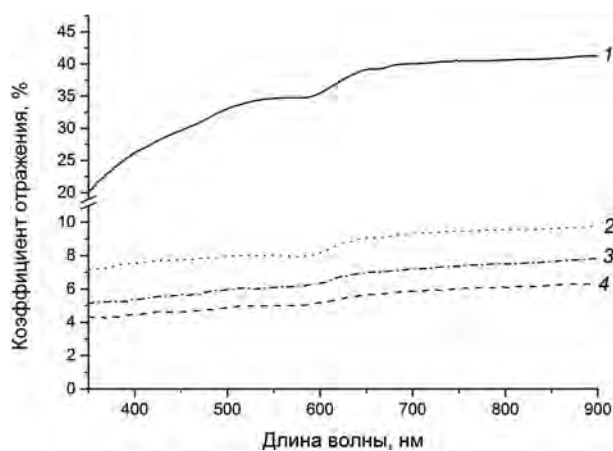


Рисунок 3 — Фрагмент дифрактограммы покрытия, сформированного в базовом электролите (а) и электролите с добавкой ФСС 750 мг/л (б)

Figure 3 — Fragment of the diffractogram of the coating formed in the base electrolyte (a) and the electrolyte with the addition of fullerene-containing soot of 750 mg/l (b)

в электролите. При этом, как следует из дифрактограмм, введение ФСС (750 мг/л) приводит к увеличению доли высокотемпературной формы оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в покрытии. По проведенной оценке объемное содержание этой фазы в покрытии возрастает с 45 % до 62 %. Это указывает на интенсификацию протекающих плазмохимических реакций, способствующих фазовым превращениям оксида алюминия.

Спектры отражения композиционного покрытия в видимой области и в ИК-диапазоне представлены на рисунках 4 а и б соответственно. Из спектров следует, что покрытие, сформированное в базовом электролите, имеет высокие значения коэффициентов отражения (20–42 %) в диапазоне длин волн 350–900 нм (см. рисунок 4 а) и оно не пригодно в качестве светопоглощающего. Включение ФСС в покрытие приводит к уменьшению интегрального коэффициента отражения в указанном диапазоне спектра в 5–7 раз (рисунок 5, кривая 1). Минимальный коэффициент отражения достигается при концентрации ФСС 1000 мг/л и составляет ~5 %, что соответствует лучшим образцам, полученным методом МДО на деформируемых сплавах алюминия [7]. В ИК-диапазоне (см. рисунок 4 б) значения интегральных коэффициен-



b

Рисунок 4 — Спектры отражения покрытий в видимой области (а) и в ИК-диапазоне (б) в отсутствие (1) и в присутствии (2–4) в электролите ФСС, мг/л: 500 (2), 750 (3), 1000 (4)

Figure 4 — Reflection spectra of coatings in the visible region (a) and in the IR range (b) in the absence (1) and in the presence (2–4) in the electrolyte of fullerene-containing soot, mg/l: 500 (2), 750 (3), 1000 (4)

тов отражения существенно ниже и не превышают 0,5 % при $\lambda = 2,5–25$ мкм (см. рисунок 5, кривая 2), что обусловлено высокой поглощательной способностью оксида алюминия в этом диапазоне. Вместе с тем в спектре отражения регистрируется максимум при $\lambda = 3–5$ мкм, обусловленный кристаллической структурой γ -модификации оксида алюминия. Введение в электролит ФСС приводит к преимущественному уменьшению коэффициента отражения (в 3 раза) в диапазоне наблюдаемого максимума и может быть связано со снижением доли γ - Al_2O_3 в покрытии. В диапазоне спектра $\lambda = 5–25$ мкм коэффициент отражения уменьшается равномерно в 1,8–2 раза. Такие низкие значения коэффициентов отражения в ИК-диапазоне делают данное композиционное покрытие перспективным в производстве тепловизоров.

Заключение. В результате проведенного исследования установлено, что введение фуллерен-содержащей сажи в электролит микродугового оксидирования алюминия в концентрации 500–1000 мг/л приводит к увеличению толщины

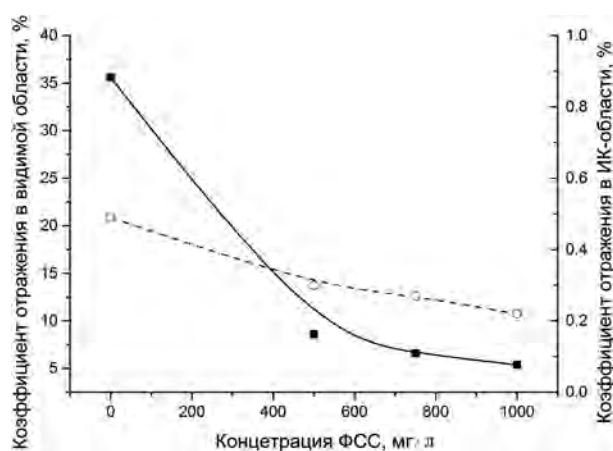


Рисунок 5 — Зависимость интегральных коэффициентов отражения покрытий, полученных из электролитов с различным содержанием ФСС, в видимой области спектра (1) и в ИК-диапазоне (2)

Figure 5 — Dependence of integral reflection coefficients of coatings obtained from electrolytes with different content of fullerene-containing soot in the visible spectral region (1) and in the IR range (2)

покрытия в 1,5 раза при одинаковом анодно-катодном режиме. ФСС, включающаяся в состав композиционного покрытия, распределена неравномерно по толщине и ее введение приводит к увеличению объемной доли α - Al_2O_3 в покрытии на 15–20 %. Под действием ФСС изменяется внешний вид композиционного покрытия: от светло-серого до темно-серого и черного; уменьшаются коэффициенты отражения покрытия в диапазоне спектра ($\lambda = 350–900$ нм) в 5–7 раз, в ИК-диапазоне ($\lambda = 2,5–25$ мкм) — в 1,8–3,0 раза. Композиционное покрытие, содержащее ФСС, является перспективным материалом для изделий оптико-электронной техники.

Список литературы

1. Комаров, А.И. Создание износостойких упрочняющих покрытий микродуговым оксидированием, непосредственной и последующей модификацией углеродными наноматериалами / А.И. Комаров, П.А. Витязь, В.И. Комарова // Перспективные технологии: под ред. В.В. Клубовича. — Витебск; 2011. — Гл. 6. — С. 114–148.
2. Komarov, A.I. The role of fullerene soot in structure formation of MAO-coatings / A.I. Komarov, P.A. Vityaz, V.I. Komarova // Nanomechanics Science and Technology: An International Journal. — 2013. — Vol. 4, № 4. — Pp. 289–297.
3. Роль фуллеренсодержащих саж в структурообразовании МДО-покрытий / П.А. Витязь [и др.] // Структуры в конденсированных средах: сб. науч. ст. / Ин-т тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси / ред. П.А. Витязь [и др.]. — Минск, 2014. — С. 3–12.
4. Витязь, П.А. Влияние наноразмерных частиц углерода на формирование структуры и свойств микродуговых керамических покрытий на сплавах алюминия / П.А. Витязь, А.И. Комаров, В.И. Комарова // Докл. НАН Беларуси. — Минск, 2013. — Т. 57, № 2. — С. 96–101.
5. Комаров, А.И. Повышение толщины и микротвердости МДО-покрытий на силумине в электролитах с добавками шунгитового углерода / А.И. Комаров [и др.] // Сб. науч. ст. IX Междунар. науч. конф. «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах», Минск, 6–9 сент. 2016 г. / Ин-т тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси. — Минск, 2016. — С. 14–20.

6. A black body absorber from vertically aligned single-walled carbon nanotubes / K. Mizuno [et al.] // Proceedings of the National Academy of Sciences. — 2009. — Vol. 106, № 15. — Pp. 6044–6047. — doi:10.1073/pnas.0900155106.
7. Способ получения оптически черных защитных покрытий на вентиляльных металлах: пат. RU 2096534 / Ин-т химии Дальневосточного отд. РАН. — Оpubл. 18.07.1996.

KOMAROV Alexander I., Ph. D. in Eng.

Head of the Laboratory of Modification Technologies of Engineering Materials¹

E-mail: al_kom@tut.by

TSYBULSKAIA Lyudmila S., Ph. D. in Chem.

Leading Researcher²

ZOLOTAYA Polina S.

Junior Researcher of the Laboratory of Modification Technologies of Engineering Materials¹

ROMANYUK Alexandra S.

Junior Researcher of the Laboratory of Modification Technologies of Engineering Materials¹

PEREVOZNIKOV Sergey S.

Researcher²

¹Joint Institute of Mechanical Engineering of the NAS of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

²Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

Received 16 July 2019.

STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF COMPOSITE LIGHT-ABSORBING COATINGS OBTAINED BY MICROARC OXIDATION

It is shown that the introduction of fullerene-containing soot (FCS) into silicate-alkaline electrolyte for microarc oxidation (MAO) of aluminum has a significant effect on the structural-phase state of the coating and its optical properties. In all cases, when it comes to thickness, various composite coatings are formed, its colors change from light gray to black, which leads to the appearance of a high-temperature phase of aluminum oxide, as well as to reflection in the visible spectrum and in the IR range.

Keywords: light-absorbing coating, microarc oxidation, fullerene-containing soot, composition, structure, reflection coefficient

References

1. Komarov A.I., Vityaz P.A., Komarova V.I. Sozdanie iznosostoykikh uprochnyayushchikh pokrytiy mikrodrugovym oksidirovaniem, neposredstvennoy i posleduyushchey modifikatsiey uglerodnymi nanomaterialami (monografiya) [Creation of wear-resistant reinforcing coatings by micro-arc oxidation, direct and subsequent modification by carbon nanomaterials (monograph)]. *Perspektivnye tekhnologii* [Promising technologies], 2011, ch. 6, pp. 114–148.
2. Komarov A.I., Vityaz P.A., Komarova V.I. The role of fullerene soot in structure formation of MAO-coatings. *Nanomechanics Science and Technology: An International Journal*, 2013, vol. 4, no. 4, pp. 289–297.
3. Vityaz P.A., Komarov A.I., Komarova V.I., Zhukov B.G., Sedov A.I., Ponyaev S.A., Dubovskiy A.L. Rol fullerenso-derzhashchikh saz v strukturoobrazovanii MDO-pokrytiy [The role of fullerene-containing soot in the structuring of microarc oxidation coatings]. *Nanostruktury v kondensirovannykh sredakh* [Nanostructures in condensed matter], 2014, pp. 3–12.
4. Vityaz P.A., Komarov A.I., Komarova V.I. Vliyaniye nano-razmernykh chastits ugleroda na formirovaniye struktury i svoystv mikrodrugovykh keramicheskikh pokrytiy na splavakh alyuminiya [Influence of nanoscale carbon particles on the formation of structure and properties of microarc ceramic coatings on aluminum alloys]. *Doklady NAN Belarusi* [Reports of the National Academy of Sciences of Belarus], 2013, vol. 57, no. 2, pp. 96–101.
5. Komarov A.I., Vityaz P.A., Komarova V.I., Rozhkova N.N., Zolotaya P.S. Povysheniye tolshchiny i mikrotverdsti MDO-pokrytiy na silumine v elektrolitakh s dobavkami shungitovogo ugleroda [Increase of thickness and microhardness of microarc oxidation coatings on silumin in electrolytes with additives of shungite carbon]. *Nanostruktury v kondensirovannykh sredakh* [Nanostructures in condensed matter], 2016, pp. 14–20.
6. Mizuno K., Ishii J., Kishida H., Hayamizu Y., Yasuda S., Futaba D.N., Yumura M., Hata K. A black body absorber from vertically aligned single-walled carbon nanotubes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009, vol. 106, no. 15, pp. 6044–6047.
7. Yarovaya T.P., Rudnev V.S., Gordienko P.S., Nedozorov P.M. *Sposob polucheniya opticheskikh chernykh zashchitnykh pokrytiy na ventilnykh metallakh* [Method for producing optically black protective coatings on valve metals]. Patent RF, no. 2096534, 1996.