

На правах рукописи

РОГОВ Алексей Борисович

**МИКРОПЛАЗМЕННЫЙ СИНТЕЗ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ
ЖЕЛЕЗО, НИКЕЛЬ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ, НА ПОВЕРХНОСТИ
АЛЮМИНИЯ ИЗ ГОМОГЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук» (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель:

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Терлеева Ольга Петровна
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск)

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, зав. лабораторией
Руднев Владимир Сергеевич
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии ДВО РАН (г. Владивосток)

доктор технических наук, профессор
Мальшев Владимир Николаевич
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования
Российский государственный университет нефти и газа имени
И.М. Губкина (г. Москва)

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск)

защита состоится «__» _____ 2013г. в __. __ часов
на заседании диссертационного совета Д 005.020.01, созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии ДВО РАН по адресу: г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, ИХ ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке ДВО РАН.

Автореферат разослан «__» апреля 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета к.х.н.

О. В. Бровкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время многокомпонентные оксидные композиции, содержащие соединения переходных металлов, получают по керамической технологии (спеканием), соосаждением из растворов и используют, например, как каталитические и магнитные материалы в виде порошков или объемных тел. На этом фоне существенно возрастает роль керамикоподобных композиций в виде поверхностных структур – покрытий на алюминии, включающих некоторые переходные металлы и их соединения. Особенно интересным представляется сочетание преимуществ микроплазменного метода получения покрытий на алюминии при переменной поляризации и специфических свойств соединений переходных металлов.

Микроплазменный синтез слоев, включающих фазы с переходными металлами, привлекает внимание все большего числа исследователей. В литературе появляется информация об изучении систем с переходными металлами, однако часто исследователи ограничиваются электролитами, включающими кислородсодержащие анионы таких металлов как вольфрам, молибден, ванадий и некоторые другие. Однако лишь ограниченное число переходных металлов способно образовывать такие анионы в водных растворах. Многие переходные металлы (Fe, Co, Ni, Cu, PЗЭ) в щелочной среде (необходимой для микроплазменного синтеза на переменном токе) склонны к образованию труднорастворимых осадков. Такие гетерогенные электролиты, в сравнении с гомогенными, обладают рядом существенных недостатков. А именно: помимо значительно большего числа переменных величин, требующих контроля (состав, размер частиц, их распределение в объеме и др.) в режиме управляемого процесса, в таких электролитах гораздо труднее получать равномерные, воспроизводимые поверхностные структуры на подложках сложной геометрической формы. Из изложенного выше вытекает **актуальность** данной работы, как необходимость разработки метода синтеза многокомпонентных оксидных покрытий, содержащих соединения переходных металлов, из **гомогенных** электролитов.

Цель работы. Изучение возможностей и закономерностей микроплазменного синтеза покрытий, протекающего в гомогенных электролитах, содержащих комплексы Fe, Ni с ЭДТА, на поверхности алюминия, и их характеристика.

В работе решались следующие **научные задачи**:

- 1) определение границ стабильного развития микроплазменного синтеза в терминах состава электролита и pH при его проведении в условиях переменной поляризации алюминиевой подложки;
- 2) подбор условий, при которых возможно стабильное существование растворимых комплексов железа и никеля и одновременно созидательное развитие микроплазменного процесса на переменном токе;
- 3) выявление влияния состава электролита на динамику микроплазменного синтеза, а также состав и свойства конечных покрытий;

4) изучение возможности диагностики микроплазменного синтеза *in situ* путем анализа динамики поведения атомных линий в эмиссионных спектрах микроразрядов на различных стадиях процесса и установление взаимосвязей с изменениями в составе и микроструктуре синтезируемых покрытий.

Научная новизна. Обоснован новый подход к синтезу микроплазменных покрытий, содержащих соединения Fe, Ni, заключающийся в использовании гомогенного силикатно-боратного электролита с добавкой комплексов соответствующих металлов с ЭДТА. Изучено влияние pH силикатно-щелочного электролита на стабильность инициации микроразрядов и протекание микроплазменного синтеза в условиях переменной поляризации алюминиевой подложки. Найдено, что в исследуемых условиях нижняя граница, обеспечивающая стабильное развитие микроплазменного синтеза, составляет 9 ед. pH.

На примере синтеза железо- и никельсодержащих покрытий впервые показано, что использование гомогенного электролита и ЭДТА в качестве комплексообразователя при строгом соблюдении условий, накладываемых стабильностью комплексов и микроплазменным синтезом, позволяет воспроизводимо получать покрытия, как по микроструктуре, так и по общему содержанию железа и никеля. Выявлено, что на ранних стадиях (гальванолюминесценция, искрение) осаждения железосодержащих фаз не происходит. Установлено, что их формирование в покрытии происходит на определенной стадии процесса при участии разрядов определенного типа – микродуговых. Показано, что при формировании железосодержащего покрытия в изучаемых условиях возникает упорядоченное коллективное перемещение микродуговых разрядов. Такой коллектив, двигаясь, оставляет за собой железосодержащий слой. Когда железосодержащий слой становится сплошным, процесс завершается, достигаются предельные параметры (длительность, напряжение) процесса. Поэтому управление содержанием переходного металла в таком процессе путем изменения длительности процесса невозможно.

Количественно изучено влияние таких параметров микроплазменного синтеза, как концентрации комплекса железа с ЭДТА, силиката натрия, а также природы переходного металла (на примере замещения железа никелем) на параметры процесса и покрытий. Оказалось, что состав электролита в первую очередь влияет на предельные параметры процесса, тем самым определяя состав, микроструктуру и свойства конечных однородных покрытий, и обеспечивает возможность управления составом и свойствами микроплазменных покрытий за счет изменения состава электролита.

Впервые показано, что в силикатно-боратном электролите смена стадий синтеза и изменения в микроструктуре покрытий находят отражение в поведении отдельных атомных линий в эмиссионных спектрах микроразрядов. На начальном этапе происходит формирование покрытий за счёт окисления подложки, а когда появляются микродуговые разряды, интенсифицируется массоперенос компонентов электролита в покрытие.

Практическая значимость. Установленные взаимосвязи особенностей динамики синтеза покрытий и их состава, морфологии и микроструктуры с комплексом начальных и граничных условий являются важной феноменологической информацией, на основании которой, совместно с ранее накопленными знаниями, могут быть сформированы теоретические представления об отдельных реакциях и роли различных факторов, как при получении конкретных покрытий, так и при изучении микроплазменного синтеза в целом.

Разработаны составы электролитов, а также подходы к их выбору и приготовлению, которые позволят получать покрытия, обладающие набором специфических свойств (каталитические, магнитные, оптические, защитные), обусловленных присутствием переходных металлов и их соединений. Важной практической особенностью является и то, что, во-первых, в микроплазменном синтезе таких покрытий синтез вещества и его нанесение происходят за одну операцию, а во-вторых, полученные данные и закономерности отработаны на широко распространенных токовых и температурных режимах, что позволяет использовать ранее разработанные элементы технологического оборудования и оснастки.

На защиту выносятся:

- обоснование выбора составов гомогенных электролитов и особенностей их приготовления для микроплазменного синтеза покрытий, содержащих переходные металлы и их соединения;
- изученные особенности динамики формирования железосодержащих микроплазменных покрытий, полученных из гомогенных силикатно-щелочных электролитов, модифицированных добавками комплексов железа с ЭДТА;
- найденные закономерности формирования многокомпонентных покрытий, содержащих железо и никель, на поверхности алюминия для электролитов различного состава, позволяющие управлять характеристиками конечных покрытий;
- установленная взаимосвязь изменения микроструктуры покрытия и поведения атомных линий эмиссионных спектров микроразрядов.

Личный вклад автора. Анализ литературы и экспериментальная часть работы выполнены автором лично. Характеризация полученных покрытий, обсуждение результатов и подготовка материалов к публикации велась совместно с соавторами работ и научным руководителем.

Апробация работы. Основные результаты и выводы работы представлены или доложены на международных, Всероссийских региональных конференциях. В их числе на 7-м семинаре "Термодинамика и материаловедение" СОРАН-УроРАН (Новосибирск, 2010г.), Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2010г.), Симпозиум по атомно-эмиссионному анализу (Новосибирск, 2011г.), European Congress on Advanced Materials and Processes (Montpellier, France, 2011г.), Научная инновационная школа

«Неорганическая химия современных материалов, катализаторов и наносистем» (Новосибирск, 2011г.).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в 6 статьях в журналах: «Физикохимия поверхности и защита материалов», «Applied Surface Science», «Заводская лаборатория», а также было представлено в виде устных и стендовых докладов на 5 российских и международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 117 страницах машинописного текста, содержит 35 рисунков, 8 таблиц и список литературы из 155 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении содержится обоснование и актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы; сформулированы положения, выносимые на защиту; приведены данные об апробации работы.

В литературном обзоре проведен анализ известных к настоящему времени методов микроплазменного синтеза оксидных покрытий на алюминии и других вентильных металлах, включающих в свой состав соединения переходных металлов. Рассмотрены вопросы, связанные с химическими превращениями, возможными в условиях микроплазменного синтеза с участием компонентов подложки и электролита. На основании проведенного анализа литературы сформулированы проблемы, решаемые в настоящей работе.

В экспериментальной части приведены характеристики использованных материалов и оборудования, методик синтеза обсуждаемых в работе покрытий, а также особенности использованных физико-химических методов изучения процесса синтеза и получаемых покрытий.

Обсуждение экспериментальных данных работы

Определение нижней границы pH силикатно-боратного электролита

Поиск и выявление области параметров, обеспечивающих одновременное стабильное существование комплексов и конструктивное течение микроплазменного синтеза, являлось первостепенной задачей исследования. Из-за высокой склонности железа, никеля, меди, кобальта и других переходных металлов к образованию труднорастворимых осадков в области высоких pH даже при значительном избытке лиганда, эта область становится непригодной для микроплазменного синтеза покрытий в рамках предлагаемого гомогенного подхода. Как следствие, возникает вопрос о влиянии pH растворов электролитов на микроплазменный процесс. В качестве базового электролита для формирования покрытий, содержащих соединения переходных металлов, был выбран силикатно-щелочной электролит, представляющий собой раствор метасиликата натрия в тетраборатном буфере (pH 8.1–10.2). При pH 8.1 и 8.5 начало процесса ха-

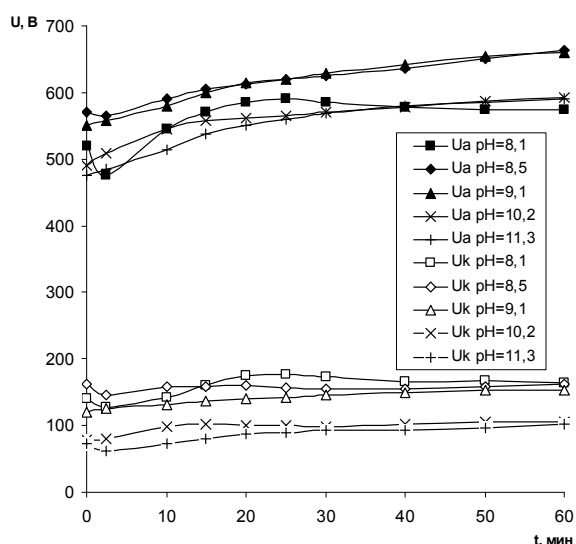


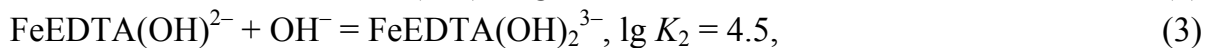
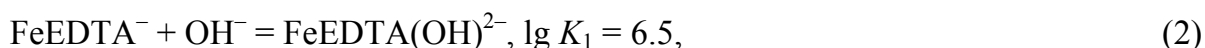
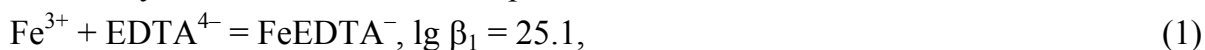
Рис. 1. Хронограммы анодных (U_a) и катодных (U_k) напряжений при различных рН боратного электролита. $C_{Na_2B_4O_7} = 0.025 \text{ M}$

анодного напряжений в течение всего процесса, а также сменой всех типов разрядных явлений (искровых, микродуговых), характерных для анодно-катодных процессов в щелочных электролитах. Таким образом, устойчивая инициализация микроплазменного процесса возможна в боратных электролитах с $\text{pH} \geq 9.1$.

Синтез железосодержащих покрытий

Значительное внимание в данной работе уделяется процессу введения железа в состав микроплазменного покрытия, из-за того что стабильность комплексов железа с ЭДТА в щелочной области значительно ограничена конкурирующим образованием труднорастворимых осадков гидроксидов железа.

Как следует из величин констант равновесий:



в интервале $\text{pH} 7.5\text{--}9.5$ основной химической формой железа (III) в растворе в присутствии EDTA^{4-} является $[\text{FeEDTA}(\text{OH})]^{2-}$, при $\text{pH} > 9.5$ превалирует $[\text{FeEDTA}(\text{OH})_2]^{3-}$. Совокупность комплексных форм железа будем обозначать как FeEDTA .

Конкуренция между процессами комплексообразования (1-3) и выпадением гидроксида определяет максимально возможную величину рН раствора при заданных общих концентрациях железа (III) C_{Fe} и лиганда C_{EDTA} . Эта связь имеет вид

$$C_{\text{Fe}} \approx \frac{K_s}{[\text{OH}^{-}]^3} C_{\text{EDTA}} \cdot \alpha_0 \beta_1 (1 + K_1 [\text{OH}^{-}] + K_1 K_2 [\text{OH}^{-}]^2) \quad (4)$$

$$\alpha_0 = (1 + \beta_{1\text{H}} [\text{H}^{+}] + \beta_{2\text{H}} [\text{H}^{+}]^2 + \beta_{3\text{H}} [\text{H}^{+}]^3 + \beta_{4\text{H}} [\text{H}^{+}]^4)^{-1} \quad (5)$$

характеризуется снижением анодного и катодного напряжения (см. Рис. 1), причем, при рН 8.5 это снижение проявляется слабее. В этот период никаких световых явлений, в том числе разрядных, на поверхности образца не наблюдается. Затем появляются микроаряды белого цвета, которые по комплексу признаков можно отнести к искровым. Однако если при рН 8.1 искровые разряды до окончания процесса не сменяются другим типом разрядов, то при рН 8.5 после некоторого снижения наблюдается повышение обоих напряжений и переход к микродуговым разрядам. Обработка образцов в электролитах с рН 9.1–11.3 сопровождается монотонным ростом анодного и катодного напряжений и переходом к микродуговым разрядам.

где $C_{EDTA}^* = C_{EDTA} - C_{Fe}$, $\alpha_0 = [EDTA^{4-}] / C_{EDTA}^*$ – доля формы $EDTA^{4-}$ среди форм лиганда разной степени протонирования, β_{iH} – известные константы равновесий протонирования $EDTA^{4-} + i H^+ = H_iEDTA^{i-4}$, $[H^+][OH^-] = K_w = 10^{-14}$. Для наших целей было достаточно 10 %-го избытка EDTA, что соответствует максимально возможному значению рН 10.0. Однако экспериментальная проверка показала, что вплоть до рН 10.5 выпадения осадка не происходит.

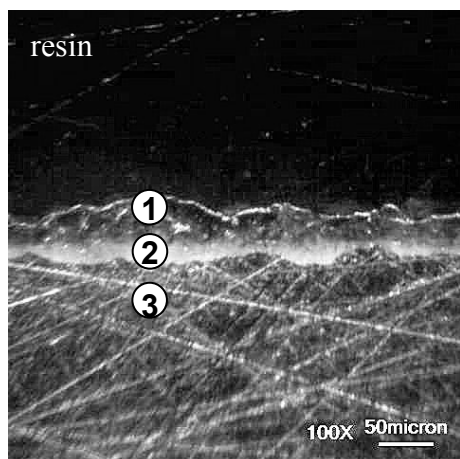


Рис. 2. Поперечный шлиф покрытия, полученного в железосодержащем электролите. $j_0=10A/дм^2$, $t=35\pm 0.5^\circ C$, $T=15.00$ минут

Железосодержащие покрытия синтезировали на подложках из сплава АД0 (<0.5% примесей, $s = 0.156 дм^2$) в электролите: $C_{Fe} = 0.020M$, $C_{EDTA} = 0.022M$, $C_{Na_2SiO_3} = 0.050M$, $C_{Na_2B_4O_7} = 0.025M$ и рН 10.5. Покрытие, сформированное к 15 минутам, однородное темно-коричневое, почти черное по цвету, оплавленное, без видимых разрушений и имеет толщину $60\pm 3\mu m$. По результатам химического анализа, в покрытии каждого образца содержалось 24 ± 2 мг железа, что свидетельствует о хорошей воспроизводимости метода. По данным РФА, в состав покрытия входят фазы, типичные для микроплазменной обработки алюминия в

силикатно-щелочных электролитах, такие как $\alpha-Al_2O_3$ и $\gamma-Al_2O_3$. Использование излучения молибденового анода, в отличие от медного, позволяет четко идентифицировать ранее найденные оксиды алюминия, а также фазу металлического железа и, вероятно, магнетит.

Таблица 1. Элементный анализ железосодержащего покрытия в точках (Ат. %)

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	Среднее Рис. 3а
O	61.23	2.37	55.05	64.74	76.60	31.22	77.22	62.95
Na	6.00	0.00	1.16	17.41	0.48	3.90	0.44	3.59
Al	11.85	0.37	0.49	5.78	19.96	21.99	13.32	6.71
Si	17.08	0.56	23.51	7.14	2.99	24.05	6.61	14.00
Fe	3.52	96.73	19.79	4.89	0.00	18.84	2.41	7.75

На рисунке 2 приведена микрофотография поперечного шлифа покрытия. На снимке отчетливо различимы два слоя покрытия. Внешний слой (Рис. 2.1), имеющий серо-коричневую окраску, по-видимому, благодаря присутствию соединений железа, и внутренний (Рис. 2.2) - белого цвета, отделяющий внешний слой от материала основы (Рис. 2.3), составляющий $\sim 1/3$ общей толщины покрытия. На рисунке 3 представлены РЭМ изображения железосодержащего покрытия с поверхности (а) и в поперечном сечении (б). Видно, что покрытие существенно неоднородно и состоит из перемежаю-

щихся участков различного состава (Таблица 1). Состав в наиболее характерных областях можно описать так: 1, 4, 7 – алюмосиликатная матрица с небольшой примесью железа; 2 – частица металлического железа; 3, 6 – преимущественные места концентрации железосодержащих фаз; 5 – белый (см. Рис. 2) слой оксида алюминия, образовавшийся исключительно за счет окисления подложки. Кроме этого видно, что в среднем по растру участка поверхности, изображенному на Рис. 4а, удовлетворительно согласуется с данными по отдельным точкам, что говорит об отсутствии других участков с резко отличающимся составом.

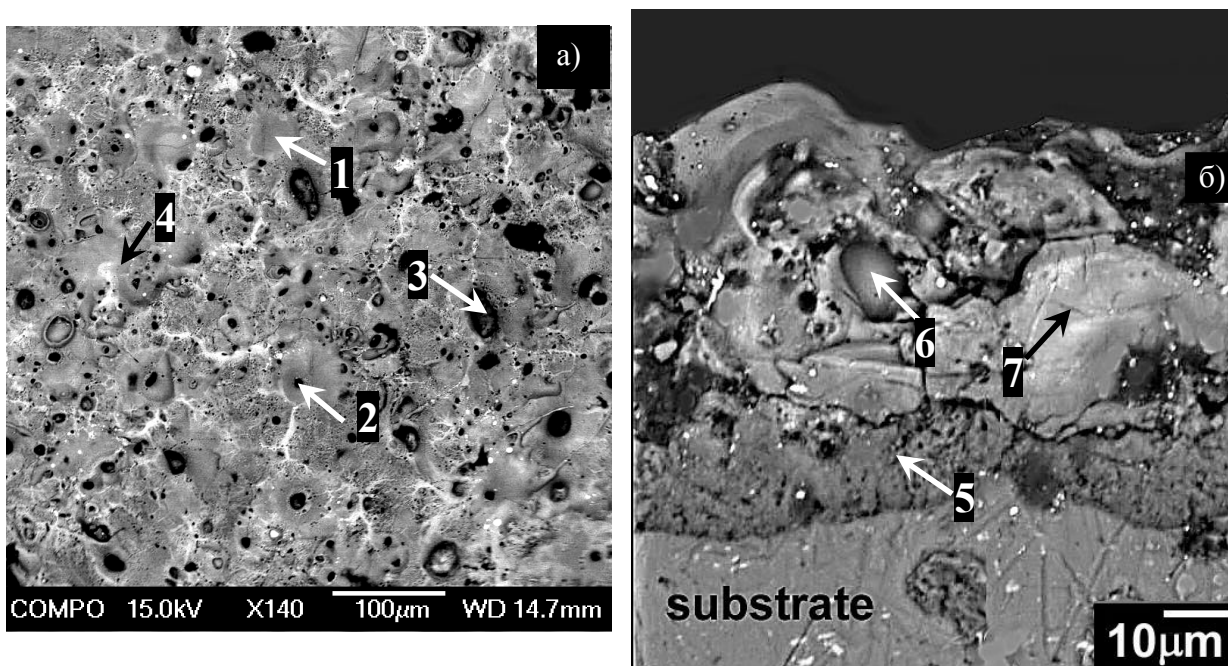


Рис. 3 РЭМ изображение железосодержащего микроплазменного покрытия. (а) – поверхность, композиционный контрасты, (б) – поперечный шлиф. Состав в точках 1-7 и средний по поверхности участка в Таблице 1

Динамика формирования железосодержащих покрытий

Хорошо известно, что при микроплазменном синтезе со временем происходят изменения в количестве и типе разрядов (анодирование, гальванолюминисценция, искрение, микродуги). В данном случае уже через ~15 секунд на поверхности образца возникают короткоживущие искровые разряды (Рис. 5а), спектр которых состоит из линии натрия и водорода, а также небольшой непрерывной части (Рис. 6а). Такие микроразряды формируют светлое, сравнительно тонкое первичное покрытие. В дальнейшем на ребрах образца, помимо искровых, появляются более яркие отдельные микродуговые разряды, которые впоследствии, образуя упорядоченный коллектив в виде кольца, начинают постепенно перемещаться к центру образца единым фронтом (Рис. 5 б,в). В спектрах таких разрядов появляются линии кремния и кислорода, кроме этого, линии натрия и водорода, а также континуум становятся несколько интенсивнее (см. Рис. 6б). Движущийся коллектив микродуговых разрядов формирует вторичный, более темный слой покрытия. После того как вся поверхность образца оказывается равно-

мерно закрыта покрытием, еще продолжают возникать отдельные микроразряды (Рис. 5г). Продолжение процесса приводит к погасанию основной массы разрядов, сниже-

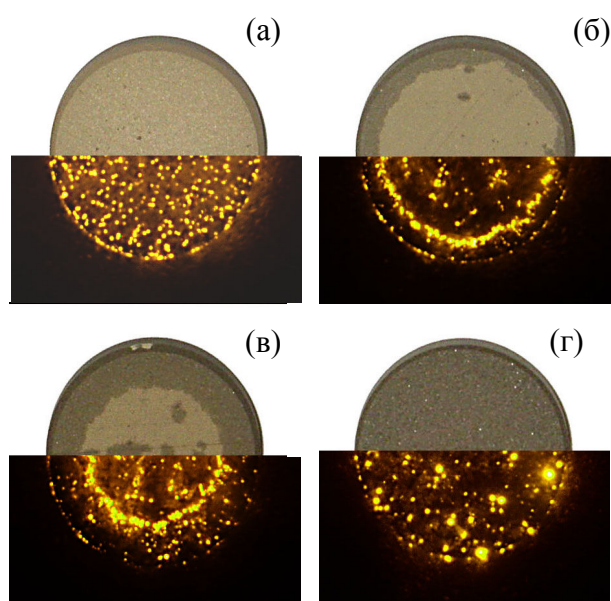


Рис. 5. Вид поверхности образца (верх) и коллектив микроразрядов (низ) в моменты времени: 1 мин. (а), 5 мин. (б), 7.5 мин. (в), 15 мин. (г)

нию интенсивностей всех атомных линий при росте непрерывной части спектра (Рис. 6в).

Результаты измерения толщин первичного и вторичного слоёв покрытия (Таблица 2) показывают, что переход от одного слоя к другому сопровождается резким изменением толщины. При этом рост толщин обоих слоёв происходит в течение всего процесса. Химический анализ покрытий (Таблица 2) на общее содержание железа показывает, что появление заметного количества железа совпадает с появлением вторичного слоя. Следовательно, основное поступление железосодержащих фаз в покрытие происходит под действием микродуговых, а не искровых разрядов.

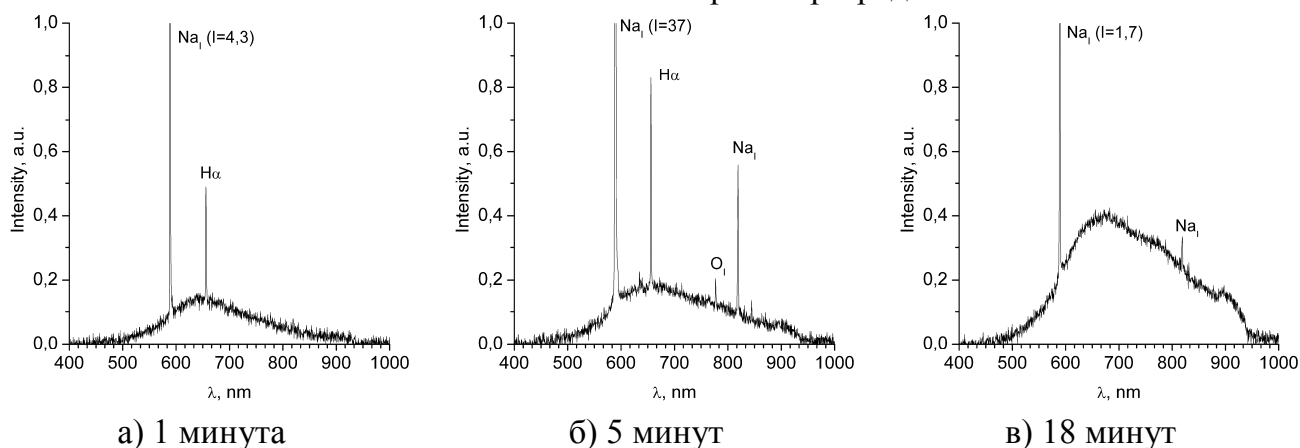


Рис. 6. Спектры микроразрядов в различные моменты времени процесса синтеза железосодержащих покрытий

Отсутствие атомных линий железа в спектрах на всех стадиях процесса может свидетельствовать о том, что основное осаждение железосодержащих фаз происходит не в результате прямой плазмохимической реакции, а, например, в результате упаривания и последующего термолиза электролита при его контакте с предварительно разогретым микроразрядом участком покрытия.

Ясно, что механизмом, запускающим образование кольцевого множества разрядов, является неоднородность распределения плотности электрического тока на поверхности образца, связанная с его геометрией. Ключевым моментом при возникновении упорядоченного множества микроразрядов является отличие в свойствах первичного и

вторичного слоёв покрытия, как для анодного, так и для катодного тока. Так, более высокая толщина и электрическая прочность вторичного слоя в течение всего процесса, затрудняет появление микроарзряда в зоне вторичного слоя.

Таблица 2. Толщины первичного и вторичного слоев, а также содержание железа в покрытиях, полученных в различное время

Наименование слоёв покрытия	Время обработки образцов, мин.					
	1.0	2.5	5.0	7.5	10.0	15.0
Первичный, мкм	8 ± 1	10 ± 1	13 ± 2	19 ± 2	26 ± 3	–
Вторичный, мкм	-	-	18 ± 2	31 ± 3	40 ± 4	58 ± 3
Содержание железа в мг/образец (±2мг)	-	0	9	13	20	25

Другим важным эффектом можно считать индуцирование нового микроарзряда в тепловом поле предшествующего. Совокупность этих факторов приводит к тому, что островки вторичного слоя, образующиеся сначала на кромках образца, очень быстро сливаются в сплошное кольцо, как бы вытесняя микроарзряды по направлению к центру. Таким образом, условия для преимущественного возникновения микродуговых разрядов на границе вторичного и первичного слоёв постоянно воспроизводятся.

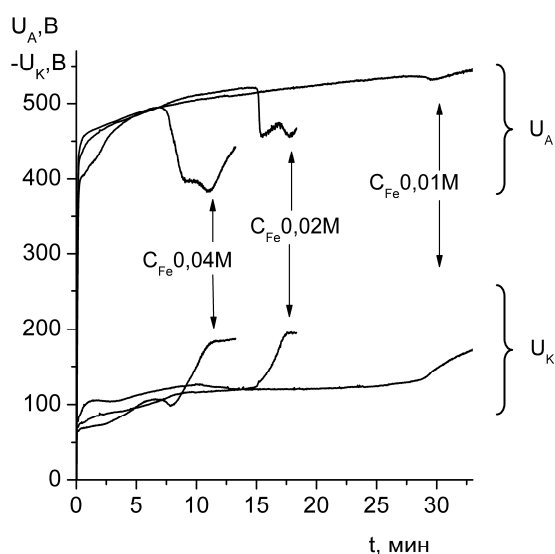


Рис. 7. Хронограммы анодных и катодных напряжений, при различных C_{Fe}

Использованный источник питания конденсаторного типа обеспечивает жесткую взаимосвязь $I_a = I_c$. Поэтому изменения, происходящие в цепи катодного тока, находят отражение в анодный полупериод. Использование источника с независимым регулированием анодного и катодного тока, вероятно, позволит оптимизировать этот процесс как с точки зрения качества (однородности, сплошности) получаемых покрытий, так и с точки зрения затрат электрической энергии. Однако главным выводом можно считать, что содержанием железосодержащих фаз невозможно управлять путем изменения времени процесса, иначе покрытие может быть существенно неоднородным.

Влияние состава электролита на микроплазменный синтез железосодержащих покрытий

Чтобы оценить возможность управления микроплазменным синтезом путем изменения концентрации комплексов железа, синтез вели при трех значениях C_{Fe} : 0.01M, 0.02M и 0.04M и постоянных концентрациях силиката натрия и тетрабората натрия C_B

$= 0.1\text{M}$, $C_{\text{Si}}=0.05\text{M}$. Сравнительный анализ проводили по поведению величин анодного и катодного напряжения на ванне (Рис. 7.), а также численным значениям предельной длительности процесса, содержания железа в покрытии и их толщинам (Таблица 3). Повышение концентрации железа в электролите приводит к сокращению длительности процесса и увеличению содержания железа в покрытии.

Предварительные эксперименты показали, что присутствие силиката является необходимым условием микроплазменного синтеза. Чтобы прояснить влияние его концентрации, в электролит ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{FeEDTA}$) добавляли раствор Na_2SiO_3 с шагом концентраций в электролите $\Delta C_{\text{Si}} = 0.0025\text{ M}$. Каждый раз использовали новый образец и пропускали ток в течение 3 минут.

Таблица 3. Предельные характеристики процесса синтеза (длительность (t^*), содержание железа m_{Fe} и толщина h^* образца), соответствующие различным исходным концентрациям железа ($C_{\text{Si}} = 0.05\text{M}$) и силиката натрия ($C_{\text{Fe}} = 0.02\text{M}$)

Концентрация C_{Fe} , М	Длительность t^* , с	Уд.мас. m_{Fe} , мг/дм ²	Толщина покрытия h^* , мкм	Концентрация C_{Si} , М	Длительность t^* , с	Уд.мас. m_{Fe} , мг/дм ²	Толщина покрытия h^* , мкм
0,01	1785±10	107±2	103±5	0,015	1210 ±10	285 ±2	90±7
0,02	893±10	156±2	60±5	0,017	1390 ±10	340 ±2	114 ±5
0,04	558±10	232±2	85±5	0,033	1075 ±10	192 ±2	75 ±4

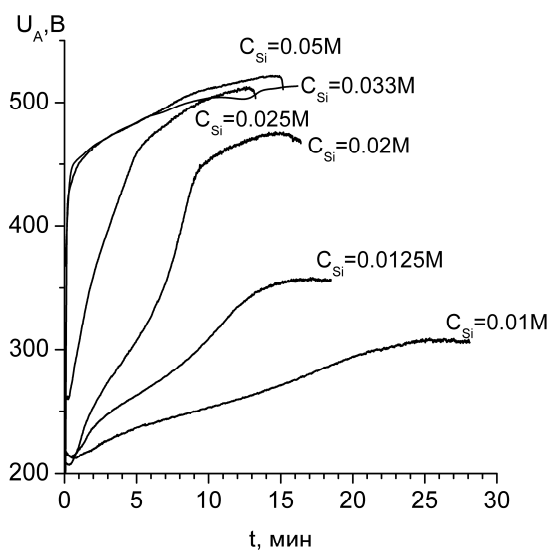


Рис. 8. Хронограммы анодных напряжений, полученные при синтезе покрытий в электролитах с различной концентрацией силиката

При помощи этих процедур была найдена нижняя граница концентрации (0.015 М), которая обеспечивала достаточный рост анодного и катодного напряжения для инициации микроарядов, и, как следствие, формирование покрытия. Из хронограмм (Рис. 8) ясно видно, что интервал времени необходимого для выхода на режим микроплазменного синтеза с уменьшением концентрации силиката натрия значительно возрастает. Кроме того, для низких концентраций силиката (0,01М и 0,0125М) выход на режим сопровождается уменьшением U_A , и процесс завершается (разряды исчезают). При переходе в область больших концентраций C_{Si} - 0.033 М и C_{Si} - 0.050 М резко уменьшается время, за которое реализуются

стадии, предшествующие микродуговой (доискровая и искрение). В общем можно заключить, что повышение концентрации силиката, облегчает инициацию микроплазменного синтеза, т.е. сокращает время выхода на микродуговой режим.

Ускорение инициации процесса микроплазменного синтеза с увеличением концентрации силиката и его подавление при добавлении комплексов железа можно объяснить наличием двух конкурирующих процессов с участием алюминия. Во-первых, образование покрытия из труднорастворимых соединений алюминия за счет его анодного окисления. Во-вторых, образование растворимого комплекса алюминия с избыточным ЭДТА путем растворения подложки при анодной поляризации или путем растворения твердого гидратированного оксида алюминия на поверхности образца.

Подавление микроплазменного процесса в электролите, содержащем ЭДТА, вероятно, обусловлено преобладанием процессов растворения образующегося покрытия и подложки над формированием покрытия. Роль силиката натрия может заключаться в образовании пассивной пленки на границе покрытие-электролит, препятствующей образованию комплекса $[AlEDTA]^-$. Образование пассивной пленки может происходить как за счет электрофоретического осаждения частиц кремнезема, так и за счет адсорбции ортокремнистой кислоты на поверхностном гидроксиде алюминия с образованием труднорастворимых поверхностных многослойных алюмосиликатных комплексов.

Комплексы железа с ЭДТА и силиката натрия оказывают влияние не только на процесс инициации микроплазменного синтеза, но также и на фазообразование самого покрытия. Более быстрое завершение процесса, связанное с увеличением концентрации железа и силиката натрия в электролите, можно объяснить увеличением интенсивности массопереноса, что в свою очередь приводит к достижению предельных характеристик за меньшее время.

Путем изменения количественного состава силикатно-щелочного электролита с добавками комплексов железа можно управлять процессом микроплазменного синтеза, а следовательно, составом и свойствами получаемых покрытий.

Влияние природы переходного металла на примере замещения комплексов железа комплексами никеля в электролите

Влияние природы переходного металла проводили в электролитах: водных растворах, содержащих Na_2SiO_3 (0.05M), $Na_2B_4O_7$ (0.025M), и добавки комплексов железа (III) и никеля (II) с ЭДТА. Общая концентрация оставалась постоянной: $C_{Fe} + C_{Ni} = 0.020M$. В качестве параметра использовали долю железа $X_{Fe} = C_{Fe} / (C_{Fe} + C_{Ni})$. Для того чтобы иметь возможность сравнивать между собой покрытия, полученные из электролитов с различной долей железа X_{Fe} , необходимы критерии выбора момента прекращения процесса. Часто встречающиеся критерии, такие как длительность процесса или количество пропущенного электричества, непригодны, если необходимо сравнивать покрытия, полученные в электролитах различного состава. Общим же условием прекращения процесса во всех случаях может быть момент начала разрушения покрытия, сопровождающийся снижением анодного напряжения.

Доля железа в электролите заметно влияет на длительность процесса, а также на характеристики покрытий (Табл. 5).

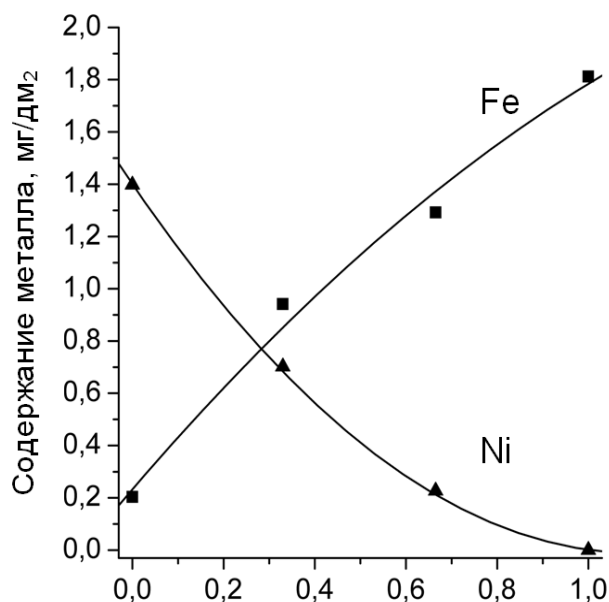


Рис. 9. Различия в поведении анодных напряжений при замещении в электролите комплекса железа комплексом никеля

Набор рефлексов магнетита (Fe_3O_4) присутствующих на дифрактограмме, очень близок к рефлексам шпинели $NiO \cdot Fe_2O_3$.

Таблица 5. Предельное время процесса (t^*), толщина покрытия (h^*), средняя скорость роста толщины (V_h), в зависимости от соотношения концентраций комплексов железа и никеля в электролите

X_{Fe}	0,00	0,33	0,66	1,00
t^* , мин.	$34,3 \pm 0,3$	$29,0 \pm 0,3$	$26,9 \pm 0,3$	$16,3 \pm 0,2$
h^* , мкм	121 ± 4	113 ± 3	107 ± 4	72 ± 3
V_h , мкм/мин.	3,6	3,9	4,0	4,4

В течение микроплазменного синтеза, условия, возникающие в приэлектродной области раствора, существенно отличаются от остального объема электролита. В связи с этим, возможно разрушение комплексов с образованием труднорастворимых гидроксидов. Эти гидроксиды, попадая в зону микроразряда, могут дегидратироваться, образуя соответствующие оксиды, поступающие в состав покрытия. Появление в покрытии фаз металлического железа и никеля можно объяснить с помощью термического разложения их комплексов с ЭДТА. Кроме этого, в изучаемых условиях возможно восстановление комплексов в катодный полупериод. Известно, что при катодном электроосаждении железно-никелевого сплава из цитратного электролита железо поступает в покрытие более интенсивно. В данной работе можно заметить сходную тенденцию в поведении зависимостей содержания металла в покрытии от состава электролита. Поэтому можно полагать, что катодное восстановление металлов является существенным при массопереносе металла в микроплазменном синтезе. В целом, предложенный метод позволяет получать покрытия, содержащие переходные металлы при

С увеличением доли железа или никеля в растворе растет и их количество в покрытиях. Необходимо отметить, что суммарное содержание железа и никеля по всем фазам в покрытии, независимо от доли железа в электролите, остается постоянным и составляет $1,6 \pm 0,1$ ммоль/дм² (см. Рис. 9.).

По данным РФА поверхностного слоя покрытий, в электролите с $X_{Fe} = 0$ в состав покрытия входят фазы: $\alpha-Al_2O_3$, $\gamma-Al_2O_3$, NiO, Ni и муллита ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). При частичном замещении никеля в электролите на железо ($X_{Fe} = 0.5$) картина рефлексов качественно сохраняется, но сами рефлексы становятся менее интенсивными. В случае покрытия с $X_{Fe} = 1.0$ отчетливо идентифицируются рефлексы металлического железа.

их совместном присутствии из гомогенных электролитов. Количественное сравнение показало, что содержание переходных металлов коррелирует с концентрацией их комплексов в электролите.

Изучение динамики спектральных линий микроразрядов в простом силикатно-щелочном электролите

В настоящее время большая часть информации о микроплазменном явлении носит феноменологический характер. О превращениях часто судят по приложенному к ячейке напряжению, визуальному наблюдению за разрядами, оптическим эмиссионным спектрам разрядов, по данным импедансной спектроскопии, а также сопоставляя состав исходного электролита, подложки с составом образующихся покрытий. Однако взаимосвязи параметров процесса и микроструктуры покрытия не уделяется должного внимания. Не являются исключением и эмиссионные спектры микроразрядов – безконтактный метод *in situ* диагностики микроплазменного синтеза.

Одним из хорошо изученных процессов является микроплазменная обработка алюминиевого сплава Д16т в силикатно-щелочных электролитах. Содержащаяся в сплаве Д16т медь (до 4.5 мас. %) в процессе микроплазменного синтеза оказывается вовлеченной в процесс перехода $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, происходящий на определенном этапе процесса. Причем плотный слой приобретает темную окраску, что позволяет судить о его наличии и расположении в покрытии.

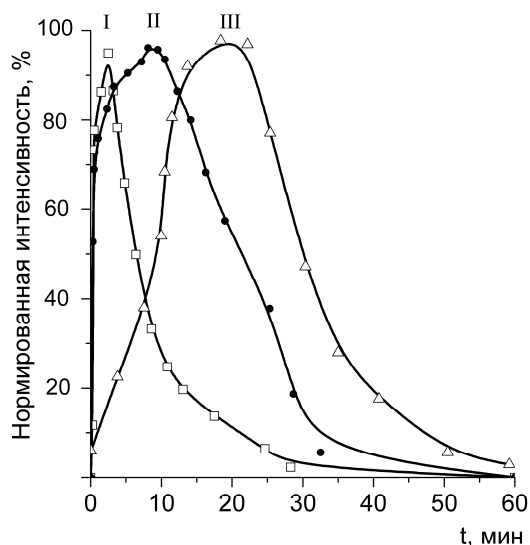


Рис. 10. Зависимости нормированных интенсивностей атомных линий. Материал подложки сплав Д16т

В течение процесса наблюдаются следующие атомные линии в спектрах (λ , nm): $\text{Mg}_{II}(280.3)$, $\text{Mg}_I(285.2)$, $\text{Si}_I(288.2)$, $\text{Al}_I(309.3)$, $\text{Cu}_I(324.8)$, $\text{Al}_{II}(358.7)$, $\text{Al}_I(396.2)$, $\text{H}_\beta(486.1)$, $\text{Na}_I(589.8)$, $\text{H}_\alpha(656.3)$, $\text{K}_I(766.5)$, $\text{O}_I(777.2)$, $\text{Na}_I(819.5)$, $\text{O}_I(844.6)$. Наиболее интенсивной линией является линия натрия, из-за чего визуально разряды имеют желто-оранжевую окраску.

По характеру изменений интенсивностей атомные линии во времени можно сгруппировать так: I – компоненты подложки (Al, Mg); II – линии (Cu, Si); III – компоненты электролита (H, O, K, Na). Усредненные кривые внутри каждой группы и нормированные на 100% приведены на Рис. 10.

Формирование первоначальной, тонкой бесцветной пленки происходит под действием разрядов первого и второго типов, в основном за счет окисления подложки (одновременно появляются линии атомов Al, Mg и Cu, Si). После достижения покрытием некоторой толщины (6-7 мкм), разряды первого типа быстро исчезают, а второго продолжают существовать, что сопровождается окрашиванием образующегося тонкого

покрытия в розовый цвет, по-видимому, соединениями меди (Рис. 11а). Исчезновение разрядов второго типа и появление разрядов третьего типа сопровождается появлением белых включений нового барьерного слоя на границе подложка-покрытие (Рис. 11б). Отсутствие линий типа 1 и 2 в этом случае говорит об изоляции подложки от микроразрядов образующимся барьерным слоем. При этом необходимо отметить, что верхний слой, состоящий преимущественно из SiO_2 , в разных кристаллических формах начинает формироваться лишь по достижении толщины 60 мкм. В дальнейшем рост покрытия происходит, в том числе благодаря интенсивному формированию внешнего рыхлого слоя белого цвета, в то время как внутренний слой уплотняется с образованием сплошного черного плотного слоя с высоким содержанием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Рис. 11в, г). Как известно, переход метастабильной модификации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в стабильную $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ является монотропным. МакФерсон показал, что соотношение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ образующихся частиц, полученных различными высокоэнергетическими методами, зависит от их размера. Более быстрое охлаждение мелких частиц приводит к закалке $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Более крупные же частицы остывают значительно медленнее, что приводит к образованию стабильной $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Предлагаемая ранее гипотеза о тепловой изоляции, обуславливающей более сильный прогрев, в свете представленных выше данных является не совсем точной. Образование плотного слоя действительно требует некоторой критической толщины, определяющей, по-видимому, условия охлаждения образующейся первоначально $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ от которых зависит, будет это высоко- или низкотемпературная модификация. Образование барьерного слоя (белого цвета), как было отмечено выше, сопровождается снижением интенсивностей линий первого и второго типов, т.е. материала подложки. На основе зависимости спектрального состава излучения можно предсказать начало протекания перехода $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ по снижению линий материала подложки, а следовательно, появлению барьерного слоя, теплоизолирующего внутренний слой.

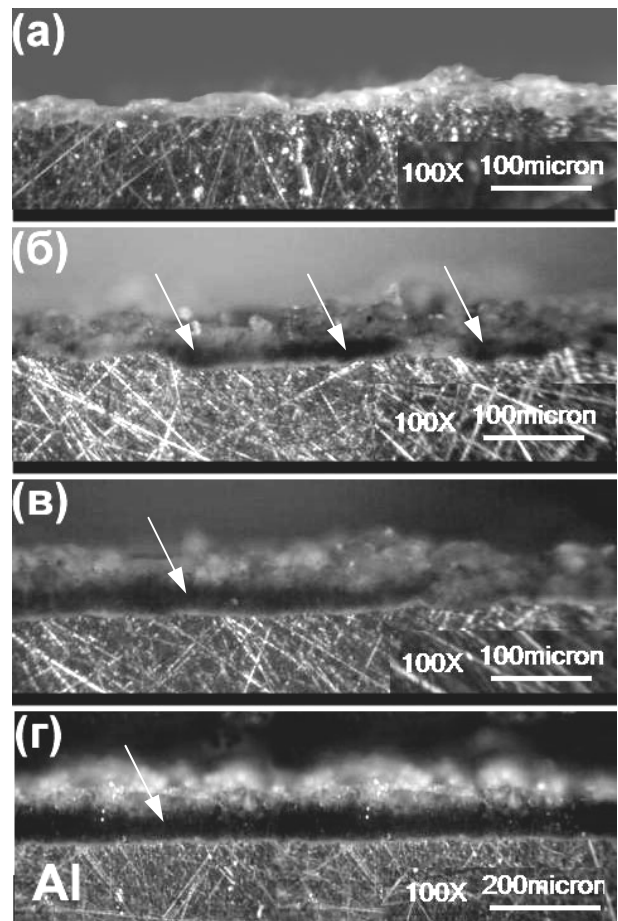


Рис. 11. Микроструктура покрытия на различных стадиях процесса (а-г). Участки плотного слоя отмечены стрелками

ВЫВОДЫ

1. Обоснован выбор состава электролита для микроплазменного синтеза покрытий, содержащих железо, никель и их соединения. Показано, что использование электролитов на основе боратной буферной системы и комплексов с анионом этилендиаминтетрауксусной кислоты в микроплазменном синтезе на алюминии при его переменной поляризации обеспечивает быструю инициализацию процесса и воспроизводимый синтез покрытий.
2. Изучен микроплазменный синтез поверхностных структур на алюминии, протекающий в силикатно-боратном электролите с добавками растворимых комплексов Fe, Ni. Показано, что введение одного или нескольких растворимых соединений переходных металлов в электролит приводит к воспроизводимому включению их соединений в состав микроплазменных покрытий, в том числе и при совместном присутствии, что говорит об универсальности данного подхода.
3. Впервые установлено, что в электролитах, содержащих комплексы железа и/или никеля с ЭДТА, кроме окисления подложки и включения как целого компонентов электролита, что типично для силикатно-щелочных электролитов, возможно восстановление ионов переходных металлов до более низких степеней окисления, в том числе и с образованием фаз металлических железа и никеля.
4. Установлено, что динамика микроплазменного синтеза покрытий в электролите, содержащем комплексы железа, отличается ярко выраженной стадийностью, что проявляется в появлении определенной стадии процесса с упорядоченным коллективом микроарядов. Показано, что образование железосодержащих фаз в покрытии происходит не сразу, а только при возникновении такого коллектива микродуговых разрядов. Следствием этого является однозначная взаимосвязь характеристик конечного покрытия с начальными условиями синтеза.
5. Выявлены закономерности, позволяющие управлять составом и свойствами конечных покрытий. На примере железосодержащего электролита изучено влияние концентрации комплекса железа и силиката натрия. Так, увеличение концентрации комплекса железа в электролите приводит к усилению массопереноса железа и его соединений в покрытие. Установлено, что с ростом концентрации силиката существенно сокращается время выхода на микроплазменный режим.
6. Изучена динамика изменения эмиссионных спектров разрядов, их связь с изменениями в микроструктуре покрытий при микроплазменной обработке сплава Д16т в силикатно-щелочном электролите. Показано, что на ранних этапах процесса спектр разряда состоит в значительной мере из линий компонентов подложки, которые по мере развития процесса сменяются линиями компонентов электролита. Выявлено, что образование твердого слоя, обогащенного корундом, требует наличия тепловой изоляции внутренних частей покрытия, как со стороны подложки, так и со стороны электролита.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Rogov A.B., Terleeva O.P., Mironov I.V., Slonova A.I. Iron-containing coatings obtained by microplasma method on aluminum with usage of homogeneous electrolytes // Applied Surface Science. — 2012. — V. 258. — P. 2761—2765.
2. Rogov A.B., Shayapov V.R. Correlations between the optical emission spectra and microstructure of Microplasma coatings on aluminum 2024 alloy // Applied Surface Science. — 2012. — V. 258. — P. 4871—4876.
3. Шаяпов В.Р., Рогов А.Б., Румянцев Ю.М., Аюпов Б.М., Зарубин И.А. Изучение химического состава плазмы в процессах получения тонких пленок и покрытий с применением спектрометра «колибри-2» // Заводская лаборатория. — 2012. — Т.78. — №1. — С. 96—98.
4. Рогов А.Б., Терлеева О.П., Миронов И. В., Слонова А. И. Микроплазменный синтез Fe-содержащих покрытий на алюминии в гомогенных электролитах // Физикохимия поверхности и защита материалов. — 2012. — Т. 48, — №3. — С.293—298.
5. A.B. Rogov, I.V. Mironov, O.P. Terleeva, A.I. Slonova, Microplasma synthesis on aluminum with additions of iron and nickel soluble complexes in electrolyte // Applied Surface Science. — 2012. — V. 258. — P. 10028—10033.
6. A.B. Rogov, A.I. Slonova, V.R. Shayapov, Peculiarities of iron-containing microplasma coating deposition on aluminum in homogeneous electrolyte// Applied Surface Science. — 2012. — V. 261. — P. 647—652.
7. О.П. Терлеева, В.И. Белеванцев, А.И. Слонова, А.Б. Рогов. Микроплазменные процессы, композитные покрытия // 7-й семинар "Термодинамика и материаловедение". СОРАН-УРОРАН. г.Новосибирск, 2010. С. 69.
8. А.Б. Рогов. Микроплазменный синтез на поверхности алюминия полиоксидных фаз, содержащих Cu, Cr, Fe, Ba в матрице из оксида алюминия» // Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии». Омск, 2010. С. 440.
9. Шаяпов В.Р., Рогов А.Б., Румянцев Ю.М. Изучение химического состава плазмы в процессах получения тонких пленок и покрытий с применением спектрометра «КОЛИБРИ-2». // Симпозиум по атомно-эмиссионному анализу. Новосибирск, 2011. С. 91.
10. O. Terleeva, A. Rogov, A. Slonova, I.Mironov. Some Regularities in forming of microplasma multicomponent coatings from homogeneous electrolytes // European Congress on Advanced Materials and Processes. Montpellier (France), 2011.
11. А.Б. Рогов, В.Р. Шаяпов. Изучение *in situ* формирования микроплазменных многокомпонентных оксидных поверхностных структур методом оптической спектроскопии. // Научная инновационная школа «Неорганическая химия современных материалов, катализаторов и наносистем». Новосибирск, 2011. С. 67.