

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.653

ПЕРЕСТРОЕНИЕ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ФАЗ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХИМИЧЕСКИХ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ВЛИЯНИЕ ПЕРЕСТРОЕНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЙ

© 2024 г. А. И. Мамаев^{1,*}, В. А. Мамаева¹, Ю. Н. Беспалова¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский Томский государственный университет” (НИ ТГУ),
пр. Ленина, 36, Томская обл., Томск, 634050 Россия

*e-mail: aim1953@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.06.2023 г.

После доработки 04.11.2023 г.

Принята к публикации 22.04.2024 г.

Показано, что высокоэнергетическое воздействие на границу раздела фаз методом импульсного микроплазменного оксидирования с трапециевидной формой импульса приводит к локализации в приэлектродном слое энергии высокой плотности, бифуркации потока электролита, перестроению границы раздела фаз и фрагментации пограничного гидродинамического слоя. Определены и смоделированы процессы перестроения границы раздела фаз и фрагментации пограничного слоя, влияющие на строение пористых оксидных покрытий. Показано, что фрагментация приводит к появлению кольцевых структур, далее перестраивающихся в более сложные и крупные структуры, внутри которых остаются поры малого диаметра, формируется пористое оксидное покрытие. Выявлены различия элементного состава в центре и на границе фрагмента пограничного слоя, обусловленные разной скоростью электрохимических реакций в разных частях фрагмента.

Ключевые слова: граница раздела фаз, фрагментация пограничного слоя, пористые оксидные покрытия, кольцевые структуры, импульсное микроплазменное оксидирование

DOI: 10.31857/S0044185624010044, EDN: OPEOWO

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современных технологий обеспечило возможность получения самоорганизующихся объектов атомарного, нано- и микронного масштаба, размер которых возрастает на каждом из последующих этапов их получения. Следствиями укрупнения объекта становятся появление собственной поверхности и формирование границы раздела с окружающей средой. С термодинамической точки зрения граница раздела представляет собой слоистую структуру, сформированную при соприкосновении двух несмешивающихся фаз, в которой осуществляются разнообразные, зачастую уникальные физические, химические, электрохимические и другие процессы. Например, на поверхности твердого тела, погруженного в электролит, происходят процессы кристаллизации и декристаллизации, а со стороны электролита формируются пограничные гидродинамические слои и двойной элект-

рический слой [1–3], в результате чего образуется система из нескольких тонких слоев. Именно эта тонкая слоистая структура толщиной 0.3 мкм определяет многочисленные свойства и характер локальных гетерогенных процессов, реализация которых происходит на границе раздела фаз и, в свою очередь, перестраивает эту слоистую структуру. Определение и моделирование закономерностей физических, химических и электрохимических процессов самоорганизации является, несомненно, актуальной задачей, например, для фундаментальной и прикладной электрохимии, катализа [4] и пр. В условиях высокоэнергетических и быстротекущих процессов можно синтезировать функциональные оксидные структуры атомарной и микронной точности для аэрокосмической техники, медицины, электроники, машиностроения, судостроения и др. [5–7].

Целью данной работы является исследование перестроения границы раздела фаз при локали-

зации в пограничном гидродинамическом слое потоков энергии высокой плотности, возникающих в результате гетерогенных высокоэнергетических химических, электрохимических реакций и изучение влияния этого перестроения на свойства поверхности покрытий, полученных в режиме импульсного микроплазменного оксидирования.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

1. Моделирование перестроения границы раздела фаз при осуществлении на ней гетерогенных химических и электрохимических реакций

Граница раздела фаз, образующаяся при погружении твердого тела в жидкость — динамичная, перестраивающаяся слоистая структура, изменяющая свое состояние в зависимости от характеристик соприкасающихся фаз и от идущих на ней электрохимических и химических реакций (далее — граница раздела). На границе раздела идут взаимосвязанные процессы, распределенные как в пространстве, так и во времени. Различают следующие слои [1–3]:

- 1 — область адсорбции, кристаллизации и декристаллизации,
- 2 — область гетерогенных химических реакций,
- 3 — область формирования двойного электрического слоя, имеющего сложное строение,
- 4 — диффузионный слой Нернста. Эта область захватывает область изменения концентраций исходных веществ и продуктов реакции,
- 5 — область пограничных гидродинамических слоев (далее — пограничных слоев). Для нее характерен массоперенос исходных веществ и продуктов реакции от поверхности и к поверхности электрода путем диффузии, миграции, конвекции. В связи с уменьшением концентраций реагирующих веществ и увеличением концентраций продуктов реакции в этом слабоперемешиваемом слое возможны дополнительные химические процессы, изменяющие состояние границы раздела [7].

В качестве способа влияния на пограничные слои авторами выбраны два вида высокоэнергетического воздействия на границу раздела короткими импульсами тока высокого напряжения: без перемешивания и с перемешиванием посредством вращающегося электрода. В обоих случаях пористые оксидные слои синтезируются в режиме, сопровождающемся микроплазменными разрядами. Использование враща-

ющегося электрода позволяет контролировать толщину слоя Прандтля в ламинарном режиме движения электролита вблизи электрода [1–3]; основанием для обращения к такому подходу послужило изучение микроплазменных процессов на вращающемся электроде [8, 9].

Исследование перестроения границы раздела проводили на основании рассмотрения строения пористых оксидных слоев, сформированных в результате импульсного микроплазменного оксидирования.

Основные положения модели перестроения границы раздела:

1. Перестроение границы раздела начинается после старта химической или электрохимической реакции, который запускает концентрационные изменения в пограничном слое, выделение тепловой энергии от химической или электрохимической реакции, процессы кристаллизации-декристаллизации поверхности и др. [7]. В свою очередь, перестроение границы раздела влияет на физические, химические и электрохимические процессы, идущие внутри нее самой.

2. Выделение тепла в пограничном слое изменяет физические параметры (коэффициент диффузии, вязкость, плотность, теплоемкость, температуропроводность, поверхностное натяжение и др.) электролита; пограничный слой становится неустойчив, что изменяет безразмерные числа Рейнольдса, Рэлея [10–12], характеризующие движение несжимаемой жидкости в зависимости от температуры.

Число Рэлея для плоской нагреваемой пластины:

$$Ra = \frac{g\beta h^4 \Delta T}{\nu \chi}, \quad (1)$$

где Ra — число Рэлея, g — ускорение свободного падения, β — коэффициент теплового расширения, h — толщина пограничного слоя, T — температура, ν — кинематическая вязкость, χ — температуропроводность.

Когда число Рэлея превышает критическое значение ($Ra_{cr} = 1700$), то устойчивость (неподвижное состояние) слоя теряется, начинается движение, организующееся в регулярные структуры типа валов, ячеек и вихрей [10–12]. От числа Рэлея зависит режим движения жидкости: при Ra от 1700 до 3×10^3 режим ползучий, появляются шестигранники; от 3×10^3 до 2.5×10^4 — ламинарный, появляются структуры в виде валов; от 2.5×10^4 до 3×10^4 — трехмерный; от 5×10^4 и более — турбулентный режим [13, 14].

3. Изменение режима движения жидкости происходит в слое, в котором локализована большая энергия, т.к. именно в этом слое изменяются характеристики электролита.

Локализация высокоэнергетических потоков

Протекание гетерогенных химических и электрохимических реакций обуславливает существование высокоэнергетических потоков на поверхности электрода за счет выделения тепловой энергии, которая расходуется на нагрев электролита и преодоление концентрационных затруднений, возникающих в вязкой несжимаемой жидкости (электролите) вблизи электрода.

В случае электрохимической реакции энергия источника тока расходуется в том числе на выделение джоулева тепла из-за изменения концентрационных потоков анионов (силы тока) и концентрации анионов вблизи поверхности электрода (сопротивления), что приводит к разогреву пограничного слоя вязкой жидкости. Высокоэнергетические потоки локализуются на границе раздела электрод–электролит [6, 9]. При локализации энергии высокой плотности на границе раздела меняются параметры электролита; соответственно, изменяются число Рэлея, режим движения электролита; происходит бифуркация потока электролита; граница раздела фрагментируется внутри пограничного гидродинамического слоя; образуются фрагменты пограничного слоя. Бифуркация потока электролита заключается в том, что он делится на: подводящий поток, идущий к границе поверхности; отводящий поток, направленный от поверхности; поток, идущий вдоль поверхности. Концентрационное распределение анионов в приэлектродном слое в условиях лимитирующей стадии доставки (больших поляризующих напряжений) [1, 2, 15–17] можно рассчитать на основании решения граничной задачи для плоской поверхности в анодном режиме. В соответствии с ранее принятыми положениями определены начальные и граничные условия:

$$\begin{aligned}\frac{\partial C_a(x, \tau)}{\partial \tau} &= D_e \frac{\partial^2 C_a(x, \tau)}{\partial x^2}; \\ C_a(x, \infty) &= C_v; \\ C_a(x, 0) &= C_v; \\ C_a(0, \tau) &= 0,\end{aligned}\quad (2)$$

где C_a – концентрация анионов, x – расстояние от электрода, τ – длительность импульса, C_v – объемная концентрация, D_e – эффективный коэффициент диффузии.

Соотношение, описывающее концентрационные распределения анионов в приэлектродном слое, имеет вид:

$$C_a(x) = C_v \operatorname{erf}\left(\frac{E}{2\sqrt{D_e \tau}}\right) + C_v. \quad (3)$$

Уравнение, описывающее токи (потоки анионов, I_a), связано с концентрационными распределениями [6, 7] и имеет следующий вид: -

$$I_a = \frac{0.564 C_v \exp\left(-\frac{x^2}{4D_e \tau}\right) z}{\sqrt{D_e \tau}} 10^{-2}, \quad (4)$$

где z – заряд аниона.

Удельное сопротивление электролита (R) рассчитывается по формуле:

$$R = \frac{1}{\lambda \left(C_v \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_e \tau}}\right) + C_v \right)}, \quad (5)$$

где λ – молярная электропроводность.

Распределение плотности энергии (q) по толщине границы раздела имеет вид [6, 9]:

$$\begin{aligned}q(x, \tau) &= I^2 R \tau = \left(\frac{0.564 C_v \exp\left(-\frac{x^2}{4D_e \tau}\right) z}{\sqrt{D_e \tau}} 10^{-2} \right)^2 \times \frac{r_0}{C_v \operatorname{erf}\left(\frac{E}{2\sqrt{D_e \tau}}\right) + C_v} \tau = \\ &= U \left(\frac{0.564 C_v \exp\left(-\frac{x^2}{4D_e \tau}\right) z}{\sqrt{D_e \tau}} 10^{-2} \right) \tau,\end{aligned}\quad (6)$$

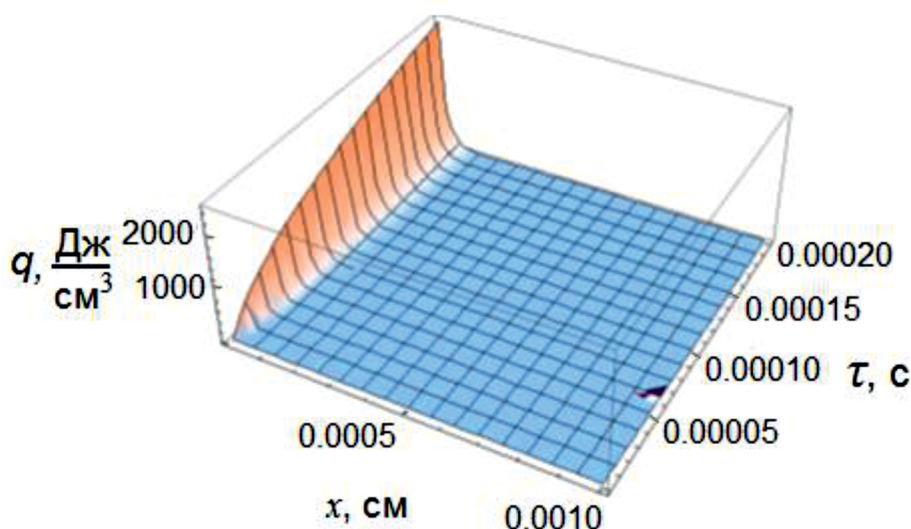


Рис. 1. Зависимость плотности энергии, локализованной в пограничном слое, от расстояния до поверхности электрода и от длительности импульса при: $z = 1$, $D_e = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, $\lambda = 100 \text{ см} \times \text{см}^2/\text{моль}$.

где r_0 — удельное сопротивление электролита, U — напряжение.

Из формулы (6) следует, что распределение плотности энергии в пограничном слое зависит от длительности импульса и напряжения. На рис. 1 приведено распределение плотности энергии в пограничном слое в зависимости от расстояния до поверхности электрода (x) и от длительности импульса (τ).

При больших энергетических воздействиях на слой электролита вблизи поверхности электрода следует ожидать изменения коэффициента диффузии, вязкости, плотности, теплоемкости, температуропроводности, поверхностного натяжения и других параметров электролита. Эти изменения приведут к смене режима движения, бифуркации потока электролита, перестроению границы раздела и фрагментации пограничного слоя. Как видно из рис. 1, энергия локализуется в тонком пограничном слое толщиной порядка 10^{-4} см , в котором происходит бифуркация потока электролита.

Схема строения границы раздела двух соприкасающихся фаз (A и B), сформированная во время осуществления на ней гетерогенных физических, химических и электрохимических процессов с выделением тепловой энергии, при числе Рэлея до 1700 (образование шестигранников) изображена на рис. 2. Стрелками указано направление потоков. При больших числах R_a образуются валы и кольца [10–14].

Размеры фрагментов пограничного слоя составляют 2–2.8 от толщины пограничного слоя [13, 14].

По аналогии с подходами, разработанными Прандтлем для гидродинамики и Нернстом для концентрационных слоев [13, 14, 18], определим среднюю толщину (l_m) микроплазменного пространства (области пограничного слоя, в которой локализуются микроплазменные процессы) как координату точки пересечения объемной концентрации анионов с производной объемной концентрации анионов на поверхности электрода (именно в этом слое локализуется энергия):

$$l_m = \frac{C_a(x, \tau)}{\frac{\partial C_a(x, \tau)}{\partial \tau}} = \sqrt{\pi D_e \tau} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D_e \tau}\right). \quad (7)$$

На рис. 3 показана зависимость средней толщины микроплазменного пространства от эффективного коэффициента диффузии ионов и от длительности импульса.

Как видно из рис. 3, толщина микроплазменного пространства растет при увеличении длительности импульса и эффективного коэффициента диффузии.

Локализация энергии на границе раздела фаз приводит к самым разнообразным процессам. В соответствии с моделями Рэлея, Бенара, Марангони [10–12, 19] пограничный слой (рис. 2) фрагментируется — образуются фрагменты.

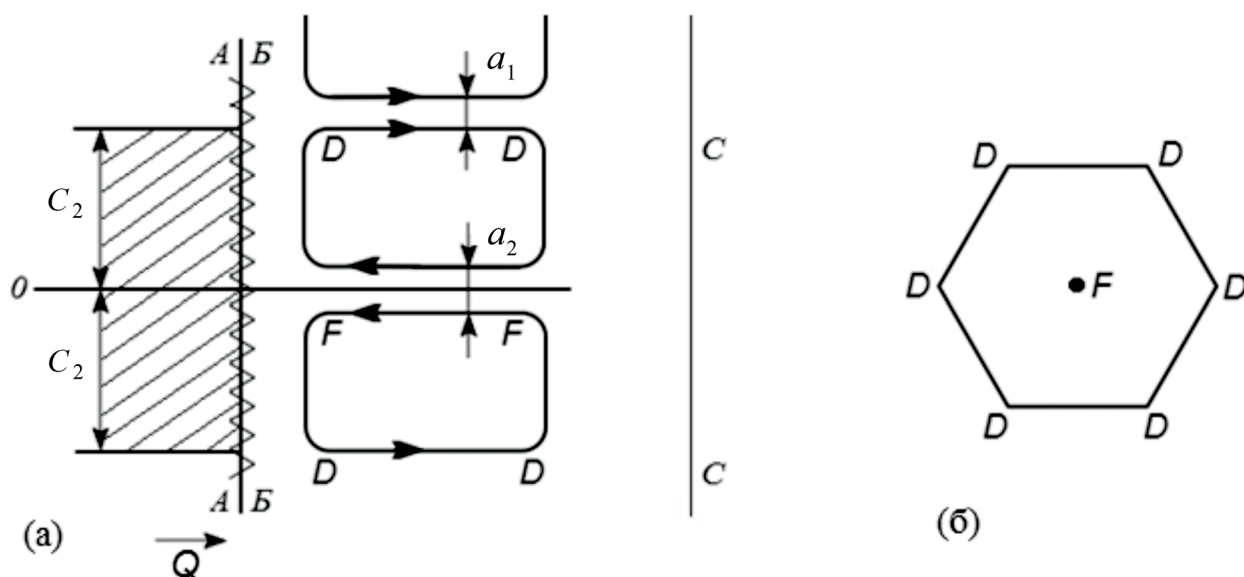


Рис. 2. Схема строения границы раздела фаз с образованием шестигранника: 0, A – места набегания потока электролита, $A-A$ – часть изменяющейся поверхности электрода, $B-B$ – плоскость, на которой выделяется или локализуется тепловая энергия (реализуются химические или электрохимические реакции), $C-C$ – граница пограничного слоя Прандтля, $D-D$ – направление восходящего потока, $F-F$ – направление нисходящего потока, a_1 – ширина восходящего потока, a_2 – ширина нисходящего потока, Q – теплота, C_2 – радиус фрагмента: (а) вид сбоку, (б) вид сверху.

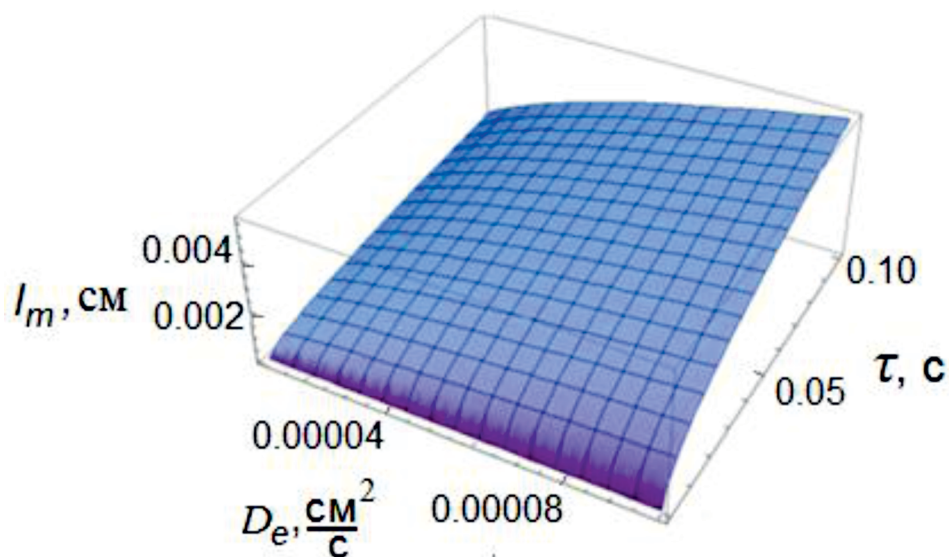


Рис. 3. Зависимость средней толщины микроплазменного пространства от эффективного коэффициента диффузии и длительности импульса.

Бифуркация потока электролита приводит к появлению потоков электролита, направленных к поверхности, от поверхности или вдоль поверхности электрода. Это затрагивает перенос вещества около электрода и влияет на химические и электрохимические процессы в этой области. Уравнение переноса вещества выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = D_e \frac{\partial^2 C(x, \tau)}{\partial x^2} + D_e \frac{zF}{RT} \operatorname{div}(C(x, \tau) \operatorname{grad} \varphi) - \bar{V} \operatorname{grad} C(x, \tau), \quad (8)$$

где $C(x, \tau)$ – концентрация частиц, z – заряд, F – число Фарадея, $\operatorname{grad} \varphi$ – напряженность элект-

трического поля, $\bar{V}$ — конвективная скорость движения электролита.

Конвективные потоки в области $D-D$ направлены от поверхности твердого тела в электролит, в области $F-F$ — к поверхности (рис. 2). Точка с координатами $0-A$ становится точкой набегания потока электролита, а в области $D-F$ ($F-D$) формируется пограничный слой с продольным движением электролита.

Таким образом, локализация энергии высокой плотности на границе раздела приводит к бифуркации потока электролита и фрагментации пограничного слоя. Формируются три области: $0-F$ — область набегания потока, $0-D$ — область отвода потока, $D-F$ ($F-D$) — область, где потоки идут вдоль поверхности твердого тела.

Поскольку жидкость (электролит) несжимаема, то можно записать:

$$M_1 = M_2 = M_3, \quad (9)$$

где M_1 — поток в области $D-D$, M_2 — поток в плоскости $D-F$ ($F-D$), M_3 — поток в области $F-F$.

$$M_1 = V_1 t \pi r_1^2, \quad (10)$$

где V_1 — скорость набегającego потока, r_1 — радиус набегającego потока, t — время.

$$M_2 = V(r) t 2 \pi r l(r), \quad (11)$$

где $V(r)$ — скорость движения электролита вдоль поверхности твердого тела, $l(r)$ — толщина слоя электролита в зависимости от расстояния r от центра набегającego потока.

$$M_3 = V_2 2 \pi r_2 l_2, \quad (12)$$

где V_2 — скорость отвода электролита от поверхности твердого тела, r_2 — расстояние от точки набегания потока до места его отвода, l_2 — толщина отводимого потока.

Используя (9)–(12), можно получить (13):

$$r_2 = \frac{\pi r_1^2}{2l}, \quad V(v) = V_2 \frac{r_2 l_2}{r l(r)}, \quad l_c = \frac{V_2}{V(r)} \frac{r_2 r}{V}. \quad (13)$$

2. Математическое моделирование концентрационных потоков во фрагменте пограничного слоя

При выделении энергии от протекания химической и электрохимической реакций проис-

ходит изменение (бифуркация) потока электролита на границе раздела (рис. 2). Конвективные потоки влияют на перенос заряженных частиц. Перенос вещества, в котором есть заряженные частицы и полярные молекулы, во фрагменте пограничного слоя (далее — фрагменте) определяется соотношением (8). Если частицы нейтральные, то миграционная составляющая отсутствует, т.к. заряд частиц равен нулю. Для незаряженных частиц и неполярных молекул:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C(x, \tau)}{\partial x^2} - \bar{V} \text{grad} C(x, \tau). \quad (14)$$

Поскольку скорость движения в разных частях фрагмента разная, то можно записать:

$$S_1 \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = S_1 D \frac{\partial^2 C(x, \tau)}{\partial x^2} + S_1 D \frac{zF}{RT} \times \times \text{div}(C(x, \tau) \text{grad} \phi) - S_1 \bar{V}_1 \text{grad} C(x, \tau), \quad (15)$$

$$S_2 \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = S_2 D \frac{\partial^2 C(x, \tau)}{\partial x^2} + S_2 D \frac{zF}{RT} \times \times \text{div}(C(x, \tau) \text{grad} \phi) - S_2 \bar{V}_1 \text{grad} C(x, \tau), \quad (16)$$

$$S_3 \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = S_3 D \frac{\partial^2 C(x, \tau)}{\partial x^2} + + S_3 D \frac{zF}{RT} \text{div}(C(x, \tau) \text{grad} \phi), \quad (17)$$

где S_1 — поверхность области набегания потока, S_2 — поверхность фрагмента между областью набегания потока и отводом потока, S_3 — кольцевая поверхность, с которой осуществляется отвод электролита.

Суммирование уравнений (15)–(17) позволяет определить общую поверхность (S_o) для трех областей фрагмента:

$$S_o = S_1 + S_2 + S_3, \quad (18)$$

что дает среднее концентрационное распределение во фрагменте:

$$S_o \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = S_o D \frac{\partial^2 C(x, \tau)}{\partial x^2} + + S_o D \frac{zF}{RT} \text{div}(C(x, \tau) \text{grad} \phi), \quad (19)$$

так как:

$$-S_1 V_1 + S_2 V_2 = 0. \quad (20)$$

При моделировании средних концентрационных потоков на поверхности электрода можно воспользоваться уравнением (14), не учитывая локальные конвективные потоки. Следует заметить, что такое упрощение справедливо для описания усредненных концентрационных распределений внутри фрагмента и по поверхности электрода. Если необходимо рассмотреть распределение концентраций веществ внутри фрагмента, то необходимо воспользоваться уравнениями (15)–(17), собранными в систему с начальными и граничными условиями и объединенными в единую систему уравнениями с учетом соотношений (13). Именно этот случай позволяет рассмотреть локальные процессы, наиболее интересные с точки зрения понимания и моделирования химических и электрохимических реакций. Фрагментация пограничного слоя приводит к разной скорости гетерогенных физических, химических и электрохимических процессов на поверхности фрагментированного участка. При синтезе покрытий это приводит к фрагментации самих покрытий: при анодировании растут квазирегулярные гексагональные структуры; осаждение металла в катодном режиме происходит в виде зерен.

2.1. Массоперенос в слоистом фрагменте пограничного слоя

Исследование массопереноса внутри фрагмента является наиболее интересным, поскольку затрагивает важные процессы, локализованные в различных областях фрагмента и определяющие закономерности для физического, химического и математического моделирования перестроения границы раздела.

Во фрагменте можно выделить по крайней мере три области (рис. 2):

- 1) в центре фрагмента с набегающим потоком $F-F$,
- 2) ограниченная восходящим потоком $D-D-D-D-D$ по периметру фрагмента,
- 3) на плоскости между точками F и D , где электролит движется вдоль твердой поверхности.

Эти три области определяют скорость переноса ионов и молекул и формируют структуру оксидной поверхности в начале формирования оксидного покрытия или при растворении оксидируемого металла.

При анодировании алюминия на его поверхности образуется оксидная пленка, состоящая

из гексагональных структур, в центре каждой из которых находится нитевидный канал [20].

2.2. Поток электролита, набегающий в центр фрагмента пограничного слоя

Поток электролита, набегающий в центр фрагмента, имеет свои особенности. Поскольку в центральной точке фрагмента координата x равна нулю, то, в соответствии с уравнением Прандтля для толщины пограничного гидродинамического слоя, толщина пограничного слоя равна нулю. Диффузионно-миграционные ограничения отсутствуют, а скорость химического и электрохимического процесса в этой точке лимитируется скоростью химической реакции. При электрохимическом осаждении металла скорость осаждения в этом месте будет максимальной. При растворении металла с поверхности электрода или анодировании в этом месте скорость растворения максимальна и в центре фрагмента образуется нитевидный канал [20]. При реализации микроплазменных процессов нитевидный канал является самой слабой точкой, в которой происходит пробой с образованием искрового разряда.

2.3. Движение электролита вдоль твердой поверхности твердого тела

Между точкой набегающего потока на поверхности твердого тела и точкой отвода потока с поверхности электролит движется вдоль поверхности твердого тела. В этой части поверхности фрагмента процесс переноса ионов идет через пограничный гидродинамический слой [2, 15–17, 21, 22].

2.4. Отведение потока от поверхности твердого тела в глубину раствора

Образующая $D-D-D-D-D-D$ (рис. 2) имеет свою особенность. В этом месте поток меняет направление на 90° и скорость потоков по образующей $D-D-D-D-D-D$ вдоль поверхности равна нулю, т.к. происходит суммирование потоков от рядом расположенных фрагментов. На образующей $D-D-D-D-D-D$ нет подвода и отвода химических веществ. Подведение и отведение потоков влияют на скорость образования покрытий и процессы в пограничном слое. Скорость образования оксидов в процессе анодирования максимальна, т.к. оксиды образуются из катионов металла электрода, которые уже находятся на этой образующей, и анионов электролита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Получение оксидных покрытий

Покрытия получали методом импульсного микроплазменного оксидирования [6] плоских и цилиндрических алюминиевых электродов. В первом случае образцами служили пластины фольги из алюминиевого сплава А0 толщиной 200 мкм, шириной 20 мм, длиной 100 мм. Поверхность имела 7 класс чистоты. Каждый образец использовали однократно. Для исследований процессов формирования покрытий на вращающемся электроде брали цилиндры из алюминиевого сплава А0 диаметром 20 мм, высотой 20 мм с резьбовым отверстием в центре для крепления токоотвода. Боковую поверхность цилиндра изолировали термоусадочной лентой. Торцевую рабочую поверхность шлифовали до 7 класса чистоты. Каждый образец использовали однократно. Сведения об оборудовании для получения вольтамперных зависимостей и обработки экспериментальных результатов измерений, методика измерений описаны в [8, 9].

Импульсы напряжения имели форму трапеции с крутыми фронтами. Поляризующее напряжение, длительность импульса, продолжительность обработки выбирались из условия, что требуется исследовать именно начальные моменты высокоэнергетического воздействия на границу раздела фаз. Прямое фотографирование процесса оказалось неэффективным в связи со сложностями регистрации быстротекущих процессов в импульсном режиме и оптическими искажениями.

Фрагментацию пограничного слоя изучали по динамике образования и строению (в том числе — равномерности) оксидного покрытия, полученного в режиме импульсного микроплазменного оксидирования в водном растворе электролита. Состав электролита (г/л): H_3BO_3 — 35, NaOH — 15, NaF — 10, H_3PO_4 — 11, H_2O . Источник напряжения предназначен для генерации импульсов трапецевидной формы с напряжением 100–400 В и с крутыми фронтами (до 10^8 В/с; возможен квадратный импульс напряжения) различной длительности [8, 9].

При электрохимическом оксидировании происходили два процесса: формирование оксида алюминия в массе основного металла [20] и растворение алюминия с образованием гидроксида алюминия. Если скорость растворения алюми-

ния высокая, то концентрация образованного гидроксида алюминия оказывалась выше предела растворимости. Одна часть гидроксида осаждалась на поверхности и служила индикатором движения жидкости в пограничных слоях, а другая часть уходила в раствор. Результаты фрагментации пограничного слоя были очевидны уже в начальные моменты образования оксидов и гидроксидов на алюминии в режиме импульсного микроплазменного оксидирования.

3.2. Оборудование и методики для изучения характеристик покрытий

Для изучения свойств покрытий из средней части оксидированных образцов вырезали квадратные участки со стороной 5 мм. Элементный состав определяли методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа с применением растрового электронно-ионного микроскопа FEI Quanta 200 3D с энергодисперсионным микроанализатором АМТЕК EDAX. Элементный состав оценивали в режиме сканирования площади 0.01 мм^2 и в режиме точки (режим spot) $\sim 0.1 \text{ мкм}^2$. Погрешность измерения не превышала 5% для элементов $Z > 10$.

Морфологию поверхности покрытий исследовали при помощи растрового электронно-ионного микроскопа FEI Quanta 200 3D при ускоряющих напряжениях 5–10 кВ в режиме регистрации вторичных электронов.

Диаметры пор измеряли по внутренней части поры у поверхности. Каждую пору связывали с ее кольцевой структурой. Диаметры кольцевых структур измеряли по внешней стороне кольцевой структуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4 изображена поверхность пластины алюминия, оксидированного при $U = 400$ В и $t = 50$ мкс. В этих условиях образуются и остаются на поверхности оксиды и гидроксиды алюминия, а локализация потоков электрической энергии высокой плотности в тонком пограничном слое толщиной порядка 10^{-4} см (рис. 1) приводит к его фрагментации с образованием кольцевых структур. В зависимости от разной скорости физико-химических, микроплазменных и других процессов, от разной скорости осаждения (синтеза) оксидов на разных местах обрабатываемого металла толщина оксидной пленки в разных точках фрагментированного пограничного слоя будет различна. Это различие может достигать размеров толщины покрытия (рис. 4–10).

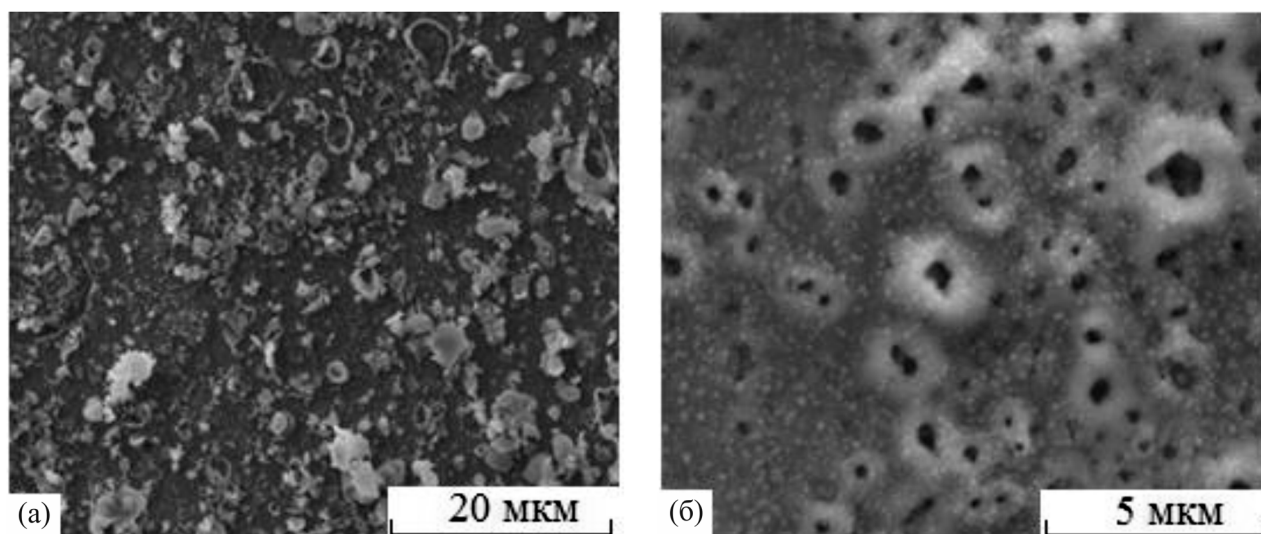


Рис. 4. Начальные стадии образования кольцевых структур в покрытии, полученном при: (а) $t = 60$ с, (б) $t = 180$ с.

Фрагментация пограничного слоя происходит в начальный момент формирования оксидного покрытия. Как видно из рис. 4а, результат фрагментации пограничного слоя выражается в разной толщине образованного покрытия — образуются кольцевые структуры. При увеличении продолжительности обработки (t) толщина кольца увеличивается и образуется пористое покрытие (рис. 4б).

В соответствии с рис. 1 локализация энергии при длительности импульса до 50 мкс происходит в слое, толщина которого составляет 1 мкм. В соответствии с параметрами, определенными в работе [13, 14], размеры фрагмента пограничного слоя составляют 2–2.8 мкм от толщины пограничного слоя. В данном случае пограничным слоем считаем область (толщиной 1 мкм) возмущения потока, вызванного локализацией энергии высокой плотности (рис. 1).

При создании условий, соответствующих локализации энергии большей, чем энергия связи и напряженности электрического поля, превышающей электрическую прочность слоя, возникает микроплазменный разряд, приводящий к высокотемпературной химической реакции взаимодействия металла электрода с компонентами электролита [9].

Элементные анализы в центре и на границе фрагмента приведены соответственно на рис. 5 (с табл. 1) и рис. 6 (с табл. 2).

Состав покрытия в центре фрагмента (рис. 5) отличается от состава покрытия на его границе (рис. 6). В центре фрагмента определено повышенное количество алюминия (рис. 5); это говорит о том, что в этом месте толщина покрытия небольшая и происходит образование поры.

Более продолжительное оксидирование приводит к выстраиванию кольцевых структур в уникальный кольцевой порядок (рис. 7).

Следует отметить, что осаждение металла или оксидной пленки меняет структуру поверхности и концентрационные распределения ионов на границе раздела, а из-за увеличения падения напряжения в оксидном слое меняется поляризационное напряжение. Все это влияет на свойства пограничного слоя и происходящие в нем процессы. Исследование дальнейшего роста толщины покрытия выявляет закономерности местоположения кольцевых структур в кольцевой порядок (рис. 7). В дальнейшем при росте покрытия они зарастают с образованием пор более крупных размеров, внутри которых остаются поры малого диаметра (рис. 8).

В табл. 3 приведены характеристики покрытий, сформированных на алюминиевой пластине в течение 1200 с при напряжении 400 В и различных длительностях импульса. Толщина микроплазменного пространства рассчитывалась по уравнению (7) при $D_e = 5.27 \times 10^{-5}$ см²/с для OH^- .

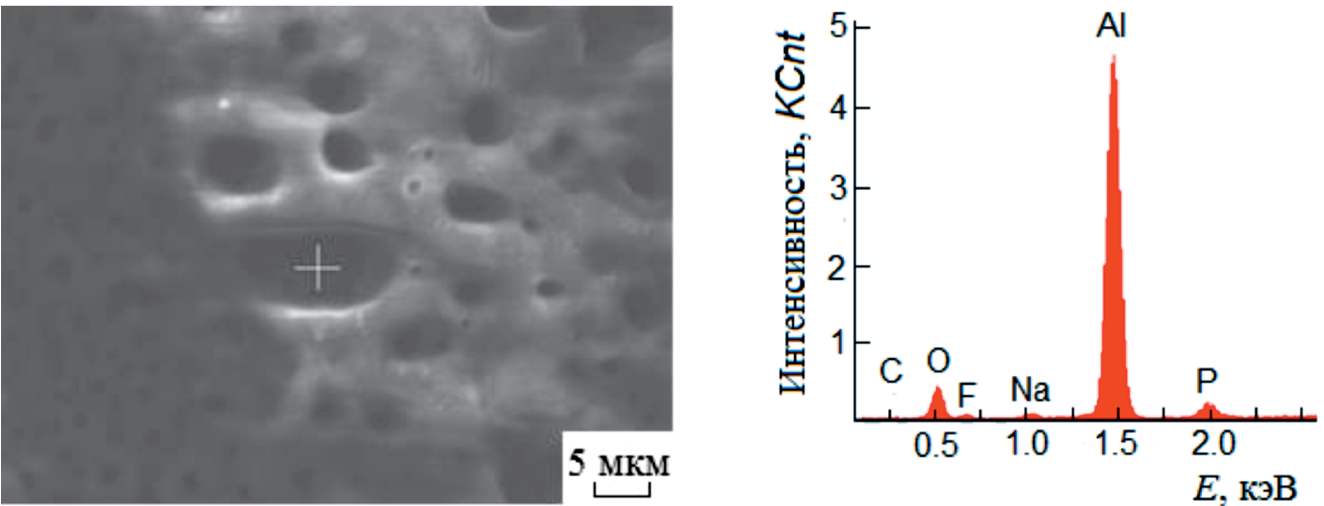


Рис. 5. Результаты анализа состава покрытия в центре фрагмента в покрытии, полученного при $U = 400$ В, $\tau = 50$ мкс, $t = 60$ с.

Таблица 1. Элементный состав в центре фрагмента

Элемент	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>Na</i>	<i>Al</i>	<i>P</i>
<i>Wt, %</i>	3.15	20.48	2.12	1.37	66.86	6.02
<i>At, %</i>	5.98	29.18	2.54	1.36	56.50	4.43

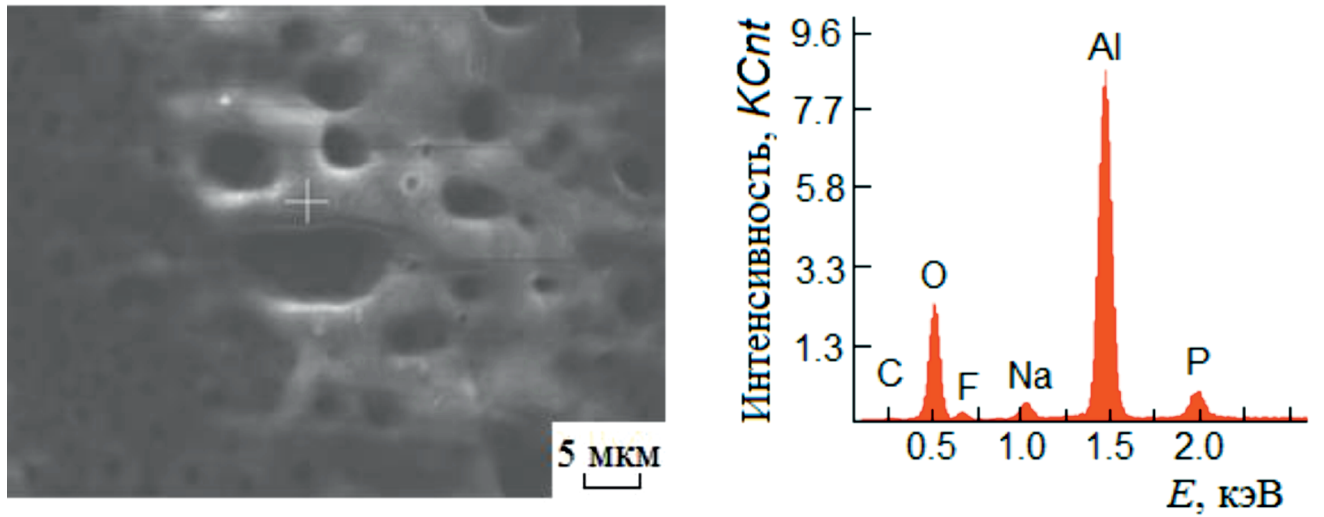


Рис. 6. Результаты анализа состава покрытия на границе фрагмента в покрытии, полученного при $U = 400$ В, $\tau = 50$ мкс, $t = 60$ с.

Таблица 2. Элементный состав на границе фрагмента пограничного слоя

Элемент	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>Na</i>	<i>Al</i>	<i>P</i>
<i>Wt, %</i>	2.97	38.54	3.32	3.66	45.35	6.17
<i>At, %</i>	5.07	49.47	3.59	3.27	34.51	4.09

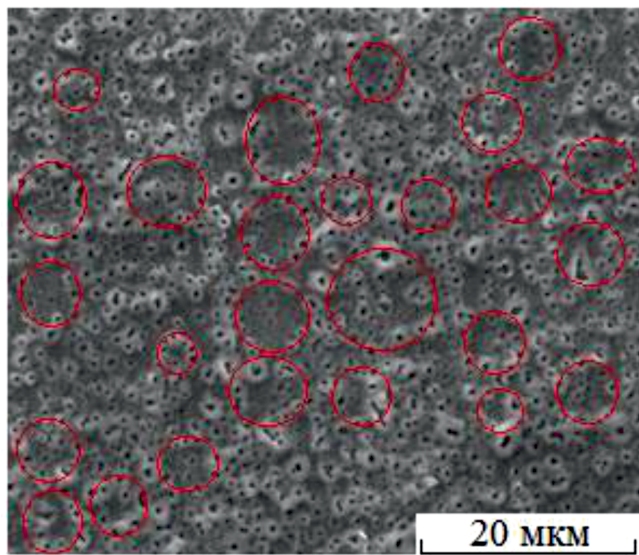


Рис. 7. Выстраивание кольцевых структур в кольцевой порядок в покрытии, полученном при $U = 500$ В, $\tau = 100$ мкс, $t = 240$ с.

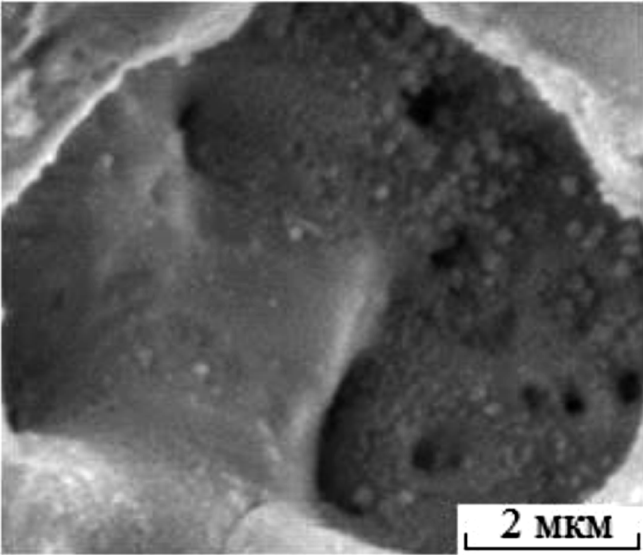


Рис. 8. Пора в покрытии, полученном при $U = 500$ В, $\tau = 100$ мкс, $t = 300$ с.

Таблица 3. Зависимость среднего диаметра пор и диаметра кольца в неметаллическом оксидном покрытии от длительности импульса при $U = 400$ В

Длительность импульса, мкс	50	70	100	150	200	250	300
Средний диаметр поры, мкм	1.94 ± 0.14	2.50 ± 0.19	3.50 ± 0.26	4.20 ± 0.31	4.70 ± 0.35	5.20 ± 0.39	5.85 ± 0.44
Средний диаметр кольцевой структуры, мкм	5.34 ± 0.40	7.00 ± 0.52	9.45 ± 0.70	11.21 ± 0.84	13.00 ± 0.95	13.78 ± 1.00	15.67 ± 1.17
Отношение среднего диаметра поры к диаметру кольца, мкм	2.75	2.80	2.70	2.67	2.76	2.65	2.68
Толщина микроплазменного пространства, мкм	0.90	1.07	1.28	1.57	1.81	2.02	2.22

Как видно из табл. 3, с увеличением длительности импульса растут средний диаметр пор и диаметр кольца, причем отношение среднего диаметра пор к диаметру кольца остается почти одинаковым и колеблется в интервале от 2.68 до 2.75.

На рис. 9 показана зависимость среднего диаметра пор (d) покрытия (данные взяты из табл. 3) от толщины микроплазменного пространства (l_m), рассчитанного по уравнению (7) (при различных длительностях импульса, но одинаковом напряжении ($U = 400$ В); $D_e = 5.27 \times 10^{-5}$ см²/с для OH⁻) и от напряжения (при длительности им-

пульса 450 мкс). Продолжительность оксидирования всегда составляла $t = 1200$ с.

Как видно из рис. 9, с увеличением толщины микроплазменного пространства и с увеличением поляризующего напряжения средний диаметр пор растет.

Для выяснения влияния гидродинамического фактора, вызванного перемешиванием посредством вращающегося электрода, исследованы поверхности оксидных покрытий, полученных в одинаковых условиях ($U = 400$ В, $\tau = 150$ мкс, $t = 600$ с), но одно покрытие (рис. 10а) получено

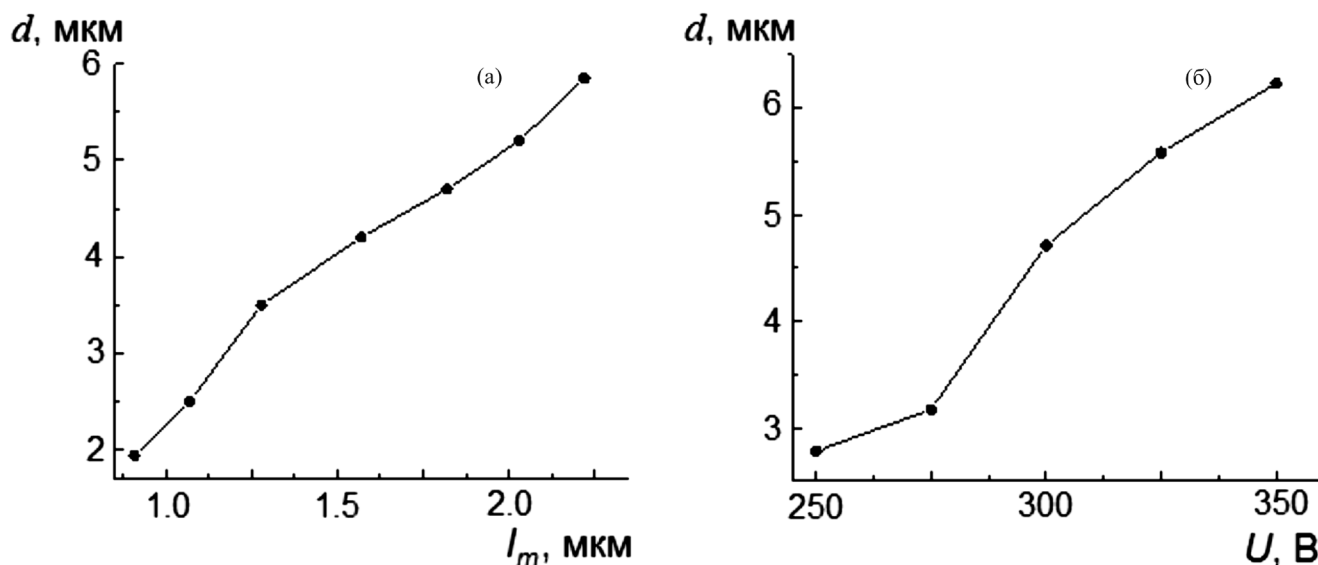


Рис. 9. Зависимость среднего диаметра пор покрытия от: (а) толщины микроплазменного пространства (при $U = 400$ В); (б) напряжения (при $\tau = 450$ мкс).

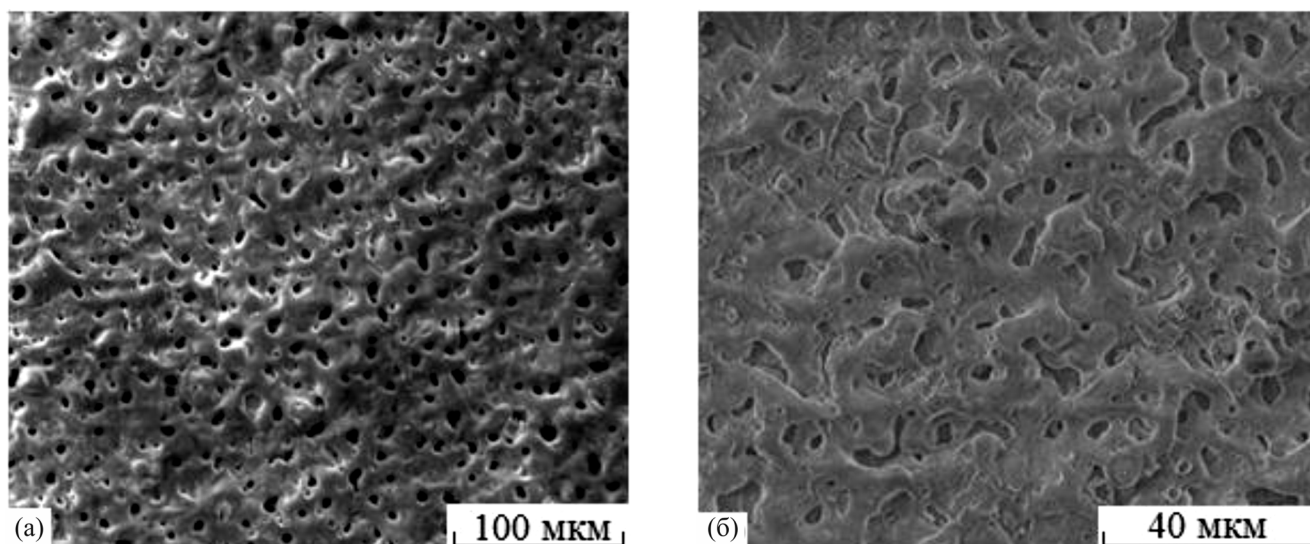


Рис. 10. Структура покрытий, полученных: (а) на вращающемся электроде; (б) на плоском электроде.

на вращающемся электроде (сплав АМг6) диаметром 20 мм при скорости вращения 138 об./мин (режим движения электролита вблизи поверхности электрода — ламинарный), а другое (рис. 10б) — на плоском электроде с естественной конвекцией (без перемешивания).

Искажение формы и размера пор (рис. 10б), скорее всего, связано с влиянием пограничного гидродинамического слоя, потому что при перемешивании в приведенных выше условиях

толщина пограничного слоя на вращающемся электроде постоянна (рис. 10а), а на плоском электроде (рис. 10б) меняется. Кроме того, в процессе формирования покрытия изменяется его шероховатость, которая влияет на пограничный слой, свойства и состояние которого влияют на строение покрытия. Использование вращающегося электрода показало стабилизирующее действие на строение покрытия (рис. 10а). Таким образом, перенос вещества между точками набегающего и отвода потока создает уникальные

возможности для управления высокоэнергетическими гетерогенными химическими, электрохимическими реакциями и конструирования функциональных покрытий. Изменяя природу материала поверхности, вводя материалы другой природы в оксидные поры, в точке набега и точке отвода потока создаются условия для реализации последовательных поверхностных процессов, что может быть использовано при создании объектов атомарной или микронной точности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показана возможность использования метода импульсного микроплазменного оксидирования для исследования перестроения границы раздела фаз при высокоэнергетическом воздействии на границу раздела.

2. Высокоэнергетическое воздействие на границу раздела фаз приводит к бифуркации потока электролита и фрагментации пограничного слоя на кольцевые структуры.

3. Определена зависимость диаметров пор и кольцевых структур в оксидном покрытии, полученном методом импульсного микроплазменного оксидирования, от напряжения и от длительности импульса через среднюю толщину микроплазменного пространства, которая характеризует область локализации энергии.

4. При высокоэнергетическом воздействии бифуркация потока электролита и фрагментация пограничного слоя приводят к изменению процессов массопереноса в электролите и, следовательно, к разной скорости роста и разной толщине оксидного слоя в разных частях покрытия.

5. Фрагментация пограничного слоя приводит к образованию кольцевых пористых оксидных структур. При продолжительном оксидировании сформированные кольцевые пористые структуры выстраиваются в кольцевой порядок, а затем превращаются в кольца большего диаметра с более крупными порами, внутри которых остаются ранее образованные поры малого диаметра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, Колос С, 2006. 642 с.
2. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
3. Водянкина О.В. // Катализ в промышленности. 2022. Т. 22. № 2. С. 42.
4. Марков Г.А., Терлеева Г.А., Шуленко Е.К. Тр. МИНХ и ГП им. И.М. Губкина. 1985. Т. 185. С. 54.
5. Гордиенко П.С., Руднев В.С. Электрохимическое формирование покрытий на алюминии и его сплавах при потенциалах искрения и пробоя. Владивосток: Дальнаука, 1999. 233 с.
6. Мамаев А.И., Мамаева В.А. Сильноточковые процессы в растворах электролитов. Томск: Изд-во СО РАН, 2005. 254 с.
7. Мамаев А.И., Мамаева В.А., Борицов В.Н. и др. Формирование наноструктурных неметаллических неорганических покрытий путем локализации высокоэнергетических потоков на границе раздела фаз. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2010. 360 с.
8. Мамаев А.И., Мамаева В.А., Беспалова Ю.Н., Баранов П.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 2023. № 2. С. 87.
9. Мамаев А.И., Мамаева В.А., Беспалова Ю.Н. // Журн. технич. физики. 2022. Т. 92. № 9. С. 1440.
10. Rayleigh L. // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. 1916. V. 32. № 192. P. 529.
11. Bénard H. // Rev. Gen. Sci. Pures Appl. 1900. № 11. P. 1261.
12. Bénard H. // Journal de Physique. Théorique et Appliquée. 1901. № 10, P. 254.
13. Silveston P.L. // Forsch. Ing. Wes. 1958. V. 24. № 29. P. 59.
14. Паточкина О.Л., Казаринов Ю.Г., Ткаченко В.И. // Журн. технич. физики. 2016. Т. 86. № 11. С. 23.
15. Делакс П. Новые приборы и методы в электрохимии. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. 510 с.
16. Делакс П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. М.: Мир, 1967. 351 с.
17. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.
18. Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М.: Наука, 1972. 392 с.
19. Гетлинг А.В. Конвекция Рэлея – Бенара. Структуры и динамика. М.: Эдиториал УРСС, 1999. 248 с.
20. Мамаев А.И., Мамаева В.А., Коленчин Н.Ф. и др. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2015. Т. 58. № 12. С. 46.
21. Комpton Р.Г., Бэнкс К.Е. Постигаая вольтамперометрию. Томск: Изд-во ТПУ, 2015. 509 с.
22. Compton R.G., Laborda E., Ward K.R. Understanding Voltammetry: Simulation of electrode processes. London: Imperial College Press, 2014. 324 p.