

УДК 544.653.1

А.И. МАМАЕВ*, В.А. МАМАЕВА*, Н.Ф. КОЛЕНЧИН**, А.К. ЧУБЕНКО*,
Я.Б. КОВАЛЬСКАЯ*, Ю.Н. ДОЛГОВА*, Е.Ю. БЕЛЕЦКАЯ*

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РОСТА И ЗАПОЛНЕНИЯ НИТЕВИДНЫХ КАНАЛОВ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ В УСЛОВИЯХ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ВЕНТИЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ¹

Разработаны теоретические модели процесса роста и заполнения нитевидных каналов наноструктурных неметаллических покрытий, получаемых путем анодирования и микроплазменного оксидирования. Представлены графические распределения концентраций реагирующих в каналах анионов, катионов и труднорастворимых продуктов их взаимодействия в зависимости от времени пропускания электрического тока и длины нитевидного канала, а также графические распределения скорости перемещения фронта труднорастворимого соединения. Полученные теоретические модели расширяют представления о характере анодных процессов и могут быть использованы для описания и прогнозирования роста и заполнения пористых анодных пленок. Показано, что характер роста и заполнения нитевидных каналов вызывает протекание процессов, обуславливающих формирование текстурированной границы раздела фаз металл – неметаллическое неорганическое покрытие.

Ключевые слова: наноструктурные неметаллические неорганические покрытия, нитевидные каналы, приэлектродный слой, математическое моделирование электрохимических процессов, текстурирование границы раздела фаз, микроплазменный процесс.

Введение

Необходимость исследования роста анодной окисной пленки определяется широким применением электрохимического оксидирования в промышленности и важностью понимания физических и химических процессов при формировании нитевидных каналов неметаллических неорганических покрытий. Областью применения пористых материалов может быть электрохимия, квантовая химия (квантовые точки), создание специальных покрытий с модифицированной поверхностью за счет введения добавок в нитевидные каналы, создание специальных композиционных покрытий и покрытий с заданной текстурой границы раздела металл – покрытие. Учет образования нитевидных каналов и характера их заполнения важен при исследовании прочности материалов. Появление каналов может приводить к изменению физико-механических характеристик. Так, нитевидные каналы могут выступать как местом релаксации при развитии микротрещин при повышенном механическом напряжении, так и источником локализации механических напряжений [1–3].

Целью настоящей работы являлась разработка физико-химической модели формирования наноструктурных неметаллических неорганических покрытий (ННН-покрытий) сложного состава в той части, которая описывает закономерности роста и заполнения нитевидных каналов.

Наличие нитевидных каналов в слоях ННН-покрытий, сформированных в условиях электрохимического анодирования либо микродугового оксидирования, является известным фактом [4] и также может быть подтверждено микрофотографиями шлифов алюминиевого образца с покрытием, полученного методом анодирования (рис. 1).

Как видно из фотографий шлифов, анодно-окисная пленка имеет сложное строение. Наблюдается несколько слоев. Верхний слой покрытия находится на слое с большим количеством пор – пористом слое. Поры расположены нормально к поверхности. Граница раздела металл – оксид соединяется с дном нитевидного канала. В каждом нитевидном канале находится цилиндрическое образование, которое по размеру приближается к диаметру канала. Фазовый анализ показал, что верхний слой покрытия и материал заполнения пор является гидроксидом алюминия, то есть данное вещество образовалось из компонентов раствора и металла основы.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, задание № 16.461.2014/К на выполнение научно-исследовательской работы в рамках проектной части госзадания в сфере научной деятельности, а также в рамках Программы повышения конкурентоспособности ТГУ среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

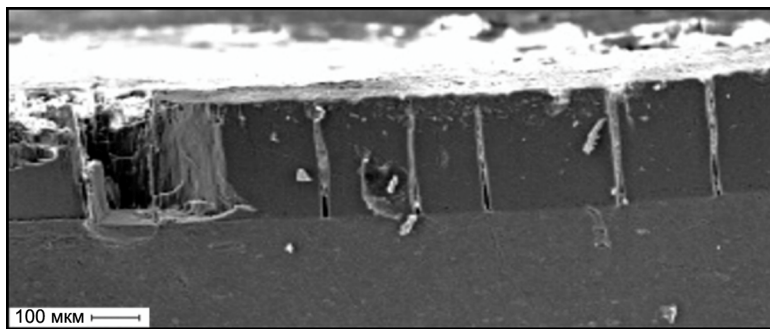
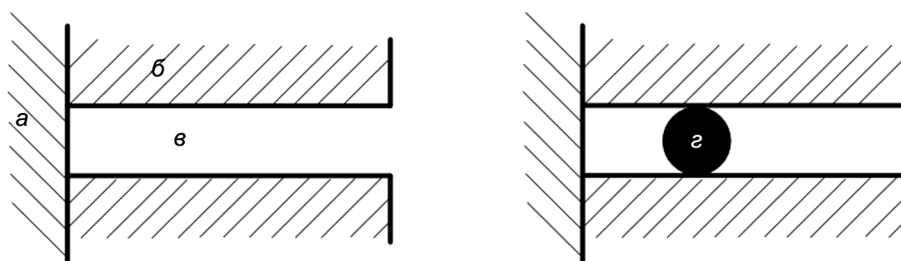


Рис. 1. Общий вид покрытия с каналами

Необходимо рассмотреть физические и химические процессы внутри нитевидных каналов (рис. 2), заполненных электролитом, при прохождении электрического тока, позволяющие выявить закономерности их роста.

Рис. 2. Схема нитевидного канала: *а* – дно канала; *б* – стенки канала; *в* – электролит, заполняющий канал; *г* – образовавшееся нерастворимое соединение

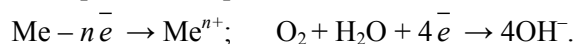
При прохождении электрического тока в канале возможны следующие процессы:

- концентрационные изменения в приэлектродном слое для веществ, введенных в раствор, за счет того, что они участвуют в электрохимических окислительно-восстановительных процессах;
- появление новых ионов в растворе в виде ионов металлов;
- газовыделение с созданием области с повышенным давлением, так как газ выделяется на границе раздела металл – раствор электролита (дно поры);
- изменение предельной плотности тока, приводящее металл в активное состояние;
- образование нерастворимого соединения в том случае, если концентрация соответствующих ионов достигает предела растворимости.

Для проведения математического моделирования происходящих в нитевидных каналах процессов были сделаны следующие допущения:

1. При формировании анодно-оксидной пленки стенки канала сформированы из непроводящего электрический ток материала, поэтому окислительно-восстановительные реакции возможны только на металлической поверхности, а именно на дне канала.

2. Возможны следующие парциальные реакции:



Появившиеся ионы вступают во вторичные реакции:



3. Перемешивания внутри канала нет. Данное допущение справедливо ввиду малых геометрических размеров самих каналов. Перемешивание внутри канала возможно при выбросе образовавшегося газа, но это явление носит дискретный характер. В промежутках между выбросами, т.е. в течение практически всего рассматриваемого времени процесса, устанавливается режим без перемешивания.

Рассмотрим распределение концентрации катионов металла (материала основы) на дне канала при положительной поляризации. В начальный момент времени концентрация катионов материала основы в растворе равна нулю.

При прохождении электрического тока через дно канала концентрация катионов металла основы на поверхности становится равной условной 1. Поскольку величина поляризации поддержи-

вается постоянной от внешнего источника тока в потенциостатическом режиме (и слабо меняется в гальваностатическом режиме), то поверхностная концентрация поддерживается равной 1 в течение всего времени прохождения процесса.

Концентрация катионов металла основы на выходе из канала в точке 1 равна нулю. Точка 1 находится на расстоянии, равном толщине диффузионного слоя от поверхности слоя анодно-оксидной пленки. В этом же слое раствора начинается конвективное перемешивание, и поскольку объем раствора значительно больше объема электролита в капилляре нитевидного канала, то концентрация катионов металла основы в объеме раствора равна нулю. Поскольку процесс прохождения электрического тока приводит к изменению концентрации катионов материала основы, естественно предположить процесс диффузионного переноса ионов от поверхности дна к катоду.

Постановка математической задачи

Уравнение, описывающее растворение металла, можно представить в виде

$$\frac{\partial C_K}{\partial t} = D_K \frac{\partial^2 C_K}{\partial x^2}, \quad (1)$$

где C_K – концентрация катионов в условных относительных единицах; t – время; D_K – коэффициент диффузии катионов; x – расстояние от дна поры;

$$C_K(0,0) = 0; \quad (2)$$

$$C_K(t, \infty) = 0; \quad (3)$$

$$C_K(t, 0) = C_K. \quad (4)$$

Уравнение для концентрационного распределения анионов:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}, \quad (5)$$

где C_A – концентрация анионов в условных относительных единицах; D_A – коэффициент диффузии анионов;

$$C_A(0,0) = C_{A0}; \quad (6)$$

$$C_A(t, \infty) = C_{A0}; \quad (7)$$

$$C_A(t, 0) = 0. \quad (8)$$

Решение для катионов можно записать так [5]:

$$C_K(x,t) = \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{x^2}{Dt}}\right) = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) C_{K0}, \quad (9)$$

а решение для распределения концентрации анионов

$$C_A(x,t) = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) C_{A0}. \quad (10)$$

Катионы и анионы вступают в следующую химическую реакцию:



Константа равновесия этой реакции

$$K = \frac{[K_m A_n]}{[K]^m \cdot [A]^n}. \quad (12)$$

Таким образом,

$$C_{K_m A_n} = K \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right). \quad (13)$$

Если растворимость вещества $K_m A_n$ ограничена, то количество вещества, выпавшего в осадок в единице объема, составляет

$$\hat{C}_{K_m A_n} = C_{K_m A_n} - C_{np_{K_m A_n}} ; \quad (14)$$

$$m_{KA} = \hat{C}_{KA} \cdot V = \left[KC_0 C_A \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} - C_{np_{K_m A_n}}\right) \right] V . \quad (15)$$

Анализ полученных соотношений

Графическое решение уравнения концентрационного распределения катионов по длине канала (9) представлено на рис. 3, решение уравнения для распределения анионов (10) – на рис. 4. В расчетах принято: $D = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, $z = 1$ (число электронов, участвующих в электродной реакции), рассматривается нитевидный канал с толщиной до 2 мм, продолжительность пропускания тока – до 12000 с. Концентрации приведены в относительных единицах. Расчет произведен на единицу площади поверхности.

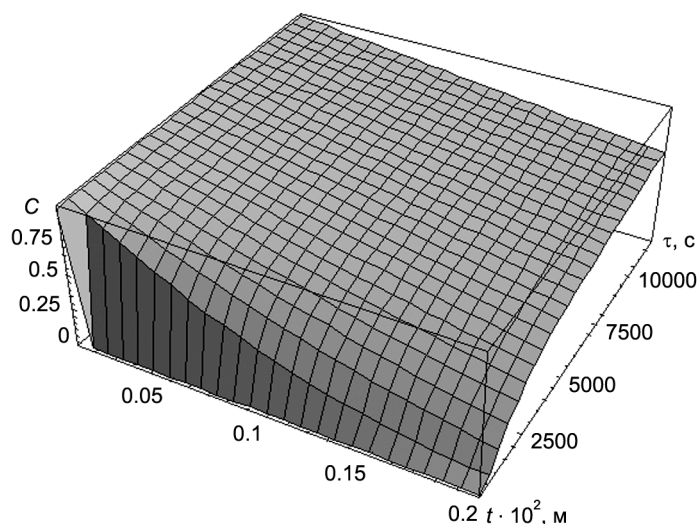


Рис. 3. Распределение концентрации катионов в зависимости от длины канала и времени процесса

Проведем анализ полученных концентрационных распределений. При увеличении времени протекания тока концентрация катионов внутри канала увеличивается. Наблюдается закономерное спадание концентрации катионов с увеличением расстояния от дна поры. С увеличением времени процесса величина концентрации растет.

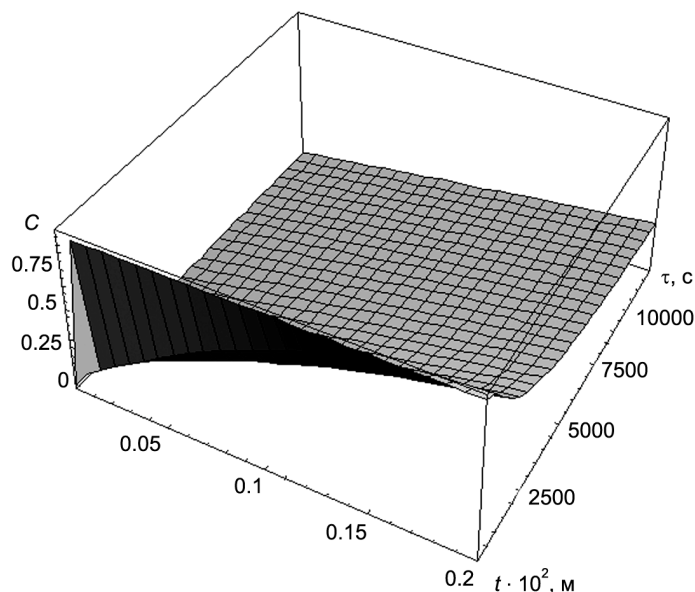


Рис. 4. Распределение концентрации анионов в зависимости от длины канала и времени процесса

Концентрация анионов внутри канала при увеличении времени процесса уменьшается. Наблюдается закономерное увеличение концентрации анионов с увеличением расстояния от дна поры.

На основе полученных распределений в соответствии с уравнением (13) построим концентрационное распределение для вещества $K_m A_n$ (рис. 5), получающегося по реакции (11). Пусть при этом $m = n = 1$, а само вещество является труднорастворимым.

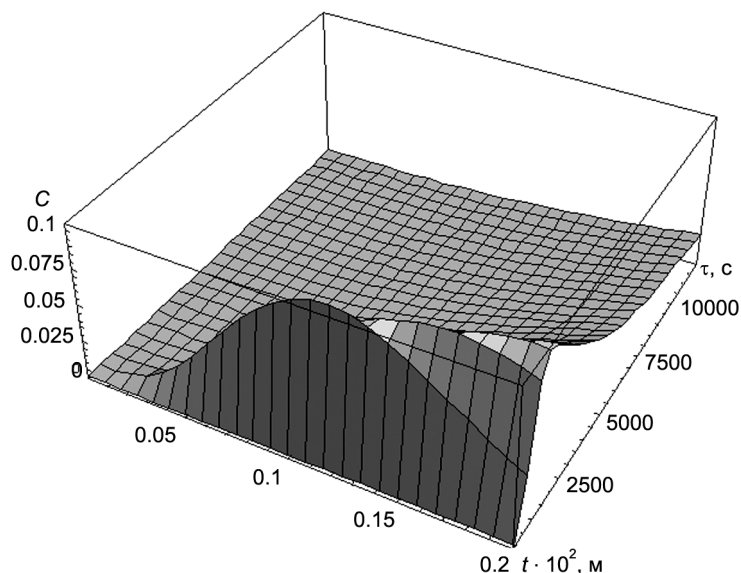


Рис. 5. Зависимость концентрации труднорастворимого соединения от длины канала и времени процесса

Концентрация труднорастворимого соединения по длине нитевидного канала возрастает и достигает максимума. Таким образом, становится очевидным, что наиболее активное заполнение канала происходит по мере его роста. На рис. 6 приведено концентрационное распределение труднорастворимого соединения для канала в пределах 200 мкм при времени пропускания тока 12 с.

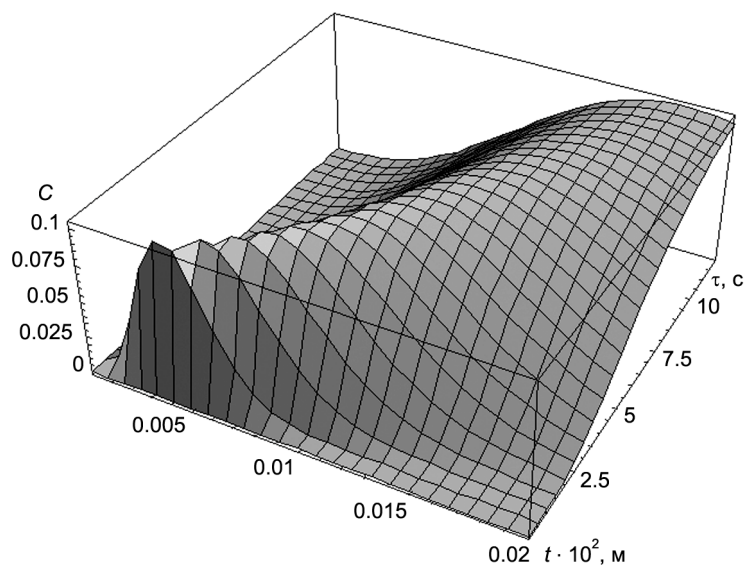


Рис. 6. Концентрационное распределение труднорастворимого соединения в нитевидном канале

Максимум концентрации труднорастворимого соединения всегда находится на некотором расстоянии от дна поры. Из сравнения распределений рис. 5 и 6 видно, что с увеличением времени протекания тока труднорастворимое соединение накапливается в виде осадка на выходе из нитевидного канала.

Определим скорость перемещения фронта труднорастворимого соединения. Скорость перемещения фронта определяется как производная от концентрации труднорастворимого соединения.

У образовавшегося осадка есть задний фронт, находящийся ближе к дну поры, и передний фронт – к выходу из пор. В процессе роста передний фронт наращивается, а задний растворяется, что приводит к перемещению образовавшегося конгломерата нерастворимого соединения. Графически распределение скорости перемещения фронта представлено на рис. 7.

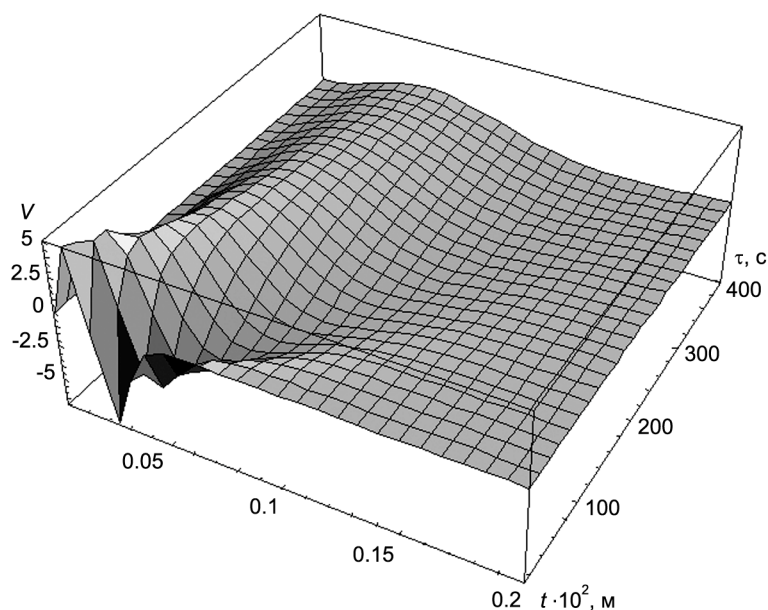


Рис. 7. Зависимость скорости перемещения фронта труднорастворимого соединения

С помощью полученных зависимостей для конкретного анодируемого металла можно также рассчитать количество, массу и объем труднорастворимого осадка по длине нитевидного канала, однако при этом необходимо учитывать степень гидратации труднорастворимого соединения.

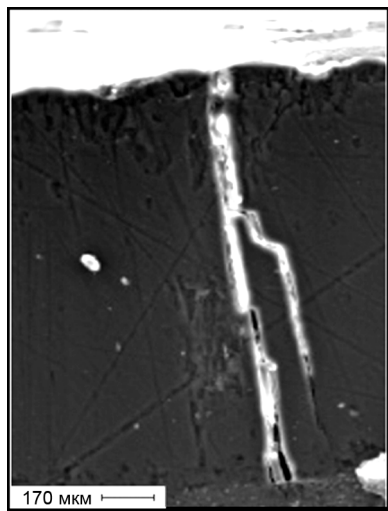
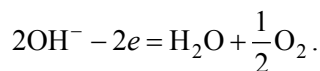


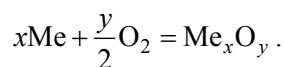
Рис. 8. Появление вторичного канала в покрытии

Как видно из распределения концентрации труднорастворимого соединения, величина максимума всегда находится на некотором расстоянии от дна поры, труднорастворимого соединения нет вблизи дна поры и на выходе из поры (рис. 6 и 7). Это приводит к уменьшению сечения нитевидного канала и влияет на концентрационное распределение ионов в электролите канала. В некоторых случаях канал закрывается плотно и наблюдается развитие параллельного канала, как показано на рис. 8.

Перекрытие канала образовавшимся труднорастворимым соединением также приводит к тому, что продукты электрохимической окислительной реакции не отводятся в объем раствора. Одной из реакций при положительной поляризации на дне нитевидного канала является выделение кислорода:



Выделяющийся кислород в виде пузырька в канале обладает значительным давлением, так как радиус канала маленький, а давление связано с размером канала обратно пропорционально. Химическое взаимодействие кислорода с металлом основного материала идет по реакции



Поскольку кислород выделяется на дне нитевидной поры, то это приводит к неравномерности в характере роста покрытия. Граница раздела металл – анодно-оксидный слой приобретает текстурированный характер. Особенно четко это прослеживается при переводе процесса анодирования в микроплазменный режим, когда взаимодействие металла с кислородом интенсифицируется микроплазменными разрядами (рис. 9).

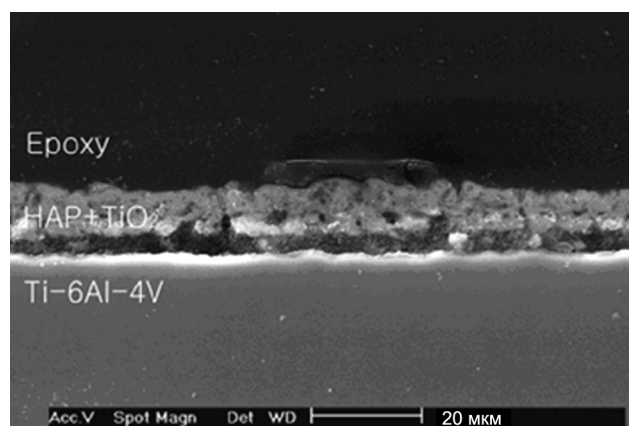


Рис. 9. Текстурированный характер границы раздела металл – анодно-оксидный слой

Выводы

В процессе моделирования было показано, что причиной образования нерастворимых соединений в нитевидных каналах является растворение материала основы и его диффузия в сторону раствора. Концентрация растворенного металла изменяется (уменьшается) по длине нитевидного канала. Аналогичные изменения идут и для аниона (с увеличением расстояния от дна поры концентрация увеличивается). Ион металла вступает в химическую реакцию с образованием нерастворимого соединения, причем количество нерастворимого соединения зависит от количества ионов металла и анионов, что определяет максимум. Образованные нерастворимые соединения играют важную роль при дальнейшем росте покрытия и влияют на структуру и пористость. Образовавшиеся нерастворимые соединения создают область с пониженной концентрацией реагирующих веществ и затрудняют отвод выделившегося газа, что приводит к интенсивному окислению поверхности и быстрому росту оксидной пленки. Разработана математическая модель, которая описывает динамику образования нерастворимых соединений в нитевидных каналах. Развитие работ в данном направлении позволит прогнозировать структуру границы раздела металл – покрытия и строение пористых анодных пленок, а следовательно, перейти к формированию заданной текстуры границы раздела.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамаев А.И., Мамаева В.А. Сильноточковые процессы в растворах электролитов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 254 с.
2. Мамаев А.И., Мамаева В.А., Бороков В.Н., Дорофеева Т.И. Формирование наноструктурных неметаллических неорганических покрытий путем локализации высокоэнергетических потоков на границе раздела фаз: учеб. пособие. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2010. – 360 с.
3. Будницкая Ю.Ю. Конструирование и технология получения оксидных покрытий с заданными физико-химическими свойствами в импульсном микроплазменном режиме: дис. ... канд. техн. наук. – Томск: ТГУ, 2003. – 210 с.
4. Аверьянов Е.Е. Справочник по анодированию. – М.: Машиностроение, 1988. – 224 с.
5. Камке Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. – М.: Наука, 1976. – 576 с.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия

E-mail: aim1953@yandex.ru

**Тюменский государственный нефтегазовый университет, г. Тюмень, Россия
E-mail: kolenchin@tsogu.ru

Поступила в редакцию 18.11.14,
после доработки – 24.03.15.

Мамаев Анатолий Иванович, д.х.н., профессор, директор НИОЦ «Микроплазменные технологии»;
Мамаева Вера Александровна, д.т.н., ст. науч. сотр. НИОЦ «Микроплазменные технологии»;
Коленчин Николай Филиппович, к.т.н., первый проректор по учебной работе;
Чубенко Александр Константинович, к.х.н., науч. сотр. НИОЦ «Микроплазменные технологии»;
Ковальская Яна Борисовна, инженер НИОЦ «Микроплазменные технологии»;
Долгова Юлия Николаевна, инженер НИОЦ «Микроплазменные технологии»;
Белецкая Екатерина Юрьевна, мл. науч. сотр.