ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Сборник научных трудов
XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых

РОССИЯ, ТОМСК, 21 – 24 апреля 2020 г.

Том 1. Физика

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

Abstracts
XVII International Conference of Students and Young Scientists

RUSSIA, TOMSK, April 21 – 24, 2020

Volume1. Physics

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРА МИКРОДУГОВЫХ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ВНЕШНЕГО УЛЬТРАЗВУКА

Е.А. Казанцева[1,2], Е.Г. Комарова[2]
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.П. Шаркеев[2]
[1] Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055
E-mail:kati10_95@mail.ru

ELEMENTAL COMPOSITION AND MICROSTRUCTURE OF MICRO-ARC CALCIUM PHOSPHATE COATINGS DEPOSITED UNDER EXTERNAL ULTRASOUND

E.A. Kazantseva[1, 2], E.G. Komarova[2]
Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu. P. Sharkeev[2]
[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
[2]Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, 2/4 Academicheskii pr., 634055
E-mail: kati10_95@mail.ru

Abstract. *The effect of the external ultrasound (US) during the micro-arc oxidation (MAO) on the formation of elemental composition and microstructure in the calcium phosphate coatings was studied. Applied US led to the formation of thr amorphous-nanocrystalline microstructure in the coatings, to the increase of the oxygen concentration and to the decrease of the Ti amount inside the coatings.*

Введение. Микродуговое оксидирование (МДО) эффективный метод электрохимической модификации поверхности металлов вентильной группы (Al, Ti, Mg и др.) и их сплавов, в котором генерируются искры плазменного разряда при высоком приложенном напряжении, и под их действием формируются покрытия [1]. Методом МДО можно получать кальцийфосфатные (КФ) покрытия с заданными физико-химическими свойствами посредством варьирования электрических параметров процесса или путем прикладывания внешнего физического воздействия, в частности, ультразвукового (УЗ) поля. Приложенное УЗ поле в процессе МДО может приводить к усилению электрохимических диффузионных процессов и массопереноса электроактивных ионов и частиц на поверхность электрода (образца), что, в свою очередь, увеличивает скорость роста покрытий и позволяет контролировать состав, структуру и пористость получаемых КФ покрытий [2]. Целью работы было исследование формирования микроструктуры и элементного составов в микродуговых КФ покрытиях под влиянием внешнего УЗ.

Экспериментальная часть. Синтез КФ покрытий на образцы из титана марки ВТ1-0 проводили методом МДО на установке «MicroArc-3.0» в электролите и при режимах, описанных ранее [3]. В зависимости от параметров наложенного УЗ в процессе МДО было получено три типа покрытий: МДО (стандартный режим, МДО без внешнего УЗ); МДО/ИУЗ (МДО с импульсным УЗ, мощность УЗ - 35 Вт, частота УЗ – 35 кГц); МДО/НУЗ (МДО с непрерывным УЗ, мощность УЗ - 100 Вт, частота УЗ – 35 кГц) [3]. Элементный состав покрытий определяли методом энергодисперсионной рентгеновской

спектроскопии (ЭДС) на приставке (INCA, Oxford Instruments) к растровому электронному микроскопу (РЭМ, LEO EVO 50). Микроструктуру покрытий исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, JEM-2100 JEOL). Оборудование предоставлено ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН.

Результаты. Ранее [3] было показано что морфология поверхности всех типов покрытий представлена сфероидальными структурными элементами (сферы, полусферы) с внутренними порами и порами между структурными элементами. Исследования методом РЭМ поперечных изломов покрытий показали, что все покрытия имеют внутреннюю иерархически организованную поровую структуру с большим количеством разветвленных и смежных поровых каналов.

Исследования методом ЭДС показали, что состав всех типов покрытий представлен следующими элементами: кислород, фосфор, кальций и титан. На рис. 1 приведены РЭМ-изображения поперечных изломов покрытий и трек-диаграммы распределения элементов по их толщине. Видно, что для всех покрытий треки характеризуются интенсивными флуктуациями, что может быть связано с неоднородностью внутренней структуры и образованием пор и трещин в результате хрупкого излома, а также с неравномерной локализацией элементов во внутренних слоях покрытий.

Количественное содержание элементов по толщине КФ покрытий представлено в табл. 1. Видно, что вдоль всей толщины (слой 4 на рис. 1) у МДО/УЗ покрытий повышается концентрация кислорода, уменьшается концентрация титана, а концентрация фосфора и кальция практически не изменяется, по сравнению со стандартными МДО покрытиями (табл. 1). Подобная динамика может быть обусловлена кавитационными явлениями, создаваемыми ультразвуковыми колебаниями (УЗК), которые могут препятствовать выходу ионов титана с подложки и, наоборот, усиливать вклад кислорода в электрохимических реакциях. В то же время, при переходе от нижних слоев (слой 1) к верхним слоям (слой 3) по толщине всех типов покрытий количество титана уменьшается, количество фосфора и кальция увеличивается, а кислорода остается практически неизменным (рис. 1, табл. 1).

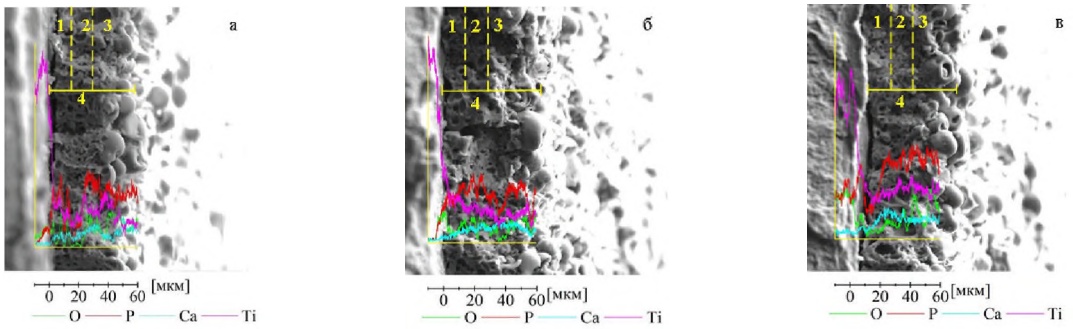

Рис. 1. РЭМ-изображения поперечных изломов и треки распределения элементов Ca, P, Ti и O по толщине КФ покрытий (а), МДО/ИУЗ покрытий (б) и МДО/НУЗ покрытий (в)

Таблица 1

Элементный состав по толщине КФ покрытий

Элемент, ат. %	МДО				МДО/ИУЗ	МДО/НУЗ
	Слой 1	*Слой 2*	*Слой 3*	*Слой 4*	*Слой 4*	*Слой 4*
O Kα	66,2 ± 1,4	65,6 ± 2,0	67,1 ± 1,7	66,1 ± 0,9	70,6 ± 2,3	70,1 ± 1,5
P Kα	15,7 ± 1,0	16,5 ± 0,8	16,4 ± 0,6	16,2 ± 0,4	15,6 ± 1,0	15,1 ± 0,8
Ca Kα	3,2 ± 0,9	4,6 ± 0,2	4,8 ± 0,2	4,2 ± 0,2	4,5 ± 0,4	4,1 ± 0,2
Ti Kα	14,9 ± 0,5	13,3 ± 1,7	11,9 ± 1,0	13,5 ± 1,1	9,3 ± 1,0	10,7 ± 0,4
Ca/P	*0,20*	*0,27*	*0,29*	*0,26*	*0,30*	*0,27*

Исследования ПЭМ показали, во всех покрытиях формируется аморфно-нанокристаллическая микроструктура. На темнопольных ПЭМ изображениях покрытий наблюдаются отдельные кристаллиты (рис 2). На микродифракционных (МД) картинах покрытий наблюдаются как точечные рефлексы от кристаллических фаз, так и размытые диффузные гало от аморфной фазы. Индицирование МД-картин показало наличие в покрытиях следующих фаз: $CaHPO_4$ (PDF4+ №000-09-0080) в рефлексах $(\bar{1}12)$, (102), $(\bar{3}22)$, β-$Ca_2P_2O_7$ (PDF4+ №00-09-0346) в рефлексах (008), (205), (211), TiO_2 анатаз (PDF4+ №00-021-1272) в рефлексах (105), (211), (204). На темнопольных ПЭМ-изображениях в рефлексах $(\bar{1}12)$ фазы $CaHPO_4$, (114) фазы β-$Ca_2P_2O_7$, (171) и (242) фазы α-$Ca_2P_2O_7$, (301) и (211) фазы TiO_2, наблюдаются кристаллиты размером до 100 нм. В МДО/УЗ покрытиях была идентифицирована дополнительная фаза α-$Ca_2P_2O_7$, которая формируется при температурах выше 1170°С (рис. 2 б, в). Формирование данной фазы может быть связано с локальным увеличением температуры электролита в зонах пробоя из-за кавитационных явлений, создаваемых УЗК. Результаты исследования микроструктуры покрытий методом ПЭМ соответствуют результатам выполненного ранее [3] рентгенофазового анализа.

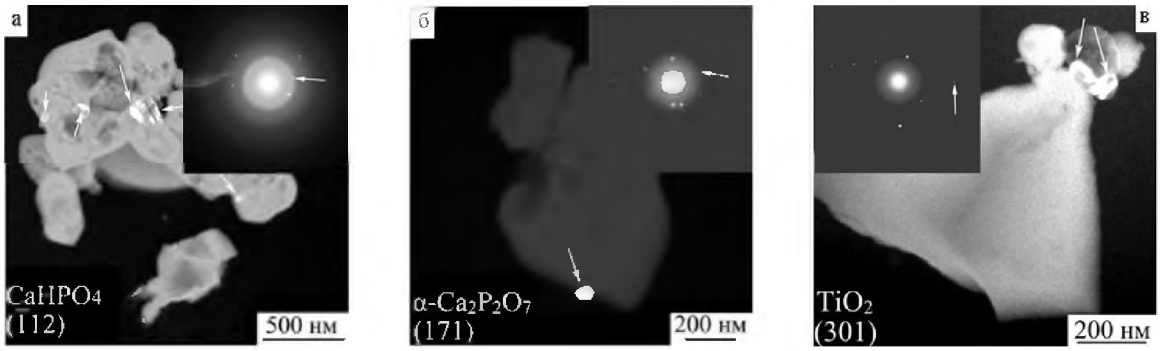

Рис. 2. Темнопольные ПЭМ-изображения и МД-картины частиц МДО-покрытий (а), МДО/ИУЗ-покрытий (б) и МДО/НУЗ-покрытий (в)

Заключение. Установлено, что УЗ активация при МДО приводит к формированию аморфно-нанокристаллической микроструктуры в покрытиях с содержанием фаз $CaHPO_4$, β-$Ca_2P_2O_7$, α-$Ca_2P_2O_7$ и TiO_2 (анатаз), а также к увеличению концентрации кислорода и уменьшению количества титана во внутренней структуре покрытий.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 гг., направление III.23.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Han H., Wang R., Wu Y., Zhang X., Wang D., Yang Z., Su Y., Shen D., Nash P. An investigation of plasma electrolytic oxidation coatings on crevice surface of AZ31 magnesium alloy // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 811. – P. 152010 (10).
2. Theerthagiri J., Madhavan J., Lee S. J., Choi M. Y., Ashokkumar M., Pollet B.G. Sonoelectrochemistry for energy and environmental applications // Ultrasonics Sonochemistry. – 2020. – V.63. – P. 104960 (18)
3. Komarova E.G., Kazantseva E.A., Sedelnikova M.B., Sharkeev Yu.P. Influence of ultrasonic field during micro-arc oxidation on the structure and properties of calcium phosphate coatings // IOP Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1393. – P. 012098(6).