

УДК 621.794.61:621.747.02

*В. А. ТОМИЛО, А. А. ПАРШУТО, Н. М. ЧЕКАН***ТЕРМОУПРУГОЕ СОСТОЯНИЕ ПЛЕНОК ОКСИДА АЛЮМИНИЯ,  
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ***Физико-технический институт НАН Беларуси**(Поступила в редакцию 05.09.2014)*

**Введение.** Анодные оксидные пленки формируются на легких цветных металлах методом электрохимического оксидирования для увеличения поверхностной твердости, износостойкости [1], коррозионной стойкости [2], формирования электроизоляционных и защитно-декоративных слоев [3], а также для придания термооптических свойств [4].

Несмотря на значительные достигнутые результаты по анодированию алюминия и его сплавов, остаются не решенными вопросы формирования толстых оксидных пленок с высоким качеством поверхности, как этого требует развитие современного производства печатных плат, подложек для светодиодной техники и ИК-нагревателей, устройств космической техники. Оригинальный метод высоковольтного электрохимического оксидирования (ВВЭО), разработанный в Физико-техническом институте НАН Беларуси [5–6], позволяет решать многие из этих проблем.

Дифференциальные тепловые нагрузки на систему алюминий–оксидный слой могут приводить к формированию сетки трещин и нарушению целостности изолирующей поверхности. Оксидные пленки могут подвергаться различным механическим воздействиям: внутренним сжимающим напряжениям при их росте, отрывающим усилиям как следствие сжимающих напряжений на неровной поверхности металла, механическим напряжениям при работе (удары, изгибы), напряжениям, возникающим при изменении температуры по причине различия коэффициентов теплового расширения металла (КТР) и оксидной пленки. Коэффициенты линейного теплового расширения легко определяются методами дилатометрии и хорошо известны для большого количества металлов. Однако значительно труднее провести измерение КТР в тонких пленках, связанных с основой.

В настоящей работе рассмотрено термоупругое состояние пленки оксида алюминия, выращенной методом ВВЭО, анализируются условия устойчивого (без растрескиваний) функционирования слоя в условиях нагрева.

**Формирование оксидных пленок и методы их исследования.** В качестве образцов использовали плоские прямоугольные пластины из алюминиевого сплава АМг2 (ГОСТ 4784–97) с габаритами 150×20×2 мм<sup>3</sup>. Для снятия напряжений и получения однородной структуры пластин проведено отжиг в печи при 300 °С в течение 2 ч. Предварительная подготовка образцов осуществлялась посредством электролитно-плазменной обработки для обезжиривания, снятия нарушенного прокаткой слоя поверхности и улучшения ее морфологии. Процесс проводился в электролите (органическая кислота, ионы хлора) с концентрацией компонентов до 3 мас.%. Температура электролита составляла 60–90 °С, напряжение процесса – 260–300 В, время обработки – 6 мин.

Высоковольтное электрохимическое оксидирование осуществлялось в водном растворе щавелевой кислоты с концентрацией 40 г/л и добавкой метасиликата натрия с концентрацией 1 г/л. Процесс протекал при температуре 15 °С. Детали обрабатывали в гальваностатическом импульсном анодном режиме при плотности тока 0,5–4 А/дм<sup>2</sup> с шагом 0,5 А/дм<sup>2</sup> и времени обработки 40 мин. Толщина оксидной пленки составляла 25–30 мкм. После оксидирования для соот-

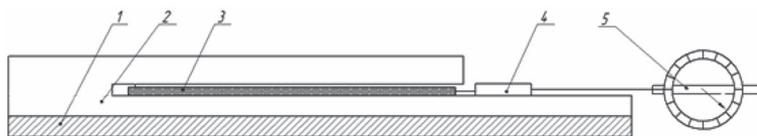


Рис. 1. Стенд для измерения КТР

ветствия системы пленка–основа рассмотренным ниже моделям упругого и термоупругого состояний пленка механически удалялась с торцов пластин.

Модуль Юнга определялся путем нагружения двусторонне-анодированной алюминиевой пластины, закрепленной на шарнирно-подвижных опорах, расположенных на концах пластины, и подвергающейся действию сосредоточенной нагрузки в ее центре, по методике, описанной в [7].

Микротвердость оксидной пленки определялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 г с выдержкой на индентор 15 с по стандартной методике в соответствии с ГОСТ 9450–76.

Для определения КТР использовался специальный стенд (рис. 1) с чувствительным индикатором ИЧ-10МН 5 для измерения удлинения образца при его нагревании. Прибор состоит из нагревателя 1, корпуса с защитным кожухом 2, места установки образца 3. Для увеличения чувствительности индикатора удлинение образца при нагревании передается через плечо 4 с соотношением 1:5. Контроль температуры осуществляется посредством термопары ТМДТ 2-30 с погрешностью  $\pm 0,5\%$ . Разница температур поверхности образца и нагревающей пластины составляла не более  $1^\circ\text{C}$ .

**Результаты исследований и их обсуждение. Модуль Юнга оксидных пленок.** Для его определения пластина с оксидной пленкой толщиной  $h$ , сформированной на ее поверхностях, располагалась на неподвижных опорах, отстоящих друг от друга на расстоянии  $l$ . К центру пластины прикладывалась сосредоточенная нагрузка  $P$  (рис. 2).

Для случая малого изгиба пластины в плоскости  $xu$  (величина прогиба много меньше расстояния между опорами) напряжение растяжения в верхней части пластины и напряжение сжатия в ее нижней части возможны только вдоль оси  $z$  и зависят от величины деформации в этом направлении, т. е. имеется только одна компонента тензора напряжения [8]:

$$\sigma_{yy} = E\varepsilon_{yy}, \quad (1)$$

где  $E$  – модуль Юнга.

Значение данной компоненты определяет, насколько далеко отстоят элементы пластины от нейтральной плоскости (рис. 3). Если радиус кривизны  $R$  зависит от  $y$ , то деформация удлинения какого-либо фрагмента пластины  $dl$ , отстоящего на расстоянии  $x$  от нейтральной поверхности при деформации, составит  $dl' - dl$ , где  $dl'$  – длина деформированного фрагмента. Из рисунка видно, что

$$dl = R d\alpha, \quad (2)$$

$$dl' = (R+x)d\alpha. \quad (3)$$

Относительное удлинение составит следующее отношение:

$$\frac{dl' - dl}{dl} = \frac{x}{R}, \quad (4)$$

которое является  $\varepsilon_{yy}$ -компонентой тензора деформации.

При малых деформациях возникающие упругие силы остаются постоянными между точками приложения внешних сил. Однако изменяются моменты упругих сил, действующих в поперечном сечении пластины, т. е. они зависят от координаты  $y$ .

Момент упругих сил относительно оси  $y$  можно рассчитать исходя из значения элементарного момента сил:

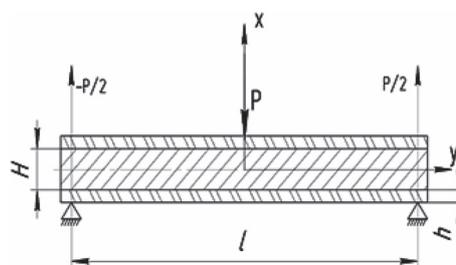


Рис. 2. Схема испытаний для определения модуля Юнга ( $l$  – длина пластины;  $H$  – толщина пластины;  $h$  – толщина пленки;  $P$  – сосредоточенная нагрузка)

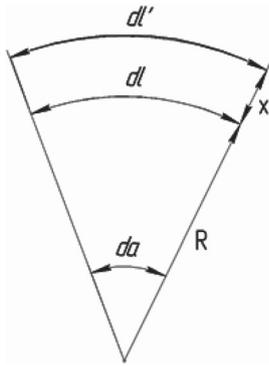


Рис. 3. Схема изогнутой пластины для расчета деформаций

$$dM = f dx dz, \quad (5)$$

где  $f$  – сила, действующая на единичную площадку,  $dx dz$  – элемент площадки. Из теории упругости

$$f_i = \sum_k \sigma_{ik} n_k. \quad (6)$$

Здесь  $n_k$  – компоненты нормали к поверхности. В рассматриваемом случае  $f_y = \sigma_{yy}$  и

$$dM = \frac{E}{R} x^2 dx dz. \quad (7)$$

Интегрирование по площади поперечного сечения пластины дает следующее уравнение для момента упругих сил, возникающих при деформации:

$$M = \frac{1}{R} \left[ \frac{1}{12} \alpha H^3 E_s + \frac{1}{6} \alpha h (3H^2 + 6Hh + 4h^2) E_f \right]. \quad (8)$$

Первое слагаемое без учета модуля Юнга представляет собой момент инерции поперечного сечения прямоугольной пластины

$$I_s = \frac{1}{12} \alpha H^3. \quad (9)$$

Во втором слагаемом уравнение

$$I_f = \frac{1}{6} \alpha h (3H^2 + 6Hh + 4h^2) \quad (10)$$

является моментом инерции поперечного сечения пленки.

Поскольку  $h \ll H$ , то уравнение для  $I_f$  можно записать в упрощенном виде:

$$I_f = \frac{1}{2} \alpha H h (H + 2h). \quad (11)$$

Таким образом, момент упругих сил

$$M = \frac{1}{R} (I_s E_s + I_f E_f) = \frac{G}{R} \quad (12)$$

( $G$  – жесткость системы подложка–пленка).

Момент упругих сил уравновешивается моментом внешней силы  $M_p$ . Для удобства математического описания прогиба рассматриваемой системы ее можно представить как консольно-закрепленную в центре прогиба пластину, изгибающуюся под действием двух сил  $P/2$ , приложенных к ее свободным концам. С учетом малости прогиба силы  $P/2$  можно рассматривать направленными вдоль оси  $x$ . Из очевидной симметрии прогиба относительно точки закрепления достаточно рассмотреть прогиб одной ее части, т. е. от 0 до  $l/2$ . В этом случае момент силы  $P/2$  относительно текущей координаты  $y$  будет очевидно равен

$$M_{P/2} = \left( \frac{l}{2} - y \right) \frac{P}{2}. \quad (13)$$

В сечении системы основа–пленка он уравновешивается моментом упругих сил (12):

$$\left( \frac{l}{2} - y \right) \frac{P}{2} = \frac{G}{R(y)}. \quad (14)$$

Кривизна изгиба, задаваемого уравнением  $X = X(y)$ , определяются уравнением

$$\frac{1}{R(z)} = \frac{\frac{d^2x}{dy^2}}{\left(1 + \left(\frac{dX}{dy}\right)^2\right)^{3/2}}. \quad (15)$$

В силу малости прогиба  $\frac{dX}{dy} \ll 1$ , следовательно,

$$\frac{1}{R(y)} = \frac{d^2X}{dy^2}. \quad (16)$$

Таким образом, в дифференциальном виде уравнение изогнутой пластины примет следующий вид:

$$\frac{d^2X}{dy^2} - \frac{P}{2G} \left(\frac{l}{2} - y\right) = 0. \quad (17)$$

При очевидных граничных условиях  $X = 0$  и  $\frac{\partial X}{\partial y} = 0$  при  $y = 0$  решение уравнения (17) следующее:

$$X = \frac{P}{24G} y^2 (3l - 2y). \quad (18)$$

Прогиб пластины при  $y = l/2$  относительно точки опоры («стрела прогиба») составляет

$$X_{\max} = \frac{1}{48} \frac{Pl^3}{G}. \quad (19)$$

Уравнение (19) с учетом системы (9)–(11) позволяет рассчитать модуль Юнга пленки таким образом:

$$E_f = \frac{1}{3h^*(1+h^*)} \left[ \frac{P}{4X_{\max}} \alpha \left(\frac{l}{H}\right)^3 - E_s \right], \quad (20)$$

где  $h^* = 2h/H$  – относительная толщина пленки.

Экспериментальные исследования по определению модуля Юнга проводились при пяти различных нагрузках в диапазоне 2–12 Н. Величина максимального прогиба не превышала 1 мм, что по сравнению с расстояниями между опорами пластины составляет малую величину, равную 140 мм. Это делает корректным сделанное допущение при выводе формулы (11). Рассчитанные по (20) значения модуля Юнга для оксидных пленок, полученных при плотностях тока от 0,5 до 4,0 А/дм<sup>2</sup>, приведены в таблице. Можно видеть, что использованный метод и построенная математическая модель позволяют определять величину  $E$  с достаточно большой точностью. Для пяти измерений при различных нагрузках разбегка значений модуля Юнга составляет около 5%.

Значение модуля упругости сильно зависит от плотности тока, при котором протекает анодирование, и для данных условий эксперимента находится в пределах 48–92 ГПа. Последнее согласуются с модулем Юнга аморфного оксида алюминия, полученного другими методами (в частности, анодным оксидированием (42 ГПа) [9] или твердым анодированием (131 ГПа) [10]), и, как видно, занимают промежуточное положение для указанных двух методов.

Интересно отметить, что значение  $E_f$  пленки может как превышать, так и быть меньше величины  $E_s$  алюминиевого сплава, на котором она выращена. Это означает, что возможен подбор параметров процесса, где упругие константы пленки и основы совпадут и на межфазной границе не будет скачкообразного изменения напряжений, что благоприятно скажется на адгезии пленки к основе. Такой подбор параметров важен для ряда практических применений, связанных с де-

### Значение модуля Юнга пленок оксида алюминия

Нагрузка, Н	Основа, сплав АМг2	Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>							
		0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
2,0	68,2	48,4	90,6	91,9	75,9	68,5	62,4	54,5	51,9
4,9	68,7	48,4	90,6	91,9	78,6	68,5	67,1	54,5	51,9
6,9	69,0	52,0	90,6	91,9	79,0	66,5	68,4	49,0	55,4
9,8	68,7	48,4	90,6	91,9	82,3	69,8	67,1	54,5	56,0
11,8	68,5	44,2	90,6	91,9	81,9	71,9	64,0	51,3	57,3

формацией системы пленка–основа. В данном случае совпадение модулей упругости достигается при значении плотности тока около 2,5 А/дм<sup>2</sup>.

Закономерность изменения модуля Юнга оксидной пленки от плотности тока показана на рис. 4. Она носит немонотонный характер, повышаясь от 48 ГПа при малой плотности тока до максимального значения 92 ГПа при плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup>. Дальнейшее увеличение плотности тока приводит к плавному снижению  $E_f$ . Как было показано в [5], увеличение плотности тока свыше 3,5 А/дм<sup>2</sup> сопровождается появлением прожогов и часто приводит к разрушению оксидной пленки. При малых плотностях тока процесс оксидирования протекает медленно, толщина оксидной пленки ограничена 10 мкм.

Значения модуля Юнга коррелируют со значениями микротвердости, как показано на рис. 4. При этом с хорошей точностью выполняется соотношение  $E_f = 12H_f$ . Следует отметить, что параметр  $H^3/E^2$ , описывающий сопротивление тонкопленочных материалов пластической деформации [11], для пленок оксида алюминия, выращенных методом ВВЭО, составляет 0,06. Это характеризует данный оксид как достаточно хрупкий материал, который не применяется в изделиях, подвергающихся значительным ударным нагрузкам.

*Коэффициент линейного теплового расширения.* Важнейшим параметром, определяющим эксплуатационные свойства анодированных пленок, является КТР. Различие КТР пленки и основы служит источником напряжений как в самой пленке, так и на межфазной границе, что является причиной растрескивания и фрагментального отслаивания оксидной пленки.

КТР определялся по вышеуказанной методике на образцах, на которых проводилось измерение модуля Юнга. Расчеты основывались на следующей модели термоупругого состояния пленки и основы. Предполагалось, что при нагревании указанной системы происходит ее расширение без проскальзывания на межфазной границе. Для выбранной системы координат (рис. 5) вдоль оси  $z$  основа и пленка расширяются свободно, т. е. отсутствуют напряжения вдоль указанного направления. По осям  $x$  и  $y$  в основе возникают сжимающие напряжения (отрицательные), а в пленке – растягивающие (положительные) напряжения при условии, что КТР сплава АМг2  $\alpha_s$  превосходит соответствующую величину оксида алюминия  $\alpha_f$ . Для данной системы сдвиговые компоненты тензора деформации  $\sigma_{xy} = \sigma_{yz} = \sigma_{zx} = 0$  и компонента тензора напряжения  $\sigma_{zz} = 0$  (напряжение вдоль оси  $z$  отсутствует). В плоскости  $xу$  происходит равномерное расширение си-

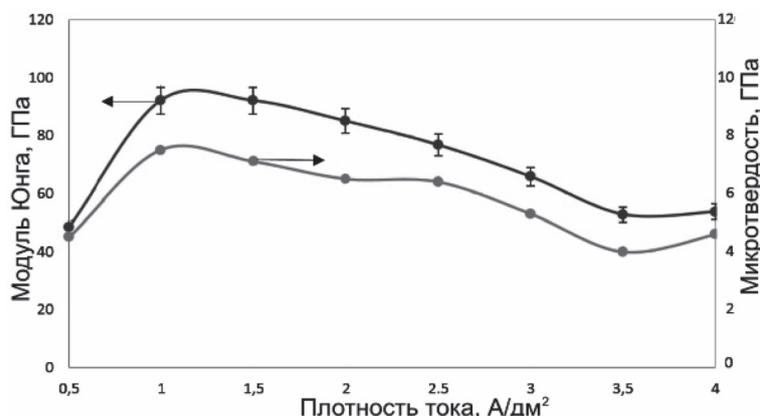


Рис. 4. Зависимость модуля Юнга и микротвердости оксидной пленки от плотности тока

стемы при ее нагревании и компоненты деформации  $\varepsilon_{xx}$  и  $\varepsilon_{yy}$  равны между собой. Компоненты тензора напряжений  $\sigma_{ik}$  и тензора деформаций  $\varepsilon_{ik}$  ( $i, k = x, y, z$ ) связаны между собой соотношением, приведенным в [8]:

$$\sigma_{ik} = \frac{E}{H\nu} \left[ \varepsilon_{ik} + \frac{\nu}{1-2\nu} \delta_{ik} \sum_l \varepsilon_{ll} \right], \quad (22)$$

где  $\nu$  – коэффициент Пуассона,  $\delta_{ik}$  – символ Кронекера. С учетом вышеуказанных условий для данного случая двуслойной напряженной системы имеем

$$\sigma_{yy} = \sigma_{xx} = \frac{E}{1-\nu} \varepsilon_{xx}. \quad (23)$$

Выражение (23) справедливо как для основы, так и для пленки при соответствующей подстановке модулей упругости сплава алюминия  $E_s, \nu_s$  и оксидного слоя  $E_f, \nu_f$ .

Так как система основа–пленка находится в равновесии и никакие внешние силы на нее не действуют, то сумма упругих сил в поперечном сечении должна обращаться в нуль:

$$\sigma_s S_s + \sigma_f S_f = 0, \quad (24)$$

где  $S_s = Ha$  – площадь поперечного сечения основы,  $S_f = 2ha$  – площадь поперечного сечения двусторонней пленки. С учетом формул (23) и (24) уравнение равновесия примет следующий вид:

$$\frac{E_s}{1-\nu_s} \varepsilon_s H + \frac{2E_f}{1-\nu_f} \varepsilon_f h = 0. \quad (25)$$

Определим величину относительной линейной деформации для основы и пленки при нагревании на  $\Delta t$  (полагается, что при комнатной температуре деформации в основе и пленке отсутствуют или их величины значительно ниже значений термических напряжений).

Пусть длина основы и пленки при комнатной температуре будет равна  $l_0$ , а после нагрева –  $l$ . Длина  $l$  отличается от длины основы и длины пленки в том случае, если бы они испытывали свободное расширение при нагреве на  $\Delta t$ :

$$l_{s,f} = l_0 (1 + \alpha_{s,f} \Delta t), \quad (26)$$

где  $\alpha_s, \alpha_f$  – КТР основы и пленки соответственно. Это означает, что как подложка, так и пленка находятся в деформированном состоянии с относительной деформацией  $\varepsilon_{s,f} = (l - l_{s,f}) / l_{s,f}$ . Так как  $l < l_s$  (пленка сдерживает расширение основы), то  $\varepsilon_s < 0$ , т. е. основа находится в сжатом состоянии. Соответственно для деформации пленки  $l > l_f$  и  $\varepsilon_f > 0$ , т. е. пленка испытывает напряжение растяжения.

Уравнение для деформации в результате теплового расширения имеет вид

$$\varepsilon_i = \frac{\frac{\Delta l}{l_0} - \alpha_i \Delta t}{1 + \alpha_i \Delta t}. \quad (27)$$

Здесь  $\Delta l = l - l_0$ . С учетом того, что при нагреве (вплоть до температуры плавления алюминиевого сплава)  $\alpha_i \Delta t \ll 1$ , следовательно,

$$\varepsilon_i \approx \frac{\Delta l}{l_0} - \alpha_i \Delta t. \quad (28)$$

Подставляя (28) в (25), имеем

$$\frac{E_s H}{1-\nu_s} \left( \frac{\Delta l}{l_0} - \alpha_s \Delta t \right) + \frac{2E_f h}{1-\nu_f} \left( \frac{\Delta l}{l_0} - \alpha_f \Delta t \right) = 0. \quad (29)$$

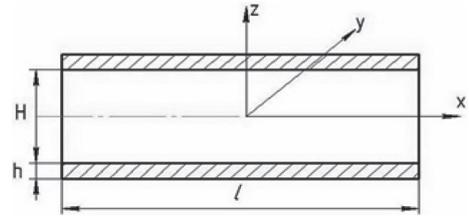


Рис. 5. Схема пластины с двусторонней пленкой для расчета КТР

Получаем уравнение для определения КТР:

$$\alpha_f = \frac{l-l_0}{l_0\Delta t} - \frac{1}{2} \frac{E_s H(1-\nu_f)}{E_f h(1-\nu_s)} \left( \alpha_s - \frac{l-l_0}{l_0\Delta t} \right). \quad (30)$$

Для удобства математического представления введем эффективный КТР системы основа–пленка  $\alpha^* = \frac{l-l_0}{l_0\Delta t}$ . В результате имеем

$$\alpha_f = \alpha^* - A(\alpha_s - \alpha^*), \quad (31)$$

где  $A = E_s^* H / 2E_f^* h$  – параметр, зависящий от упругих констант и геометрических размеров основы и оксидной пленки,  $E_{s,f}^* = E_{s,f}(1-\nu_{s,f})$  – приведенные модули Юнга основы и пленки.

В экспериментах по определению КТР оксидной пленки исследуемые образцы без пленки и с двухсторонней оксидной пленкой нагревались до 140 °С. В первом случае удлинение пластины размером 150 мм составило 420 мкм, что дает значение КТР, равное  $23,2 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  и близкое к справочному значению  $23,8 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  [12]. Нагрев пластины с двухсторонней пленкой такого же размера приводил к удлинению на 410 мкм по сравнению с начальным состоянием. Зная ранее определенные значения модуля Юнга основы и пленки, а также величины коэффициентов Пуассона для сплава алюминия и его оксида, взятые из [9], которые составляют 0,33 и 0,25 соответственно, по формуле (31) можно рассчитать КТР оксидной пленки. Для пленки, полученной при плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup>, КТР составил  $11,4 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ . Близкие значения КТР пленки, сформированной путем электрохимического оксидирования в водных растворах щавелевой  $10,4 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  и серной кислот  $13,0 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  при плотности тока 1,25 А/дм<sup>2</sup>, приводятся в [13,14] соответственно. Однако значение КТР для полученного аморфного оксида заметно отличается от КТР для сформированного методом микродугового оксидирования кристаллического оксида (смесь  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фаз) и составляет  $7,4 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  [15].

Таким образом, метод ВВЭО по сравнению с другими способами оксидирования позволяет получать слои алюмооксидной керамики, для которой значение КТР в наименьшей степени отличается от КТР основы. Однако двукратное различие в КТР алюминиевой основы и оксида неизбежно будет приводить к возникновению сильных растягивающих напряжений в сформированной оксидной пленке при нагревании. Поэтому необходимо знать пределы устойчивости пленки с основой при высоких температурах, что является весьма важным для целого ряда практических применений (в частности, для ИК-нагревателей, печатных плат, узлов трения, связанных с тепловыми нагрузками). Из полученных результатов по упругим свойствам пленок и термическому расширению представляется возможным произвести оценку условий развития процесса трещинообразования.

Способность материала противостоять росту трещин в условиях деформации характеризуется параметром трещиностойкости  $K_{Ic}$ . Если возникающее при деформации напряжение для имеющейся трещины длиной  $l$ , расположенной поперек действия силы и находящейся на достаточном удалении от границ пленки, превышает некоторый порог, определяемый уравнением

$$\sigma_c = K_{Ic} / \sqrt{l}, \quad (32)$$

то будет наблюдаться дальнейший рост трещины. Значение параметра трещиностойкости для алюмооксидной керамики  $K_{Ic} = 3,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{-1/2}$  взято из справочных данных [16]. Критическое напряжение зависит от длины трещины. При рассмотрении сквозного трещинообразования минимальная длина трещины, способной к разрастанию, должна быть соизмерима с толщиной пленки  $l \sim h$ . В этом случае критическое напряжение для пленок толщиной 30 мкм составляет величину порядка 400 МПа.

Рассмотренная выше модель термоупругого состояния дает следующее уравнение для расчета термических напряжений, возникающих в оксидной пленке:

$$\sigma_f = \frac{E_f^*(\alpha_s - \alpha_f)\Delta t}{1 + 2(hE_f^*/HE_s^*)}. \quad (33)$$

Напряжения линейно возрастают с увеличением температуры нагрева. Коэффициент пропорциональности зависит от разности КТР, толщины слоя и модулей упругости сопрягающихся материалов. В обычных условиях формирования оксидного слоя его толщина  $h$  на несколько порядков меньше толщины основы  $H$ , в то же время модули Юнга оксидной пленки и основы незначительно различаются между собой. Следовательно, выражение (33) с хорошим приближением можно записать в более простом и удобном для расчетов виде:

$$\sigma_f = \left(1 - \frac{2E_f^*h}{E_s^*H}\right) E_f^*(\alpha_s - \alpha_f)\Delta t. \quad (34)$$

Расчеты по формуле (34) показывают, что критические напряжения в наиболее качественных пленках, выращенных при плотности тока  $1 \text{ А/дм}^2$ , достигаются при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Это означает, что оксидные пленки, полученные методом ВВЭО, являются устойчивыми в отношении трещинообразования вплоть до температуры, близкой к  $2/3$  температуры плавления алюминиевого сплава, при которой начинаются необратимые изменения его зеренной структуры. Поэтому можно утверждать, что данные оксидные пленки могут эффективно эксплуатироваться во всем температурном интервале стабильности самой основы.

Высокая температура устойчивости оксидных пленок, выращенных на основе из сплава алюминия, может быть объяснена особенностями их структуры и, в первую очередь, наличием большого количества пор диаметром от  $3$  до  $30 \text{ нм}$ , составляющих порядка  $10\text{--}40\%$  [17] объема оксидной пленки. Поры являются своеобразным демпфером термических напряжений и играют роль стопоров для распространяющихся трещин. Этот вывод согласуется с результатами [14], отражающими зависимость температуры начала образования трещин в оксиде от его пористости.

Если при росте оксидных слоев скрытые трещины появляются вблизи края пластины-основы, то теория трещинообразования предсказывает более низкие критические напряжения для их последующего роста [18]. В электролитических процессах проблемными являются области, прилегающие к зонам крепления электродов. Перегрев, механическое усилие в местах крепления оксидируемых пластин, интенсивное газовыделение в этих областях создают условия для появления микроскопических трещин. Пластина с сеткой трещин в окрестности размещения токоподвода, образовавшихся при ее нагреве до  $320 \text{ }^\circ\text{C}$ , показана на рис. 6.

Разработанные пленки оксида алюминия, покрытые алмазоподобным углеродом, имеют перспективы использования для получения облегченных конструкций шарнирных узлов аппаратов космической техники [19]. Они удовлетворяют требованиям стандарта Европейского космического агентства ECSS-Q-70-04A по проведению испытаний на термоциклирование материалов и устройств, работающих в открытом космосе.

**Заключение.** Для пленок оксида алюминия, полученных оригинальным методом высоковольтного оксидирования, определен модуль Юнга и показана его немонотонная зависимость от плотности тока; максимальное значение модуля Юнга  $92 \text{ ГПа}$  достигается при плотности тока  $1 \text{ А/дм}^2$ . На основе построенной модели термоупругого состояния основы с двусторонней оксид-

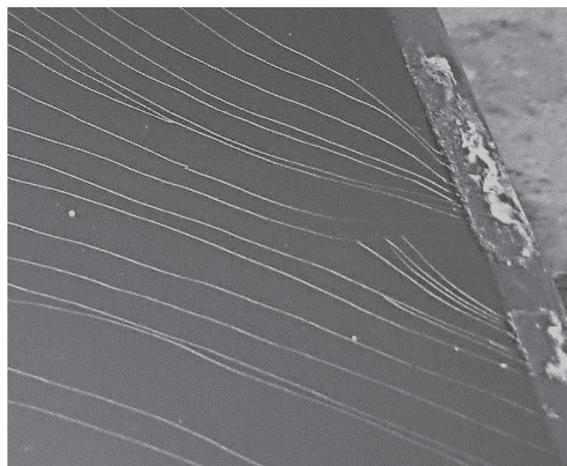


Рис. 6. Сетка трещин в оксиде алюминия, образующаяся при нагреве образца до  $320 \text{ }^\circ\text{C}$  вблизи крепления электрода

ной пленкой получены математические уравнения, позволяющие рассчитать коэффициент линейного теплового расширения оксида алюминия из экспериментальных зависимостей деформации системы пленка–основа от температуры ( $11,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) и предельную температуру устойчивости пленок к растрескиванию, составляющую  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Данные свойства дают возможность использования метода ВВЭО при формировании защитных и диэлектрических пленок для устройств теплотехники, электроники, космической техники.

## Литература

1. *Wachtman J. B., Cannon W. R., Matthewson M. J. et al.* Mechanical properties of ceramics. 2009. Hoboken. P. 416–425.
2. *Nie X., Meletisa E. I., Janga J. C. et al.* // *Surface and Coatings Technology*. 2002. Vol. 149. P. 245.
3. *Сокол В. А., Шиманович Д. Л., Литвинович Г. В.* // Доклады БГУИР. 2012. № 8. С. 44–49.
4. *Jun Zhang, Qi Luo* // *Applied Mechanics and Materials*. 2013. Vol. 319. С. 84–89.
5. *Паршутто А. А., Багаев С. И., Чекан Н. М.* и др. // VI междунар. науч.-техн. конф. «Современные методы и технологии создания и обработки материалов». Мн., 2011. Кн. 2. С. 294–298.
6. *Багаев С. И., Паршутто А. А., Сергеев С. Е.* и др. // 10-я Междунар. конф. ВИТТ. Мн., 2013. С. 155–157.
7. *Рудой К. А.* Определение модуля Юнга и модуля сдвига: Методические указания по выполнению лабораторной работ. Хабаровск, 2008.
8. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теория упругости. М. 1987.
9. *Changjin Xie, Wei Tong.* // *Acta Materialia*. 2005. Vol. 53. P. 477–485.
10. *Samantilleke A. P. et al.* // *Journal of Nano Research*. 2013. Vol. 25. С. 77–89.
11. *Погребняк А. Д. и др.* // Успехи физических наук. 2009. Т. 1, № 179. С. 35–64.
12. *Никифоров Г. Д.* Металлургия сварки плавлением алюминиевых сплавов. М. 1972. С. 5–12
13. *Росляков И. В., Напольский К. С., Евдокимов П. В.* и др. // Наносистемы: физика, химия, математика. 2013. Т. 4, № 1. С. 120–129.
14. *Goueffon Y., Mabru C., Labbarere M. et al.* // *Surface and Coatings Technology*. 2010. Vol. 205. P. 2643–2648.
15. *Xin Shi-Gang et al.* // *Surface and Coatings Technology*. 2005. Vol. 199. P. 184–188.
16. Aluminum Oxide,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Ceramic Properties. Accuratus Corporation: <http://accuratus.com/alumox.html>. – Дата доступа: 10.07.2014.
17. *Евдокимов В. Д., Клименко Л. П., Евдокимова А. Н.* Технология упрочнения машиностроительных материалов: Учеб. пособие-справочник. Одесса; Николаев, 2005. С. 163–169.
18. *Krajcinovic D., Fonseka G. U* // *Journal of Applied Mechanics*. 1981. Vol. 48, N. 4. P. 809–815.
19. *Чекан Н. М., Акула И. П., Багаев С. И.* и др. // Веснік Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. 2013. Сер. 6. Тэхніка. 2013. № 1. С. 24–33.

*V. A. TAMILA, A. A. PARSHUTO, N. M. CHEKAN*

## THERMOELASTIC STATE OF ALUMINUM OXIDE FILMS OBTAINED BY HIGH VOLTAGE ELECTROCHEMICAL OXIDATION

### Summary

An analysis of the elastic deformation state of bilateral aluminium oxide grown by the method of high voltage electrochemical oxidation on a plate made of AMg2 aluminium alloy is executed and the value of Young Modulus ranged from 44 to 92 GPa is determined. There is a non-monotonic strong dependence of the elastic modulus on oxidation current density with maximum at  $1 \text{ A/dm}^2$ . A mathematic model for a thermal-elastic state of the oxide film-substrate hard connected system was developed as a ground to calculate the coefficient of linear thermal expansion (CTE) of the aluminium oxide film from experimental data of the thermal strain of the system. The obtained value of CTE equal  $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  is rather higher of that for MAO aluminium oxide and almost the same for convenient electrochemical aluminium oxide. The examination of crack propagate estimates the temperature of  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  as an upper limit of film stability. The developed aluminium oxide films are characterized as a promise material for spacecraft application.