

ISSN 1561-8358 (Print)
ISSN 2524-244X (Online)
УДК 620.16(075.8)
<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2019-64-2-157-165>

Поступила в редакцию 11.04.2019
Received 11.04.2019

Г. А. Гусаков¹, И. В. Гасенкова², Н. И. Мухуров², Г. В. Шаронов¹

¹*Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

²*Государственное научно-производственное объединение «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника», Минск, Беларусь*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМООБРАБОТКИ НА МИКРОТВЕРДОСТЬ И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ ИЗ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОАЛМАЗАМИ

Аннотация. Приводятся результаты исследования влияния добавок ультрадисперсных алмазов (УДА) с различным функциональным составом поверхности в кислотный электролит для формирования покрытий из пористого анодного оксида алюминия на поверхности подложек из сплава алюминия АМг-2 путем электрохимического окисления. УДА модифицировались последовательной термообработкой при 40 °С и 120 °С. Результаты модификации поверхности УДА контролировались методом ИК-спектроскопии. Анализ модифицированной поверхности проводился с помощью микротвердомера типа ПМТ-3, атомно-силового микроскопа SolverPro P47 и экспериментального электрометрического прибора. Отмечается повышение микротвердости и износостойкости покрытий из анодного оксида, сформированных на подложках из алюминиевого сплава, после различных постростовых термообработок. Показано, что, используя комбинированный способ, который основан на легировании анодного оксида алюминия в процессе синтеза модифицированными УДА и постростового отжига покрытий в вакууме при $T = 500$ °С, можно создать композиционный материал, обладающий в 2 раза более высокой твердостью и в 3 раза более высокой износостойкостью по сравнению с исходным покрытием. Результаты исследований могут быть использованы при создании нового поколения радиационно-стойких теплоотводящих оснований, нано- и микромеханических устройств, элементов пассивной и активной электроники, высококачественных деталей для космических аппаратов и спутников на современных композиционных материалах.

Ключевые слова: анодный оксид алюминия, ультрадисперсные алмазы, термообработка, микротвердость, износостойкость

Для цитирования: Исследование влияния термообработки на микротвердость и износостойкость покрытий из анодного оксида алюминия, модифицированных наноалмазами / Г. А. Гусаков [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2019. – Т. 64, №2. – С. 157–165. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2019-64-2-157-165>

G. A. Gusakov¹, I. V. Gasenkova², N. I. Mukhurov³, G. V. Sharonov¹

¹*A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarusian State University, Minsk, Belarus*

²*State Scientific and Production Association “Optics, Optoelectronics and Laser Technology”, Minsk, Belarus*

RESEARCH OF EFFECT OF HEAT TREATMENT ON MICROHARDNESS AND WEARING RESISTANCE OF ANODIC OXIDE ALUMINUM COATINGS MODIFIED BY NANO DIAMONDS

Abstract. Anodizing of aluminum and its alloys is widely used in various fields of science and technology. The process of modifying porous anodic aluminum oxide with ultradispersed diamond (UDD) particles to improve the mechanical characteristics of coatings requires additional study. UDD was modified by consistent heat treatment at 40 °С and 120 °С. The results of the UDD surface modification were controlled by IR spectroscopy. The surface state analysis was carried out using the PMT-3 microhardnessmeter, the SolverPro P47 atomic-force microscope (AFM), and the experimental probe-electrometry device. One of the ways to improve the mechanical characteristics of such coatings is the use of ultradispersed diamonds with respective pretreatment of their surface. The article presents the results of a study of the influence of additives of ultradispersed diamonds with different functional surface composition in an acid electrolyte to form coatings of porous anodic alumina on the surface of AMg-2 aluminum alloy substrates by electrochemical oxidation. An increase in the microhardness and wear resistance of anodic oxide coatings formed on aluminum alloy substrates after various post-growth heat treatments is noted. It is shown that using a combined method based on doping anodic alumina in the process of synthesis with modified ultradispersed diamonds and post-growth annealing of the coatings obtained in vacuum at $T = 500$ °С, it is possible to obtain a composite material that is 2 times higher in hardness and 3 times higher in wear resistance compared to the initial coating. The research results can be used to create a new generation of radiation-resistant heat-removing bases, nano and micromechanical devices, elements of passive and active electronics, high-quality parts for spacecraft and satellites on modern composite materials.

Keywords: anodic aluminum oxide, ultradispersed diamonds, heat treatment, microhardness, wear resistance

For citation: Gusakov G. A., Gasenkova I. V., Mukhurov N. I., Sharonov G. V. Research of effect of heat treatment on microhardness and wearing resistance of anodic oxide aluminum coatings modified by nano diamonds. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryyya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2019, vol. 64, no. 2, pp. 157–165 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2019-64-2-157-165>

Введение. Электрохимическое оксидирование деталей из алюминия и его сплавов широко применяется в различных областях промышленности для антикоррозионной защиты, повышения прочности и износостойкости, в узлах трения, в гибридных микросхемах, конденсаторных структурах и т. п. [1–3]. Анодное окисление используют в технологии создания электронных приборов и при изготовлении различного типа датчиков [4, 5]. Ранее проведенные исследования по легированию в процессе синтеза пористого анодного оксида алюминия (ПАОА) частицами ультрадисперсных алмазов (УДА) показали возможность улучшения механических характеристик получаемых покрытий. По данным [6] и патента № 2169800 RU «Способ получения электрохимического оксидноанодного алмазосодержащего покрытия алюминия и его сплавов» (авторы – Л. Бернгард, Г. К. Буркат, В. Ю. Долматов) в процессе электрохимического оксидирования частицы УДА благодаря малым размерам проникают в поры оксидной пленки и образуют композиционное покрытие с повышенной прочностью. Однако приводимые в различных источниках технологические регламенты получения высокопрочного композиционного покрытия на основе ПАОА, модифицированного наноалмазами [7, 8], носят неоднозначный характер. Нет полной ясности и в вопросе о механизме упрочнения ПАОА при легировании наноалмазами.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния постростовой термообработки на микротвердость и износостойкость покрытий на основе пористого анодного оксида алюминия, модифицированного УДА с различным функциональным составом поверхности.

Методика обработки УДА. Для модифицирования ПАОА использовали порошок марки УДА-ГО производства НП ЗАО «Синта» (г. Минск), представляющий собой продукт взрывного разложения смеси взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом [9]. Очистка УДА от неалмазных примесей производилась в два этапа. Первый заключался в длительной обработке алмазной шихты азотной кислотой в критическом состоянии. На втором этапе проводились дополнительная кислотнo-щелочная (NaOH, H₂SO₄) обработка порошка, многократная отмывка дистиллированной водой и сушка. Диспергирование УДА осуществлялось в деионизованной воде при помощи ультразвуковой обработки (УЗО, 30 кГц, 75 Вт) в течение 40 мин. После УЗО полученные суспензии центрифугировались в течение 1 ч. Центрифугирование производилось на лабораторной центрифуге ОПм-8УХЛ4.2 при ускорении 1300 g. Далее отделялся супернатант¹, который затем использовался при приготовлении электролита для синтеза пленок ПАОА. Осадок после центрифугирования подвергался термообработке в сушильном шкафу при $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 4 ч, а затем – при $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 4 ч. Путем сравнения массы высушенного осадка и исходного вещества определялась доля УДА, оставшаяся в супернатанте. Для контроля дисперсионного состава суспензий и их седиментационной устойчивости использовался метод анализа светорассеяния в диапазоне длин волн 200–1000 нм [10]. Для облегчения дезагрегации проводилась модификация поверхности исходного УДА (образец № 1) путем термообработки в вакууме при $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч (образец № 2) и на воздухе $T = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 3 ч (образец № 3). Результаты модификации поверхности УДА контролировались методом ИК-спектроскопии [11]. Анализ модифицированной поверхности проводился с помощью микротвердомера типа ПМТ-3, атомно-силового микроскопа SolverPro P47 и экспериментального электрометрического прибора.

Обсуждение полученных результатов. По данным ИК-спектроскопии основным функциональным элементом исходных УДА являются карбоксильные группы, которые присутствуют на поверхности наноалмазов как в нейтральном (полоса в области 1737 см^{-1}), так и в ионизованном (полосы 1460 и 1554 см^{-1}) состояниях [12, 13]. После вакуумного отжига УДА при $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$

¹ Супернатант – жидкая фаза, остающаяся после того, как нерастворимые вещества осаждаются в процессе центрифугирования или осаждения.

спектральные полосы в областях 1460 и 1554 см^{-1} не наблюдаются. Интенсивность полосы в области 1737 см^{-1} снижается в несколько раз и происходит смещение максимума в низкочастотную область вплоть до 1723 см^{-1} , что может быть связано с трансформацией карбоксильных групп в форму циклических или алифатических кетонов. Для образца №3 полосы, соответствующие карбоксильным группам, не наблюдаются. Вместо них в спектре присутствует интенсивная полоса 1793 см^{-1} , соответствующая колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ в структуре лактона или кислотного ангидрида.

Для исходного УДА (образец №1) непосредственно после УЗО средний размер частиц в суспензии составляет ~130 нм. После центрифугирования средний размер частиц уменьшается до ~70 нм. При этом в суспензии остается порядка 20 % от исходной массы УДА. Полученная таким образом суспензия обладает относительно низкой устойчивостью. Полное выпадение УДА в осадок (оценивалось по просветлению коллоидного раствора) происходит за 5 дней [13, 14]. Приготовление суспензий из образцов №2, 3 производилось при тех же условиях, что и для исходного порошка УДА (образец №1). В результате проведенных исследований было установлено, что для обоих образцов после УЗО и центрифугирования в суспензии остается более 50 % от исходной массы УДА. Средний размер частиц для образца №2 составляет 60 нм, а для образца №3 – 35 нм. Обе суспензии достаточно стабильны. Уменьшение оптической плотности суспензий за 2 месяца не превысило 15 % [13, 14].

Для нанесения покрытий использовались подложки диаметром 100 мм и толщиной 0,7 мм из алюминиевого сплава АМг-2, обработанные по технологии алмазного точения с шероховатостью $R_a \leq 10$ нм [15, 16]. При проведении синтеза покрытий ПАОА свежеприготовленные суспензии УДА добавлялись к электролиту из расчета 50 мг/л. Процесс электрохимического выращивания композитного материала на основе ПАОА, модифицированного наноалмазами, проводился с использованием электролитов на основе щавелевой и фосфорной кислот по двухступенчатой схеме, которая включает следующие технологические операции:

- 1) первичное анодирование алюминиевых пластин для выращивания тонкого (до 5 мкм) оксидного слоя на алюминии с целью улучшения однородности оксида алюминия по диаметрам пор при последующем вторичном анодировании;
- 2) удаление первичного анодного слоя для очистки рабочей поверхности алюминиевой пластины и последующего упорядоченного роста оксида алюминия;
- 3) вторичное анодирование алюминиевой пластины в течение 60 мин до толщины оксида ~40 мкм.

В табл. 1 приведены результаты измерений микротвердости и износостойкости для покрытий ПАОА, выращенных в электролите на основе щавелевой кислоты. Видно, что добавки УДА №1 и №3 приводят к некоторому увеличению микротвердости (на 10–15 %) по сравнению с исходным покрытием. Однако для этих образцов наблюдается существенное увеличение коэффициента трения, в результате чего износостойкость покрытий снижается в 1,4–1,6 раза. При добавке УДА №2 микротвердость покрытия не изменяется. Но для этого образца наблюдается снижение коэффициента трения и, как следствие, увеличение износостойкости в 1,6 раза.

Т а б л и ц а 1. Микротвердость и износостойкость покрытий ПАОА, выращенных в электролите на основе щавелевой кислоты

T a b l e 1. Microhardness and wear resistance of PAOA coatings grown in oxalic based electrolyte

Образец Sample	Микротвердость, ГПа Microhardness, GPa	Износостойкость, $(\text{Н} \cdot \text{м})/\text{мм}^3$ Wear resistance, $(\text{N} \cdot \text{m})/\text{mm}^3$
Покрытие ПАОА без добавки УДА PAOA coating without additives UDD	$5,01 \pm 0,32$	$3,9 \cdot 10^4$
Покрытие ПАОА с добавкой УДА №1 PAOA coating with the addition of UDD No 1	$5,67 \pm 0,51$	$2,8 \cdot 10^4$
Покрытие ПАОА с добавкой УДА №2 PAOA coating with the addition of UDD No 2	$5,05 \pm 0,30$	$6,4 \cdot 10^4$
Покрытие ПАОА с добавкой УДА №3 PAOA coating with the addition of UDD No 3	$5,56 \pm 0,24$	$2,5 \cdot 10^4$

Наиболее вероятное объяснение наблюдаемого эффекта заключается в следующем. Частицы УДА № 1 и № 3 содержат на поверхности большое количество карбоксильных или ангидридных функциональных групп. Эти группы могут образовывать водородные и/или ковалентные связи с молекулами оксида алюминия, что в результате приводит к увеличению микротвердости покрытия. Однако наличие этих же функциональных групп может способствовать увеличению взаимодействия между поверхностью покрытия и контртелом и, как следствие, росту коэффициента трения при проведении трибологических испытаний. Поверхность УДА № 2 очищена от функциональных групп. Оборванные углеродные связи, по-видимому, не взаимодействуют с оксидом алюминия. Поэтому добавка этого порошка не приводит к упрочнению покрытия ПАОА. Частицы УДА № 2, находящиеся на поверхности покрытия, выступают в качестве смазки при трибологических тестах. В итоге износостойкость полученного покрытия возрастает.

Таким образом, результат легирования ПАОА частицами УДА в процессе синтеза носит неоднозначный характер. С одной стороны, наличие на поверхности УДА химически активных функциональных групп приводит к упрочнению получаемых покрытий. С другой стороны, наличие этих же групп обуславливает ухудшение трибологических характеристик покрытия. По-видимому, решить эту проблему только путем модификации поверхности УДА невозможно. Исходя из сказанного, было предложено проводить дополнительную термообработку полученных покрытий. Опробованы два варианта термообработки. Первый вариант заключался в отжиге покрытий на воздухе при $T = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$, второй – в отжиге покрытий в вакууме при $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Скорость набора температуры и охлаждения не превышала $150\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$.

Выбор режимов термообработок был основан на следующих соображениях. Отжиг на воздухе является обычной технологической операцией, применяемой для улучшения характеристик оксидных покрытий. Для ПАОА в результате отжига при $T > 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается значительное (в несколько раз) увеличение микротвердости, связанное с переходом изначально аморфного оксида алюминия в поликристаллический $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $T = 800\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ и последующим переходом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $T = 1150\text{--}1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ [17, 18]. В нашем случае температура была ограничена стойкостью УДА к окислению. Известно, что при $T > 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ УДА начинает активно взаимодействовать с кислородом воздуха с образованием газообразных окислов углерода [19]. При этом возможно не только снижение содержания УДА, но и нарушение структуры

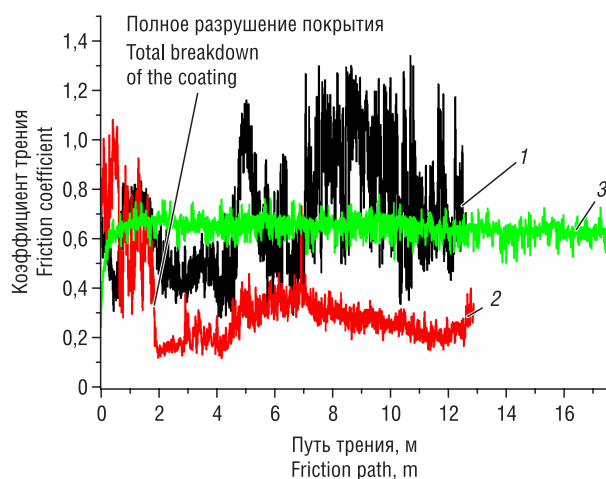


Рис. 1. Влияние постростовых термообработок на трибологические характеристики покрытия ПАОА с добавкой УДА № 3: 1 – исходный образец, 2 – отжиг на воздухе при $T = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 – отжиг в вакууме при $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 1. The effect of post-growth heat treatments on the tribological characteristics of a PAAO coating with the addition of UDD No. 3: 1 – initial sample, 2 – annealing in air at $T = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 – vacuum annealing at $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$

поверхностных слоев покрытий. Вакуумный отжиг использовался для удаления находящихся на поверхности УДА карбоксильных и ангидридных функциональных групп, которые, как уже было показано, снижают трибологические характеристики модифицированных наноалмазами покрытий. Известно [11], что вакуумный отжиг УДА в температурном интервале $400\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к практически полному удалению карбоксильных и ангидридных функциональных групп с поверхности порошков. Таким образом, можно ожидать, что термообработка покрытий в вакууме приведет к снижению коэффициента трения. Предельная температура отжига была выбрана исходя из стойкости материала подложки (сплав АМг-2). Известно, что для этого сплава при $T \geq 520\text{ }^{\circ}\text{C}$ начинается плавление по границам зерен [20], в результате чего возможно нарушение структуры покрытия. Результаты дополнительной термообработки покрытий приведены на рис. 1 и в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Влияние постростовой термообработки на микротвердость покрытий

T a b l e 2. Effect of post-growth heat treatment on the microhardness of coatings

Образец Sample	Микротвердость, ГПа Microhardness, GPa		
	Исходный образец Initial sample	Отжиг на воздухе при $T = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$ Annealing in air at $T = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$	Отжиг в вакууме при $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ Vacuum annealing at $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$
Покрытие ПАОА без добавки УДА PAOA coating without additives UDD	$5,01 \pm 0,32$	$7,35 \pm 1,55$	$5,04 \pm 0,45$
Покрытие ПАОА с добавкой УДА №1 PAOA coating with the addition of UDD No 1	$5,67 \pm 0,51$	$7,20 \pm 0,45$	–
Покрытие ПАОА с добавкой УДА №2 PAOA coating with the addition of UDD No 2	$5,05 \pm 0,30$	–	$5,58 \pm 0,42$
Покрытие ПАОА с добавкой УДА №3 PAOA coating with the addition of UDD No 3	$5,56 \pm 0,24$	$7,63 \pm 0,48$	$10,9 \pm 0,5$

Видно, что в результате термообработки образцов на воздухе при $T = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$ для всех исследованных покрытий, в том числе и для покрытия, не содержащего УДА, наблюдается заметное увеличение микротвердости (на 40–50 %). Возможно, исходные покрытия содержали большое количество дефектов структуры, связанных с кислородными вакансиями. Термообработка образцов на воздухе при $T = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к удалению значительной части этих дефектов. Влияние добавки УДА на микротвердость отожженных покрытий не прослеживается. Однако имеется четко выраженное влияние на трещиностойкость. Так, для покрытия без добавки УДА отжиг на воздухе приводит к снижению трещиностойкости покрытия. При измерении микротвердости данного образца с нагрузкой 2 Н по углам отпечатка наблюдаются трещины длиной более 25 мкм. В образце с добавкой УДА №1 также заметно образование трещин по углам отпечатков. Но длина их меньше и составляет порядка 10 мкм. Наконец, для образца с добавкой УДА №3 трещины полностью отсутствуют, что свидетельствует о наличии эффективного связывания отдельных элементов покрытия.

Трибологические испытания показали, что для образца с покрытием без добавки УДА отжиг на воздухе не привел к существенным изменениям зависимости коэффициента трения от длительности истирания. Износостойкость образца возросла в ~ 2 раза и составила $8 \cdot 10^4$ (Н·м)/мм³. В образце с добавками УДА №1 и №3 (отжиг на воздухе) наблюдалось разрушение покрытия уже на начальном этапе испытания (рис. 1, кривая 2).

Результаты дополнительной термообработки покрытий в вакууме приведены на рис. 1 и в табл. 2. Вакуумный отжиг образца без добавки УДА не привел к заметному изменению механических характеристик покрытия. Для образца с добавкой УДА №2 наблюдалось небольшое ($\sim 10\%$) увеличение микротвердости. Трибологические характеристики образца практически не изменились. В образце с добавкой УДА №3 в результате термообработки в вакууме коэффициент трения ожидаемо снизился (рис. 1, кривая 3) и, как следствие, выросла износостойкость покрытия. Значение износостойкости составило $1,3 \cdot 10^5$ (Н·м)/мм³, что в ~ 5 раз выше, чем для образца без вакуумного отжига, и в ~ 3 раза выше, чем для исходного покрытия. Кроме того, наблюдается практически двукратное увеличение микротвердости образца (см. табл. 2).

Образцы, подвергнутые постростовой термообработке, были также исследованы методом ИК-спектроскопии. Результаты приведены на рис. 2. Для исходных покрытий, выращенных с использованием щавелевой кислоты, в спектрах наблюдается интенсивная двойная полоса поглощения с максимумами 1465 и 1575 см⁻¹. Данная полоса соответствует симметричным и антисимметричным колебаниям оксалат-иона. Для покрытий, выращенных с использованием фосфорной кислоты, в спектрах отмечается интенсивная полоса поглощения с максимумом 1145 см⁻¹, соответствующая фосфат-иону [12, 18]. Для обоих типов ПАОА наблюдается также широкая полоса в диапазоне 2500–3600 см⁻¹, связанная с валентными колебаниями связи О–Н в воде и в гидроксильных группах. Следует отметить, что для покрытий, осажденных с использованием щавелевой кислоты, в спектральной области полосы поглощения групп ОН наблюдаются дополнительные полосы с максимумами ~ 2700 и 3050 см⁻¹. Это говорит о наличии сильных внутримолекулярных связей групп ОН и, как правило, приписывается колебаниям в гидроксидах алюминия

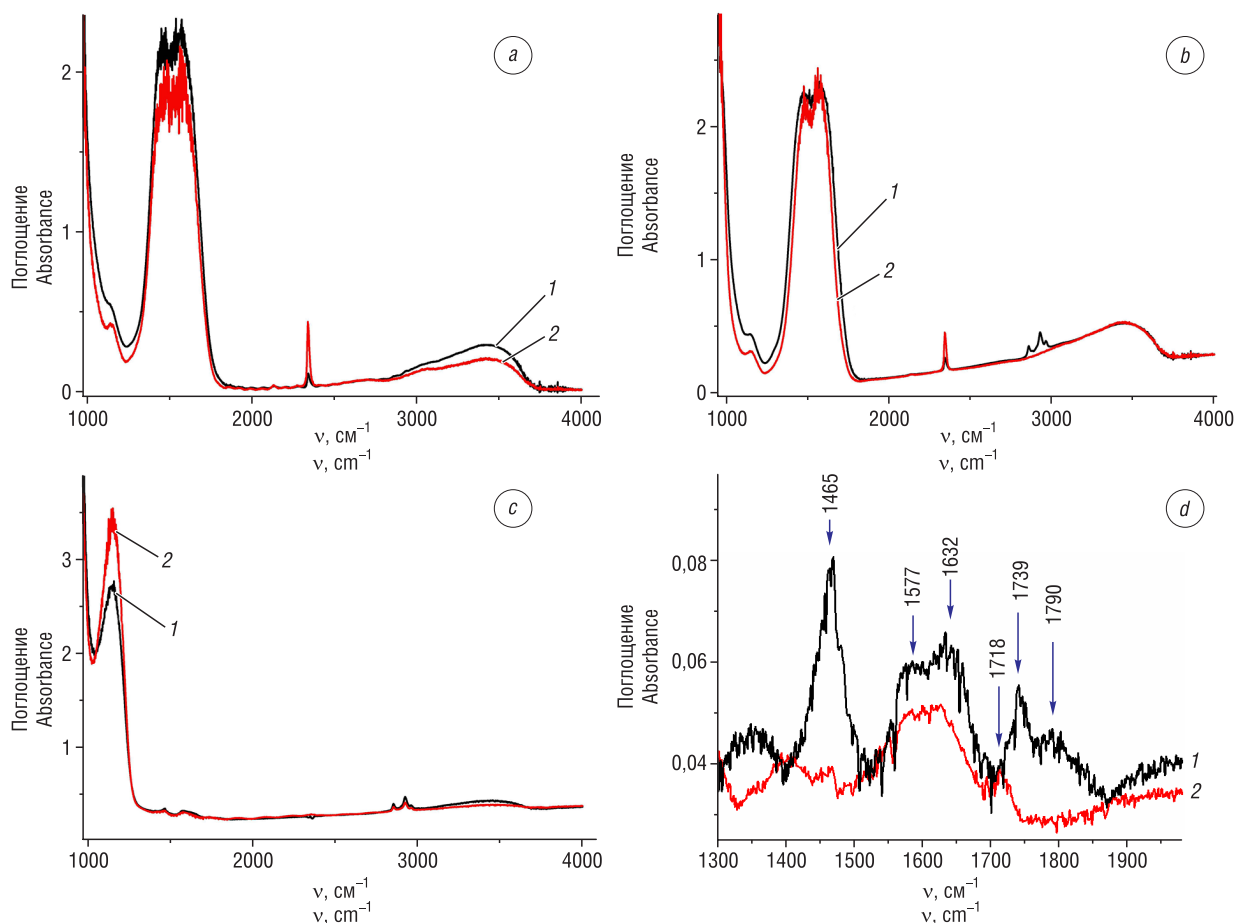


Рис. 2. Спектры ИК поглощения покрытий ПАОА, осажденных с использованием различных электролитов и подвергнутых постростовой термообработке: 1 – исходное покрытие, 2 – покрытие после термообработки; *a* – щавелевая кислота без добавки УДА в электролит, отжиг на воздухе при $T = 430$ °C; *b* – щавелевая кислота с добавкой УДА № 1, отжиг на воздухе при $T = 430$ °C; *c* и *d* – фосфорная кислота с добавкой УДА № 3, отжиг в вакууме при $T = 500$ °C

Fig. 2. IR absorption spectra of PAOA coatings deposited using various electrolytes and subjected to post-growth heat treatment: 1 – initial coating, 2 – coating after heat treatment; *a* – oxalic acid without the addition of UDA in the electrolyte; *b* – annealing in air at $T = 430$ °C; *c* and *d* – phosphoric acid with the addition of UDD No. 3, annealing in vacuum at $T = 500$ °C

различного состава [19]. Легирование покрытий УДА приводит к усилению в диапазоне 2800 – 3000 cm^{-1} поглощения, связанного с валентными колебаниями связей C–H [20, 21]. Кроме того, для легированных покрытий наблюдается уменьшение светопропускания в области коротких длин волн. Этот эффект может быть связан с рассеянием света наноразмерными частицами УДА.

Из рис. 2, *a*, *b* также следует, что интенсивная полоса поглощения оксалат-иона полностью перекрывает спектральный диапазон, в котором расположены информативные линии функциональных групп на поверхности УДА. С этой точки зрения для анализа процессов взаимодействия ПАОА с наноалмазами методом ИК-спектроскопии предпочтительными являются покрытия, осажденные с использованием фосфорной кислоты. Из рис. 2, *d* (спектр 1) следует, что для УДА № 3, находящегося в составе композиционного покрытия, наблюдаются существенные изменения в составе функциональных групп по сравнению с исходным порошком. Видно, что появилась полоса карбоксильных групп 1739 cm^{-1} , а содержание ангидрида (полоса 1790 cm^{-1}) заметно уменьшилось. Особо следует отметить, что для композиционного покрытия большинство карбоксильных групп на поверхности УДА № 3 находятся в ионизованном состоянии (полосы 1465 и 1577 cm^{-1}). Это может свидетельствовать о наличии химической связи между оксидом алюминия и УДА.

Для нелегированного покрытия ПАОА, выращенного в электролите на основе щавелевой кислоты (рис. 2, *a*), отжиг на воздухе при $T = 430$ °C приводит к снижению содержания адсорбированной воды (полоса 3440 cm^{-1}). При этом интенсивность поглощения в полосах 2700 и 3050 cm^{-1} практиче-

ски не изменяется. Аналогичная картина наблюдается и для легированных УДА покрытий, кроме УДА №1 (рис. 2, *b*). Для этого образца интенсивность поглощения в полосе 3440 см^{-1} не изменяется. Отсюда следует, что УДА №1 располагается преимущественно на поверхности покрытия и эффективно связывает воду. При отжиге образца на воздухе этот УДА должен был окислиться, а его способность адсорбировать влагу – уменьшиться. Поскольку этого не наблюдается, то можно предположить, что УДА №1 располагается не только на поверхности покрытия, но и внутри пор. Для всех образцов отмечается некоторое снижение интенсивности поглощения в полосах колебаний групп COO^- и уменьшение полуширины этих полос (рис. 2, *a* и *b*). При этом увеличивается интенсивность поглощения в полосе 2340 см^{-1} , соответствующей колебаниям молекул CO_2 . Схожий эффект наблюдался в [22] при отжиге в интервале температур $T = 400\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$. Авторы предположили, что в этом температурном интервале происходит частичное термическое разложение встроенных радикалов щавелевой кислоты в соответствии с реакцией



причем образовавшиеся молекулы CO_2 оказываются инкапсулированы внутри покрытия.

Для покрытий ПАОА, выращенных в электролите на основе фосфорной кислоты (рис. 2, *c* и *d*), в результате постростовой термообработки на воздухе и в вакууме также отмечалось снижение интенсивности поглощения в полосе 3440 см^{-1} , связанной с адсорбированной водой. При этом во всех случаях наблюдается рост интенсивности поглощения в полосе 1145 см^{-1} , соответствующей фосфат-иону. Отсюда можно предположить, что в порах покрытия содержатся остатки электролита. Для покрытия, легированного УДА №3, в результате вакуумного отжига прослеживается существенная трансформация спектра поглощения функциональных групп наноалмазов в диапазоне $1300\text{--}1900\text{ см}^{-1}$ (рис. 2, *d*). Видно, что практически полностью исчезают полосы поглощения карбоксильных групп. Вместо них появляется полоса с максимумом 1718 см^{-1} , что говорит о трансформации карбоксильных групп в форму циклических или алифатических кетонов. Для данного образца в результате вакуумного отжига отмечалось существенное снижение коэффициента трения и рост износостойкости покрытия. Таким образом, подтверждается предположение о том, что трибологические характеристики модифицированных наноалмазами покрытий ПАОА в значительной степени определяются функциональным составом поверхности УДА. Удаление карбоксильных и ангидридных функциональных групп с поверхности УДА приводит к снижению коэффициента трения композиционных покрытий. Однако данные ИК-спектроскопии не позволяют сделать определенного предположения о механизме упрочнения покрытий ПАОА и композиционных покрытий в результате постростовых термообработок. Этот вопрос требует дополнительного исследования.

Заключение. Из приведенных экспериментальных данных следует, что для легирования ПАОА наилучшим образом подходят порошки УДА, подвергнутые дополнительной термообработке на воздухе при $T = 430\text{ }^\circ\text{C}$. Используя комбинированный способ, основанный на легировании ПАОА в процессе синтеза модифицированными УДА и постростового отжига полученных покрытий в вакууме при $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, был получен композиционный материал, обладающий в 2 раза более высокой твердостью и в 3 раза более высокой износостойкостью по сравнению с исходным покрытием. Эти характеристики превосходят имеющиеся аналоги и достигнуты при существенно (в 40 раз) меньшем расходе УДА. Разработанные покрытия могут быть использованы при создании нового поколения радиационно-стойких теплоотводящих оснований, нано- и микромеханических устройств, элементов пассивной и активной электроники, высококачественных деталей для космических аппаратов и спутников.

Список использованных источников

1. Хенли, В. Ф. Анодное окисление алюминия и его сплавов / В. Ф. Хенли; под ред. В. С. Синявского. – М.: Металлургия, 1986. – 153 с.
2. Лыньков, Л. М. Микроструктуры на основе анодной алюмооксидной технологии / Л. М. Лыньков, Н. И. Мухуров. – Минск: Бестпринт, 2002. – 216 с.
3. Сокол, В. А. Анодные оксиды алюминия / В. А. Сокол. – Минск: Бестпринт, 2011. – 431 с.
4. Елисеев, А. А. Функциональные наноматериалы / А. А. Елисеев, А. В. Лукашин; под ред. Ю. Д. Третьякова. – М.: Физматлит, 2010. – 452 с.
5. Гаврилов, С. А. Электрохимические процессы в технологии микро- и нанoeлектроники / С. А. Гаврилов, А. Н. Белов. – М.: Высш. образование, 2009. – 258 с.

6. Oxidation of Aluminum in the Presence of Nanodiamond Additives / G. K. Burkat [et al.] // *J. Superhard Mater.* – 2017. – Vol. 39, № 5. – P. 319–325. <https://doi.org/10.3103/S1063457617050033>
7. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение / П. А. Витязь [и др.]. – Минск: Беларус. навука, 2013. – 381 с.
8. Детонационные наноалмазы: технология, структура, свойства и применения / под ред. А. Я. Вуля, О. А. Шендеровой. – М.: Изд-во Физ.-техн. ин-та им. А. Ф. Иоффе РАН, 2016. – 379 с.
9. НП ЗАО «СИНТА»: производство наноалмазов, нанокристаллических и наноалмазных добавок [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://sinta.biz/nanoalmazy> – Дата доступа: 08.02.2019.
10. Оптические свойства гидрозолей детонационных наноалмазов / А. Е. Алексенский [и др.] // *Физика твердого тела.* – 2012. – Т. 54, вып. 3. – С. 541–548.
11. Влияние функционального состава поверхности на свойства водных суспензий ультрадисперсных алмазов / Н. В. Белько [и др.] // *Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. VIII Междунар. науч. конф., Минск, 24–28 сент. 2018 г.: в 3 т. / НППЦ НАН Беларуси по материаловедению; редкол.: Н. М. Олехнович [и др.].* – Минск, 2018. – Т. 3. – С. 15–17.
12. Gusakov, G. A. Modification of the Ultradispersed Diamonds Surface by Vacuum Heat Treatment / G. A. Gusakov, G. V. Sharonov // *Proceedings of the 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2018), Zatocha, Ukraine, September 9–14, 2018: in 4 pt.* – Sumy, Sumy State University, 2018. – Pt. 2. – P. 02CBM03-1–02CBM03-4.
13. Krueger, A. The structure and reactivity of nanoscale diamond / A. Krueger // *J. Mater. Chem.* – 2008. – Vol. 18, № 13. – P. 1485–1492. <https://doi.org/10.1039/b716673g>
14. Седиментационная устойчивость водных суспензий ультрадисперсных алмазов / А. А. Таболич [и др.] // *Материалы и структуры современной электроники: материалы VIII Междунар. науч. конф., Минск, 10–12 окт. 2018 г. / редкол.: В. Б. Оджаяев (отв. ред.) [и др.].* – Минск: БГУ, 2018. – С. 338–341.
15. Контроль металлических поверхностей, обработанных алмазным наноточением, по работе выхода электрона / Г. В. Шаронов [и др.] // *Приборы и методы измерений.* – 2015. – Т. 6, № 2. – С. 196–203.
16. Совершенствование технологии изготовления и контроля качества зеркал-отражателей из алюминиевого сплава / Г. В. Шаронов [и др.] // *Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук.* – 2018. – Т. 63, № 3. – С. 351–357. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2018-63-3-351-357>
17. Mata-Zamora, M. E. Thermal evolution of porous anodic alumina: a comparative study / M. E. Mata-Zamora, J. M. Saniger // *Rev. Mex. Fis.* – 2005. – Vol. 51, № 5. – P. 502–509.
18. New and modified anodic alumina membranes. Part I. Thermotreatment of anodic alumina membranes / P. P. Mardilovich [et al.] // *J. Membrane Sci.* – 1995. – Vol. 98, iss. 1–2. – P. 131–142. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00184-Z](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00184-Z)
19. Oxidation of Aluminum in the Presence of Nanodiamond Additives / G. K. Burkat [et al.] // *J. Superhard Mater.* – 2017. – Vol. 39, № 5. – P. 319–325. <https://doi.org/10.3103/s1063457617050033>
20. DSC study of alumina materials – applicability of transient DSC (Tr-DSC) to anodic alumina (AA) and thermoanalytical study of AA / R. Oza [et al.] // *Thermochim. Acta.* – 2000. – Vol. 352–353. – P. 91–97. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00443-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00443-8)
21. Кошечев, А. П. Термодесорбционная масс-спектрометрия в свете решения проблемы паспортизации и унификации поверхностных свойств детонационных наноалмазов / А. П. Кошечев // *Рос. хим. журн.* – 2008. – Т. LII, № 5. – С. 88–96.
22. Photoluminescent properties of nanoporous anodic alumina doped with manganese ions / I. V. Gasenkova [et al.] // *J. Lumin.* – 2017. – Vol. 185. – P. 298–305. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.01.030>

References

1. Henli V. F. *Anodic Oxidation of Aluminium and its Alloys*. Pergamon, 1982. 180 p. <https://doi.org/10.1016/c2013-0-03472-x>
2. Lyn'kov L. M., Muhurov N. I. *Microstructures based on anodic alumina technology*. Minsk, Bestprint Publ., 2002. 216 p. (in Russian).
3. Sokol V. A. *Anodic Aluminum Oxide*. Minsk, Bestprint Publ., 2011. 431 p. (in Russian).
4. Eliseev A. A., Lukashin A. V., Tret'yakov Yu. D. (ed.). *Functional Nanomaterials*. Moscow, Fizmatlit Publ., 2010. 452 p. (in Russian).
5. Gavrilov S. A., Belov A. N. *Electrochemical Processes in Micro and Nanoelectronics Technology*. Moscow, Vysheeb obrazovanie Publ., 2009. 258 p. (in Russian).
6. Burkat G. K., Dolmatov V. Yu., Safronova I. V., Malygin A. A., Myllymäki V., Vehanen A., Nguyen Thi Thanh Binh. Oxidation of Aluminum in the Presence of Nanodiamond Additives. *Journal of Superhard Materials*, 2017, vol. 39, iss. 5, pp. 319–325. <https://doi.org/10.3103/S1063457617050033>
7. Vitjaz' P. A., Zhornik V. I., Il'yuschenko A. F., Senyut' V. T., Komarov A. I., Korzhenevskii A. P., Ivakhnik A. V. *Detonation Synthesis Nanodiamonds: Preparation and Application*. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2013. 381 p. (in Russian).
8. Aleksenskii A. E., Dideikin A. T., Eydelman E. D., Osipov V. Yu., Shenderova O. A., Vul' A. Ya. *Detonation Nanodiamonds: Technology, Structure, Properties and Applications*. Moscow, Ioffe Institute Publ., 2016. 379 p. (in Russian).
9. NP CSC "SINTA": Production of nanodiamonds, nanocarbon and nanodiamond additives Available at: <http://sinta.biz/nanoalmazy> (accessed 8 February 2019) (in Russian).
10. Aleksenskii A. E., Vul' A. Ya., Konyakhin S. V., Reich K. V., Sharonova L. V., Eidel'man E. D. Optical properties of detonation nanodiamond hydrosols. *Physics of the Solid State*, 2012, vol. 54, iss. 3, pp. 578–585. <https://doi.org/10.1134/S1063783412030031>
11. Bel'ko N. V., Tabolich A. A., Lugovskii A. A., Parhomenko V. A., Gusakov G. A. The influence of the functional composition of the surface on the properties of water suspensions of ultrafine diamonds. *Aktual'nye problemy fiziki tverdogo*

go tela: sb. dokl. VIII Mezhdunar. nauch. konf., Minsk, 24–28 sent. 2018 g. T. 3 [Actual problems of solid state physics: Sat. report VIII Intern. scientific conf., Minsk, 24–28 September 2018. Vol. 3]. Minsk, Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, 2018, pp. 15–17 (in Russian).

12. Gusakov G. A., Sharonov G. V. Modification of the Ultradispersed Diamonds Surface by Vacuum Heat Treatment. *Proceedings of the 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2018), Zatocha, Ukraine, September 9–14, 2018. Pt. 2.* Sumy, Sumy State University, 2018, pp. 02CBM03-1–02CBM03-4.

13. Krueger A. The structure and reactivity of nanoscale diamond. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, vol. 18, no. 13, pp. 1485–1492. <https://doi.org/10.1039/b716673g>

14. Tabolich A. A., Bel'ko N. V., Lugovskii A. A., Parhomenko V. A., Gusakov G. A. Sedimentation stability of water suspensions of ultrafine diamonds. *Materialy i struktury sovremennoi elektroniki: materialy VIII Mezhdunar. nauch. konf., Minsk, 10–12 okt. 2018 g.* [Materials and structures of modern electronics: materials of the VIII International. scientific conf., Minsk, 10–12 October 2018]. Minsk, Belarusian State University, 2018, pp. 338–341 (in Russian).

15. Sharonov G. V., Zharin A. L., Muhurov N. I., Pantelev K. V. Control of metal surfaces machined in accordance with the diamond nanomachining technology based on the electron work function. *Pribory i metody izmerenii = Devices and Methods of Measurements*, 2015, vol. 6, no. 2, pp. 196–203 (in Russian).

16. Sharonov G. V., Gusakov G. A., Zharin A. L., Tyavlovskii A. K., Muhurov N. I. Improvement of technology of manufacturing and control of quality of mirrors-reflectors from aluminium alloy. *Vesti Natsyynal'noi akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2018, vol. 63, no. 3, pp. 351–357 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2018-63-3-351-357>

17. Mata-Zamora M. E., Saniger J. M. Thermal evolution of porous anodic alumina: a comparative study. *Revista Mexicana de Fisica*, 2005, vol. 51, no. 5, pp. 502–509.

18. Mardilovich P. P., Govyadinov A. N., Mukhurov N. I., Rzhavkii A. M., Paterson R. New and modified anodic alumina membranes. Part I. Thermotreatment of anodic alumina membranes. *Journal of Membrane Science*, 1995, vol. 98, iss. 1–2, pp. 131–142. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00184-Z](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00184-Z)

19. Burkat G. K., Dolmatov V. Yu., Safronova I. V., Malygina A. A., Myllymäkic V., Vehanen A., Nguyen Thi Thanh Binh. Oxidation of Aluminium in the Presence of Nanodiamond Additives. *Journal of Superhard Materials*, 2017, vol. 39, no. 5, pp. 319–325. <https://doi.org/10.3103/s1063457617050033>

20. Oza R., Ochiai M., Ichimura N., Takahashi H., Inada T. DSC study of alumina materials – applicability of transient DSC (Tr-DSC) to anodic alumina (AA) and thermoanalytical study of AA. *Thermochimica Acta*, 2000, vol. 352–353, pp. 91–97. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00443-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00443-8)

21. Koshcheev A. P. Thermodesorption mass spectrometry in the light of solution of the problem of certification and unification of the surface properties of detonation nano-diamonds. *Russian Journal of General Chemistry*, 2009, vol. 79, no. 9, pp. 2033–2044. <https://doi.org/10.1134/s1070363209090357>

22. Gasenkova I. V., Mukhurov N. I., Zhvavyi S. P., Kolesnik E. E., Stupak A. P. Photoluminescent properties of nanoporous anodic alumina doped with manganese ions. *Journal of Luminescence*, 2017, vol. 185, pp. 298–305. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.01.030>

Информация об авторах

Гусаков Григорий Анатольевич – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко» Белорусского государственного университета (ул. Курчатова, 7, 220045, Минск, Республика Беларусь). E-mail: gga68@rambler.ru

Гасенкова Ирина Владимировна – доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, Государственное научно-производственное объединение «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника» (Логойский тракт, 22, 220090, Минск, Республика Беларусь). E-mail: gasenkova@oelt.basnet.by

Мухуров Николай Иванович – доктор технических наук, заведующий лабораторией, Государственное научно-производственное объединение «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника» (Логойский тракт, 22, 220090, Минск, Республика Беларусь). E-mail: n.mukhurov@dragon.bas-net.by

Шаронов Геннадий Викторович – кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией, Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко» Белорусского государственного университета (ул. Курчатова, 7, 220045, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sharonov@hotmail.ru

Information about the authors

Grigorii A. Gusakov – Ph. D. (Physics and Mathematics), Leading Researcher, A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarusian State University (7, Kurchatov Str., 220045, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gga68@rambler.ru

Irina V. Gasenkova – Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Leading Researcher, State Scientific and Production Association “Optic, Optoelectronic and Laser Technique” (22, Logoiskii trakt, 220090, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gasenkova@oelt.basnet.by

Nikolai I. Mukhurov – Dr. Sc. (Engineering), Head of the Laboratory, State Scientific and Production Association “Optic, Optoelectronic and Laser Technique” (22, Logoiskii trakt, 220090, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: n.mukhurov@dragon.bas-net.by

Genadii V. Sharonov – Ph. D. (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory, A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarusian State University (7, Kurchatov Str., 220045, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sharonov@hotmail.ru