

На правах рукописи

Дорофеева Тамара Ивановна

Моделирование начальных стадий формирования
барьерного слоя на границе электрод-раствор при
высоковольтном импульсном воздействии

02.00.04. - физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск - 2006

Работа выполнена в лаборатории керамических покрытий Института физики прочности и материаловедения СО РАН и на кафедре компьютерных измерительных систем и метрологии электрофизического факультета Томского политехнического университета

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Мамаев Анатолий Иванович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
Колпакова Нина Александровна

кандидат химических наук
Шелковников Владимир Витальевич

Ведущая организация: Алтайский государственный
университет

Защита диссертации состоится «05» октября 2006 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.267.06 в ГОУ ВПО «Томский государственный университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, факс (3822)529895, E-mail: *dorofeevatomsk@rambler.ru*.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Томского государственного университета

Автореферат разослан «25» августа 2006г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, доктор химических наук

О.В. Водянкина

Актуальность проблемы

Метод микроплазменного оксидирования активно используется как для модификации поверхности материалов с целью придания ей требуемых физико-механических и декоративных свойств, так и для формирования оксидных керамических покрытий на различных металлах и сплавах. Метод микроплазменного оксидирования сегодня вышел на промышленный уровень, который требует экспрессного управления технологическим процессом непосредственно на стадии формирования покрытий с целью получения покрытий заданного качества.

Микроплазменное оксидирование многостадийный процесс, сущность которого заключается в том, что формирование покрытия начинается с образования барьерного слоя на границе раздела электрод-раствор, обладающего достаточно высоким сопротивлением для возникновения пробоя и микроплазменных разрядов на поверхности. При контролируемом высоковольтном воздействии сильноточковым импульсом барьерный слой на начальных стадиях формирования (20-25 мкс) определяется концентрационным распределением кислородсодержащих ионов, которое с течением времени влияет на концентрационные перераспределения при формировании оксидного слоя и его свойства. Свойства образующихся покрытий непосредственно связаны со скоростью и природой протекающих процессов на начальных стадиях формирования барьерного слоя. Отсутствие теории, математически описывающей начальные стадии формирования барьерного слоя, сдерживает создание устройства для исследования и целенаправленного управления нанесением покрытия в условиях микроплазменного процесса.

Выявление закономерностей формирования барьерного слоя на начальных стадиях расширит возможности применения метода микроплазменного оксидирования, позволит проводить корректные измерения на начальных стадиях формирования барьерного слоя для сильноточковых импульсных процессов и, посредством этих измерений, управлять микроплазменными процессами при формировании оксидно-керамических покрытий заданного состава.

Цель работы заключается в разработке физико-химической модели формирования барьерного слоя на начальных стадиях микроплазменного процесса и связанное с ним дальнейшее формирование оксидного слоя при сильноточковой импульсной высоковольтной поляризации, разработка методов измерения электрических сигналов и регистрации циклических вольтамперных зависимостей и разработка метода экспресс диагностики состава сплава и оценка его состояния.

Задачи исследования

- Разработать физико-химическую модель начальных стадий формирования барьерного слоя в сильноточковых микроплазменных процессах при контролируемой высоковольтной импульсной поляризации в циклическом анодно-катодном режиме при высоких скоростях изменения потенциала;

- Вывести уравнение потока вещества на границе раздела металл-электролит в катодном процессе при формировании оксидного слоя с учетом концентрационных изменений в анодной области;
- Разработать метод измерения электрических сигналов и регистрации вольтамперных зависимостей при контролируемой высоковольтной поляризации в условиях трехэлектродной системы;
- Провести экспериментальные исследования по проверке теоретически построенных вольтамперных зависимостей;
- Исследовать влияние состава сплава и его состояния (степень термической обработки связанные с ней необратимые изменения в структуре сплава, названные пережогом) на характер циклических вольтамперных кривых на начальных стадиях формирования оксидного слоя;
- Исследовать влияние природы и состава электролита на скорость процессов формирования покрытия и на форму вольтамперных кривых при микроплазменной обработке различных сплавов;
- Разработать метод определения состава сплава на основе теории распознавания образов (теории нейросетей);

Научная новизна

Разработана физико-химическая модель начальных стадий формирования барьерного слоя на границе металл-раствор для сильноточковых микроплазменных процессов при контролируемой высоковольтной импульсной поляризации в циклическом анодно-катодном режиме при высоких скоростях изменения потенциала

Получены аналитические уравнения, рассчитывающие потоки вещества на границе раздела электрод-раствор и его концентрационное распределение в приэлектродном слое в катодной области с учетом произошедших концентрационных изменений в анодной области для сильноточковых импульсных процессов.

Впервые получены циклические вольтамперные зависимости сильноточковых импульсных процессов при скорости изменения потенциала 10^6 В/с в течение одного импульса за время 200 мкс.

Впервые получены вольтамперные зависимости сильноточковых импульсных процессов для одного сплава в разном его состоянии, позволяющие оценить пережог данного сплава.

Разработан подход, позволяющий на базе теоретического распознавания образов вольтамперных характеристик выявить марку сплава и его состояние.

Практическое значение

Разработан корректный метод измерения электрических сигналов вольтамперных зависимостей сильноточковых импульсных процессов в растворах электролитов в течение одного импульса при скорости изменения потенциала 10^6 В/с за время 200 мкс.

На основе анализа вольтамперных зависимостей сильтоковых импульсных процессов в растворах электролитов в начальный момент времени разработан метод диагностики состава сплавов.

На основании вольтамперных зависимостей сильтоковых импульсных процессов в растворах электролитов в начальный момент времени разработан метод выявления состояния сплава (пережог).

Созданы предпосылки для создания новых интеллектуальных источников питания, осуществляющих входной контроль материалов, последующий контроль формируемого покрытия и управление процессом микроплазменной обработки материалов с целью получения покрытий заданного качества.

Связь диссертации с планами научно-исследовательских работ

Диссертационная работа выполнена в рамках программ: "Закономерности процессов порообразования в керамическом покрытии, процессов роста покрытия в диффузионно-контролируемом режиме" рег. номер 01.200.208110 на 2002-2003 гг.; "Разработка научных основ создания керамических композитов с иерархической внутренней структурой для современных отраслей техники" рег. номер 0120.0 407221 на 2004 – 2006 гг.; аналитическая программа Рособразования "Развитие научного потенциала высшей школы" РНП 2.1.2.5273 на 2006-2007 гг.

На защиту выносятся следующие положения:

1 Физико-химическая модель начальных стадий формирования барьерного слоя на границе металл-раствор для микроплазменных процессов при контролируемой высоковольтной импульсной поляризации в циклическом анодно-катодном режиме при высоких скоростях изменения потенциала;

2 Аналитические уравнения, описывающие концентрации и потоки кислородсодержащих ионов в приэлектродном слое для анодной поляризации на начальных стадиях формирования барьерного – диффузионного слоя и катодной поляризации при формировании оксидного слоя с учетом произошедших концентрационных изменений за период анодного процесса;

3 Экспрессный метод измерения скорости электродных процессов при сильноточковой высоковольтной поляризации (до 700 В) и высокой скорости изменения потенциала ($4 \cdot 10^6$ В/с) в зависимости от состава сплава и его состояния, от режима и времени обработки для различных сплавов в растворах различных электролитов;

4 Способ распознавания состава сплава на основе теории распознавания образов (теории нейросетей);

Апробация работы

Результаты работы докладывались и обсуждались на научно-практической конференции молодых ученых "Физическая мезомеханика материалов" (Томск, 1998), X юбилейной международной научно – практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Современная техника и технологии"

(Томск, 2004г.); I Всероссийской конференции студентов и молодых ученых "Перспективы развития фундаментальных наук" (Томск, 2004г.); IV Всероссийской студенческой научно – практической конференция "Химия и химическая технология в XXI веке" (Томск, 2004г.); Korean-Russian Symposium on Science and Technology/ KORUS 2004 (June 29-July 3, 2004, Tomsk Russia.); Topical Meeting of the European Ceramic Society “Nanoparticles, Nanostructures and Nanocomposites” (5-7 July 2004 Saint-Peterburg); 7th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (Tomsk, Russia, 25-30 July 2004.)

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 20 работ, из них: 7 статей в центральной печати, 9 статей в сборниках научных трудов международных и российских конференций, тезисы 2 докладов, 2 заявки на патент.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, выводов, списка литературы (201 наименование), приложений (акты приемки- передачи и испытаний). Текст диссертации изложен на 193 страницах машинописного текста, содержит 9 таблиц, 71 рисунков.

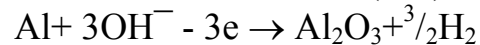
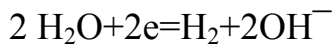
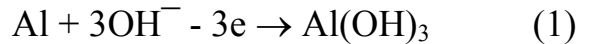
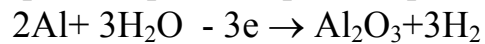
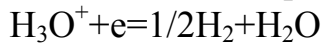
Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, отражены научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

В первой главе представлен обзор литературы по теории процесса микроплазменного оксидирования, обоснована необходимость исследования сильноточковых импульсных процессов с целью контроля и управления процессом нанесения покрытий с заданными физико-механическими свойствами. Показано, что процессы, происходящие на начальных стадиях формирования барьерного слоя, изучены недостаточно. Нет математических моделей для описания изменения скорости микроплазменного процесса на начальных стадиях формирования барьерного слоя при нанесении покрытий. Используемые методы для анализа состава и состояния сплава системы обладают рядом существенных недостатков, ограничивающих и затрудняющих их применение.

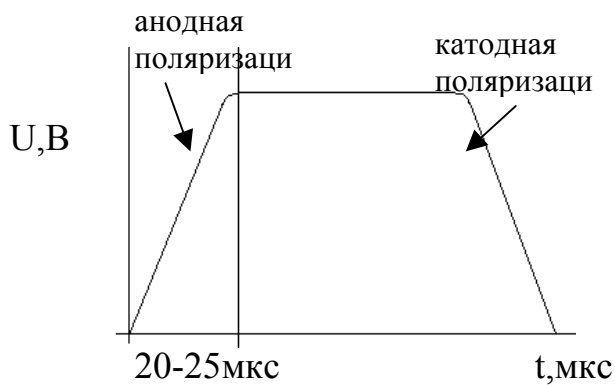
Во второй главе предложена физико-химическая модель формирования барьерного слоя на начальных стадиях при сильноточковой импульсной поляризации в циклическом анодно-катодном режиме при высоких скоростях изменения потенциала и лимитирующей стадии доставки (анодная поляризация) и связанное с ней концентрационными превращениями дальнейшее формирование оксидного слоя на поверхности (катодная поляризация – последующая стадия) в условиях трехэлектродной системы и контролируемом изменении поляризующего потенциала.

Формирование микроплазменного покрытия сопровождается химическими, электрохимическими (1 – наиболее предполагаемые реакции) и

плазменными реакциям. В качестве источника вещества для формирования микроплазменного покрытия необходимо рассматривать приэлектродный слой.



Рассматривая импульс напряжения (рис.1.), замечено, что микроплазменные процессы начинаются через 20-25 мкс после начала процесса.



До 25 мкс контролируемое повышение напряжения до 500 – 700 В с высокой скоростью не приводит к возникновению микроплазменных разрядов на поверхности. Это позволяет считать, что в данный период времени формируется барьерный слой, а на поверхности идут быстротекущие электрохимические реакции.

Рис. 1. Формируемый импульс напряжения.

Поскольку в начальный момент времени не возникают микроплазменные реакции и отсутствуют термические превращения, связанные с микроплазменным разрядом, на поверхности металла протекают электрохимические реакции, причем их скорость велика при высоких потенциалах и высоких контролируемых скоростях изменения потенциала, поэтому скорость процесса определяется скоростью доставки вещества (кислородсодержащих ионов) к поверхности. Предполагается, что в начальный момент времени на границе раздела электрод-раствор отсутствует конвективный перенос вещества. Массоперенос осуществляется под действием сил диффузии и описывается диффузионными уравнениями.

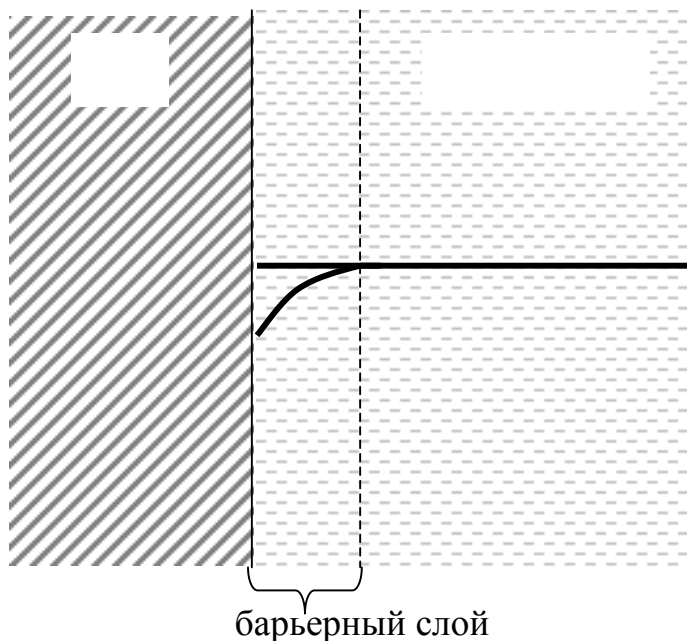


Рис. 2. Схема формирования барьерного диффузионного слоя.

Электрод опущен в раствор соли, имеющей кислородсодержащий анион. Компоненты электролита попадают в приэлектродный слой под действием диффузионных потоков (рис.2.). При прохождении электрического тока изменяются концентрации веществ в приэлектродном слое раствора. На поверхности протекает электродная реакция:



Движение ионов и их концентрация описывается уравнениями второго закона линейной диффузии Фика:

$$\frac{\partial c_{ox}(x, t)}{\partial t} = D_{ox} \frac{\partial^2 c_{ox}(x, t)}{\partial x^2} \quad (2.1)$$

где D_{ox} и C_{ox} – коэффициент диффузии и концентрация кислородсодержащих ионов.

В начальный момент времени концентрация кислородсодержащих ионов на границе электрод – раствор равна объемной концентрации C_{ox}^0 , т.е. перед началом процесса концентрация в растворе по всей системе одинакова. Электролиз вызывает изменения концентраций только на поверхности или вблизи от него. На достаточном расстоянии от электрода даже с течением времени t концентрация C_{ox} будет равна концентрации начальной. Концентрация кислородсодержащих ионов C_{ox} на поверхности с течением времени может быть определена, исходя из уравнения Нернста. Начальные и граничные условия для анодной поляризации: $C_{ox}(0, 0) = C_{ox}^0$; $C_{ox}(\infty, t) = C_{ox}^0$;

$C_{ox}(0, t) = \exp\left(\frac{nF}{RT}(E^0 - E_i) - \ln f_{ox}\right) \exp(-at)$, где $a = \frac{nF}{RT} w$; f_{ox} – коэффициент активности окисленной формы Ox ; w – скорость изменения потенциала во времени t .

Процесс при катодной поляризации находится во взаимосвязи с произошедшими концентрационными изменениями в период анодной поляризации. Решение анодной задачи будет начальным условием катодной поляризации. Концентрация кислородсодержащих ионов в объеме раствора равна начальной концентрации, т.е. объемной. Концентрация кислородсодержащих ионов C_{ox} на поверхности с течением времени τ может

быть определена из уравнения Нернста. Начальные и граничные условия при катодной поляризации: $C_{Ox}(x,0) = \Phi_1(x,t)$; $C_{Ox}(\infty,0) = C_{Ox}^0$; $C_{Ox}(\infty,\tau) = C_{Ox}^0$;

$$C_{Ox}(0,\tau) = \exp\left(\frac{nF}{RT}(E_i - E^0) - \ln f_{Ox}\right) \exp(at)$$

С использованием преобразований Лапласа получаем математическое решение уравнения при анодной поляризации (3) и при катодной поляризации (4):

$$C_{Ox}(x,t) = C_{Ox}^0 - C_{Ox}^0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{tD}}\right) + \frac{1}{2} \times \exp\left(\frac{nF}{RT}(E^0 - wt)\right) \times$$

$$\times \left[\exp\left(-i\sqrt{\frac{x^2 nFw}{D RT}}\right) \times \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{x^2}{Dt}} - i\sqrt{\frac{nFwt}{RT}}\right) + \right.$$

$$\left. \exp\left(i\sqrt{\frac{x^2 nFw}{D RT}}\right) \times \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{x^2}{Dt}} + i\sqrt{\frac{nFwt}{RT}}\right) \right] \quad (3)$$

и при катодной: $C_{Ox}(x,\tau) = \Phi_1 - \Phi_1 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\tau D}}\right) + \frac{1}{2} \times \exp\left(\frac{nF}{RT}(E^0 + w\tau)\right) \times$

$$\times \left[\exp\left(-\sqrt{\frac{x^2 nFw}{D RT}}\right) \times \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{x^2}{D\tau}} - \sqrt{\frac{nFw\tau}{RT}}\right) + \right.$$

$$\left. \exp\left(\sqrt{\frac{x^2 nFw}{D RT}}\right) \times \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{x^2}{D\tau}} + \sqrt{\frac{nFw\tau}{RT}}\right) \right] \quad (4)$$

Графическое решение уравнений 3 и 4 представлено на рис.3.

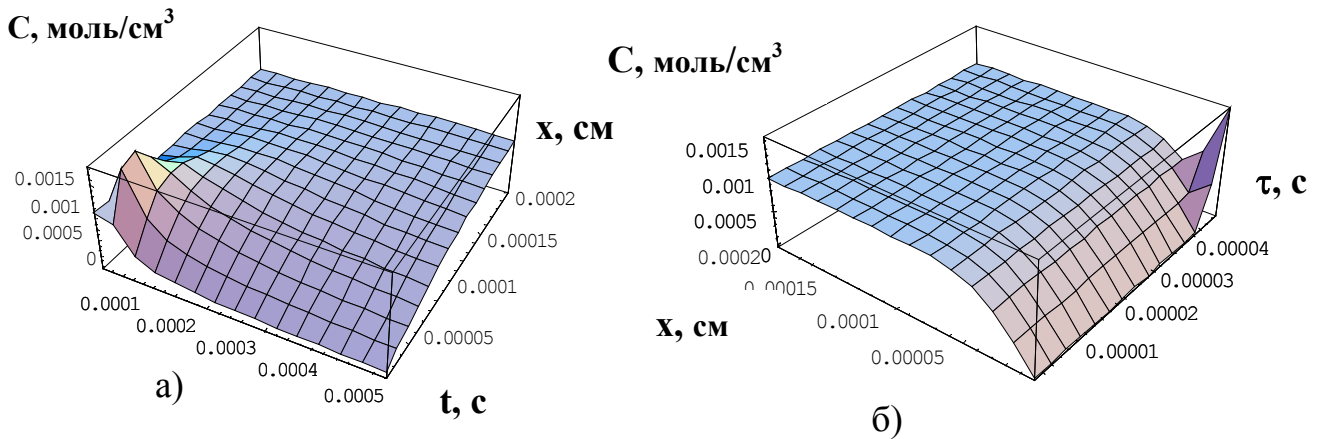


Рис. 3. Распределение концентрации кислородсодержащих ионов в приэлектродном слое для а) анодной поляризации ($D=10^{-5}$ см²/с, $C_{Ox}^0 = 10^{-3}$ моль/см³ $w=4 \cdot 10^6$ В/с, $E^0 = 0$ В) и б) катодной поляризации ($D=10^{-5}$ см²/с, $C_{Ox}^0 = 10^{-3}$ моль/см³ $w=4 \cdot 10^6$ В/с, $E^0 = -200$ В и $t = 50 \cdot 10^{-6}$)

Из рисунка а) хорошо видно, что концентрация кислородсодержащих ионов уменьшается с увеличением времени процесса и расстояния от границы раздела электрод-электролит, причем, чем ближе к поверхности электрода, тем концентрация кислородсодержащих ионов больше; б) — концентрация

кислородсодержащих ионов по мере удаления от поверхности электрода увеличивается.

Скорость процессов оценивается исходя из величины тока, соответствующей этим процессам. Поскольку на начальных стадиях формирования барьерного слоя идут электрохимические реакции, определим величину тока электрохимических реакций. Для этого оценим поток кислородсодержащих ионов для анодной поляризации и катодной поляризации ($\partial C/\partial x$), поскольку $I_{\text{эx}} = -DzF(\partial C/\partial x)|_{x=0}$. Дифференцируя выражения (3) и (4) по x , получим выражения для потока вещества для анодной поляризации (5) и (6) для катодной поляризации.

Графическое решение этих уравнений для потока вещества представлено на рисунке 4 для анодной и катодной поляризации.

Выражение потока для анодного процесса:

$$\frac{\partial}{\partial x} C_{\text{ox}}(x,t) = \frac{0.5641895 \times C_{\text{ox}} \times \exp\left(-0.25 \frac{x^2}{Dt}\right) \times x}{Dt \left(\frac{x^2}{Dt}\right)^{0.5}} + 0.5 \times \exp\left(\frac{nF(E_0 - wt)}{RT}\right) \times$$

$$\left[\frac{0.56 \times \exp\left[-\left(-\frac{nFwx^2}{DRT}\right)^{\frac{1}{2}} - \left(-\left(-\frac{nFwt}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2}\left(\frac{x^2}{Dt}\right)^{\frac{1}{2}}\right)^2\right] \times x}{Dt \left(\frac{x^2}{Dt}\right)^{0.5}} - \frac{0.56 \times \exp\left[-\left(-\frac{nFwx^2}{DRT}\right)^{\frac{1}{2}} - \left(-\left(-\frac{nFwt}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2}\left(\frac{x^2}{Dt}\right)^{\frac{1}{2}}\right)^2\right] \times x}{Dt \left(\frac{x^2}{Dt}\right)^{0.5}} \right] +$$

$$\left[\frac{\exp\left(-\frac{nFwx^2}{DRT}\right)^{\frac{1}{2}} \times nFwx \times \operatorname{erfc}\left[-\left(-\frac{nFwt}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} + 0.5\left(\frac{x^2}{Dt}\right)^{\frac{1}{2}}\right]}{DRT \left(-\frac{nFwx^2}{DRT}\right)^{0.5}} - \frac{\exp\left(-\frac{nFwx^2}{DRT}\right)^{\frac{1}{2}} \times nFwx \times \operatorname{erfc}\left[-\left(-\frac{nFwt}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} + 0.5\left(\frac{x^2}{Dt}\right)^{\frac{1}{2}}\right]}{DRT \left(-\frac{nFwx^2}{DRT}\right)^{0.5}} \right] \quad (5)$$

и для катодного процесса:

$$\frac{0.56 \times C_{\text{ox}} \times \exp\left(-0.25 \frac{x^2}{Dt}\right) \times x}{Dt \left(\frac{x^2}{Dt}\right)^{0.5}} + \frac{1}{D\tau \left(\frac{x^2}{D\tau}\right)^{0.5}} \times \left\{ \frac{0.28 \times x \times \exp\left(\frac{nF(E_0 - wt)}{RT} - 0.25 \frac{x^2}{D\tau}\right) \times}{\left[\exp\left(-\frac{nFwx^2}{DRT}\right)^{\frac{1}{2}} \times \operatorname{erfc}\left[-\left(-\frac{nFwt}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} + 0.5\left(\frac{x^2}{Dt}\right)^{\frac{1}{2}}\right] \right]} \right\} +$$

$$+ \exp\left(\frac{nF(E_0 - wt)}{RT}\right) \times \operatorname{erfc}\left[0.5\left(\frac{x^2}{D\tau}\right)^{0.5}\right] \times$$

$$\left[\frac{0.56 \times \exp \left[- \left(- \frac{nFwx^2}{DRT} \right)^{0.5} - \left(- \left(- \frac{nFwt}{RT} \right)^{0.5} + 0.5 \left(\frac{x^2}{Dt} \right)^{0.5} \right)^2 \right] \times x}{Dt \left(\frac{x^2}{Dt} \right)^{0.5}} - \frac{0.56 \times \exp \left[\left(- \frac{nFwx^2}{DRT} \right)^{0.5} - \left(\left(- \frac{nFwt}{RT} \right)^{0.5} + 0.5 \left(\frac{x^2}{Dt} \right)^{0.5} \right)^2 \right] \times x}{Dt \left(\frac{x^2}{Dt} \right)^{0.5}} + \frac{\exp \left(- \left(- \frac{nFwx^2}{DRT} \right)^{0.5} \right) \times nFwx \times \operatorname{erfc} \left[- \left(- \frac{nFwt}{RT} \right)^{0.5} + 0.5 \left(\frac{x^2}{Dt} \right)^{0.5} \right]}{DRT \left(- \frac{nFwx^2}{DRT} \right)^{0.5}} + \frac{\exp \left(- \frac{nFwx^2}{DRT} \right)^{0.5} \times nFwx \times \operatorname{erfc} \left[\left(- \frac{nFwt}{RT} \right)^{0.5} + 0.5 \left(\frac{x^2}{Dt} \right)^{0.5} \right]}{DRT \left(- \frac{nFwx^2}{DRT} \right)^{0.5}} \right] \quad (6)$$

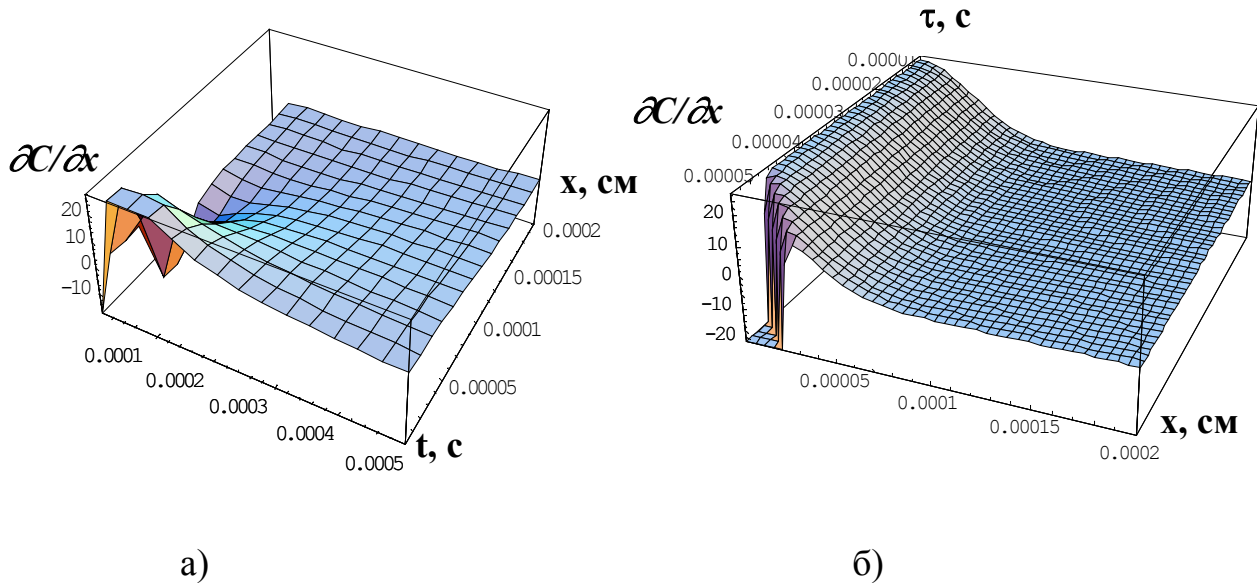
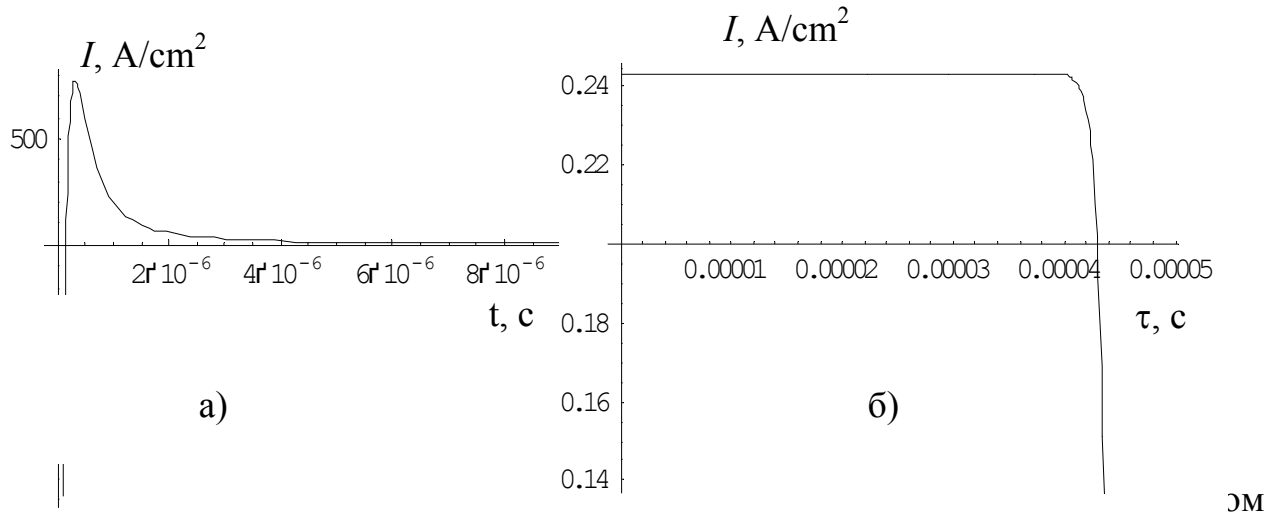


Рис. 4. Поток кислородсодержащих ионов в приэлектродной области а) в анодном процессе ($D=10^{-5}$ см²/с, $C_{ox}^0 = 10^{-3}$ моль/см³, $w = 4 \cdot 10^6$ В/с, $E^0 = 0$ В) и б) в катодном процессе ($D = 10^{-5}$ см²/с, $C_{ox}^0 = 10^{-3}$ моль/см³, $w = 4 \cdot 10^6$ В/с, $E^0 = -201$ В и $t = 50 \cdot 10^{-6}$ с).

В анодном процессе (рис. 3а) видим уменьшение, причем наибольший экстремум расположен вблизи поверхности. Для катодного процесса (рис.3б) характерно уменьшение величины потока при увеличении времени и расстояния от границы электрод-раствор.

Зная потоки вещества, можно рассчитать ток электрохимических реакций на расстоянии от электрода близком к нулю ($x = 1 \times 10^{-7}$ см). Графическое

выражение зависимости плотности тока от времени в течение одного импульса (микровремени) в анодном и катодном процессах представлены на рисунке 5.



процессе ($D = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, $C_{ox}^0 = 10^{-3} \text{ моль/см}^3$, $w = 4 \cdot 10^6 \text{ В/с}$, $E^0 = 0\text{В}$, $z = 1$, $x = 1 \times 10^{-7} \text{ см}$, $S_0 = 1 \text{ см}^2$, $d = 0.01$) и в катодном процессе ($D = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, $C_{ox}^0 = 10^{-3} \text{ моль/см}^3$, $w = 4 \cdot 10^6 \text{ В/с}$, $E^0 = -201\text{В}$, и $t = 50 \cdot 10^{-6} \text{ с}$, $z = 1$, $x = 1 \times 10^{-7} \text{ см}$, $S_0 = 1 \text{ см}^2$, $d = 0.01$)

При анодной поляризации (рис.5а) для тока характерно резкое увеличение значений плотности тока с последующим уменьшением его до некоторого значения, что связано с высокой скоростью электродных процессов, уменьшающейся за счет уменьшения концентрации веществ, участвующих в реакции. При катодной поляризации (рис.5б) мы видим резкое изменение плотности тока.

Для получения теоретических вольтамперных зависимостей, решаем уравнения для расчета тока при анодной и катодной поляризации, выразив величину времени через поляризационное напряжение и скорость изменения потенциала при степени отклонения потенциала в условиях неравновесности n :

$$t(\tau) = U/w \quad (7)$$

Получим графические решения для анодной и катодной поляризации (рис. 6).

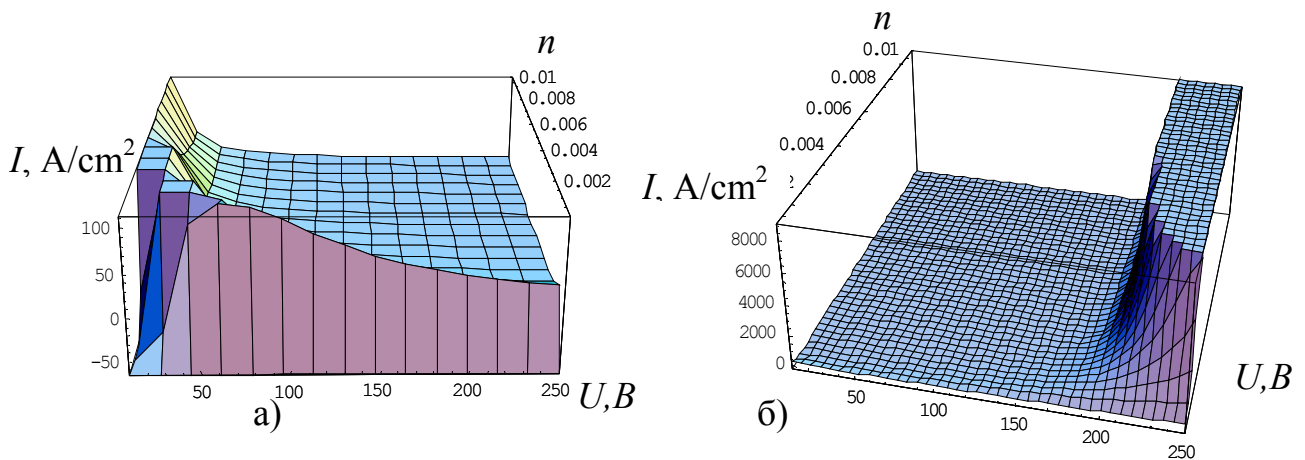


Рис. 6. Расчетная вольтамперная зависимость а) для анодного процесса ($D=10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, $C_{ox}^0 = 10^{-3} \text{ моль/см}^3$, $w=4 \cdot 10^6 \text{ В/с}$, $E^0 = 0\text{В}$, $z = 1$, $x = 1 \times 10^{-7} \text{ см}$, $S_0 = 1 \text{ см}^2$, d

$=0.01$) и для катодного поляризации ($D = 10^{-5}$ см²/с, $C_{ox}^0 = 10^{-3}$ моль/см³, $w = 4 \cdot 10^6$ В/с, $E^0 = -201$ В, $t = 50 \cdot 10^{-6}$ с, $z = 1$, $x = 1 \times 10^{-7}$ см, $S_0 = 1$ см², $d = 0.01$)

Характер изменения расчетных и экспериментальных зависимостей (описанных далее в главах 4-6) совпадает как для анодного, так и для катодного процессов.

На основе выявленного распределение вещества и закономерностей формирования барьерных слоев, и теоретических моделей построения вольтамперных зависимостей сформулированы требования к информационно-измерительному комплексу нового поколения, позволяющему проводить измерения аналитических сигналов в условиях высоковольтной сильноточковой поляризации с высокой точностью.

В третьей главе описана применяемая трехэлектродная электрохимическая ячейка; аппаратура, задающая трапециевидный импульс напряжения; впервые созданный усовершенствованный информационно-измерительный комплекс для исследования высоковольтных процессов на начальных стадиях формирования барьерного слоя, включающий новую компьютерную систему измерения, позволяющую измерять электрические параметры системы с высокой воспроизводимостью (ошибка измерения – 3%) за время 1/50с; методики получения вольтамперных зависимостей и методики исследования состава и структуры поверхности материалов. Используемые методики в совокупности с информационно-измерительным комплексом позволили получить истинные вольтамперные кривые, в динамике проследить их изменения в зависимости от свойств формирующегося покрытия в растворах различных электролитов на различных сплавах.

В четвертой главе приводятся экспериментальные вольтамперные кривые на различных сплавах, полученные в электролитах различного состава. Показано, что форма вольтамперных кривых зависит от состава сплава, природы и состава электролита, режима обработки и времени процесса. На рисунке 6 показаны вольтамперные кривые, полученные на начальной стадии формирования барьерного слоя при микроплазменной обработке различных сплавов в одинаковых условиях в растворе одного и того же электролита.

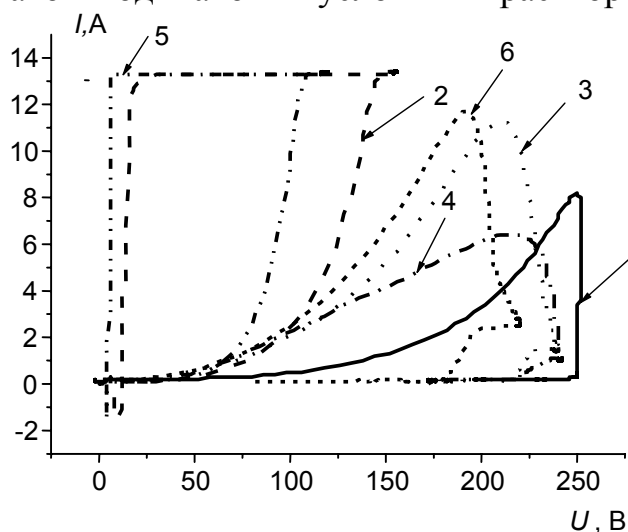


Рис. 7. Вольтамперные зависимости, полученные на сплавах различных марок в электролите состава: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O} - 12$ г/л; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10$ $\text{H}_2\text{O} - 3$ г/л; $\text{H}_3\text{BO}_3 - 3$ г/л:
 1 – алюминиевый сплав 2021;
 2 – магниевый сплав АМ60В;
 3 – алюминиевый сплав АМц;
 4 – алюминиевый сплав АМг;
 5 – магниевый сплав АZ91D;
 6 – алюминиевый сплав Д16.

Согласно рисунку 7, вид вольтамперной кривой существенно зависит от состава обрабатываемого материала. Каждому сплаву соответствует своя, характерная только ему кривая, отображающая свойства сплава, т.е. его химический состав. Скорость электрохимических процессов, протекаемых при микроплазменной обработке на различных материалах различна, что отражает форма вольтамперной кривой.

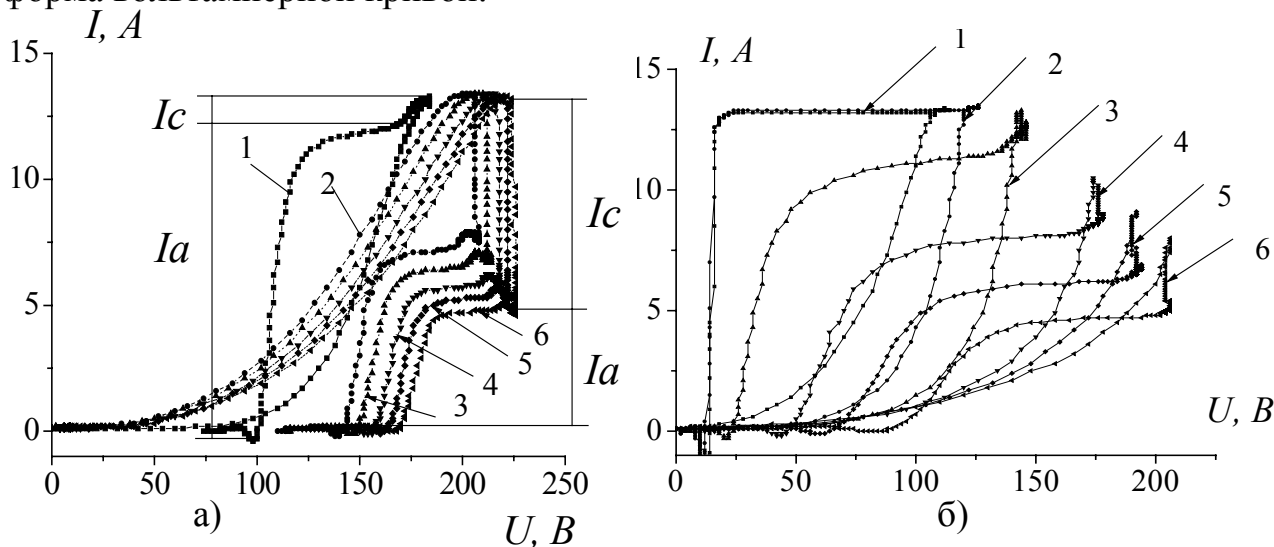


Рис. 8. Влияние времени микроплазменной обработки на характер вольтамперных зависимостей микроплазменного процесса на а) алюминиевом сплаве 7071 и б) магниевом сплаве AZ91D при длительности процесса нанесения покрытия, мин: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 2, 4 – 3, 5 – 4, 6 – 5.

На рисунке 8 показано поведение вольтамперных кривых в зависимости от времени микроплазменной обработки материала. Влияние времени не независимо от марки сплава (на алюминии, магнии, титане) при нанесении покрытия сказывается так, что вольтамперные кривые сдвигаются в область больших напряжений и меньших значений общего тока.

На основе экспериментальных вольтамперных кривых можно выделить активную и емкостную составляющие тока микроплазменного процесса и проследить динамику их изменения во времени на различных сплавах при различных концентрациях компонентов в растворе, что является новым инструментом исследования природы явлений, происходящих в микроплазменном импульсном режиме. Общий ток получения покрытий рассчитывается по формуле 8. Он состоит из активного тока I_a и емкостного I_c , часть которого расходуется на образование двойных электрических слоев.

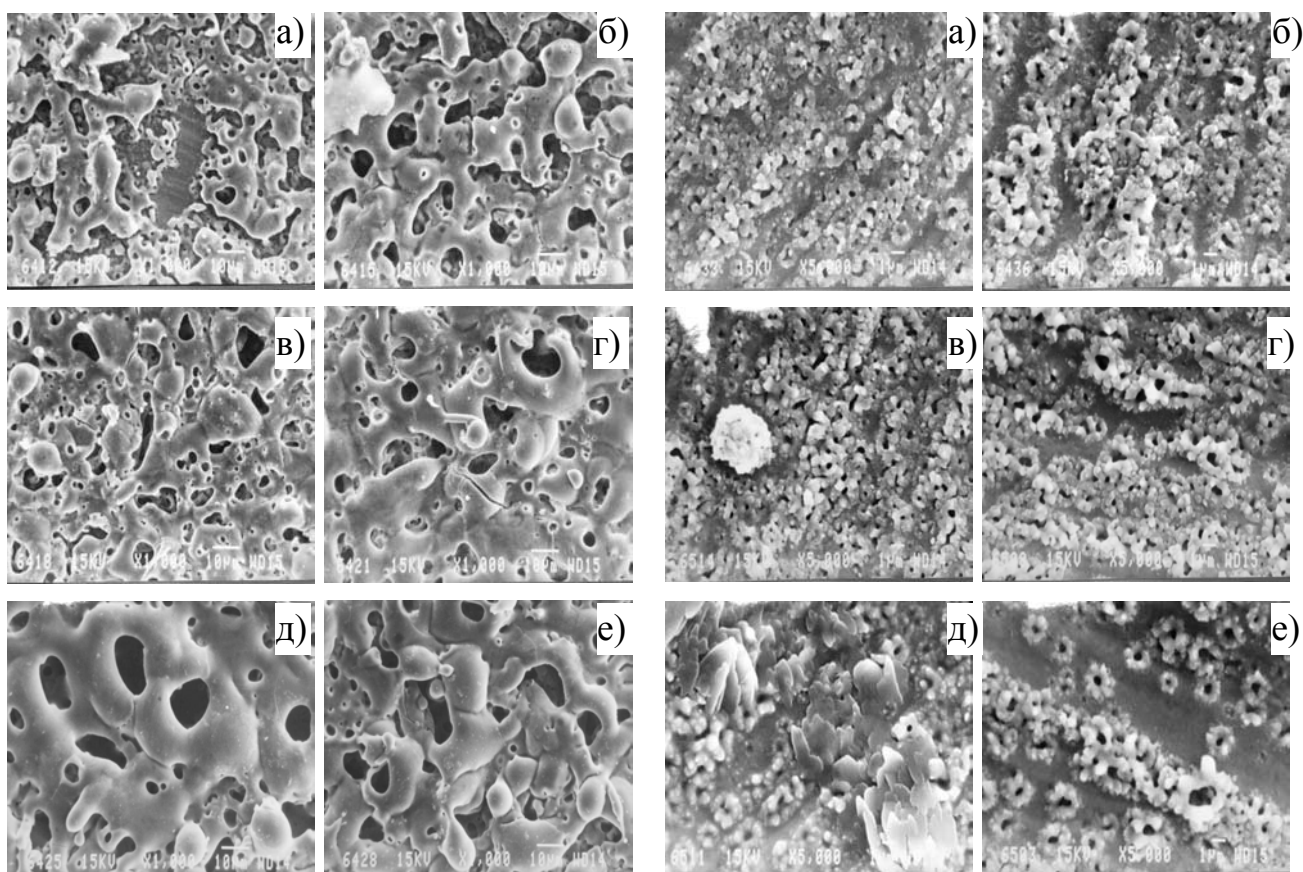
$$I = I_a + I_c = S \left\{ \frac{U_p}{R_a} + C \frac{dU_p}{dt} \right\}, \quad (8)$$

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.

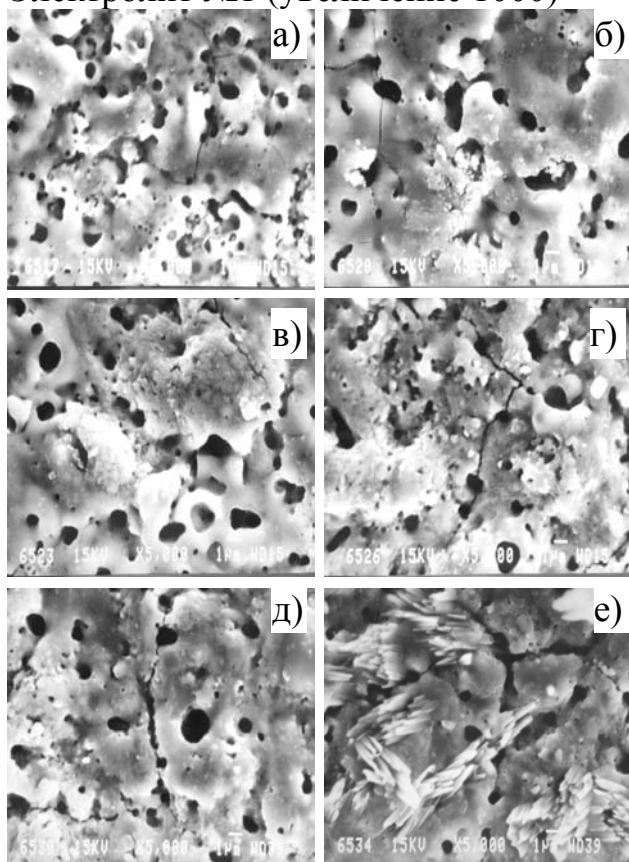
Табл.1

| электролит | состав г/л | t, мин | I, А | I _а , А | I _с , А | П, % | N× 10 ⁷ | D _{ср} , мкм | h, мкм |
|---|---------------|-----------|-------|--------------------|--------------------|-------|-----------------------|--------------------------|-----------|
| 1 Na ₂ HPO ₄ × 12H ₂ O, Na ₂ B ₄ O ₇ × 10 H ₂ O, H ₃ BO ₃ | 40 | 1 | 21.93 | 18.48 | 3.45 | 13.68 | 0.44 | 3 | 23.9 |
| | | 3 | 20.82 | 15.16 | 5.66 | 12.51 | 0.18 | 5 | 30.4 |
| | 30 | 5 | 21.44 | 16.64 | 4.8 | 9.75 | 0.2 | 3 | 36.5 |
| | | 10 | 15.90 | 7.04 | 8.86 | 8.55 | 0.17 | 6 | 44.6 |
| | 20 | 15 | 13.81 | 3.96 | 9.85 | 14.12 | 0.7 | 10 | 63.1 |
| | | 20 | 13.07 | 4.58 | 8.49 | 10.78 | 0.05 | 7 | 75.8 |
| 2 H ₃ PO ₄ , Глюконат кальция | 20 | 0 | 10.67 | 2.62 | 8.05 | 1.56 | 10.1 | 0.2 | |
| | | 1 | 9.37 | 0.86 | 8.51 | 2.68 | 5.92 | 0.3 | 15.9 |
| | | 3 | 8.6 | 0.66 | 7.94 | 2.80 | 6.2 | 0.3 | 18.1 |
| | 20 | 5 | 7.98 | 0.66 | 7.32 | 3.05 | 6.77 | 0.4 | 18.1 |
| | | 10 | 7.26 | 0.66 | 6.6 | 1.39 | 1.96 | 0.4 | 20.7 |
| | | 15 | 7.11 | 0.66 | 6.45 | 3.18 | 2.53 | 0.6 | 20.9 |
| | | 20 | 6.8 | 0.66 | 6.14 | 6.78 | 5.39 | 0.8 | 28.9 |
| 3 KOH, Глюконат кальция, Na ₂ HPO ₄ × 12H ₂ O | 40 | 0 | 46.81 | 42.69 | 4.12 | 7.73 | 2.29 | 1.2 | |
| | | 1 | 45.44 | 33.56 | 11.88 | 6.78 | 1.78 | 1.2 | 25.9 |
| | 20 | 3 | 37.90 | 14.16 | 23.74 | 5.44 | 3.22 | 1 | 30.6 |
| | | 5 | 36.76 | 9.82 | 26.94 | 4.16 | 2.49 | 1 | 31.4 |
| | 40 | 10 | 34.48 | 7.77 | 26.71 | 6.16 | 2.17 | 0.9 | 55.1 |
| | | 15 | 33.57 | 9.82 | 23.75 | 13.68 | 0.44 | 3 | 39.8 |
| | 20 | 31.28 | 11.42 | 19.86 | 12.51 | 0.18 | 5 | 37 | |

Скорость процессов зависит от величины активной составляющей тока, в начальный период времени микроплазменного процесса она велика, с течением времени скорость процессов падает, что связано с увеличением толщины формирующегося покрытия. В таблице 1 представлены экспериментальные данные, характеризующие электрические параметры вольтамперных кривых и свойства образующегося покрытия при обработке сплава титана в различных электролитах в зависимости от времени микроплазменной обработки. Морфология полученных покрытий представлена на рисунке 9.



Электролит №1 (увеличение 1000)



Электролит №3 (увеличение 5000)

Электролит №2 (увеличение 5000)

Рис. 9. Микрофотографии поверхности образцов оксидных покрытий на титановом сплаве, полученных при времени микроплазменной обработки, мин: а) 1, б) 3, в) 5, г) 10, д) 15, е) 20 в электролитах №1, 2, 3.

С увеличением времени обработки величина тока падает, скорость происходящих процессов при формировании покрытия с течением времени падает, толщина покрытия при этом увеличивается (табл.1). Выявлена закономерность изменения пористости формируемых покрытий от скорости электрохимических реакций (рис. 10а), выражаемой через активный ток процесса. Величина активного тока связана с пористостью и толщиной выражением (9), где k - коэффициент пропорциональности, причем для

каждого электролита свое значение коэффициента k .

$$I_a = k \Pi / h, \text{ где} \quad (9)$$

На рисунке 10б показано, что с увеличением времени обработки скорость происходящих реакций, выражаемых через ток падает, при этом пористость покрытия сначала уменьшается (поры зарастают), затем в связи с пробоем возрастает, проходя через минимум, что также отражают микрофотографии полученных покрытий.

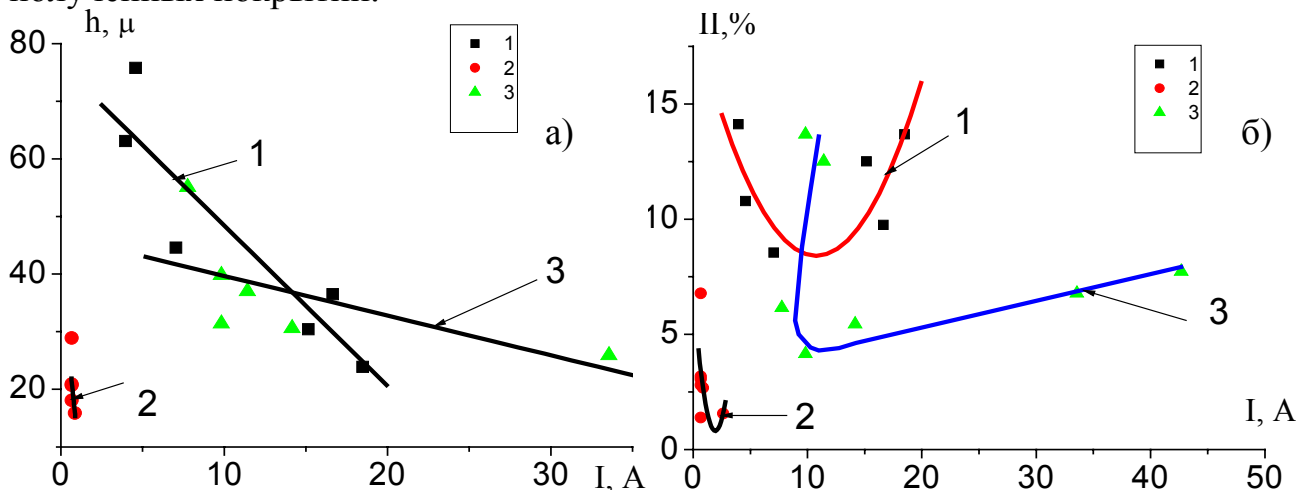


Рис. 10. Взаимосвязь тока (при одинаковой площади обрабатываемых деталей, равной 4.2 см^2) и свойств формирующегося покрытия: а) толщины и б) пористости, где 1, 2, 3 – номер электролита по табл. 1

Вольтамперная зависимость является отображением свойств получаемого покрытия. Оценивая эту взаимосвязь, мы можем по получаемым вольтамперным характеристикам еще на этапе формирования покрытия оценить целесообразность дальнейшего проведения микроплазменного процесса и его требуемую остановку при достижении определенных характеристик покрытия. Введенные различные компоненты в электролит по-разному влияют на образ вольтамперной кривой, интенсифицируя процесс нанесения покрытия или напротив замедляя его. На примере магниевого сплава, на рисунке 11 показано, что из представленных 4-х вводимых добавок, при введении $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ процесс формирования покрытия замедляется, а при введении NaF , скорость формирования покрытия на магниевых сплавах возрастает. При чем влияние этих веществ и их концентраций в растворе на разных сплавах различны.

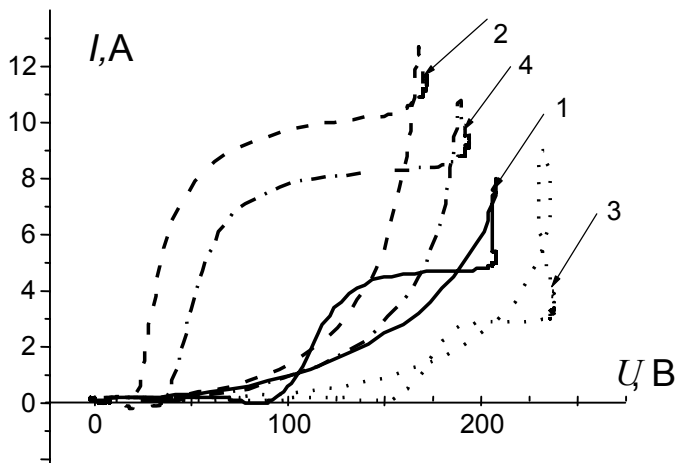


Рис. 11. Вольтамперные зависимости, полученные при микроплазменной обработке сплава магния AZ91D в растворе с добавками различных веществ:

- 1 – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$;
- 2 – $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$;
- 3 – NaF ;
- 4 – H_3BO_3 .

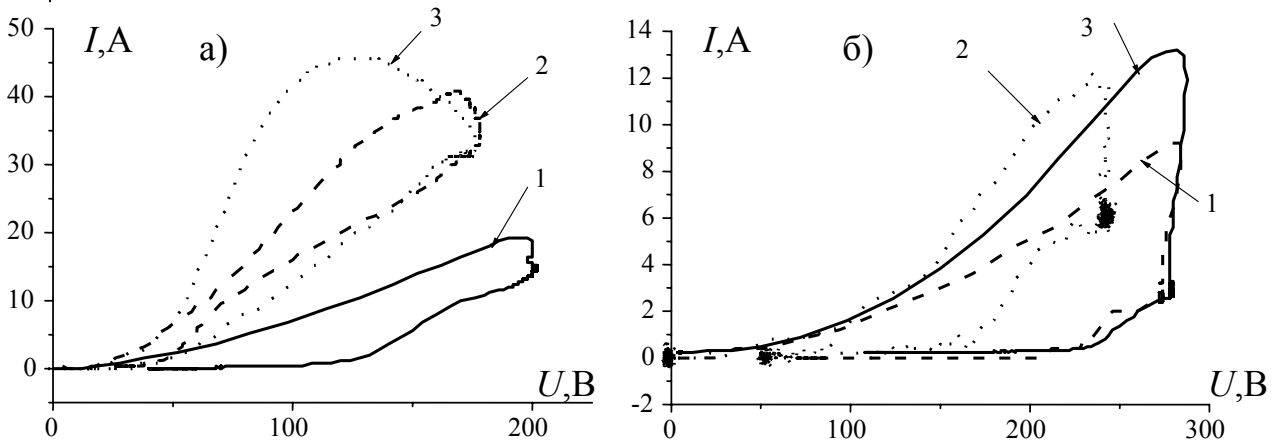


Рис. 12. Вольтамперные зависимости, полученные при микроплазменной обработке сплава титана а) в растворе KOH с добавками различных веществ ($U=300\text{V}$): 1 – гидроксипатит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$); 2 – флуорат кальция; 3 – глюконат кальция и Na_2HPO_4 ; б) в растворе H_3PO_4 с добавками различных веществ ($U=300\text{V}$): 1 – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; 2 – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; 3 – глюконат кальция.

На рисунке 12 представлены вольтамперные кривые формирования оксидного покрытия на сплаве титана в растворе KOH и H_3PO_4 при введении различных соединений кальция при одинаковом времени обработки. Величина тока с увеличением pH раствора возрастает, при этом и скорость нанесения покрытия в щелочных электролитах выше, чем в кислых. Кроме того, величина тока и скорость формирования покрытия зависят от состава электролита. При введении нерастворимых соединений кальция ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) скорость процесса, определяемая активным током, меньше (кривая 1) при том же времени обработки, чем при введении растворимых соединений кальция (кривая 3), участвующих в электродных процессах. Это объясняется быстрым формированием плотного покрытия при введении нерастворимых соединений кальция и блокированием поверхности. При введении растворимых соединений кальция сформированное покрытие за этот же период обработки характеризуется меньшей толщиной покрытия.

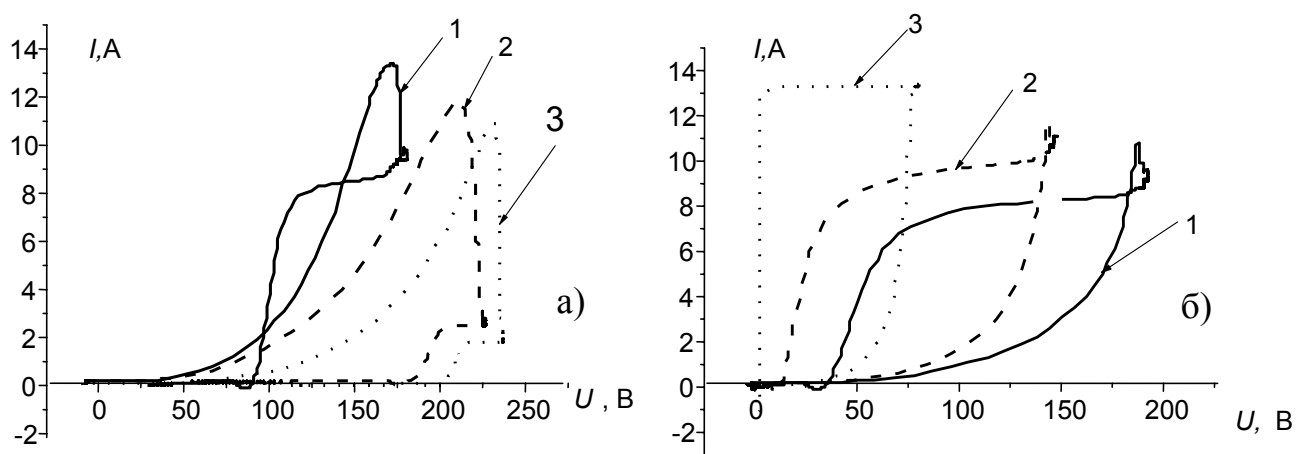


Рис. 13. Вольтамперные зависимости, полученные при микроплазменной обработке а) сплава алюминия D16, б) магниевого сплава AZ91D в зависимости от концентрации в растворе электролита борной кислоты, г/л: 1 – 6; 2 – 18; 3 – 27.

На рисунке 13 показано, что увеличение концентрации борной кислоты в электролите приводит к росту покрытия на сплаве алюминия, о чем свидетельствует уменьшение активной составляющей тока и сдвиг потенциала к более высоким значениям. Что касается микроплазменной обработки магниевого сплава, то происходит противоположный процесс, с увеличением концентрации борной кислоты наблюдаем сдвиг вольтамперных кривых в область меньших значений потенциала, покрытие при концентрации 27 г/л не формируется, происходит растравливание поверхности (визуальные наблюдения покрытия), что характерно отражает вольтамперная кривая.

Время 200 мкс, за которое происходит регистрация электрических параметров системы, не сильно сказывается на происходящие в этой системе изменения, следовательно, теоретически существует возможность контроля материалов на начальном этапе микроплазменного процесса и управления самим процессом нанесения покрытий при продолжении микроплазменного оксидирования. Знание динамики изменения вольтамперной кривой в зависимости от различных факторов может быть использовано для оптимизации технологических параметров обработки.

В пятой главе описан автоматизированный способ определения марки сплава на основе модели построения вольтамперных зависимостей и теории распознавания образов (теории нейросетей).

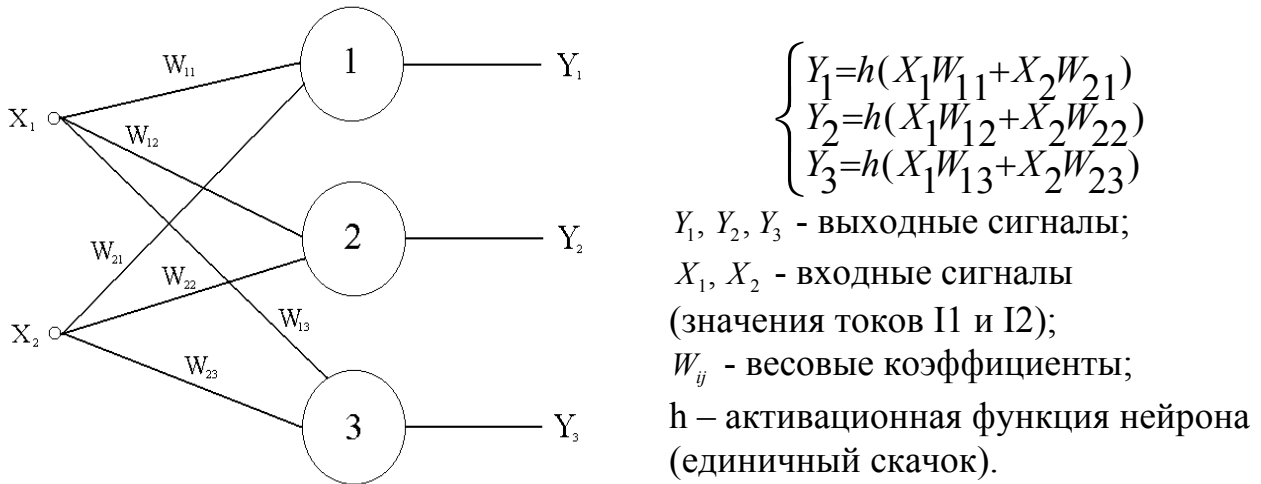


Рис. 14. Структурная схема нейросети для определения марки сплава.

На основании полученных экспериментально вольтамперных зависимостей и выводов о том, что на образ вольтамперной кривой влияет состав материала подложки, было предложено использовать метод микроплазменного оксидирования в качестве аналитического метода, где материал электрода определялся бы по образцу соответствующей ему вольтамперной кривой. Для этого была сформирована математическая база данных из вольтамперных зависимостей на примере 4-х сплавов. Для определения вида сплавов по образцу вольтамперной кривой использовали компьютерное решение задачи (т.е. база данных – нейросеть) с применением соответствующего программного обеспечения для оценки вольтамперной кривой по массиву точек. Структурная схема нейросети представлена на рисунке 14. Работа нейросети заключается в том, что на вход автоматически подаются данные X_1, X_2 , классифицирующие вольтамперную кривую и на выходе получаем данные, по которым автоматически определяется марка сплава.

Таким образом, предложен экспресс-метод диагностики состава сплавов с использованием микроплазменного оксидирования, отличающийся своей быстротой, отсутствием отбора и подготовки пробы, который возможно применять в промышленности наряду с традиционными методами анализа сплавов.

В шестой главе приводятся экспериментальные данные по выявлению пережога алюминиевого сплава Д16, используя вольтамперные кривые процесса микроплазменного оксидирования. Образцы с различной степенью пережога, представленные в таблице 2, были подготовлены специально в лаборатории Красноярского алюминиевого завода, степень пережога фиксировалась металлографическим анализом.

Табл. 2

| № образца | Режим термической обработки | Степень пережога |
|-----------|-----------------------------|------------------|
| 0 | Горячепрессованное | — |

| | состояние | |
|---|----------------------------------|--|
| 7 | 480 – 498 ⁰ С, 20 мин | Нормально закаленное состояние |
| 4 | 505 ⁰ С, 20 мин | Внутризеренные сферические образования (глобули) |
| 2 | 507 ⁰ С, 20 мин | Эвтектические глобули, утолщения в стыках зерен |
| 3 | 510 ⁰ С, 20 мин | Увеличение размера и количества глобулей |

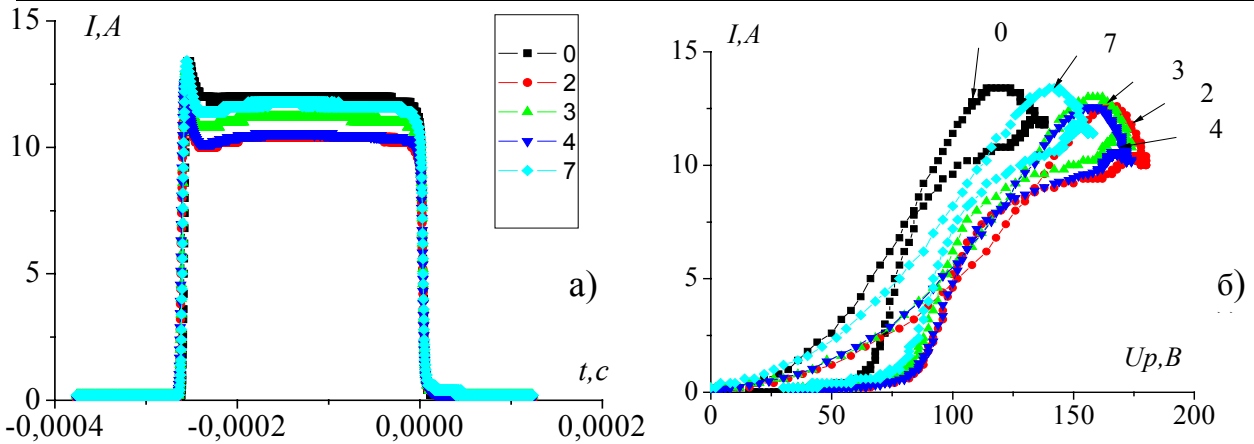


Рис. 15. Зависимость а) тока от времени и б) вольтамперная зависимость микроплазменного процесса, полученная в начальный период времени на образцах сплава алюминия с различной степенью термической обработки

При микроплазменном оксидировании уже на начальном этапе при высоковольтном воздействии проявляются дефекты структуры сплава, наблюдаемые визуально и отражаемые на образе вольтамперной кривой. Как видно на рисунке 15 аналитический сигнал тока (рис.15а) не является определяющим, вольтамперные зависимости же образцов с различной степенью термической обработки отличаются друг от друга (рис.15б).

Таким образом, используя образ вольтамперной кривой в совокупности с соответствующим программным обеспечением для оценки вольтамперной кривой по массиву точек возможно выявить пережог алюминиевого сплава Д16.

Выводы

1. Разработана физико-химическая модель, описывающая начальные стадии формирования барьерного слоя при сильноточковой импульсной поляризации, в которой скорость процесса определяется скоростью доставки кислородсодержащих ионов к поверхности и исключен конвективный перенос вещества. Показана возможность описания высоковольтного импульсного процесса при анодной поляризации модифицированными уравнениями Шевчика-Рендольса. На основе выведенных аналитических уравнений графически показано, что с течением времени при анодной поляризации концентрация кислородсодержащих ионов уменьшается, а скорость процессов падает.
2. Получены граничные условия для катодного процесса, где решение анодной

задачи выступает в качестве одного из начальных условий в катодной задаче, таким образом, учтено изменение концентрации кислородсодержащих ионов за период анодного процесса.

3. Разработана теоретическая модель для расчетов анодных и катодных вольтамперных зависимостей для импульсных высоковольтных процессов. Получено графическое решение задачи в условиях анодной и катодной поляризации, которое совпадает с результатами экспериментальных исследований. Показано, что характер изменения теоретически построенных вольтамперных зависимостей совпадает с получаемыми экспериментальными кривыми.
4. Показана возможность измерения тока и поляризующего напряжения высоковольтных импульсных процессов за время 200 мкс с высокой воспроизводимостью результатов.
5. Получены вольтамперные характеристики для сильноточковых импульсных процессов на различных сплавах алюминия, магния, циркония и титана в зависимости от состава сплава. Выявлено, что вид вольтамперной кривой на начальном этапе формирования покрытия при одинаковых начальных условиях и параметров процесса является отличительным для каждого сплава в отдельности.
6. Показана возможность использования метода микроплазменного окисления в совокупности с соответствующим программным обеспечением на базе теории нейросетей (теории распознавания образов), позволяющая выявить состав сплава, его состояние и способ его производства. Распознавание образов вольтамперных кривых по массиву точек происходит с ошибкой распознавания 7%.
7. Получены вольтамперные характеристики для сильноточкового импульсного процесса на различных сплавах алюминия, магния, циркония и титана в зависимости от величины поляризующего напряжения и времени процесса. Выявлено, что полученная вольтамперная кривая характеризует свойства образующегося покрытия. А именно, уменьшение активной составляющей тока со временем на вольтамперной кривой с параллельным сдвигом кривой в область больших напряжений свидетельствует о росте толщины покрытия. При сохранении величины активной составляющей тока значение толщины также остается неизменным при одинаковой пористости покрытия. Увеличение толщины покрытия не влекущее за этим изменение величины активной составляющей тока подразумевает увеличение пористости формируемого покрытия. Пористость и толщина непосредственно связаны с величиной активной составляющей тока. Предположения подтверждены данными микрорентгеноспектрального анализа структуры покрытия и измеренными значениями толщины полученного покрытия.
8. Выявлено отличие вольтамперных кривых, полученных на одном и том же сплаве в зависимости от состава электролита. Введенные различные компоненты в электролит неоднозначно отражаются на вольтамперной кривой, интенсифицируя процесс нанесения покрытия или, напротив, замедляя его. Увеличение концентрации борной кислоты в растворе

электролита приводит к росту покрытия на сплавах алюминия, что влияет на сдвиг вольтамперных кривых в область больших значений напряжений и уменьшением значений активного тока. Для магниевого сплава с увеличением концентрации борной кислоты (до 27 г/л) покрытие не формируется, происходит растравливание поверхности, сдвиг вольтамперных кривых происходит в область меньших значений напряжений.

9. Показана возможность использования разработанного метода измерения вольтамперных зависимостей при импульсной поляризации для экспрессного прогнозирования и управления быстротекущими процессами с целью получения покрытий заданного качества. Контролируя, например, толщину формируемого покрытия во время микроплазменного оксидирования по вольтамперным кривым, можно остановить процесс при достижении требуемой толщины.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Дорофеева Т.И., Макаров А.А., Будницкая Ю.Ю., Мамаева В.А. Влияние напряжения формирования оксидных покрытий на титане и его сплавах. //Тезисы докладов IV Всероссийской студенческой научно – практической конференции «Химия и химические технологии в XXI веке», 11 – 12 мая 2004г. – Томск. С. 14 – 15 (2с. / 1,6с.).
2. Дорофеева Т.И., Будницкая Ю.Ю., Мамаева В.А. Вольтамперные исследования процесса микродугового оксидирования на титане и его сплавах. //Труды I Всероссийской конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», 26 – 28 апреля 2004г. – Томск. С.20 – 21 (2с. / 1,6с.).
3. Мамаев А.И., Дорофеева Т.И.. Качественный анализ сплавов с использованием метода микродугового оксидирования. //Труды X юбилейной международной научно – практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современная техника и технологии», 29 марта – 2 апреля 2004г. – Томск. Том II. С. 26 – 27 (2с. / 1,8с.).
4. Мамаев А.И., Дорофеева Т.И., Бориков В.Н., Мамаева В.А. Исследования вольтамперных характеристик процесса нанесения оксидных и керамических покрытий в импульсном режиме на сплавы алюминия, титана и магния. //Физика и химия обработки материалов. – 2004. – № 5 . – С. 38 – 43 (6с. / 4,5с.).
5. Мамаев А.И., Бориков В.Н., Мамаева В.А., Дорофеева Т.И. Компьютерная система измерения электрических параметров микроплазменных процессов в растворах. // Защита металлов. – 2005. – том 41 – № 3. – С. 278 – 283 (6с. / 3с.).
6. Мамаев А.И., Мамаева В.А., Бориков В.Н., Дорофеева Т.И., Будницкая Ю.Ю. Исследование циклических вольтамперных зависимостей в процессе микроплазменного формирования биокерамических покрытий на титане и

- его сплавах в щелочных электролитах. //Физика и химия обработки материалов. – 2005. – № 3. – С. 48–53 (6с. / 3с.).
7. Мамаев А.И., Дорофеева Т.И., Мамаева В.А. Влияние времени микроплазменной обработки на вольтамперные характеристики и свойства биокерамических покрытий на титане и его сплавах //Перспективные материалы –2005. –№ 2 – С.44–52 (9с. / 7,2с.).
 8. Мамаева В.А., Мамаев А.И., Выборнова С.Н., Бориков В.Н. *, Дорофеева Т.И.. Исследование процесса формирования биоактивных покрытий на титане и его сплавах в импульсном микроплазменном режиме // Перспективные материалы– 2005– № 1. – С.52–58 (7с. / 3с.).
 9. Мамаев А.И., Мамаева В.А., Бориков В.Н., Дорофеева Т.И., Бутягин П.И. Способ определения электрических параметров сильноточковых импульсных процессов в растворах и компьютерная система измерения. Заявка № 2004112849 на патент РФ (получено решение о выдаче 17.03.2006) (100% / 30%)
 10. Mamaev A.I., Dorofeeva T.I., Mamaeva V.A., Borikov V.N., Budnitskaya Yu.Yu., Makarov A.A. Voltammetry Characteristics of Ceramic Coatings Obtained by Pulse Microplasma Processes on Aluminium, Titanium and Magnesium Alloys. // Proceedings 7th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. – 25 – 30 July 2004. – Tomsk. – Russia, 2004. P.340– 342 (3с. / 2,4с.).
 11. Mamaev A.I., Borikov V.N., Mamaeva V.A., Dorofeeva T.I. Computer Aided Measurement System of Electrical Parameters of Pulsed Microplasma Processes in Electrolytic Solutions. // Proceedings of 7th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. – 25 – 29 July 2004– Tomsk. – Russia, 2004. P. 493 – 496 (4с. / 2с.).
 12. Mamaeva V.A., Mamaev A.I., Dorofeeva T.I., Bydnitskaya Yu.Yu., Makarov A.A. High Current Microplasma Processes for Modification of Titanium Alloys by Bioactive Ceramic Nanoporous Coatings. // Proceedings of 7th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. – 25 – 29 July 2004. – Tomsk. – Russia, 2004 P.343 – 345 (3с. / 2с.).
 13. Бутягин П.И., Мамаев А.И., Васильева Т.И. Конструирование керамических покрытий методом микродугового оксидирования. //Конференция молодых ученых. Физическая мезомеханика материалов Тезисы докладов, 1 – 3 декабря 1998г. – Томск, С. 55 – 56 (2с. / 1с.).
 14. Мамаева В.А., Мамаев А.И., Бориков В.Н., Дорофеева Т.И., Будницкая Ю.Ю. Циклические вольтамперные зависимости в исследовании процесса микроплазменного формирования биокерамических покрытий на титане и его сплавах. // Труды IX Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах», 23 – 25 сентября 2004г. – Кемерово, 2004. Том 2. С. 72 – 75 (4с. / 2с.).
 15. Мамаев А.И., Бориков В.Н., Мамаева В.А., Дорофеева Т.И. Компьютерная система измерений для исследования импульсных микроплазменных процессов формирования керамических покрытий на вентильных металлах. // Труды IX Международной конференции «Физико-химические

- процессы в неорганических материалах», 23 – 25 сентября 2004г. – Кемерово, 2004. Том 2 . С. 68 – 71 (4с. / 1,5с.).
16. Mamaeva V.A., Mamaev A.I., Dorofeeva T.I., Budnitskaya Yu.Yu. Research cyclic voltammetric dependences during microplasma formation of bioceramic coatings on titanium alloys. // 8th Korean – Russian Symposium on Science and Technology / KORUS 2004. – 29 June – 3 July 2004. – Tomsk. – Russia, V. 3. P. 133-136 (4с. / 2с.).
 17. Mamaeva V.A., Mamaev A.I., Borikov V.N., Dorofeeva T.I., Budnitskaya Yu.Yu. /Bioactive Ceramic Coatings with Nanoporous and Nanocrystalline Structure Obtained by Microplasma Processes in Electrolytic Solution. //Topical Meeting of the European Ceramic Society Nanoparticles, Nanostructures and Nanocomposites. – 5 – 7 July 2004.– Saint–Peterburg. – Russia, FP – 08 (1с. / 0,5с.).
 18. Мамаев А.И., Мамаева В.А., Бориков В.Н., Дорофеева Т.И. /Автоматизированный способ идентификации металлов и сплавов. Заявка № 2005109471 на патент (получено решение о выдаче 26.02.2006) (100% / 50%).
 19. Мамаев А.И., Дорофеева Т.И., Мамаева В.А. Выявление пережога алюминиевого сплава Д16 из анализа вольтамперных характеристик, полученных при микроплазменном оксидировании //Физика и химия обработки материалов. – 2006. – № 1. – С. 41– 45 (5с. / 4с.).
 20. Мамаев А.И., Дорофеева Т.И., Бориков В.Н., Мамаева В.А., Применение нейросетей для определения марки сплава при микроплазменном воздействии //Технология металлов. – 2006. – №6. – С. 37– 41 (5с. / 2,8с.).