

## Методы исследования и управления микроплазменными процессами при синтезе покрытий

© А.И. Мамаев, В.А. Мамаева, Ю.Н. Беспалова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
634050 Томск, Россия  
e-mail: aim1953@yandex.ru

Поступило в Редакцию 8 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 24 мая 2022 г.

Принято к публикации 28 мая 2022 г.

Разработаны физические основы определения потенциалов зажигания и гашения микроплазменных разрядов в растворах. Получены хронопотенциометрические, хроноамперометрические зависимости от условий получения покрытий и зависимости постоянной времени переходного процесса от напряжения и длительности процесса, а также вольт-амперные зависимости при скоростях нарастания и спада напряжения потенциала от  $10^6$  до  $10^8$  V/s. Разработанный способ применим для управления процессом нанесения микроплазменных неметаллических неорганических покрытий и является основой методики *in situ* контроля нанесения покрытий.

**Ключевые слова:** импульсное микроплазменное окисление, вольт-амперные зависимости, управляемый синтез оксидных покрытий.

DOI: 10.21883/JTF.2022.09.52937.90-22

### Введение

Прохождение электрического тока высокого напряжения через границу раздела фаз в водном растворе электролита сопровождается физическими, химическими и плазмохимическими процессами, в том числе переносом электронов через границу раздела фаз, коллективными микроплазменными разрядами, превращением веществ, перезарядкой двойных электрических слоев, теплопереносом, массопереносом реагентов и продуктов в пограничном гидродинамическом слое и т. д. [1,2]. Различают два вида воздействия на границу раздела фаз: создание скачка напряжения и воздействие электрическим током контролируемой плотности. В первом случае контролируется величина приложенной энергии (для равновесных процессов это равносильно изменению энергии Гиббса, при этом меняется скорость физических и химических процессов на поверхности). Во втором случае создается возможность контроля скорости процессов на поверхности, при этом величина энергетического воздействия на границу раздела меняется [2]. В обоих случаях это дает уникальные возможности для изучения процессов на границе раздела фаз одним или другим методом (по току или по напряжению) и одновременной регистрации скорости физических и химических процессов по отклику тока или напряжения. Сложность и многообразие процессов, реализуемых на границе раздела фаз при прохождении через нее электрического тока, отражается на вольт-амперных, хронопотенциометрических, хроноамперометрических зависимостях [3–6].

В последнее время развиваются методы высокоэнергетического воздействия на границу раздела фаз в растворах электролитов, которое приводит к появлению

относительно нового явления — микроплазменных процессов на поверхности. Такой тип плазмы относится к низкотемпературной плазме под давлением. Этот процесс использовался для получения неметаллических неорганических покрытий, которые очень востребованы в промышленности [6–10]. Разработкой условий микроплазменного получения покрытий занимаются и другие коллективы ученых, например, П.С. Гордиенко и В.С. Руднев (Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток), В.И. Вершинин (ОмГУ, г. Омск), И.В. Суминов (МАИ, г. Москва) [11,12] и др., но на синусоидальном, переменном или постоянном токе. Для разработки методов исследования и управления микроплазменными процессами при синтезе покрытий такие типы тока не подходят, так как в основе методов лежит идея исключить влияние источника питания, а при синусоидальном напряжении нет отключения источника тока от микроплазменной системы, но идет управление напряжением от источника питания и это не позволяет оценить характеристики микроплазменных разрядов. Методов исследования на основании электрических характеристик микроплазменных процессов, идущих при прохождении тока в растворе электролита, недостаточно. Поэтому авторами [6–10] предлагается использовать высоковольтные (100–400 V) трапециевидные импульсы поляризирующего напряжения как наиболее эффективный с точки зрения разностороннего управления микроплазменными процессами тип тока. В зависимости от параметров воздействия процесс получения покрытий и пленок может быть электрохимическим или плазменным. Природа процесса определяет свойства покрытий (структуру, толщину, состав и др.).

Для импульсных процессов на синусоидальном токе нужно делать специальные источники питания. Большинство исследователей останавливается на асимметричном токе, так как это процесс требует сравнительно простого оборудования. Для изучения микроплазменных процессов посредством трапециевидных импульсов поляризующего напряжения требуется разработка более сложных специальных источников напряжения, что сделано авторами настоящей работы. Ранее проведенные теоретические и экспериментальные работы [6–10] позволили сделать вывод, что трапециевидная форма импульсов напряжения с точки зрения потребления энергии в десятки раз более эффективна по сравнению с другими типами тока, что очень важно с технологической точки зрения. Трапециевидная форма напряжения выбрана также из соображений наиболее постоянных условий формирования покрытия с точки зрения энергетического воздействия. На горизонтальной площадке трапециевидного импульса напряжения максимальны и величина тока, и количество электричества, соответственно физико-химические процессы идут с постоянной максимальной скоростью. Это обеспечивает предсказуемое и стабильное качество покрытия. Поскольку скорость у большинства физических и химических процессов в начальный момент максимальна, большую роль играет пауза между импульсами, во время которой система приходит в первоначальное состояние (релаксирует). Во время паузы энергия не расходуется. Кроме того, регулируемая длительность импульса позволяет контролировать размер оксидного зерна [10], которое образуется в результате единичного микроарзряда.

Цель работы — определение закономерностей влияния физических и химических процессов на вид вольт-амперных, хронопотенциометрических, хроноамперометрических зависимостей, постоянной времени переходного процесса ( $RC$ ) от напряжения и длительности процесса, скорости падения потенциала электрода от времени и от потенциала системы в процессе роста покрытия в микроплазменном режиме.

## 1. Материалы и оборудование для нанесения покрытий в микроплазменном режиме

Процесс реализуется в микроплазменной системе, состоящей из двух электродов: алюминиевого (анод; сплав АМг6) и стального (катод; нержавеющий сплав 12С18Н10Т), помещенных в емкость с раствором солей, между которыми пропускается электрический ток высокого напряжения.

Особое внимание уделялось стабилизации температуры электролита — 25–28°C.

Состав электролита:  $H_3BO_3$  — 35 г/л, NaOH — 15 г/л, NaF — 10 г/л,  $H_3PO_4$  — 11 г/л,  $H_2O$ . Квалификация используемых материалов — ОСЧ.

### 1.1. Система поляризации

Ошибка измерения напряжения на алюминиевом электроде, возможная из-за поляризации вспомогательного электрода, исключается посредством создания высоких концентраций солей в электролите и большой площади поверхности противоиэлектрода из нержавеющей стали, которая в 100 раз превышает площадь поверхности рабочего электрода. В настоящей работе исследуются процессы, идущие при высокоэнергетическом импульсном потенциостатическом воздействии на границу раздела фаз. В качестве поляризующего сигнала выбран трапециевидный импульс напряжения от 0 до 600 В. Источник питания создан по схеме накопления энергии в конденсаторах и транзисторного сброса накопленной энергии на микроплазменную систему. Это обеспечивает большие скорости нарастания и спада напряжения ( $10^6$ – $10^8$  В/с). Источник питания „Корунд М1“, разработанный ООО „Сибспарк“, обеспечивает эти характеристики и позволяет регулировать частоту подачи (1–300 Hz) и длительность (5–200  $\mu$ s) импульсов.

### 1.2. Система регистрации

В основе регистрации лежит использование цифровых осциллографов с высоким быстродействием, позволяющих регистрировать одновременно значения тока и напряжения. Ошибка в измерениях токов и напряжений не превышала 3.76%. Чтобы удалить выбросы тока от случайных процессов, зарегистрированные мгновенные значения тока и напряжения усреднялись по 32 последовательным измерениям значений тока и напряжения. Длительность каждого такого измерения составляла 0.64 с.

## 2. Физические и химические основы процессов измерения

Импульс поляризационного напряжения трапециевидной формы обладает большими возможностями в исследовании и управлении нанесением покрытий в микроплазменном режиме. Такой импульс напряжения характеризуется наибольшим количеством электричества, прошедшим через систему (в отличие от синусоидального, треугольного) за время импульса. Длительность импульса напряжения ( $\tau$ ) позволяет контролировать длительность электрохимических и микроплазменных процессов, что сказывается на качестве и природе покрытия. Величина напряжения ( $U$ ) связана с величиной энергии, локализованной на границе раздела фаз [1,2]. Импульсные процессы в начальный момент имеют высокую скорость. Пауза между импульсами позволяет системе восстановить равновесие и прийти в первоначальное состояние без затрат энергии [6–10]. Трапециевидный импульс с крутыми фронтами нарастания и спада напряжения потенциала имеет участки с переменным и постоянным напряжением, что позволяет оценивать



Рис. 1. Фотография образца в процессе нанесения покрытия.

реализуемые процессы и состояние покрытия разными методами в короткий промежуток времени при выведении системы из равновесия, в возбужденном состоянии и при восстановлении равновесия. Хронопотенциметрические и хроноамперметрические исследования на фронтах импульса позволяют изучить микроплазменный процесс и соответственно поверхность при выведении системы из равновесия и при восстановлении равновесия.

Микроплазменный процесс — это коллективный процесс разряда множества искровых процессов, происходящих одновременно (рис. 1).

В процессе синтеза микроплазменных покрытий в качестве отклика регистрируется импульс тока, который определяется режимом, составом электролита и состоянием границы раздела. На рис. 2 приведены типичные импульсы задающего напряжения и регистрируемой плотности тока на алюминиевом (сплав АМг6) электроде; состав электролита:  $\text{H}_3\text{BO}_3$  — 35 г/л,  $\text{NaOH}$  — 15 г/л,  $\text{NaF}$  — 10 г/л,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  — 11 г/л,  $\text{H}_2\text{O}$ ; температура электролита — 25–28°C; время нанесения покрытия — 10 мин, напряжение — 300 В, длительность импульса — 100  $\mu\text{s}$ , частота тока — 1–100 Нз. Плоский электрод размером 30 × 10 мм расположен параллельно противоположному электроду из нержавеющей стали. Расстояние между электродами и обрабатываемой поверхностью по 5 см с обеих сторон. При этих условиях на электроде идут микроплазменные процессы.

Полученные зависимости (рис. 2) весьма информативны. Из них, проводя измерения плотности общего тока через 25–100  $\mu\text{s}$  от начала импульса, можно определить величину плотности активного тока. В этот момент времени задающее напряжение постоянно ( $U = \text{const}$ ) и соответственно производная напряжения, как и плотность емкостного тока ( $I_c = C(dU/dt)$ ), становится равной нулю:

$$I_o = I_a + I_c = U/R + C(dU/dt), \quad (1)$$

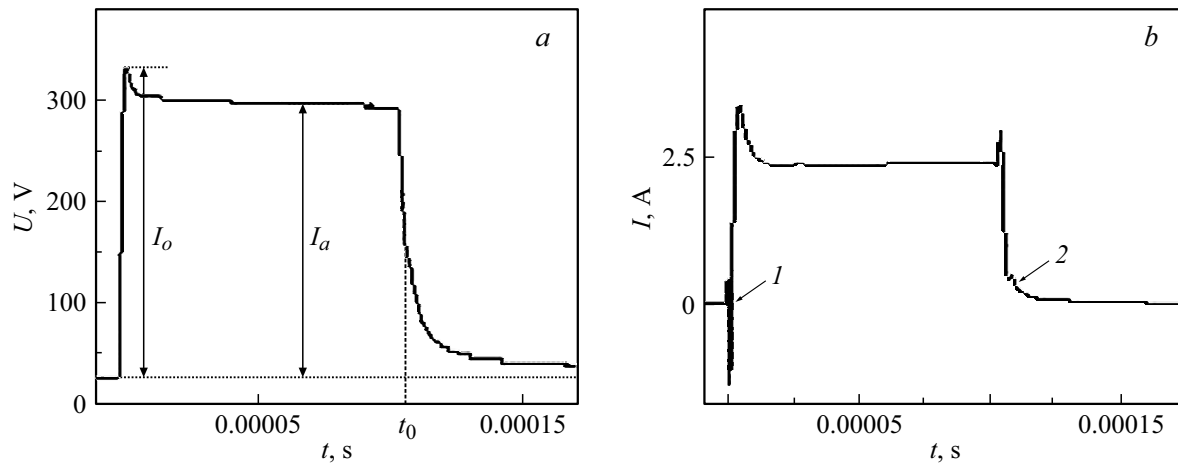
где  $I_o$  — плотность общего тока,  $I_a$  — плотность активного тока,  $I_c$  — плотность емкостного тока,  $U$  — задающее напряжение,  $C$  — емкость,  $R$  — сопротивление,  $t$  — время [6].

Измерения величины тока через 25  $\mu\text{s}$  от начала импульса напряжения позволяют регистрировать суммарную плотность ( $I_o$ ) активного ( $I_a$ ) и емкостного ( $I_c$ ) токов, соответствующих этому напряжению. Воздействуя на систему импульсами напряжения с различными параметрами, можно получить зависимость величины плотности активного тока от напряжения. Разница величины суммарного тока позволяет оценить величину псевдоемкостного тока. Если суммарный ток значительно превышает активный ток, то псевдоемкостной ток равен емкостному току заряжения двойных электрических слоев, что позволяет оценить ток заряжения двойных слоев, сформированных на границе раздела фаз [2–4].

Особый момент связан с восходящими и нисходящими фронтами напряжения и тока, когда реализуются процессы, связанные с выведением системы из равновесия и с возвращением системы обратно в равновесное состояние. В этот момент запускаются или прекращаются перечисленные выше процессы. Сочетание стационарных и переходных процессов позволяет проводить *in situ* измерения параметров микроплазменной системы. Скорость нарастания напряжения потенциала на восходящей ветви определяется, с одной стороны, внутренним сопротивлением и емкостью источника питания и, с другой стороны, сопротивлением и емкостью микроплазменной системы при изменяемом напряжении. Использование быстродействующих систем формирования импульса напряжения, например матриц ИВТ, приводит к тому, что можно не учитывать внутренние характеристики источника питания исключаются после включения и отключения матрицы за время до 200 ns. Такое время включения не вносит существенных искажений в систему регистрации хронопотенциметрических и хроноамперметрических зависимостей на восходящей и нисходящей частях трапециевидного импульса напряжения.

На нисходящей ветви влияния параметров источника питания нет. В этом случае система может быть смоделирована как конденсатор и сопротивление, параметры определяются составом электролита, строением границы раздела фаз, строением покрытия, физическими процессами на поверхности при восстановлении равновесия, что благоприятно для выявления связи строения покрытий с физикой и химией плазменных процессов микроплазменной системы. В нашем понимании эта часть больше подходит для физико-химических исследований как самого микроплазменного процесса, так и процесса формирования покрытия.

При подаче импульса высокого напряжения на обрабатываемую поверхность запускаются все возможные электрохимические реакции, которые приводят к концентрационным изменениям ионов в поверхностном пограничном слое. Запускается процесс образования оксидного слоя, который вместе с концентрационными



**Рис. 2.** Хронопотенциометрическая (а) и хроноамперометрическая (b) зависимости, полученные при синтезе микроплазменного покрытия на алюминиевом электроде.

изменениями в пограничном слое создает барьерный слой [4,5]. Дальнейшее повышение напряжения приводит к пробое барьерного слоя и возникновению микроплазменных разрядов. Таким образом, в процессе подачи напряжения реализуются физические, химические, электрохимические, плазмохимические процессы, которые сменяют и дополняют друг друга в зависимости от времени и напряжения в микроплазменной системе. Смена природы процесса, в том числе зажигание и гашение микроплазменных разрядов, должна сопровождаться резким изменением емкости и сопротивления микроплазменной системы. Изменение емкости и сопротивления в связи с изменением природы процесса должно влиять на вид вольт-амперных, хронопотенциометрических и хроноамперометрических зависимостей.

Большой интерес представляют нисходящие и восходящие ветви этих зависимостей. На восходящей ветви хроноамперометрической зависимости регистрируется начало зажигания микроплазменных разрядов в момент времени  $3\ \mu\text{s}$  с начала импульса (участок 1 на рис. 2, b), а на нисходящей ветви — начало их гашения в момент времени  $107\ \mu\text{s}$  с начала импульса (участок 2 на рис. 2, b).

В соответствии со вторым законом коммутации при отключении импульса напряжения на поверхности остается напряжение, которое сформировано до начала разрядки. Система превращается в конденсатор емкостью  $C$ , параметры которого определяются строением и емкостью двойных электрических слоев границы раздела фаз в покрытии, последовательно соединенном с резистором  $R$ , величина которого соответствует скорости электродных и плазменных реакций, идущих после отключения импульса, и определяется концентрационными изменениями ионов в пограничном слое. Для такой системы при постоянных значениях сопротивления и емкости выражение падения напряжения и тока имеет вид [6]:

$$U(t) = U_0 \exp(t/RC), \tag{2}$$

где  $U(t)$  — напряжение в момент времени  $t$ ,  $U_0$  — напряжение в начальный момент времени ( $t = 0$ ). Для коротких промежутков времени, когда величина сопротивления и емкости меняется слабо, справедливо выражение:

$$U_i(t) = U_{oi} \exp(t/(R(t)C(t))). \tag{3}$$

Нарастание напряжения в момент включения определяется выражением [13]:

$$U_i(t) = U_{oi} \left( 1 - \exp(t/(R(t)C(t))) \right). \tag{4}$$

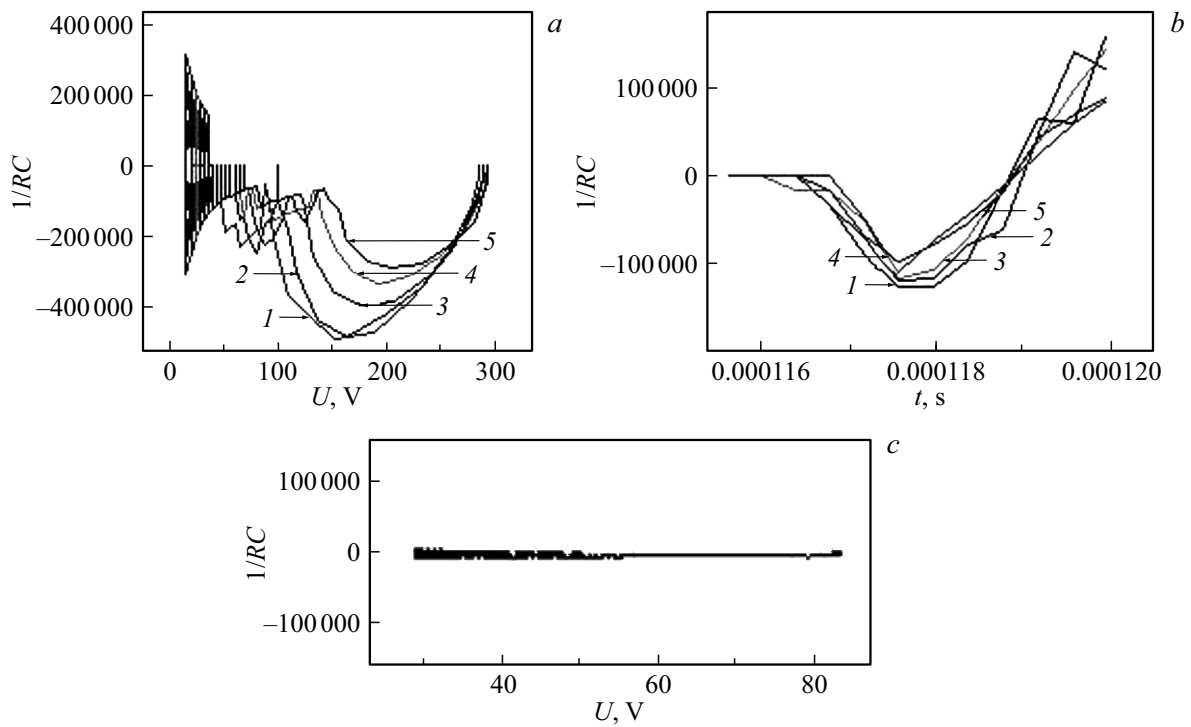
В соответствии с уравнением (2) получены выражения (5) для постоянной времени переходного процесса ( $RC$ ) на нисходящей ветви:

$$\begin{aligned} R(t)C(t) &= - \left( d(\ln(U_i(t)/U_{io})) / dt \right)^{-1} \\ &= (dU_o/U_o dt - dU_i(t)/U_i(t) dt)^{-1} \end{aligned} \tag{5}$$

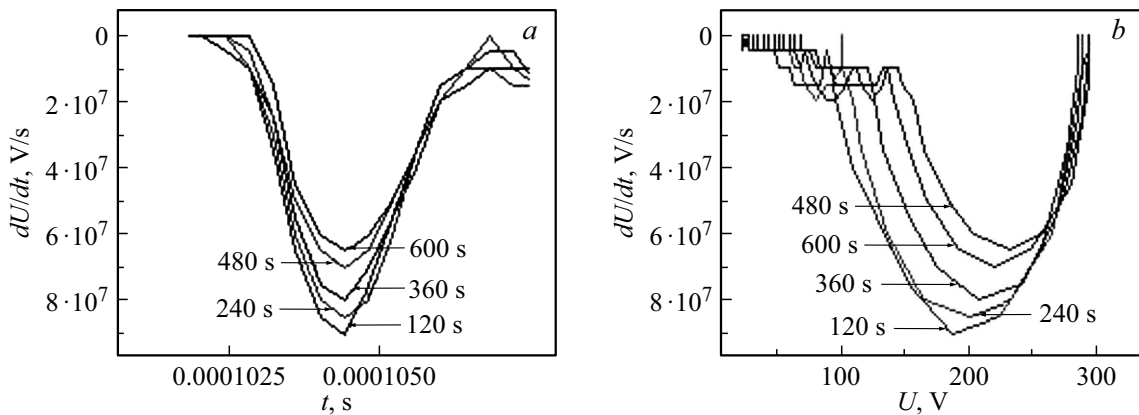
и (6) для постоянной времени переходного процесса ( $RC$ ) на восходящей ветви трапециевидного импульса напряжения:

$$R(t)C(t) = - \left( d(\ln(1 - (U_i(t)/U_{io}))) / dt \right)^{-1}. \tag{6}$$

Экспериментально полученные хронопотенциометрические зависимости (рис. 2, a) позволяют построить график мгновенных значений постоянной времени переходного процесса ( $RC$ ) в соответствии с представленными выше уравнениями. Участки хронопотенциометрических зависимостей (рис. 2, a) после точки отключения напряжения ( $t_0$ ) используются для изучения зажигания и гашения дугового процесса. Зажигание и гашение сопровождаются изменением постоянной времени переходного процесса ( $RC$ ), поэтому на зависимостях



**Рис. 3.** Зависимости обратной величины постоянной времени переходного процесса ( $-1/RC$ ) нисходящей ветви трапециевидного импульса напряжения от напряжения (a) и длительности процесса (b): 1 — 120, 2 — 240, 3 — 360, 4 — 480, 5 — 600 с при микроплазменном процессе и при отсутствии микроплазменных разрядов (c).



**Рис. 4.** Зависимость скорости изменения потенциала ( $dU/dt$ ) на нисходящей ветви трапециевидного импульса после отключения напряжения от времени (a) и от напряжения (b).

мгновенного значения постоянной времени переходного процесса ( $RC$ ) нисходящей ветви трапециевидного импульса от напряжения и от длительности процесса (рис. 3), рассчитанных из рис. 2, должны наблюдаться резкие изменения ( $RC$ ). При гашении дуговых процессов происходит увеличение сопротивления и уменьшение обратной величины постоянной времени переходного процесса ( $-1/RC$ ) (рис. 3).

Как видно из рис. 3, резкое уменьшение обратной величины постоянной времени переходного процесса ( $-1/RC$ ) наблюдается при напряжении от 200 В, что связано с гашением дуговых процессов, которое дости-

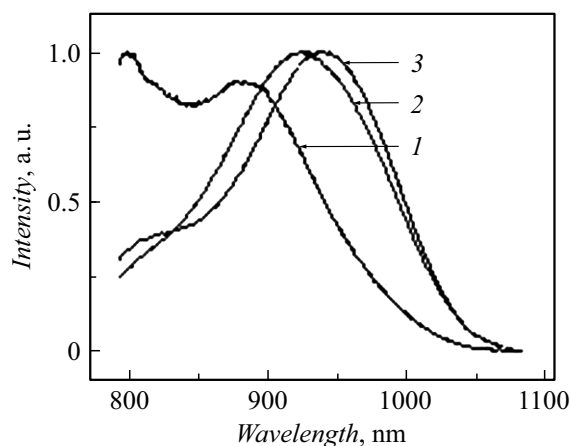
гает минимальных значений при напряжениях от 90 до 140 В в зависимости от продолжительности нанесения и соответственно от толщины покрытия (рис. 4). Процесс гашения дуговых процессов, обозначенный на рис. 3 как ( $-1/RC$ ), соответствует времени 118  $\mu$ s с начала процесса. Микроплазменный процесс — коллективный, поэтому не стоит ожидать мгновенного гашения микроплазменных разрядов как во времени, так и при изменении потенциала, и нужно рассматривать этот процесс во времени. Для исследования причин колебаний обратной величины постоянной времени переходного процесса ( $-1/RC$ ) при напряжении от 100 В и ниже

приведены ее изменения в этом интервале для процессов нанесения покрытия при отсутствии микроплазменных разрядов (рис. 3, *c*). Обратная величина постоянной времени переходного процесса ( $-1/RC$ ) для анодной части имеет незначительные колебания и стремится к нулю, что говорит о высоком сопротивлении анодного процесса (рис. 3, *c*). Это подтверждают зависимости колебательного процесса (рис. 3, *a*) при низких напряжениях в присутствии микроплазменных разрядов, обусловленных переходными процессами, возникающими после гашения микроразрядов.

Изучена скорость изменения потенциала ( $dU/dt$ ) на нисходящей ветви трапециевидного импульса напряжения в зависимости от продолжительности микроплазменного процесса и от толщины покрытия при различном времени обработки поверхности алюминиевого сплава АМг6 в электролите состава:  $H_3BO_3$  — 35 г/л, NaOH — 15 г/л, NaF — 10 г/л,  $H_3PO_4$  — 11 г/л,  $H_2O$  (рис. 4).

При отсутствии микроплазменных разрядов наблюдается отсутствие переходных процессов; это указывает на то, что переходный колебательный процесс инициирован микроплазменными разрядами (рис. 4). С увеличением продолжительности нанесения и соответственно толщины покрытия максимум скорости изменения потенциала уменьшается со скоростью 107 V/s при увеличении толщины покрытия на 1  $\mu m$ . С увеличением толщины покрытия максимум скорости изменения напряжения сдвигается в сторону более высоких напряжений.

Поскольку микроплазменный процесс — это коллективный процесс, включающий множество микроплазменных (коронных) разрядов на поверхности (рис. 1), можно наблюдать начало гашения микроплазменных разрядов во времени, которое связано с уменьшением обратной величины постоянной времени переходного процесса ( $-1/RC$ ) в интервале напряжений 200–140 V, что соответствует скачкам напряжения на нисходящей и восходящей ветвях импульса тока (рис. 2, *b*). Потенциал гашения микроплазменных процессов соответствует потенциалам 90–140 V. При этом наблюдается минимум постоянной времени переходного процесса ( $RC$ ), который зависит от толщины покрытия, растущей при увеличении продолжительности нанесения покрытия. Это сказывается на величине сопротивления и емкости и соответственно на величине постоянной времени переходного процесса ( $RC$ ) и скорости изменения потенциала ( $dU/dt$ ). Выявленная зависимость позволяет определять соотношение толщины покрытия и сквозной пористости, так как толщина и пористость покрытия влияют на величину сопротивления и емкости на границе раздела фаз. В момент гашения дуги ток проходит через минимальное значение, которое может соответствовать току электрохимической реакции, и природа процесса изменяется: высокотемпературная химическая реакция образования материала, идущая под действием микроплазменных разрядов, становится электрохимической, и соответственно изменяются состав, строение



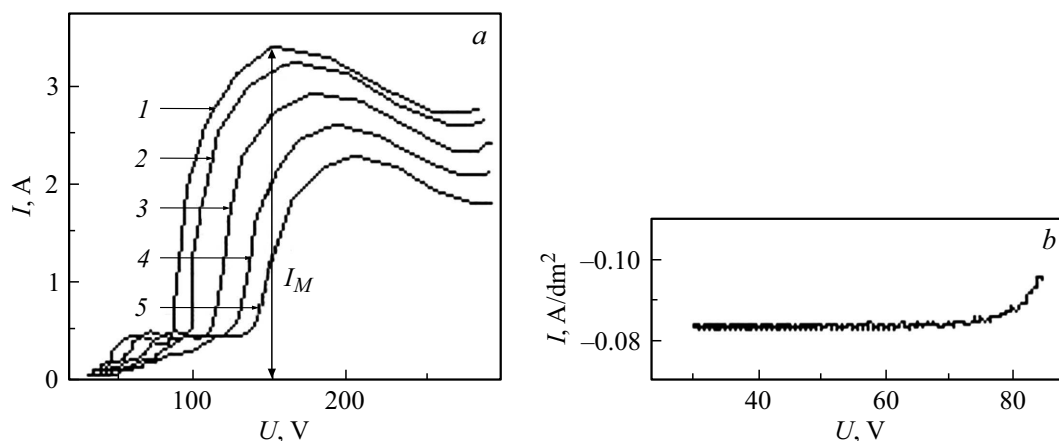
**Рис. 5.** Спектры отражения ( $\lambda_{ex} = 785$  nm) покрытий, полученных в электролите:  $H_3BO_3$  — 35 г/л, NaOH — 15 г/л, NaF — 10 г/л,  $H_3PO_4$  — 11 г/л,  $H_2O$ ;  $t = 600$  s. Для кривой 1 —  $U = 100$  V,  $\tau = 100$   $\mu s$ ; для кривой 2 —  $U = 400$  V,  $\tau = 100$   $\mu s$ ; для кривой 3 —  $U = 400$  V,  $\tau = 200$   $\mu s$ .

и структура покрытия. На рис. 5 приведены спектры отражения покрытий, полученных анодированием (кривая 1) и в режиме микроплазменного оксидирования (кривые 2, 3).

Как видно из рис. 5, спектры отражения микроплазменных покрытий отличаются от спектра покрытия, полученного в режиме анодирования. Следовательно, структура и строение таких покрытий различаются, что говорит о важности определения напряжения гашения микроплазменных процессов.

Увеличение толщины покрытия сопровождается изменением сопротивления оксидной пленки. Кроме этого, в процессе гашения дуги происходит увеличение сопротивления, так как дуговой процесс переходит в электрохимический. Обратная величина постоянной времени переходного процесса ( $-1/RC$ ) стремится к нулю при потенциалах ниже 150 V, причем с увеличением толщины покрытия (продолжительности обработки) на зависимости постоянной времени переходного процесса ( $RC$ ) от потенциала и от продолжительности процесса наблюдается сдвиг потенциала минимума обратной величины постоянной времени переходного процесса ( $RC$ ) в сторону увеличения потенциала от 100 до 140 V, что связано с толщиной покрытия. Это позволяет определить момент гашения микроплазменной дуги в зависимости от продолжительности микроплазменного процесса, от напряжения и от толщины покрытия. Знание потенциала гашения микроплазменных разрядов позволяет управлять структурой полученных покрытий путем изменения природы получения оксидных материалов на поверхности металла в растворах электролитов [6].

Процесс гашения микроплазменных разрядов сопровождается переходными процессами (колебаниями тока), которые наблюдаются при низких потенциалах. Одной из основных характеристик микроплазменной и



**Рис. 6.** Нисходящие ветви вольт-амперных зависимостей для трапециевидного импульса напряжения при реализации микроплазменных процессов (а) при продолжительности нанесения покрытия: 1 — 120, 2 — 240, 3 — 360, 4 — 480, 5 — 600 с и без микроплазменных процессов (б).

электрохимической систем является вольт-амперная зависимость, связывающая скорость процесса (плотность тока) и величину энергетического воздействия (для равновесных процессов справедливо  $\nabla G = -zFU$ , где  $\nabla G$  — изменение энергии Гиббса,  $z$  — число молей перенесенных электронов,  $F$  — число Фарадея,  $U$  — напряжение), в процессе восстановления в системе равновесия. Именно энергия влияет на строение и характер химических связей. Проведенные измерения позволяют получить вольт-амперные зависимости микроплазменной и электрохимической систем при выведении их из равновесия и при его восстановлении.

Вольт-амперная зависимость отражает свойства микроплазменной и электрохимической систем, характеризует электролит, материал основы, режимы синтеза, состояние продукта. На рис. 6 приведены типичные нисходящие ветви вольт-амперных зависимостей для трапециевидного импульса напряжения, полученные для различных продолжительностей формирования и для разных толщин наноструктурных неметаллических неорганических покрытий в условиях, когда микроплазменные процессы реализуются (рис. 6, а) и не реализуются (рис. 6, б).

На нисходящей ветви трапециевидного импульса напряжения наблюдаются максимумы тока при напряжении 200 В и минимумы тока при 90–140 В (рис. 6, а). С увеличением толщины сформированного пористого неметаллического неорганического покрытия величина максимума плотности тока ( $I_m$ ) уменьшается, потенциал минимума сдвигается в область более высоких напряжений со скоростью 4 В/μm, а величина тока уменьшается со скоростью 1.2 А/μm. Это связано с тем, что для покрытий большей толщины характерно большее падение напряжения, поэтому идет сдвиг минимума тока в сторону повышенного напряжения. Уменьшение максимума тока также связано с ростом толщины покрытия: чем толще покрытие, тем плотность тока меньше. На величине

максимума тока влияет пористость наноструктурного неметаллического неорганического покрытия.

Момент гашения микроплазменных разрядов связан с перегибом вольт-амперной зависимости при напряжениях 90–140 В. С увеличением толщины покрытия наблюдается сдвиг напряжения гашения микроплазменных процессов в сторону увеличения напряжения, что связано с ростом толщины покрытия.

Следует учитывать сквозную пористость сформированных покрытий.

Вольт-амперные зависимости в случае отсутствия микроплазменных процессов (рис. 6, б) отличаются малой величиной плотности тока, которая составляет до 15% от общего тока при малых напряжениях (до 100 В). Это позволяет считать скорость анодных процессов незначительной при больших напряжениях. Соответственно вклад в структуру образованных материалов и покрытий определяется интенсивностью высокотемпературных химических реакций и микроплазменных процессов.

Зависимость сдвига максимума напряжения и максимума тока, а также зависимость скорости изменения потенциала от толщины покрытия приведены на рис. 7.

Как видно из рис. 7, потенциал гашения микроплазменных процессов  $U_m$ , определенный из вольт-амперных зависимостей (рис. 6) и времени переходного процесса (рис. 4), линейно изменяется в зависимости от времени и толщины покрытия. Это позволяет управлять строением покрытия, если поддерживать процесс на одном значении напряжения, превышающем значение гашения микроплазменных разрядов. Потенциал гашения микроплазменных разрядов, определяемый по потенциалу гашения, максимуму тока и максимуму величины скорости спада напряжения, позволяет контролировать толщину и природу (электрохимическая или плазменная) нанесения покрытия непосредственно в процессе его получения.

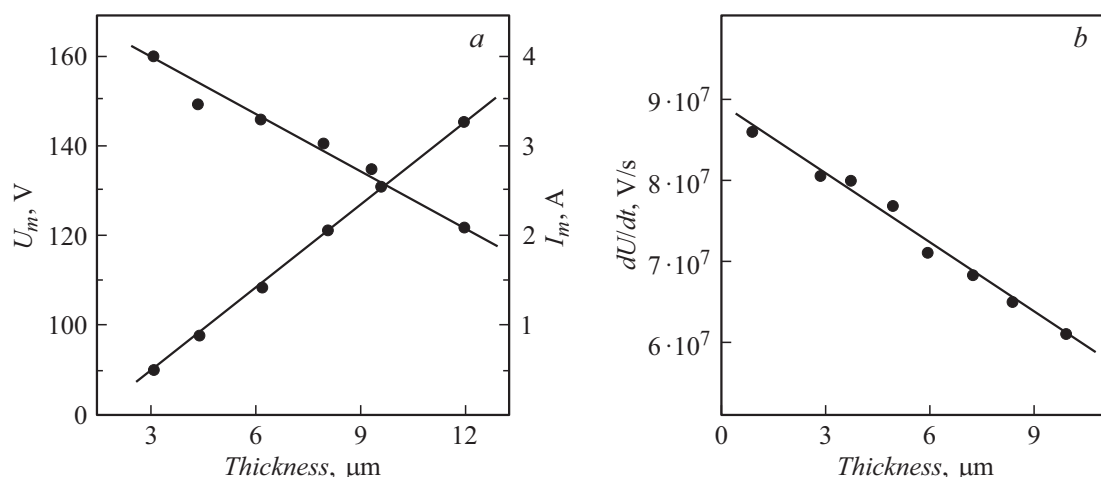


Рис. 7. Зависимость сдвига максимума напряжения ( $U_m$ ) и максимума тока ( $I_m$ ) от толщины покрытия (a) и зависимость скорости изменения потенциала ( $dU/dt$ ) от толщины покрытия (b).

Результаты проведенных исследований позволяют предсказывать и контролировать динамику изменения толщины покрытия еще на этапе разработки электрохимической системы и непосредственно в процессе нанесения покрытий.

### 3. Выводы

1. Разработаны физические и химические основы определения потенциалов зажигания и гашения микроплазменных разрядов, основанные на анализе зависимости постоянной времени переходного процесса ( $RC$ ) от напряжения и от длительности импульса при воздействии трапециевидным импульсом высокого напряжения на границу раздела фаз, приводящего к микроплазменным процессам в растворах электролитов, на основании измерений токов и напряжений на площадке, на нисходящих и восходящих ветвях трапециевидного импульса напряжения. Знание потенциалов зажигания и гашения микроплазменных разрядов позволяет определить природу процесса, при котором происходит образование покрытия. Высокотемпературная химическая реакция образования материала, идущая под действием микроплазменных разрядов, в момент гашения дуговых процессов меняется на электрохимическую.

2. Хронопотенциометрические и хроноамперметрические измерения на фронтах трапециевидного импульса позволяют исключить влияние источника питания и позволяют исследовать физические и химические процессы при выведении системы из равновесия и при восстановлении равновесия.

3. Природа процесса образования покрытия (электрохимический или плазменный) определяет свойства полученных покрытий (структуру, толщину, состав и др.).

4. Выявлены закономерности изменения вольт-амперных, хронопотенциометрических, хроноамперметрических зависимостей от условий синтеза, зависимости

постоянной времени переходного процесса ( $RC$ ) от напряжения и длительности процесса, зависимости скорости падения потенциала электрода после отключения от времени и от потенциала микроплазменной системы в процессе роста покрытия при высокоэнергетическом импульсном воздействии на границу раздела фаз.

5. Показано, что выявленные закономерности имеют системный характер и справедливы для микроплазменных систем, процессы в которых связаны с синтезом неметаллических неорганических покрытий. Скорость роста и пористость покрытий могут быть оценены на основании максимумов тока вольт-амперных зависимостей, сдвига минимума вольт-амперной зависимости, скорости изменения потенциала, обратной величины постоянной времени переходного процесса ( $-1/RC$ ) при напряжении гашения микроплазменных разрядов непосредственно в процессе синтеза покрытий.

6. Получены вольт-амперные зависимости при скоростях нарастания и спада напряжения потенциала от  $10^6$  до  $10^8$  V/s.

7. Результаты исследования помогут разрабатывать и *in situ* контролировать синтез покрытий.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] В.И. Ролдугин. *Физикохимия поверхности* (Интеллект, Долгопрудный, 2011)
- [2] Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. *Введение в электрохимическую кинетику* (Высшая школа, М., 1983)
- [3] К. Феттер. *Электрохимическая кинетика* (Химия, М., 1967)
- [4] Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. *Электрохимия* (Химия, КолосС, М., 2006)



- [5] R.G. Compton, C. Batchelor, ed J.F. Dickinson. *Understanding Voltammetry: Problems and Solutions* (Imperial College Press, 2012)
- [6] А.И. Мамаев, В.А. Мамаева, В.Н. Бориков, Т.И. Дорофеева. *Формирование наноструктурных неметаллических неорганических покрытий путем локализации высокоэнергетических потоков на границе раздела фаз* (Изд-во Том. ун-та, Томск, 2010)
- [7] А.И. Мамаев, В.А. Мамаева, Ю.Н. Долгова, А.Е. Рябиков. *Известия вузов. Физика*, **65** (1), 119 (2022). DOI: 10.17223/00213411/65/1/119
- [8] А.И. Мамаев, В.А. Мамаева, Е.Ю. Белецкая, А.К. Чубенко, Т.А. Константинова. *Известия вузов. Физика*, **56** (8), 100 (2013) [A.I. Mamaev, V.A. Mamaeva, E.Yu. Beletskaya, A.K. Chubenko, T.A. Konstantinova. *Russian physics journal*, **56** (8), 959 (2013). DOI: 10.1007/s11182-013-0124-3]
- [9] А.И. Мамаев, Ю.Н. Долгова, А.А. Ельцов, Г.В. Плеханов, А.Е. Рябиков, Т.А. Баранова, В.А. Мамаева. *Известия вузов. Физика*, **63** (7), 146 (2020). DOI: 10.17223/00213411/63/7/146 [A.I. Mamaev, Yu.N. Dolgova, A.A. Yeltsov, G.V. Plekhanov, A.E. Ryabikov, T.A. Baranova, V.A. Mamaeva. *Russ. Phys. J.*, **63** (7), 1265 (2020). DOI: 10.1007/s11182-020-02149-6]
- [10] А.И. Мамаев, Ю.Н. Долгова, А.А. Ельцов, Г.В. Плеханов, А.Е. Рябиков, Т.А. Баранова, В.А. Мамаева. *Известия вузов. Физика*, **63** (9), 141 (2020). DOI: 10.17223/00213411/63/9/141 [A.I. Mamaev, Yu.N. Dolgova, E.Yu. Beletskaya, V.A. Mamaeva, T.A. Baranova. *Russ. Phys. J.*, **63** (9), 1605 (2021). DOI: 10.1007/s11182-021-02212-w]
- [11] И.В. Суминов. *Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов* (Техносфера, М., 2011)
- [12] А.В. Суминов. *Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование)* (ЭКОМЕТ, М., 2005)
- [13] Г.В. Зевеке, П.А. Ионкин, А.В. Нетушил, С.В. Страхов. *Основы теории цепей* (Энергоатомиздат, М., 2007)