

## О ВНУТРЕННЕМ ОКИСЛЕНИИ ВЫСОКОЧИСТОГО АЛЮМИНИЯ

А.М. Минаев, В.А. Пручкин

*ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов*

*Рецензент д-р техн. наук, профессор А.И. Фесенко*

**Ключевые слова и фразы:** внутреннее окисление; высокочистый алюминий; газоразрядный лазер; пластическая деформация; размер зерна; рекристаллизация; рост зерна; холодный катод.

**Аннотация:** Предложен метод управления процессом рекристаллизации в штампованных холодных катодах из высокочистого алюминия для лазерного гироскопа, позволяющий предотвратить рост зерна при последующих технологических и эксплуатационных нагревах.

Стабильная работа систем управления движением, использующих лазерные гироскопы, зависит от устойчивости процесса эмиссии электронов, необходимых для генерации когерентного излучения. В современных приборах широко используют гелий-неоновые лазеры, в которых накачка энергии (возбуждение активных атомов неона) осуществляется с помощью катодов холодной эмиссии электронов. Наибольшее распространение получили холодные катоды из алюминия или бериллия, на поверхности которых с помощью вакуумного оксидирования формируется оксидный эмиссионный нанослой [1].

Условием обеспечения стабильной работы гелий-неонового лазера является сверхвысокая чистота его газовой атмосферы, недопустимость попадания в нее посторонних примесей, изменяющих спектр его излучения. Поэтому для изготовления холодных катодов лазерных гироскопов получил широкое применение высокочистый алюминий А5N.

Проведенные ранее исследования [2, 3] показали, что эмиссионные свойства холодного катода определяются многими факторами и в первую очередь структурой и свойствами оксидной пленки на рабочей поверхности катода. Формирование полупроводникового эмиссионного слоя с тем или другим типом проводимости зависит в первую очередь от исходной

---

Минаев Александр Михайлович – кандидат технических наук, доцент кафедры «Материалы и технология»; Пручкин Владимир Аркадьевич – учебный мастер кафедры «Материалы и технология», e-mail: vap53@yandex.ru, ТамбГТУ, г. Тамбов.

структуры алюминиевой подложки. В связи с этим необходимо рассмотреть механизм формирования структуры алюминиевого холодного катода в процессе его изготовления на ОАО «Тамбовский завод “Электроприбор”».

Исходным материалом являются слитки А5N после очистки зонной плавкой. Фрезерованием отделяют концевые части с высокой остаточной пористостью и раскраивают слитки на темплеты, из которых вытачивают заготовки для первой операции холодной высадки. Полученные детали после промежуточного отжига используют для чистовой штамповки холодных катодов. Затем после прецизионного растачивания их полируют и монтируют в технологические приборы, в которых происходит холодное вакуумирование и горячее обезгаживание (623...673 К в течение 1 ч). Последующее оксидирование алюминиевого катода проводят при 523...573 К 1–1,5 ч и тренировку в неоновой плазме при 423 К 2–3 ч.

В процессе высадки холодных катодов высокочистый алюминий подвергается высокой степени пластической деформации ( $\approx 90\%$  в направлении приложения усилия) с последующим технологическим нагревом.

Представляет интерес изучить кинетику релаксационных процессов в деформированном А5N при комнатной температуре и при его нагреве. Это позволит понять причины аномальной крупнозернистости металла, которая наблюдается в эталонных деталях, взятых у других производителей этой продукции. Также это позволит определиться с режимом подготовки металла к штамповке и последующему оксидированию.

В исходном состоянии (после фрезерования и точения) твердость литого А5N составляла  $(15,7 \pm 0,6)$  кг/мм<sup>2</sup> по Бринеллю (10 мм / 250 кг / 60 с). После отжига в муфельной печи при 773 К в течение 1 часа твердость понизилась до  $(10,9 \pm 0,3)$  кг/мм<sup>2</sup>. Затем заготовку разрезали на три призматических образца размером 25 × 25 × 15 мм, которые подвергали осадке на прессе П-50. Твердость образцов после разрезки составила  $(12,0 \pm 0,4)$  кг/мм<sup>2</sup> по Бринеллю.

Осадка с усилием 45 т дала относительную деформацию укорочения  $\delta = 71,2\%$  (больше не хватало усилия прессы). Поэтому каждый полученный промежуточный образец сразу после деформации был разрезан на четыре заготовки, которые подвергали повторной осадке с указанным усилием на относительную деформацию  $\delta = 88,5\%$ , что близко к значениям, достигаемым при высадке холодных катодов.

Часть образцов выдерживали при комнатной температуре, остальные сразу после осадки нагревали в муфельной печи с окислительной атмосферой при температурах 373, 423, 473 и 573 К в течение 10, 30 и 120 мин.

Для контроля механических свойств измеряли микротвердость образцов на верхней плоскости, полученной при осадке. Результаты измерений представлены в табл. 1. Слабое увеличение микротвердости, по-видимому, связано с взаимодействием алюминия с кислородом атмосферы.

Для металлографического анализа структуры на поперечном сечении образцы были сгруппированы на шлифе с одним временем выдержки и разными температурами отжига. Травление шлифа производили в растворе состава 100 мл HNO<sub>3</sub>, 25 мл HCl и 100 мл воды при комнатной температуре в течение 4 мин.

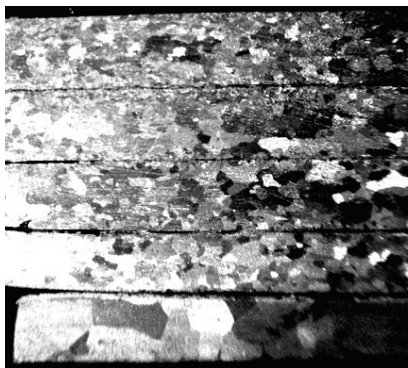
**Микротвердость алюминия А5N  
после деформации осадкой и отжига, МПа**

Характеристика	После деформации	Температура и время отжига				
		373 К	423 К	473 К	573 К	
		10 мин	50 мин			
Среднее значение	170	170	180	170	190	190
Стандартное отклонение	7,1	6,9	16,0	5,7	11,0	12,6

Для контроля и сравнения на каждом шлифе присутствует и образец деформированного металла. На рисунке 1 показана структура после 10 мин отжига.

Результаты измерения размера зерна при таком режиме представлены в табл. 2. Видно, что в деформированном образце наблюдается вытянутость зерна (отношение размера вдоль и поперек направления течения металла равно трем). Уже при 373 К коэффициент формы зерна снижается до двух, что свидетельствует о старте первичной рекристаллизации. При 423 и 473 К (время отжига 10 мин) средний размер зерен в направлении растекания металла при осадке увеличивается, что может быть связано с ускоренным ростом благоприятно ориентированных зерен (наследуя текстуру деформации?) на начальных стадиях вторичной рекристаллизации. При выдержке 30 мин такая форма зерен наблюдается лишь при 423 К, а в случае 120 мин уже при 373 К.

Увеличение температуры до 573 К дает крупное зерно даже при малой выдержке. Это объясняет крупнозернистую структуру эталонных холодных катодов.



**Рис. 1. Микроструктура алюминия А5N после осадки (а) и отжига в течение 10 мин при 373 К (б), 423 К (в), 473 К (г) и 573 К (д). Толщина пластин 1,1...1,3 мм**

В процессе экспериментов было замечено, что если после пластической деформации образец выдержать 15–20 ч, то последующий нагрев при 373...393 К не ведет к росту зерна даже после длительной выдержки (порядка 100 ч). Видимо, в высокочистом алюминии процессы отдыха и полигонизации активно идут при комнатной температуре, стабилизируя структуру.

Эти процессы очень заметны при больших степенях деформации. В фольге толщиной 70 мкм (относительная деформация  $\delta = 97,2\%$ ) возврат происходил после 3–5 ч

**Размер зерна в алюминии А5N  
после деформации осадкой и отжига, мм**

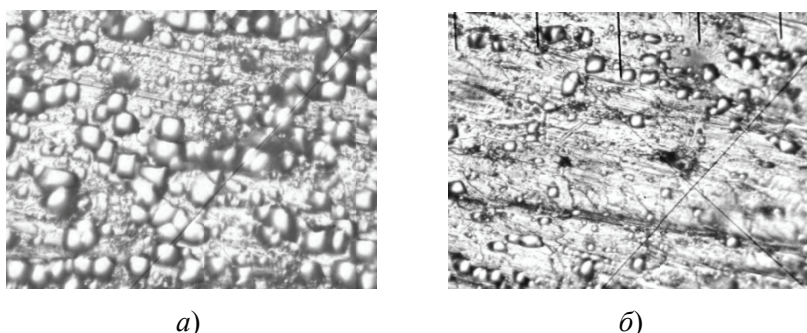
Характеристика	После деформации	Отжиг в течение 10 мин при температуре, К			
		373	423	473	573
В направлении осадки					
Среднее значение	0,20	0,20	0,20	0,40	1,2
Стандартное отклонение	0,13	0,18	0,18	0,18	0,59
Поперек направления осадки					
Среднее значение	0,60	0,40	0,90	0,80	1,2
Стандартное отклонение	0,48	0,36	0,33	0,30	0,67

выдержки при комнатной температуре, а в полосе 30 мкм ( $\delta = 98,8\%$ ) через 1 ч. На рисунке 2 показана дислокационная структура металла.

Однако при более высокой температуре отпуска зерно начинало расти и в этих образцах.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что процессы технологических нагревов и выдержек деталей «холодный катод» будут обязательно сопровождаться значительным ростом зерна в высокочистом алюминии. Такая грубая структура может ухудшить условия формирования, а затем и эксплуатации оксидного покрытия за счет резкого различия физико-химических свойств поверхности разных зерен, выходящих внутрь объема катода.

Монокристаллический катод – не выход из этого положения, так как в разных частях цилиндрической эмиссионной поверхности анизотропия кристалла даст разные свойства. Наиболее оптимальным можно считать мелкозернистое строение металла катода, которое усреднит свойства оксидной эмиссионной поверхности.



**Рис. 2. Дислокационная структура на поверхности фольги 70 мкм (400<sup>x</sup>):**  
*a* – после прокатки; *b* – через пять суток.  
 Травление в 0,5% -м водном растворе HF

Увеличение микротвердости при отжиге в печи с окислительной атмосферой навело на мысль – попытаться затормозить движение границ зерен в процессе собирательной рекристаллизации за счет создания барьерных оксидных микрочастиц.

Идея заключалась в том, что при длительной выдержке тонкостенных штамповок в окислительной атмосфере происходит диффузия кислорода (прежде всего по границам зерен) внутрь металла [4], что должно привести к формированию мелких оксидных включений на границах, которые будут тормозить рост зерна в детали в процессе горячего вакуумирования и оксидирования холодных катодов. На эксплуатационные характеристики такая обработка не должна сказаться. Известно [2], что выдержка на воздухе различных холодных катодов не приводит к снижению устойчивости к воздействию ионной бомбардировки в разряде в системах Al — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В опытах использовали заготовки после холодной высадки. Чтобы не вызвать преждевременный старт собирательной рекристаллизации внутреннее окисление проводили при 353 К в течение 48 и 124 ч.

Для контроля механических свойств на куполе штамповок измеряли микротвердость с усилием 20 г. В исходном состоянии твердость штамповки после химического полирования составила  $(26,0 \pm 0,76)$  кг/мм<sup>2</sup>.

Для контроля зерна на куполе штамповки, прошедшей химическую полировку, выявляли структуру травлением в водном растворе соляной и азотной кислот. Эти операции проводили в исходном состоянии и после отжига.

Металлографический анализ показал, что исходный размер зерна в штамповках составил  $(0,20 \pm 0,06)$  мм, а после отжига при 353 К в течение 48 ч –  $(0,30 \pm 0,10)$  мм, после 124 ч –  $(0,40 \pm 0,15)$  мм.

Контроль механических свойств не показал значимого изменения микротвердости заготовок после отжига.

Увеличение температуры отжига до 383...403 К приводило к заметному росту зерна уже после 24 ч.

Для оценки склонности металла к росту зерна контрольную (она хранилась при комнатной температуре на воздухе) и окисленные штамповки нагревали в печи до 628 К в течение 3 ч (что соответствует технологическому режиму оксидирования катода). Травление после этого выявило в контрольной заготовке крупные  $(6,0 \pm 1,6)$  мм полигональные зерна (при толщине детали 2 мм). В окисленных деталях размер зерна почти не вырос: образец после 48 ч –  $(0,40 \pm 0,15)$  мм; 124 ч –  $(0,50 \pm 0,1)$  мм. При этом зерна имеют неправильную форму, что свидетельствует о незавершенности процесса рекристаллизации.

Полученные результаты позволяют надеяться на успех в управлении зернистой структурой высокочистого алюминия с помощью контролируемого внутреннего окисления.

*Работа выполнена в рамках государственного контракта № 14.741.12.0150 федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.*

### *Список литературы*

1. Коржавый, А.П. Роль поверхностных факторов при ионно-электронной бомбардировке в получении оптимальных характеристик вторично эмиссионных катодов / А.П. Коржавый // Электрон. техника. Сер. Материалы. – 1990. – Вып. 8. – С. 6–12.
  2. Бондаренко, Г.Г. Химические и электрохимические способы повышения долговечности холодных катодов / Г.Г. Бондаренко, Н.В. Лищук // Физика и химия обработки материалов. – 1998. – № 3. – С. 96–98.
  3. Брусенцов, Ю.А. Проблемы формирования наноразмерных эмиссионных слоев на холодном катоде газоразрядного лазера / Ю.А. Брусенцов, А.М. Минаев, В.А. Пручкин // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2008. – Т. 14, № 2. – С. 369–374.
  4. Каур, И. Диффузия по границам зерен и фаз / И. Каур, В. Густ. ; пер. с англ. Б.Б. Страумала ; под ред. Л.С. Швиндлермана. – М. : Машиностроение, 1991. – 448 с.
- 

### **About Internal Oxidation of High-Purity Aluminum**

**A.M. Minaev, V.A. Pruchkin**

*Tambov State Technical University, Tambov*

**Key words and phrases:** cold cathode; gas discharge laser; grain size; growth of grain; high-purity aluminum; internal oxidation; plastic deformation; re-crystallization.

**Abstract:** The paper proposes the method of control over re-crystallization process in punching cold cathodes from high-purity of aluminum for laser gyroscope, enabling to prevent the growth of grain under the subsequent technological and operational heating.

---

© А.М. Минаев, В.А. Пручкин, 2011