

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»

На правах рукописи



Баранова Татьяна Александровна

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
НАНОСТРУКТУРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ
СЛОИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ В МИКРОПЛАЗМЕННОМ РЕЖИМЕ

02.00.01 – Неорганическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук, профессор
Мамаев Анатолий Иванович

Томск – 2016

Оглавление

Введение.....	7
1 Современное состояние исследований в области микроплазменного оксидирования и синтеза термостойких и механически прочных материалов...	18
1.1 Микроплазменное оксидирование как метод синтеза функциональных покрытий.....	18
1.2 Модельные представления механизма образования и роста покрытий в микроплазменном режиме.....	20
1.3 Особенности выбора состава раствора электролита и режима микроплазменного процесса для синтеза функциональных покрытий.....	21
1.4 Наноразмерная локализация энергии высокой плотности на границе раздела фаз.....	25
1.5 Требования к покрытиям, эксплуатируемым в условиях повышенных температурных нагрузок	27
1.6 Постановка цели и задач.....	30
2 Теоретическое моделирование процессов синтеза и разрушения слоистых материалов.....	33
2.1 Состав и строение слоистых материалов, стойких к ударным термическим и механическим нагрузкам, закономерности их синтеза.....	33
2.2 Закономерности процесса синтеза пористых наноструктурных неметаллических неорганических покрытий при высокоэнергетическом воздействии в микроплазменном режиме в растворах электролитов.....	36
2.3 Закономерности процесса разрушения слоистого материала при локальном термическом и механическом воздействиях с учетом параметров текстуры границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие.....	42

2.3.1	Влияние текстурирования границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие на распределение температурного поля в слоистом материале.....	43
2.3.2	Характер температурного распределения в слоистом материале в зависимости от параметров текстуры границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие.....	45
2.3.3	Распределение напряжений в слоистом материале при одновременном термическом и механическом воздействии.....	46
2.3.4	Моделирование нагрузок в слоистом материале при деформации и разрушении.....	49
3	Аппаратура, исходные вещества, методология и методы исследования.....	52
3.1	Исходные вещества для синтеза функциональных наноструктурных композиционных металлоксидных слоистых материалов.....	52
3.2	Метод синтеза наноструктурных неметаллических неорганических покрытий на поверхности металлов вентильной группы и их сплавов в импульсном микроплазменном режиме.....	53
3.3	Метод контроля электрохимических параметров импульсного микроплазменного процесса в растворе электролита.....	54
3.3.1	Информационно-измерительный комплекс.....	55
3.3.2	Трехэлектродная электрохимическая ячейка.....	55
3.4	Метод профилометрии.....	56
3.5	Метод электрохимического синтеза вольфрама и молибдена.....	57
3.6	Методы исследования функциональных наноструктурных композиционных металлоксидных слоистых материалов.....	57
3.6.1	Электромагнитный и вихретоковый метод измерения толщины слоев материала.....	57
3.6.2	Метод рентгенофазового анализа.....	58
3.6.3	Метод растровой сканирующей электронной микроскопии.....	58
3.7	Испытания слоистых материалов при растяжении.....	59

3.8 Испытания слоистых материалов при внешнем локальном воздействии источника тепла.....	61
3.8.1 Метод линейной спектроскопии.....	61
3.8.2 Метод лазерного облучения	61
4 Синтез и исследование слоистых материалов с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие. Разработка метода текстурирования поверхности вентильных металлов и их сплавов	62
4.1 Синтез и исследование наноструктурных неметаллических неорганических покрытий на алюминии, магнии, титане, цирконии.....	62
4.1.1 Синтез и исследование наноструктурного неметаллического неорганического покрытия на алюминии.....	63
4.1.2 Синтез и исследование наноструктурного неметаллического неорганического покрытия на магнии.....	67
4.1.3 Синтез и исследование наноструктурных неметаллических неорганических покрытий на титане и цирконии.....	71
4.2 Разработка метода текстурирования поверхности вентильных металлов и их сплавов.....	76
4.2.1 Микроплазменное текстурирование поверхности алюминия.....	77
4.2.2 Микроплазменное текстурирование поверхности магния.....	79
4.2.3 Микроплазменное текстурирование поверхности титана и циркония.....	80
4.3 Синтез двухслойных материалов типа металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие.....	82
4.4 Синтез и исследование трехслойных материалов типа металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие.....	83

4.5 Синтез и исследование четырехслойных материалов типа металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu/W с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие.....	86
4.6 Синтез и исследование многослойных материалов типа металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu/W/Mo с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие.....	88
5 Исследование процесса разрушения слоистых материалов с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие при локальном термическом и механическом воздействиях.....	92
5.1 Испытания слоистых материалов с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие при механическом воздействии.....	92
5.2 Исследование процесса разрушения слоистых материалов с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие при механическом воздействии.....	94
5.3 Испытания слоистых материалов с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие при локальном термическом воздействии.....	99
5.4 Исследование процесса разрушения слоистых материалов с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие при локальном термическом воздействии.....	102
Список сокращений.....	106
Заключение.....	107
Список литературы.....	112

Приложение А Акт о реализации результатов научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ проведенных коллективом НИОЦ «Микроплазменные технологии» Томского государственного университета	130
---	-----

Введение

Актуальность выбранной темы исследования

В связи с возрастающей сложностью технических устройств конструирование новой техники требует разработки и создания новых типов покрытий, функциональных материалов и способов их нанесения.

Актуальным на сегодняшний день является вопрос разработки защитных покрытий, основное назначение которых тесно связано с их разнообразными защитными функциями: коррозионностойкие, жаростойкие и износостойкие, электроизоляционные и отражающие покрытия. Кроме функциональных свойств, одним из общих требований к материалам является стойкость соединения металла основы с покрытием при их эксплуатации в условиях повышенных термических и механических нагрузок. Материалы, работающие в условиях повышенной температурной нагрузки, требуют сочетания таких свойств, как низкая теплопроводность, высокая температура плавления и пластичность.

В данной работе в качестве основного метода синтеза покрытий различного состава, определяющего функциональные свойства слоев, выбрано воздействие импульсным напряжением на границу раздела металл основы – раствор электролита, приводящее к локализации высокоэнергетических потоков на этой границе и особым параметрам микроплазменных процессов.

Работа выполнена в рамках Задания № 16.461.2014/К на выполнение научно-исследовательской работы в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности «Разработка методов формирования многофункциональных многослойных покрытий различного назначения на сплавах алюминия, титана, магния, циркония» 2014–2016 гг., Государственного контракта № 14.513.11.0057 по теме: «Разработка физико-химических основ технологии формирования функциональных наноструктурных неметаллических неорганических покрытий микроплазменным методом при наноразмерной локализации высокоэнергетических потоков на границе раздела фаз» в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным

направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» 2013, договора № 7751 от 02.12.2013 г. «Разработка технологии микродугового оксидирования для несущих конструкций бортовой аппаратуры» 2014–2016 гг.

Степень разработанности темы исследования

В работе проанализированы сведения о современном состоянии исследований в области получения, изучения, практического применения наноструктурных неметаллических неорганических покрытий, синтезированных при высокоэнергетическом воздействии в микроплазменном режиме в растворах электролитов, как в России, так и за рубежом.

На сегодняшний день разрабатываемые в работах Гордиенко П.С., Руднева В.С., Мамаева А.И. и др. (ранее Маркова Г.А., Снежко Л.А.) методы синтеза покрытий в микроплазменном режиме показали широкую возможность изменения состава покрытия, что приводит к изменению его функциональных параметров. Особенностью метода является участие в процессе поверхностных микроплазменных разрядов, оказывающих существенное и специфическое воздействие на формирующееся покрытие, в результате которого состав и структура получаемых оксидных слоев значительно отличается, а их свойства качественно превосходят свойства обычных анодных пленок. В настоящее время сложность технического оборудования требует создания материалов, сочетающие более широкий спектр эксплуатационных свойств. Такую задачу не позволяет решить применение однослойного покрытия.

В связи с этим возникает необходимость синтеза слоистых материалов с соединением металлических и наноструктурных неметаллических неорганических слоев, обеспечивающих широкий спектр функциональных эксплуатационных свойств разработки моделей и выявления закономерностей для синтеза таких материалов. Выявлено, что работы связанные с моделированием строения слоистого соединения, установлением закономерностей синтеза прочного слоистого соединения отсутствуют.

Диссертационная работа выполнена в направлении установления закономерностей синтеза функциональных наноструктурных композиционных металлоксидных слоистых материалов, стойких к ударным термическим и механическим нагрузкам, сочетающих наноструктурные неметаллические неорганические и металлические слои. В работе выполнено следующее: разработаны составы растворов электролитов и режимы микроплазменного и электрохимического процессов для синтеза каждого из слоев; проведено исследование свойств синтезированных слоев; разработан метод текстурирования поверхности металлов вентильной группы, позволяющий получить границу раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие с заданными параметрами текстуры (шагом и амплитудой); разработан метод контроля скорости процесса синтеза наноструктурного неметаллического неорганического покрытия; получены слоистые материалы различных типов с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие и проведена оценка устойчивости соединения их слоев к локальному термическому и механическому воздействиям. Новизна и недостаточная изученность процесса синтеза специализированных функциональных наноструктурных слоистых материалов, термически стойких и механически прочных, делают целесообразными исследования по теме диссертационной работы.

Объекты исследований: функциональные наноструктурные композиционные металлоксидные слоистые материалы, в состав которых входят: металл основы, (вентильные металлы и их сплавы), пористые наноструктурные неметаллические неорганические слои, синтезированные при высокоэнергетическом воздействии в микроплазменном режиме в растворах электролитов и металлические слои.

Предмет исследований: химические и физические методы и приемы синтеза слоистых функциональных наноструктурных композиционных металлоксидных материалов различного назначения на алюминии, титане, магнии, цирконии и их сплавах.

Цель работы: установление закономерностей синтеза специализированных функциональных слоистых материалов, сочетающих металлические и наноструктурные неметаллические неорганические слои, полученные при высокоэнергетическом воздействии в микроплазменном режиме в растворе электролита, стойких при ударных термических и механических воздействиях.

В рамках поставленной цели решались следующие задачи:

1. Установление основных закономерностей процесса синтеза пористых наноструктурных неметаллических неорганических покрытий сложного состава.
2. Определение области значений параметров текстуры границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие в слоистых материалах, при которых напряжения, вызванные механическим и локальным термическим воздействиями, минимальны.
3. Разработка метода текстурирования поверхности металла основы, позволяющего управлять текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие в слоистых материалах.
4. Разработка растворов электролитов и режимов микроплазменного и электрохимического процессов для синтеза двух- (металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие), трех- (металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu), четырех- (металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu/W) и многослойных (металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu/W/Mo) материалов с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие.
5. Исследование процесса разрушения синтезированных слоистых материалов с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие при механическом и термическом воздействиях.

Научная новизна исследования:

1. Впервые установлены закономерности синтеза функциональных наноструктурных композиционных металлоксидных слоистых материалов с заданными параметрами (шагом и амплитудой) псевдодолновой текстуры границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие, предназначенных для работы в условиях повышенных термических и механических нагрузок. Закономерности синтеза заключаются в следующем: получение пористого наноструктурного неметаллического неорганического покрытия на текстурированной псевдодолновой поверхности металла основы; синтез в порах и на поверхности наноструктурного неметаллического неорганического покрытия меди в качестве подслоя, обладающего высокими пластичностью, тепло- и электропроводностью; синтез в порах и на поверхности медного подслоя вольфрамового покрытия, обладающего более высокой температурой плавления и более низкой теплопроводностью; синтез в порах и на поверхности слоя вольфрама молибденового покрытия, обладающего более низкой температурой плавления, но возможностью при своем испарении охлаждать материал, на котором он синтезирован. Определены необходимые растворы электролитов и режимы для нанесения каждого из слоев.

2. Впервые проведено моделирование процесса образования и роста пор в наноструктурном неметаллическом неорганическом покрытии сложного состава, синтезированном при высокоэнергетическом воздействии в импульсном микроплазменном режиме в растворе электролита, которое позволяет определить динамику образования и развития пор в зависимости от времени процесса и толщины покрытия. Проведено моделирование распределения нагрузок в слоистом материале при действии растягивающих и отрывных сил, возникающих на текстурированной границе раздела слоев при локальном термическом и механическом воздействии. В результате определены значения параметров текстуры (шаг 31,4 – 36,9 мкм, амплитуда может принимать любое значение), при которых напряжения в слоистом материале минимальны. Это обеспечивает

стойкость соединения в условиях экстремальных механических и термических нагрузок.

3. Разработан метод микроплазменного текстурирования поверхности вентильных металлов, позволяющий получить текстуру с заданными параметрами (шагом и амплитудой). Данный метод содержит значительное количество факторов управления, включающих в себя состав раствора электролита, продолжительность электровоздействия и способы его организации, а также электрические параметры процесса и возможность пошагового текстурирования.

4. Разработан метод контроля и управления процессом синтеза наноструктурных неметаллических неорганических слоев в микроплазменном режиме, который заключается в регистрации вольтамперных зависимостей в процессе синтеза покрытия. Изменение величины площади токов позволяет судить о толщине наноструктурного неметаллического неорганического покрытия и его пористости.

5. Разработаны составы растворов электролитов и режимы синтеза слоистых материалов разных типов: двух- (металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие), трех- (металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu), четырех- (металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu/W) и многослойных (металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu/W/Mo) материалов с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие.

Теоретическая значимость диссертационной работы

В результате математического моделирования процесса синтеза наноструктурного неметаллического неорганического покрытия при высокоэнергетическом воздействии в микроплазменном режиме в растворе электролита определена динамика изменения количества пор покрытия в процессе его роста. Это позволяет рассчитать количество пор в зависимости от скорости роста покрытия и его толщины и получить наноструктурное

неметаллическое неорганическое покрытие с заданной сквозной и поверхностной пористостью. В данной работе такие расчеты проведены с целью последующего введения в поры наноструктурного неметаллического неорганического покрытия пластичного металла для «сшивки» слоев материала сложного строения, что повышает прочность их соединения.

Проведено математическое моделирование процесса разрушения материала с наноструктурным неметаллическим неорганическим покрытием при ударном термическом и механическом воздействии. Оно позволяет определить область значений параметров текстуры границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие, при которых возникающие напряжения принимают минимальные значения. Результаты моделирования легли в основу разработки метода текстурирования поверхности металла основы для получения текстуры с заданными параметрами и синтеза слоистого материала с прочным соединением слоев.

Практическая значимость диссертационной работы

Практическая значимость работы заключается в разработке нового способа текстурирования поверхности вентильных металлов с последующим нанесением наноструктурных неметаллических неорганических покрытий. Разработаны конкретные методики нанесения и стравливания наноструктурных неметаллических неорганических покрытий в микроплазменном режиме.

Разработан метод контроля скорости роста и пористости наноструктурных неметаллических неорганических покрытий, который основан на регистрации и последующей обработке циклических вольтамперных зависимостей, регистрируемых в электрохимической системе.

Разработаны методики синтеза функциональных наноструктурных композиционных металлоксидных слоистых материалов различного типа, устойчивых к внешним ударным термическим и механическим нагрузкам.

Результаты диссертационной работы имеют важное практическое значение в аспекте синтеза многофункциональных покрытий на магнии, титане и алюминии для изделий авиационной и ракетно-космической промышленности, в

том числе при решении задачи по переходу к использованию магниевых сплавов в несущих конструкциях бортовой радиоэлектронной аппаратуры с целью улучшения массогабаритных характеристик конечных изделий.

Методология и методы исследования

Методология диссертационного исследования заключалась в системном подходе к синтезу функциональных наноструктурных композиционных металлоксидных слоистых материалов на основе: разработанных автором моделей; разработанного метода текстурирования границы раздела с заданными параметрами текстуры, определенных в результате моделирования; синтеза пористых наноструктурных неметаллических неорганических слоев; синтеза последующих функциональных высокотемпературных металлических слоев с их осаждением в поры и на поверхность предыдущего слоя для увеличения прочности их соединения. Контроль процесса синтеза пористого наноструктурного неметаллического неорганического покрытия осуществляли разработанным в работе методом при помощи регистрации циклических вольтамперных зависимостей. Тестирование свойств полученных слоистых материалов проводили на основе известных современных методов исследований.

Положения, выносимые на защиту:

1. Состав и строение слоистого материала, стойкого к ударным термическим и механическим нагрузкам, и закономерности его синтеза. Материал содержит металл основы (алюминий, магний, титан, цирконий и их сплавы), поверхность которого подвергается текстурированию для получения текстуры с заданным шагом с целью создания прочного соединения последующих слоев с металлом основы. На текстурированную поверхность металла основы при высокоэнергетическом воздействии в микроплазменном режиме синтезируется пористый наноструктурный неметаллический неорганический слой, состоящий из оксидов металла основы и оксидов солей металлов, введенных в раствор. С целью распределения температурных напряжений в слоистом материале, а также придания электропроводных свойств, на данном пористом слое синтезируется теплопроводный подслой меди, который осаждается не только на поверхность

слоя, но и в его поры. На подслое меди осуществляется поочередно синтез слоев тугоплавких металлов – вольфрама и молибдена, обладающих более высокой температурой плавления и более низкой теплопроводностью. При этом каждый последующий металлический слой осаждается в поры и на поверхность предыдущего для осуществления эффекта «сшивки» слоев, что обеспечивает дополнительную прочность их соединения.

2. Управляемый пошаговый метод микроплазменного текстурирования поверхности металлов вентильной группы. Растворы электролитов и режимы микроплазменных процессов для формирования псевдволновой текстуры поверхности магния, титана, циркония, алюминия и их сплавов с заданными параметрами.

3. Методики синтеза двух- (металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие), трех- (металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu), четырех- (металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu/W) и многослойных (металл основы (Al,Mg,Ti,Zr) наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu/W/Mo) материалов с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие. Режимы микроплазменных и электрохимических процессов синтеза наноструктурных неметаллических неорганических и металлических покрытий и составы растворов электролитов для их синтеза на магнии, титане, цирконии, алюминии и их сплавах.

4. Метод контроля скорости процесса синтеза наноструктурных неметаллических неорганических покрытий при высокоэнергетическом воздействии в микроплазменном режиме на основе регистрации вольтамперных зависимостей.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертация по своему содержанию соответствует паспорту специальности 02.00.01 – Неорганическая химия по областям исследования «Фундаментальные

основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» (пп. 1, 5 паспорта специальности).

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в анализе литературных источников, выборе методик, постановке и организации эксперимента, проведении физико-химических и физико-механических исследований, обработке результатов исследований и представлении их в виде докладов, тезисов, статей, патентных заявок на изобретения.

Степень достоверности результатов исследования

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждается тем, что они основаны на фундаментальных представлениях химической науки, теоретических расчетах и комплексе современных взаимодополняющих физико-химических и физико-механических методов исследований.

Апробация результатов исследования

Результаты исследований были представлены на международных и всероссийских конференциях: IX Научная конференция «Аналитика Сибири и Дальнего востока» (Красноярск, 2012); XI, XIII Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2014, 2016); XV, XVI, XVII Международная научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2014, 2015, 2016); XI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международ. участием) (Москва, 2014); XVIII, XIX Международная научная конференция «Решетневские чтения» (Красноярск, 2014, 2015); Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении» (Томск, 2015).

Публикации результатов исследования

По теме диссертации опубликовано 19 работ, из них 3 статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (в том числе 2 статьи в журналах, переводные версии которых индексируются Web of Science), 4 статьи в зарубежных изданиях, индексируемых Web of Science, 1 патент Российской Федерации, 11 публикаций в сборниках материалов международных и всероссийских научных и научно-практических конференций.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти разделов, заключения, списка литературы из 160 наименований. Работа изложена на 130 страницах, содержит 31 рисунок, 22 таблицы и 1 приложение.

1 Современное состояние исследований в области микроплазменного оксидирования и синтеза термостойких и механически прочных материалов

1.1 Микроплазменное оксидирование как метод синтеза функциональных покрытий

На сегодняшний день в производстве технических устройств, приборов, механизмов, машин и т.д. важным является вопрос, связанный с разработкой и созданием защитных покрытий на поверхности металлических деталей. Защитные свойства таких покрытий определяются условиями их эксплуатации. Традиционными методами синтеза защитных покрытий являются химические (оксидирование, фосфатирование, чернение), электрохимические (нанесение металлических покрытий, анодное оксидирование) методы, окрашивание порошковое или с использованием водных растворов красителей. Данные способы получения защитных покрытий обладают многочисленными недостатками.

В настоящее время широкое применение нашли методы получения функциональных покрытий в микроплазменном режиме [1–20].

Микроплазменное оксидирование является современным плазмо-электрохимическим методом синтеза покрытий на подложках из вентильных металлов. Отличительной особенностью процесса микроплазменного оксидирования является возникновение микроплазменных разрядов на поверхности металла основы, которые оказывают существенное воздействие на синтезируемое покрытие. Материалы, полученные таким образом, могут иметь слоистую наноструктуру и обладают уникальными свойствами. А при внесении различных добавок в раствор электролита можно синтезировать покрытия с заданными функциональными свойствами [11, 13, 21, 22].

Явление разряда при электролизе было открыто более 100 лет назад [23]. В 1930-х годах данное явление было подробно изучено немецкими учеными [24], в 1960-х годах его впервые практически применили [25, 26]. Началом современного этапа исследований в области поверхностных разрядов и их использования для

синтеза оксидных покрытий на металлах и их сплавах можно считать 1970-е годы. Марковым впервые осуществлен процесс нанесения оксида на алюминиевый анод в условиях дугового разряда [27, 28.]. Большой вклад в развитие метода микроплазменного оксидирования в России внесли работы Маркова Г.А. [29– 34], Снежко Л.А. и Черненко В.И. [35–37], школы Гордиенко П.С. [38–42], Суминова И.В. и Эпельфельда А.В. [5, 6, 12, 43], Малышева В.Н. [44–47], Тимошенко А.В. [48–51], школы Мамаева А.И. [7, 18, 52–60].

Преимуществами метода микроплазменного оксидирования перед другими методами синтеза функциональных покрытий на поверхности металлов и их сплавов являются:

— возможность получения покрытий с высокими показателями физико-химических (теплозащитная и антикоррозионная способности, удельное электрическое сопротивление, напряжение пробоя, термостойкость) и физико-механических (износостойкость и эрозионная стойкость, адгезия к подложке) свойств [39, 61–64];

— отсутствие необходимости в подготовке поверхности металлических образцов перед нанесением покрытия (для других методов данная процедура является обязательной, например, для анодирования [65];

— экологическая чистота процесса, отсутствие сложных очистных сооружений;

— простота технологического оборудования и доступность реактивов и материалов;

— отсутствие интенсивного газовыделения;

— минимальный разогрев электролита;

— возможность нанесения покрытий на внешние и внутренние поверхности деталей любой конфигурации;

— равномерность покрытия по толщине и составу.

В литературе процесс микроплазменного оксидирования имеет и другие названия: плазменное электролитическое оксидирование, микроплазменное окисление, анодное искровое оксидирование или анодирование [6, 48, 51, 66–73].

Различия в названиях процесса свидетельствуют не только об отсутствии устоявшейся терминологии, но и о существовании различных точек зрения на механизм и особенности его реализации.

1.2 Модельные представления механизма образования и роста покрытий в микроплазменном режиме

Несмотря на практическую значимость применения покрытий, синтезированных в микроплазменном режиме, механизм их формирования пока мало изучен и требует дополнительных исследований.

В работах [66, 67] приведен механизм роста покрытий в процессе обработки сплавов алюминия в микроплазменном режиме. Авторы считают, что синтез покрытия осуществляется в три этапа:

1 этап. Под действием электронной лавины в канале плазменного микроразряда происходит разогрев материала до температуры 10^4 К и выбрасывание компонентов подложки с последующим их окислением. При большой напряженности электрического поля анионные компоненты электролита встраиваются в эти каналы.

2 этап. Окисленный металл подложки выносится из канала на поверхность покрытия, увеличивая его толщину.

3 этап. Происходит охлаждение канала разряда и образовавшиеся химические соединения застывают на поверхности покрытия.

Таким образом, описанные процессы в три последовательных этапа осуществляются в каждом канале микроразряда, в результате чего происходит равномерный рост толщины покрытия.

В [74] предложена физико-геометрическая модель, согласно которой в первые секунды процесса анодирования начинается образование барьерного слоя, формирующегося на активных центрах поверхности металла основы. Из этих зародышей вырастают полусферические линзообразные микроячейки. При соприкосновении в процессе роста шести рядом расположенных ячеек они

приобретают форму гексагональной призмы с полусферой в основании, таким образом, срастаясь в сплошной барьерный слой.

Данная модель имеет следующие недостатки: она не учитывает связь состава и структуры барьерного и пористого слоя, не учитывает протекание химических реакций под барьерным слоем, не ясен механизм переформирования сплошного барьерного слоя в пористый слой.

Согласно коллоидно-электрохимической теории [43, 74] анодно-оксидные пленки представляют собой коллоидные образования. Формирование пор не является необходимым условием роста пленок, это скорее следствие. Образованный оксид является ориентированным полем геля оксида металла коллоидно-полимерной природы.

Недостатки данной теории заключаются в том, что неясны причины свечения анода при анодной поляризации, быстрой полимеризации фазового оксида.

Как видно из литературного анализа, разработанные на сегодняшний день модели механизма образования и роста покрытия в микроплазменном режиме имеют большое количество недостатков. При этом ни одна из работ не раскрывает вопрос образования и роста пор в процессе синтеза покрытия.

1.3 Особенности выбора состава раствора электролита и режима микроплазменного процесса для синтеза функциональных покрытий

Подбирая режимы и состав растворов электролитов, на поверхности металлов вентильной группы можно получать покрытия, содержащие в своем составе различные соединения [22, 31, 43]. Электролиты в зависимости от этого делят на два типа [43, 75, 76]: 1) электролиты, которые не образуют оксидов (растворы серной кислоты, гидроксиды натрия и калия и т.д.), в них формирование покрытия происходит в основном за счет окисления материала образца; 2) оксидообразующие электролиты, способные образовывать анионы: силикаты, алюминаты, вольфраматы, сульфаты и др. Данные анионы включают

элементы, формирующие нерастворимые оксиды, которые входят в состав покрытия.

Синтез на поверхности вентильных металлов и их сплавов химических соединений из металла основы и компонентов раствора электролита при высокоэнергетическом воздействии в микроплазменном режиме происходит при условии высокотемпературного взаимодействия компонентов у каналов пробоя и химической инертности образующихся соединений по отношению к электролиту. В зоне пробоя в результате воздействия высоких температур происходит выпаривание и разложение раствора электролита, что приводит к взаимодействию оксидов (оксида металла основы, оксида металла, входящего в состав соли, оксидов компонентов, входящих в комплексные анионы), образовавшихся на аноде, и компонентов раствора электролита. В зависимости от концентрации исходных компонентов раствора электролита в составе покрытия преобладают те или иные оксиды.

При выборе состава раствора электролита для синтеза покрытий, обладающих определенными функциональными свойствами, в микроплазменном режиме необходимо учитывать следующее [2]:

- свойства компонентов раствора электролитов (растворимость, степень диссоциации, гидролиз, полимеризация), от которых зависит характер взаимодействия веществ на границе раздела фаз;

- присутствие в составе раствора электролита компонентов в виде суспензий или коллоидных частиц, оказывающих влияние на процесс термолиза и микроплазменный процесс, и, как следствие, на фазовый состав покрытий;

- возможность изменения формы, в которой находятся комплексные анионы, это влияет на кинетику процесса синтеза покрытий и их химический состав за счет снижения рН;

- влияние на химический состав синтезируемого покрытия характера взаимодействия ионов;

– физические и химические свойства синтезируемых соединений (растворимость в рабочем растворе электролита, кислотно-основные свойства, электропроводность и др.);

– присутствие в составе сплава образца легирующих компонентов, которые при определенных условиях процесса могут накапливаться в поверхностном оксидном слое и образовывать химические соединения.

Для получения оксидного покрытия, содержащего необходимые соединения, состав электролита подбирают экспериментально с учетом вышеизложенных факторов.

Соотношение компонентов раствора электролита необходимо устанавливать так, чтобы время зажигания микроплазменных разрядов при определенной плотности электрического тока было минимальным. Так как параллельно процессу образования барьерной анодной оксидной пленки происходит процесс ее растворения, образующиеся при этом продукты растворения могут затруднять зажигание разряда и оставлять дефекты в формируемом покрытии. Состав раствора электролита является одним из определяющих факторов процесса микроплазменного оксидирования [77–79].

Основным требованием к растворам электролитов является их стабильность, низкая степень защелачиваемости и засорения продуктами реакций [80].

Наиболее широкое применение для синтеза покрытий в микроплазменном режиме получили следующие растворы электролитов: фосфатно-алюминатные (Na_3PO_4 , NaAlO_2) [81], алюминатные, стабилизированные гидроксидом натрия [82, 83], боратные ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) [84, 85], полифосфатные [86, 87], силикатно-щелочные [88, 89, 90].

Для придания тех или иных свойств синтезируемым покрытиям в растворы электролитов часто вводят следующие добавки: вольфраматы (Na_2WO_4), фосфаты ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Na_3PO_4), фториды (KF), ванадаты (NaVO_3) щелочных металлов, соединения марганца (KMnO_4) и молибдена ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$) [91–97].

Известно, что качество покрытия, синтезируемого в процессе микроплазменного оксидирования, определяется режимами процесса [5, 10, 12, 98–105]. Режим микроплазменного процесса оказывает существенное влияние и на физико-механические свойства покрытий [3, 4, 11, 56, 106 – 111].

Режимы синтеза покрытий в микроплазменного процесса [5, 12] можно разделить на группы по следующим признакам:

1) по роду тока: постоянный, переменный ток [48, 49, 110, 112, 113] или наложение токов;

2) по полярности напряжения: анодный [114], катодный, анодно-катодный [46, 47, 114–117], импульсный [15, 16, 46, 47, 78, 118, 119];

3) по изменению электрических параметров: гальваностатический [14, 22, 84, 112, 120–123], гальванодинамический, потенциостатический, потенциодинамический [124, 125].

При этом каждый из режимов имеет как недостатки, так и преимущества, а его выбор основывается на конкретных требованиях к синтезируемому покрытию.

В [126–128] описывается процесс с применением переменного тока, когда первоначально ток увеличивается до максимального значения за время, равное 10 % от общего времени процесса, затем происходит его уменьшение до 50 % или меньше от максимального значения.

В 1992 году Мамаев А.И. впервые заявил о применении импульсного режима микроплазменного оксидирования, как более надежном способе синтеза наноструктурных неметаллических неорганических покрытий с заданным составом и свойствами на металлах вентильной группы и их сплавах за меньшее время процесса [16]. Позднее им был представлен импульсный источник питания «Корунд» [17], позволяющий формировать чередующиеся положительные и отрицательные импульсы напряжения трапецевидной формы. Именно за счет применения импульсов такой формы происходит максимально полное использование подаваемой энергии, при этом длительность паузы между импульсами достаточна для возврата системы в первоначальное состояние [18].

Таким образом, за меньшее время синтезируется покрытие с требуемыми свойствами, составом и толщиной без перегрева электролита.

В работе [103] представлены экспериментальные данные, которые показывают зависимость характеристик формируемого материала от условий процесса, а именно увеличение пористости и шероховатости покрытий с увеличением длительности импульсов напряжения. Эксперимент авторы осуществляли на примере сплава алюминия Д16, в процессе которого амплитуда напряжения для всех образцов была постоянной и составляла 310 В. Длительность импульса варьировалась от 50 мкс до 500 мкс. Время синтеза составляло 1200 с.

1.4 Наноразмерная локализация энергии высокой плотности на границе раздела фаз

В результате воздействия высокоэнергетических потоков на границу раздела фаз возникают различные химические реакции, физические процессы и эффекты. При пропускании через границу раздела фаз электрического тока высокой плотности, на этой границе протекают электрохимические и химические реакции, в результате которых происходит уменьшение количества ионов в приграничном слое и увеличение сопротивления. Высокие напряжения приводят к большой скорости электрохимических реакций, при этом количество ионов, поступающих к границе раздела фаз из глубины раствора, лимитируется стадией доставки; происходит формирование области с высоким сопротивлением, и как следствие, падение высокого напряжения в ней. Таким образом, высокие напряжения и плотности тока локализуют высокоэнергетические потоки энергии на границе раздела фаз [129].

Использование импульсов тока короткой длительности (20 – 200 мкс) позволяет формировать барьерный слой с низкой электропроводностью, имеющий наноразмеры, т.е. они создают условия для локализации высокоэнергетических потоков в наноразмерных областях границы раздела фаз. При воздействии импульсами напряжения трапециевидной формы на металл

потоки энергии достигают значений на уровне энергии образования веществ в нанослоях непосредственно на границе раздела фаз. При использовании синусоидального и постоянного тока таких значений энергии и мощности воздействия не достигается [130].

Проведенные исследования физических и химических процессов при локализации высокоэнергетических потоков в нано- и микрослоях на границе раздела фаз позволяют синтезировать принципиально новые наноструктурные материалы, обладающие уникальными свойствами – функциональные наноструктурные неметаллические неорганические покрытия [129–132].

Авторами [58, 133, 134,] было установлено, что процесс образования наноструктурных неметаллических неорганических покрытий в растворах электролитов в режиме наноразмерной локализации высокоэнергетических потоков на границе раздела фаз осуществляется следующим образом. При прохождении электрического тока большой плотности на поверхности металлического образца происходит образование оксидных слоев, при этом концентрация ионов в приэлектродном слое уменьшается. Это приводит к увеличению сопротивления приэлектродного слоя. Если его электрическая прочность ниже, чем напряженность, созданная источником питания, возникает электрический пробой (микроплазменный разряд). Высокая температура микроплазменного разряда провоцирует разогрев металла основы и выбрасывание его в раствор, где происходит химическое взаимодействие расплавленного металла с компонентами раствора электролита с образованием гидроокиси, которая осаждается на поверхность образца.

То есть можно выделить следующие стадии процесса синтеза покрытия:

1. Диссоциация солей на ионы.
2. Диффузия ионов к поверхности электрода.
3. Микроплазменные, электрохимические реакции, заряджение двойного электрического слоя.
4. Образование оксидного покрытия.
5. Химическая реакция.

Таким образом, микроплазменное окисление – это сложный физико-химический процесс, протекающий с участием микроплазменных разрядов, характеристики которого зависят от таких факторов, как продолжительность процесса, состав и концентрация компонентов электролита, возможности источника питания, режим синтеза и материал образца. Перечисленные факторы, в конечном счете, оказывают влияние на состав, структуру и свойства синтезируемых покрытий.

1.5 Требования к покрытиям, эксплуатируемым в условиях повышенных температурных нагрузок

Под термостойкими понимают покрытия, которые не разрушаются в течение заданного времени при температурах от 100 до 2000 – 3000 °С. Время службы таких покрытий зависит от условий эксплуатации и находится в пределах от нескольких секунд до многих тысяч часов. Основные свойства термостойких покрытий – это их устойчивость к высоким температурам и к резким температурным изменениям.

Для обеспечения устойчивости к высоким температурам в состав покрытия должны входить материалы, обладающие такими теплофизическими свойствами, как высокая температура плавления и кипения, низкая теплопроводность и др.

Термостойкие покрытия на поверхности металлических деталей находят все большее распространение в промышленности, в частности в машиностроении. Особенно широко они применяются: для увеличения износостойкости поверхностей режущих инструментов [135–137], для рабочих лопаток турбин высокого давления в современных газотурбинных двигателях [138], в качестве твердосмазочных покрытий [139] и др.

Для режущего инструмента разрабатываются покрытия [135, 136], обладающие минимальным количеством дефектов и позволяющие уменьшить износ и разрушение за счет более высокой по сравнению с материалом инструмента микротвердости, стойкости к окислению и диффузии, температуры плавления. Разработка состава покрытий для режущего инструмента идет

преимущественно в направлении нитридов, карбидов, оксидов, карбонитридов металлов (в основном титана, алюминия и хрома). Среди существующих методов упрочнения режущего инструмента наиболее широкое применение нашли методы химического и физического осаждения покрытий [136].

В работе [137] описаны исследования, направленные на получение многокомпонентных и многослойных покрытий вакуумно-дуговым методом, изучение их свойств и эксплуатационных характеристик применительно к режущим инструментам.

Метод вакуумно-дугового осаждения широко применяется для получения покрытий нитрида титана, нитрида гафния, нитрида молибдена, нитрида циркония, а так же многокомпонентных и многослойных покрытий из материалов как совместимых, так и не совместимых друг с другом.

В статье [138] авторами проведен теоретический анализ температурных зависимостей нормальных напряжений в поверхности тонкостенной детали из жаропрочных сплавов с жаростойкими алюминидными покрытиями. Разработка авторами жаростойких материалов нацелена на применение их в рабочих лопатках турбин высокого давления в современных газотурбинных двигателях.

В ходе работы были достигнуты следующие результаты. Теоретически рассчитано и экспериментально подтверждено, что покрытие на основе сплава Ni-Cr-Al-Y с внешним слоем моноалюминид никеля (NiAl) обеспечивает создание на поверхности основы из жаропрочных сплавов сжимающих напряжений при рабочих температурах, характерных для турбин высокого давления современных авиационных газотурбинных двигателей.

Однако, одной только огнеупорности материала, из которого формируется покрытие, недостаточно для обеспечения устойчивости его к высоким температурам. Необходимо выполнение следующих условий:

- 1) взаимодействие компонентов покрытия с металлом основы должно происходить лишь в момент синтеза покрытия при повышенной температуре; в условиях же последующей работы при более низких температурах оно должно прекращаться или резко замедляться;

2) синтезированное покрытие должно быть максимально сцеплено с поверхностью металла основы, т.е. при длительном воздействии высоких температур покрытие не должно отслаиваться от основы.

Широко известны две теории зацепления покрытия с основой. Наиболее популярной из них является теория механического зацепления. Согласно ей поверхность, подготовленная к нанесению покрытия, содержит большое количество микроуглублений. В них проникает осаждаемый металл, при этом осуществляется механическое зацепление. Чем больше таких зацеплений и выше прочность каждого из них, тем сильнее сцепление между поверхностью металла и синтезированным на нем покрытием.

Другая теория учитывает химическое взаимодействие между покрытием и металлом за счет вандер-ваальсовых и дипольных сил.

Как известно, в момент нагревания металла основы с покрытием кроме постоянных остаточных напряжений в покрытиях могут возникать и временные термические напряжения. Они вызваны разностью истинных коэффициентов расширения покрытия и металла основы и градиентом температуры в слое покрытия и в изделии (тепловая разность).

Когда напряжения превышают допустимый предел, покрытия откалываются от плоской или выпуклой основы. Чтобы исключить разрушение и отслоение покрытия от основы, необходимо уменьшить напряжения.

Одним из способов снижения временных напряжений, вызванных термическим ударом, является повышение теплопроводности покрытия. За счет этого температурный поток будет распределяться равномерно.

Другой способ – текстурирование границы раздела металл – покрытие. Управление текстурой поверхности металла посредством получения профиля поверхности с определенными параметрами позволяет достичь не только максимального сцепления покрытия с поверхностью металла, но и уменьшить возникающие напряжения.

Под текстурированием понимают совокупность технологических операций, в результате которых изменяется текстура поверхности металла, и профиль поверхности приобретает требуемые параметры, включая шероховатость.

Синтез однослойных оксидных покрытий на металлах и их сплавах с предварительной обработкой поверхности металла основы, в том числе текстурированием, представлено в работах [140, 141].

Для получения однослойного оксидного покрытия на титане в [140] предварительно осуществляли электрохимическую полировку обрабатываемой поверхности, а анодирование проводили в расплавленной эвтектической смеси нитратов натрия и калия при 230–310 °С, в условиях плазменно-искрового разряда при напряжении $U=100–130$ В и плотности тока $i=8–10$ А/см². Способ позволяет получать изоляционные покрытия с минимальной пористостью, высоким удельным поверхностным и объемным сопротивлением, теплопроводностью, термостойкостью.

В работе [141] раскрыт способ, который включает погружение металла основы в раствор электролита, подготовку его поверхности перед оксидированием путем электрохимического травления в рабочем растворе электролита и последующей синтез электролитической пленки. Процесс осуществляли при плотностях тока до 20 кА/м² и завершали подачей напряжения с увеличенной катодной составляющей.

Авторами работы [142] представлено многослойное покрытие на поверхности алюминия, магния или их сплавов. Поверхность металла основы предварительно подвергали обработке, а именно, перед нанесением покрытия на металл наносили подслой, в качестве которого выступали хром, молибден, ниобий, титан, цирконий, их нитриды и карбиды.

1.6 Постановка цели и задач

Анализ зарубежной и отечественной литературы показал, что в настоящее время разработаны и нашли свое применение методы нанесения функциональных покрытий в микроплазменном режиме. Однако обеспечение только одного

определенного функционального свойства покрытия сильно снижает возможность его широкого практического применения. Так, кроме функциональных свойств, одним из общих требований к материалам является их стойкость при эксплуатации в условиях повышенных термических и механических нагрузок. При этом материалы, работающие в условиях повышенных температур, требуют сочетания таких свойств, как низкая теплопроводность, высокая температура плавления и пластичность.

В связи с этим, основным направлением исследований является синтез слоистых термостойких и механически прочных материалов и оценка эффективности их работы при механическом и термическом воздействии.

Разработка и синтез специализированных функциональных слоистых материалов является сложной задачей и включает в себя работы по изучению совместимости функциональных слоев для синтеза слоистого материала с необходимыми свойствами, разработку способов последовательного синтеза этих слоев и проверку слоистых материалов при испытаниях. Решение столь сложной задачи невозможно без разработки теоретических моделей, описывающих как сам процесс синтеза слоя с заданными свойствами, так и формирование структуры слоев и границы раздела с заданным строением, причем в последнем случае необходимо провести моделирование процесса разрушения слоистого материала при внешнем воздействии.

Для синтеза прочного соединения слоистого материала к ударным термическому и механическому воздействиям необходимо знать параметры текстуры границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие. В качестве таких параметров выбрали шаг и амплитуду текстуры. Так, слоистое соединение представляет собой «пружину», которая имеет дополнительные степени свободы при механических и температурных нагрузках. В связи с этим, до начала экспериментальных работ необходимо провести моделирование разрывных растягивающих и отрывных нагрузок, возникающих в покрытии при механическом и термическом воздействии.

Целью работы является установление закономерностей синтеза специализированных функциональных слоистых материалов, сочетающих металлические и наноструктурные неметаллические неорганические слои, полученные при высокоэнергетическом воздействии в микроплазменном режиме в растворе электролита, стойких при ударных термических и механических воздействиях.

В рамках поставленной цели решались следующие задачи:

1. Установление основных закономерностей процесса синтеза пористых наноструктурных неметаллических неорганических покрытий сложного состава.
2. Определение области значений параметров текстуры границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие в слоистых материалах, при которых напряжения, вызванные механическим и локальным термическим воздействиями, минимальны.
3. Разработка метода текстурирования поверхности металла основы, позволяющего управлять текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие в слоистых материалах.
4. Разработка растворов электролитов и режимов микроплазменного и электрохимического процессов для синтеза двух- (металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие), трех- (металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu), четырех- (металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu/W) и многослойных (металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu/W/Mo) материалов с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие.
5. Исследование процесса разрушения синтезированных слоистых материалов с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие при механическом и термическом воздействиях.

2 Теоретическое моделирование процессов синтеза и разрушения слоистых материалов

2.1 Состав и строение слоистых материалов, стойких к ударным термическим и механическим нагрузкам, закономерности их синтеза

В качестве металла основы могут выступать металлы вентильной группы и их сплавы. В работе исследовали алюминий, магний, титан и цирконий, теплофизические свойства которых представлены в таблице 2.1.

Выбор этих материалов определялся следующим: алюминий и его сплавы широко применяются в авиации, космонавтике и машиностроении; магний и его сплавы особенно перспективны для применения в космонавтике, так как позволяют снизить вес конструкции до 50 %, также магний и алюминий интересны для электроники, так как обладают высокими коэффициентами теплопроводности (0,209 Вт/(см·°С) для алюминия и 0,158 Вт/(см·°С) для магния). Титан, цирконий и их сплавы являются стойкими материалами при температурных воздействиях, что позволит наиболее точно оценить прочность слоистых материалов, синтезированных на их поверхности, при ударном термическом воздействии. Магний, алюминий и их сплавы являются пластичными материалами, что позволит детально изучить процесс разрушения слоистых материалов, синтезированных на их основе, при механическом воздействии.

Так как целью данной работы является синтез термостойкого слоистого покрытия для защиты металла основы, на поверхности последнего необходимо последовательно синтезировать слои с более высокой термостойкостью и низкой теплопроводностью.

Таблица 2.1 – Теплофизические характеристики материалов слоев

Материал	Плотность (ρ), г/см ³	Температура плавления ($T_{пл}$), °С	Температура кипения ($T_{кип}$), °С	Коэффициент теплопроводности (λ), кВт/(м·°С)
Al	2,7	660,1	2400	0,209
Al ₂ O ₃	3,99	2050	2980	0,02 – 0,03
Mg	1,74	650	1100	0,158
MgO	3,58	2800	3600	0,076 – 0,024
Ti	4,54	1800	3300	0,151
TiO ₂	4,24	1843	2972	0,06 – 0,2
Zr	6,51	1900	4409	0,021
ZrO ₂	5,70	2715	4300	0,002 – 0,003
Cu	8,92	1083	2580	0,401
W	19,25	3410	5900	0,169
Mo	10,22	2620	4800	0,141

Так, для увеличения термостойкости металла основы на его поверхности в микроплазменном режиме при высокоэнергетическом воздействии в импульсном микроплазменном режиме в растворе электролита необходимо синтезировать пористый наноструктурный неметаллический неорганический (ННН) слой (толщиной 20–25 мкм), преимущественно состоящий из термостойких оксидов металлов основы. Температуры плавления ННН оксидных слоев составляют: для титана (TiO₂) – 1843 °С, циркония (ZrO₂) – 2680 °С, алюминия (Al₂O₃) – 2050 °С, магния (MgO) – 2800 °С (таблица 2.1).

В качестве модифицирующих стабилизирующих добавок, в поры и на поверхность ННН слоя нужно синтезировать слой пластичного металла (толщиной 3–5 мкм), в качестве которого может быть медь, никель и др., для выравнивания температурных напряжений за счет высокого коэффициента теплопроводности (таблица 2.1), а также, чтобы придать электропроводные свойства ННН слою с целью синтеза последующих слоев электрохимическим способом. Данный слой будет выступать в качестве подслоя. Таким подслоем

обязательно должен быть пластичный металл, который необходимо синтезировать в поры ННН материала для того, чтобы значительно повысить прочность соединения этих слоев. При высоких термических потоках допускается его плавление, которое приведет к заполнению микропор и микротрещин, то есть к эффекту «залечивания». В работе в качестве такого материала выбрана медь (таблица 2.1), осаждение которой можно осуществить химическим путем.

В поры и на поверхность медного подслоя необходимо нанести слои вольфрама и молибдена (таблица 2.1), температура плавления которых 3410 °С и 2620 °С, соответственно). Лучше нанести слои именно в такой последовательности, несмотря на то, что температура плавления молибдена ниже, чем вольфрама, но молибден обладает особым свойством – при его испарении (4800 °С) происходит охлаждение материала, на который он нанесен. То есть при ударных температурных воздействиях слой молибдена будет испаряться и охлаждать слой вольфрама, что в целом приведет к увеличению прочности такого соединения слоев в материале.

Благодаря тому, что в поры и на поверхность предыдущего слоя произойдет осаждение слоев пластичных металлов, возникнет появление эффекта «сшивки» слоев слоистого материала, что повысит прочность их соединения.

При этом соединение слоев представляет собой зону с высоким градиентом напряжений, возникающих как в процессе механической деформации, так и в процессе термического воздействия. Для уменьшения напряжений будут служить градиентные слои переменного состава, изменяющегося от металла основы до наносимого материала. Тем не менее, создание даже такой сложной слоистой структуры покрытия не является достаточным для достижения поставленной в работе цели.

Для уменьшения возникающих механических и термических напряжений в данной работе предложено провести текстурирование поверхности металла основы и создание на ней псевдодолновой текстуры. Схема такого слоистого материала будет выглядеть следующим образом (рисунок 2.1).

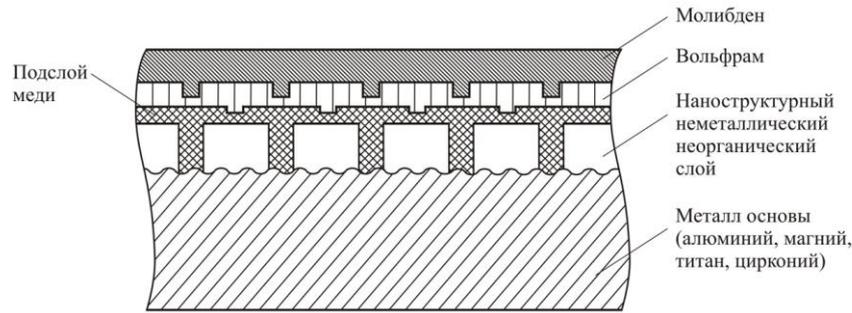


Рисунок 2.1 – Схема слоистого материала, пригодного для работы без разрушения при повышенных термических и механических нагрузках, с текстурированной псевдолопастной границей раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие

Таким образом, целью работы является синтез слоистого термостойкого и механически прочного материала с текстурированной поверхностью материала основы, а именно, с псевдолопастной границей раздела металл основы – ННН покрытие, для уменьшения термических и механических нагрузок в материалах, термостойкие слои которого выступают как «залечивающие» появившиеся трещины и обеспечивающие активную термическую защиту посредством испарения защитных слоев.

Выбранные материалы выполняют функциональную задачу создания термостойкого механически прочного покрытия. Для разработки функционального слоистого покрытия другого назначения необходим выбор материалов, обладающих определенными свойствами, но подход к его созданию сохраняется.

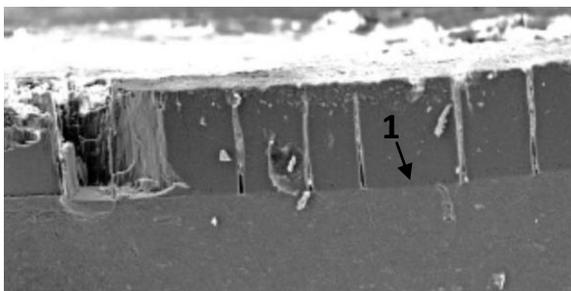
2.2 Закономерности процесса синтеза пористых наноструктурных неметаллических неорганических покрытий при высокоэнергетическом воздействии в микроплазменном режиме в растворах электролитов

Понимание процесса образования нитевидных каналов (пор) и динамики изменения их количества в процессе роста ННН покрытий синтезируемых в

микроплазменном режиме в растворах электролита, важно для практического применения – оно дает возможность расчета сквозной и поверхностной пористости. С учетом этого, в ННН покрытия можно вводить функциональные материалы, тем самым увеличивая прочность соединения слоев материала.

Таким образом, на данном этапе работы задачей является описание закономерностей образования нитевидных каналов (НК) и «взаимовлияния» соседних НК в процессе роста ННН покрытия, а также выявление динамики изменения их количества в зависимости от времени процесса и толщины синтезируемого покрытия при высокоэнергетическом воздействии в микроплазменном режиме в растворе электролита.

Наличие НК в слоях ННН покрытий, синтезированных в условиях микроплазменного режима, является известным фактом [65] и также может быть подтверждено микрофотографией шлифа алюминиевого образца с покрытием, полученным методом анодирования (рисунок 2.2). В процессе исследования микрофотографии шлифа привлек внимание экспериментальный материал, изложенный в работе [143].



1 – граница раздела металл основы – оксидный слой

Рисунок 2.2 – Микрофотография шлифа оксидного покрытия с нитевидными каналами

В работе [144] рассмотрены и изучены закономерности роста ННН покрытия в импульсном потенциостатическом режиме, позволяющие регулировать размер образующегося зерна и количество НК. Рост единичного НК в гальваностатическом режиме и процессы, происходящие в нем, рассмотрены в [145]. Однако для описания динамики изменения количества пор в процессе роста

толщины ННН покрытия необходимо понимать, каким образом НК и происходящие в них процессы «влияют» друг на друга [146].

Физические и химические процессы роста НК были рассмотрены в работе [145], а физика окисления поверхности изложена в работе [143].

Увеличение длины НК приводит к изменению скорости их роста, количества на единице поверхности и проявлению такого эффекта как «взаимовлияние» НК (пор) в процессе роста.

Основные положения модели роста и «взаимовлияния» НК при росте ННН покрытия под действием электрического тока и микроплазменных разрядов в растворах электролитов сформулированы исходя из анализа микрофотографии шлифа покрытия (рисунок 2.2).

Положения модели:

а) на металле имеется начальный оксидный слой, в котором квазиравномерно распределены поры (НК) – точки А, В, С на схеме (рисунок 2.3);

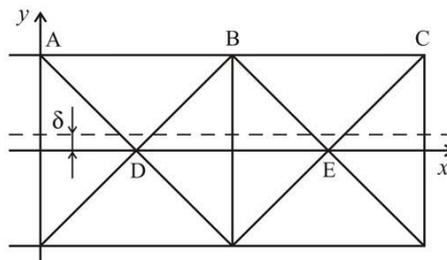


Рисунок 2.3 – Схема, поясняющая «взаимовлияние» нитевидных каналов и причины прекращения их роста

б) образование оксида происходит на дне поры, где выделяется кислород и находится металл. Здесь формируется граница раздела металл – оксидный слой (1) (рисунок 2.2) [143]. Граница раздела металл основы – раствор электролита представляет собой пористый оксидный слой толщиной δ (рисунок 2.3). Этот слой проницаем для выделяющегося кислорода;

в) высокое давление в НК, который закрыт нерастворимым соединением [145], приводит к проникновению кислорода вдоль оси X через образующиеся полости (рисунок 2.3) [143], а истощение раствора электролита создает условия

для перевода металла в активное состояние (по аналогии с [147]). В результате этого происходит быстрая химическая реакция взаимодействия металла с выделившимся кислородом.

Согласно фазовому анализу, нерастворимым соединением является гидроксид металла основы, то есть соединение, образованное из компонентов раствора и металла основы. Причиной его образования является растворение материала основы и его диффузия в сторону раствора;

г) в процессе роста покрытия происходит как увеличение толщины, сопровождающееся увеличением длины поры (рост по оси Y), так и распространение оксидного слоя вдоль границы металл – раствор (рост по оси X). Таким образом, во время синтеза ННН оксидных покрытий через некоторое время t следует ожидать образования оксидных структур типа «конус», в центре которого расположен НК (рисунок 2.3);

д) пусть скорость роста оксида по оси X составляет l_0 , по оси Y – b_0 . При моделировании принимаем, что эти величины остаются постоянными.

Как только соседние оксидные конусы пересекутся, НК начнут влиять друг на друга. Рисунок 2.3 демонстрирует процесс начала «взаимовлияния» НК. В точках пересечения оксидных конусов происходит объединение кислорода, выделившегося в пористом слое. В точке пересечения конусов (точки D и E на рисунке 2.3) напряженность электрического поля по оси X равна нулю. Это приводит к тому, что ионы в этой точке становятся неподвижными, а их концентрации становятся равными нулю (так как ионы, которые ранее находились в этой точке, прореагировали). Поскольку электродных процессов в этой точке на границе раздела металл основы – оксидное покрытие нет, появляется плоскость, нормально расположенная к границе раздела металл основы – оксидное покрытие, в которой нет образования новой фазы, то есть границы зерен. При пересечении конусов граница зерен превращается в гексагональные структуры (рисунок 2.4), в центре этого зерна находится НК. Линия нулевой напряжённости электрического поля по оси X выделена (вид сверху).

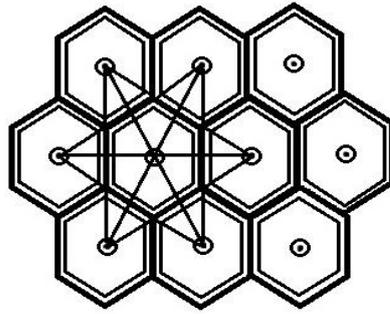


Рисунок 2.4 – Гексагональная структура нитевидного канала и «взаимовлияние» нитевидных каналов

Область «взаимовлияния» НК распределяется нормально к поверхности металла на равном удалении от НК и параллельно оси пор. Таким образом, условием начала «взаимовлияния» НК при их росте является исчезновение металла в месте пересечения оксидных слоев, находящихся между НК (порами), и объединение кислорода, выделившегося между соседними порами. То есть «взаимовлияние» НК оказывает влияние на количество пор (рисунок 2.4).

Процесс «взаимовлияния» НК приводит к прекращению роста некоторых НК. Если продлить линию роста конуса от рядом расположенных каналов справа и слева от него (рисунок 2.3), пересекая слой оксида и соседний НК, в этой точке (точки А, В и С на рисунке 2.3) исчезает металл на дне НК, расположенного в центре (процесс окисления), и, соответственно, рост центрального НК прекращается. Начинается «взаимовлияние» НК, расположенных справа и слева от центрального НК. Поскольку каналы расположены квазиравномерно, количество НК зависит от конфигурации их расположения и толщины ННН покрытия.

В соответствии с предложенной моделью, количество НК определяется соотношением:

$$N = \frac{l}{l^2} = \frac{l}{b \cdot ctg\alpha} = \frac{l}{b_0^2 \cdot t^2 \cdot ctg\alpha}, \quad (2.1)$$

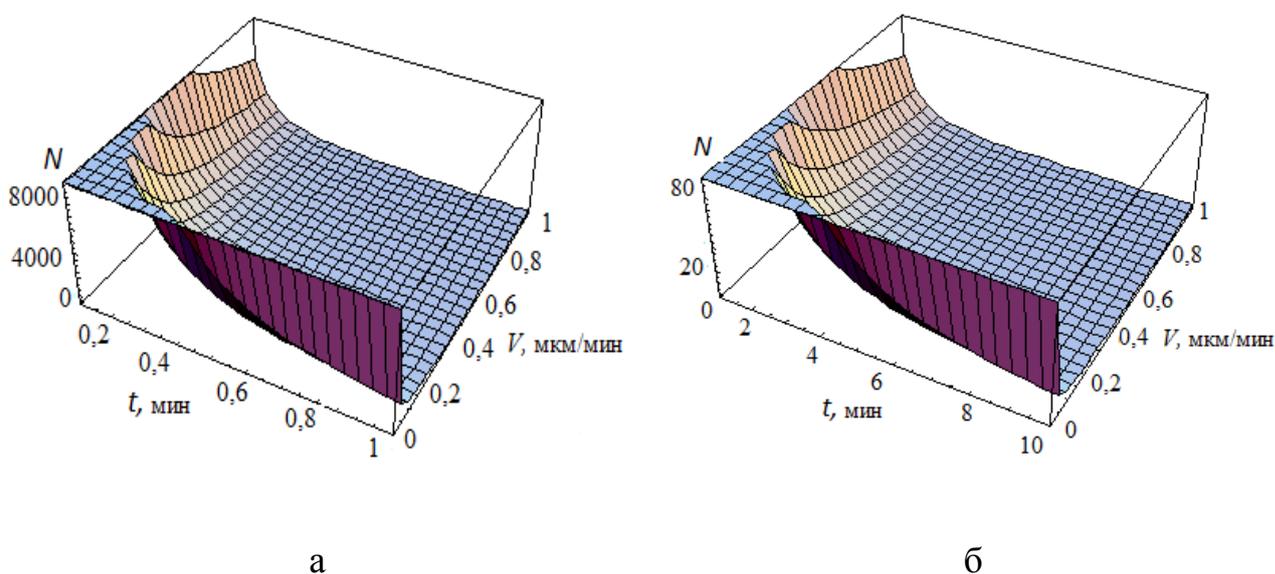
где l – расстояние между нитевидными каналами, b – толщина покрытия, $b = b_0 \cdot t$.

Скорость роста покрытия в направлении оси $X - l_0$ определяется из соотношения $l = l_0 \cdot t$. Соответственно, количество НК составляет:

$$N = \frac{1}{l_0^2 \cdot t^2}. \quad (2.2)$$

Так как принято, что скорость роста по оси X не меняется, полученное соотношение позволяет рассчитать количество сквозных НК в зависимости от времени процесса, а также их распределение по массиву покрытия.

На рисунке 2.5 представлена зависимость количества НК от времени процесса и скорости роста покрытия по оси X .



а – интервал времени до 1 мин, б – интервал времени до 10 мин

Рисунок 2.5 – Зависимость количества нитевидных каналов (N) от скорости роста покрытия и времени процесса

Анализ графических зависимостей показал, что количество сквозных НК (пор) и скорость их образования уменьшается с увеличением времени процесса.

Из микрофотографии шлифа (рисунок 2.2) видно, что количество пор уменьшается с увеличением толщины покрытия. Это подтверждается в ходе моделирования.

Полученные закономерности также можно использовать для описания количества квантовых точек. Поскольку поры являются местом релаксации микротрещин, эти данные можно использовать и в расчетах прочности материалов покрытия.

2.3 Закономерности процесса разрушения слоистого материала при локальном термическом и механическом воздействиях с учетом параметров текстуры границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие

Целью настоящего моделирования является определение области параметров текстурирования (шага и амплитуды), при которых напряжения, возникающие при термическом и механическом воздействии, принимают наименьшие значения. Для этого необходимо теоретически объяснить и математически рассчитать распределение нагрузки в соединении металла основы с ННН покрытием при одновременном механическом и локальном термическом воздействии с учетом параметров текстуры границы раздела металл основы – ННН покрытие. В процессе моделирования рассмотрены два вида строения границы раздела – гладкая и текстурированная (псевдоволновая), и проведено сравнение механических напряжений в них. При этом полагали, что текстурированная граница раздела может быть описана двухмерной синусоидальной зависимостью:

$$Z = b \sin(mx) \cdot \sin(ny) + z_0, \quad (2.3)$$

где b – амплитуда текстурирования, m – шаг по оси X , n – шаг по оси Y , z_0 – средняя толщина покрытия. Данные параметры позволяют регулировать расстояние между вершинами (шаг) текстурированной поверхности и высоту (амплитуду) текстуры [148].

Первый этап моделирования заключался в анализе распределения температурного поля в зависимости от текстуры границы раздела металл основы – ННН покрытие.

2.3.1 Влияние текстурирования границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие на распределение температурного поля в слоистом материале

При мгновенном воздействии локального источника тепла на слоистый материал температурное поле распространяется вглубь последнего; на границе раздела металл основы – ННН покрытие возникает температурное поле, которое определяется соотношением (2.4) для гладкой и соотношением (2.5) для псевдволновой границы раздела [149]:

$$T(x, y, z) = \frac{\beta^*}{(2\sqrt{a\tau\pi})^3} \exp\left[-\frac{(x-x_1)^2 + (y-y_1)^2 + (z+z_1)^2}{4a\tau}\right] = \frac{\beta^*}{(2\sqrt{a\tau\pi})^3} \exp\left[-\frac{(x^2 + y^2 + z^2)}{4a\tau}\right], \quad (2.4)$$

$$T(x, y, z) = \frac{\beta^*}{(2\sqrt{a\pi\tau})^3} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2 + l^2}{4a\tau}\right) = \frac{\beta^*}{(2\sqrt{a\pi\tau})^3} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2 + (b\sin(mx) \cdot \sin(my) + z_0)^2}{4a\tau}\right), \quad (2.5)$$

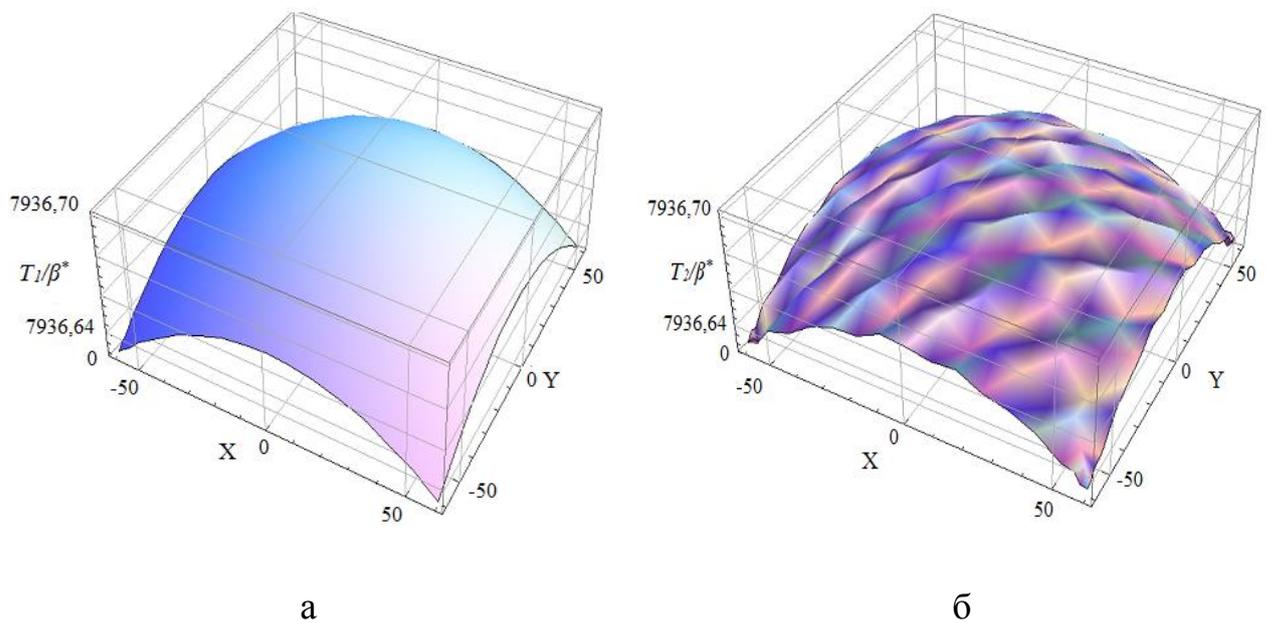
где a – коэффициент температуропроводности, τ – время от начала воздействия теплового потока, x_1, y_1, z_1 – координаты точки воздействия, l – координата по оси Z , β^* – интенсивность теплового воздействия ($\beta^* = Q/c\gamma$, где Q – количество тепла, c – удельная теплоемкость материала, γ – плотность материала).

Для расчетов принимали, что интенсивность воздействия источника тепла на гладкую и псевдволновую границы раздела металл основы – ННН покрытие одинакова и составляет $\beta^* = 0,002$, $a = 0,2 \cdot 10^{-5}$ м²/с, амплитуда текстуры $b = 1$ мкм, шаг текстуры $m = 1$ мкм, $\tau = 100$ с, толщина ННН покрытия 20 мкм. Интервал от точки точечного температурного воздействия ± 60 мкм по осям X и Y .

Расчет температурных полей для границы раздела металл основы – ННН покрытие (рисунок 2.6) проводили в безразмерных величинах: T_1/β^* – для гладкой (2.6) и T_2/β^* – для псевдволновой границы (2.7):

$$T_1 = \frac{\beta^*}{(2(at\pi)^{0.5})^3} \exp\left[-(10^{-6}x)^2 + (z_0 \cdot 10^{-6})^2 + \frac{(10^{-6}y)^2}{4at}\right], \quad (2.6)$$

$$T_2 = \frac{\beta^*}{(2(at\pi)^{0.5})^3} \exp\left[-(10^{-6}x)^2 + 2a \sin(mx) \sin(my) + (z_0 \cdot 10^{-6})^2 + \frac{(10^{-6}y)^2}{4at}\right]. \quad (2.7)$$



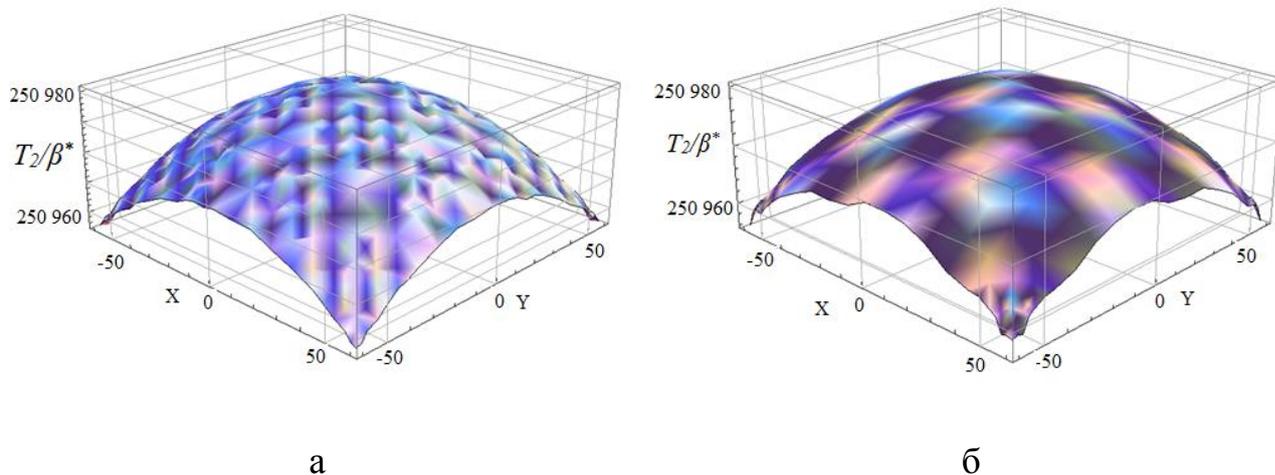
а – на гладкой границе раздела; б – на псевдволновой границе раздела

Рисунок 2.6 – Распределение температурного поля по осям X и Y

Анализ полученных зависимостей показал, что величина температуры на гладкой границе раздела металл основы – ННН покрытие уменьшается с увеличением расстояния от точки температурного воздействия с координатами $x=0$, $y=0$ по осям X и Y (рисунок 2.6 а).

Величина температуры на псевдволновой границе раздела металл основы – ННН покрытие уменьшается от точки воздействия с увеличением расстояния по координатам X и Y неравномерно, а с определенной текстурой (рисунок 2.6 б).

псевдоволновой (текстурированной) границе раздела металл основы – ННН покрытие по осям X и Y .



а – при $m=1$ мкм; б – при $m=5$ мкм

Рисунок 2.8 – Зависимость распределения температуры на псевдоволновой границе раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие по осям X и Y от величины шага текстуры

Сравнение полученных зависимостей температурного поля при различном шаге текстуры подтвердило значительное влияние и этого параметра на распределение температуры в ННН покрытии.

2.3.3 Распределение напряжений в слоистом материале при одновременном термическом и механическом воздействии

При нагружении образца слоистого материала вдоль границы раздела металл основы – ННН покрытие действуют две силы – отрывающая F_{\perp} и растягивающая F_{\parallel} . Отрывающая сила действует перпендикулярно, растягивающая – параллельно границе раздела металл основы – ННН покрытие [148, 150].

Эти силы определяются следующими соотношениями:

$$\overline{F}_{\perp} = F \cdot \sin\{\arctg[\frac{\partial z}{\partial x}(x, y)]\}, \quad (2.8)$$

$$\overline{F}_{\parallel} = F \cdot \cos\{\arctg[\frac{\partial z}{\partial x}(x, y)]\}. \quad (2.9)$$

Проведена оценка различия величин этих сил для гладкой и псевдволновой границы раздела металл основы – ННН покрытие.

Вследствие воздействия повышенных температур, например в случае локального нагрева, наблюдается изменение линейных размеров материалов, поэтому следует ожидать возникновение температурных напряжений, которые можно описать соотношением (2.10):

$$H = \beta \Delta l = \beta \alpha l \Delta T, \quad (2.10)$$

где H – возникающее напряжение, β – коэффициент линейного теплового удлинения, Δl – изменение длины материала, α – коэффициент линейного теплового расширения, l – линейный размер материала, ΔT – изменение температуры.

Для выявления области значений параметров текстурированной границы раздела металл основы – ННН покрытие воспользовались относительной величиной H , а в качестве параметра механической нагрузки рассматривали отрывающие (2.8) и растягивающие (2.9) силы:

$$H = \frac{H_1 - H_0}{H_0}, \quad (2.11)$$

где H_1 – напряжение для псевдволновой, H_0 – напряжение для гладкой границы раздела металл основы – ННН покрытие.

При этом, учитывая уравнения (2.4) и (2.5), получили:

$$H_0 = \beta \alpha l \Delta T(x, y, z) = \beta \alpha l \frac{\beta^*}{(2\sqrt{\alpha \tau \pi})^3} \frac{dz}{\partial x} \left[\exp - \frac{(x - x_1)^2 + (y - y_1)^2 + (z + z_1)^2}{4\alpha \tau} \right], \quad (2.12)$$

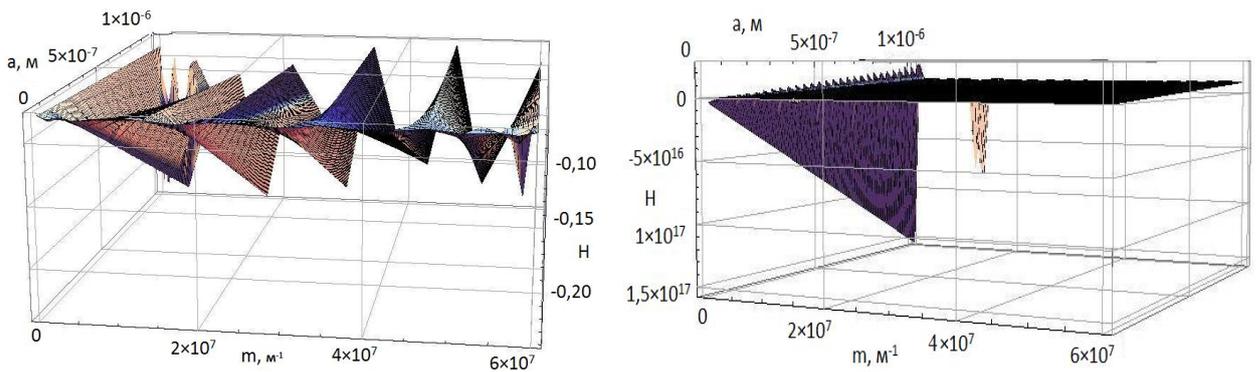
$$H_1 = \beta \alpha l \Delta T(x, y, z) = \beta \alpha l \frac{\beta^*}{(2\sqrt{\alpha \tau \pi})^3} \frac{dz}{\partial x} \left[\exp - \frac{x^2 + y^2 + (b \sin(mx) \cdot \sin(my) + z_0)^2}{4\alpha \tau} \right], \quad (2.13)$$

Отсюда

$$H = \frac{H_1 - H_0}{H_0} = \frac{\beta \alpha l \frac{\beta^*}{(2\sqrt{\alpha \tau \pi})^3} \left\{ \frac{dz}{\partial x} \left[\exp - \frac{x^2 + y^2 + (b \sin(mx) \cdot \sin(my) + z_0)^2}{4\alpha \tau} \right] - \frac{dz}{\partial x} \left[\exp - \frac{(x^2 + y^2 + z^2)}{4\alpha \tau} \right] \right\}}{\beta \alpha l \frac{\beta^*}{(2\sqrt{\alpha \tau \pi})^3} \frac{dz}{\partial x} \left[\exp - \frac{(x - x_1)^2 + (y - y_1)^2 + (z + z_1)^2}{4\alpha \tau} \right]} = \quad (2.14)$$

$$= \frac{\frac{dz}{\partial x} \left[\exp - \frac{x^2 + y^2 + (b \sin(mx) \cdot \sin(my) + z_0)^2}{4\alpha \tau} \right] - \frac{dz}{\partial x} \left[\exp - \frac{(x^2 + y^2 + z^2)}{4\alpha \tau} \right]}{\frac{dz}{\partial x} \left[\exp - \frac{(x^2 + y^2 + z^2)}{4\alpha \tau} \right]}.$$

Сравнение изменения величин растягивающей ($F_{||}$) и отрывной (F_{\perp}) сил в слоистом материале с НН покрытием в зависимости от шага и амплитуды текстуры в относительных единицах при условиях $\beta^* = 0,02$, $m = 5 \cdot 10^{-5}$, $b = 1 \cdot 10^{-6}$, $\tau = 2 \cdot 10^{-5}$, $x = 10^{-6}$, $y = 10^{-6}$, $z = 20 \cdot 10^{-6}$ приведено на рисунке 2.9. Опускаем введение параметров материалов.



а

б

а – растягивающая нагрузка; б – отрывающая нагрузка

Рисунок 2.9 – Зависимость относительного напряжения от шага и амплитуды текстуры псевдволновой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие

Из анализа зависимостей видно, что в интервале значений шага текстуры 31,4 – 36,9 мкм растягивающая нагрузка (рисунок 2.9 а) минимальна, сила отрыва (рисунок 2.9 б) меньше нуля. При этом выявлено, что амплитуда текстуры может принимать любые значения.

Таким образом, в результате моделирования определена область значений шага текстуры 31,4 – 36,9 мкм, при которых происходит минимальное нагружение слоистого материала с ННН покрытием, т.е. проявляется наибольшая прочность соединения ННН покрытия с металлом основы при одновременном термическом и механическом воздействии.

2.3.4 Моделирование нагрузок в слоистом материале при деформации и разрушении

В модели выявлены распределения растягивающей (2.9) и отрывающей сил (2.8) при действии термических и механических нагрузок как вдоль, так и перпендикулярно псевдоволновой границе раздела металл основы – ННН покрытие при отсутствии деформаций [148, 150].

Анализ распределения нагрузки в слоистом материале с ННН покрытием показал, что появление дефекта приводит к резкому снижению величины нагрузки в максимумах (рисунок 2.10).

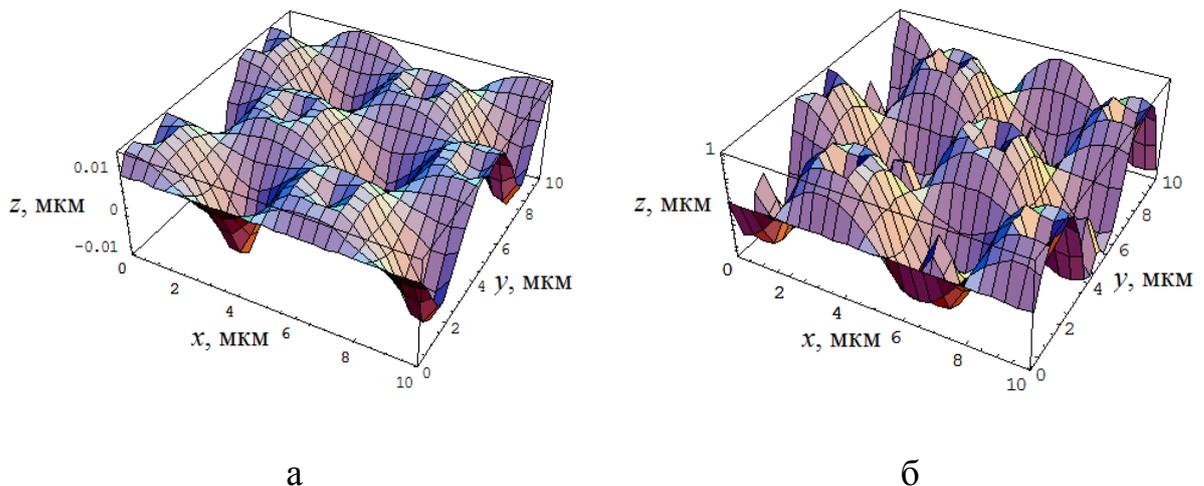


Рисунок 2.10 – Распределение растягивающих (а) и отрывающих (б) нагрузок при появлении дефекта

Дальнейшее увеличение силы воздействия приводит к предельным нагрузкам как в минимумах, так и в максимумах распределения нагрузок, которые сопровождаются появлением микротрещины. Развитие микротрещины идет по линии максимального нагружения. Микротрещины сосредотачиваются в максимумах и представляют собой кольцевые структуры. Особенностью таких структур является то, что они снимают напряжение в части соединения покрытия с металлом основы; образования магистральной трещины при этом не происходит. При дальнейшем нагружении слоистого материала происходит образование концентрических кольцевых трещин, которые снимают нагрузку и не приводят к отслоению покрытия. Отслоение можно ожидать, когда кольца микротрещин начнут пересекаться.

Выводы по разделу:

– определены условия, приводящие к «взаимовлиянию» нитевидных каналов. Основой для «взаимовлияния» каналов является тот факт, что оксидный слой растет как нормально к поверхности, так и тангенциально к ней. В некоторый момент времени оксидные слои соседних нитевидных каналов пересекаются и начинают влиять друг на друга;

– выявленные физическо-химические закономерности позволили рассчитать изменение количества нитевидных каналов при увеличении толщины наноструктурного неметаллического неорганического покрытия и времени процесса его синтеза;

– выявленные закономерности роста нитевидных каналов и динамика изменения их количества дают возможность прогнозировать структуру и строение синтезируемого покрытия;

– в отличие от гладкой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие на текстурированной (псевдоволновой) границе, подвергшейся экстремальному разогреву, можно выделить области высоких и низких температур в зависимости от параметров текстуры;

– локальное температурное воздействие приводит к неравномерному разогреву поверхности материала, при этом распределение температур зависит от параметров текстуры границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие;

– моделирование напряжений, возникающих при одновременных локальном термическом и механическом воздействиях, позволило выявить область значений параметров (шага и амплитуды) текстуры границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие с целью получения наиболее прочного соединения слоистого материала для работы в области локальных термических воздействий. Область значений шага текстуры (m) составляет 31,4 – 36,9 мкм. При этом амплитуда текстуры (b) может принимать любые значения;

– показано, что деформация псевдволновой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие приводит к появлению трещин, которые снимают механическую нагрузку в слоистом материале, причем трещины могут быть ортогональными или кольцевыми.

3 Аппаратура, исходные вещества, методология и методы исследования

Синтез, исследование и испытания функциональных наноструктурных композиционных металлоксидных слоистых материалов, стойких к ударным термическим и механическим нагрузкам, осуществляли с применением ряда физических и химических методов и приемов.

3.1 Исходные вещества для синтеза функциональных наноструктурных композиционных металлоксидных слоистых материалов

При выполнении экспериментальных работ использовали реактивы марок «хч» и «ч.д.а». Реактивы и их назначение в работе представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Перечень использованных реактивов и их марки по чистоте

Назначение	Название	Формула	Марка
Пробоподготовка образцов	фосфорнокислый натрий	Na_2PO_4	ч.д.а.
	раствор этилового спирта	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	ч.д.а.
	фосфорная кислота	H_3PO_4	ч.д.а.
Синтез ННН покрытия на алюминии	тетраборат натрия десятиводный (бура)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	хч
	гидрофосфат натрия	Na_2HPO_4	хч
Синтез ННН покрытия на магнии	фторид натрия	NaF	хч
	гидроксид калия	KOH	ч.д.а.
	силикат натрия девятиводный	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	хч
Синтез ННН покрытия на титане и цирконии	гидроксид калия	KOH	ч.д.а.
	силикат натрия девятиводный	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	хч
	гексацианоферрат (III) калия	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	хч
	гидрофосфат натрия	Na_2HPO_4	хч
Стравливание ННН покрытия на алюминии	гидроксид натрия, 3 %	NaOH	ч.д.а.
Стравливание ННН покрытия на магнии	фосфорная кислота, 1 М	H_3PO_4	хч
	азотная кислота, 30 %	HNO_3	ч.д.а.
Стравливание ННН покрытия на титане и цирконии	бифторид аммония, 1 М	NH_4HF_2	ч.д.а.

Продолжение таблицы 3.1

Сенсибилизация поверхности ННН покрытия	двухлористое олово	SnCl_2	хч
	соляная кислота, конц.	HCl	ч.д.а.
Активация поверхности ННН покрытия	нитрат серебра	AgNO_3	хч
	гидроокись аммония, 40 %	NH_4OH	ч.д.а.
Синтез слоя меди	сернокислая медь пятиводная	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	хч
	хлористый никель шести водный	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	хч
	гидроксид калия	KOH	ч.д.а.
	тарترات натрия – калия	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	хч
	сода техническая	Na_2CO_3	хч
Синтез слоя вольфрама	вольфрамвокислый натрий двухводный	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	хч
	йодид калия	KI	хч
	гидроксид калия	KOH	ч.д.а.
	гидроокись аммония	NH_4OH	ч.д.а.
Синтез слоя молибдена	молибденовокислый натрий двухводный	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	хч
	йодид калия	KI	хч
	гидроксид калия	KOH	ч.д.а.
	гидроокись аммония	NH_4OH	хч

3.2 Метод синтеза наноструктурных неметаллических неорганических покрытий на поверхности металлов вентильной группы и их сплавов в импульсном микроплазменном режиме

Сущность метода заключается в высоковольтном импульсном воздействии на границу раздела вентильный металл – раствор электролита, которое приводит к локализации высокоэнергетических потоков на этой границе. При этом на обрабатываемой поверхности металла основы синтезируются ННН покрытия. Оборудование для осуществления их синтеза является специализированным и разработано под руководством А.И. Мамаева [16].

Источник питания «Corund» предназначен для синтеза функциональных ННН покрытий на образцах и деталях из вентильных металлов и их сплавах импульсными двухполярными токами под действием высокоэнергетических потоков, локализованных в нанослоях границы раздела металл основы – раствор

электролита. Параметры микроплазменного процесса могут быть установлены в пределах: напряжение от 100 В до 600 В, длительность импульса от 50 мкс до 200 мкс; может быть выбрана полярность импульса напряжения.

3.3 Метод контроля электрохимических параметров импульсного микроплазменного процесса в растворе электролита

В зависимости от металла основы, природы электролита и режима обработки, синтезируемые ННН покрытия обладают различными физико-механическими свойствами, так как имеют различную пористость, толщину, шероховатость и т.д. Это различие в свойствах ННН покрытия основано на отличиях происходящих процессов при его синтезе, что, в свою очередь, отражается на образе циклической вольтамперной зависимости, регистрируемой в период роста покрытия. Регистрация вольтамперных зависимостей напрямую связана с возможностью прогнозирования свойств ННН покрытий еще на стадии формирования этих покрытий, а, следовательно, с возможностью управления процессом синтеза ННН покрытий с заданными свойствами [151].

Общий ток процесса синтеза ННН покрытий состоит из активной составляющей тока I_a , отвечающей за формирование ННН покрытий (микроплазменные и электрохимические реакции) и емкостной составляющей тока I_c , которая расходуется на образование двойных электрических слоев:

$$I = I_a + I_c = S \left(\frac{U_p}{R_a} + C \frac{dU_p}{dt} \right), \quad (3.1)$$

где S – площадь поверхности электрода, U_p – поляризационное напряжение на границе металл – раствор, R_a – активное сопротивление границы металл – раствор, C – псевдоемкость двойных электрических слоев, t – время процесса [58].

Скорость процессов, протекающих на поверхности электрода, определяется величиной активной составляющей тока (I_a). В начале процесса скорость протекания его велика из-за большей концентрации вещества, участвующего в

реакции; с течением времени она уменьшается в связи с ростом толщины покрытия и изоляцией поверхности, участвующей в реакции.

Контроль электрических параметров системы в период роста ННН покрытий осуществляли при помощи информационно-измерительного комплекса, разработанного под руководством А.И. Мамаева [152, 153].

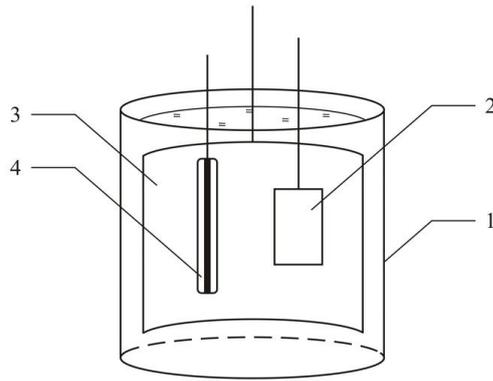
3.3.1 Информационно-измерительный комплекс

Информационно-измерительный комплекс позволяет регистрировать электрические параметры системы и циклические вольтамперные зависимости микроплазменных процессов в импульсном микроплазменном режиме при напряжениях до 600 В, скорости нарастания напряжения $10^6 - 10^9$ В/с, токах до 100 А и просматривать сигналы напряжения и тока с дискретностью 25 мВ и 1 мА соответственно. Информационно-измерительный комплекс состоит из источника питания, трехэлектродной электрохимической системы и измерительной аппаратуры для регистрации и обработки информации.

Компьютерная система измерения позволяет с высокой точностью и воспроизводимостью измерять электрические параметры импульсных электрохимических процессов [152, 153].

3.3.2 Трехэлектродная электрохимическая ячейка

Для проведения исследований изменения параметров микроплазменного процесса при электровоздействии на образцы металлов основы использована трехэлектродная электрохимическая ячейка (рисунок 3.1). Ячейка состояла из керамического стакана (диаметром 100 мм и высотой 100 мм), вспомогательного электрода из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т (в форме кольца диаметром 100 мм и высотой 90 мм), рабочего электрода – образца металла основы или его сплава, электрода сравнения – платинового сферического электрода (ЭПЛ-02). Поверхность вспомогательного электрода в 50 раз превышала поверхность рабочего электрода.



1 – керамический стакан, 2 – рабочий электрод, 3 – вспомогательный электрод,
4 – электрод сравнения

Рисунок 3.1 – Схема трехэлектродной ячейки

3.4 Метод профилометрии

Шероховатость и профили поверхности после проведения текстурирования изучали при помощи трехмерного бесконтактного профилометра Micro Measure 3D Station фирмы STIL (рисунок 3.2).



Рисунок 3.2 – Бесконтактный профилометр Micro Measure 3D Station

Результаты обрабатывали с помощью программного обеспечения Mountains Map Universal (Version 2.0.13), позволяющего строить проекции профиля поверхности и определять параметры шероховатости в соответствии со стандартом ISO 4287:1997 [154].

3.5 Метод электрохимического синтеза вольфрама и молибдена

Синтез слоев вольфрама и молибдена осуществляли электрохимическим путем при постоянном электрическом токе. Электрохимическое воздействие на образцы осуществляли посредством одноканального источника питания постоянного тока фирмы MATRIX TECHNOLOGY INC.

Регулируемый источник предназначен для применения в лабораториях, университетах и на производственных линиях, может использоваться как источник постоянного тока или как источник постоянного напряжения. Выходное напряжение плавно регулируется от 0 до нормального напряжения источника; ток в нагрузке может быть любой величины от 0 до нормального тока источника; напряжение и ток регулируются потенциометрами грубой и точной настройки. Точные значения выходного напряжения и тока отображаются на панелях амперметра и вольтметра.

Источник имеет высокую стабильность и хорошие шумовые характеристики, соответствующие требованиям питания современных электронных устройств. Прибор допускает непрерывную работу до 8 часов при максимальной нагрузке.

3.6 Методы исследования функциональных наноструктурных композиционных металлоксидных слоистых материалов

3.6.1 Электромагнитный и вихретоковый метод измерения толщины слоев материала

Толщину ННН и металлических слоев измеряли с помощью электронного толщиномера с цифровой индикацией показателей QuaNix 1500.

Толщиномер QuaNix 1500 объединяет в себе последние достижения электронной техники в области измерений. Сертифицирован согласно международному стандарту ISO 2360:2003 [155].

В основу работы толщиномера положен электромагнитный и вихретоковый принципы неразрушающего контроля. Электромагнитный принцип применяется для ферромагнитных материалов оснований, а вихретоковый – для неферромагнитных.

Особенности толщиномера QuaNix 1500:

- оба зонда Fe и NFe интегрированы в прибор;
- большой диапазон измерений (0-5000 мкм);
- высокая точность по всему диапазону измерений;
- нет необходимости переключать на другой диапазон измерений;
- удобное пользование;
- нет необходимости в калибровке;
- автоматическое включение / выключение;
- возможность измерения в труднодоступных местах;
- двойной индикатор для каждого диапазона;
- источник питания на 9 В на тысячи измерений.

3.6.2 Метод рентгенофазового анализа

Исследование фазового состава и структурных параметров образцов проводили на дифрактометре XRD-6000 на CuK_α -излучении. Анализ фазового состава, размеров областей когерентного рассеяния проводили с использованием баз данных PCPDFWIN и PDF4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

3.6.3 Метод растровой сканирующей электронной микроскопии

Исследование поверхности покрытий, в частности, их морфологии, характера образования и развития трещин, оценки стойкости слоистых материалов с заданной текстурой границы раздела металл основы – ННН покрытие к локальному термическому и механическому воздействиям проводили по микрофотографиям, полученным с помощью растрового сканирующего

электронного микроскопа SEM 515 «Philips». Анализ проводили без предварительной пробоподготовки.

Изображение в растровой электронной микроскопии создается благодаря вторичной эмиссии электронов, излучаемых поверхностью, на которую падает непрерывно перемещающийся по этой поверхности поток первичных электронов.

Элементный анализ покрытий проводили путем сравнения интенсивностей пиков поглощения соответствующих элементов при помощи микроанализатора EDAX ECON IV.

3.7 Испытания слоистых материалов при растяжении

Испытания слоистых материалов при механическом растяжении проводили на испытательной машине INSTRON 5948 (рисунок 3.3) с программным обеспечением Bluehill. Данная машина соответствует ГОСТ 28840-90 [156]. Программное обеспечение Bluehill и его приложение для испытания металлов обладают простым интерфейсом для пользователя и дают полный контроль над всеми параметрами испытания в соответствии с требованиями стандарта ISO 6892-1 [157].



Рисунок 3.3 – Машина для испытания материалов на растяжение INSTRON

Ключевые характеристики машины для испытания на растяжение INSTRON 5948:

- диапазон усилий для образцов разных размеров: от 2 мН (0,2 г, 0,0004 фунтов силы) до 2 кН (200 кгс, 450 фунтов силы);
- открытое и незагороженное рабочее пространство размещает компоненты неправильной формы;
- рама, обеспечивающая высокую жесткость, для точных и воспроизводимых результатов испытания;
- вертикальная или горизонтальная нагрузочная рама для гибких испытаний;
- разрешение позиции для сверхточного управления перемещением: 20 нм (0,8 микродюймов);
- электромеханический (негидравлический) привод – чистый и тихий, гораздо жестче, чем привод на электродинамических системах для лучшего управления и разрешения во время чувствительных испытаний.

Пробоподготовку осуществляли согласно ГОСТ1497-84 [158].

Испытания на растяжение проводили в соответствии с ISO 21180:2013 [159]. Концы образца закрепляли в зажимы испытательной машины INSTRON 5948 таким образом, чтобы образец находился в прямом состоянии без приложения усилия. При этом образец не должен проскальзывать в зажимах во время испытания.

К образцу прикладывали постоянную растягивающую нагрузку со скоростью (100 ± 10) мм/мин.

При необходимости продолжали прикладывать растягивающую нагрузку до достижения разрыва образца. Если разрыв происходил вне центральной части, эти результаты не учитывали, и испытание проводили повторно на новых образцах.

3.8 Испытания слоистых материалов при внешнем локальном воздействии источника тепла

3.8.1 Метод линейной спектроскопии

Измерения коэффициента поглощения слоистых материалов проводили с помощью спектрофотометра Cary 100SCAN Varian с приставкой диффузного рассеяния через порт для непрозрачных образцов с компенсацией зеркального отражения. В результате получены графики в координатах отражение (R%) – длина волны, которые несут информацию о количестве излучения, которое было поглощено материалом образца (100-R%).

3.8.2 Метод лазерного облучения

Локальное термическое воздействие на образцы слоистых материалов осуществляли с помощью Nd:YAG лазера LS2131M-20, LOTIS ТП.

Характеристики лазера:

- длина волны 1064 нм;
- длительность импульса 7 нс.

Излучение фокусировали линзой $F = 250$ мм в пятно диаметром 0,8 мм. Плотность мощности излучения оценивали как отношение энергии импульса к длительности и площади поверхности:

$$W = E/(t \times S). \quad (3.2)$$

Облучение проводили в режиме однократных импульсов плотностью мощности в импульсе 3 ГВт/см^2 (энергией 107 МДж) по 5 импульсов в одну точку с частотой повторения ~ 1 нс.

4 Синтез и исследование слоистых материалов с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие. Разработка метода текстурирования поверхности вентильных металлов и их сплавов

4.1 Синтез и исследование наноструктурных неметаллических неорганических покрытий на алюминии, магнии, титане, цирконии

На данном этапе работы задачей является синтезировать на поверхности металлов основы пористые наноструктурные неметаллические неорганические (ННН) покрытия при высокоэнергетическом воздействии в импульсном микроплазменном режиме в растворе электролита.

Фактором управления свойствами ННН покрытий, синтезированных при высокоэнергетическом воздействии в импульсном микроплазменном режиме, служит состав раствора электролита и режим процесса обработки. Поэтому в работе проведены оптимизация состава электролита и концентраций его компонентов, оптимизация электрических параметров процесса для синтеза ННН покрытий с заданными составом и свойствами.

При этом контроль процесса синтеза ННН покрытий осуществляли при помощи информационно-измерительного комплекса [152, 153], позволяющего регистрировать циклические вольтамперные зависимости при скорости роста и спада напряжения информационного импульса $10^7 - 10^9$ В/с. Регистрация вольтамперных зависимостей напрямую связана с возможностью прогнозирования свойств покрытий еще на стадии их формирования, а, следовательно, с возможностью управления процессом синтеза ННН покрытий с заданными свойствами, что подтверждается патентом РФ [152].

По изменению величины активной составляющей общего тока (I_a) провели анализ скорости процесса синтеза покрытия, его толщины и пористости.

Пробоподготовка. Все образцы, выполненные из алюминия, магния в форме квадратных пластин толщиной 1 см и со стороной, равной 3 см, из циркония и титана в форме круглых пластин диаметром 2,5 см и толщиной 1 см,

предварительно подвергали шлифовке до 10 класса шероховатости для удаления оксидной пленки и царапин. Затем проводили очистку поверхности от органических загрязнений, которая заключалась в промывке образцов в 1 М растворе фосфорнокислого натрия Na_3PO_4 при температуре не ниже $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 минут. Затем осуществляли промывку изделия дистиллированной водой, раствором этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и снова дистиллированной водой. Образцы высушивали в сушильном шкафу в течение 30 минут при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Непосредственно перед началом синтеза покрытия очищенные от органических загрязнений образцы магния на 10–20 секунд помещали в 1 М раствор фосфорной кислоты H_3PO_4 с целью удаления с поверхности естественного оксидного слоя.

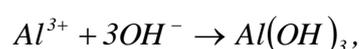
Синтез покрытий в импульсном микроплазменном режиме проводили при включенной вытяжной вентиляции. Образец закрепляли на токопроводящей подвеске, опускали в трехэлектродную ячейку, содержащую раствор электролита. Образец являлся анодом.

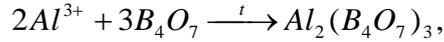
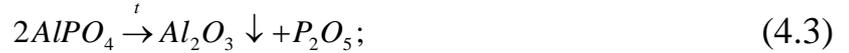
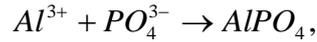
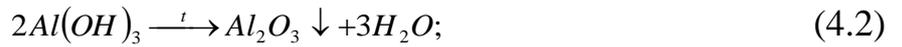
По окончании всех операций образец промывали проточной водой и просушивали в течение 30 минут в сушильном шкафу при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$.

4.1.1 Синтез и исследование наноструктурного неметаллического неорганического покрытия на алюминии

В качестве рабочего электролита для синтеза ННН покрытия на поверхности алюминия разработан раствор электролита, содержащий фосфаты и бораты щелочных металлов (боратно-фосфатный электролит): декагидрат тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 7 г/л, гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 – 18 г/л.

В предложенном электролите на металлах формируются покрытия, содержащие в своем составе оксиды металла основы и компоненты электролита:





При разработке электролита и выборе компонентов исходили из того, что фосфат-ионы способствуют образованию барьерной пленки на поверхности металла основы и приводят к увеличению электрохимической поляризации. Фосфат-ионы, внедряясь в покрытие в виде кислородсодержащих ионов, увеличивают его твердость. Высокое напряжение и высокие температуры в зоне микроплазменных разрядов приводят к образованию твердых и термостойких бороксидных соединений.

Режим микроплазменного процесса. Параметры электровоздействия представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Параметры микроплазменного процесса синтеза наноструктурного неметаллического неорганического покрытия на алюминии

Амплитуда напряжения, В	Длительность импульса, мкс	Продолжительность процесса, мин
400	200	20

Контроль электрохимических параметров системы при синтезе ННН покрытия. Анализ вольтамперных зависимостей, представленных на рисунке 4.1 а, показал, что с течением времени происходит уменьшение величины активной составляющей тока (I_a). В начале процесса она велика – это связано с большей концентрацией вещества, участвующего в реакции. Соответственно можно говорить о больших скоростях электрохимических реакций, протекающих в процессе синтеза ННН покрытия, как следствие, происходит увеличение толщины синтезируемого покрытия – δ (рисунок 4.1 б). С течением времени скорость электрохимической реакции уменьшается в связи с ростом покрытия и

изоляции поверхности, участвующей в реакции. Слабое изменение активного тока говорит об образовании пористого покрытия.

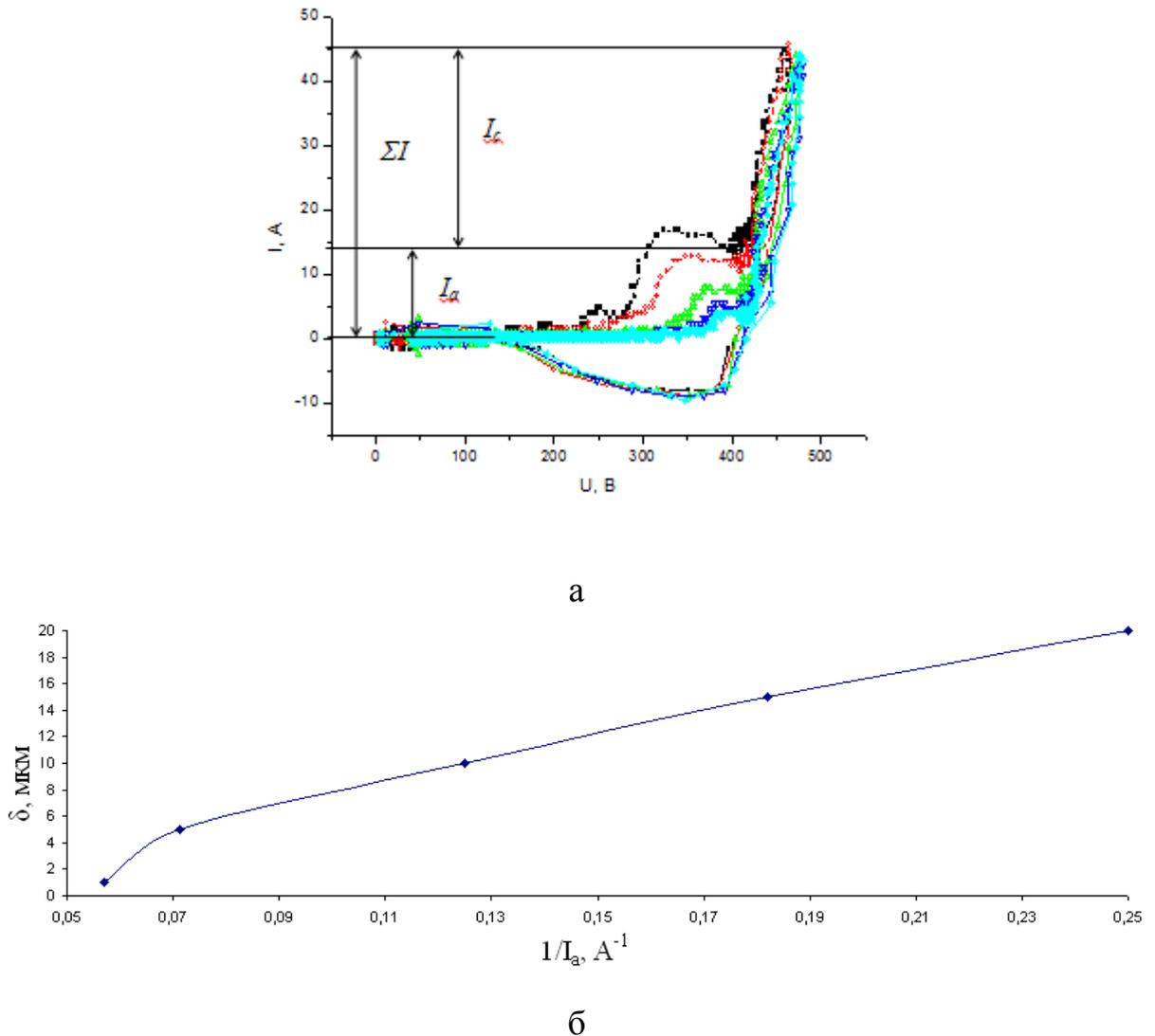


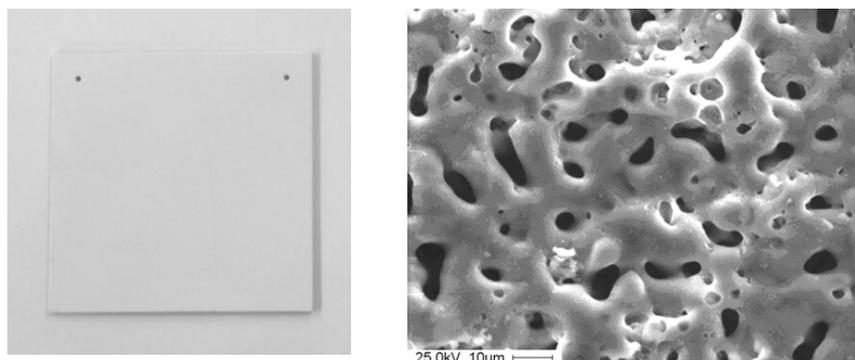
Рисунок 4.1 – Вольтамперные зависимости (а), полученные в процессе синтеза наноструктурного неметаллического неорганического покрытия на алюминии, и изменение его толщины от величины активной составляющей общего тока (б)

В результате можно сделать вывод, что в процессе микроплазменной обработки происходит образование пористых ННН покрытий. Это говорит об оптимальном выборе электролита и режима микроплазменного процесса для синтеза ННН покрытия на алюминии.

Покрытие, полученное при данных условиях, достаточно плотное, имеет равномерный белый цвет (рисунок 4.2 а).

Толщина покрытия составила 20–25 мкм.

Морфологию поверхности покрытия исследовали с помощью микрофотографии поверхности (рисунок 4.2 б).



а

б

Рисунок 4.2 – Внешний вид (а) и микрофотография (б) поверхности наноструктурного неметаллического неорганического покрытия, синтезированного на алюминии

Размер пор ННН покрытия составил 5–15 мкм. При этом общая пористость покрытия составила 19 %.

Элементный анализ покрытия показал, что в его состав преимущественно входят кислород и алюминий, также присутствуют фосфор, натрий и бор (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Состав наноструктурного неметаллического неорганического покрытия (% масс.), синтезированного в боратно-фосфатном электролите на алюминии

Элемент	Al	O	P	B	Na
Содержание, % масс.	46,3	39,3	6,2	5,4	2,8

Рентгенофазовый анализ показал, что ННН покрытие содержит в своем составе преимущественно рентгеноаморфную фазу (таблица 4.3).

Средний размер кристаллов (область когерентного рассеяния) лежит в области наноразмеров, что подтверждает наличие наноструктуры синтезированных ННН покрытий.

Таблица 4.3 – Фазовый анализ наноструктурного неметаллического неорганического покрытия, синтезированного в боратно-фосфатном электролите на алюминии

Обнаруженные фазы	Содержание фаз, об. %	Параметры решетки, Å	Размер областей когерентного рассеяния, нм
Al	12,8	4,050	65
рентгеноаморфная фаза	87,2	–	–

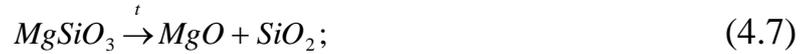
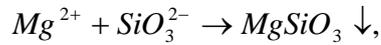
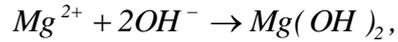
4.1.2 Синтез и исследование наноструктурного неметаллического неорганического покрытия на магнии

В качестве рабочего электролита для синтеза ННН покрытия на поверхности магния разработан раствор, содержащий добавку силиката. Введение данной добавки в раствор электролита позволяет увеличить термостойкость получаемого покрытия, ионы этой добавки участвуют в химических, электрохимических и микроплазменных реакциях и входят в покрытие в виде оксида SiO_2 .

Таким образом, разработан силикатный раствор электролита следующего состава: фторид натрия NaF – 5 г/л, гидроксид калия KOH – 15 г/л, силикат натрия девятиводный $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – 10 г/л.

Введение в состав электролита щелочи (KOH) приводит к увеличению электропроводности электролита и тем самым – к уменьшению падения напряжения в растворе. Фторидные соединения увеличивают твердость синтезируемого ННН покрытия.

В силикатном электролите на магнии синтезируются покрытия, преимущественно состоящие из оксидов и силикатов магния:

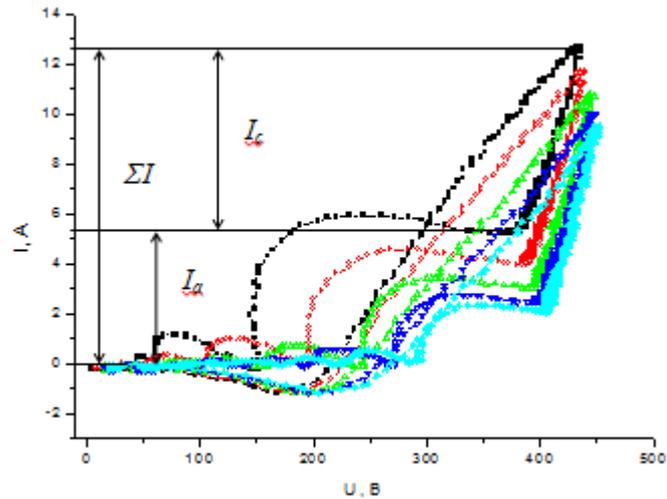


Режим микроплазменного процесса. Параметры электровоздействия представлены в таблице 4.4.

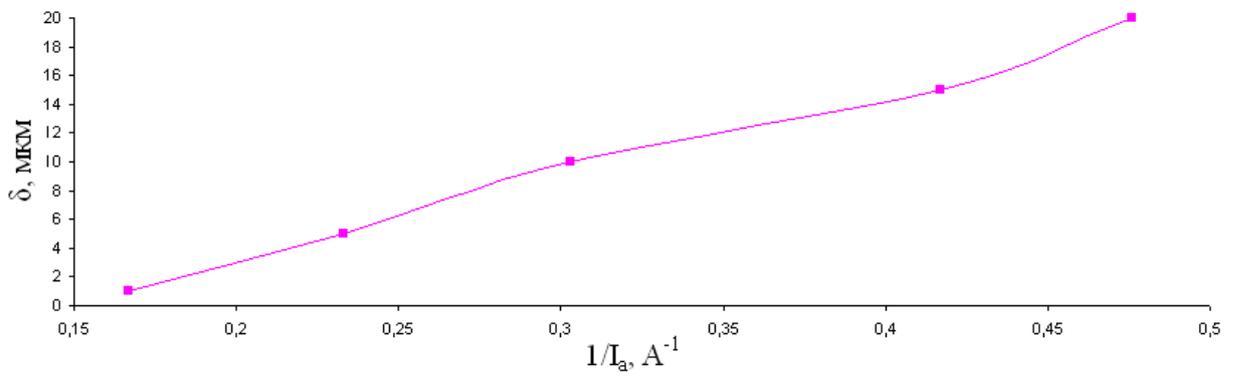
Таблица 4.4 – параметры микроплазменного процесса синтеза наноструктурного неметаллического неорганического покрытия на алюминии

Амплитуда напряжения, В	Длительность импульса, мкс	Продолжительность процесса, мин
400	200	20

Контроль электрохимических параметров системы при синтезе ННН покрытия. Из графика вольтамперных зависимостей (рисунок 4.3 а) видно, что с течением времени происходит уменьшение величины активной составляющей тока (I_a), что свидетельствует об увеличении толщины покрытия – δ (рисунок 4.3 б). То, что значение активного тока меняется слабо, говорит об образовании пористого покрытия.



а



б

Рисунок 4.3 – Вольтамперные зависимости (а), полученные в процессе синтеза наноструктурного неметаллического неорганического покрытия на магнии, и изменение его толщины от величины активной составляющей общего тока (б)

Таким образом, из анализа полученных вольтамперных зависимостей выявлено, что в процессе синтеза в микроплазменном режиме происходит образование пористых ННН покрытий.

Синтезированное ННН покрытие достаточно плотное, равномерное по всей поверхности образца, имеет равномерный, практически белый цвет (рисунок 4.4 а).

Толщина покрытия составила 20–25 мкм.

Морфология поверхности ННН покрытия. По микрофотографиям поверхности покрытий, синтезированных на магнии, исследовали морфологию (рисунок 4.4 б).

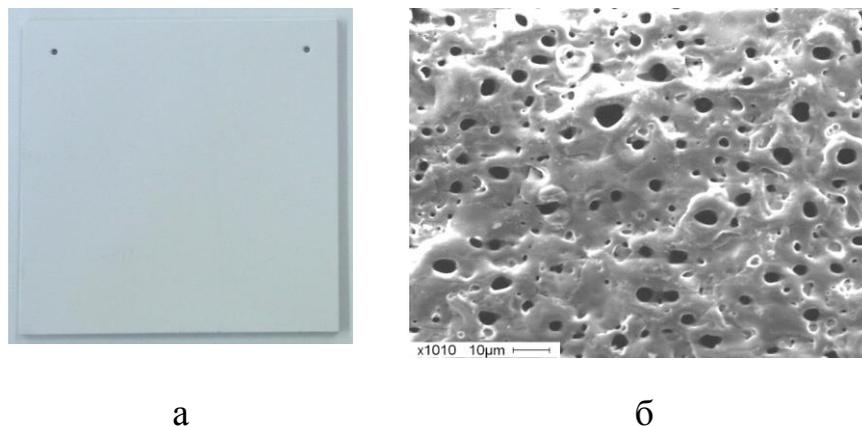


Рисунок 4.4 – Внешний вид (а) и микрофотография (б) поверхности наноструктурного неметаллического неорганического покрытия, синтезированного на магнии

Средний размер пор покрытия составил 1–5 мкм, также наблюдается присутствие наноразмерных пор. Общая пористость покрытия – 13 %.

Из приведенных данных элементного анализа видно, что в составе покрытий, синтезированных на магнии в силикатном электролите, преобладает кислород, элемент основы – магний, также содержится значительное количество кремния (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Состав наноструктурного неметаллического неорганического покрытия (% масс.), синтезированного в силикатном электролите на магнии

Элемент	O	Mg	Si	Na	K	F
Содержание, % масс.	42,4	34,1	17,3	4,5	1,1	0,6

Данные фазового анализа показали, что ННН покрытие содержит в своем составе кристаллическую фазу – преимущественно силикат магния, и рентгеноаморфную фазу (таблица 4.6).

Область когерентного рассеяния (средний размер кристаллитов) лежит в области наноразмеров, что подтверждает наличие наноструктуры покрытия.

Таблица 4.6 – Фазовый анализ наноструктурного неметаллического неорганического покрытия, синтезированного в силикатном электролите на магнии

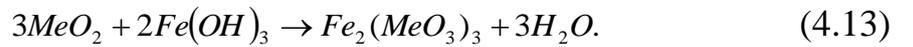
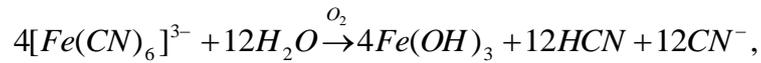
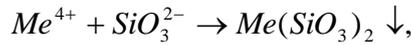
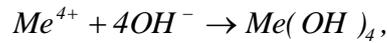
Обнаруженные фазы	Содержание фаз, об. %	Параметры решетки, Å	Размер областей когерентного рассеяния, нм
Mg	17,6	a= 3,205 c =5,198	43
SiO ₂	0,9	a= 5,041 c =5,580	> 200
MgSiO ₃	79,2	a = 9,020 b=8,29 c=4,99 β=100,3	55
рентгеноаморфная фаза	2,3	–	–

4.1.3 Синтез и исследование наноструктурных неметаллических неорганических покрытий на титане и цирконии

В состав рабочего раствора электролита для синтеза ННН покрытий на титане и цирконии входят силикат щелочного металла и соединение железа: гидроксид калия КОН – 15 г/л, силикат натрия девятиводный Na₂SiO₃·9H₂O – 5 г/л, гексацианоферрат (III) калия K₃[Fe(CN)₆] – 3 г/л, гидрофосфат натрия Na₂HPO₄ – 10 г/л.

Введение в состав электролита щелочи (КОН) приводит к увеличению электропроводности электролита и тем самым – к уменьшению падения напряжения в растворе. Фосфат-ионы способствуют образованию барьерной пленки на поверхности металла основы и приводят к увеличению электрохимической поляризации. Соединения железа, входящие в состав покрытия увеличивают его твердость.

Обозначим титан и цирконий в реакциях ниже, как «Me»:



Режим микроплазменного процесса. Параметры электровоздействия представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Параметры микроплазменного процесса синтеза наноструктурного неметаллического неорганического покрытия на титане и цирконии

Амплитуда напряжения, В	Длительность импульса, мкс	Продолжительность процесса, мин
300	200	20

Контроль электрохимических параметров системы при синтезе ННН покрытия. Из графиков вольтамперных зависимостей, представленных на рисунках 4.5 а, 4.6 а, видно, что в обоих случаях с течением времени происходит уменьшение величины активной составляющей тока (I_a), что свидетельствует об увеличении толщины покрытия – δ (рисунки 4.5 б – 4.6 б). Слабое изменение активного тока говорит об образовании пористого покрытия.

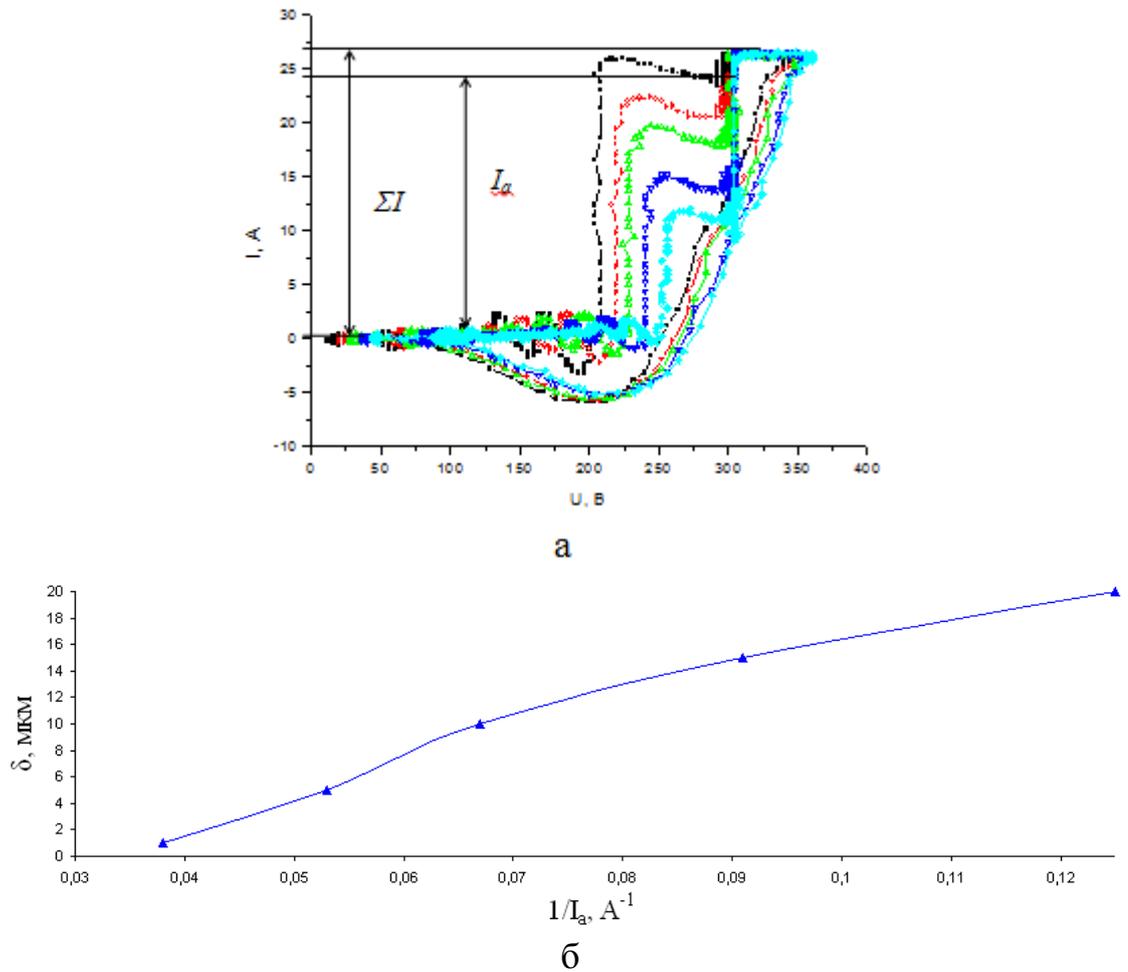
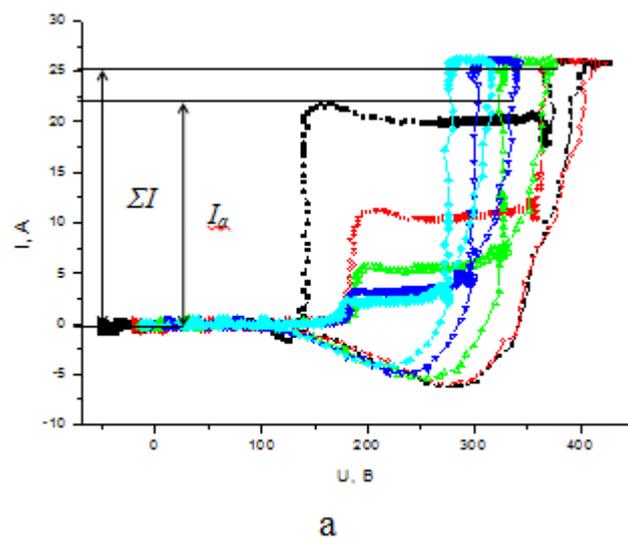


Рисунок 4.5 – Вольтамперные зависимости (а), полученные в процессе синтеза наноструктурного неметаллического неорганического покрытия на титане, и изменение его толщины от величины активной составляющей общего тока (б)



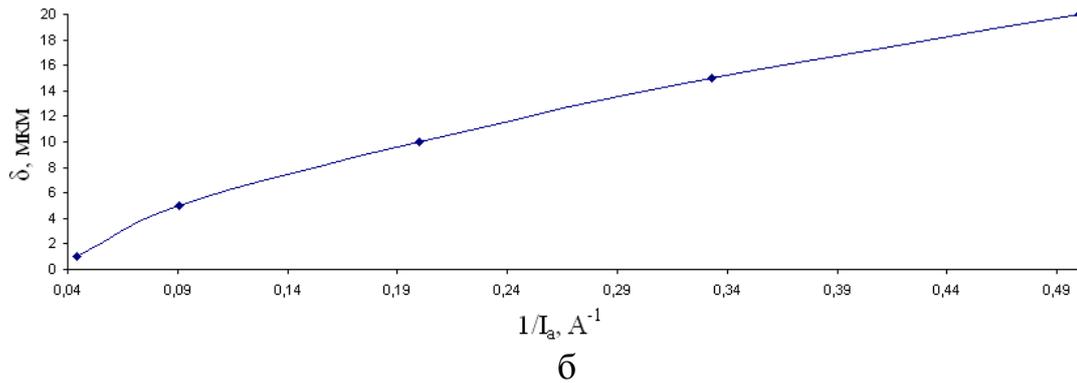


Рисунок 4.6 – Вольтамперные зависимости (а), полученные в процессе синтеза наноструктурного неметаллического неорганического покрытия на цирконии, и изменение его толщины от величины активной составляющей общего тока (б)

В результате анализа вольтамперных зависимостей и динамики их изменения можно сделать вывод, что в процессе микроплазменной обработки происходит образование пористых ННН покрытий.

Синтезированные покрытия достаточно плотные, имеют равномерный серый цвет на титане и коричневый цвет на цирконии (рисунок 4.7).



а



б

Рисунок 4.7 – Внешний вид наноструктурных неметаллических неорганических покрытий, синтезированных на титане (а) и цирконии (б)

Толщина покрытия составила 20–25 мкм.

Морфологию ННН покрытий исследовали с помощью микрофотографий поверхности (рисунок 4.8).

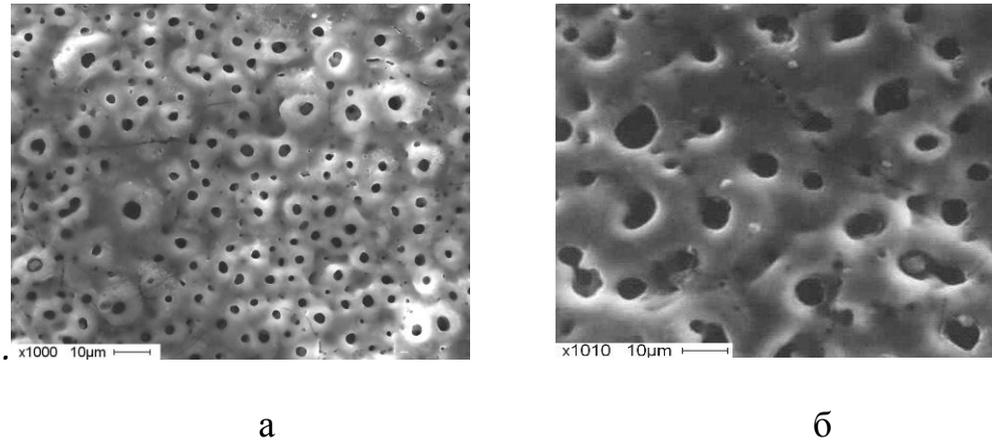


Рисунок 4.8 – Микрофотографии поверхностей наноструктурных неметаллических неорганических покрытий, синтезированных на титане (а) и цирконии (б)

Размер пор покрытия на титане 1–5 мкм, на цирконии – 3–8 мкм, также наблюдается присутствие наноразмерных пор. Общая пористость покрытия на титане – 21 %, на цирконии – 15 %.

Элементный анализ наноструктурных неметаллических неорганических покрытий, синтезированных на титане и цирконии в силикатном электролите с соединением железа, показал, что в составе покрытия преимущественно содержится кислород, металл основы образца, железо и кремний, также присутствуют фосфор, калий и натрий (таблица 4.8).

Таблица 4.8 – Состав наноструктурных неметаллических неорганических покрытий (% масс.), синтезированных в силикатном электролите на титане и цирконии

Элемент	O	Fe	Ti	Zr	Si	P	Na	K
Металл основы								
Титан	35,9	17,2	23,1	–	19,5	1,9	1,5	0,9
Цирконий	37,8	21,9	–	24,5	13,9	0,3	0,9	0,7

Результат фазового анализа показал, что ННН покрытия содержат в своем составе кристаллическую и рентгеноаморфную фазы: на титане – диоксид титана в модификации анатаз, на цирконии – различные оксиды циркония (таблица 4.9)

Средний размер кристаллов (область когерентного рассеяния) лежит в области наноразмеров.

Таблица 4.9 – Фазовый анализ наноструктурных неметаллических неорганических покрытий, синтезированных в силикатном электролите на титане и цирконии

Обнаруженные фазы	Содержание фаз, об. %	Параметры решетки, Å	Размер областей когерентного рассеяния, нм
На титане			
Ti	22,0	a= 2,932 c =4,669	42
TiO ₂ -anatese	71,7	a= 3,769 c =9,525	>500
рентгеноаморфная фаза	6,3	–	–
На цирконии			
Zr	13,8	a = 3,231 c = 5,146 z = 2	50
ZrO ₂	79,3	a=5,169	27
рентгеноаморфная фаза	6,9	–	–

4.2 Разработка метода текстурирования поверхности вентильных металлов и их сплавов

Текстурирование поверхности вентильных металлов и их сплавов путем синтеза на ней ННН покрытия при высокоэнергетическом воздействии в импульсном микроплазменном режиме в растворе электролита с последующим их травлением – это новый метод получения поверхности металла с заданной текстурой, который подробно исследуется в диссертационной работе. При синтезе ННН покрытия в микроплазменном режиме за счет множества микроплазменных

разрядов происходит текстурирование границы раздела металл основы – ННН покрытие.

Микроплазменное текстурирование (синтез ННН покрытия при высокоэнергетическом воздействии в микроплазменном режиме с последующим его стравливанием) содержит значительное количество факторов управления: состав электролита, продолжительность воздействия, способы организации процесса, электрические параметры. Особый интерес представляет возможность пошагового текстурирования. Данный подход чередует в себе этапы синтеза ННН покрытия и его стравливания.

После каждого этапа текстурирования осуществляли изучение шероховатости поверхности металлов.

4.2.1 Микроплазменное текстурирование поверхности алюминия

Синтез ННН покрытий на поверхности алюминия осуществляли, как описано в предыдущем разделе.

Покрытие стравливали 3 % раствором гидроксида натрия NaOH в течение 5 минут при комнатной температуре, затем проводили тщательную и интенсивную промывку дистиллированной водой. Процесс осуществляли многократно для определения влияния количества процедур синтеза – стравливания на текстуру поверхности металла. Обозначения образцов и количество этапов приведены в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Обозначения образцов и этапы обработки

Обозначения образцов	Количество операций синтеза ННН покрытия	Количество операций стравливания ННН покрытия
A1	1	1
A2	2	2
A3	3	3
A4	4	4
A5	5	5

В таблице 4.11 приведены усредненные по трем определениям данные по среднему арифметическому отклонению профиля (шероховатость поверхности) – R_a , высоте неровностей профиля по 10 точкам – R_z и шагу неровностей профиля – S_m .

Таблица 4.11 – Параметры шероховатости поверхности образцов алюминия после текстурирования микроплазменным методом

Образец	R_a ср., мкм	R_z ср., мкм	S_m ср., мкм
A1	0,787	5,26	26,46
A2	0,962	6,22	29,51
<u>A3</u>	1,015	6,38	<u>32,84</u>
<u>A4</u>	0,815	5,63	<u>31,72</u>
A5	0,797	5,11	28,71

Из представленных данных видно, что величина шероховатости R_a возрастает с первого по третий этап микроплазменного текстурирования. Затем начинает происходить разглаживание поверхности и величина шероховатости R_a падает. Величина R_z также возрастает до третьего этапа включительно, достигая значения 6,38 мкм, а затем снижается. Средние значения шага S_m соответствуют области значений шага 31,4 – 36,9 мкм, определенной посредством теоретического моделирования, для образцов из алюминия A3 (32,84 мкм) и A4 (31,72 мкм). Таким образом, в описанном режиме микроплазменного текстурирования является целесообразным проведение трех последовательных этапов, так как проявляется наибольшее значение шероховатости поверхности, при этом среднее значение шага текстуры соответствует области значений шага, определенной при теоретическом моделировании.

4.2.2 Микроплазменное текстурирование поверхности магния

Синтез ННН покрытий в микроплазменном режиме на поверхности магния осуществляли, как описано в предыдущем разделе.

Покрытие стравливали 1 М раствором фосфорной кислоты H_3PO_4 в течение 5 минут. После промывки дистиллированной водой остатки продуктов реакции удаляли с поверхности металлического образца путем кратковременного погружения в 30 % раствор азотной кислоты HNO_3 . Обозначения образцов и количество этапов текстурирования приведены в таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Обозначения образцов и этапы обработки

Обозначения образцов	Количество операций нанесения ННН покрытия	Количество операций стравливания ННН покрытия
M1	1	1
M2	2	2
M3	3	3
M4	4	4
M5	5	5

В таблице 4.13 приведены усредненные по трем определениям данные по среднему арифметическому отклонению профиля R_a , высоте неровностей профиля по 10 точкам R_z и шагу неровностей профиля S_m .

Таблица 4.13 – Параметры шероховатости образцов магния после текстурирования микроплазменным методом

Образец	R_a ср., мкм	R_z ср., мкм	S_m ср., мкм
M1	1,123	5,88	29,86
<u>M2</u>	2,180	9,83	<u>33,17</u>
<u>M3</u>	<u>2,523</u>	10,53	<u>35,99</u>
<u>M4</u>	1,977	<u>13,57</u>	<u>33,82</u>
M5	1,883	11,50	30,96

Из представленных данных видно, что величина шероховатости R_a возрастает с первого по третий этап микроплазменного текстурирования. Затем

происходит разглаживание поверхности, и величина шероховатости R_a уменьшается. Величина R_z возрастает до четвертого этапа, а затем снижается. Значения среднего шага S_m соответствуют области значений шага 31,4 – 36,9 мкм, определенной при теоретическом моделировании, для образцов из магния М2 (33,17 мкм), М3 (35,99 мкм) и М4 (33,82 мкм). Таким образом, в описанном режиме микроплазменного текстурирования является целесообразным проведение трех последовательных этапов.

4.2.3 Микроплазменное текстурирование поверхности титана и циркония

Синтез ННН покрытий на поверхности титана и циркония в микроплазменном режиме осуществляли, как описано в предыдущем разделе.

Покрытия стравливали воздействием 1 М раствора бифторида аммония NH_4HF_2 в течение 5 минут с дополнительным пропуском тока. Процесс осуществляли в катодном режиме ($i_k = 1 \text{ А/дм}^2$). После стравливания покрытия проводили интенсивную промывку образцов дистиллированной водой. Обозначения образцов и количество этапов синтеза – стравливания ННН покрытия приведены в таблице 4.14.

Таблица 4.14 – Обозначения образцов и этапы обработки

Обозначения образцов титана	Обозначения образцов циркония	Количество операций нанесения ННН покрытия	Количество операций стравливания ННН покрытия
T1	Ц1	1	1
T2	Ц2	2	2
T3	Ц3	3	3
T4	Ц4	4	4
T5	Ц5	5	5

В таблице 4.15 приведены усредненные по трем определениям данные среднего арифметического отклонения профиля R_a , высоты неровностей профиля по 10 точкам R_z и шага неровностей профиля S_m .

Таблица 4.15 – Параметры шероховатости образцов титана и циркония после текстурирования микроплазменным методом

Образец	Ra ср., мкм	Rz ср., мкм	S _m ср., мкм
T1	0,688	5,03	25,30
T2	0,731	5,79	28,53
<u>T3</u>	0,873	6,67	<u>32,42</u>
<u>T4</u>	0,817	6,72	<u>31,94</u>
T5	0,785	6,53	29,18
Ц1	0,604	4,87	27,53
Ц2	0,695	5,18	29,36
<u>Ц3</u>	0,806	5,84	<u>31,60</u>
Ц4	0,773	5,94	30,83
Ц5	0,746	5,67	28,79

Из представленных данных видно, что величина шероховатости R_a возрастает с первого по третий этап микроплазменного текстурирования. Затем происходит разглаживание поверхности, и величина шероховатости R_a падает. Таким образом, наблюдаемая динамика аналогична изменению шероховатости при микроплазменном текстурировании поверхности алюминия и магния. Значения среднего шага S_m соответствуют области значений шага 31,4 – 36,9 мкм, определенной при теоретическом моделировании, для образцов из титана T3 (32,42 мкм), T4 (31,94 мкм) и для образца из циркония Ц3 (31,60 мкм). В описанном режиме микроплазменного текстурирования является целесообразным проведение трех последовательных этапов.

Таким образом, предложен и рассмотрен метод пошагового микроплазменного текстурирования поверхности алюминия, магния, титана, циркония и их сплавах.

Метод пошагового микроплазменного текстурирования можно считать оптимальным методом текстурирования поверхности вентильных металлов, а,

следовательно, и методом управления границей раздела металл основы – ННН покрытие в слоистых материалах.

4.3 Синтез двухслойных материалов типа металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие

Выявленные закономерности текстурирования поверхности алюминия, магния, титана, циркония позволяют перейти к управляемому процессу синтеза двухслойных материалов с заданной текстурой границы раздела металл основы – ННН покрытие. Однократное осаждение ННН покрытия в микроплазменном режиме позволяет получить двухслойный материал с параметрами текстуры границы раздела металл основы – ННН покрытие, соответствующими первому этапу текстурирования (образцы А1, М1, Т1 и Ц1 в таблицах 4.11, 4.13, 4.15 соответственно). С учетом дополнительных этапов стравливания покрытия и последующего его осаждения будет синтезирован двухслойный материал типа металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие с известной текстурой границы раздела металл основы – ННН покрытие.

Обозначения образцов и количество этапов синтеза – стравливания покрытия при синтезе двухслойных материалов на алюминии (А1, ..., А5), магнии (М1, ..., М5), титане (Т1, ..., Т5), цирконии (Ц1, ..., Ц5) приведены в таблице 4.16.

Таблица 4.16 – Обозначения образцов и этапы обработки

Обозначения образцов	Количество операций нанесения ННН покрытия	Количество операций стравливания ННН покрытия
A1, M1, T1, Ц1	1	0
A2, M2, T2, Ц2	2	1
A3, M3, T3, Ц3	3	2
A4, M4, T4, Ц4	4	3
A5, M5, T5, Ц5	5	4

Для синтезированных таким образом образцов можно использовать данные о текстуре, приведенные в таблицах 4.11, 4.13, 4.15.

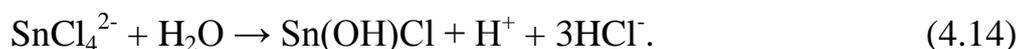
Таким образом, на основе полученных данных о закономерностях управляемого пошагового микроплазменного текстурирования поверхности вентильных металлов получили двухслойные материалы типа металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие с заданной текстурой границы раздела металл основы – ННН покрытие. При этом значения шага текстуры границы раздела соответствовали области значений шага, определенных в результате теоретического моделирования – 31,4 – 36,9 мкм: на алюминии – 32,84 мкм, на магнии – 35,99 мкм, на титане – 32,42 мкм, на цирконии – 31,60 мкм.

4.4 Синтез и исследование трехслойных материалов типа металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие

Выявленные на предыдущем этапе работы закономерности синтеза двухслойных материалов с заданной текстурой границы раздела металл основы – ННН покрытие позволили перейти к управляемому синтезу трехслойных материалов типа металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu с заданной текстурой границы раздела металл основы – ННН покрытие.

Осаждение меди в поры и на поверхность ННН слоя осуществляли химическим способом. Данный способ осаждения медного слоя обусловлен тем, что ННН слой обладает диэлектрическими свойствами. Так как поверхность ННН слоя инертна по отношению к металлам в условиях их осаждения, осуществляли ее специальную подготовку.

Подготовка поверхности ННН слоя. Перед нанесением меди образцы подвергали сенсбилизации (сенсбилизация – это процесс обработки поверхности раствором восстановителя) в растворе двухлористого олова SnCl_2 (30–40 г/л) и концентрированной соляной кислоты HCl (2,5 мл на 1 л раствора) при комнатной температуре в течение 5–10 секунд:



После промывки в дистиллированной воде поверхность активировали (активация – это процесс получения каталитически активной поверхности в результате взаимодействия активатора с восстановителем, адсорбированным поверхностью в растворе сенсбилизации) в растворе нитрата серебра AgNO_3 (10 г/л) и 40 % водного раствора аммиака (10 мл на 1 л раствора):

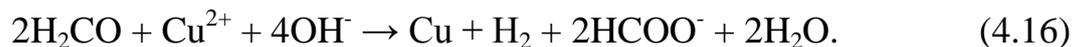


Образцы двухслойных материалов погружали в раствор для активации на 10 минут до равномерного окрашивания всей его поверхности. После активации образец тщательно промывали в дистиллированной воде.

Химическое осаждение меди основано на реакции восстановления комплексных ионов меди формалином. Осаждение проводили в виннокислом растворе – на основе тартрата натрия-калия, выступающего в качестве комплексообразователя. Тартрат натрия-калия образует прочный комплекс с медью (II) в щелочной среде и обеспечивает достаточную стабильность раствора [160]. Состав раствора при этом следующий: сернокислая медь пятиводная $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 7 г/л, хлорид никель (II) шестиводный $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 2 г/л,

гидроксид калия KOH – 6 г/л, тартрат натрия-калия $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 23 г/л, сода техническая Na_2CO_3 – 2 г/л.

Непосредственно перед осаждением меди приливали формалин (26 мл на 1 л раствора). Процесс проводили при комнатной температуре (15–25 °С) в течение 30 минут:



В результате химического осаждения меди на поверхности образцов двухслойных материалов с заданной текстурой границы раздела металл основы – ННН покрытие синтезировали равномерный слой меди (рисунок 4.9 а).

Толщина медного подслоя при этом составила 3–5 мкм.

Морфологию поверхности медного подслоя исследовали с помощью микрофотографий поверхности (рисунок 4.9 б). По микрофотографиям видно, что в результате синтеза металла на ННН покрытие сохранилось квазиравномерное распределение пор.

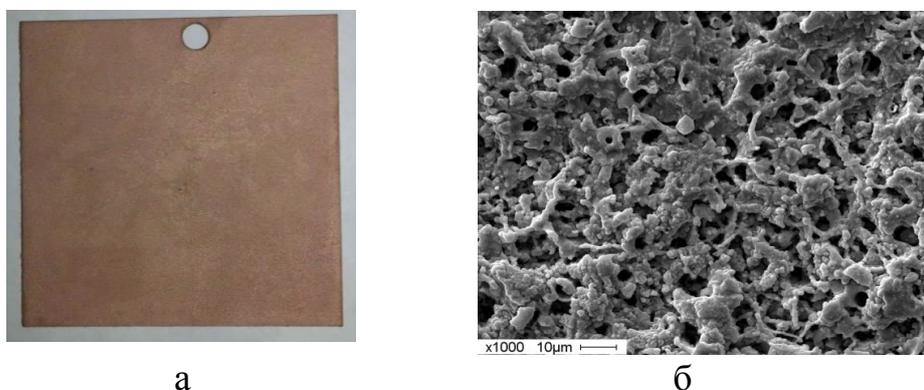


Рисунок 4.9 – Внешний вид (а) и микрофотография (б) поверхности образца двухслойного материала, где металл основы – магний, после химического осаждения меди

Размер пор медного подслоя составил 1–5 мкм, общая пористость – 9 %.

Оценка элементного состава поверхности образцов с химически нанесенной медью показала, что содержание никеля в поверхностном слое варьировалось от 1,2 до 2 % масс., содержание меди при этом составило (98–98,8) % масс.

Таким образом, получены трехслойные материалы типа металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu с заданной текстурой границы раздела металл основы – ННН покрытие.

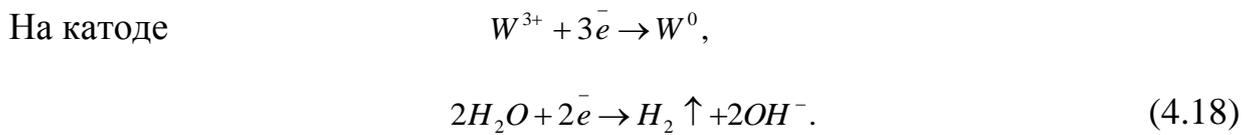
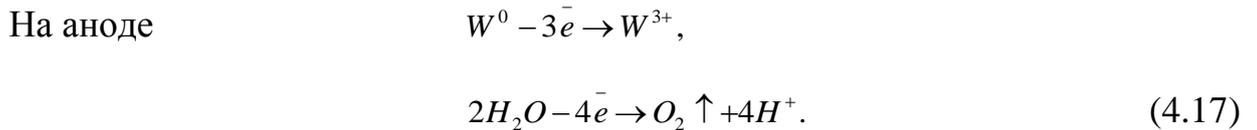
4.5 Синтез и исследование четырехслойных материалов типа металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu/W с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие

Синтез четырехслойных материалов типа металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu/W с заданной текстурой границы раздела металл основы – ННН покрытие заключался в синтезе вольфрамового слоя в поры и на поверхность медного подслоя трехслойного материала с заданной текстурой границы раздела металл основы – ННН покрытие. Осаждение вольфрама осуществляли электрохимически в растворе электролита следующего состава: вольфрамвокислый натрий двухводный $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 130 г/л, йодид калия KI – 70 г/л, гидроксид аммония NH_4OH – 100 мл на 1 л раствора.

Йодид калия способствует повышению потенциала восстановления вольфрамат-ионов в растворе электролита, катион аммония – активированию поверхности, катионы калия и натрия повышают электропроводность раствора.

Перед осаждением вольфрама медный подслой смазывали глицерином и оставляли на несколько минут для восстановления окисленной меди на поверхности. После чего промывали поверхность образца дистиллированной водой.

Процесс электроосаждения проводили с использованием растворимого анода – вольфрамовой пластины, при температуре 50–60 °С и плотности тока 10 А/дм². При пропускании постоянного тока протекали следующие электрохимические реакции:



В результате электроосаждения на образцах всех материалов получены достаточно качественные покрытия вольфрама (рисунок 4.10 а).

Толщина слоя вольфрама – 5–7 мкм.

Размер пор покрытия составил 1–3 мкм, при этом общая пористость покрытия – 5 % (рисунок 4.10 б).

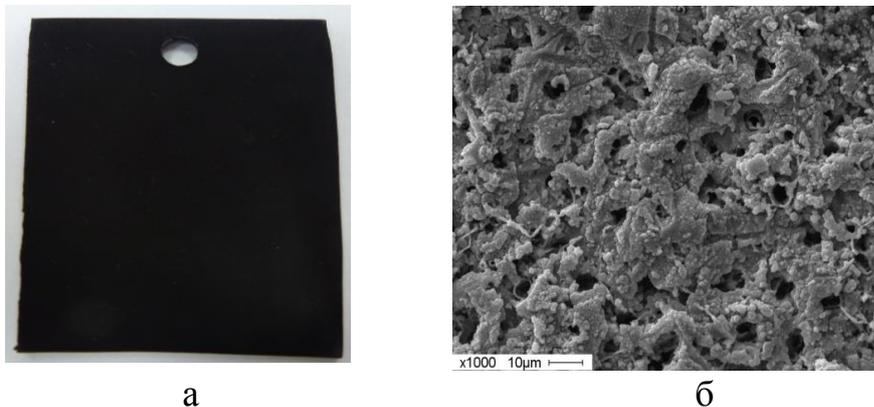


Рисунок 4.10 – Внешний вид (а) и микрофотография (б) поверхности трехслойного материала, где металл основы – магний, после электрохимического осаждения вольфрама

В результате элементный анализ синтезированного слоя определено, что содержание вольфрама в поверхностных слоях образцов – не менее 48 % масс., кислорода – до 10 % масс., остальное – медь.

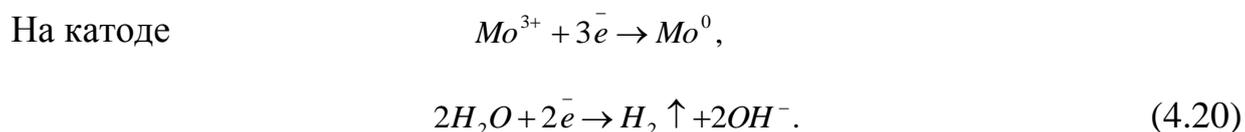
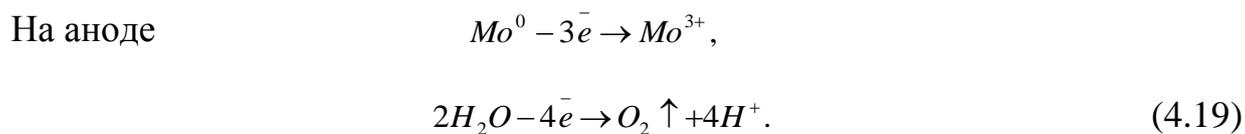
Таким образом, получены четырехслойные материалы типа металл основы (Al, Mg, Ti, Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu/W с заданной текстурой границы раздела металл основы – ННН покрытие.

4.6 Синтез и исследование многослойных материалов типа металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu/W/Mo с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие

Синтез многослойных материалов типа металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu/W/Mo с заданной текстурой границы раздела металл основы – ННН покрытие заключался в синтезе слоя молибдена на поверхности и в порах вольфрамового слоя четырехслойного материала с заданной текстурой границы раздела металл основы – ННН покрытие.

Осаждение молибдена осуществляли электрохимически в растворе электролита следующего состава: молибденовокислый натрий двухводный $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 130 г/л, йодид калия KI – 70 г/л, гидроокись аммония NH_4OH – 100 мл на 1 л раствора.

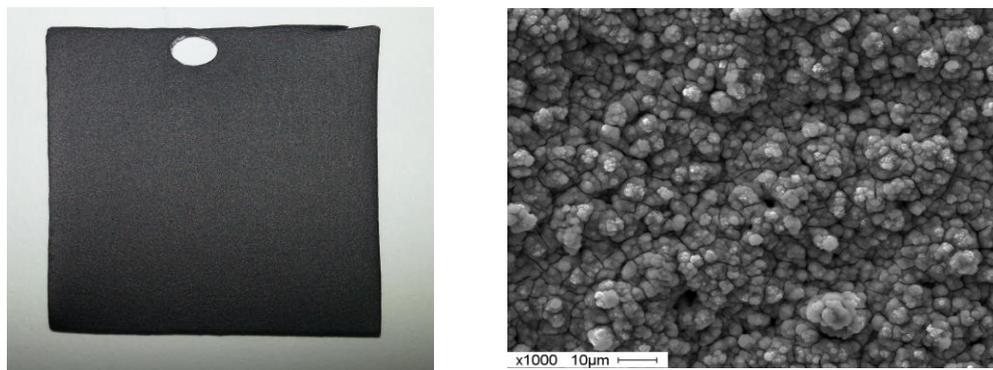
Синтез слоя молибдена осуществляли с использованием растворимого анода – молибденовой пластины, при температуре 50–60 °С и плотности тока 10 А/дм². При пропускании постоянного тока протекали следующие электрохимические реакции:



В результате электровоздействия на всех образцах четырехслойных материалов получены достаточно качественные покрытия молибдена (рисунок 4.11 а).

Толщина слоя молибдена составила 7–10 мкм.

Морфологию поверхности слоя молибдена исследовали с помощью микрофотографии поверхности, представленной на рисунке 4.11 б.



а

б

Рисунок 4.11 – Внешний вид (а) и микрофотография (б) поверхности четырехслойного материала, где металл основы – магний, после электрохимического осаждения молибдена

Размер пор покрытия составил 1–2 мкм, при этом общая пористость покрытия – 1 %.

В результате элементного анализа определено, что содержание в покрытии молибдена – не менее 62 % масс., кислорода – до 7 % масс., остальное – медь.

Таким образом, получены многослойные материалы типа металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu/W/Mo с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие.

Выводы по разделу:

– разработаны растворы электролитов и режимы процессов синтеза металлических и наноструктурных неметаллических неорганических слоев на основе алюминия, магния, титана, циркония и их сплавов;

– регистрация циклических вольтамперных зависимостей в процессе синтеза наноструктурных неметаллических неорганических покрытий и оценка изменения величины активной составляющей общего тока позволили

осуществить контроль за скоростью электрохимического процесса синтеза наноструктурных неметаллических неорганических покрытий, роста их толщины и определить синтезирование пористого покрытия;

– фазовый анализ наноструктурных неметаллических неорганических покрытий, полученных в импульсном микроплазменном режиме в растворах электролитов, показал содержание в покрытиях кристаллической и рентгеноаморфной фаз, при этом средний размер кристаллов соответствует области наноразмеров, что подтверждает наличие наноструктуры;

– разработан метод микроплазменного текстурирования поверхности вентильных металлов, позволяющий получить текстуру с заданными параметрами, в частности, со значениями шага 31,4 – 36,9 мкм для следующих образцов: из алюминия А3 (32,84 мкм) и А4 (31,72 мкм); из магния М2 (33,17 мкм), М3 (35,99 мкм) и М4 (33,82 мкм); из титана Т3 (32,42 мкм), Т4 (31,94 мкм); из циркония Ц3 (31,60 мкм). Разработанный метод содержит значительное количество факторов управления, включающих в себя состав электролита, продолжительность воздействия, способы его организации, а также электрические параметры процесса и возможность пошагового текстурирования;

– общей особенностью микроплазменного текстурирования поверхности различных металлов является возрастание величины шероховатости R_a после каждого этапа микроплазменного текстурирования, с первого по третий этап, и последующее разглаживание поверхности, характеризующееся падением величины R_a . Величина R_z при этом возрастает до четвертого этапа (для алюминия до третьего), а затем снижается;

– получены двух- (металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие), трех- (металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu), четырех- (металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu/W) и многослойные (металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое

покрытие/Cu/W/Mo) материалы с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие.

5 Исследование процесса разрушения слоистых материалов с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие при локальном термическом и механическом воздействиях

5.1 Испытания слоистых материалов с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие при механическом воздействии

Оценку прочности соединения слоев при механическом воздействии проводили при испытании на растяжение образцов слоистых материалов с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое (ННН) покрытие, в качестве металла основы в которых выступал магний, допускающий большие удлинения, что позволило проследить все этапы разрушения материалов, в том числе, характер образования и развития трещин.

Испытания на растяжения образцов проводили на испытательной машине INSTRON 5948 в совокупности с программным обеспечением Bluehill. При этом для всех образцов скорость на шаге при растяжении составляла 5,000 мм/мин.

Испытанию при предельной разрывной нагрузке подвергали образцы двух- (металл основы (Mg)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие), трех- (металл основы (Mg)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu), четырех- (металл основы (Mg)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu/W) и многослойного (металл основы (Mg)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu/W/Mo) материалов с заданной текстурой границы раздела металл основы – ННН покрытие.

В таблице 5.1 представлены усредненные по трем полученным значениям физико-механические характеристики образцов слоистых материалов с заданной текстурой границы раздела металл основы – ННН покрытие, полученные в результате испытаний при предельной разрывной нагрузке.

Таблица 5.1 – Физико-механические характеристики образцов многослойных материалов при предельной разрывной нагрузке

Образец	Максимальная нагрузка, Н	Деформация, %	Удлинение, мм	Модуль упругости, МПа
Двухслойный материал	1 008,273	26,612	3,225	3 849,398
Трехслойный материал	1 206,861	20,733	3,317	3 976,410
Четырехслойный материал	1 107,845	21,630	3,460	4 255,729
Многослойный материал	1 046,478	20,792	3,326	4 450,880

Анализ полученных физико-механических характеристик показал, что образцы трех-, четырех- и многослойных материалов выдержали максимальную нагрузку, по значению большую, чем соответствующий образец двухслойного материала (таблица 5.1). Значения их деформации меньше значения деформации двухслойного материала. Наблюдается рост модуля упругости с нанесением каждого из слоев. Отсюда можно сделать вывод, что синтезированные материалы с многослойным покрытием более устойчивы к воздействию механических нагрузок, чем материал с однослойным покрытием.

Испытания на растяжение при постоянной нагрузке. Значение постоянной нагрузки для испытания материалов на растяжение составляло 90 % от предельной разрывной нагрузки соответствующего образца (таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Значения постоянной механической нагрузки для образцов слоистых материалов

Образец	Постоянная нагрузка, Н
Двухслойный материал	907,446
Трехслойный материал	1086,175
Четырехслойный материал	997,061
Пятислойный материал	941,830

Результаты испытания представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Физико-механические характеристики образцов слоистых материалов при воздействии постоянной нагрузки

Образец	Деформация, %	Удлинение, мм	Модуль упругости, МПа
Двухслойный материал	15,461	2,474	6 801,061
Трехслойный материал	5,453	0,872	8 346,200
Четырехслойный материал	5,981	0,957	9 283,606
Многослойный материал	6,018	0,962	9 879,904

Из анализа полученных физико-механических характеристик образцов видно, что в результате воздействия постоянной механической нагрузкой значения деформации образцов трех-, четырех- и многослойного материалов составили 5–6 %, а это в 2 раза меньше значения деформации двухслойного материала (15,5 %). Значение модуля упругости увеличивается с нанесением каждого из слоев. Различие модуля упругости объясняется разницей природы материалов покрытия и толщины образца.

5.2 Исследование процесса разрушения слоистых материалов с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие при механическом воздействии

Исследование поверхности материалов, в частности, характер образования и развития трещин после механического воздействия осуществляли с помощью микрофотографий поверхности, полученных методом растровой сканирующей электронной микроскопии.

После воздействия предельной разрывной нагрузки. На рисунке 5.1 представлены микрофотографии поверхности двухслойного материала типа металл основы (Mg)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие

с заданной текстурой границы раздела металл основы – ННН покрытие после воздействия предельной разрывной нагрузки.

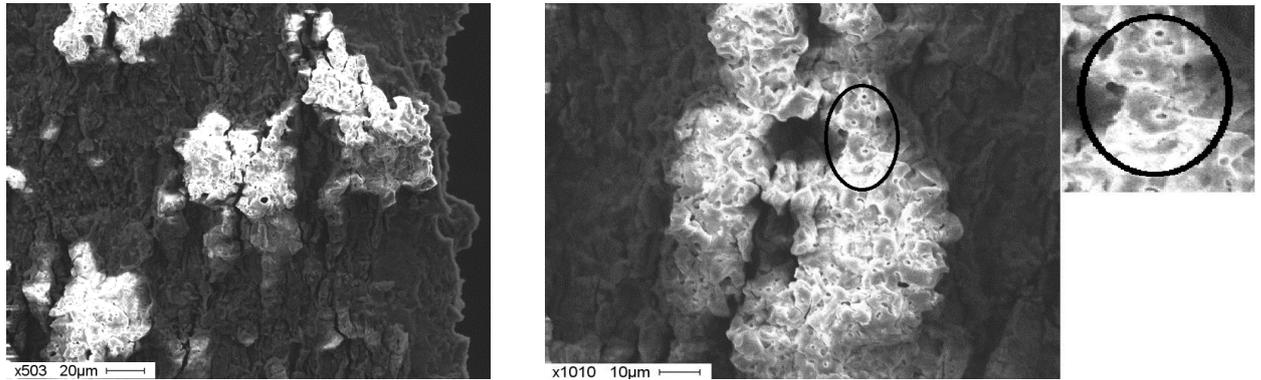
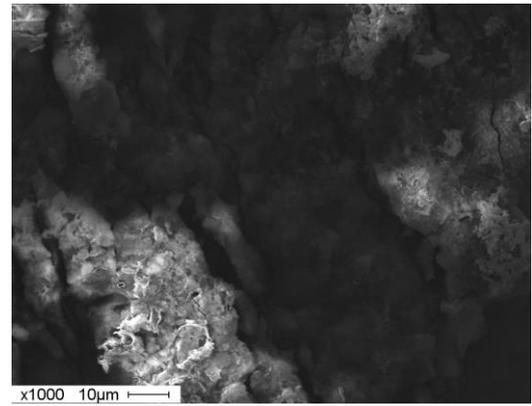
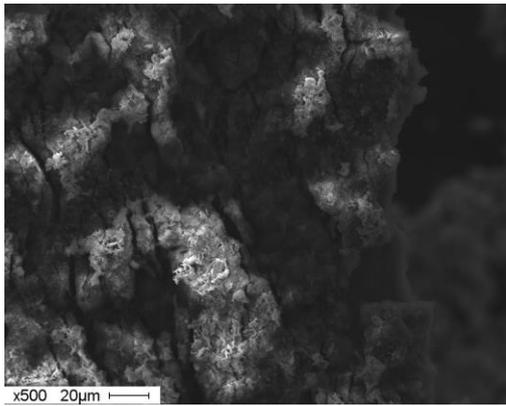


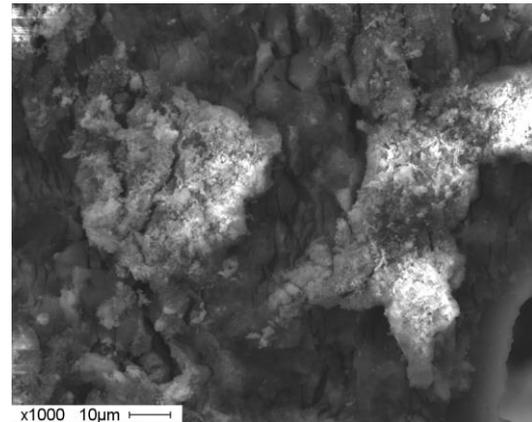
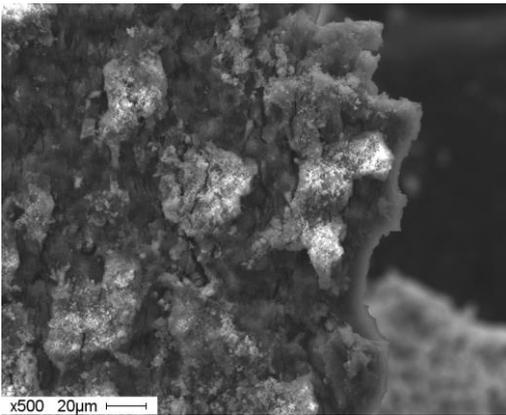
Рисунок 5.1 – Микрофотографии поверхности двухслойного материала с заданной текстурой границы раздела металл основы (Mg) – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие после воздействия предельной разрывной нагрузки

По микрофотографиям (рисунок 5.1) видно, что в результате воздействия на образец предельной разрывной нагрузки – 1 008,273 Н, произошло снятие верхнего слоя ННН покрытия. Отчетливо видны кольцевые микротрещины, которые релаксируют сами на себя. Появление кольцевых микротрещин привело к снятию нагрузки внутри покрытия и предотвратило появление магистральной трещины, вызывающей полное отслоение покрытия. Полученные экспериментальные данные согласуются с теоретическими исследованиями.

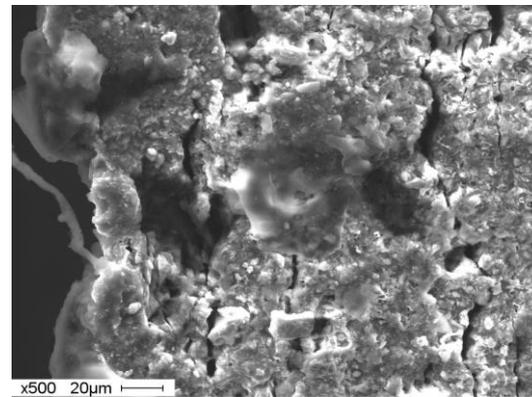
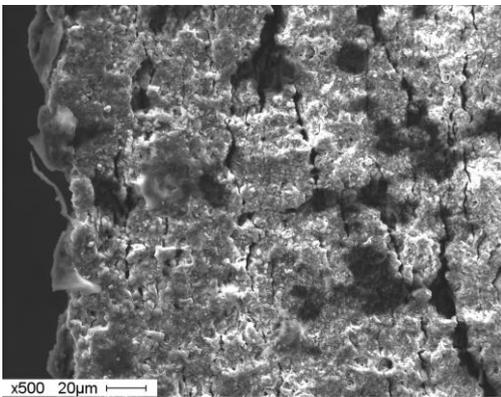
На рисунке 5.2 представлены микрофотографии поверхности трех- (металл основы (Mg)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu), четырех- (металл основы (Mg)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu/W) и многослойного (металл основы (Mg)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu/W/Mo) материалов с заданной текстурой границы раздела металл основы – ННН покрытие после воздействия на них предельной разрывной нагрузки.



а



б



в

а – поверхность трехслойного материала; б – поверхность четырехслойного материала; в – поверхность многослойного материала

Рисунок 5.2 – Микрофотографии поверхности слоистых материалов с заданной текстурой границы раздела металл основы (Mg) – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие после воздействия предельной разрывной нагрузки

Из анализа микрофотографий поверхности материалов выявлено, что при воздействии на образцы слоистых материалов предельной разрывной нагрузки произошло снятие верхнего слоя покрытия. Наблюдается образование макротрещин. За счет текстурирования границы раздела металл основы – ННН покрытие отслоения покрытия от металла основы не произошло.

После воздействия постоянной нагрузки. На микрофотографиях на рисунке 5.3, представлена поверхность двухслойного материала типа металл основы (Mg)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие с заданной текстурой границы раздела металл основы – ННН покрытие после воздействия постоянной нагрузки.

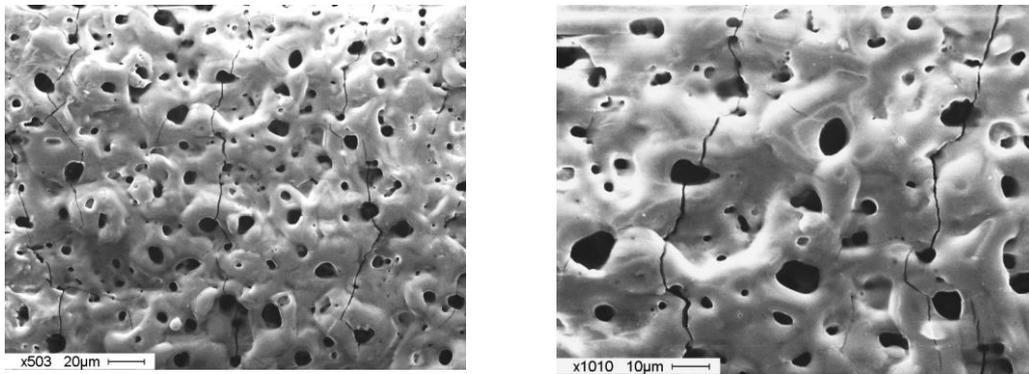
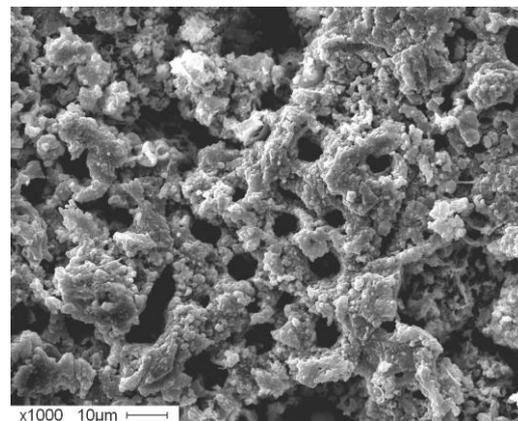
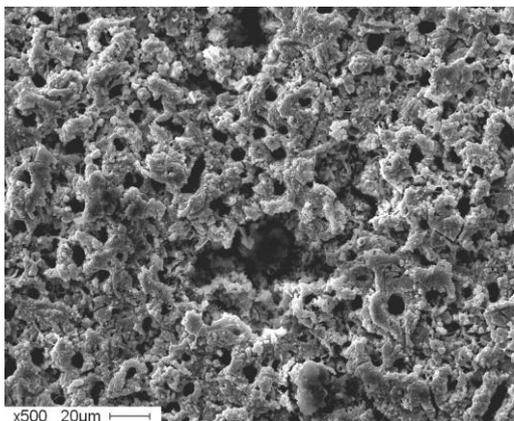


Рисунок 5.3 – Микрофотографии поверхности двухслойного материала с заданной текстурой границы раздела металл основы (Mg) – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие после приложения постоянной механической нагрузки

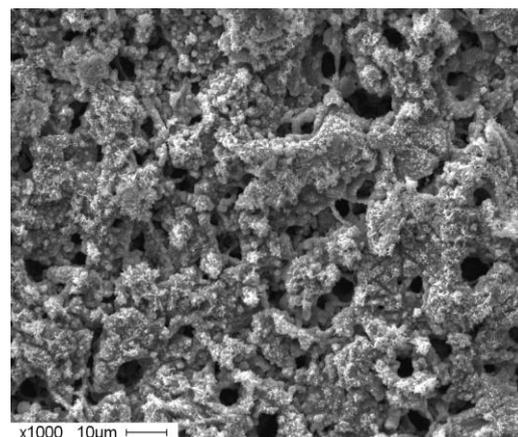
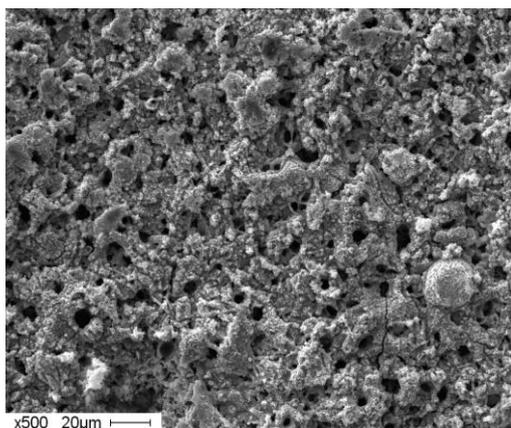
Из микрофотографий поверхности видно, что образующиеся в процессе деформации микротрещины расположены параллельно между собой и нормально к вектору приложения нагрузки, они имеют волновой характер распределения. Поворот трещины характерен для того места, где есть пора. Линейные микротрещины появляются в наиболее тонкой части покрытия, а именно – на вершинах текстуры. При своем развитии они релаксируют на порах. Поскольку в этом месте нагрузка увеличилась, это привело к появлению новой микротрещины,

которая началась от того места, где релаксировала предыдущая. Данная микротрещина развивается до следующей поры, и так далее.

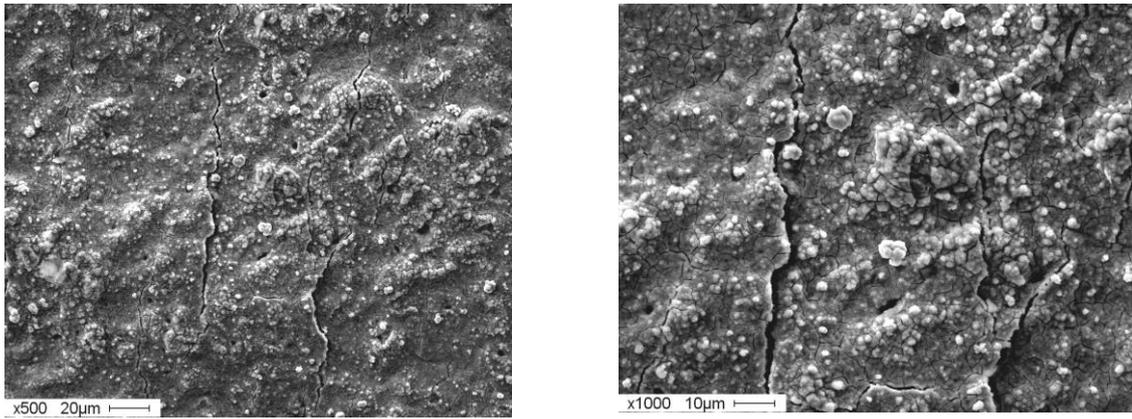
На рисунке 5.4 представлены микрофотографии поверхности трех-, четырех- и многослойного материалов после воздействия постоянной механической нагрузки.



а



б



в

а – поверхность трехслойного материала; б – поверхность четырехслойного материала; в – поверхность многослойного материала

Рисунок 5.4 – Микрофотографии поверхности слоистых материалов с заданной текстурой границы раздела металл основы (Mg) – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие после воздействия постоянной нагрузки

По микрофотографиям поверхности слоистых материалов видно наличие трещин, образовавшихся после воздействия механической нагрузки и направленных нормально линии нагружения. Трещины имеют волнообразный характер, поворот их характерен для того места, где есть пора.

5.3 Испытания слоистых материалов с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие при локальном термическом воздействии

Оценку прочности соединения слоев материалов при ударных локальных термических нагрузках проводили для образцов двух-, трех-, четырехслойных материалов на основе магния и многослойных материалов – на основе магния, титана и циркония путем анализа микрофотографий их поверхности.

Термическое воздействие осуществляли с помощью лазера LS2131M-20, LOTIS ТП в режиме пяти однократных импульсов плотностью мощности в импульсе 3 ГВт/см^2 с частотой повторения $\sim 1 \text{ нс}$ в одну точку поверхности.

С целью оценки количества излучения, поглощенного слоистым материалом в результате воздействия на него мгновенным импульсом тепла, провели измерение коэффициента отражения слоистых материалов методом линейной спектроскопии.

В таблице 5.4 представлены обозначения образцов.

Таблица 5.4 – Обозначения образцов

Обозначение образцов	Материал
металл основы – Mg	сплав магния
№ 1	двухслойный материал типа металл основы (Mg)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие с заданной текстурой границы раздела металл основы – ННН покрытие
№ 2	трехслойный материал типа металл основы (Mg)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu с заданной текстурой границы раздела металл основы – ННН покрытие
№ 3	четырёхслойный материал типа металл основы (Mg)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu/W с заданной текстурой границы раздела металл основы – ННН покрытие
№ 4	многослойный материал типа металл основы (Mg)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu/W/Mo с заданной текстурой границы раздела металл основы – ННН покрытие
металл основы – Zr	сплав циркония
№ 5	многослойный материал типа металл основы (Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu/W/Mo с заданной текстурой границы раздела металл основы – ННН покрытие
металл основы Ti	сплав титана
№ 6	многослойный материал типа металл основы (Ti)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu/W/Mo с заданной текстурой границы раздела металл основы – ННН покрытие

В результате получили графики (рисунок 5.5) в координатах отражение (R%) – длина волны, которые отображают информацию о количестве излучения,

поглощенного материалом образца (100–R%). Результаты приведены в диапазоне 300–900 нм.

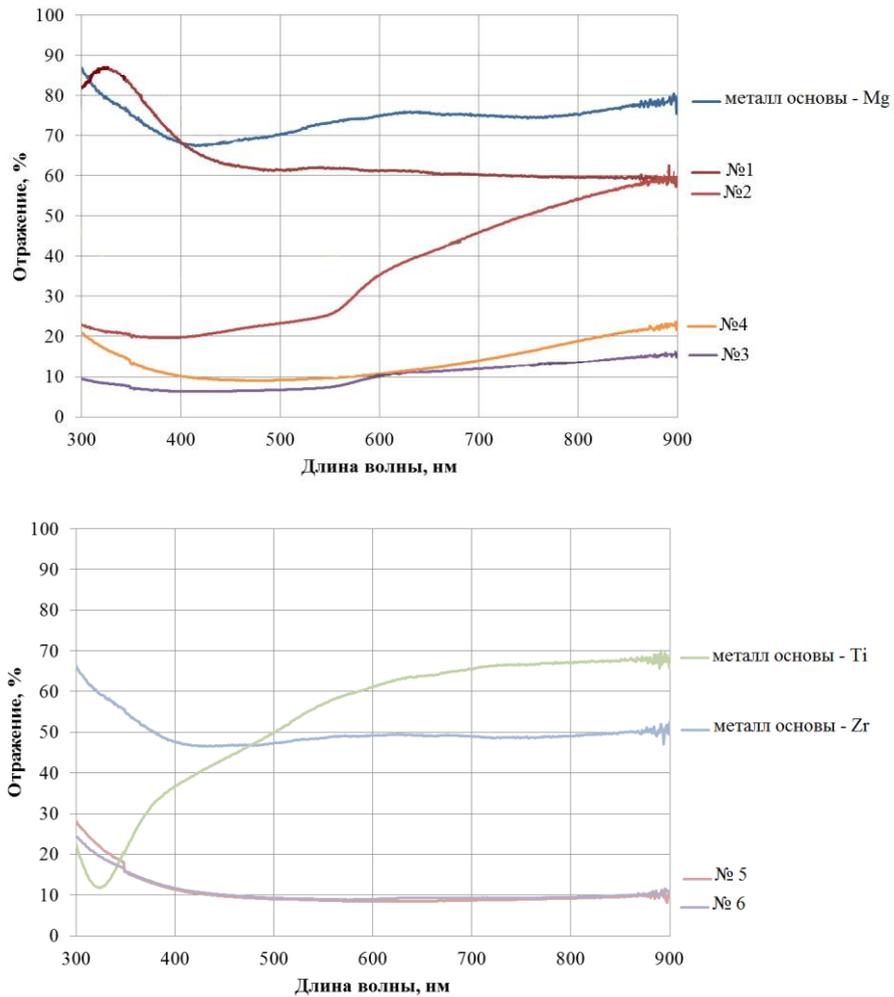


Рисунок 5.5 – Спектры отражения образцов

Из анализа полученных графиков видно, что металлы основы имеют высокий коэффициент отражения в инфракрасной области: магний – 80 %, титан – 70 % и цирконий – 50 %. Коэффициент отражения ННН покрытия на магнии также высокий – около 70 %; коэффициент отражения металлических покрытий гораздо меньше – по 10 % на циркониевых и титановых образцах и 20 % – на магниевых.

5.4 Исследование процесса разрушения слоистых материалов с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие при локальном термическом воздействии

Исследовали микрофотографии (рисунок 5.6) поверхности двух- (металл основы (Mg)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие), трех- (металл основы (Mg)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu) и четырехслойного (типа металл основы (Mg)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu/W) материалов с заданной текстурой границы раздела металл основы – ННН покрытие после пятикратного локального термического воздействия плотностью мощности в импульсе 3 ГВт/см².

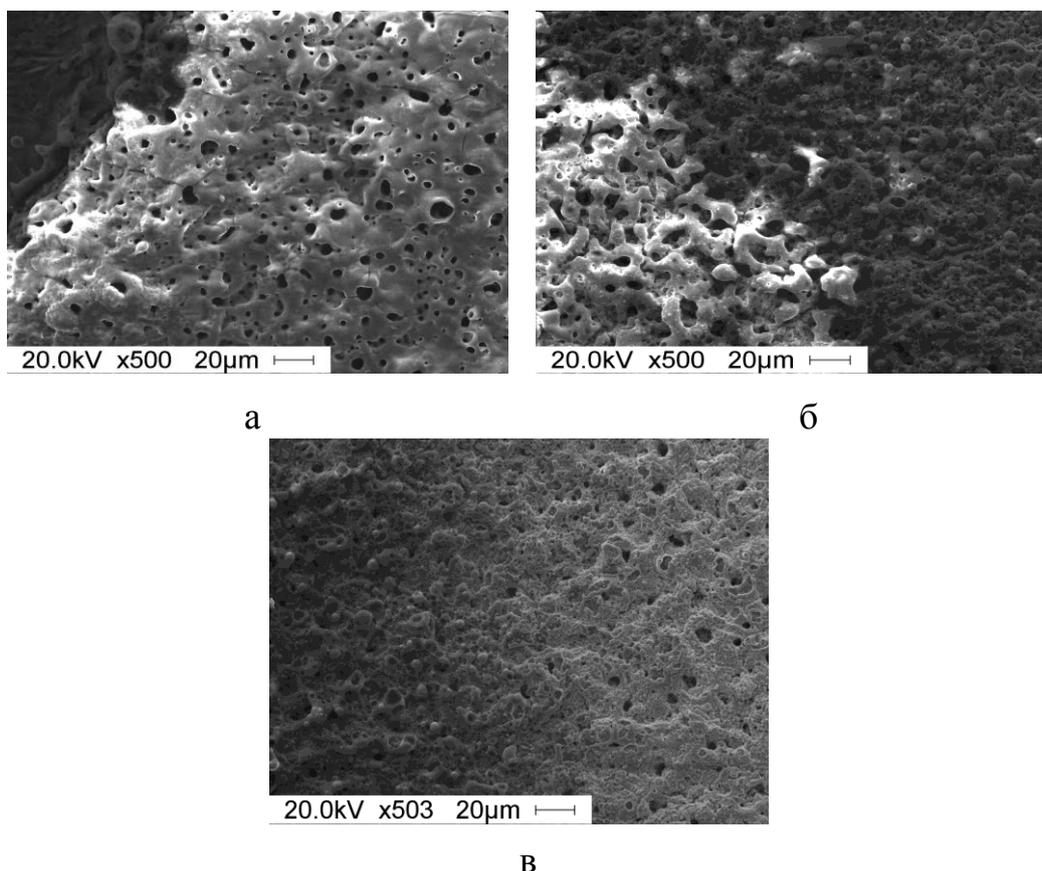


Рисунок 5.6 – Микрофотографии поверхности двух- (а), трех- (б) и четырехслойного (в) материалов с заданной текстурой границы раздела металл основы (Mg) – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие после локального термического воздействия

Из анализа микрофотографии поверхности ННН покрытия, синтезированного на магнии (рисунок 5.6 а), видно, что при воздействии локальной термической нагрузки в точках воздействия произошло испарение ННН покрытия до материала основы. Это связано с тем, что плотность мощности лазерного излучения достаточно высока, температура поверхности при облучении быстро достигла точки кипения материала, и в результате его испарения на поверхности образовалось отверстие. При этом отслоения покрытия не произошло. В области вблизи точки воздействия наблюдается появление стохастической сетки микротрещин, расположенных параллельно друг другу. Характер распределения трещин тот же, что и после воздействия механической нагрузки на двухслойный материал типа металл основы (Mg)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие.

На микрофотографии поверхности трехслойного материала (рисунок 5.6 б) в точке термического воздействия наблюдается испарение внешнего металлического слоя до ННН слоя. В области вблизи точки воздействия произошел прогрев медного слоя, который сопровождался изменением структуры с заполнением пор и уменьшением их в размере от 1–5 мкм до 1–2 мкм, наблюдается образование наноразмерных пор. Образования микротрещин не наблюдается. Отслоения покрытия не произошло.

Анализ микрофотографии на рисунке 5.6в говорит о том, что при нагреве материала отслоения покрытия так же не произошло. Испарение четырехслойного материала произошло до подслоя меди. В области прогрева поверхности вольфрамового покрытия наблюдается изменение его структуры – заполнение пор покрытия, с уменьшением их размера от 5–7 мкм до 2–3 мкм.

На рисунке 5.7 представлены микрофотографии поверхности многослойных материалов типа металл основы (Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu/W/Mo с заданной текстурой границы раздела металл основы – ННН покрытие после пятикратного локального термического воздействия.

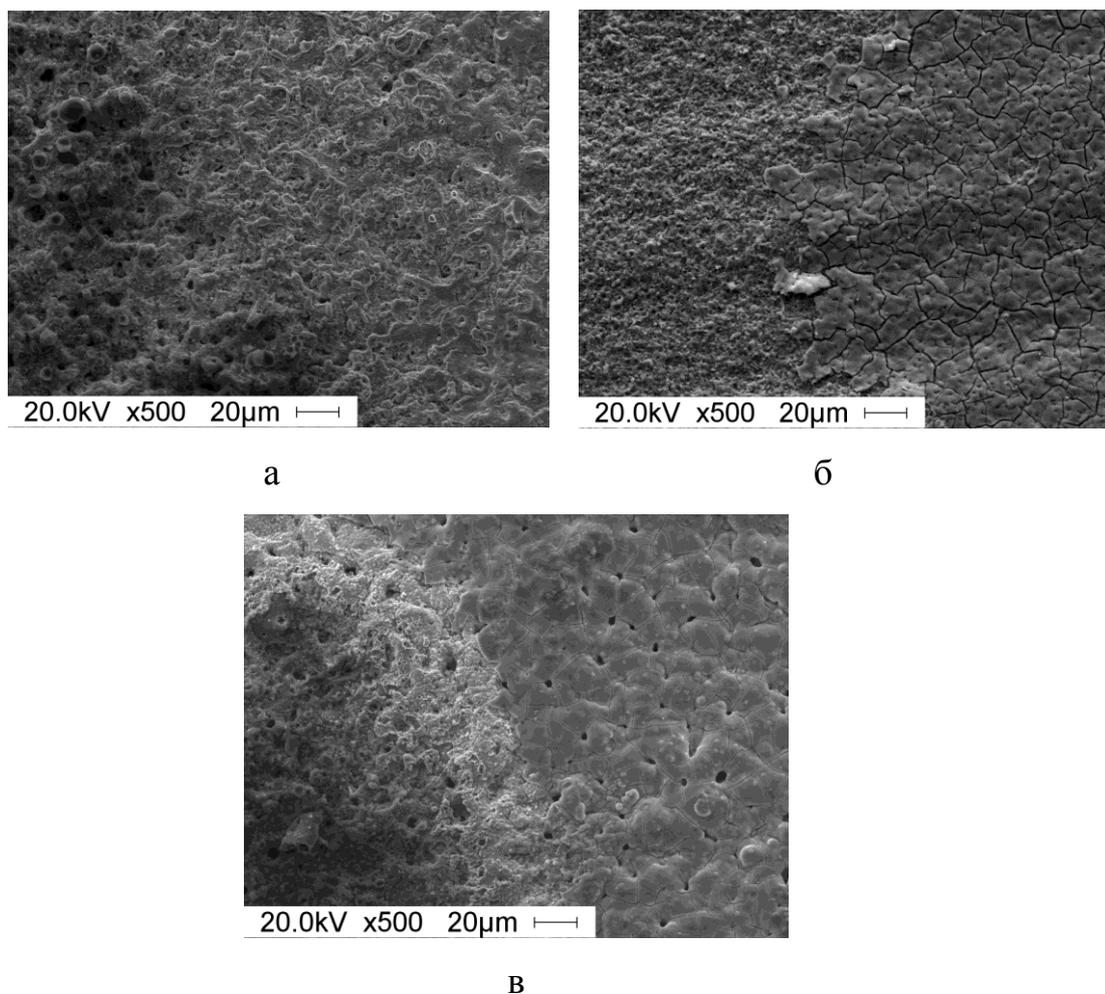


Рисунок 5.7 – Микрофотографии поверхности многослойных материалов, где металл основы – магний (а), цирконий (б), титан (в), с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие после локального термического воздействия

По микрофотографиям видно, что при термическом воздействии температура поверхности достигла температуры кипения слоев материала, и в результате их испарения образовалось отверстие до медного подслоя. При этом отслоения покрытия не произошло.

В результате термического воздействия произошло изменение структуры молибденового покрытия в области прогрева. А именно, произошло «разглаживание» поверхности молибденового слоя за счет заполнения расплавленным материалом пор исходной поверхности покрытия.

Выводы по разделу:

– установлено, что образцы двухслойного материала типа металл основы (Mg)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие выдерживают значительные деформации – до 26 % без отслоения покрытия. При этом происходит отслоение его верхней части, и отчетливо видны кольцевые микротрещины, локализованные вокруг пор; они снимают нагрузку в покрытии и не приводят к образованию магистральной трещины. Воздействие постоянной нагрузки приводит к возникновению микротрещин, которые, развиваясь, релаксируют на порах. Полученные экспериментальные данные согласуются с теоретическими исследованиями;

– выявлено, что для трехслойного материала значение модуля упругости выше, а значение деформации ниже, чем для двухслойного, что говорит о его механическом упрочнении после нанесения пластичного металлического слоя. Это объясняется различием в природе образцов и их толщины;

– в результате воздействия предельной разрывной нагрузки на трех-, четырех- и многослойный материалы с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие произошло снятие металлических слоев и верхней части наноструктурного неметаллического неорганического покрытия, но его отслоения не произошло;

– установлено, что за счет высокого коэффициента теплопроводности меди (0,401 кВт/(м·°C)) за время воздействия лазерного импульса тепловой поток успевает распространиться через медный слой, осуществляется быстрый отвод тепла от поверхности без дальнейшего испарения слоев многослойного материала;

– при плавлении меди за счет эффекта поверхностного натяжения произошло заполнение пор и возможно образовавшихся микротрещин наноструктурного неметаллического неорганического слоя расплавленным материалом, тем самым вызывая эффект «залечивания».

Список сокращений

ННН – наноструктурный неметаллический неорганический

НК – нитевидный канал

Заключение

В результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Установлены закономерности синтеза функциональных наноструктурных композиционных металлоксидных слоистых материалов, сочетающих металлические и наноструктурные неметаллические неорганические слои, с псевдovolновой текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие, предназначенных для работы в условиях повышенных термических и механических нагрузок. Закономерности синтеза заключаются в следующем: текстурирование поверхности металла основы для прочности его соединения с покрытием; последующий синтез пористого (размер пор 1 – 10 мкм) наноструктурного неметаллического неорганического покрытия, преимущественно состоящего из термостойких оксидов металла основы и оксидов металлов солей, введенных в раствор электролита, при высокоэнергетическом воздействии в микроплазменном режиме; синтез в его поры и на поверхность пластичного, тепло- и электропроводного металла – меди в качестве подслоя, который обеспечивает выравнивание возникающих температурных напряжений при термическом воздействии, а также придает электропроводные свойства наноструктурному неметаллическому неорганическому слою, при воздействии на слоистый материал высокими температурными потоками допускается его расплавление с заполнением образовавшихся микропор и микротрещин, что приводит к эффекту «залечивания»; синтез слоя вольфрама, обладающего более высокой температурой плавления и более низкой теплопроводностью; синтез молибденового слоя, обладающего более низкой температурой плавления, чем вольфрам, но способностью при своем испарении охлаждать материал, на котором он синтезирован. При этом каждый последующий слой пластичного металла осаждается как на поверхности предыдущего слоя, так и в его поры, что способствует «сшивке» слоев и приводит к прочному их соединению.

2. Методом математического моделирования рассчитано распределение напряжений, возникающих в слоистом материале при воздействии высоких ударных термических и механических нагрузок, в зависимости от параметров текстуры границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие. Определена область значений шага текстуры (31,4 – 36,9 мкм) границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие, при которых отрывные и растягивающие нагрузки принимают минимальные значения, что обеспечивает прочное соединение металла с покрытием, а, следовательно, устойчивость материала к внешним механическим и термическим воздействиям.

3. Разработан и представлен метод микроплазменного текстурирования поверхности вентильных металлов, который содержит значительное количество факторов управления процессом создания текстуры границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие при синтезе неорганических слоистых материалов. Разработаны составы растворов электролитов, электрические параметры процесса и способы его организации для осуществления пошагового микроплазменного текстурирования, содержащего этапы синтеза и стравливания наноструктурных неметаллических неорганических покрытий. Данным методом на образцах вентильных металлов была достигнута текстура поверхности с шагом в целевой области от 31,4 до 36,9 мкм.

4. Разработаны составы растворов электролитов и режимы процесса микроплазменного синтеза наноструктурных неметаллических неорганических покрытий: для алюминия – боратно-фосфатный электролит, для магния – силикатный электролит, для титана и циркония – силикатный электролит с соединением железа. В указанных растворах электролитов на вентильных металлах с предварительно текстурированной поверхностью синтезированы наноструктурные неметаллические неорганические покрытия при следующих электрических параметрах: амплитуда напряжения – 300–400 В, длительности импульсов напряжения – 200 мкс, продолжительность процесса синтеза – 20 минут.

5. Разработан и использован метод контроля скорости роста наноструктурных неметаллических неорганических покрытий непосредственно в процессе их синтеза, основанный на регистрации и обработке циклических вольтамперных зависимостей, регистрируемых в электрохимической системе. Анализ изменения величины площади активной составляющей тока позволяет определить скорость процесса синтеза, толщину и пористость покрытия.

6. Определены элементный и фазовый составы синтезированных наноструктурных неметаллических неорганических покрытий. Покрытия на алюминии преимущественно содержат рентгеноаморфную фазу, на магнии – они преимущественно представлены силикатом магния, на титане – диоксидом титана в модификации анатаз, на цирконии – различными оксидами циркония. Для всех образцов область когерентного рассеяния (средний размер кристаллитов) лежит в пределах наноразмеров (для алюминия Al – 65 нм; для магния Mg – 43 нм, $\text{SiO}_2 > 200$ нм, MgSiO_3 – 55 нм; для титана Ti – 42 нм, $\text{TiO}_2 > 500$ нм; для циркония Zr – 50 нм, ZrO_2 – 27 нм), что подтверждает наличие наноструктуры синтезированных покрытий.

7. Разработана теоретическая модель, описывающая процесс роста нитевидных каналов (пор) в наноструктурных неметаллических неорганических покрытиях, синтезируемых в микроплазменном режиме, которая позволяет осуществлять расчет количества пор в зависимости от времени процесса, скорости роста покрытия и его толщины. На основе данной модели могут быть определены параметры процесса для синтеза наноструктурных неметаллических неорганических покрытий с заданной сквозной и поверхностной пористостью, которая в свою очередь, может быть использована для осуществления «сшивки» слоев путем осаждения в поры пластичного металла, например меди.

8. Предложен и рассмотрен химический способ синтеза в поры и на поверхность наноструктурного неметаллического неорганического покрытия пластичной, тепло- и электропроводной меди. Предложен и рассмотрен электрохимический способ синтеза вольфрамового и молибденового слоев.

Для синтеза указанных слоев определены оптимальные растворы, методы и режимы. Приведенные слои синтезированы последовательно на материал типа металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие с текстурированной границей раздела.

9. Синтезированы слоистые материалы различного типа: двух- (металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие), трех- (металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu), четырех- (металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu/W) и многослойные (металл основы (Al,Mg,Ti,Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu/W/Mo) материалы с заданными параметрами текстуры границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие.

Данные материалы подвергали испытаниям посредством внешних механических нагрузок и ударных термических воздействий. Синтезированные слоистые неорганические материалы показали высокую стойкость по отношению к указанным внешним воздействиям. Пятикратное воздействие лазерного излучения с плотностью мощности в импульсе 3 ГВт/см^2 в одну точку поверхности образцов слоистых материалов приводит к испарению тугоплавких металлов, но не к отслоению покрытия. Механическое воздействие осуществляли посредством растяжения образцов на испытательной машине INSTRON 5948. В этих условиях отслоения покрытий также не происходит. Результаты испытаний позволяют говорить о высокой устойчивости слоистых материалов к указанным внешним нагрузкам.

10. Исследование процесса разрушения синтезированных слоистых материалов при механическом и термическом воздействии показало, что этот процесс сопровождается образованием трещин различной природы. Подтверждаются разработанные в ходе математического моделирования, теоретические представление о появлении кольцевых микротрещин, возникающих при предельных деформациях материала, которые, в свою очередь,

предотвращают развитие магистральных трещины и разрушение слоистого материала.

11. Разработка и моделирование строения термостойкого и механически прочного слоистого материала позволили определить дальнейшие шаги: в направлении осознанного синтеза такого типа материалов; в разработке методов создания псевдволновой текстуры поверхности металлов и их сплавов с заданными параметрами (шагом); в разработке состава растворов электролитов и режимов микроплазменного процесса синтеза пористых наноструктурных неметаллических неорганических слоев на текстурированной (псевдволновой) поверхности; в разработке составов растворов электролитов и режимов процессов синтеза металлических слоев.

Результаты диссертационной работы имеют важное практическое значение в аспекте синтеза многофункциональных покрытий на магнии, титане и алюминии для изделий авиационной и ракетно-космической промышленности, в том числе при решении задачи по переходу к использованию магниевых сплавов в несущих конструкциях бортовой радиоэлектронной аппаратуры с целью улучшения массогабаритных характеристик конечных изделий (приложение А).

Список литературы

1. Смелянский В. М. Исследование технологии получения тонких коррозионно-стойких покрытий на алюминиевых сплавах методом микродугового оксидирования / В. М. Смелянский, В. Ю. Блюменштейн, Е. П. Земскова // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2005. – № 7. – С. 44–48.
2. Синтез пленок химических соединений на титане в условиях микроплазменных разрядов / О. А. Хрисанфова [и др.] // Журнал неорганической химии. – 1995. – Т. 40, № 4. – С. 558–562.
3. Свойства покрытий на титане, полученных методом микродугового оксидирования в гипофосфит-алюминатном электролите / С. В. Гнеденко [и др.] // Электрохимия. – 1998. – Т. 34, № 9. – С. 1046–1051.
4. Антизадирные покрытия, полученные методом микродугового оксидирования на сплавах титана / С. В. Гнеденков [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73, вып. 1. – С. 7–11.
5. Влияние параметров микродугового оксидирования на свойства покрытий, формируемых на алюминиевых сплавах / О. Н. Дунькин [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2000. – № 2. – С. 49–53.
6. Суминов И. В. Синтез керамикоподобных покрытий при плазменно-электролитической обработке вентильных металлов / И. В. Суминов, А. В. Эпельфельд, А. М. Борисов // Изв. АН. Сер. Физическая. – 2000. – Т. 64, № 4. – С. 763–766.
7. Рамазанова Ж. М. Получение износостойких покрытий на сплавах алюминия методом микродугового оксидирования / Ж. М. Рамазанова, А. И. Мамаев // Физика и химия обработки материалов. – 2002. – № 2. – С. 67–69.
8. Повышение износостойкости подшипников скольжения за счет их упрочнения МДО с последующим нанесением антифрикционного покрытия / В. Л. Басинюк [и др.] // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2006. – № 8. – С. 23–25.

9. Болотова А. Н. Применение микродугового оксидирования для получения керамического алмазосодержащего материала / А. Н. Болотова, В. В. Новиков, О. О. Новикова // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2006. – № 3. – С. 13–16.

10. Жаринов П. М. Эффективные микроразряды и новые способы нанесения покрытий на изделия из алюминиевых сплавов : автореф. дис. ... канд. хим. наук / П. М. Жаринов. – М., 2009. – 24 с.

11. Формирование износостойких покрытий на титане / П. С. Гордиенко [и др.] // Электронная обработка материалов. – 1990. – Т. 155, № 5. – С. 32–35.

12. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов : в 2 т. / И. В. Суминов [и др.]. – М.: Техносфера, 2011. – Т. 2. – 512 с.

13. Федоров В. А. Формирование упрочненных поверхностных слоев методом микродугового оксидирования в различных электролитах и при изменении токовых режимов / В. А. Федоров, В. В. Белозерова, Н. Л. Великосельская // Физика и химия обработки материалов. – 1991. – № 1. – С. 87–93.

14. Чигринова Н. М. Тепловая защита поршней высокофорсированным анодным микродуговым оксидированием / Н. М. Чигринова, В. Е. Чигринов, А. А. Кухарев // Защита металлов. – 2000. – Т. 36, № 3. – С. 303–309.

15. Пат. 2070947 Российская Федерация, МПК6 С25D11/02, С25D21/12. Способ микродугового оксидирования металлических изделий и устройство для его осуществления / Малышев В. Н., Малышева В. В.; заявитель и патентообладатель Малышев В. Н. – опубл. 27.12.1996, Бюл. № 7.

16. Пат. 2046157 Российская Федерация, МПК6 С25D11/18. Способ микродугового оксидирования вентильных металлов / Рамазанова Ж. М., Савельев Ю. А., Мамаев А. И.; заявитель и патентообладатель Мамаев А.И. – опубл. 20.10.1995.

17. Пат. 2077612 Российская Федерация, МПК6 С25D11/02. Способ нанесения покрытия на вентильные металлы и их сплавы / Мамаев А. И., Рамазанова Ж. М., Савельев Ю. А., Бутягин П. И.; заявитель и патентообладатель Мамаев А.И. – опубл. 20.04.1997, Бюл. № 22.

18. Выборнова С. Н. Закономерности модификации поверхности медицинских металлических материалов импульсными микроплазменными разрядами в растворах электролитов : дис. ... канд. хим. наук / С. Н. Выборнова. – Томск, 1999. – 153 с.

19. Области применения и свойства покрытий, получаемых микродуговым оксидированием / Э. С. Атрощенко [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 1996. – № 3. – С. 8–11.

20. Малышев В. Н. Формирование износостойких покрытий на черных металлах и сплавах методом микродугового оксидирования / В. Н. Малышев // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2006. – № 12. – С. 32–38.

21. Гордиенко П. С. Исследование внедрения фосфора в оксидное покрытие титана при электрохимическом оксидировании / П. С. Гордиенко, В. А. Василевский, В. В. Железнов // Физика и химия обработки материалов. – 1990. – № 6. – С. 110–114.

22. Влияние электролита на результат микродугового оксидирования алюминиевых сплавов / В. С. Руднев и [др.] // Защита металлов. – 1991. – Т. 27, № 1. – С. 106–110.

23. Слугинов Н. П. Разряд гальванического тока через тонкий слой электролита / Н. П. Слугинов // Журнал русского физико-химического общества. – 1878. – Т. 10, вып. 8. – С. 241–243.

24. Гюнтершульце А., Бетц Г. Электрические конденсаторы. М.: Оборонгиз. 1938. – 198 с.

25. Pat. 2854390 United states. Method of making cadmium niobate / Nordblom G. F., Mcneill W.; patent holder Nordblom G. F., Mcneill W. – public. 30.09.1958.

26. Pat. 3293158 United states. Anodic spark reaction processes and articles / Gruss L. L., Mcneill W.; patent holder Gruss L. L., Mcneill W. – public. 20.12.1966.

27. Пат. 526961 СССР, МПК6 H01G9/04. Способ формовки анодов электролитических конденсаторов / Марков Г. В., Маркова Г. В. – опубл. 30.08.1976.

28. Николаев А. В. Новое явление в электролизе / А. В. Николаев, Г. А. Марков, Б. Н. Пещевицкий // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1977. – №12, вып. 5. – С. 32–33.

29. Износостойкость покрытий, нанесенных анодно-катодным микродуговым методом / Г. А. Марков [и др.] // Трение и износ (ВНТЖ). – 1988. – Т. 9, вып. 2. – С. 286–290.

30. Шулепко Е. К. О влиянии эффективного сопротивления электролита на параметры формовочных кривых напряжение – время в микродуговых процессах / Е. К. Шулепко, Г. А. Марков, А. И. Слонова // Электрохимия. – 1993. – Т. 29, № 5. – С. 670–672.

31. Марков Г. А. Химический состав, структура и морфология микроплазменных покрытий / Г. А. Марков, А. И. Слонова, О. П. Терлеева // Защита металлов. – 1997. – Т. 33, № 3. – С. 289–294.

32. Марков Г. А. Микродуговое оксидирование алюминия в концентрированной серной кислоте / Г. А. Марков, В. В. Татарчук, М. К. Миронова // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1983. – №7, вып. 3. – С. 34–37.

33. Стадийность в анодно-катодных микроплазменных процессах / Г. А. Марков [и др.] // Электрохимия. – 1989. – Т. 25, вып. 11. – С. 1473–1479.

34. Об изменениях эффективного сопротивления покрытия в анодно-катодных микроплазменных процессах / В. И. Белеванцев [и др.] // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1990. – Вып. 6. – С. 128–133.

35. Импульсный режим для получения силикатных покрытий в искровом разряде / Л. А. Снежко [и др.] // Защита металлов. – 1980. – Т. 16, № 3. – С. 365–367.

36. Черненко В. И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом / В. И. Черненко, Л. А. Снежко, И. И. Папанова. – Л.: Химия, 1991. – 128 с.

37. Рост оксида алюминия в растворах силиката натрия в области предпробивных напряжений / Л. А. Снежко [и др.] // Защита металлов. – 1990. – Т. 26, № 6. – С. 998–1002.

38. Гордиенко П. С. Образование покрытий на анодно-поляризованных электродах в водных электролитах при потенциалах искрения и пробоя / П. С. Гордиенко. – Владивосток: Дальнаука, 1996. – 213 с.

39. Гордиенко П. С. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов / П. С. Гордиенко, С. В. Гнеденко – Владивосток: Дальнаука, 1997. – 179 с.

40. Гордиенко П. С. Закономерности синтеза и физико-химические свойства оксидных структур анодных пленок диоксида циркония / П. С. Гордиенко, А. В. Ефименко, Т. Л. Семенова. – Владивосток: Дальнаука, 2001. – 93 с.

41. Гордиенко П. С. Электротехническое формирование покрытий на алюминии и его сплавах при потенциалах искрения и пробоя / П. С. Гордиенко, В. С. Руднев. – Владивосток: Дальнаука, 1999. – 232 с.

42. Руднев В.С. Физико-химические закономерности направленного формирования оксидных структур на алюминии и его сплавах в электролитах при напряжениях искрения и пробоя: дис. ... д-ра хим. наук / В. С. Руднев. – Владивосток, 2001. – 448 с.

43. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И. В. Суминов [и др.] – М.: ЭКОМЕТ, 2005. – 368 с.

44. Физико-механические характеристики и износостойкость покрытий, нанесенных методом микродугового оксидирования / В. Н. Малышев [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 1985. – № 1. – С. 82–87.

45. Малышев В. Н. Исследование эксплуатационных свойств покрытий, формируемых методом микродугового оксидирования / В. Н. Малышев // Защитные покрытия на металлах. – 1989. – № 23. – С. 85–88.

46. Малышев В. Н. Особенности формирования покрытий методом анодно-катодного микродугового оксидирования / В. Н. Малышев // Защита металлов. – 1996. – Т. 32, № 6. – С. 662–667.

47. Малышев В. Н. Самоорганизующиеся процессы при формировании покрытий методом микродугового оксидирования / В. Н. Малышев // Перспективные материалы. – 1998. – № 1. – С. 16–21.

48. Магурова Ю. В. Влияние катодной составляющей на процесс микроплазменного оксидирования сплавов алюминия переменным током / Ю. В. Магурова, А. В. Тимошенко // Защита металлов. – 1995. – Т. 31, № 4. – С. 414–418.

49. Тимошенко А. В. Микродуговое оксидирование сплава Д16Т на переменном токе в щелочном электролите / А. В. Тимошенко, Б. К. Опара, А. Ф. Ковалев // Защита металлов. – 1991. – Т. 27, № 3. – С. 417–424.

50. Тимошенко А. В. Влияние наложенного переменного тока на состав и свойства оксидных покрытий, формируемых в микроплазменном режиме на сплаве Д16 / А. В. Тимошенко, Б. К. Опара, Ю. В. Магурова // Защита металлов. – 1994. – Т. 30, № 1. – С. 32–38.

51. Тимошенко А. В. Микроплазменное оксидирование сплавов системы Al–Cu / А. В. Тимошенко, Ю. В. Магурова // Защита металлов. – 1995. – Т. 31, № 5. – С. 52–531.

52. Мамаев А. И. Информационно-измерительный комплекс для определения параметров микроплазменных процессов в растворах / А. И. Мамаев, Ж. М. Рамазанова, П. И. Бутягин и др. // Защита металлов. – 1996. – Т. 32, № 2. – С. 203–207

53. Рамазанова Ж. М. Физико-химические закономерности образования слоистых оксидных материалов : дис. ... канд. хим. наук / Ж. М. Рамазанова. – Томск, 1997. – 155 с.

54. Мамаев А. И. Физико-химические закономерности сильноточковых импульсных процессов в растворах при нанесении оксидных покрытий и модифицировании поверхности : дис. ... д-ра хим. наук / А. И. Мамаев. – Томск, 1999. – 348 с.

55. Бутягин П. И. Закономерности образования композиционных оксидных покрытий в растворах при прохождении токов большой плотности : дис. ... канд. хим. наук / П. И. Бутягин. – Томск, 1999. – 178 с.

56. Будницкая Ю. Ю. Конструирование и технология получения оксидных покрытий с заданными физико-химическими свойствами в импульсном

микроплазменном режиме : дис. ... канд. техн. наук / Ю. Ю. Будницкая. – Томск, 2003. – 210 с.

57. Мамаева В. А. Физико-химия процессов на границе раздела фаз при высокоэнергетическом импульсном воздействии : дис. ... д-ра хим. наук / В. А. Мамаева. – Томск, 2007. – 310 с.

58. Дорофеева Т. И. Моделирование начальных стадий формирования барьерного слоя на границе электрод – раствор при высоковольтном импульсном воздействии : дис. ... канд. хим. наук / Т. И. Дорофеева. – Томск, 2005. – 193 с.

59. Хохряков Е. В. Физико-химические закономерности образования многокомпонентных функциональных покрытий в микроплазменном режиме : дис. ... канд. хим. наук / Е. В. Хохряков. – Томск, 2004. – 154 с.

60. Чубенко А. К. Закономерности локализации высокоэнергетических потоков на границе раздела фаз различной природы при импульсном электровоздействии в растворах : дис. ... канд. хим. наук / А. К. Чубенко. – Томск, 2013. – 185 с.

61. Фазовый состав и микротвердость покрытий, полученных микродуговым оксидированием / В. Н. Кусков [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 1990. – № 6. – С. 101–103.

62. Элементный состав анодных пленок на сплаве NbZr, полученных при потенциалах искрения в водных электролитах / П. С. Гордиенко [и др.] // Электронная обработка материалов. – 1991. – № 1. – С. 38–41.

63. Особенности электрохимического синтеза анодных пленок на Al и Ti, содержащих двухзарядные катионы / В. С. Руднев [и др.] // Электрохимия. – 1996. – Т. 32, №8. – С. 970–974.

64. Комаров А. И. Особенности формирования покрытий на алюминиевых сплавах с гетерогенной структурой методом микродугового оксидирования / А. И. Комаров // Материалы, технологии, инструменты. – 2003. – Т. 8, № 1. – С. 97–101.

65. Аверьянов Е. Е. Справочник по анодированию / Е. Е. Аверьянов – М.: Машиностроение, 1988. – 224 с.

66. Ерохин А. Л. Модель формирования оксидных покрытий при плазменно-электролитическом оксидировании алюминия в растворах силикатов / А. Л. Ерохин, В. В. Любимов, Р. В. Ашитков // Физика и химия обработки материалов. – 1966. – № 5. – С. 39–44.

67. Plasma electrolytic fabrication of oxide ceramic surface layers for tribotechnical purposes on aluminium alloys / A. L. Yerokhin [et al.] // Surface and coatings technology. – 1998. – Vol. 110 (3). – P. 140–146.

68. Plasma electrolysis for surface engineering / A. L. Yerokhin [et al.] // Surface and coatings technology. – 1999. – № 122. – P. 73–93.

69. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium / A. L. Yerokhin [et al.] // Journal of physics D: Applied physics. – 2003. – № 36. – P. 2110–2120.

70. Excessive oxygen evolution during plasma electrolytic oxidation of aluminium / L. O. Snizhko [et al.] // Thin solid films. – 2007. – Vol. 516, № 2. – P. 460–464.

71. Ерохин А. Л. Физико-химические процессы при плазменно-электролитической обработке сплавов алюминия в силикатных электролитах : автореф. дис. ... канд. техн. наук / А. Л. Ерохин. – Тула, 1995. – 127 с.

72. Баковец В. В. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов / В. В. Баковец, О. В. Поляков, И. П. Долговесова. – Новосибирск: Наука, 1991. – 168 с.

73. Микроплазменные электрохимические процессы. Обзор / В. И. Белеванцев [и др.] // Защита металлов. – 1998. – Т. 37, № 5. – С. 469–484.

74. Micro arc/spark anodizing – was its das? Micro arc/spark anodizing – what is that? / P. Kurze [et al.] // Galvanotechnik. – 2003. – № 8. – P. 1850–1863.

75. Марков Г. А. Микродуговые и дуговые методы нанесения защитных покрытий / Г. А. Марков, О. П. Терлеева, Е. К. Шулепко // Тр. Моск. Ин-та нефти и газа им. И. М. Губкина. – М., 1985. – Вып. 185. – С. 54–64.

76. Lee K. M. Incorporation of carbon nanotubes into micro-coatings film formed on aluminium alloy via plasma electrolytic oxidation / K. M. Lee, Y. G. Ko, D. H. Shin // *Materials Letters*. – 2011. – Vol. 65. – P. 2260–2273.

77. Тимошенко А. В. Влияние добавок в электролит оксидирования комплексных соединений на процесс нанесения микроплазменных покрытий и их свойства / А. В. Тимошенко, Ю. В. Магурова, С. Ю. Артемова // *Физика и химия обработки материалов*. – 1996. – № 2. – С. 57–64.

78. Малышев В. Н. Оптимизация процесса формирования износостойких керамических покрытий методом микродугового оксидирования / В. Н. Малышев // *Упрочняющие технологии и покрытия*. – 2006. – № 9. – С. 32–38.

79. Кусков В. Н. Формирование структуры оксидного покрытия на алюминиевом сплаве катодно-анодными микроразрядами в электролите / В. Н. Кусков // *Упрочняющие технологии и покрытия*. – 2006. – № 11. – С. 40–42.

80. Малышев В. Н. Повышение работоспособности электролитов микродугового оксидирования и их регенерация / В. Н. Малышев, С. И. Булычев // *Упрочняющие технологии и покрытия*. – 2007. – № 8. – С. 33–40.

81. Microstructure and corrosion resistance of ceramic coating on carbon steel prepared by plasma electrolytic oxidation / Y. Wang [et al.] // *Surface and coatings technology*. – 2010. – Vol. 204. – P. 1685–1688.

82. Микроплазменное электрохимическое осаждение на поверхность железа композиционных покрытий на основе оксида алюминия и полиэтилена / С. А. Корпушенков [и др.] // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2010. – Т. 46. – № 4. – С. 387–392.

83. Комбинирование методов плазменно – электролитического оксидирования и экстракционно – пиролитического для формирования оксидных слоев металлов / В. С. Руднев [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 2012. – Т. 85, вып. 4. – С. 604–612.

84. Анодно-искровые слои на сплаве алюминия в вольфраматно-боратных электролитах / И. В. Лукиянчук [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 2002. – Т. 75, № 12. – С. 2009–2015.

85. Фазовый состав микродуговых покрытий на титане в боратном электролите / М. С. Васильева [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75, вып. 4. – С. 583–586.

86. Покрытия с фосфатами Ca и Sr на титане, сформированные плазменно-электролитическим оксидированием / В. С. Руднев [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85, вып. 12. – С. 1969–1973.

87. Руднев В. С. О толщине анодно-искровых покрытий, формируемых в полифосфатных электролитах / В. С. Руднев, Д. Л. Богута, П. С. Гордиенко // Защита металлов. – 2003. – Т. 39, № 2. – С. 219–221.

88. Щедрина И. И. Свойства и скорость образования покрытий на сплаве Д16 при проведении процесса микродугового оксидирования при различных режимах : дис. ... канд. хим. наук / И. И. Щедрина. – М., 2011. – 160 с.

89. Species separatin during coating growth on aluminium by spark anodizing / F. Monfort [et al.] // Surface and coatings technology. – 2007. – Vol. 201, is. 21. – P. 8671–8676.

90. New findings on properties of plasma electrolytic oxidation coatings from study of an Al-Cu-Li alloy / Y. L. Cheng [et al.] // Electrochimica acta. – 2013. – Vol. 107. – P. 358–378.

91. Руднев В. С. Многофазные анодные слои и перспективы их применения / В. С. Руднев // Защита металлов. – 2008. – Т. 44, № 3. – С. 283–292.

92. Каталитически активные структуры на металлах / В. С. Руднев [и др.] // Сер. Критические технологии. Мембраны. – 2005. – № 4 (28). – С. 63–67.

93. Пат. 2483144 Российская Федерация, МПК C25D11/02, C25D15/00. Способ получения композитных полимер-оксидных покрытий на вентильных металлах и их сплавах / Руднев В. С., Ваганов-Вилькинс А. А., Яровая Т. П., Недозоров П. М.; заявитель и патентообладатель Институт химии Дальневосточного отделения РАН. – опубл. 27.05.2013, Бюл. № 15.

94. Corrosion resistance of oxide layers formed on AZ91 Mg alloy in KMnO₄ electrolyte by plasma electrolytic oxidation / D. Y. Hwang [et al.] // Electrochimica acta. – 2009. – Vol. 54. – P. 5479–5485.

95. Пат. 2241541 Российская Федерация, МПК7 В01J37/34, В01J21/04, В01J21/06, В01J23/16, В01J23/70. Способ получения оксидных катализаторов / Руднев В. С., Васильева М. С., Яровая Т. П., Кондриков Н. Б., Тырина Л. М., Гордиенко П. С.; заявитель и патентообладатель Институт химии Дальневосточного отделения РАН и Дальневосточ. гос. ун-т. – опубл. 10.12.2004.

96. Preparation of structured egg-shell catalysts for selective oxidations by the ANOF technique / F. Patcas [et al.] // Catalysis today. – 2001. – Vol. 69, is. 1–4. – P. 379–383.

97. Модифицированные оксидами переходных металлов силикатные покрытия и их активность в окислении СО / И. В. Черных [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86, вып. 3. – С. 345–351.

98. Габралла М. Э. М. Влияние электрического режима на свойства микродуговых покрытий, формируемых на сплаве Д16 : автореф. дис. ... канд. техн. наук. / М. Э. М. Габралла. – М., 2007. – 24 с.

99. Тихоненко В. В. Метод микродугового оксидирования / В. В. Тихоненко, А. М. Шкилько // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – Т. 2, вып. 13 (56). – С. 13–18.

100. Дударева Н. Ю. Влияние режимов микродугового оксидирования на свойства формируемой поверхности / Н. Ю. Дударева // Вестн. УГАТУ. – 2013. – Т. 17, вып. 3. – С. 217–222.

101. Кучмин И. Б. Плотность тока как определяющий параметр процесса микродугового оксидирования / И. Б. Кучмин, Г. Г. Нечаев // Вестн. СГТУ. – 2013. – Т. 1, № 1 (69). – С. 62–66.

102. Рамазанова Ж. М. Влияние режимов микродугового оксидирования и состава электролитов на получение тонкослойных оксидных покрытий с квазипериодическим расположением пор / Ж. М. Рамазанова, А. И. Мамаев // Перспективные материалы. – 2004. – № 4. – С. 82–85.

103. Роль длительности токового импульса как фактора управления физико-механическими характеристиками анодно-оксидных покрытий на примере сплава

алюминия Д16 / А. К. Чубенко [и др.] // Научно-технический вестник Поволжья. – 2013. – № 2. – С. 62–64.

104. Влияние режима микродугового оксидирования на однородность толщины покрытий на алюминии / Г. А. Марков [и др.] // Электрохимия. – 1994. – Т. 30, № 1. – С. 22–25.

105. Состав и структура упрочненного поверхностного слоя на сплавах алюминия, получаемого при микродуговом оксидировании / В. А. Федоров [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 1988. – № 4. – С. 92–97.

106. Yerokhin A. L. Kinetic aspects of aluminium titanate layer formation on titanium alloys by plasma electrolytic oxidation / A. L. Yerokhin, A. Leyland, A. Matthews // Applied surface science. – 2002. – Vol. 200. – P. 172–184.

107. Физико-механические свойства, структура и фазовый состав МДО-покрытий на титане / С. В. Жуков [и др.] // Научные труды (ВЕСТН. МАТИ). – 2007. – № 13 (85). – С. 60–66.

108. Composition and mechanical properties of hard ceramic coating containing α -Al₂O₃ produced by microarc oxidation on Ti–6Al–4V alloy / X. T. Sun [et al.] // Thin solid films. – 2005. – № 471. – P. 194–199.

109. A comparison of plasma electrolytic oxidation of Ti-Al-V and Zircaloy-2 alloys in a silicate-hexametaphosphate electrolyte / Y. Cheng [et al.] // Electrochimica acta. – 2015. – № 165. – P. 301–313.

110. Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy / A. L. Yerokhin [et al.] // Surface and coatings technology. – 2000. – N 130. – Vol. 2–3. – P. 195–206.

111. Исследование влияния режимов формирования анодно-оксидных покрытий на их пористость / Ю. Ю. Будницкая [и др.] // Перспективные материалы. – 2002. – № 3. – С. 48.

112. Некоторые закономерности формирования микродуговых покрытий / А. И. Слонова [и др.] // Электрохимия. – 1992. – Т. 28, вып. 9. – С. 1280–1285.

113. Анодно-искровое осаждение силикатов на переменном токе / Л. А. Снежко [и др.] // Защита металлов. – 1991. – Т. 27, № 3. – С. 425–430.

114. Пат. 926083 Российская Федерация, МПК. Способ электролитического нанесения силикатных покрытий / Марков Г. А., Гизатулин Б. С.; заявитель и патентообладатель Институт неорганической химии СО РАН. – опубл. 1982. Бюл. № 17.

115. Пат. 1713990 Российская Федерация, МПК5 C25D11/02. Способ микродугового оксидирования металлов и их сплавов / Марков Г. А., Слонова А. И., Шулепко Е. К.; заявитель и патентообладатель Институт неорганической химии СО АН СССР. – опубл. 23.02.1992, Бюл. № 10.

116. Пат. 2070622 Российская Федерация, МПК6 C25D11/02, C25D11/06, C25D11/04, C25D11/26. Способ нанесения керамических покрытий на металлическую поверхность микродуговым анодированием и электролит для его осуществления / Большаков В. А., Шатров А. С.; заявитель и патентообладатель Большаков В. А., Шатров А. С. – опубл. 20.12.1996.

117. Пат. 2081212 Российская Федерация, МПК6 C25D11/02. Способ оксидирования изделий катодно-анодными микроразрядами / Кусков В. Н.; заявитель и патентообладатель Тюменский индустриальный институт им. Ленинского комсомола. – опубл. 10.06.1997, Бюл. № 16.

118. Пат. 1767043 Российская Федерация, МПК5 C25D11/02. Способ микродугового анодирования / Чернышев Ю. И., Гродникас Г. Х., Крылович Ю. Л., Карманов Л. Л.; заявитель и патентообладатель Филиал науч.-исслед. проектно-конструкт. и технологич. институтата электромашиностроения. – опубл. 07.10.1992.

119. Малышев В.Н. Оптимизация технологии микродугового оксидирования на основе системного подхода / В.Н. Малышев, А.Г. Колмаков, Е.Е. Баранов // Перспективные материалы. – 2003. – № 2. – С. 5–16.

120. Короткевич А. В. О закономерностях изменения микрорельефа анодно оксидируемой поверхности алюминия / А. В. Короткевич, С. А. Костюченко // Защита металлов. – 1992. – № 3. – С. 488–490.

121. Study of the anodic silicon oxide transformation during the breakdown process / O. Najmi [et al.] // *Materials science forum*. – 1995. – Vol. 185–188. – P. 535–542.

122. Гордиенко П. С. О кинетике образования МДО покрытий на сплавах алюминия / П. С. Гордиенко, В. С. Руднев // *Защита металлов*. – 1990. – № 3. – С. 467–470.

123. Формирование на титане и алюминии анодных слоев с марганцем, магнием и фосфором / Л. М. Тырина [и др.] // *Защита металлов*. – 2001. – Т. 37, № 4. – С. 366–369.

124. Микроплазменное анодирование алюминия в растворе диоксалатооксотитаната (IV) калия / Г. Л. Щукин [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 1998. – Т. 71, вып. 2. – С. 241–243.

125. Кузовлева К. Т. Потенциодинамическое исследование анодного оксидирования титана при высоких потенциалах / К. Т. Кузовлева, П. С. Гордиенко // *Электронная обработка материалов*. – 1989. – № 5. – С. 44–47.

126. Pat. 6365028 United states. Method for producing hard protection coating on articles made of aluminum alloys / Shatrov A. S.; patent holder Isle coat limited. – public. 02.04.2002.

127. Pat. 5616229 United States. Process for coating metals / Samsonov V., Hiterer M.; patent holder Almag Al. – public. 01.04.1997.

128. Pat. 6896785 United States. Process and device for forming ceramic coating on metals and alloys, and coating produced by this process / Shatrov A. S., Samsonov V. I.; patent holder Isle coat limited. – public. 24.05.2005.

129. Физико-химические закономерности процессов при локализации высокоэнергетических потоков на границе раздела фаз. Теория. Математические модели / А. И. Мамаев [и др.] // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2011. – Т. 54, № 9 (2). – С. 87–98.

130. Мамаев А. И. Сильноточковые процессы в растворах электролитов / А. И. Мамаев, В. А. Мамаева. – Новосибирск: СО РАН. – 2005. – 254 с.

131. Мамаев А. И. Формирование слоистых градиентных покрытий на алюминии и его сплавах / А. И. Мамаев, П. И. Бутягин // Физика и химия обработки материалов. – 1998. – № 2. – С. 57–59.

132. Бутягин П. И. Формирование в растворе электролита покрытий сложного состава в условиях микроплазменного процесса / П. И. Бутягин, Е. В. Хохряков, А. И. Мамаев // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2003. – № 2. – С. 21.

133. Моделирование начальных стадий формирования покрытия на вентильных металлах при высоковольтном сильноточном импульсном воздействии / А. И. Мамаев [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2007. – № 3. – С. 35–43.

134. Khokhryakov E. V. Mechanism of the coating growth at the stage of microplasma discharges / E. V. Khokhryakov, P. I. Butyagin, A. I. Mamaev // Физика и химия обработки материалов. – 2003. – № 2. – С. 57–60.

135. Табаков В. П. Применение износостойких покрытий при резбонарезании / В. П. Табаков, Д. И. Сагитов // Вестник МГТУМ. – 2012. – Т. 2, № 19. – С. 15–19.

136. Табаков В. П. Работоспособность торцовых фрез с многослойными износостойкими покрытиями / В. П. Табаков, М. Ю. Смирнов, А. В. Циркин. – Ульяновск: УлГТУ, 2005. – 152 с.

137. Береснев В. М. Многокомпонентные и многослойные покрытия для режущего инструмента / В. М. Береснев, М. Ю. Копейкина, С. А. Клименко // Вопросы атомной науки и техники. – 2008. – № 1. – С. 152–158.

138. Будиновский С. А. Применение аналитической модели определения упругих напряжений в многослойной системе при решении задач по созданию высокотемпературных жаростойких покрытий для рабочих лопаток авиационных турбин / С. А. Будиновский, Е. Н. Каблов, С. А. Мубояджян // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». – 2011. – № SP2. – С. 26–37.

139. Шарапков М. А. Многослойные покрытия триботехнического назначения в машиностроении. Исследование трибологических характеристик

многослойного покрытия TiB+WS₂ в парах трения с контртелом из стали и алюминия / М. А. Шарапов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Электронные технологии в машиностроении». – 2010.

140. Пат. 2110611 Российская Федерация, МПК6 C23C28/00, C25D11/26. Способ получения покрытия на титане и его сплавах / Сайфуллин В. Х., Валеев Р. А., Фхмадеев М. М., Галеева Л. Х.; заявитель и патентообладатель Казанский гос. техн. университет им. А. Н. Туполева. – опубл. 10.05.1998, Бюл. № 31.

141. Пат. 2224828 Российская Федерация, МПК7 C25D11/02. Способ микродугового оксидирования и устройство для его осуществления / Смелянский В. М., Морозов Е. М.; заявитель и патентообладатель Моск. гос. техн. ун-т «МАМИ». – опубл. 27.02.2004, Бюл. № 13.

142. Pat. 6159618 United States. Multi-layer material with an anti-erosion, anti-abrasion, and anti-wear coating on a substrate made of aluminum, magnesium or their alloys / Danroc J., Juliet P., Rouzaud A.; patent holder Commissariat L'energie atomique. – public. 12.12.2000.

143. Строение и свойства анодной оксидной пленки на алюминии и сплаве Д16 / В.Н. Кусков [и др.] // Фундаментальные исследования. Ч. 3. – 2012. – № 11. – С. 625–629.

144. Теория коллективного микроплазменного процесса формирования наноструктурных неметаллических неорганических покрытий при наноразмерной локализации высокоэнергетических потоков на границе раздела фаз. Математическое моделирование. Ч. 1 / А.И. Мамаев [и др.] // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т. 56, № 8. С. 100–108.

145. Закономерности роста и заполнения нитевидных каналов неметаллических неорганических покрытий в условиях анодного окисления вентильных металлов. Математическое моделирование / А. И. Мамаев [и др.] // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т. 58, № 8. – С. 17–23.

146. Закономерности образования нитевидных каналов при формировании наноструктурных неметаллических неорганических покрытий в

микроплазменном гальваностатическом режиме в растворах / А.И. Мамаев и [др.] // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т. 58, № 12. – С. 46–51.

147. Феттер К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – М.: Химия, 1967. – 856 с.

148. Механизм моделирования нагрузок деформации и разрушения слоистых неметаллических неорганических материалов с нано- и микроразмерным волновым текстурированием поверхности / А. И. Мамаев [и др.] // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т. 55, № 9/3. – С. 78–86.

149. Лыков А. В. Теория теплопроводности / А. В. Лыков. – М.: Высшая школа, 1967. – 600 с.

150. Константинова Т.А. Влияние текстурирования границы раздела на прочность слоистого соединения при локальном механическом воздействии / Т.А. Константинова, А.И. Мамаев, В.А. Мамаева, А.К. Чубенко, Е.Ю. Белецкая // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI международной практической конференции студентов и молодых ученых. Томск, 25 – 29 мая 2015 г. – Томск, 2015. – Т. 2. – С. 208–210.

151. Пат. 2501003 Российская Федерация, МПК G01N27/26. Способ идентификации металлов и сплавов и устройство для его осуществления / Мамаев А. И., Мамаева В. А., Чубенко А. К., Дорофеева Т. И., Константинова Т.А.; заявитель и патентообладатель Мамаев А. И. – опубл. 22.06.2012, Бюл. № 34.

152. Компьютерная система измерения электрических параметров микроплазменных процессов в растворах / А. И. Мамаев [и др.] // Защита металлов. – 2005. – Т. 41, № 3. – С. 278–283.

153. Пат. 2284517 Российская Федерация, МПК G01N27/00. Способ определения электрических параметров сильнотоковых импульсных процессов в растворах электролитов и компьютерная система измерения / Мамаев А. И., Мамаева В. А., Бориков В. Н., Дорофеева Т. И., Бутягин П. И.; заявитель и патентообладатель Мамаев А.И. – опубл. 20.10.2005, Бюл. № 27.

154. ISO 4287:1997/Cor. 2:2005. Геометрические характеристики изделий (GPS). Структура поверхности. Профильный метод. Термины, определения и параметры структуры. Техническая поправка 2; введ. 2005-03-08. – 2 с.

155. ISO 2360:2003. Покрытия непроводящие на немагнитных электропроводящих исходных материалах. Измерение толщины покрытия. Метод вихревых токов; введ. 2003-11. – 11 с.

156. ГОСТ 28840–90. Машины для испытания материалов на растяжение, сжатие и изгиб. Общие технические требования. – Взамен ГОСТ 7762-74, ГОСТ 7855-84, ГОСТ 8905-82, ГОСТ ЭД1 8905-87; введ. 1993-01-01. – М. Изд-во стандартов, 2004. – 6 с.

157. ISO 6892-1:2016. Metallic materials. Tensile testing. Part 1: Method of test at room temperature; введ. 2016-06-27. – 79 с.

158. ГОСТ 1497–84. Металлы. Методы испытаний на растяжение. – Взамен ГОСТ 1497-73; введ. 1986-01-01. – М. Изд-во стандартов, 1993. – 35 с.

159. ISO 21180:2013. Ленты легкие конвейерные. Определение максимальной прочности на растяжение; введ. 2013-02-20. – 6 с.

160. Капица М. Химическая металлизация диэлектрика. Ч. 1. / М. Капица // Технологии в электронной промышленности. – 2005. – № 6. – С. 35–39.

Приложение А

Акт

о реализации результатов
научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ,
проведенных коллективом
НИОЦ «Микроплазменные технологии»
Томского государственного университета

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального
конструктора по электрическому
проектированию и системам
управления КА

АО «Информационные спутниковые
системы имени академика М.Ф.
Решетнёва»

С. Г. Кочура

2016 г.



А К Т

о реализации результатов
научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ
проведенных коллективом
НИОЦ «Микроплазменные технологии»
Томского государственного университета

Результаты работ коллектива НИОЦ «Микроплазменные технологии» в составе: Мамаева А.И., Чубенко А.К., Ковальской Я.Б., Мамаевой В.А., Долговой Ю.Н., Барановой Т.А., Белецкой Е.Ю., направленные на разработку физико-химических основ технологии защитной обработки поверхности изделий из вентильных металлов, имеют важное практическое значение и нашли свое применение в АО «ИСС» при решении задачи перехода к использованию магниевых сплавов в несущих конструкциях бортовой радиоэлектронной аппаратуры с целью улучшения массо-габаритных характеристик.

Коллективом НИОЦ «Микроплазменные технологии» для нужд АО «ИСС» разработаны методы получения покрытий с заданными свойствами на сплаве магния МА2-1, разработан пакет технологической документации формирования многофункциональных покрытий на деталях из магниевых сплавов методом Микродугового оксидирования, Программа и методики испытаний покрытий, а также Технические условия на покрытия, получаемые методом микродугового оксидирования.

Начальник отдела 640

