

Физические и химические закономерности импульсного микроплазменного формирования оксидных покрытий микронной точности

© 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 21 июня 2023 г.

В окончательной редакции 26 сентября 2023 г.

Принято к публикации 26 сентября 2023 г.

Определены основные факторы влияния параметров импульсного микроплазменного оксидирования и режима движения электролита в гидродинамических пограничных слоях на физику и химию микроплазменных процессов в водных растворах электролитов. В результате математического моделирования микроплазменных процессов получено уравнение, связывающее параметры оксидирования, характеристики электролита, пространственные параметры, толщину пористого оксидного слоя и продолжительность горения разряда. Показано влияние вязкости и режима движения электролита на вольт-амперные характеристики, спектры отражения и структуру поверхности покрытий. Доказано, что импульсное микроплазменное оксидирование при малых длительностях импульса напряжения позволяет управлять характеристиками покрытия и создавать пористые структуры микронной точности заданного строения.

Ключевые слова: оксидные покрытия, микроплазменное оксидирование, электролит, пористый слой, слой Прандтля.

DOI: 10.61011/JTF.2023.11.56491.154-23

Введение

Микроплазменные процессы в водных растворах электролитов, инициируемые воздействием высоких поляризующих напряжений на границу раздела „электролит–электрод“, ранее описаны как особого вида свечение [1]. В настоящее время микроплазменные процессы активно изучаются [2–5], им находят все большее применение в промышленности [5–8], причем затрагиваются такие области, как разработка функциональных, каталитических покрытий на титане [4–8], магнии [9], алюминии и др.

Формирование покрытия сопровождается связанными между собой физическими, химическими, электрохимическими, микроплазменными процессами, каждый из которых имеет разную мгновенную скорость как в течение всего процесса, так и в течение длительности одного импульса напряжения. Скорость связана с условиями импульсного микроплазменного оксидирования (ИМПО). Изменение таких параметров ИМПО, как поляризующее напряжение, длительность импульса напряжения, продолжительность оксидирования, состав, режим и скорость движения электролита и др., может приводить к изменению структуры, свойств и функционального назначения оксидного покрытия. Большое количество факторов, влияющих на свойства покрытия, создает не только сложности, но и дает возможности конструирования покрытий с управляемым регулярным составом, строением и свойствами. Это особенно важно

при создании регулярных микроструктур для деталей микромашин и микроэлектроники.

При обработке деталей больших размеров становится очевидным разное качество покрытий в разных местах обрабатываемой поверхности. Сохранение качества покрытия по всей обрабатываемой поверхности — важная часть технологического применения ИМПО.

Одним из наиболее существенных факторов, влияющих на качество покрытия, является характер движения электролита вблизи обрабатываемой поверхности. Поведение импульсных микроплазменных разрядов (разрядов) в зависимости от режимов движения электролита ранее не моделировалось в связи со сложностью или невозможностью проведения точных измерений. Выявление физических и химических основ самоорганизации коллективного импульсного микроплазменного процесса в растворах в известной мере позволит решать такие задачи.

Цель — выявление и моделирование физических и химических закономерностей формирования функциональных пористых оксидных покрытий микронной точности в режиме импульсного микроплазменного оксидирования с учетом влияния гидродинамического фактора.

1. Математическое моделирование разряда в водных растворах

Согласно одной из точек зрения [10–14], считается, что при нагреве электролита его компоненты испыты-

вают трансформации, переходя от жидкого состояния в газообразное, возникает локальная парогазовая область, в ней происходит пробой и возникает микроплазменный разряд. В настоящей работе исходим из того, что для возникновения разряда одного лишь нагрева недостаточно — в первую очередь для этого необходимы высокая плотность тока и такая напряженность электрического поля, которая превышает электрическую прочность материала основы (металла). В настоящей работе рассмотрены процессы (массоперенос, концентрационные потоки и распределение тока и др., величины и распределение в пространстве которых зависят от длительности импульса) в слое Прандтля и в толщине пористого покрытия. Электролит в этих слоях считается слабо перемешиваемым. Наибольшая напряженность электрического поля и величина тока возникают в слоях, толщина которых близка к субмикронным и микронным размерам. Пробой возникает в порах, заполненных электролитом. Именно в этом слое возникает разряд, один полюс которого закреплен на границе металл–раствор в поре, а второй, по мере развития разряда (в течение длительности импульса), перемещается в раствор через слой Прандтля. Заряд гаснет по двум основным причинам. Первая причина — происходит увеличение длины дуги, что приводит к уменьшению напряженности электрического поля в разряде, после чего он гаснет. Вторая причина — это длительность импульса (при прекращении внешнего воздействия дуга гаснет). На постоянном токе или постоянном напряжении гашение происходит тогда, когда длина дуги достигает слоя Прандтля. На увеличение длины дуги влияет и скорость движения электролита в слое Прандтля. Именно эти параметры входят в представленные в настоящей работе уравнения.

Начальные стадии импульсных микроплазменных процессов, как и закономерности перехода электрохимических реакций в плазмохимические, описаны для ИМПО ранее [8].

Для возникновения и поддержания разряда необходимы, по крайней мере, два условия:

1. Разряд возникает в точке, где плотность энергетических потоков превышает энергию химической связи материала, что приводит к образованию ионов и радикалов, способных переносить электричество.

2. Разряд локализуется в области высоких напряженностей электрического поля.

Именно эти два условия определяют размер (толщину) микроплазменного пространства — области гидродинамического пограничного слоя, в которой локализуются микроплазменные процессы.

Микроплазменный разряд в растворе нельзя рассматривать как пробой диэлектрика. Это пробой в электролите с высокой концентрацией неорганических солей и кислот. Перенос электрического тока в шнуре дуги осуществляется ионами, поэтому для моделирования напряженности электрического поля необходимо найти концентрационное распределение ионов в зависимости

от влияния внешних факторов. Стартовым процессом является подключение потенциала к электроду — это обеспечивает запуск электродных реакций. При высоких потенциалах скорость электрохимических реакций высокая, а концентрация ионов, участвующих в реакциях на поверхности электрода, по истечении некоторого времени становится равной нулю. Процесс лимитируется доставкой ионов из глубины раствора электролита через слабо перемешиваемый приэлектродный слой Прандтля. В приэлектродной области формируется распределение ионов с высоким градиентом концентрации, которое зависит от длительности импульса напряжения и его формы. Низкая концентрация ионов у поверхности электрода приводит к большому сопротивлению электролита (R) в приэлектродном слое, а высокий градиент концентрации ионов — к высоким плотностям потоков заряженных частиц (I) к поверхности (высокой плотности тока). Происходит локализация высокоэнергетических потоков (Q) в этом слое ($Q = I^2 R t$). Результат — инициация микроплазменных разрядов [8]. В пористом оксидном слое реакции идут между металлом и электролитом как внутри пор, так и в гидродинамическом пограничном слое Прандтля [15,16]. Разряд в анодном режиме приводит к разогреву локального участка поверхности оксидируемого вентильного металла до высокой температуры; образуется парогазовая область; начинаются электродные и самопроизвольные высокотемпературные химические реакции взаимодействия металла с водой. В результате получают сложные оксиды металла основы и оксидов металлов, введенных в электролит, которые могут участвовать в образовании покрытий сложного состава.

В основе моделирования разряда с учетом гидродинамического фактора лежат следующие положения и допущения:

1. Микроплазменный процесс — коллективный процесс горения множества разрядов.

2. Единичный разряд имеет катодную и анодную части дуги, расположенные на границе между металлом и электролитом, включая пористый оксидный слой. Оксидный слой имеет высокое сопротивление и ток не проводит. Микроплазменный процесс идет по трещинам и порам в покрытии, заполненным электролитом.

3. Концентрационные изменения носителей заряда находятся внутри гидродинамического пограничного слоя, захватывая поры и трещины оксидного слоя. В объеме электролита концентрация не меняется. Толщина микроплазменного пространства определяется распределением носителей заряда (ионов) и напряженностью электрического поля в пограничном слое между точкой с нулевой концентрацией ионов (поверхность электрода) и точкой, в которой концентрация ионов электролита равна объемной.

4. Шнур разряда находится как в порах оксидного слоя, так и в электролите. При движении электролита часть шнура, находящегося вне пор в пограничном слое, сдвигается со скоростью перемещения электролита.

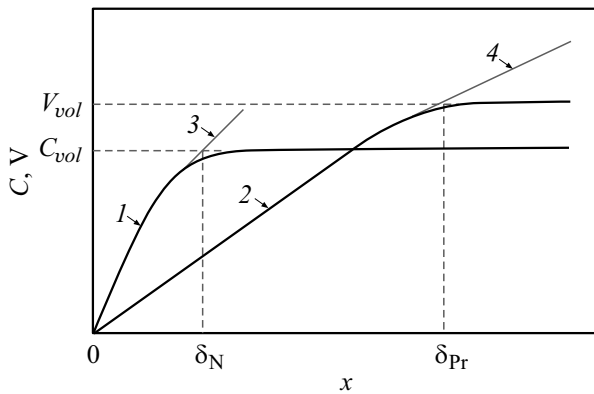


Рис. 1. Зависимость концентрационного распределения и скорости движения жидкости от расстояния до поверхности (x): 1 — концентрационное распределение ионов, 2 — распределение скорости движения электролита в гидродинамическом пограничном слое Прандтля, 3 — толщина микроплазменного пространства по Нернсту (δ_N), 4 — толщина пограничного слоя Прандтля (δ_{Pr}).

5. Напряженность электрического поля равномерна по всей длине дуги.

Разряд гаснет, когда напряженность электрического поля достигает значений напряженности гашения дуги [17].

Жидкости обладают внутренним трением и поэтому пограничные с поверхностью электрода слои электролита характеризуются затрудненным конвективным перемешиванием вблизи границы раздела „электролит–электрод“, что сказывается на распределении ионов при старте электрохимических реакций. При высоких поляризующих напряжениях и высоких скоростях электрохимических реакций распределение концентрации ионов $C(x, \tau)$ в диффузионном слое определяется соотношением

$$C(x, \tau) = C_{vol} \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_e \tau}} \right), \quad (1)$$

где C_{vol} — объемная концентрация ионов, x — расстояние до поверхности электрода, D_e — эффективный коэффициент диффузии ионов в электролите, τ — длительность импульса напряжения [8, 17–20].

Как видно из рис. 1, скорость перемешивания электролита (кривая 2) влияет на концентрационное распределение ионов (кривая 1). Это влияние увеличивается при удалении от поверхности электрода и уменьшается при сокращении области концентрационных изменений.

Изменение концентраций носителей заряда (ионов), распределение напряжения и напряженности электрического поля определяют толщину микроплазменного пространства, в котором локализуются микроплазменные разряды. Размеры разрядов зависят от многих факторов. По аналогии с подходами, разработанным Прандтлем для гидродинамики и Нернстом — для концентрационных слоев [15, 16], определим среднюю толщину (l_{mean})

микроплазменного пространства как координату точки пересечения объемной концентрации ионов с производной концентрации ионов на поверхности:

$$l_{mean} = C_{vol} \cdot \left(\frac{dC}{d\tau} \right)^{-1} = \sqrt{\pi D_e \tau} \exp \left(\frac{x^2}{4D_e \tau} \right). \quad (2)$$

Средняя толщина микроплазменного пространства зависит от длительности импульса и от эффективного коэффициента диффузии ионов (рис. 2).

Как видно из рис. 2, с увеличением длительности импульса и с увеличением эффективного коэффициента диффузии средняя толщина микроплазменного пространства возрастает.

Другим фактором, влияющим на толщину микроплазменного пространства, является режим движения электролита в приэлектродном слое. Поскольку толщина микроплазменного пространства по Нернсту меньше толщины гидродинамического пограничного слоя Прандтля или равна ему (рис. 1), смещение анодной части разряда окажется внутри пограничного слоя Прандтля или достигнет его границы при больших длительностях импульса поляризующего напряжения.

Толщина гидродинамического пограничного слоя Прандтля на неподвижной пластине металлического электрода зависит от расстояния от точки набегания потока (момента встречи потока электролита с пластиной) как в ламинарном режиме движения электролита, так и в турбулентном (рис. 3). На границе гидродинамического слоя скорость движения электролита равна объемной скорости движения (V_{vol}). Внутри этого слоя скорость линейно меняется от нулевой до V_{vol} (рис. 1).

Для вращающегося электрода толщина пограничного слоя δ_{Pr} зависит только от скорости его вращения и, согласно Прандтлю [9], определяется выражением

$$\delta_{Pr} = 3V_{vol}^{-0.5} \nu^{0.5} l_s^{0.5}, \quad (3)$$

где l_s — расстояние от точки набегания потока, ν — кинематическая вязкость.

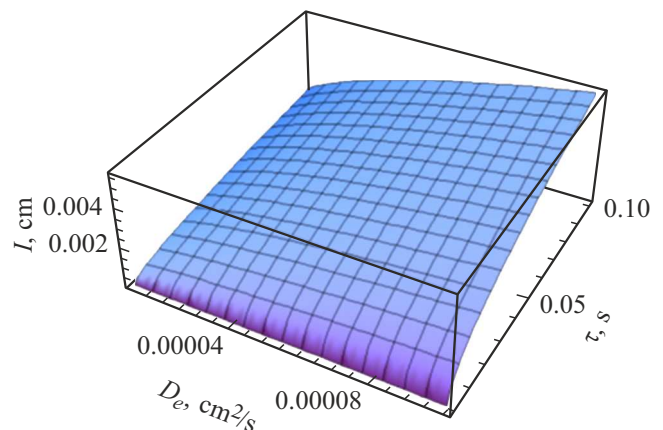


Рис. 2. Зависимость средней толщины микроплазменного пространства от длительности импульса и эффективного коэффициента диффузии ионов.

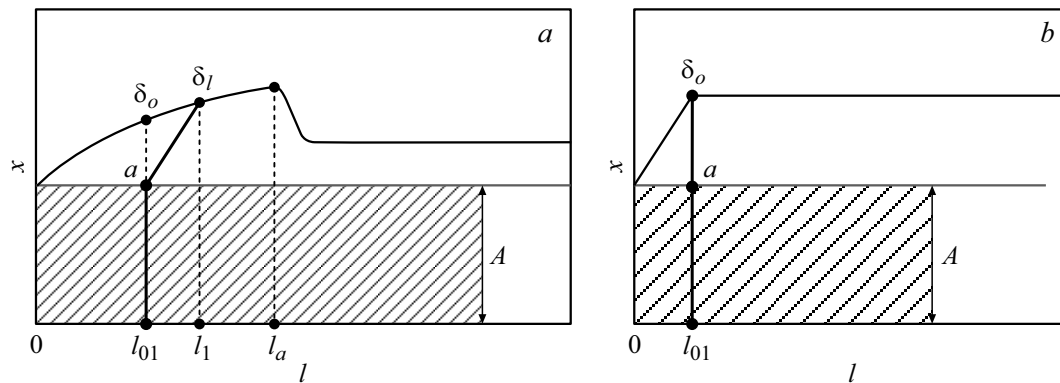


Рис. 3. Зависимость толщины пограничного слоя Прандтля вдоль поверхности пластины: x — расстояние до поверхности электрода, δ_0 — толщина пограничного слоя Прандтля, 0 — точка набегающего потока электролита, $(l_{01}, 0)$ — точка возникновения микроплазменного разряда, a — толщина пористого покрытия A ; a — для неподвижной пластины при ламинарном и турбулентном режимах движения электролита; l_a — длина ламинарного слоя (точка перехода ламинарного режима движения в турбулентный), линия $(l_{01}-l_1)$ — смещение анодной части дуги из точки (l_{01}, δ_0) в точку (l_1, δ_l) за время ее горения, линия $(a-\delta_l)$ между точками $(l_{01a}, l_1\delta_l)$ — линия смещения анодной части дуги между точками за время ее горения под действием потока электролита; b — для вращающегося электрода в ламинарном режиме движения электролита.

Микроплазменный разряд возникает в точке $(l_{01}, 0)$ на поверхности пластины; в начальный момент он расположен перпендикулярно линии $(l_{01} - \delta_0)$ как в порах покрытия, так и в слое электролита (рис. 3,а). При горении разряда происходит образование парогазовой ионизированной области, и это увеличивает толщину микроплазменного пространства (рис. 2). При проведении экспериментальных исследований визуально наблюдается резкий выброс парогазовых пузырьков с поверхности нормально к поверхности со скоростью до 1 cm/s на расстоянии до 8 mm от поверхности электрода.

На рис. 3, b толщина пограничного слоя Прандтля (δ_0) постоянна за исключением начального участка.

С учетом расширения парогазовой области динамика изменений микроплазменного пространства может быть описана соотношением

$$l_{mean} = \sqrt{\pi D_e \tau} \cdot \exp\left(\frac{(x + m\tau)^2}{4D_e \tau}\right), \quad (4)$$

где m — скорость изменения длины парогазовой области. В связи с движением электролита анодная часть дуги смещается по линии между точками с координатами (l_{01}, a) и (l_1, δ_l) (рис. 3,а). Величина смещения определяется скоростью движения электролита и толщиной микроплазменного пространства. В соответствии с представлениями Прандтля [9,21] скорость движения электролита внутри гидродинамического пограничного слоя изменяется линейно, достигая объемной скорости на границе пограничного слоя.

В зависимости от продолжительности горения разряда изменяется длина его дуги (l_{arc}), так как растет толщина микроплазменного пространства и анодная часть дуги смещается из-за движения электролита

$$l_{arc} = \sqrt{(l_{mean})^2 + (V_{vol}\tau)^2} + a. \quad (5)$$

Учитывая выражение (3) и считая, что скорость движения электролита (рис. 1) в рамках пограничного слоя изменяется линейно с расстоянием до поверхности, получаем

$$l_{arc} = a + \left(\left(\frac{\tau V_{vol} (\pi D_e \tau)^{0.5} \exp\left(\frac{(x+m\tau)^2}{4\pi D_e \tau}\right)}{3V_{vol}^{-0.5} \nu^{0.5} l_s^{0.5}} - a \right)^2 + \left((\pi D_e \tau)^{0.5} \exp\left(\frac{(x+m\tau)^2}{4\pi D_e \tau}\right) - a \right)^2 \right)^{0.5}. \quad (6)$$

При равномерном распределении напряженности электрического поля по длине дуги разряда справедливо

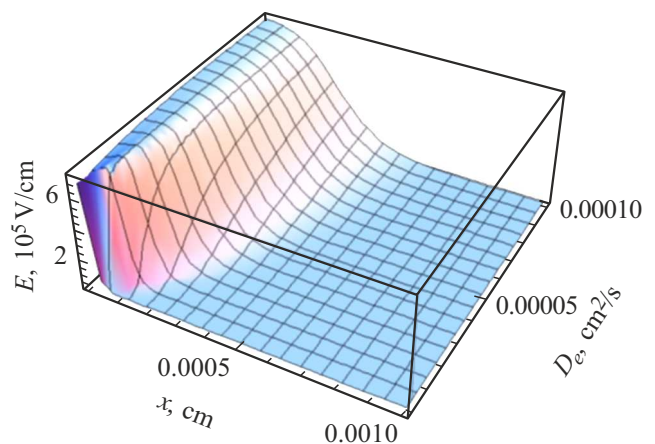


Рис. 4. Зависимость напряженности электрического поля от расстояния до поверхности электрода и от эффективного коэффициента диффузии при $V_{vol} = 5$ cm/s, $U = 300$ V, $l_s = 1$ cm, $a = 2 \mu\text{m}$, $\tau = 200 \mu\text{s}$.

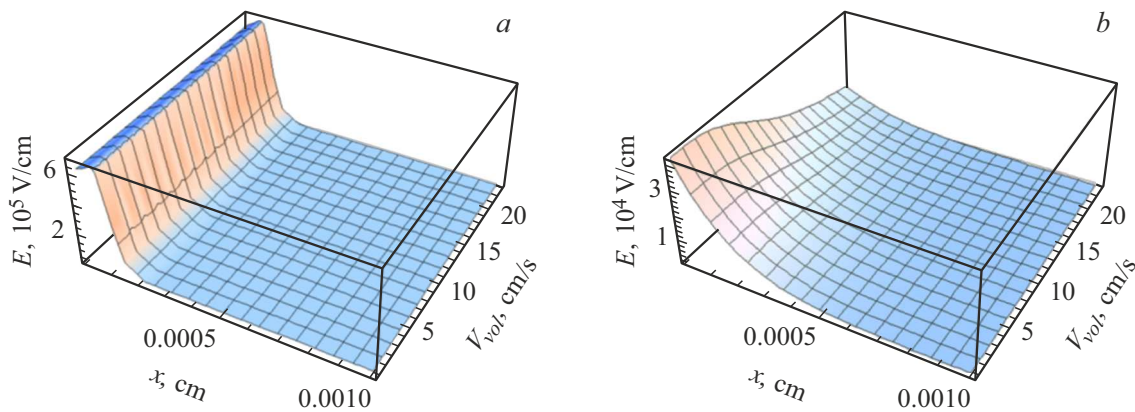


Рис. 5. Зависимость напряженности электрического поля от расстояния до поверхности электрода и от объемной скорости движения электролита при $D_e = 0.00001 \text{ cm}^2/\text{s}$, $U = 300 \text{ V}$, $l_s = 1 \text{ cm}$, $a = 2 \mu\text{m}$ для: a — $\tau = 200 \mu\text{s}$, b — $\tau = 10000 \mu\text{s}$.

соотношение

$$E = \frac{U}{l_{arc}} = U \left/ \left[a + \left(\left(\frac{\tau V_{vol} (\pi D_e \tau)^{0.5} \exp\left(\frac{(x+m\tau)^2}{4\pi D_e \tau}\right)}{3V_{vol}^{-0.5} \nu^{0.5} l_s^{0.5}} - a \right)^2 + \left(\pi D_e \tau \right)^{0.5} \exp\left(\frac{(x+m\tau)^2}{4\pi D_e \tau}\right) - a \right)^{0.5} \right] \right. \quad (7)$$

где E — напряженность электрического поля, U — поляризующее напряжение.

Условие гашения разряда

$$E - E_{quench} = \frac{U}{a + \sqrt{\delta^2 + (\tau V_{vol})^2}} - E_{quench} = 0, \quad (8)$$

где E — напряженность электрического поля по длине дуги разряда, E_{quench} — напряженность гашения разряда.

С использованием соотношения (8) получено уравнение (9), связывающее параметры ИМПО (поляризующее напряжение U , длительность импульса τ), характеристики электролита (режим движения электролита, объемная скорость движения электролита V_{vol} , кинематическая вязкость среды ν , эффективный коэффициент диффузии D_e , состав электролита (скрытый в таком параметре как сопротивление электролита из закона Ома $U = IR$), пространственные параметры (расстояние от точки набегания потока l_s , расстояние до поверхности электрода x), толщину пористого оксидного слоя a и продолжительность горения разряда $t_{disch.comb}$:

$$U \left/ \left[a + \left(\left(\frac{\tau_s V_{vol} (\pi D_e t_{disch.comb})^{0.5} \exp\left(\frac{(x+m\tau_s)^2}{4\pi D_e t_{disch.comb}}\right)}{3V_{vol}^{-0.5} \nu^{0.5} l_s^{0.5}} - a \right)^2 + \left(\pi D_e t_{disch.comb} \right)^{0.5} \exp\left(\frac{(x+m\tau_s)^2}{4\pi D_e t_{disch.comb}}\right) - a \right)^{0.5} \right] \right. - E_{quench} = 0. \quad (9)$$

Распределение напряженности электрического поля в микроплазменном пространстве и динамика ее изменения в зависимости от эффективного коэффициента диффузии приведена на рис. 4.

Как видно из рис. 4, с увеличением эффективного коэффициента диффузии напряженность электрического поля захватывает более широкую область приэлектродного слоя.

Зависимость напряженности электрического поля от объемной скорости движения электролита приведена на рис. 5.

При малых длительностях импульса (рис. 5, a) высокая напряженность электрического поля локализуется на границе раздела фаз и слабо зависит от объемной скорости движения электролита. При большой длительности импульса (рис. 5, b) увеличение объемной скорости движения электролита приводит к резкому уменьшению напряженности электрического поля.

На рис. 6 показана зависимость напряженности электрического поля от расстояния до поверхности электрода и от длительности импульса.

Соотношение (7) и рис. 4–6 показывают, что импульсы тока малой длительности приводят к высокой напряженности электрического поля на границе раздела фаз.

Напряженность электрического поля уменьшается с увеличением скорости изменения длины парогововой области (рис. 7) и зависит от толщины покрытия, формирующегося во время ИМПО (рис. 8).

С ростом толщины покрытия напряженность электрического поля уменьшается (рис. 8). Это подтверждает ранее хорошо известные экспериментальные данные о том, что для увеличения толщины покрытия необходимо увеличивать поляризующее напряжение. Поддержание постоянного напряжения приводит к зарастанию пор и большому разнообразию размеров пор.

Электрохимически формируемая анодная оксидная пленка имеет толщину порядка нескольких микрон. Однако при моделировании (рис. 8) представля-

ет интерес рассмотреть оксидную пленку еще более меньшей толщины, когда напряженность электрического поля и плотность тока будут максимальными, что приводит к возникновению микроплазменного разряда. В течение длительности импульса разряд сначала развивается, далее происходит увеличение длины его дуги и, в конце концов, он гаснет. Именно в начальном моменте импульса формируются поры, которые являются слабым местом в электрической прочности покрытия. Именно этот процесс моделируется и рассматривается на рис. 8, когда на начальном этапе роста покрытия формируется пористость: в этих условиях формируются покрытия толщиной до $35 \mu\text{m}$ с управляемой пористостью и размерами пор.

Изменение длительности импульса напряжения позволяет регулировать размер микроплазменного пространства, управлять распределением напряженности электрического поля в пограничном слое, управлять строе-

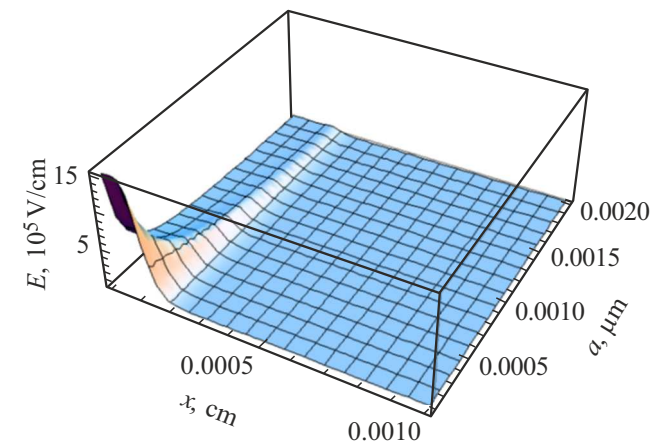


Рис. 8. Зависимость напряженности электрического поля от расстояния до поверхности электрода и от толщины покрытия при $D_e = 0.00001 \text{ cm}^2/\text{s}$, $U = 300 \text{ V}$, $\tau = 200 \mu\text{s}$, $l_s = 1 \text{ cm}$, $m = 0.1 \text{ cm/s}$.

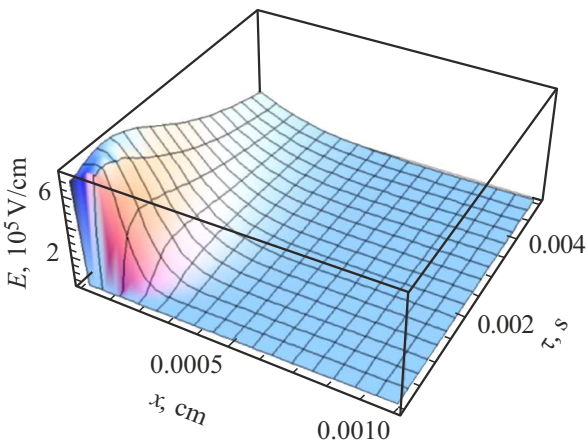


Рис. 6. Зависимость напряженности электрического поля от расстояния до поверхности электрода и от длительности импульса при $D_e = 0.00001 \text{ cm}^2/\text{s}$, $U = 300 \text{ V}$, $l_s = 1 \text{ cm}$, $a = 2 \mu\text{m}$.

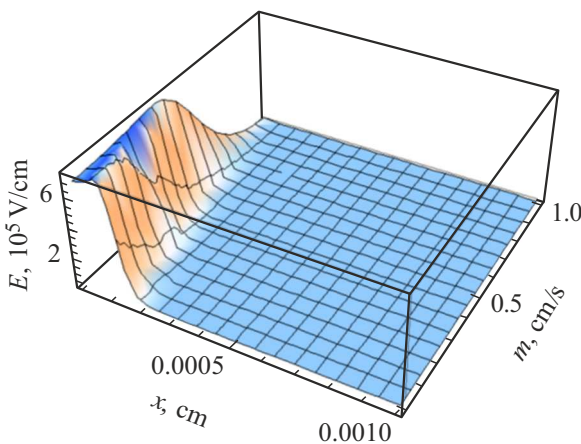


Рис. 7. Зависимость напряженности электрического поля от расстояния до поверхности электрода и от скорости изменения длины парогозовой области при $D_e = 0.00001 \text{ cm}^2/\text{s}$, $U = 300 \text{ V}$, $l_s = 1 \text{ cm}$, $a = 2 \mu\text{m}$.

нием покрытий. Если длительность импульса такова, что создается микроплазменное пространство, по толщине значительно меньшее, чем толщина пограничного слоя Прандтля, то структура оксидного покрытия зависит от длительности импульса и поляризующего напряжения.

В предельном случае, когда длительность импульса напряжения велика или напряжение постоянно, а анодная часть дуги достигает границы слоя Прандтля и дальше не продвигается (концентрация ионов на границе слоя Прандтля равна объемной в связи с конвективными потоками в электролите), строение покрытия зависит и от режимов оксидирования, и от скорости движения электролита. Продолжительность горения разряда определяется соотношением

$$t_{disch.comb} = \frac{1}{V_{vol}} \sqrt{\left(\frac{U}{E_{disch}} - a\right)^2 - \delta_{Pr}^2}, \quad (10)$$

где E_{disch} — напряженность электрического поля.

Напряженность электрического поля и соответственно вероятность возникновения разряда выше при коротких длительностях импульса. Визуально регистрируется увеличение количества и размеров микроплазменных разрядов с уменьшением длительности импульса напряжения, особенно когда толщина оксидного слоя мала.

2. Экспериментальная часть

2.1. Оборудование и методика для исследования вольт-амперных зависимостей

Для исследования влияния режимов движения электролита и регистрации вольт-амперных характеристик (ВАХ) использован информационно-измерительный комплекс (ИИК), созданный для изучения высокоэнергетических процессов в растворах электролитов

при прохождении импульсных токов высокой плотности [15,16]. Важность регистрации ВАХ состоит в том, что они в известной мере связывают скорость разных стадий процесса (ток) с его энергией ($\Delta G = -zFU$) и позволяют подойти к инструментальному исследованию различных лимитирующих фаз микроплазменного процесса на основании анализа ВАХ. Процесс формирования ИМПО-покрытий объясняется плазменными или электрохимическими закономерностями. Высокотемпературные химические реакции накладывают отпечаток на ВАХ и требуют более детального исследования.

ИИК состоит из микроплазменной части, источника трапециевидных импульсов напряжения „SIBSPARK“ с возможностью регулировки величины напряжения (от 10 до 600 V) и длительности импульса напряжения (от 10 до 300 μ s), синхронных во времени высокоскоростных устройств для цифровых измерений тока и напряжения, программного обеспечения для обработки результатов измерения. Микроплазменная часть представляет собой вращающийся электрод с возможностью управления скоростью вращения электрода и снабжена системой прокачки электролита для стабилизации его температуры. Высокоскоростные средства измерения позволяют синхронно во времени регистрировать и оцифровывать импульсы тока и напряжения с частотой 10^9 выборок в секунду, что позволяет получать ВАХ при скоростях изменения потенциала до 10^8 V/c на фронтах импульса тока. На основании этих прямых измерений получены ВАХ нисходящей части импульса напряжения [17,18] в зависимости от режимов ИМПО. Обработка результатов последовательного измерения импульсов тока и напряжения в количестве по 50 заключается в определении среднего значения с целью уменьшения влияния шумов.

Образцами служили цилиндры из сплава АМг3 диаметром 20 мм, высотой 20 мм с резьбовым отверстием в центре для крепления токоотвода. Боковая поверхность цилиндра изолировалась термоусадочной лентой. Торцевая рабочая поверхность шлифовалась до 7 класса чистоты поверхности. Каждый образец использовался только один раз. Методики измерений, обработки результатов измерений, сведения о вращающемся электроде и оборудовании описаны ранее [17,19].

2.2. Оборудование и методики для исследования состава, морфологии и спектров покрытий

Исследование химического состава в исследуемых образцах осуществлено методами энергодисперсионного рентгеновского микроанализа с применением растрового электронно-ионного микроскопа FEI Quanta 200 3D с энергодисперсионным микроанализатором АМТЕК EDAX. Химический состав оценивался в режиме сканирования площади 0.01 mm^2 и в режиме точки (режим spot) $\sim 0.1 \mu\text{m}^2$. Погрешность измерения не превышает 5% для элементов $Z > 10$.

Исследование морфологии поверхности покрытий проведено с использованием режима регистрации вторичных электронов при помощи растрового электронно-ионного микроскопа FEI Quanta 200 3D при ускоряющих напряжениях 5–10 kV.

Спектры регистрировались на рамановском спектрометре inVia (Renishaw, Великобритания) с микроскопом DM 2500M (Leica, Германия), объектив с увеличением $50\times$. Возбуждение сигнала осуществлялось непрерывным полупроводниковым лазером с длиной волны 785 nm. Мощность излучения лазера при измерениях составляла около 0.5 mW, регистрация спектра проводилась в стоксовой области в диапазоне $100\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ (793–1080 nm) в схеме на отражение. Мощность лазера выбиралась таким образом, чтобы не вызвать изменения в исследуемых образцах в результате лазерного воздействия. Измерения проводились на трех образцах каждого типа в пяти точках каждого образца. Спектральные сдвиги не превышали 0.2 nm ($\sim 4 \text{ cm}^{-1}$ для данной спектральной области).

Количественная оценка спектров проводилась на основании анализа самих спектров, полученных на образцах с разными режимами обработки. В настоящее время авторами проводится обширная работа по исследованию сдвигов спектров, что будет являться следующей отдельной работой (публикацией).

2.3. Исследование влияния условий ИМПО на характеристики покрытий в отсутствие контроля гидродинамического фактора

На рис. 9 представлены изображения покрытий, полученных на сплаве алюминия АМг3 в отсутствие контроля режима и скорости движения электролита при различных длительностях импульса. Состав электролита: H_3BO_3 — 35 g/l, NaOH — 15 g/l, NaF — 10 g/l, H_3PO_4 — 11 g/l, остальное — H_2O ; температура электролита — 25–28°C. Марка химических материалов — ОСЧ. $U = 350 \text{ V}$, продолжительность ИМПО — 600 s. При длительности импульса 50 μ s образуются покрытия с равномерным распределением пор по поверхности; диаметр пор — около 2 μ m. При длительности импульса 100 μ s количество пор уменьшается (в сравнении с ИМПО при 50 μ s), а диаметр пор увеличивается до 3 μ m (рис. 9).

При длительностях импульса 100, 150, 200 и 250 μ s образуются поры диаметром от 3 до 5 μ m (см. таблицу). Дальнейшее увеличение длительности импульса (300 μ s и более) и продолжительности ИМПО (более 600 s) приводит к зарастиванию пор, большому разбросу диаметров пор, появляется большое количество мелких пор в местах пробоя и внутри больших пор.

Скорость роста покрытий уменьшается с увеличением продолжительности ИМПО для любой формы поляризуемого напряжения (рис. 10). Состав электролита: H_3BO_3 — 35 g/l, NaOH — 15 g/l, NaF — 10 g/l, H_3PO_4 — 11 g/l, H_2O . $U = 350 \text{ V}$, $\tau = 200 \mu\text{s}$.

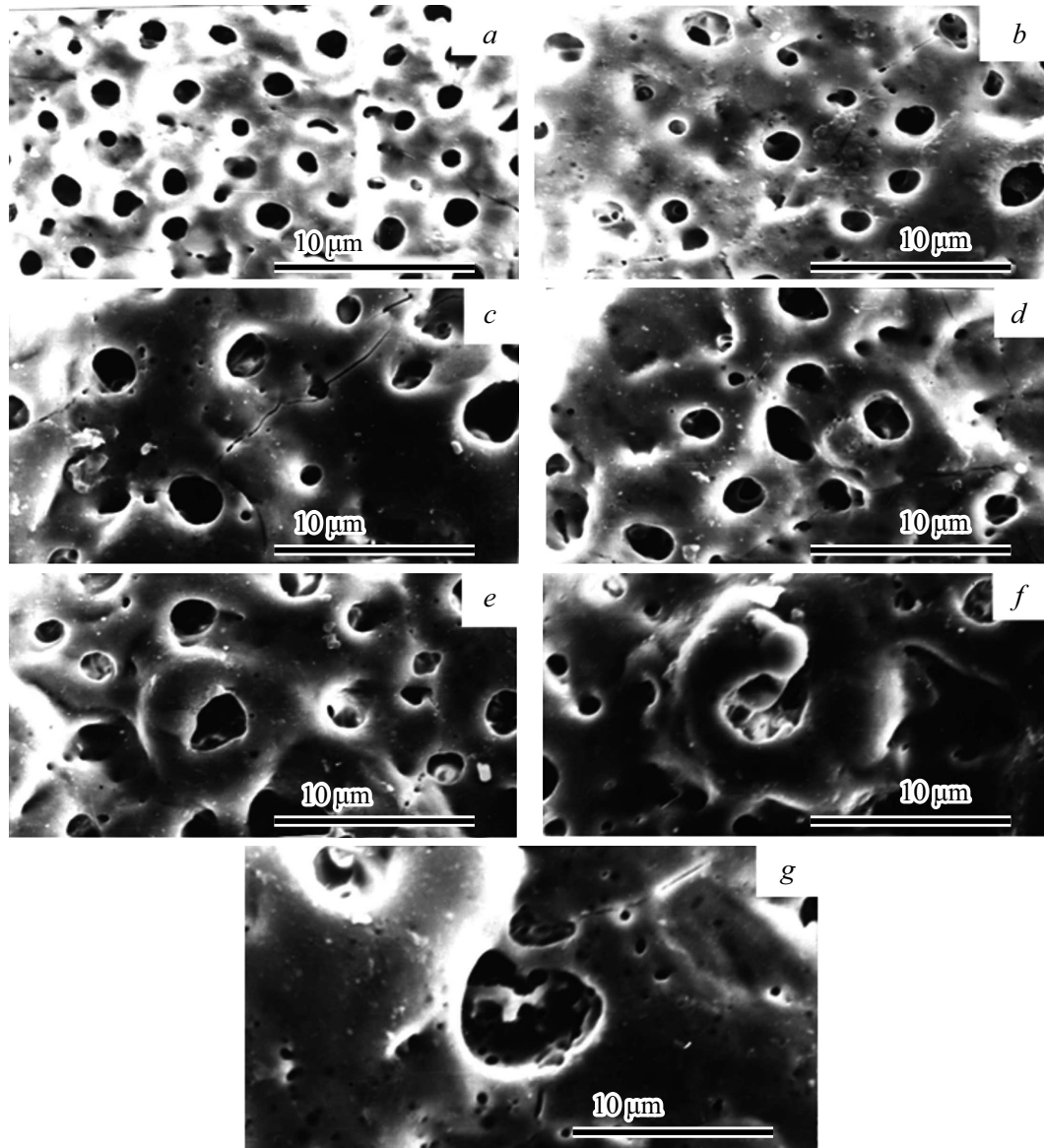


Рис. 9. Влияние длительности импульса на морфологию покрытий (увеличение $\times 2500$): *a* — 50, *b* — 100, *c* — 150, *d* — 200, *e* — 250, *f* — 300, *g* — 400 μs .

Зависимость среднего диаметра пор от длительности импульса

Длительность импульса, μs	50	70	100	150	200	250	300
Средний диаметр пор, μm	1.94 ± 0.14	2.10 ± 0.15	3.50 ± 0.25	4.20 ± 0.29	4.70 ± 0.33	4.80 ± 0.34	4.85 ± 0.34

Как видно из рис. 8, с увеличением продолжительности процесса увеличивается толщина покрытия, напряженность электрического поля падает (рис. 6). Это характерно как для трапециевидной, так и для полупериода синусоидальной формы импульса поляризирующего напряжения (рис. 10).

Напряженность электрического поля в слое электролита с увеличением толщины покрытия уменьша-

ется (рис. 8) и соответственно уменьшается толщина микроплазменного пространства, поэтому при высоких напряжениях изменяется элементный состав покрытий.

На рис. 11–14 приведены зависимости элементного состава покрытия от продолжительности ИМПО, от длительности импульса, от поляризирующего напряжения и от концентрации добавки (KMnO_4) соответственно. Для рис. 11–13 состав электролита: H_3BO_3 — 35 г/л,

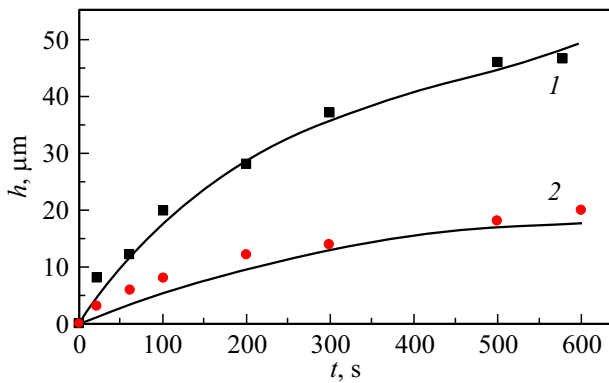


Рис. 10. Зависимость толщины покрытия от продолжительности ИМПО для: 1 — трапециевидной формы импульсов, 2 — полупериода синусоидальной формы импульсов.

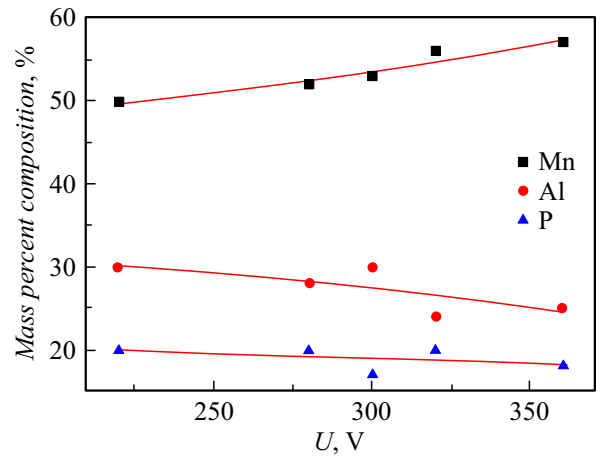


Рис. 13. Изменение элементного состава покрытий в зависимости от поляризующего напряжения при $\tau = 200 \mu\text{s}$, продолжительность ИМПО — 600 s.

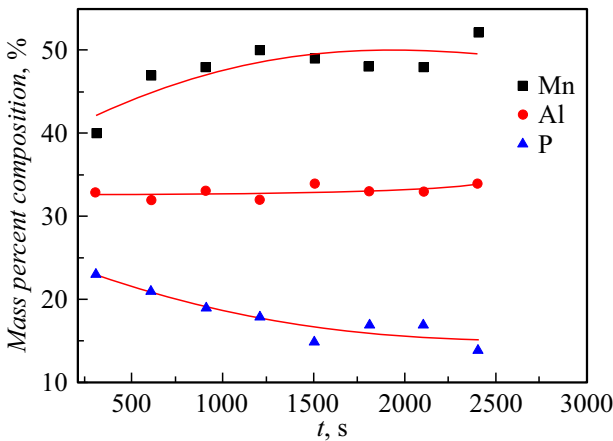


Рис. 11. Изменение элементного состава покрытий в зависимости от продолжительности ИМПО при $U = 350 \text{ V}$, $\tau = 200 \tau \text{ s}$.

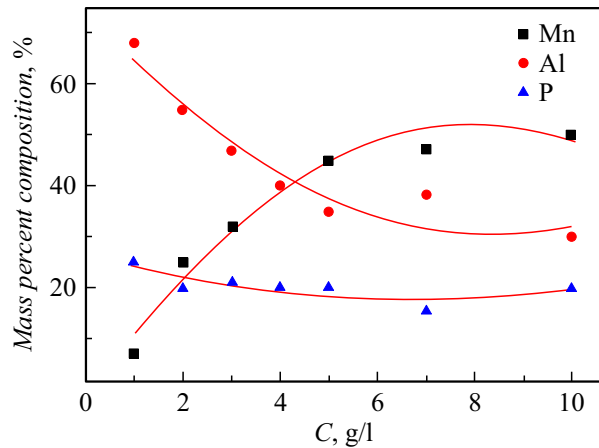


Рис. 14. Изменение элементного состава покрытий в зависимости от концентрации добавки (C_{KMnO_4}) при $U = 350 \text{ V}$, $\tau = 200 \mu\text{s}$, продолжительность ИМПО — 600 s.

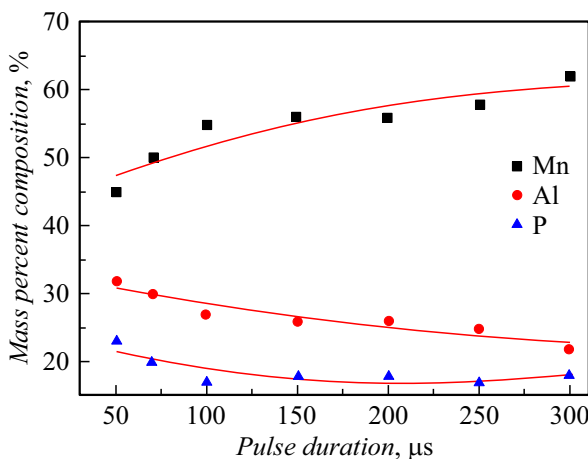


Рис. 12. Изменение элементного состава покрытий в зависимости от длительности импульса при $U = 350 \text{ V}$, продолжительность ИМПО — 600 s.

NaOH — 15 g/l, NaF — 10 g/l, H₃PO₄ — 11 g/l, KMnO₄ —

10 g/l, H₂O. Для рис. 14 в этом электролите изменяли концентрацию KMnO₄.

Как следует из полученных зависимостей (рис. 11–14), существует возможность управлять составом покрытий путем изменения условий ИМПО (продолжительностью окислительного импульса, напряжением, а также составом электролита).

2.4. Влияние скорости вращения электрода на ВАХ

Разное строение и толщина гидродинамического пограничного слоя в различных точках поверхности окислируемого металла создают неодинаковые условия для возникновения микроплазменных разрядов. Для исправления влияния неравномерности пограничного слоя и исследования режимов движения использовали дисковый вращающийся электрод [15–17] диаметром

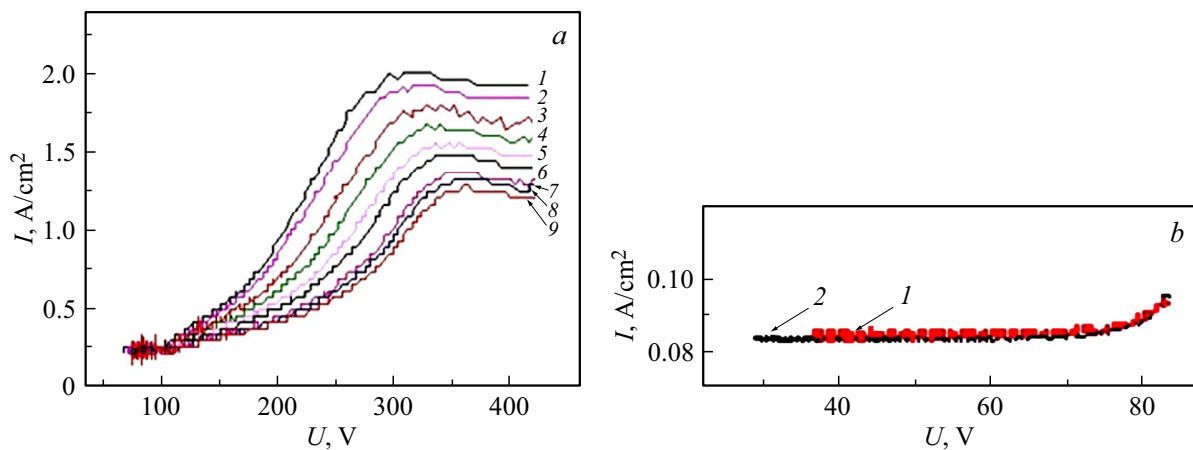


Рис. 15. Зависимость ВАХ от скорости вращения электрода, [rpm]: *a* — в режиме ИМПО: 1 — 0, 2 — 350, 3 — 610, 4 — 850, 5 — 1020, 6 — 1200, 7 — 1500, 8 — 1700, 9 — 2100; *b* — в режиме импульсного потенциостатического анодирования: 1 — 0, 2 — 1020 [17].

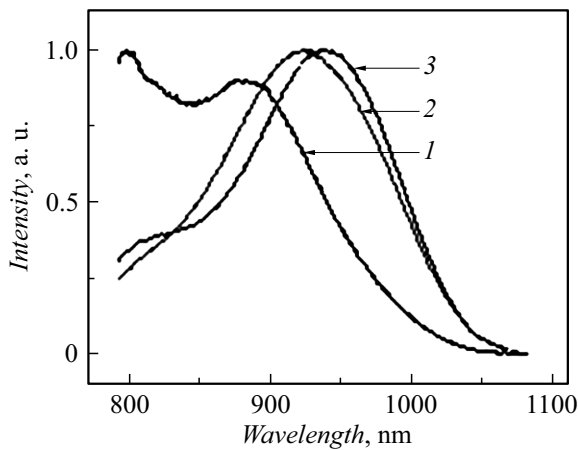


Рис. 16. Спектры отражения покрытий, полученных в режимах: 1 — анодирования при $U = 100\text{ V}$, $\tau = 100\ \mu\text{s}$; 2 — ИМПО при $U = 400\text{ V}$, $\tau = 100\ \mu\text{s}$; 3 — ИМПО при $U = 400\text{ V}$, $\tau = 200\ \mu\text{s}$ [17].

20 mm из сплава АМг3, в котором набегающие потоки электролита идут в центр вращающегося электрода и далее — вдоль вращающейся поверхности. Точкой набегания потока является центр диска. Изменение скорости движения электролита в зависимости от радиуса диска приводит к тому, что толщина пограничного слоя зависит только от угловой скорости вращения электрода и вязкости электролита. При ламинарном режиме движения электролита (критическое число Рейнольдса < 2300) толщина пограничного слоя определяется соотношением

$$\delta = 1.75\omega^{-\frac{1}{2}}D^{-\frac{1}{2}}\nu^{\frac{1}{4}}, \quad (15)$$

где δ — толщина пограничного слоя, ω — угловая скорость вращения электрода, D — коэффициент молекулярной диффузии, ν — кинематическая вязкость.

Изменение скорости вращения электрода и/или изменение вязкости электролита позволяет регулировать толщину пограничного слоя в ламинарном режиме. В ламинарном режиме толщина пограничного слоя остается постоянной по всей поверхности электрода. Смена режима с ламинарного на турбулентный происходит при достижении критического числа Рейнольдса (2300) и для электрода диаметром 1 cm она составляет 219 rpm; предельная линейная скорость движения для водного электролита составляет 23 cm/s.

Для турбулентного движения обеспечить постоянство толщины пограничного слоя с помощью вращающегося электрода затруднительно.

Посредством ИИК зарегистрированы ВАХ нисходящей части трапециевидного импульса поляризующего напряжения в режиме ИМПО (рис. 15, *a*) и в режиме импульсного потенциостатического анодирования в отсутствие микроплазменных процессов (рис. 15, *b*) для различных скоростей вращения электрода. Электрод — диск диаметром 20 mm из сплава АМг3. $U = 409\text{ V}$, $\tau = 100\text{--}200\ \mu\text{s}$, продолжительность обработки — 600 s. Состав электролита: H_3BO_3 — 35 g/l, NaOH — 15 g/l, NaF — 10 g/l, H_3PO_4 — 11 g/l, H_2O ; температура электролита — 25–28°C.

Плотность тока при импульсном потенциостатическом анодировании, когда отсутствуют микроплазменные процессы, значительно меньше плотности тока при ИМПО даже при одинаковых напряжениях (рис. 15). Это позволяет говорить о главенствующем влиянии микроплазменных процессов на рост новой оксидной фазы и, самое важное, — о смене природы образования покрытия. И подтверждает положение, что микроплазменные процессы подавляют электрохимические. В режиме анодирования влияние перемешивания на параметры ВАХ отсутствует (рис. 15, *b*). При ИМПО параметры ВАХ зависят от скорости перемешивания (скорости вращения электрода) (рис. 15, *a*); чем меньше

поляризующее напряжение, тем меньше влияние перемешивания. Изменения ВАХ при малой длительности импульса слабо отличаются от ВАХ при вращении электрода до скорости 350 г/м, что соответствует ламинарному режиму движения. При скоростях вращения выше 350 г/м поток турбулизируется, толщина пограничного слоя становится меньше, скорость движения электролита — выше и изменения ВАХ становятся заметнее.

2.5. Спектры отражения покрытий, полученных в различных режимах нанесения покрытия

На рис. 16 приведены рамановские спектры отражения (при $\lambda_{ex} = 785 \text{ nm}$) покрытий, полученных в различных режимах обработки вращающегося электрода (сплав АМг3) 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 . Продолжительность обработки — 600 с.

Из рис. 16 следует, что при увеличении длительности импульса и поляризующего напряжения наблюдается сдвиг максимума спектра отражения в сторону больших длин волн.

2.6. Спектры отражения покрытий, полученных в электролитах различной вязкости

Исследованы электролиты с одинаковой концентрацией солей, но с разной вязкостью, для чего в базовый электролит вводился глицерин. На рис. 17 приведены рамановские спектры отражения (при $\lambda_{ex} = 785 \text{ nm}$) покрытий, полученных в двух электролитах. Первый: H_3BO_3 — 26 г/л, NaOH — 11 г/л, NaF — 7.5 г/л, H_3PO_4 — 8 г/л, H_2O . Второй: H_3BO_3 — 26 г/л, NaOH — 11 г/л, NaF — 7.5 г/л, H_3PO_4 — 8 г/л, глицерин — 25 г/л, H_2O . Введение глицерина изменило вязкость электролита с 1 до 1.13 мПа·с. Для обоих электролитов: $U = 400 \text{ V}$, $\tau = 100 \mu\text{s}$, продолжительность ИМПО — 600 с.

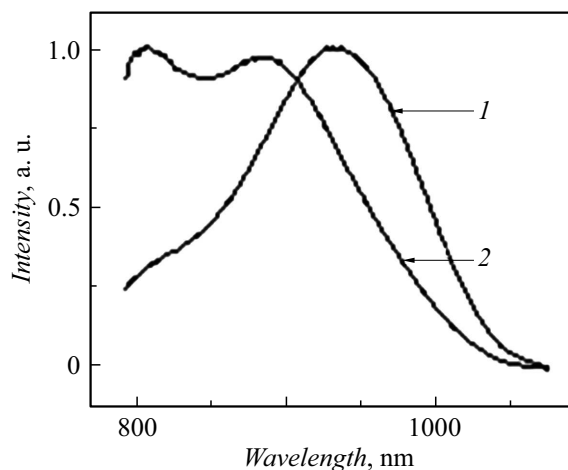


Рис. 17. Спектры отражения покрытий, полученных в режиме ИМПО в электролите без глицерина (1) и с глицерином (2).

Добавка глицерина изменила спектр отражения покрытия (рис. 17), приближая его к спектру отражения оксидного покрытия, полученного импульсным анодированием (рис. 16), что свидетельствует об изменении характера химических связей в покрытии.

Добавка глицерина увеличивает вязкость электролита, и это увеличивает толщину гидродинамического пограничного слоя. Кроме того, изменяется величина характеристической длины в безразмерном критерии Рэйнольдса, что дает возможность получать покрытия хорошего качества при обработке деталей большого размера.

2.7. Исследование влияния гидродинамического фактора на качество покрытий

Качество покрытий напрямую зависит от строения пограничного слоя, которое можно регулировать путем изменения гидродинамического фактора, а именно — режима движения электролита, зависящего от скорости вращения электрода. В данном случае под качеством покрытия понимается воспроизводимость, когда несколько покрытий, полученные на одном и том же сплаве в разное время разными исследователями, но в одних и тех же условиях обработки, будут иметь одинаковые характеристики. Описываемый в настоящей работе метод позволяет создавать покрытия, квазиравномерно расположенные на поверхности металла и имеющие одинаковую структуру. Показано, что для получения такого рода покрытий нужно исключить влияние гидродинамического фактора; в этом случае есть возможность управления составом и пористостью покрытия.

Кроме того, производительность созданных авторами [8] полуавтоматических установок достигает $20\,000 \text{ m}^2$ в год. Толщина покрытий (до $35 \mu\text{m}$) точно контролируется продолжительностью нанесения покрытия, а режимы нанесения позволяют точно управлять пористостью, поэтому покрытия могут называться прецизионными в рамках микронной точности.

На рис. 18 приведены изображения покрытий, полученных при различных скоростях вращения электрода в электролите состава: H_3BO_3 — 26 г/л, NaOH — 11 г/л, NaF — 7.5 г/л, H_3PO_4 — 8 г/л, H_2O . $U = 400 \text{ V}$, $\tau = 200 \mu\text{s}$, продолжительность ИМПО — 600 с. Вращение электрода приводит к образованию на поверхности электрода пограничных слоев с ламинарным и турбулентным режимами движения электролита.

С увеличением скорости вращения электрода толщина пограничного слоя уменьшается. При достижении числа Рэйнольдса, равного 2300, наблюдается переход режима течения электролита от ламинарного к турбулентному. Как видно из рис. 18, при вращении электрода на его поверхности происходит разрушение покрытий. Критическая длина электрода соответствует расстоянию 1 см от центра вращения при скорости вращения 500 г/м. С увеличением скорости вращения

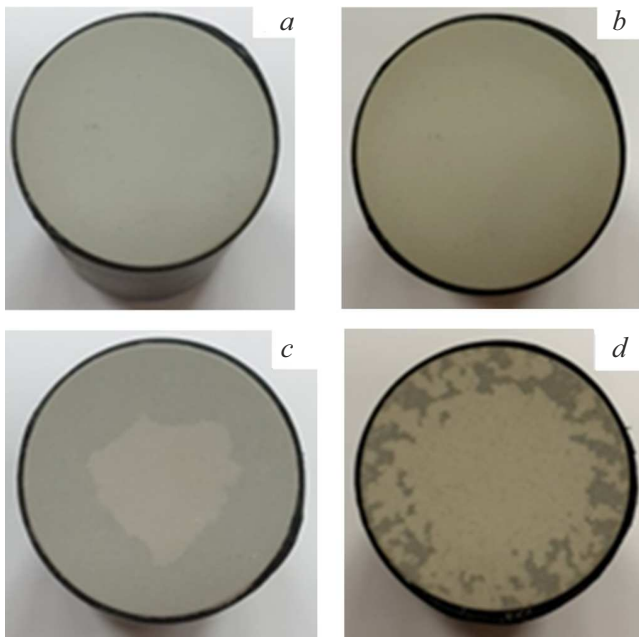


Рис. 18. Вид покрытий, полученных на вращающемся электроде при различной скорости его вращения, [rpm]: *a* — 500, *b* — 700, *c* — 1000, *d* — 1300.

радиус неповрежденной поверхности уменьшается, что связано с изменением строения гидродинамического пограничного слоя, а именно с переходом режима течения с ламинарного на переходный и затем на турбулентный. Изменение скорости движения электролита приводит к изменению характера и продолжительности горения микроплазменных разрядов, что влияет на рамановские спектры отражения покрытия (рис. 16, 17).

2.8. Изучение поверхности покрытий, полученных при разных скоростях вращения электрода

Использование вращающегося электрода при скоростях движения электролита внутри гидродинамического пограничного слоя, соответствующих ламинарному движению, позволяет стабилизировать толщину этого слоя. На параметры микроплазменного разряда влияет скорость смещения анодной части дуги разряда, которая зависит от скорости движения электролита вблизи вращающегося электрода. На рис. 19 приведены изображения участков поверхности покрытий, сформированных на поверхности вращающегося электрода при скорости его вращения 136 rpm в ламинарном режиме движения электролита. Электролит: H_3BO_3 — 35 g/l, NaOH — 15 g/l, NaF — 10 g/l, H_3PO_4 — 11 g/l, H_2O . $U = 400$ V, $\tau = 150$ μs , продолжительность ИМПО — 600 s. Режим движения определялся на основании числа Рейнольдса, равного 2300, и скорости вращения электрода. Возмущения, производимые микроплазменными разрядами, не

рассматриваются в связи с большим объемом электролита.

Поскольку при скорости движения 136 rpm режим движения электролита ламинарный и толщина пограничного слоя постоянна, отличия поверхности покрытий (рис. 19) связаны только со скоростью движения электролита.

В таблице приведены средние диаметры пор в зависимости от длительности импульса, а из рис. 19 следует, что характеристики пор одинаковы в различных точках образца: средний диаметр пор составляет 4.2 μm , средняя плотность пор — $1.9 \cdot 10^6$ пор на cm^2 , пористость покрытия — 27%.

Ранее [21] показано, что при длительности импульса 200 μs концентрационные изменения находятся глубоко внутри ламинарного пограничного слоя, поэтому не влияют на характер и пористость покрытий. Это дает возможность конструировать оксидные слои с заданными толщиной, пористостью и структурой. В этом случае пористость при ламинарном режиме зависит только от величины поляризующего напряжения и длительности импульса. Исключение — точка набегания потока.

На рис. 20 приведены изображения участков поверхности покрытий, полученных при тех же параметрах микроплазменного оксидирования, что и для рис. 15, но при скорости вращения электрода 1380 rpm.

Как видно из рис. 19, 20, внешний вид поверхности покрытий зависит от расстояния от центра вращающегося электрода. В центре вращающегося электрода толщина пограничного слоя мала ($l_s = 0$ в выражении (3)) [8,15,16] (рис. 19, *a*), что не создает условий для локализации энергии высокой плотности [8]. В центре вращающегося электрода отсутствуют микроплазменные разряды и соответственно отсутствуют поры. При удалении от центра электрода толщина пограничного

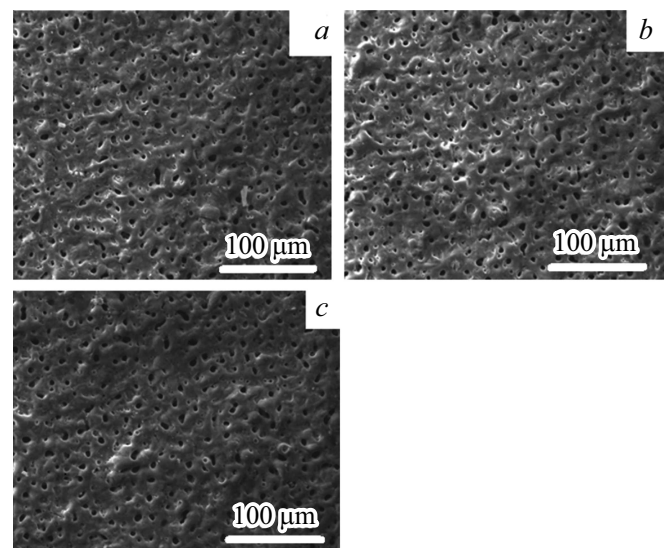


Рис. 19. Поверхность покрытий, полученных на вращающемся (136 rpm) электроде на расстояниях от центра, [mm]: *a* — 1, *b* — 4, *c* — 7.

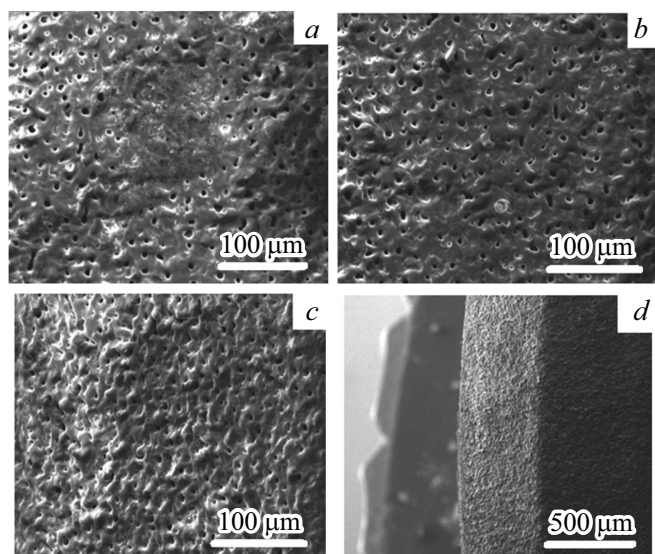


Рис. 20. Поверхность покрытий, полученных на вращающемся (1380 rpm) электроде на расстояниях от центра, [mm]: *a* — 0, *b* — 4, *c* — 7, *d* — 9.

слоя остается постоянной, что приводит к постоянным плотности и диаметру пор.

При увеличении скорости вращения электрода возрастает скорость движения электролита, происходит смена режима движения электролита с ламинарного на турбулентный и толщина пограничного слоя резко уменьшается. В этом случае количество пор увеличивается, а размеры пор уменьшаются с увеличением расстояния от центра вращающегося электрода, что связано с увеличением скорости движения электролита и уменьшением толщины пограничного слоя Прандтля. На рис. 20, *d* видна граница, сформированная из-за смены режима течения электролита — при переходе от ламинарного к турбулентному. При турбулентном режиме движения электролита толщина пограничного слоя тоньше, что приводит к увеличению плотности разрядов и к увеличению количества пор.

Заключение

1. Выявлены и смоделированы физические и химические закономерности формирования функциональных пористых оксидных покрытий микронной точности в режиме импульсного микроплазменного оксидирования, учитывающие особенности гидродинамического пограничного слоя. Получено уравнение, связывающее параметры оксидирования (поляризующее напряжение, длительность импульса), характеристики электролита (режим и объемная скорость движения, кинематическая вязкость, эффективный коэффициент диффузии электролита), пространственные параметры (расстояние от точки набегания потока, расстояние до поверхности

электрода), толщину пористого оксидного слоя и продолжительность горения разряда.

2. При оксидировании неподвижного электрода увеличение длительности импульса и продолжительности обработки приводит к увеличению количества мелких пор в местах пробоя и внутри больших пор, и далее — к зарастиванию пор.

3. Элементный состав покрытия регулируется продолжительностью оксидирования, длительностью импульса, поляризующим напряжением, составом электролита. При длительном оксидировании концентрации элементов в покрытии выходят на постоянные значения.

4. Скорость вращения электрода влияет на ВАХ.

5. На спектры отражения покрытий влияют режим оксидирования и вязкость электролита. Поскольку формирование покрытия обусловлено как электрохимическими, так и плазменными процессами, по-видимому, повышение вязкости электролита увеличивает в покрытии долю оксида алюминия, образованного электрохимическими процессами.

6. В центре вращающегося электрода отсутствуют микроплазменные разряды и, как следствие, отсутствуют поры. С увеличением расстояния от его центра и с увеличением скорости вращения электрода количество пор увеличивается, а размеры пор уменьшаются. На большом удалении от центра плотность и диаметр пор постоянны.

7. Полученные результаты дают возможность формировать воспроизводимые оксидные покрытия с предсказуемым составом, квазиравномерным распределением пор микронных размеров и конструировать оксидные слои заданного строения микронной точности.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Н.П. Слугинов. Журн. русс. физ.-хим. об-ва, **12** (1), 193 (1880).
- [2] J.V. Brennan, L. Mash. Патент США № 2346658. Оpubл. 18.04. 1944.
- [3] Г.А. Марков, Г.А. Терлеева, Е.К. Шулепко. *Тр. МИНХ и ГП им. И.М. Губкина* (М., Россия, 1985), т. 185, с. 54.
- [4] П.С. Гордиенко, В.С. Руднев. *Электрохимическое формирование покрытий на алюминии и его сплавах при потенциалах искрения и пробоя* (Дальнаука, Владивосток, 1999)
- [5] Y.L. Cheng, Z.G. Xue, Q. Wang, X.Q. Wu, E. Matykina, P. Skeldon, G.E. Thompson. *Electrochimica Acta*, **107**, 358 (2013). DOI: 10.1016/j.electacta.2013.06.022
- [6] В.С. Руднев, М.А. Медков, Т.П. Яровая, П.М. Недозоров. *ЖПХ*, **85** (12), 1969 (2012). [V.S. Rudnev, M.A. Medkov, T.P. Yarovaya, P.M. Nedozorov. *Russ. J. Appl. Chem.*, **85** (12), 1856 (2012). DOI: 10.1134/S1070427212120117]

- [7] В.С. Руднев, Н.Б. Кондриков, Л.М. Тырина, Д.Л. Богута, М.С. Васильева, И.В. Лукиянчук. Сер. Критические технологии. Мембраны, **4** (28), 63 (2005).
- [8] 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)
- [9] Т.А. Константинова, А.И. Мамаев, В.А. Мамаева, А.К. Чубенко. Пат. RU 2620224. Оpubл. 23.05.2017, Бюл. № 15.
- [10] А.В. Эпельфельд, П.Н. Белкин, А.М. Борисов, В.А. Васин, Б.Л. Крит, В.Б. Людин, О.В. Сомов, В.А. Сорокин, И.В. Суминов, В.П. Францкевич. *Современные технологии модификации поверхности материалов и нанесения защитных покрытий*. Микродуговое оксидирование (Реноме, СПб, 2017), т. 1.
- [11] А.Г. Ракоч, А.А. Гладкова, А.В. Дуб. *Плазменно-электролитическая обработка алюминиевых и титановых сплавов* (Издат. дом МИСИС, М., 2017)
- [12] A.V. Rogov, A. Matthews, A. Yerokhin. *Electrochimica Acta*, **317**, 221 (2019). DOI: 10.1016/j.electacta.2019.05.161
- [13] J. Martin, P. Leone, A. Nominé, D. Veys-Renaux, G. Henrion, T. Belmonte. *Surf. Coatings Technol.*, **269**, 36 (2015). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.11.001
- [14] C.S. Dunleavy, I.O. Golosnoy, J.A. Curran, T.W. Clyne. *Surf. Coatings Technol.*, **203** (22), 3410 (2009). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.05.004
- [15] Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. *Введение в электрохимическую кинетику* (Высшая школа, М., 1983)
- [16] К. Феттер. *Электрохимическая кинетика* (Химия, М., 1967)
- [17] А.И. Мамаев, В.А. Мамаева, Ю.Н. Беспалова. *ЖТФ*, **92** (9), 1440 (2022). DOI: 10.21883/ЖТФ.2022.09.52937.90-22
- [18] А.И. Мамаев, В.А. Мамаева, А.Е. Рябиков, Ю.Н. Долгова. *Физикохимия поверхности и защита материалов*, **58** (4), 407 (2022). DOI: 10.31857/S0044185622040131 [A.I. Mamaev, V.A. Mamaeva, A.E. Ryabikov, Yu.N. Dolgova. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, **58** (4), 715 (2022). DOI: 10.1134/S207020512204013X]
- [19] А.И. Мамаев, В.А. Мамаева, Ю.Н. Беспалова, П.Ф. Баранов. *Приборы и техника эксперимента*, **2**, 87 (2023). DOI: 10.31857/S0032816223010196. [A.I. Mamaev, V.A. Mamaeva, Yu.N. Bepalova, P.F. Baranov. *Instruments and Experimental Techniques*, **66** (2), 271 (2023). DOI: 10.1134/S0020441223010177]
- [20] А.И. Мамаев, В.А. Мамаева, Н.Ф. Коленчин, А.К. Чубенко, Я.Б. Ковальская, Ю.Н. Долгова, Е.Ю. Белецкая. *Известия вуз. Физика*, **58** (8), 17 (2015). [A.I. Mamaev, V.A. Mamaeva, A.K. Chubenko, Ya.B. Kovalskaya, T.A. Konstantinova, Yu.N. Dolgova, E.Yu. Beletskaya, N.F. Kolenchin. *Russ. Phys. J.*, **58** (12), 1720 (2016). DOI: 10.1007/s11182-016-0707-x]
- [21] И.В. Мальшев. *Zr- и Se-содержащие оксидные покрытия на титане: закономерности формирования, состав, строение, морфология поверхности* (Дисс. ИХ ДВО РАН, Владивосток, 2017)