

## Разноразмерная пористость и теплопроводность оксидных слоев, сформированных плазменно-электролитическим оксидированием на силумине АК12Д

© 2022

**Ивашин Павел Валентинович**<sup>\*1</sup>, кандидат технических наук, старший научный сотрудник  
**Криштал Михаил Михайлович**<sup>1,4</sup>, доктор физико-математических наук, профессор  
**Твердохлебов Андрей Яковлевич**<sup>1</sup>, инженер  
**Полунин Антон Викторович**<sup>1,5</sup>, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник  
**Дударева Наталья Юрьевна**<sup>2,6</sup>, доктор технических наук, профессор  
**Круглов Александр Борисович**<sup>3,7</sup>, кандидат физико-математических наук, доцент

<sup>1</sup>Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)

<sup>2</sup>Уфимский университет науки и технологий, Уфа (Россия)

<sup>3</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва (Россия)

\*E-mail: ivashinp@yandex.ru

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7189-0002>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8484-2456>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2269-0498>

<sup>7</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0530-0729>

Поступила в редакцию 12.08.2022

Принята к публикации 20.12.2022

**Аннотация:** Оксидные слои, сформированные плазменно-электролитическим оксидированием (ПЭО), характеризуются достаточно высокой пористостью, что влияет практически на весь комплекс служебных характеристик. Тем не менее известные данные об интегральной пористости слоев, получаемых ПЭО, достаточно противоречивы, а характер распределения пор по размерам в этих слоях остается малоизученным. В результате обработки полученных в широком диапазоне увеличений изображений поперечного сечения слоя (сканирующая электронная микроскопия – СЭМ, image-based анализ) получено распределение пор по размерам в диапазоне от 10 нм до 10 мкм, которое достаточно хорошо описывается функцией логарифмически нормального распределения (геометрия пор аппроксимировалась сферической формой). Такой характер распределения указывает на природу образования пор, которую можно связать с термически активируемым процессом выделения газа из расплава, объем и средняя температура которого, в свою очередь, определяются энергией микродуговых разрядов. В работе также представлены результаты определения методом рентгеноструктурного анализа (РСА) фазового состава оксидного слоя и размеров кристаллитов. Сравнением результатов рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и РСА оценен фазовый состав аморфной составляющей. Стационарным методом и методом импульсного лазерного нагрева определена теплопроводность исходного оксидного слоя и слоя после удаления его высокопористой наружной части. Полученные экспериментально-расчетным путем на основе анализа СЭМ-изображений значения пористости и результаты определения фазового состава, включая аморфные фазы, позволили оценить теплопроводность оксидного слоя с помощью четырех известных аналитических моделей. Результаты расчета теплопроводности по модели Лоеб показали хорошую сходимость с экспериментальными результатами, полученными в настоящей работе. Путем моделирования показано, что на теплопроводность оксидного слоя размер кристаллитов влияет существенно меньше пористости и аморфной фазы.

**Ключевые слова:** плазменно-электролитическое оксидирование; упрочняющее термобарьерное покрытие; алюминиевый сплав; силумин; пористость; image-based анализ пористости; распределение пор по размерам; теплопроводность оксидного слоя.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FEMR-2020-0003). Рентгеноструктурные исследования и расчеты количественного фазового состава и параметров микроструктуры выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-10262).

**Для цитирования:** Ивашин П.В., Криштал М.М., Твердохлебов А.Я., Полунин А.В., Дударева Н.Ю., Круглов А.Б. Разноразмерная пористость и теплопроводность оксидных слоев, сформированных плазменно-электролитическим оксидированием на силумине АК12Д // Frontier Materials & Technologies. 2022. № 4. С. 49–69. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-4-49-69.

### ВВЕДЕНИЕ

Плазменно-электролитическое (микродуговое) оксидирование (ПЭО) – современный быстро развивающийся электрохимический способ формирования твер-

дой керамической поверхности на изделиях из вентильных металлов (алюминия, магния, титана и др.) и их сплавов. Полученные в результате ПЭО оксидные слои часто называют покрытиями, что не вполне корректно, так как эти слои формируются одновременно

в результате модификации поверхности под действием микродуговых разрядов и ее насыщения внешними по отношению к обрабатываемому изделию элементами (прежде всего кислородом). Формируемые ПЭО оксидные слои (ПЭО-слои) могут сочетать различные повышенные свойства, в том числе износостойкость и коррозионную стойкость, что делает изделия, защищенные ПЭО-слоями, способными работать в экстремальных условиях комплексного воздействия. ПЭО-слои обеспечивают также хорошие теплоизоляционные (термобарьерные) свойства, что связано с их низкой теплопроводностью [1–3], которая иногда оказывается на порядок ниже теплопроводности фазовых составляющих оксидного слоя. Например, при теплопроводности кристаллических оксидов алюминия [4; 5] и магнезия<sup>1</sup>, составляющей десятки Вт·(м·К)<sup>-1</sup>, значения теплопроводности ПЭО-слоев на алюминиевом и магниевом сплавах составляют, по данным [2], около 1,6 и 0,8 Вт·(м·К)<sup>-1</sup> соответственно.

Характерной особенностью оксидных слоев является достаточно высокая доля разноразмерной пористости. Пористость влияет практически на весь комплекс служебных свойств ПЭО-слоев: механические свойства [6; 7], коррозионную стойкость [7], теплофизические свойства [8; 9]. В [6] утверждается, что мелкопористость (менее 1 мкм) является основной причиной низких значений модуля Юнга и твердости ПЭО-слоя по сравнению с характеристиками его фазовых составляющих. Различия в теплопроводностях ПЭО-слоя и его фазовых составляющих также объясняются пористостью оксидного слоя [9].

Геометрия пор существенно влияет на теплопроводность термобарьерных покрытий [10; 11]. Согласно моделированию [10], наличие 20 % пористости в виде сфер обеспечивает снижение теплопроводности примерно на 25 %, а наличие такого же объема пор в форме эллипсоидов, ориентированных по нормали к поверхности, приводит к снижению теплопроводности покрытия уже на 50 %.

В [6] предполагают цилиндрическую форму пор. В то же время изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ-изображения) свободной поверхности оксидных слоев во многих исследованиях показывают весьма развитую пористую структуру с формой пор, близкой к сферической. При этом крупные поры могут создавать ярко выраженный эффект «бутылочно-горлышка»: поры имеют вид колбы, открытой со стороны поверхности [12]. На наш взгляд, аппроксимация формы пор цилиндрической геометрией [6] недостаточно адекватна для оценки распределения пор по размерам. Форма пор может быть аппроксимирована сферами, которые образуют связанную структуру, соединенную микро- и наноканалами (в том числе возникающими из-за циклирования термических напряжений).

Методы оценки пористости основаны на различных физических принципах. Используются методы, основанные на проникновении в образец (преимущественно с открытыми порами) рабочего вещества (адсорбция,

вдавливание ртути в поры и т. д.) [13], методы томографии с различными видами излучения (электронного, рентгеновского, нейтронного) [13; 14], а также обработка СЭМ-изображений [13; 15]. Результаты, полученные различными методами, могут отличаться [13].

Распределение пор по размерам – важная характеристика пористого материала [13], однако применительно к ПЭО-слоям она изучена слабо: нам удалось найти только работу [6], в которой показано, что основной вклад в пористость вносят поры размером порядка  $10^{-8}$ – $10^{-7}$  м.

Пористость, видимая на изображениях поперечной структуры ПЭО-слоя целиком (от его наружной границы до границы раздела с основой), составляет обычно 5–13 % [2; 3]. Такие значения не могут объяснить значимых различий в теплопроводности оксидных слоев и их основных фазовых составляющих [2]. Следовательно, имеет место влияние пористости меньшей размерности, и такие поры, согласно [6], составляют основную долю пористости.

Таким образом, адекватность оценки пористости оксидного слоя с учетом формы пор и их распределения по размеру остается нерешенным вопросом и представляет интерес с точки зрения влияния на различные физические и эксплуатационные свойства ПЭО-слоев. Среди методов, позволяющих это сделать, с нашей точки зрения, наиболее релевантным и удобным является анализ СЭМ-изображений поперечных шлифов (так называемый image-based анализ) [13; 15].

Цель работы – выявление характера распределения пор по размерам в слое, полученном ПЭО, и влияния интегральной пористости на теплопроводность такого слоя.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

### Получение оксидного слоя

В качестве материала основы для формирования оксидного слоя методом ПЭО использован эвтектический алюминий-кремниевый сплав АК12Д, ОСТ 1-92014-1990 (химический состав приведен в таблице 1).

ПЭО плоских образцов в форме диска диаметром 68 мм и толщиной 10 мм проводили в щелочно-силикатном электролите (2,5 г/л КОН и 2,5 г/л натриевого технического жидкого стекла) в течение 90 мин при температуре электролита не выше 37 °С. В процессе оксидирования поддерживался действующий ток плотностью  $18 \pm 3$  А/дм<sup>2</sup>, соотношение катодного и анодного токов сохранялось постоянным, равным 1; форма импульсов тока близка к синусоиде с частотой 50 Гц.

### Методика исследования поперечной структуры и пористости оксидного слоя

Исследование поперечной структуры оксидного слоя проводилось на поперечном шлифе с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM 6390 в режиме обратно-рассеянных электронов. Толщину оксидного слоя определяли как среднее арифметическое значение по многочисленным замерам в случайно выбранных зонах.

Разноразмерная пористость оксидного слоя оценивалась с помощью обработки СЭМ-изображений в широком диапазоне увеличений, а именно при увеличениях  $\times 400$ ,  $\times 500$ ,  $\times 1500$ ,  $\times 2000$ ,  $\times 5000$ ,  $\times 10000$ ,  $\times 30000$ .

<sup>1</sup> Шелудяк Ю.Е., Кашипов Л.Я., Малинин Л.А., Цалков В.Н. Теплофизические свойства компонентов горючих систем: справочник. М.: НПО Информ ТЭИ, 1992. 184 с.

Таблица 1. Химический состав алюминиевого сплава АК12Д\*  
Table 1. Chemical composition of AlSi12Mg alloy\*

Элемент	Si	Fe	Mn	Ti	Cu	Zr	Mg	Zn	Cr	Ni
Массовая доля, %	11,830	0,391	0,398	0,077	1,924	0,005	0,921	0,173	0,022	1,065

\* Остальное – Al.

\* The rest is Al.

Таким образом, исследован весь возможный диапазон размеров пор, который охватывает 4 порядка величины от 10 нм до 10 мкм и ограничен снизу физической границей пористости (поры меньшего размера уже не являются порами, а приближаются по размерам к дефектам кристаллической структуры – вакансиям и их конгломератам), а сверху – толщиной слоя.

Для количественной оценки пористости СЭМ-изображения оксидного слоя приводили к монохромному виду с помощью графического редактора Gimp и оценивали долю площади, занятую порами. Поры на СЭМ-изображениях достаточно хорошо визуальны различимы, но для количественных оценок их необходимо математически выделить в виде отдельных объектов, что затруднено различными артефактами и различной яркостью объектов, которые можно отнести к порам. Приведение фотографии в градациях серого к монохромному черно-белому изображению при установлении различного порога яркости пикселя (пикс.) дает разные итоговые монохромные изображения. Очевидно, что чем порог выше, тем больше остается черных участков в монохромном изображении: пиксели, имеющие значения выше порога, заменяются белыми пикселями, ниже порога – черными.

Для снижения зависимости итогового изображения от яркости различных пор проводилась следующая процедура [15]:

1) сглаживали исходное изображение фильтром Гаусса с радиусом 3 пикс. (для снижения цифрового шума), а также 9, 27 и 81 пикс.;

2) результат применения каждого фильтра с радиусом сглаживания 9, 27 и 81 пикс. вычитали из изображения, полученного с применением фильтра сглаживания с радиусом 3 пикс.;

3) прибавляли константу, равную 127 (число, соответствующее середине диапазона значений яркости пикселя от 0 до 255), для корректировки результатов вычитания, приводящих к отрицательным значениям пикселей;

4) результат каждого вычитания приводили к черно-белому формату при пороговом значении яркости пикселя 120;

5) черно-белые изображения, полученные в результате применения фильтров, объединялись булевым сложением.

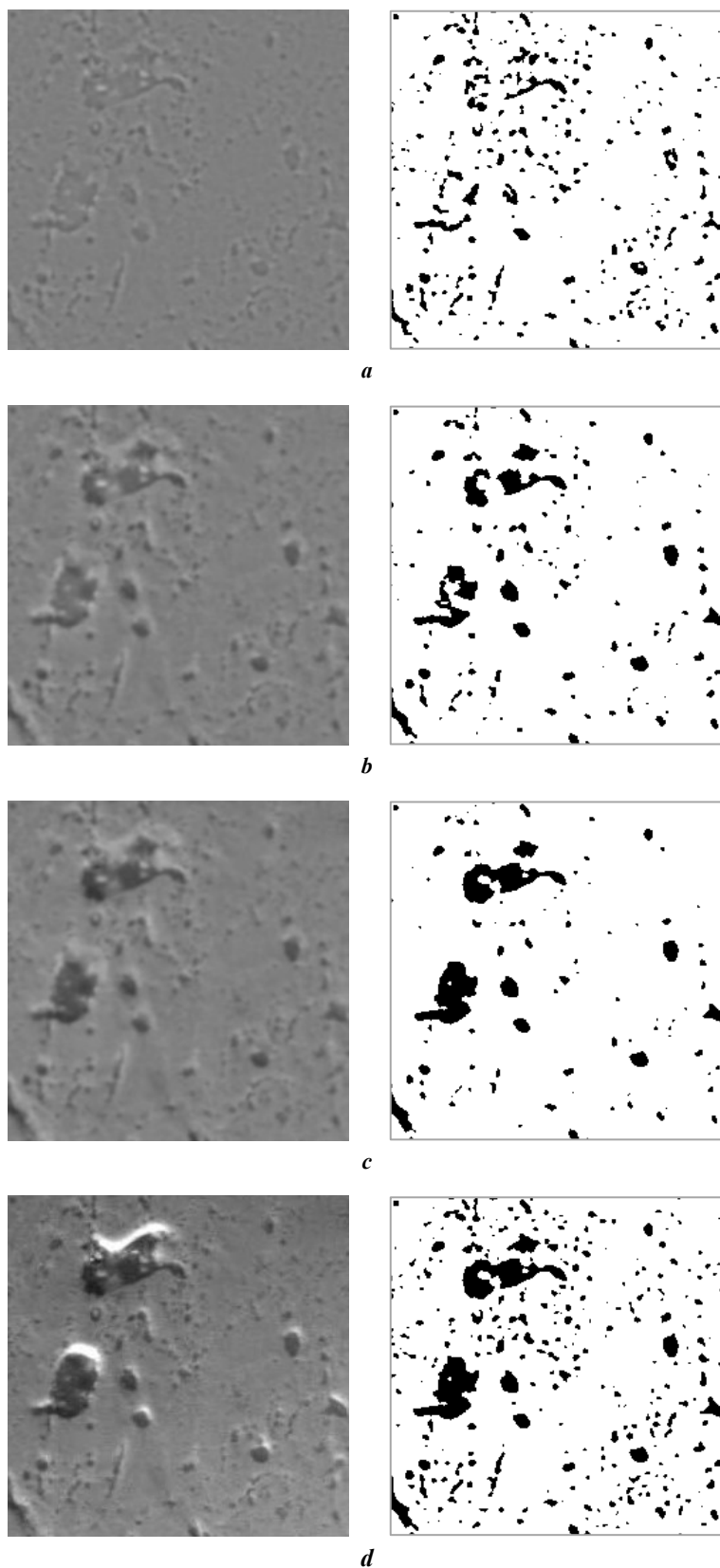
На рис. 1 приведен пример применения описанной процедуры, включая промежуточные результаты вычитания изображений и приведения их к черно-белому формату, а также итоговый результат, полученный объединением промежуточных.

Для примера на рис. 2 показаны исходные и монохромные (после обработки) изображения попе-

речной структуры оксидного слоя при различных увеличениях.

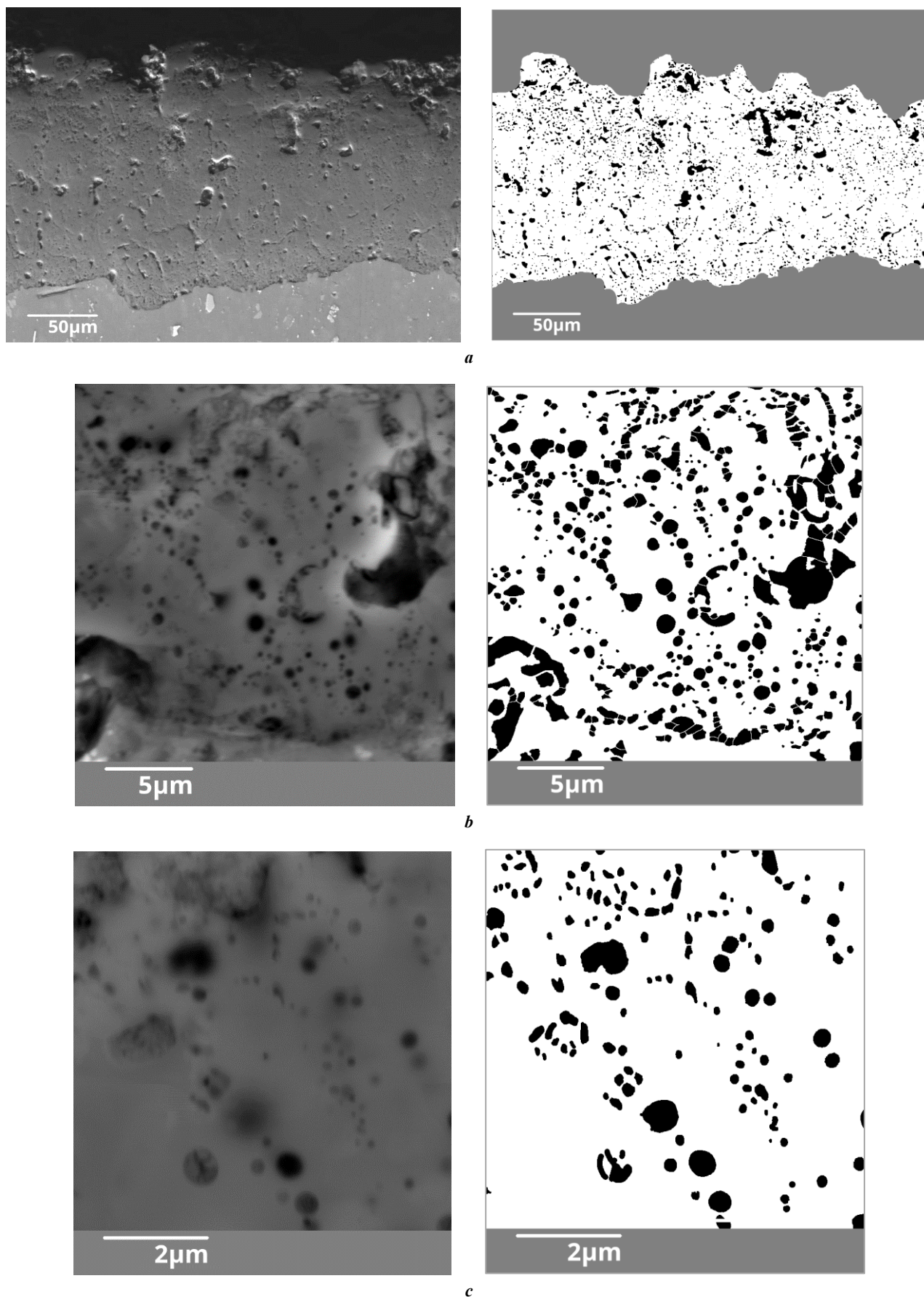
После процедуры выделения пор рассчитывалась площадь каждой поры с помощью программы Gwyddion. Пористость  $\phi$  оценивалась как суммарная площадь пор, отнесенная к площади изображения оксидного слоя. По площади СЭМ-изображений пор оценивались пористость и распределение пор по размерам. Для этого размер каждой поры определялся как диаметр эквивалентного по площади круга, и для СЭМ-изображений с разными увеличениями строились гистограммы распределения пор по размеру. По оси абсцисс гистограммы откладывались интервалы размеров пор, по оси ординат – отношение пористости (в данном диапазоне размеров пор) к длине интервала размеров пор. Пористость в интервале рассчитывалась как отношение площади пор, попадающих в интервал, к площади оксидного слоя на изображении. Гистограмма аппроксимировалась кривой плотности вероятности лог-нормального распределения, помноженной на коэффициент, равный пористости, соответствующей СЭМ-изображению данного масштаба. Корректировка на коэффициент проводилась, поскольку для дальнейшей обработки необходимо, чтобы интеграл аппроксимирующей функции был равен площади всех столбцов гистограммы. Интеграл гистограммы распределения пор по размерам равен пористости по способу построения: суммарная площадь всех столбцов гистограммы безразмерна ( $\text{м} \cdot \text{л} / \text{м}$ ) и равна общей пористости. Такая кривая достаточно хорошо описывает экспериментальные данные, а так как ее интеграл равен пористости (для данного масштаба СЭМ-изображения), предложено называть эту кривую «функцией плотности пористости» (по аналогии с функцией плотности вероятности) и обозначать  $\rho_\phi$ . Для примера на рис. 3 показано распределение размеров пор, полученное в результате обработки изображений с увеличением  $\times 400$ . Для учета стохастического характера распределения пор обрабатывалось не менее трех СЭМ-изображений каждого увеличения.

Сначала были построены функции плотности пористости для отдельных СЭМ-изображений, затем объединением гистограмм, полученных по СЭМ-изображениям с разными увеличениями, получена обобщенная функция плотности пористости. Интегрированием обобщенной функции плотности пористости получали кривую, которую предложено называть «функцией распределения пористости» (по аналогии с функцией распределения вероятности) и обозначать  $\rho_{cum}$ . Значение данной функции равно уровню пористости, обусловленному порами с диаметром меньшим, чем предел интегрирования функции плотности пористости справа.

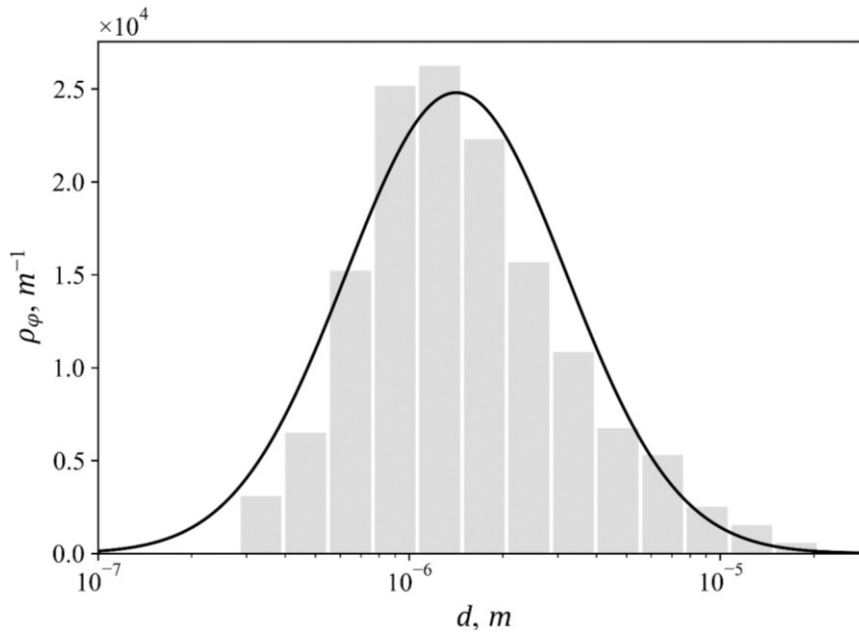


**Рис. 1.** Пример приведения изображения к монохромному виду: результаты вычитания изображений с размытием 9 пикс. (а), 27 пикс. (б), 81 пикс. (с) из изображения с размытием 3 пикс. в градациях серого (слева) и в черно-белом формате (справа); исходное изображение (слева) и итоговое черно-белое изображение – справа (d), полученное путем объединения результатов вычитания изображений после применения отдельных фильтров (a–c)

**Fig. 1.** An example of image conversion to monochrome image: the results of subtracting an image 9 px (a), 27 px (b), 81 px (c) blurring from an image with 3 px blurring in grayscale (left) and in monochrome format (right); the original image (left) and the resulting monochrome image – right (d), which is obtained by merging results of image subtraction after applying different filters (a–c)



**Рис. 2.** СЭМ-изображения оксидного слоя в исходном (слева) и монохромном (справа) форматах, полученные при различных увеличениях: *a* –  $\times 400$ ; *b* –  $\times 10000$ ; *c* –  $\times 30000$   
**Fig. 2.** SEM-images of an oxide layer in the original greyscale (left) and monochrome (right) formats obtained using different magnifications: *a* –  $\times 400$ ; *b* –  $\times 10000$ ; *c* –  $\times 30000$



**Рис. 3.** Гистограмма распределения пор по размерам ( $\rho_\phi$ ) для СЭМ-изображений с увеличением  $\times 400$  и аппроксимирующая кривая  
**Fig. 3.** A pore size distribution histogram ( $\rho_\phi$ ) for SEM-images using  $\times 400$  magnification and an approximating curve

Оценивалось распределение пористости оксидного слоя в зависимости от расстояния рассматриваемого участка слоя от границы с основой. Для этого СЭМ-изображения поперечного сечения, полученные при увеличении  $\times 500$ , разделяли на 10 участков, параллельных границе с основой, в каждом из которых оценивалась крупноразмерная пористость. Принималось, что мелкоразмерная пористость не зависит от расстояния от границы с основой, и интегральная пористость оценивалась путем сложения крупноразмерной пористости для данного участка изображения и средней пористости, фиксируемой для всего слоя при увеличениях выше  $\times 500$  и определенной с помощью функции распределения пористости. При построении графика распределения пористости  $\phi$  в поперечном сечении использована приведенная координата участка слоя  $Tn$ , то есть отношение расстояния от подложки до центра рассматриваемого участка слоя к средней толщине оксидного слоя на данном СЭМ-изображении.

#### Оценка элементного состава оксидного слоя

Элементный состав оксидного слоя исследовался методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) при помощи системы энергодисперсионного микроанализа INCA Energy, которой оснащён СЭМ. Количественная оценка производилась на 3 разных участках оксидного слоя путем набора спектров в 6 точках, расположенных в поперечном сечении каждого участка на разном расстоянии от границы раздела оксидного слоя с металлом основы.

#### Оценка фазового состава оксидного слоя

Фазовый состав и микроструктуру оксидных слоев исследовали методами рентгенодифракционного (рентгеноструктурного) анализа (РСА) в геометрии Брэгга –

Брентано с помощью дифрактометра Shimadzu Maxima XRD-7000S (излучение  $\text{CuK}\alpha$ , рентгеновская трубка с длинным тонким фокусом (LFF), ток трубки 40 мА, напряжение 45 кВ) при скорости сканирования  $0,2^\circ \text{ мин}^{-1}$  и шаге  $0,01^\circ$  в диапазоне углов  $15\text{--}80^\circ$  по  $2\Theta$ . Для улучшения соотношения сигнал/шум дифрактограммы на детекторе установили изогнутый графитовый монохроматор.

Полнопрофильный анализ дифрактограмм выполняли методами ЛеБея и Ритвельда в ПО Jana2006. Для моделирования фона использовали полином Чебышева, для описания рефлексов кристаллических фаз – профильную функцию Войта/псевдо-Войта (Pseudo-Voigt). Учитывали также асимметрию рефлексов (correction by divergence), отклонения параметров элементарных ячеек от эталонных значений и сдвиг центров тяжести рефлексов выявленных фаз.

Количественный фазовый состав определяли методом Ритвельда [16]. Коэффициент достоверности аппроксимации эмпирического профиля модельным составом составлял  $>95\%$ , что позволяет говорить об относительной ошибке расчетных значений по фазовому составу не более 5%. Размеры кристаллитов фаз оксидных слоев рассчитывали методом Вильямсона – Холла [17].

Объемную долю аморфных фаз определяли аналогично работе [18] как отношение суммы интегральных интенсивностей «главных» пиков кристаллических фаз к сумме интегральных интенсивностей этих пиков и интегральных интенсивностей фоновой (аморфной) гало под ними, рассчитанных с учетом «нулевого» (линейного) уровня дифрактограммы и профильной функции фона. Эта методика позволяет оценить только долю всей совокупности аморфных фаз в составе оксидного слоя, однако для анализа теплофизических свойств оксидного слоя требуется знать состав аморфной фазы.

Выяснение состава аморфной фазы проводилось с использованием результатов РСМА. Для этого оценивался средний элементный состав оксидного слоя (путем осреднения результатов точечных сканирований в поперечном сечении оксидного слоя) и сопоставлялся с результатами РСА по следующей методике.

Связь массовой доли химического элемента  $el$  в оксидном слое с фазовым составом слоя описывалась следующим соотношением:

$$\bar{Y}^{el} = \sum_i \bar{Y}_i y_i^{el} + E^{el}, \quad (1)$$

где  $el$  – химический элемент, содержащийся в составе слоя (Al, Si, O);

$\bar{Y}^{el}$  – массовая доля химического элемента в оксидном слое;

$\bar{Y}_i$  – массовая доля  $i$ -го химического соединения (кристаллической или аморфной фазы) в оксидном слое;

$y_i^{el}$  – массовая доля химического элемента  $el$  в составе  $i$ -го химического соединения (фазы);

$E^{el}$  – невязка уравнения, обусловленная неопределенностью (погрешностью) измерений концентрации элемента.

Поскольку элементный состав оксидного слоя представлен преимущественно Al, Si и O (количество других химических элементов незначительно), экспериментальные результаты РСМА корректировались, чтобы сумма массовых долей Al, Si и O равнялась единице:

$$\sum_{el=AlSiO} \bar{Y}^{el} = 1. \quad (2)$$

Аналогично сумма массовых долей всех фаз в слое

$$\sum_i \bar{Y}_i = 1, \quad (3)$$

сумма массовых долей химических элементов для  $i$ -й фазы слоя

$$y_i^{Al} + y_i^{Si} + y_i^{O} = 1. \quad (4)$$

Исходя из предположения, что аморфная фаза состоит из оксидов кремния и алюминия [19], соотношение (1) записано:

$$\bar{Y}^{Al} = \sum_{i=cryst} (\bar{Y}_i y_i^{Al}) + \bar{Y}_{a-Al_2O_3} y_{a-Al_2O_3}^{Al} + E^{Al}, \quad (5)$$

$$\bar{Y}^{Si} = \sum_{i=cryst} (\bar{Y}_i y_i^{Si}) + \bar{Y}_{a-SiO_2} y_{a-SiO_2}^{Si} + E^{Si}, \quad (6)$$

$$\bar{Y}^{O} = \sum_{i=cryst} (\bar{Y}_i y_i^{O}) + \bar{Y}_{a-Al_2O_3} y_{a-Al_2O_3}^{O} + \bar{Y}_{a-SiO_2} y_{a-SiO_2}^{O} + E^{O}, \quad (7)$$

где  $cryst$  – кристаллические фазы в составе оксидного слоя;  $a-Al_2O_3$  – аморфный оксид алюминия;

$a-SiO_2$  – аморфный оксид кремния.

Варьируя с помощью метода наискорейшего спуска<sup>2</sup> соотношения массовых долей аморфных оксидов, получали значения этих долей, минимизирующие  $E_{sum}$  – суммарную невязку численного решения системы уравнений (2–7):

$$E_{sum} = \sum_{el=AlSiO} |E^{el}|. \quad (8)$$

Неопределенность оценок содержания фаз оксидного слоя, полученных в результате численного решения, рассматривалась как неопределенность косвенных измерений, зависящая от неопределенности определения концентрации химических элементов и фазового состава.

Таким образом, в результате сопоставления РСА и РСМА определяли массовые и объемные доли всех компонентов оксидного слоя.

### Определение теплопроводности оксидного слоя

В настоящей работе для оценки теплопроводности оксидных слоев использованы нестационарный метод импульсного лазерного нагрева (ИЛН, или метод Паркера<sup>3</sup>) и стационарный метод плоского теплового потока [3]. Установка и методика определения теплопроводности методом стационарного теплового потока подробно описана в работе [3], метод ИЛН реализован на установке NETZSCH LFA 457 MicroFlash (методика также опубликована ранее<sup>4</sup>).

Значения плотности оксидного слоя, необходимые для расчета теплопроводности по экспериментально определенной с помощью ИЛН температуропроводности, в данной работе определялись расчетным путем на основании оценок количественного фазового состава и пористости оксидного слоя.

Известно, что оксидный слой имеет более пористую структуру в наружной части слоя [3; 14]. Для оценки влияния этой части оксидного слоя на теплопроводность исследования проводились как на исходном образце, так и на образцах с удаленным (путем шлифования) наружным слоем. Толщина оксидного слоя после шлифования составила  $125 \pm 21$  мкм на образце для метода постоянного теплового потока и  $100 \pm 18$  мкм на образце для ИЛН.

### Методика расчетной оценки теплопроводности оксидного слоя

Для расчета теплопроводности смеси компонентов использовался метод последовательных пар<sup>5</sup>. Сначала рассчитывалась теплопроводность слоя без учета пор,

<sup>2</sup> Самарский А.А. Введение в численные методы. 3-е изд., перераб. М.: Наука, 1997. 239 с.

<sup>3</sup> Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbott G.L. Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity // Journal of Applied Physics. 1961. Vol. 32, № 9. P. 1679–1684. DOI: [10.1063/1.1728417](https://doi.org/10.1063/1.1728417).

<sup>4</sup> Dudareva N.Y., Ivashin P.V., Kruglov A.B. Investigation of the thermophysical properties of the oxide layer formed by microarc oxidation on Al-Si alloy // MATEC Web of Conferences. 2017. Vol. 129. Article number 02015. DOI: [10.1051/MATECONF/201712902015](https://doi.org/10.1051/MATECONF/201712902015).

<sup>5</sup> Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов: справочная книга. Л.: Энергия, 1974. 264 с.

то есть оценивалась теплопроводность «плотной» смеси фаз оксидного слоя. Для этого по данным РСА и РСМА определялись объемные доли всех аморфных и кристаллических компонентов слоя. Для двух компонентов с наибольшей объемной долей рассчитывалась теплопроводность двухкомпонентной смеси. Потом к полученной смеси добавлялся следующий компонент слоя, рассчитывалась теплопроводность и так далее, пока не была рассчитана теплопроводность смеси всех компонентов слоя. Для оценки теплопроводности каждой пары применялась модель из класса Effective Medium Theories (EMT) – типа аналитических моделей, разработанных для предсказания макроскопических свойств гетерогенных сред. EMT-модель использовалась как наиболее подходящая по морфологии взаимопроникающих элементов смеси [20].

После того как теплопроводность «плотного» материала слоя была определена, теплопроводность пористого слоя рассчитывалась с помощью известных аналитических моделей Максвелла [21], модели EMT [20], а также моделей Loeb [22] и Russel [26] как теплопроводность двухкомпонентной смеси «плотного» материала слоя и воздуха. При этом варьировалась доля воздуха в смеси, то есть пористость.

Модель Максвелла – одна из первых классических моделей проводимости [21], которая рассматривает теплопроводность сплошной среды со сферическими включениями без учета взаимодействия включений друг с другом. При определенных условиях она дает оценку, близкую к реальности, если доля включений не больше 25 %.

$$\lambda = \lambda_m \left( 1 + \frac{3\varphi}{\left( \frac{\lambda_1 + 2\lambda_m}{\lambda_1 - \lambda_m} \right) - \varphi} \right), \quad (9)$$

где  $\lambda$  – теплопроводность смеси;  
 $\lambda_m$  – теплопроводность основного компонента;  
 $\lambda_1$  – теплопроводность включений;  
 $\varphi$  – объемная доля включений.

В EMT-моделях гетерогенный материал представляется макроскопически гомогенным. Особенность данного класса моделей в том, что они не дают возможности адекватно оценивать свойства гетерогенных материалов, когда характерный масштаб рассматриваемого процесса соизмерим с масштабом неоднородности. В настоящей работе для расчета использовалось уравнение, приведенное в [20]:

$$\varphi_1 \frac{\lambda_1 - \lambda}{\lambda_1 + 2\lambda} + \varphi_2 \frac{\lambda_2 - \lambda}{\lambda_2 + 2\lambda} = 0, \quad (10)$$

где  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  – теплопроводность компонентов 1 и 2;  
 $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  – объемные доли компонентов 1 и 2.

В [22] приведены модифицированная модель Loeb и модель Russel. Соответственно,

$$\lambda = \lambda_m \frac{\varphi^{1/3} - \varphi + \frac{\lambda_1}{\lambda_m} (1 - \varphi^{1/3} + \varphi)}{\varphi^{1/3} + \frac{\lambda_1}{\lambda_m} (1 - \varphi^{1/3})}, \quad (11)$$

$$\lambda = \lambda_m \frac{\frac{\lambda_1}{\lambda_m} \varphi^{2/3} + 1 - \varphi^{2/3}}{\frac{\lambda_1}{\lambda_m} (\varphi^{2/3} - \varphi) + 1 - \varphi^{2/3} + \varphi}. \quad (12)$$

Значения теплопроводностей (при температуре около 100 °С) различных фаз оксидного слоя, использованные при расчетах, взяты из известных источников (таблица 2). Для теплопроводности аморфных составляющих оксидного слоя (аморфного диоксида кремния и оксида алюминия) в литературе имеется достаточно большой набор экспериментальных и расчетных данных, отличающихся методами измерений и получения аморфных оксидов. Для расчетов нами использованы значения, равные среднему арифметическому из известных данных, в том числе опубликованных в обзорах [31]. Кроме того, в таблице 2 приведены значения плотности для различных фаз оксидного слоя. Теплопроводность пор как гетерогенных включений принята равной теплопроводности воздуха.

В связи с возможным снижением теплопроводности поликристаллических материалов в наноразмерном диапазоне кристаллитов, теплопроводность кристаллических фазовых составляющих в данной работе принята как фактор численного эксперимента при моделировании (подробнее в разделе «Обсуждение результатов»). Для расчета использованы значения теплопроводности кристаллических фаз в диапазоне от 10 до 100 % от справочных значений.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### Толщина и пористость оксидного слоя

Поперечная макроструктура оксидного слоя имеет вид, характерный для оксидных слоев, полученных ПЭО (рис. 2). Средняя толщина оксидного слоя составляет 154±21 мкм.

Обработка СЭМ-изображений с увеличениями от 400 до 30000 позволила визуализировать поры в диапазоне от 10<sup>-8</sup> до 10<sup>-5</sup> м. Результаты определения размеров пор после обработки СЭМ-изображений разного разрешения представлены на рис. 4 в виде набора кривых плотности распределения пористости  $\rho_p$ . Распределения, полученные в результате обработки изображений с меньшим увеличением, находятся внутри распределения, полученного с большим увеличением, то есть поры меньшего диаметра занимают больший объем. В результате обработки всех СЭМ-изображений получена обобщенная функция плотности пористости, которая достаточно хорошо (коэффициент детерминации  $R^2=0,933$ ) аппроксимируется функцией логнормального распределения и позволяет оценить пористость и средний размер пор оксидного слоя (рис. 4).

Функция распределения пористости  $\varphi_{cum}$  приведена на рис. 5, где также показана (пунктирной линией) граница пористости, визуализируемая на СЭМ-изображениях с увеличением ×500. Эта граница получена вычитанием пористости, видимой на изображениях с увеличением ×500, из интегрального значения пористости. Разделяя по этой границе обобщенную функцию распределения пористости на две части (левая (ниже пунктирной линии) – для пор, невидимых на СЭМ-изображениях с увеличением



×500, правая (выше пунктирной линии) – для пор, видимых на СЭМ-изображениях с таким увеличением), определяли значения пористости и средние размеры пор (таблица 3).

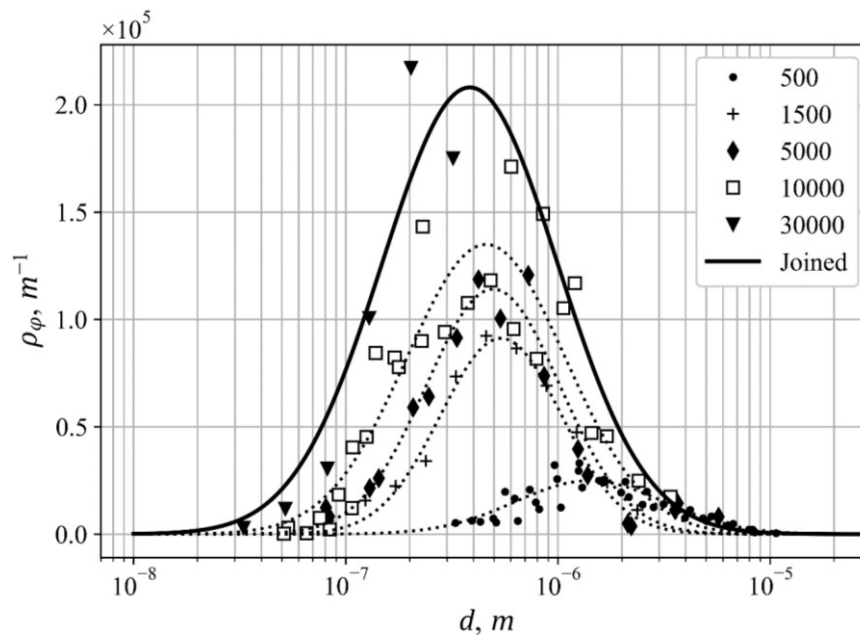
Из таблицы 3 видно, что доля крупноразмерной пористости, визуализируемой на СЭМ-изображениях с увеличением ×500, примерно в 3 раза ниже общей пористости. Средний размер пор, невидимых на СЭМ-изображениях с увеличением ×500, примерно в 2 раза меньше, чем средний размер пор, определенный по обобщенному распределению, и примерно в 5 раз меньше, чем средний диаметр пор, видимых на СЭМ-

изображениях с увеличением ×500. При этом средний размер пор находится в микронном диапазоне.

Пористость оксидного слоя имеет минимум (~26 %) на расстоянии около 25 % толщины оксидного слоя от подложки (рис. 6). После этого минимума пористость растет к наружной границе оксидного слоя до значений ~40 %. Зависимость пористости от приведенной координаты в поперечном сечении слоя  $T_n$  характеризуется естественным рассеянием результатов, получаемым при обработке нескольких СЭМ-изображений.

**Таблица 2.** Значения теплопроводности ( $\lambda$ ) и плотности ( $\rho$ ) фаз оксидного слоя  
**Table 2.** Thermal conductivity ( $\lambda$ ) and density ( $\rho$ ) of the oxide layer phases

Фаза	$\lambda$ , Вт·(м·К) <sup>-1</sup>	Источник данных	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Источник данных
Корунд ( $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	29	[5]	3,96	[5]
$\gamma$ -оксид алюминия ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	25	[4]	3,20	[5]
Муллит 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>	5,25	[23]	3,13	[23]
Оксид алюминия Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (аморфный)	1,67	[24–26]	3,10	[24]
Диоксид кремния SiO <sub>2</sub> (аморфный)	1,21	[27]	2,20	<sup>6</sup>

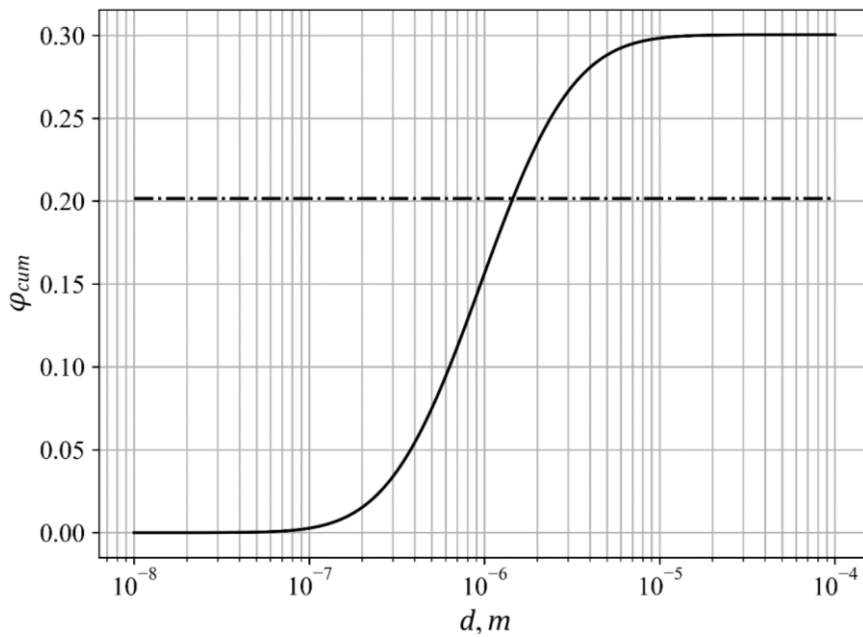


**Рис. 4.** Плотность распределения ( $\rho_\phi$ ) пор оксидного слоя по размерам ( $d$ ), полученная в результате обработки СЭМ-изображений различного разрешения. Сплошной линией показана аппроксимирующая кривая для объединенного распределения – обобщенная функция плотности пористости

**Fig. 4.** The density of oxide layer pore distribution ( $\rho_\phi$ ) vs. their sizes ( $d$ ), which is obtained using SEM-images of different resolutions.

A solid curve line approximates the combined distribution, which is named as aggregate function for porosity density

<sup>6</sup> Shackelford J.F., Alexander W., Alexander W. CRC Materials Science and Engineering Handbook. USA: CRC Press, 2000. DOI: [10.1201/9781420038408](https://doi.org/10.1201/9781420038408).



**Рис. 5.** Функция распределения пористости ( $\varphi_{cum}$ ), полученная при объединении всех изображений, и граница пористости (пунктирная линия) для СЭМ-изображений с увеличением  $\times 500$   
**Fig. 5.** The function ( $\varphi_{cum}$ ) of porosity distribution obtained for combining all images and the porosity boundary (dashed line) for SEM-images using  $\times 500$  magnification

**Таблица 3.** Определение параметров пористости оксидного слоя  
**Table 3.** Evaluation of the oxide layer porosity parameters

№	Оценка	Значение
1	Общая пористость	0,30±0,02
2	Средний диаметр пор	1,49 мкм
3	Пористость для СЭМ-изображений с увеличением $\times 500$	0,10±0,02
4	Пористость, невидимая на СЭМ-изображениях с увеличением $\times 500$	0,20±0,03
5	Средний диаметр пор для СЭМ-изображений с увеличением $\times 500$	3,76 мкм
6	Средний диаметр пор, невидимых на СЭМ-изображениях с увеличением $\times 500$	0,68 мкм

Пористость сточенного слоя определялась как среднее значение пористости на участке от подложки до координаты, соответствующей толщине сточенного слоя: для сошлифованного слоя с толщиной 100 мкм пористость составила 0,265, а для слоя толщиной 125 мкм – 0,276.

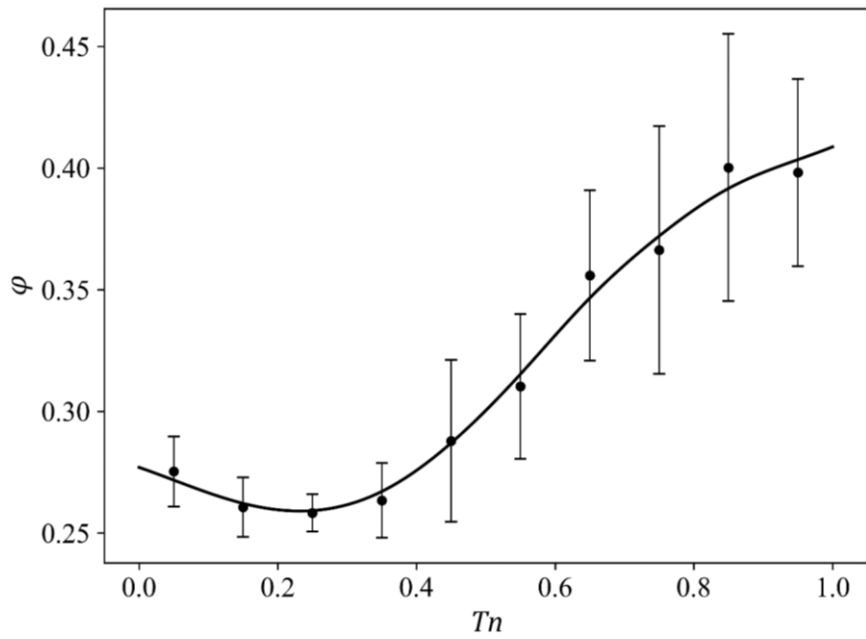
#### Состав и плотность оксидного слоя, полученного ПЭО

Элементный состав оксидного слоя представлен в основном алюминием, кремнием и кислородом, концентрация других элементов незначительна (<2 масс. %). Основными кристаллическими фазами оксидного слоя являются  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (корунд),  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (гамма-оксид алюминия) и  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (муллит) (рис. 7). Наблюдаются также сильные рефлексы металлического алюминия и более слабые рефлексы кремния, что свидетельст-

вует о проникновении рентгеновского излучения через оксидный слой в алюминиево-кремниевую подложку.

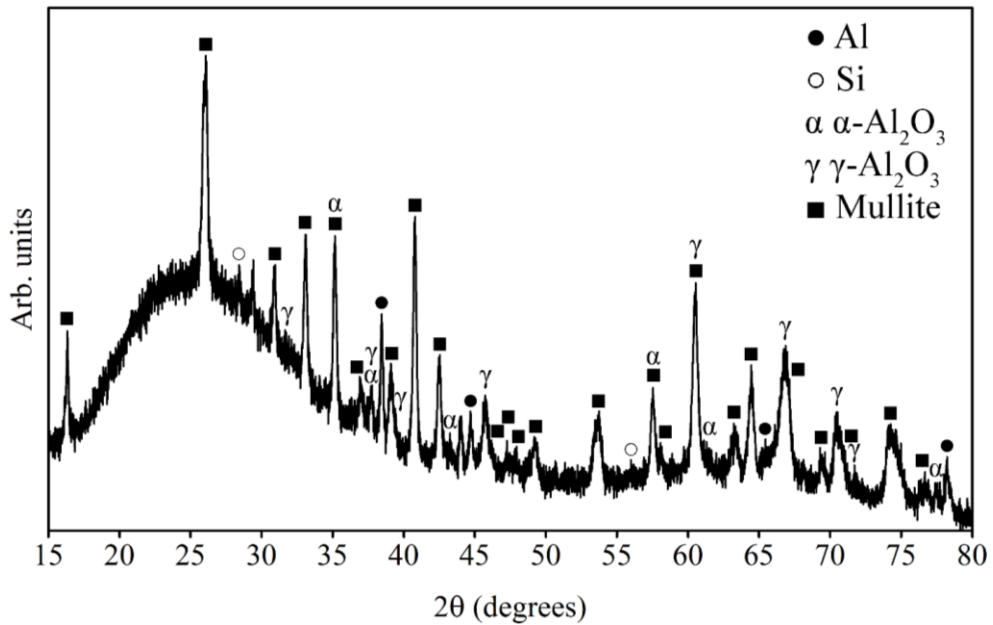
Доминирующей кристаллической фазой является муллит, а меньше всего в оксидном слое корунда. Общая объемная доля аморфных фаз в оксидном слое составляет около 66 %. Сопоставление данных РСМА и РСА позволило оценить состав оксидного слоя, включая аморфные фазы. В таблице 4 приведены средние (по поперечному сечению оксидного слоя) концентрации химических элементов, полученные из РСМА, а также значения, полученные в результате расчетной оценки (уравнения (2–7)).

Как видно из таблицы 4, элементный состав, полученный в результате численной оценки, сходится с определенным с помощью РСМА в пределах рассеяния



**Рис. 6.** Распределение пористости оксидного слоя ( $\phi$ ) в зависимости от  $Tn$  – расстояния от подложки, приведенного к толщине оксидного слоя.

Доверительные интервалы соответствуют СКО, полученному в результате обработки нескольких изображений  
**Fig. 6.** The oxide layer porosity distribution ( $\phi$ ) vs.  $Tn$ , which is distance from substrate normalized by oxide layer thickness.  
 Error bars correspond to the standard deviation estimated by processing of several images



**Рис. 7.** Дифрактограмма оксидного слоя, полученного на сплаве АК12Д  
**Рис. 7.** The XRD pattern of the oxide layer obtained on AlSi12Mg alloy

экспериментальных значений, что говорит о правильности численного подбора концентраций аморфных оксидов алюминия и кремния, которые не могут быть определены из РСА.

В таблице 5 приведен количественный фазовый состав оксидного слоя, а также размер кристаллитов кристаллических фаз. Для всех кристаллических фаз наблюдается размер кристаллитов в диапазоне 20–65 нм, что хорошо согласуется с известными результатами [2].

Средневзвешенное по объемным долям значение плотности оксидного слоя без учета пор (skeletal density) составляет  $2910 \pm 30$  кг/м<sup>3</sup>. Плотность пористого ПЭО-слоя (bulk density) составляет  $2038 \pm 60$  кг/м<sup>3</sup>.

### Теплопроводность ПЭО-слоя

Результаты определения теплопроводности  $\lambda$  и соответствующие значения пористости приведены в таблице 6.

ПЭО-слои со снятой наружной, более пористой, частью имеют более высокую теплопроводность (таблица 6, рис. 8). При этом при удалении верхней части слоя среднее значение пористости снижается на 8–12 %, в то время как теплопроводность возрастает на 17 %, что свидетельствует о сильной зависимости теплопроводности от пористости.

Расчетные значения теплопроводности, определенные с помощью аналитических моделей (Максвелла [21], ЕМТ [20], Loeb [22] и Russel [22]), также

Таблица 4. Элементный состав оксидного слоя  
Table 4. The elemental composition of the oxide layer

Концентрация, % масс.	Элемент		
	Al	Si	O
Эксперимент (РСМА)	36,7±3,9	12,3±3,5	51,0±4,1
Численная оценка	37,6±1,6	13,5±1,4	48,8±1,9

Таблица 5. Количественный фазовый состав и средний размер кристаллитов в оксидном слое, полученном ПЭО  
Table 5. Quantitative phase composition and average size of the crystallites in the oxide layer obtained by PEO

Фаза	Доля, %		Средний размер кристаллитов*, нм
	масс.	об.	
Корунд ( $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1,76±0,22	1,29±0,17	64,76 ( $R^2=0,9998$ )
$\gamma$ -оксид алюминия ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	11,61±0,13	9,23±0,10	21,49 ( $R^2=0,9426$ )
Муллит (Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub> )	24,95±0,28	23,27±0,16	37,42 ( $R^2=0,9961$ )
Аморфный оксид алюминия	39,73±3,45	37,30±3,66	–
Аморфный диоксид кремния	21,95±3,02	28,91±3,65	–

\* $R^2$  – степень достоверности модели Вильямсона – Холла.

\* $R^2$  – the degree of confidence of a Williamson – Hall model.

Таблица 6. Теплопроводность оксидного слоя при 100 °С  
Table 6. The oxide layer thermal conductivity at 100 °C

Толщина, мкм	Экспериментальный метод	Пористость	$\lambda$ , Вт·(м·К) <sup>-1</sup>
154±21	Метод импульсного лазерного нагрева	0,300±0,020	1,22±0,03
100±18		0,265±0,015	1,43±0,04
154±21	Стационарный метод плоского теплового потока	0,300±0,020	1,32±0,24
125±22		0,276±0,017	1,54±0,25

демонстрируют сильную зависимость от пористости (рис. 6). Например, для зависимости, полученной по модели Loeb, наличие пористости 30 % приводит к снижению теплопроводности по сравнению с беспористым материалом на 44 %, а пористость 50 % снижает теплопроводность на 60 %.

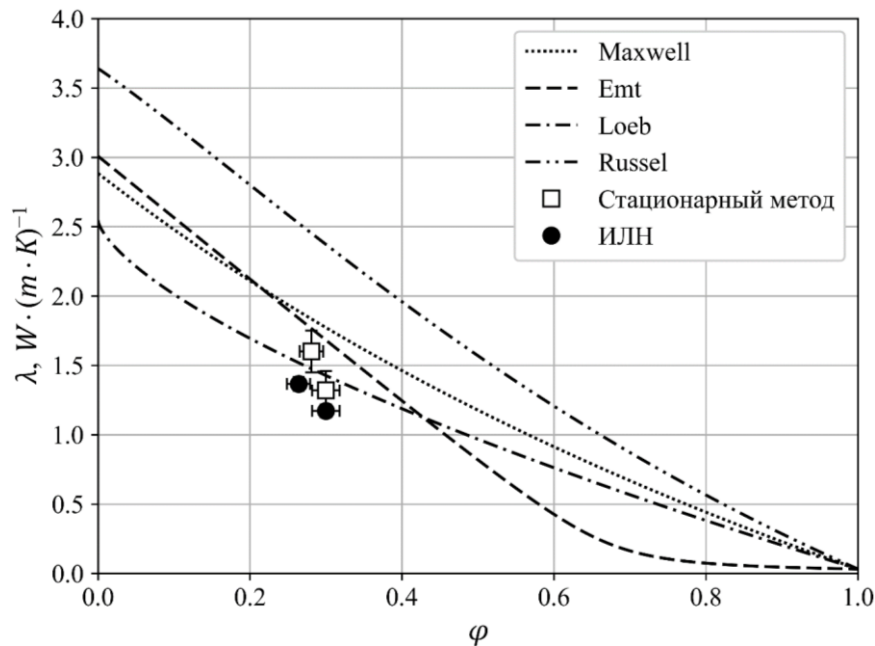
Для значений пористости исходного слоя и частично сошлифованных образцов, средняя пористость которых несколько ниже (таблица 6), значения теплопроводности исходного слоя, предсказанные по модели Loeb [22], практически соответствуют экспериментальным данным. Остальные модели дают в разной степени завышенные значения.

При уменьшении размеров кристаллитов до наноразмерной области возможно снижение теплопроводности соответствующих кристаллических фаз и, как следствие, теплопроводности всего оксидного слоя. Для оценки этого влияния проведен численный эксперимент, варьируемым фактором которого являлся коэффициент снижения  $L_\lambda$  теплопроводности кристаллических фаз оксидного слоя в диапазоне от 0,1 до 1. На рис. 9 приведены результаты моделирования, полученные при значениях теплопроводностей кристаллических фаз оксидного слоя, составляющих 0,5 и 0,1 от справочных данных (таблица 2). Видно, что предполагаемое снижение теплопроводности кристаллических

фаз оксидного слоя вдвое (рис. 9) приводит к тому, что экспериментальные данные оказываются в диапазоне значений, ограниченных моделью Loeb снизу и моделью Russel сверху. При уменьшении справочных значений теплопроводности кристаллических фаз в 10 раз (рис. 9) все расчетные кривые лежат ниже экспериментальных точек. Для удобства оценки возможного влияния на среднюю теплопроводность ПЭО-слоя снижения теплопроводности отдельных кристаллических фаз из-за размерного фактора на рис. 10 показана зависимость теплопроводности оксидного слоя от коэффициента снижения теплопроводности  $L_\lambda$  кристаллических фаз, полученная с помощью наиболее близкой к экспериментальным данным модели Loeb [22].

Из рис. 10 видно, что влияние коэффициента снижения теплопроводности кристаллических фаз на теплопроводность оксидного слоя существенно слабее, чем влияние пористости. Например, при уменьшении теплопроводности кристаллических фаз на 50 % теплопроводность оксидного слоя снижается примерно на 15 %, а при снижении теплопроводности кристаллических фаз в 10 раз – примерно на 60 %.

Аналогично с помощью численного эксперимента (модель Loeb [22]) построена зависимость теплопроводности оксидного слоя от концентрации аморфной фазы в оксидном слое (рис. 11). Для этого во входных данных



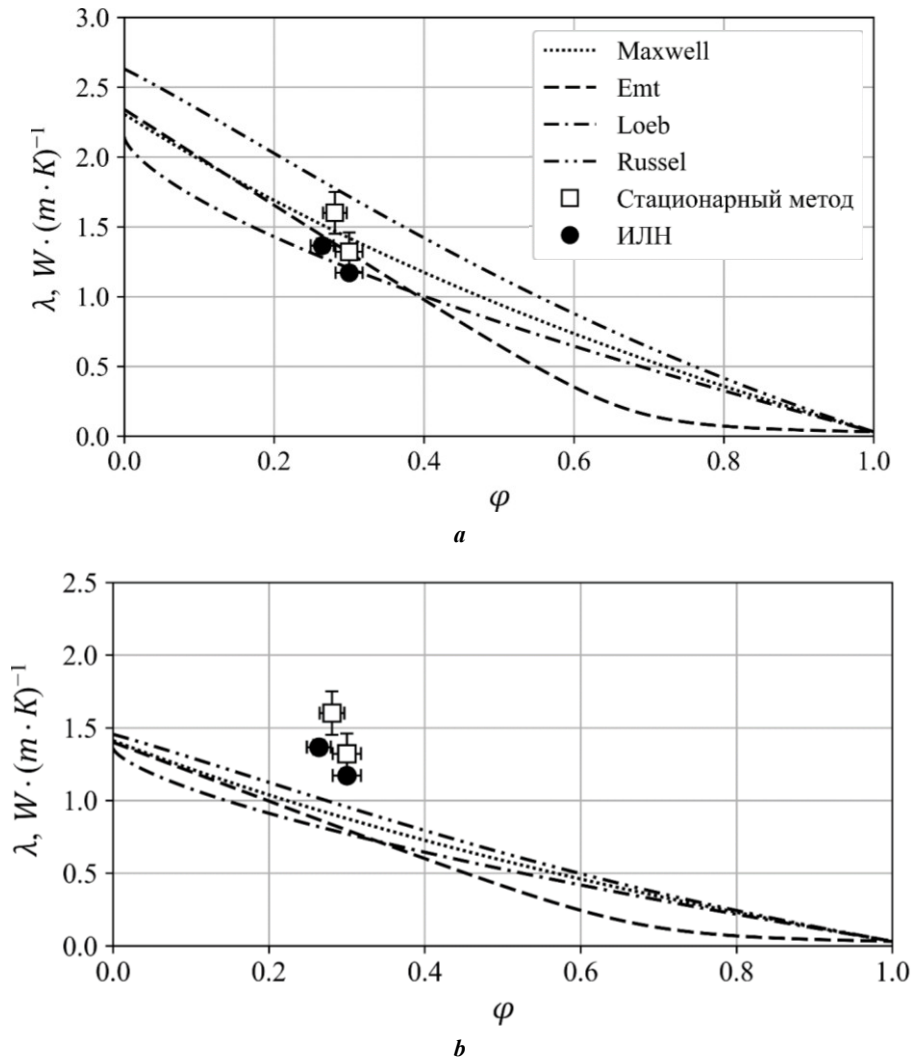
**Рис. 8.** Зависимости теплопроводности ( $\lambda$ ) оксидного слоя от пористости ( $\phi$ ), полученные с помощью аналитических моделей Maxwell (.....), EMT (---), Russel (---) и Loeb (---) (использованы справочные данные о теплопроводности кристаллических фаз без корректировки на размер кристаллитов). Экспериментальные данные:  $\square$  – стационарный метод;  $\bullet$  – метод импульсного лазерного нагрева.

Каждая пара экспериментальных точек соответствует целому и частично сошлифованному слою (точка с меньшей пористостью и более высокой теплопроводностью), значения приведены в таблице 6

**Fig. 8.** The oxide layer thermal conductivity ( $\lambda$ ) as the function of the porosity ( $\phi$ ) obtained using the Maxwell (.....), EMT (---), Russel (---) and Loeb (---) analytical models: reference data on thermal conductivity of the crystalline phases are used without adjustment for the crystallite size.

Experimental data:  $\square$  – steady state method;  $\bullet$  – laser flash method.

Each pair of experimental points corresponds to intact and polished layer (a point with the less porosity and higher thermal conductivity), values are listed in the Table 6



**Рис. 9.** Зависимости теплопроводности ( $\lambda$ ) оксидного слоя от пористости ( $\phi$ ), полученные с помощью аналитических моделей Maxwell (.....), EMT (----), Russel (-·-·-) и Loeb (- - - -) (использованы справочные данные о теплопроводности кристаллических фаз без корректировки на размер кристаллитов).

Экспериментальные данные:  $\square$  – стационарный метод;  $\bullet$  – метод импульсного лазерного нагрева. Каждая пара экспериментальных точек соответствует целому и частично сошлифованному слою (точка с меньшей пористостью и более высокой теплопроводностью), значения приведены в таблице 6  
**a** – справочные данные о теплопроводности кристаллических фаз уменьшены вдвое ( $L_\lambda = 0,5$ );  
**b** – справочные данные о теплопроводности кристаллических фаз, уменьшены в десять раз ( $L_\lambda = 0,1$ )

**Fig. 9.** The oxide layer thermal conductivity ( $\lambda$ ) as the function of the porosity ( $\phi$ ) obtained using the Maxwell (.....), EMT (----), Russel (-·-·-) and Loeb (- - - -) analytical models: reference data on thermal conductivity of the crystalline phases are used without adjustment for the crystallite size).

Experimental data:  $\square$  – steady state method;  $\bullet$  – laser flash method.

Each pair of experimental points corresponds to intact and polished layer

(a point with the less porosity and higher thermal conductivity), values are listed in the Table 6

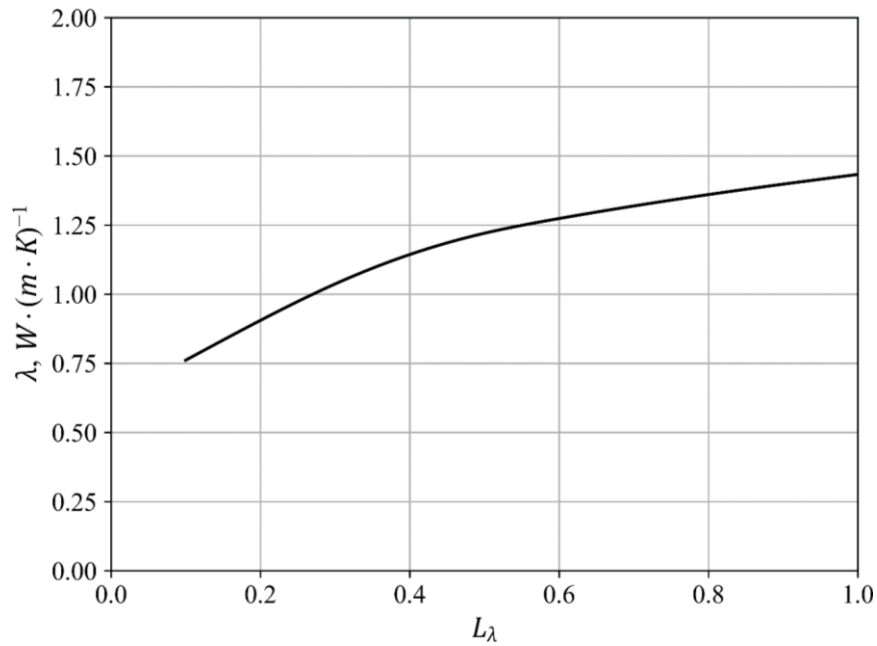
**a** – reference data values on the crystalline phase thermal conductivity are reduced by half ( $L_\lambda = 0.5$ );  
**b** – reference data values on the crystalline phase thermal conductivity are reduced by tenfold ( $L_\lambda = 0.1$ )

расчета теплопроводности изменялась массовая доля аморфной фазы ( $w_a$ ) в составе оксидного слоя при сохранении пропорций фаз в кристаллической части. Из рис. 11 видно, что теплопроводность оксидного слоя нелинейно снижается при повышении доли аморфной фазы. Так, при замещении 50 % кристаллической структуры оксидного слоя аморфной фазой теплопроводность оксидного слоя падает примерно на 60 %. Значит, зависимость теплопроводности от степени кристалличности слоя столь же сильная, как и от пористо-

сти, или, другими словами, это равноценные факторы по влиянию на теплопроводность слоя.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значение пористости оксидного слоя, полученное в результате оценок по предложенной методике анализа СЭМ-изображений, составило около 30 %, что неплохо согласуется с оценками пористости оксидного слоя, полученными другими методами. Например,

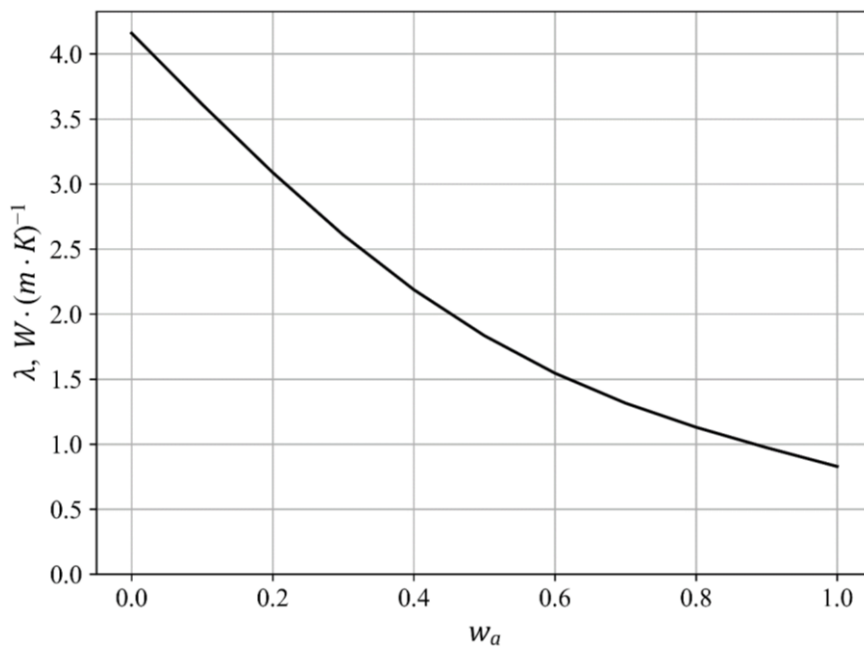


**Рис. 10.** Зависимость (расчет по модели Loeb [22]) теплопроводности ( $\lambda$ ) оксидного слоя с пористостью 30 % и фазовым составом, приведенным в таблице 5, от коэффициента снижения теплопроводности кристаллических фаз ( $L_\lambda$ ).

Для получения зависимости справочные значения теплопроводности кристаллических фаз (таблица 2) умножались на коэффициент  $L_\lambda$

**Fig. 10.** The thermal conductivity ( $\lambda$ ) of the oxide layer with the 30 % porosity and phase composition as in Table 5

calculated using the Loeb [22] model vs. the coefficient of crystalline phase thermal conductivity reduction ( $L_\lambda$ ). Reference values of the crystalline phase thermal conductivity (Table 2) were multiplied by the  $L_\lambda$  coefficient to estimate this dependence



**Рис. 11.** Зависимость теплопроводности оксидного слоя ( $\lambda$ ) от массовой доли аморфной фазы ( $w_a$ )

**Fig. 11.** The oxide layer thermal conductivity ( $\lambda$ ) vs. amorphous phase mass fraction content ( $w_a$ )

в исследовании [6] с помощью различных методик (Hydrostatic weighing, Helium pycnometry, Mercury intrusion) получено значение пористости около 20 %. Уровень пористости, видимой на СЭМ-изображениях с увеличением  $\times 400$ – $500$ , составил в работе [2] около 5 %, а в исследовании [3] – около 13 %, что также близко к уровню (10 %), полученному в настоящей работе.

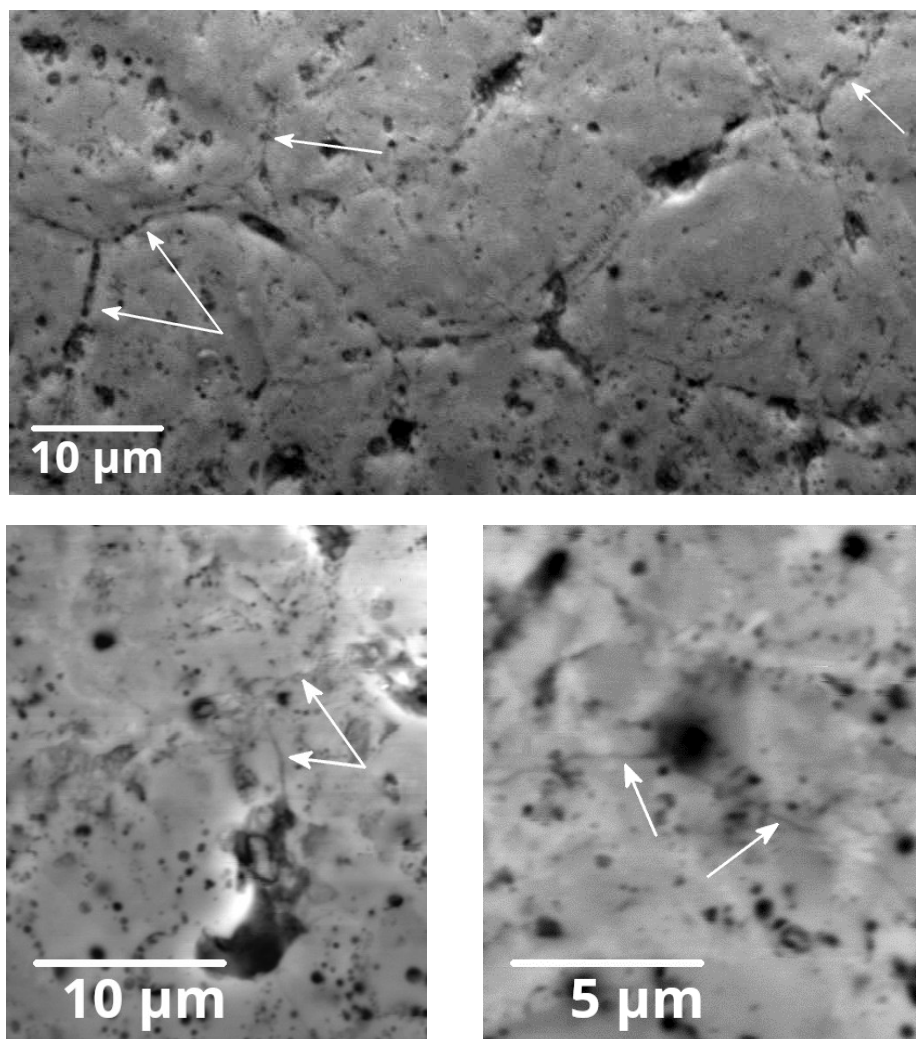
Важность учета пористости определяется ее существенным вкладом в теплопроводность. Расчетные значения теплопроводности по модели Loeb [22] составляют при заданном фазовом составе и уровне пористости  $\sim 30$  % примерно  $1,5 \text{ Вт}\cdot(\text{м}\cdot\text{К})^{-1}$ , при пористости 6 % –  $2,2 \text{ Вт}\cdot(\text{м}\cdot\text{К})^{-1}$ , без учета пористости –  $2,5 \text{ Вт}\cdot(\text{м}\cdot\text{К})^{-1}$ . Экспериментальные значения при пористости  $\sim 30$  % практически соответствуют значениям, полученным по модели Loeb [22]. Отметим, что использованная нами модель Loeb (11), модифицированная в работе [22], успешно применялась для оценки теплопроводности пористой керамической основы катализатора, которая по химическому составу достаточно близка

к оксидному слою, получаемому ПЭО, и имеет развитую пористость.

Форма пор, также являющаяся значимым фактором, судя по представленным в настоящей работе изображениям и изображениям со свободной поверхности слоя [6], близка к сферической. Часть пор сферической формы размером  $10^{-8}$ – $10^{-7}$  (рис. 2 б, 2 с) расположена цепочками. Многие поры соединены между собой микроканалами и трещинами (рис. 12).

Можно предположить, что поры являются газовыми пузырьками, образующимися из насыщенного газом застывающего оксидируемого расплава, а их размер определяется локальной температурой расплава в месте образования пузырька. Это предположение подтверждается характером распределения пор по размерам, что видно из следующих соображений.

От энергии  $E_d$  микродугового разряда (МДР) зависит средняя температура и объем оксидируемого расплава, который попадает в микроканал из подложки после первичного электрического пробоя барьерного



**Рис. 12.** СЭМ-изображения поперечной структуры оксидного слоя, на которых видны каналы и трещины, соединяющие поры оксидного слоя

**Fig. 12.** SEM-images (transverse structure) of the oxide layer, with the channels and cracks connecting the oxide layer pores are visible



слоя и вторичного пробоя парогазового пузыря, формируемого в микродуговом канале, что и приводит к возникновению МДР [28]. После выдавливания дуги из микроканала, а затем ее гашения образование каждого газового пузырька с последующей его фиксацией расплавом – термически активируемый процесс. Тогда размер газового пузырька

$$d \sim d_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right), \quad (13)$$

где  $d_0$  – характеристический размер;  
 $E_a$  – энергия активации процесса;  
 $k$  – постоянная Больцмана;  
 $T$  – температура.

Очевидно, что равноценные по объему участки расплава в микродуговом канале будут нагреты до разной температуры. При этом величина  $1/T$  будет иметь некое распределение по объему расплава, которое после гашения дуги можно считать близким к нормальному. В силу нормального распределения  $1/T$  логарифм  $d$  также будет распределен нормально, а сама величина  $d$  будет иметь логнормальное распределение. Таким образом, логнормальное распределение пор по размерам указывает на природу их происхождения, предположительно связанную с термически активируемым процессом выделения газа из расплава и энергией МДР. Увеличение энергии  $E_a$  МДР должно приводить к повышению средней температуры и сдвигать модальное значение  $d$  в сторону более высоких значений.

Неравномерное распределение пористости оксидного слоя по его толщине с минимальным значением на расстоянии примерно 25 % толщины оксидного слоя от подложки соответствует известным результатам. Например, в [14] также показан минимум пористости оксидного слоя в его ближней трети к материалу основы. В соответствии с вышеизложенными соображениями, такой минимум пористости соответствует усредненному по времени температурному минимуму в микродуговом канале, заполненном расплавом. Это может быть объяснено балансом теплоотвода и нагрева и перемещением фронта застывающего расплава.

Соответствие расчетных значений экспериментальным данным подтверждает возможность использования расчетных оценок теплопроводности ПЭО-слоев при условии учета пористости и распределения пор по размерам. При этом аппроксимация геометрии пор именно сферической формой (в отличие от цилиндрической, предложенной в [6]) и анализ распределения пор по размерам позволили корректно оценить пористость оксидного слоя, что, в свою очередь, дало возможность корректно рассчитать теплопроводность оксидного слоя.

В ряде работ [29–32] отмечается значительное снижение теплопроводности керамик при уменьшении размера зерна до нанометрового диапазона. Порядок размеров в десятки нанометров также характерен и для кристаллитов в оксидных слоях, формируемых ПЭО [2], поэтому этот фактор необходимо учитывать при выборе значений теплопроводности кристаллических фаз оксидного слоя для последующих расчетов. Однако стоит отметить, что практически все опубликованные исследования, посвященные влиянию размерного фактора на свойства керамических материалов и покрытий

(в кристаллической фазе), относятся к методам порошкового спекания керамики (или газотермического напыления покрытий) из порошков различных размеров (в том числе наноразмерных) или формирования пленок различными способами, при которых осаждаются наноразмерные керамические зерна. В этих работах оперируют в основном термином «размер зерна» (grain size). При этом внутри одного зерна керамики может быть несколько кристаллитов, то есть областей когерентного рассеивания (ОКР) [30]. Однако ПЭО не является ни процессом напыления, ни процессом спекания материала из порошка, поэтому прямое использование данных о снижении теплопроводности керамических материалов при уменьшении размеров зерна, на наш взгляд, некорректно. Тем не менее оставлять без внимания возможное влияние размера кристаллитов в оксидном слое на величину теплопроводности тоже нельзя. Это подтверждается данными [30], где экспериментально показано нелинейное увеличение теплопроводности пленки кристаллического оксида магния (толщиной около 80 нм, полученной магнетронным напылением порошка с размером зерен около 20 нм) при увеличении размера кристаллитов осажденного оксида магния (в данном случае речь идет именно об ОКР, которую изменяли путем варьирования температуры отжига осажденной пленки). Так, при повышении размеров ОКР с 5 до 20 нм теплопроводность пленки выросла с 3 до 10 Вт·(м·К)<sup>-1</sup>. При этом в целом более низкая теплопроводность осажденного оксида магния относительно справочных данных (около 50 Вт·(м·К)<sup>-1</sup>)<sup>7</sup> обусловлена, на наш взгляд, в основном структурой покрытия, состоящего из осажденных зерен размером около 20 нм, имеющих неидеальный тепловой контакт друг с другом. Кроме того, в некоторых работах теоретически показано влияние размеров кристаллитов на теплопроводность поликристаллического кремния [31], а также двумерного материала на основе гексагонального нитрида бора (*h*-BN) [32]. Так, в [32] при уменьшении размера двумерных «кристаллитов» *h*-BN с микронного диапазона до 30 нм теплопроводность в направлении вдоль плоскости материала (поперек границ кристаллитов) уменьшилась примерно вдвое относительно значений, характерных для микронных размеров. В связи с этим теплопроводность кристаллических фаз в данной работе принята фактором численного эксперимента.

Численный эксперимент выявил характер зависимостей теплопроводности от основных факторов и позволил их приоритизировать. Основными равноценными факторами, определяющими теплопроводность оксидного слоя, оказались пористость и доля аморфной фазы. Эти факторы могут быть использованы для изменения теплопроводности оксидного слоя. Например, предложен способ повышения теплопроводности оксидного слоя за счет увеличения доли кристаллической фазы<sup>8</sup>.

<sup>7</sup> Шелудяк Ю.Е., Каширов Л.Я., Малинин Л.А., Цалков В.Н. Теплофизические свойства компонентов горючих систем: справочник. М.: НПО Информ ТЭИ, 1992. 184 с.

<sup>8</sup> Curran J.A., Hutchins S., Dunkin O. High thermal conductivity metal substrates produced by plasma electrolytic oxidation: United States patent application № US2016/015311 A1, 2016. 19 p.

При этом влияние размера кристаллитов на теплопроводность существенно слабее.

Влияние основных факторов (пористость и доля аморфных фаз) на теплопроводность оксидного слоя дает перспективы управления его теплопроводностью через структурные факторы без изменения химического и фазового состава.

Наличие двух основных факторов позволяет получать при равной теплопроводности различные иные свойства. Очевидно, что через изменение пористости и доли аморфной фазы можно также влиять на износостойкость и коррозионную стойкость.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Распределение пор по размеру хорошо описывается кривой логнормального распределения в диапазоне от 10 нм до 10 мкм со средним размером около 1 мкм и общей величиной до 30 %. При этом поры хорошо аппроксимируются сферической формой. Характер распределения и форма пор указывают на природу их образования, которую можно связать с термически активируемым процессом выделения газа из расплава, объем и средняя температура которого, в свою очередь, определяются энергией микродуговых разрядов. Выявлен характер распределения пор по толщине ПЭО-слоя с минимумом на расстоянии от подложки, равном примерно 25 % его толщины.

2. Известные аналитические модели оценки теплопроводности (Максвелла, ЭМТ, Лоеб и Руссел) хорошо описывают зависимость теплопроводности ПЭО-слоя от пористости, а для полученных в настоящей работе экспериментальных данных модель Лоеб практически соответствует эксперименту.

3. Близкими по влиянию основными факторами, определяющими теплопроводность оксидного слоя, являются пористость и доля аморфной фазы. Размер кристаллитов в составе ПЭО-слоя влияет на его теплопроводность существенно слабее.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hegab A., Dahuwa K., Islam R., Cairns A., Khurana A., Shrestha S., Francis R. Plasma electrolytic oxidation thermal barrier coating for reduced heat losses in IC engines // *Applied Thermal Engineering*. 2021. Vol. 196. Article number 117316. DOI: [10.1016/j.applthermaleng.2021.117316](https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.117316).
- Curran J.A., Clyne T.W. The thermal conductivity of plasma electrolytic oxide coatings on aluminum and magnesium // *Surface and Coatings Technology*. 2005. Vol. 199. № 2-3. P. 177–183. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2004.11.045](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.11.045).
- Дударева Н.Ю., Ивашин П.В., Галлямова Р.Ф., Твердохлебов А.Я., Криштал М.М. Структура и теплофизические свойства оксидного слоя, сформированного микродуговым оксидированием на Al-Si-сплаве АК12Д // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2020. № 11. С. 44–52. EDN: [LLTZAL](https://elibrary.ru/lltzal).
- Li M., Endo R., Wang L.J., Susa M. A New Method for Apparent Thermal Conductivity Determination for Sheet Samples Utilizing Principle of Bunsen Ice Calorimeter // *Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2016*. 2017. P. 477–484. DOI: [10.1007/978-3-319-48769-4\\_50](https://doi.org/10.1007/978-3-319-48769-4_50).
- Doremus R.H. Alumina // *Ceramic and Glass Materials Structure, Properties and Processing*. New York: Springer US, 2008. P. 27–39. DOI: [10.1007/978-0-387-73362-3](https://doi.org/10.1007/978-0-387-73362-3).
- Curran J.A., Clyne T.W. Porosity in plasma electrolytic oxide coatings // *Acta Materialia*. 2006. Vol. 54. № 7. P. 1985–1993. DOI: [10.1016/j.actamat.2005.12.029](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.12.029).
- Zhang P., Zuo Y. Relationship between porosity, pore parameters and properties of microarc oxidation film on AZ91D magnesium alloy // *Results in Physics*. 2019. Vol. 12. P. 2044–2054. DOI: [10.1016/j.rinp.2019.01.095](https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.01.095).
- Li G., Ma F., Li Z., Xu Y., Gao F., Guo L., Zhu J., Li G., Xia Y. Influence of Applied Frequency on Thermal Physical Properties of Coatings Prepared on Al and AlSi Alloys by Plasma Electrolytic Oxidation // *Coatings*. 2021. Vol. 11. № 12. Article number 1439. DOI: [10.3390/coatings11121439](https://doi.org/10.3390/coatings11121439).
- Curran J.A., Clyne T.W. Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium // *Surface and Coatings Technology*. 2005. Vol. 199. № 2-3. P. 168–176. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2004.09.037](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.09.037).
- Golosnoy I.O., Cipitria A., Clyne T.W. Heat Transfer Through Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings in Gas Turbines: A Review of Recent Work // *Journal of Thermal Spray Technology*. 2009. Vol. 18. № 5-6. P. 809–821. DOI: [10.1007/S11666-009-9337-Y](https://doi.org/10.1007/S11666-009-9337-Y).
- Ghai R., Chen K., Baddour N. Modelling Thermal Conductivity of Porous Thermal Barrier Coatings // *Coatings*. 2019. Vol. 9. № 2. Article number 101. DOI: [10.3390/coatings9020101](https://doi.org/10.3390/coatings9020101).
- Moon S., Arrabal R., Matykina E. 3-Dimensional structures of open-pores in PEO films on AZ31 Mg alloy // *Materials Letters*. 2015. Vol. 161. P. 439–441. DOI: [10.1016/j.matlet.2015.08.149](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.08.149).
- Anovitz L.M., Cole D.R. Characterization and Analysis of Porosity and Pore Structures // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2015. Vol. 80. № 1. P. 61–164. DOI: [10.2138/RMG.2015.80.04](https://doi.org/10.2138/RMG.2015.80.04).
- Tillous E.K., Toll-Duchanoy T., Bauer-Grosse E. Microstructure and 3D microtomographic characterization of porosity of MAO surface layers formed on aluminium and 2214-T6 alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2009. Vol. 203. № 13. P. 1850–1855. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2009.01.014](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.01.014).
- Lo Re G., Lopresti F., Petrucci G., Scaffaro R. A facile method to determine pore size distribution in porous scaffold by using image processing // *Micron*. Vol. 76. P. 37–45. DOI: [10.1016/j.micron.2015.05.001](https://doi.org/10.1016/j.micron.2015.05.001).
- Young R.A. The Rietveld method. Oxford: Oxford Science Publications, 1993. 298 p.
- Nath D., Singh F., Das R. X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles- a comparative study // *Materials Chemistry and Physics*. 2020. Vol. 239. Article number 122021. DOI: [10.1016/j.matchemphys.2019.122021](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122021).
- Rowe M.C., Brewer B.J. AMORPH: A statistical program for characterizing amorphous materials by X-ray

- diffraction // *Computers and Geosciences*. 2018. Vol. 120. P. 21–31. DOI: [10.1016/j.cageo.2018.07.004](https://doi.org/10.1016/j.cageo.2018.07.004).
19. Padmaja P., Anilkumar G.M., Mukundan P., Aruldas G., Warriar K.G.K. Characterisation of stoichiometric sol-gel mullite by fourier transform infrared spectroscopy // *International Journal of Inorganic Materials*. 2001. Vol. 3. № 7. P. 693–698. DOI: [10.1016/S1466-6049\(01\)00189-1](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00189-1).
  20. Wang J., Carson J.K., North M.F., Cleland D.J. A new approach to modelling the effective thermal conductivity of heterogeneous materials // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2006. Vol. 49. № 17-18. P. 3075–3083. DOI: [10.1016/J.IJHEATMASSTRANFSFER.2006.02.007](https://doi.org/10.1016/J.IJHEATMASSTRANFSFER.2006.02.007).
  21. Pietrak K., Wiśniewski T.S. A review of models for effective thermal conductivity of composite materials // *Journal of Power of Technologies*. 2014. Vol. 95. P. 14–24.
  22. Petrasch J., Schrader B., Wyss P., Steinfeld A. Tomography-Based Determination of the Effective Thermal Conductivity of Fluid-Saturated Reticulate Porous Ceramics // *Journal of Heat Transfer*. 2008. Vol. 130. № 3. Article number 032602. DOI: [10.1115/1.2804932](https://doi.org/10.1115/1.2804932).
  23. Hildmann B., Schneider H. Thermal Conductivity of 2/1-Mullite Single Crystals // *Journal of the American Ceramic Society*. 2005. Vol. 88. № 10. P. 2879–2882. DOI: [10.1111/J.1551-2916.2005.00530.X](https://doi.org/10.1111/J.1551-2916.2005.00530.X).
  24. Al Mohtar A., Tessier G., Ritasalo R., Matvejeff M., Stromonth-Darling J., Dobson P.S., Chapuis P.O., Gomes S., Roger J.P. Thickness-dependent thermal properties of amorphous insulating thin films measured by photoreflectance microscopy // *Thin Solid Films*. 2017. Vol. 642. P. 157–162. DOI: [10.1016/J.TSF.2017.09.037](https://doi.org/10.1016/J.TSF.2017.09.037).
  25. Scott E.A., Gaskins J.T., King S.W., Hopkins P.E. Thermal conductivity and thermal boundary resistance of atomic layer deposited high-*k* dielectric aluminum oxide, hafnium oxide, and titanium oxide thin films on silicon // *APL Materials*. 2018. Vol. 6. № 5. Article number 058302. DOI: [10.1063/1.5021044](https://doi.org/10.1063/1.5021044).
  26. Paterson J., Singhal D., Tainoff D., Richard J., Bourgeois O. Thermal conductivity and thermal boundary resistance of amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films on germanium and sapphire // *Journal of Applied Physics*. 2020. Vol. 127. № 24. Article number 245105. DOI: [10.1063/5.0004576](https://doi.org/10.1063/5.0004576).
  27. Zhou W.X., Cheng Y., Chen K.Q., Xie G., Wang T., Zhang G. Thermal conductivity of amorphous materials // *Advanced Functional Materials*. 2020. Vol. 30. № 8. Article number 1903829. DOI: [10.1002/adfm.201903829](https://doi.org/10.1002/adfm.201903829).
  28. Krishtal M.M., Katsman A.V., Polunin A.V. Effects of silica nanoparticles addition on formation of oxide layers on Al–Si alloy by plasma electrolytic oxidation: The origin of stishovite under ambient conditions // *Surface and Coatings Technology*. 2022. Vol. 441. Article number 128556. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2022.128556](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128556).
  29. Badry F., Ahmed K. A new model for the effective thermal conductivity of polycrystalline solids // *AIP Advances*. 2020. Vol. 10. № 10. Article number 105021. DOI: [10.1063/5.0022375](https://doi.org/10.1063/5.0022375).
  30. Meyer K.E., Cheaito R., Paisley E., Shelton Ch.T., Braun J.L., Maria J.-P., Ihlefeld J.F., Hopkins P.E. Crystalline coherence length effects on the thermal conductivity of MgO thin films // *Journal of Materials Science*. 2016. Vol. 51. № 23. P. 10408–10417. DOI: [10.1007/s10853-016-0261-5](https://doi.org/10.1007/s10853-016-0261-5).
  31. Dong H., Wen B., Melnik R.V. Relative importance of grain boundaries and size effects in thermal conductivity of nanocrystalline materials // *Scientific Reports*. 2014. Vol. 4. Article number 7037. DOI: [10.1038/srep07037](https://doi.org/10.1038/srep07037).
  32. Dong H., Hirvonen P., Fan Z., Ala-Nissila T. Heat transport in pristine and polycrystalline single-layer hexagonal boron nitride // *Physical chemistry chemical physics*. 2018. Vol. 20. № 38. P. 24602–24612. DOI: [10.1039/C8CP05159C](https://doi.org/10.1039/C8CP05159C).

## REFERENCES

1. Hegab A., Dahuwa K., Islam R., Cairns A., Khurana A., Shrestha S., Francis R. Plasma electrolytic oxidation thermal barrier coating for reduced heat losses in IC engines. *Applied Thermal Engineering*, 2021, vol. 196, article number 117316. DOI: [10.1016/J.APPLTHERMALENG.2021.117316](https://doi.org/10.1016/J.APPLTHERMALENG.2021.117316).
2. Curran J.A., Clyne T.W. The thermal conductivity of plasma electrolytic oxide coatings on aluminum and magnesium. *Surface and Coatings Technology*, 2005, vol. 199, no. 2-3, pp. 177–183. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2004.11.045](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.11.045).
3. Dudareva N.Yu., Ivashin P.V., Gallyamova R.F., Tverdokhlebov A.Ya., Krishtal M.M. Structure and thermophysical properties of the oxide layer formed by microarc oxidation on AK12D Al–Si alloy. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2020, no. 11, pp. 44–52. EDN: [LLTZAL](https://elibrary.ru/lltzal).
4. Li M., Endo R., Wang L.J., Susa M. A New Method for Apparent Thermal Conductivity Determination for Sheet Samples Utilizing Principle of Bunsen Ice Calorimeter. *Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2016, 2017*, pp. 477–484. DOI: [10.1007/978-3-319-48769-4\\_50](https://doi.org/10.1007/978-3-319-48769-4_50).
5. Doremus R.H. *Alumina. Ceramic and Glass Materials Structure, Properties and Processing*. New York, Springer US Publ., 2008, pp. 27–39. DOI: [10.1007/978-0-387-73362-3](https://doi.org/10.1007/978-0-387-73362-3).
6. Curran J.A., Clyne T.W. Porosity in plasma electrolytic oxide coatings. *Acta Materialia*, 2006, vol. 54, no. 7, pp. 1985–1993. DOI: [10.1016/J.ACTAMAT.2005.12.029](https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2005.12.029).
7. Zhang P., Zuo Y. Relationship between porosity, pore parameters and properties of microarc oxidation film on AZ91D magnesium alloy. *Results in Physics*, 2019, vol. 12, pp. 2044–2054. DOI: [10.1016/J.RINP.2019.01.095](https://doi.org/10.1016/J.RINP.2019.01.095).
8. Li G., Ma F., Li Z., Xu Y., Gao F., Guo L., Zhu J., Li G., Xia Y. Influence of Applied Frequency on Thermal Physical Properties of Coatings Prepared on Al and AlSi Alloys by Plasma Electrolytic Oxidation. *Coatings*, 2021, vol. 11, no. 12, article number 1439. DOI: [10.3390/coatings11121439](https://doi.org/10.3390/coatings11121439).
9. Curran J.A., Clyne T.W. Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium. *Surface and Coatings Technology*, 2005, vol. 199, no. 2-3, pp. 168–176. DOI: [10.1016/J.SURFCOAT.2004.09.037](https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2004.09.037).

10. Golosnoy I.O., Cipitria A., Clyne T.W. Heat Transfer Through Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings in Gas Turbines: A Review of Recent Work. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2009, vol. 18, no. 5-6, pp. 809–821. DOI: [10.1007/S11666-009-9337-Y](https://doi.org/10.1007/S11666-009-9337-Y).
11. Ghai R., Chen K., Baddour N. Modelling Thermal Conductivity of Porous Thermal Barrier Coatings. *Coatings*, 2019, vol. 9, no. 2, article number 101. DOI: [10.3390/coatings9020101](https://doi.org/10.3390/coatings9020101).
12. Moon S., Arrabal R., Matykina E. 3-Dimensional structures of open-pores in PEO films on AZ31 Mg alloy. *Materials Letters*, 2015, vol. 161, pp. 439–441. DOI: [10.1016/J.MATLET.2015.08.149](https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2015.08.149).
13. Anovitz L.M., Cole D.R. Characterization and Analysis of Porosity and Pore Structures. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2015, vol. 80, no. 1, pp. 61–164. DOI: [10.2138/RMG.2015.80.04](https://doi.org/10.2138/RMG.2015.80.04).
14. Tillous E.K., Toll-Duchanoy T., Bauer-Grosse E. Microstructure and 3D microtomographic characterization of porosity of MAO surface layers formed on aluminium and 2214-T6 alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2009, vol. 203, no. 13, pp. 1850–1855. DOI: [10.1016/J.SURFCOAT.2009.01.014](https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2009.01.014).
15. Lo Re G., Lopresti F., Petrucci G., Scaffaro R. A facile method to determine pore size distribution in porous scaffold by using image processing. *Micron*, vol. 76, pp. 37–45. DOI: [10.1016/j.micron.2015.05.001](https://doi.org/10.1016/j.micron.2015.05.001).
16. Young R.A. *The Rietveld method*. Oxford, Oxford Science Publ., 1993. 298 p.
17. Nath D., Singh F., Das R. X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles- a comparative study. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, vol. 239, article number 122021. DOI: [10.1016/j.matchemphys.2019.122021](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122021).
18. Rowe M.C., Brewer B.J. AMORPH: A statistical program for characterizing amorphous materials by X-ray diffraction. *Computers and Geosciences*, 2018, vol. 120, pp. 21–31. DOI: [10.1016/j.cageo.2018.07.004](https://doi.org/10.1016/j.cageo.2018.07.004).
19. Padmaja P., Anilkumar G.M., Mukundan P., Aruldas G., Warriar K.G.K. Characterisation of stoichiometric sol-gel mullite by fourier transform infrared spectroscopy. *International Journal of Inorganic Materials*, 2001, vol. 3, no. 7, pp. 693–698. DOI: [10.1016/S1466-6049\(01\)00189-1](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00189-1).
20. Wang J., Carson J.K., North M.F., Cleland D.J. A new approach to modelling the effective thermal conductivity of heterogeneous materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2006, vol. 49, no. 17-18, pp. 3075–3083. DOI: [10.1016/J.IJHEATMASSTRANSFER.2006.02.007](https://doi.org/10.1016/J.IJHEATMASSTRANSFER.2006.02.007).
21. Pietrak K., Wiśniewski T.S. A review of models for effective thermal conductivity of composite materials. *Journal of Power of Technologies*, 2014, vol. 95, pp. 14–24.
22. Petrasch J., Schrader B., Wyss P., Steinfeld A. Tomography-Based Determination of the Effective Thermal Conductivity of Fluid-Saturated Reticulate Porous Ceramics. *Journal of Heat Transfer*, 2008, vol. 130, no. 3, article number 032602. DOI: [10.1115/1.2804932](https://doi.org/10.1115/1.2804932).
23. Hildmann B., Schneider H. Thermal Conductivity of 2/1-Mullite Single Crystals. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, vol. 88, no. 10, pp. 2879–2882. DOI: [10.1111/J.1551-2916.2005.00530.X](https://doi.org/10.1111/J.1551-2916.2005.00530.X).
24. Al Mohtar A., Tessier G., Ritasalo R., Matvejeff M., Stromonth-Darling J., Dobson P.S., Chapuis P.O., Gomes S., Roger J.P. Thickness-dependent thermal properties of amorphous insulating thin films measured by photorefectance microscopy. *Thin Solid Films*, 2017, vol. 642, pp. 157–162. DOI: [10.1016/J.TSF.2017.09.037](https://doi.org/10.1016/J.TSF.2017.09.037).
25. Scott E.A., Gaskins J.T., King S.W., Hopkins P.E. Thermal conductivity and thermal boundary resistance of atomic layer deposited high-*k* dielectric aluminum oxide, hafnium oxide, and titanium oxide thin films on silicon. *APL Materials*, 2018, vol. 6, no. 5, article number 058302. DOI: [10.1063/1.5021044](https://doi.org/10.1063/1.5021044).
26. Paterson J., Singhal D., Tainoff D., Richard J., Bourgeois O. Thermal conductivity and thermal boundary resistance of amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films on germanium and sapphire. *Journal of Applied Physics*, 2020, vol. 127, no. 24, article number 245105. DOI: [10.1063/5.0004576](https://doi.org/10.1063/5.0004576).
27. Zhou W.X., Cheng Y., Chen K.Q., Xie G., Wang T., Zhang G. Thermal conductivity of amorphous materials. *Advanced Functional Materials*, 2020, vol. 30, no. 8, article number 1903829. DOI: [10.1002/adfm.201903829](https://doi.org/10.1002/adfm.201903829).
28. Krishtal M.M., Katsman A.V., Polunin A.V. Effects of silica nanoparticles addition on formation of oxide layers on Al–Si alloy by plasma electrolytic oxidation: The origin of stishovite under ambient conditions. *Surface and Coatings Technology*, 2022, vol. 441, article number 128556. DOI: [10.1016/j.surfscoat.2022.128556](https://doi.org/10.1016/j.surfscoat.2022.128556).
29. Badry F., Ahmed K. A new model for the effective thermal conductivity of polycrystalline solids. *AIP Advances*, 2020, vol. 10, no. 10, article number 105021. DOI: [10.1063/5.0022375](https://doi.org/10.1063/5.0022375).
30. Meyer K.E., Cheaito R., Paisley E., Shelton Ch.T., Braun J.L., Maria J.-P., Ihlefeld J.F., Hopkins P.E. Crystalline coherence length effects on the thermal conductivity of MgO thin films. *Journal of Materials Science*, 2016, vol. 51, no. 23, pp. 10408–10417. DOI: [10.1007/s10853-016-0261-5](https://doi.org/10.1007/s10853-016-0261-5).
31. Dong H., Wen B., Melnik R.V. Relative importance of grain boundaries and size effects in thermal conductivity of nanocrystalline materials. *Scientific Reports*, 2014, vol. 4, article number 7037. DOI: [10.1038/srep07037](https://doi.org/10.1038/srep07037).
32. Dong H., Hirvonen P., Fan Z., Ala-Nissila T. Heat transport in pristine and polycrystalline single-layer hexagonal boron nitride. *Physical chemistry chemical physics*, 2018, vol. 20, no. 38, pp. 24602–24612. DOI: [10.1039/C8CP05159C](https://doi.org/10.1039/C8CP05159C).

## Different-sized porosity and thermal conductivity of oxide layers formed by plasma-electrolytic oxidation on the AlSi12Mg silumin

© 2022

*Pavel V. Ivashin*\*<sup>1</sup>, PhD (Engineering), senior researcher  
*Mikhail M. Krishtal*<sup>1,4</sup>, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor  
*Andrey Ya. Tverdokhlebov*<sup>1</sup>, engineer  
*Anton V. Polunin*<sup>1,5</sup>, PhD (Engineering), leading researcher  
*Natalya Yu. Dudareva*<sup>2,6</sup>, Doctor of Sciences (Engineering), Professor  
*Aleksandr B. Kruglov*<sup>3,7</sup>, PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor

<sup>1</sup>Togliatti State University, Togliatti (Russia)

<sup>2</sup>Ufa University of Science and Technology, Ufa (Russia)

<sup>3</sup>National Research Nuclear University MEPhI, Moscow (Russia)

\*E-mail: [ivashinpv@gmail.com](mailto:ivashinpv@gmail.com)

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7189-0002>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8484-2456>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2269-0498>

<sup>7</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0530-0729>

Received 12.08.2022

Accepted 20.12.2022

**Abstract:** Oxide layers formed by plasma-electrolytic oxidation (PEO) are characterized by a sufficiently high porosity, which influences almost the whole complex of service characteristics. However, the known data on the integral porosity of PEO-produced layers are rather contradictory, and the pore size distribution in these layers remains understudied. Pore size distribution in the range of 10 nm to 10  $\mu\text{m}$  (pore geometry was approximated by a spherical shape) was obtained by using analysis of scanning electron microscopy (SEM) images in a wide range of magnifications. Lognormal distribution function fits the shape of pore size distribution sufficiently well. Such distribution indicates the nature of pore formation, which can be related to the thermally activated process of gas emission from a liquid melt, the volume and average temperature of which, in turn, depend on the micro-arc discharge energy. The results of the oxide layer phase composition and crystallites sizes by the X-ray crystallography were described in the present paper. The amorphous component phase composition was estimated by the comparing of the of X-ray spectral microanalysis and X-ray crystallography methods. The thermal conductivity of the intact oxide layer and the polished layer (after the removal of its highly-porous outer part) was evaluated by using of the steady-state method and the laser flash method. The porosity values calculated based on the analysis of SEM-images, and the results of determining the phase composition, including amorphous phases, allowed evaluating the oxide layer thermal conductivity with use of four known analytical models. The results of calculating the thermal conductivity using the Loeb model demonstrate the good convergence with the experimental results obtained in this paper. Modeling results the size of crystallites effect on the oxide layer thermal conductivity significantly less than the porosity and amorphous phase.

**Keywords:** plasma-electrolytic oxidation; hardening thermal barrier coating; aluminum alloy; silumin; porosity; image-based porosity analysis; pore size distribution; oxide layer thermal conductivity.

**Acknowledgements:** The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project FEMR-2020-0003). X-ray diffraction analysis and calculations of the quantitative phase composition and microstructure parameters were funded with the grant of the Russian Science Foundation (project No. 20-79-10262).

**For citation:** Ivashin P.V., Krishtal M.M., Tverdokhlebov A.Ya., Polunin A.V., Dudareva N.Yu., Kruglov A.B. Different-sized porosity and thermal conductivity of oxide layers formed by plasma-electrolytic oxidation on the AlSi12Mg silumin. *Frontier Materials & Technologies*, 2022, no. 4, pp. 49–69. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-4-49-69.