ОБЩАЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

УДК 544.08

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ИМПУЛЬСНЫХ МИКРОПЛАЗМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2023 г. А. И. Мамаев^{а,*}, В. А. Мамаева^а, Ю. Н. Беспалова^а, П. Ф. Баранов^b

^а Национальный исследовательский Томский государственный университет Россия, 634050, Томск, просп. Ленина, 36 ^b Национальный исследовательский Томский политехнический университет Россия, 634050, Томск, просп. Ленина, 30 *e-mail: aim 1953@yandex.ru Поступила в редакцию 19.07.2022 г. После доработки 06.08.2022 г. Принята к публикации 26.09.2022 г.

Разработаны оборудование и программное обеспечение для проведения потенциометрических, амперометрических, вольт-амперометрических измерений при импульсном микроплазменном оксидировании в водных растворах электролитов. Комплексная установка позволяет определять скорости плазменных и электрохимических процессов в растворах электролитов, потенциалы зажигания и гашения плазменных разрядов, значение постоянной времени переходного процесса, а также исследовать влияние на микроплазменные процессы гидродинамических факторов, определять толщину покрытия и тип сплава.

DOI: 10.31857/S0032816223010196, EDN: PVRNXB

введение

Микроплазменные процессы в водных растворах электролитов широко используются в промышленности для нанесения покрытий и модифицирования поверхности [1–3], синтеза и модифицирования материалов [4], стерилизации и очистки поверхности от примесей и дезактивации загрязнений [5]. Они включают в себя связанные между собой физические, электрохимические, химические, плазмохимические процессы, каждый из которых имеет разную скорость и связан с параметрами проведения процессов. Поэтому разработка оборудования и методов исследования природы микроплазменных процессов является актуальной задачей.

Особенностью микроплазменных процессов в растворе является возможность оценки характера процесса по величинам тока и напряжения, которые можно моментально регистрировать в течение процесса. Разработка методов управления параметрами микроплазменного процесса непосредственно в процессе получения оксидных материалов позволит проводить диагностику покрытий по величинам тока и напряжения [1–8].

В этом плане представляют интерес микроплазменные процессы различной длительности, индуцируемые импульсами напряжения трапециевидной формы. Такой вид импульса позволяет исследовать микроплазменную систему *in situ* при выведении ее из состояния равновесия на восходящем фронте импульса, в равновесном возбужденном состоянии на площадке трапециевидного импульса напряжения и в состоянии приведения системы в равновесное состояние на нисходящем фронте импульса [1].

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИЗМЕРЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ ИМПУЛЬСНЫХ МИКРОПЛАЗМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Основной характеристикой физико-химических превращений при прохождении электрического тока через границу раздела металл—раствор является вольт-амперная характеристика (BAX). Величина плотности тока связана со скоростью электрохимических превращений на поверхности, а величина потенциала в равновесных условиях соответствует изменению энергии Гиббса:

$$\Delta G = -zFU,\tag{1}$$

где ΔG — изменение энергии Гиббса; z — число молей перенесенных электронов; F — число Фарадея; U — поляризация электрода. Эти величины характеризуют скорость и направление происходящих на поверхности реакций, энергию реализации основной и сопутствующих электрохимических реакций.

Поскольку электрохимические реакции – гетерогенные, важным условием при описании процесса создания нового материала является учет слабо перемешиваемого гидродинамического пограничного слоя, возникающего вблизи поверхности электрода. Пограничный гидродинамический слой возникает из-за внутреннего трения жидкости (вязкости). Ионы из объема раствора подходят к поверхности электрода и проходят через слабо перемешиваемый пограничный слой. Толщина пограничного слоя меняется в зависимости от скорости движения жидкости и режима (ламинарный, переходный, турбулентный). В связи с этим скорость подвода исходных веществ и скорость отвода продуктов реакции зависят от скорости движения жидкости. Поскольку гидродинамический пограничный слой может существенно ограничивать доставку исходных соединений к поверхности и отвод продуктов реакции от поверхности, то это влияет на концентрации реагентов и продуктов реакции. Лимитирующей стадией может быть как собственно электрохимическая реакция, так и стадии доставки реагентов и отвода продуктов реакции при образовании нового материала.

Пограничный гидродинамический слой имеет сложное строение. Толщина пограничного слоя зависит от режима движения жидкости, расстояния от поверхности металлического электрода, скорости движения жидкости, вязкости жидкости в соответствии со следующими выражениями:

для ламинарного потока

$$\delta = 3l^{1/2}V^{-1/2}v^{1/2},\tag{2}$$

для турбулентного потока

$$\delta = l^{0.1} V^{0.9} v^{17/30}, \qquad (3)$$

где δ — толщина пограничного слоя; l — расстояние от точки набегания потока; V — скорость движения жидкости в объеме; v — кинематическая вязкость.

Согласно уравнению (2), толщина пограничного слоя изменяется в зависимости от расстояния от точки набегания потока. Изменение толщины пограничного слоя приводит к разной плотности тока на различных участках, что обусловливает неравномерность скорости образования продукта. Для точных измерений необходимо, чтобы толщина пограничного слоя регулировалась и оставалась постоянной по всей обрабатываемой поверхности [9, 10].

Для исследований ВАХ микроплазменного процесса используется вращающийся электрод [9, 10], в центр которого направлены набегающие потоки электролита. Изменение скорости движения жидкости в зависимости от радиуса приводит к тому, что толщина пограничного слоя зависит только от вязкости жидкости и угловой скорости вращения электрода при ламинарном режиме движения жидкости (число Рейнольдса <2300):

$$\delta = 1.75\omega^{1/2} V^{1/6} D^{1/2},\tag{4}$$

где δ — толщина пограничного слоя; ω — угловая скорость вращения электрода; V — скорость движения жидкости в объеме; D — коэффициент диффузии.

В соответствии с уравнением (4) толщина пограничного слоя зависит от режима движения жидкости, угловой скорости вращения по всей рабочей поверхности вращающегося электрода и является постоянной по всей поверхности вращающегося электрода. Эти параметры хорошо контролируются, что позволяет использовать вращающийся электрод в изучении влияния гидродинамических факторов на скорость образования продуктов реакций при реализации микроплазменных процессов.

При локализации высокоэнергетических потоков достаточной плотности на поверхности электрола возникают микроплазменные разрялы. которые сопровождаются появлением световых потоков. При переходе электрохимических процессов в микроплазменные наблюдается смена электрохимической реакции на поверхности на высокотемпературную химическую реакцию, индуцируемую микроплазменным разрядом. Начинается это при потенциале зажигания микроплазменных разрядов, а заканчивается при потенциале их гашения. Поскольку происходит смена природы процесса, изменяются и свойства покрытия. Микроплазменные разряды имеют электронную часть (у поверхности) и ионную часть (в растворе, который двигается). Движение жидкости у поверхности отсутствует, поэтому электронная часть дуги (в анодном режиме) в меньшей степени подвержена влиянию движения жидкости. Ионная часть находится на границе пограничного слоя в жидкости, которая зависит от скорости движения жидкости и от толщины пограничного слоя. В процессе движения жидкости меняется толщина пограничного слоя, что влияет на длину и интенсивность микроплазменных разрядов.

Таким образом, гидродинамический фактор, потенциал зажигания и потенциал гашения дуги влияют на структуру и свойства формируемых материалов.

Цель данной работы — разработка исследовательского информационно-измерительного комплекса, позволяющего регистрировать параметры микроплазменных систем при воздействии на поверхность металлического электрода поляризующих импульсов напряжения трапециевидной формы с контролем физических, химических и гидродинамических факторов, влияющих на получение оксидных материалов функционального назначения. Для удобства работы комплекса разработано программное обеспечение, позволяющее визуализировать изменение формы тока, напряжения и ВАХ во времени на плоскости, а в трехмерном представлении — развернуть это изменение в пространстве.

ИНФОРМАЦИОННО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС

Разработан и изготовлен исследовательский информационно-измерительный комплекс, состоящий из микроплазменной, поляризующей и измерительной частей и оснащенный современным программным обеспечением, проверена его работоспособность.

Микроплазменная часть комплекса

Микроплазменная часть предназначена для прецизионных исследований высокоэнергетических процессов в растворах электролитов при прохождении импульсных токов высокой плотности и высокого напряжения (рис. 1). Микроплазменная часть комплексной установки представляет собой светонепроницаемый внутренний бокс 1 с вертикально расположенным внутри него вращающимся электродом 2, которые в свою очередь помещены в специальный светонепроницаемый внешний бокс 3, предназначенный для исследования световых потоков в микроплазменной системе. Микроплазменная часть комплекса позволяет контролировать толщину гидродинамического слоя на поверхности вращающегося электрода путем изменения его скорости вращения в ламинарном режиме движения жидкости. Для обеспечения надежного токоподвода к поверхности вращающегося электрода разработан токоподвод 4 из шести графитовых электродов. Скорость вращения электрода стабилизирована системой управления 5. Электрохимическая ячейка представляет собой кварцевый стакан 6 с расположенным по цилиндрической поверхности стакана электродом сравнения 7 из нержавеющей стали, поверхность которого составляет 200 см². Поскольку процесс сопровождается значительным энерговыделением, для стабилизации температуры разработана система циркуляции электролита с использованием двух согласованных насосов 8, обеспечивающих регулируемую скорость прокачивания электролита 9 через термостат 10. Это позволяет поддерживать постоянную температуру электролита и исключить его переливы, т.е. стабилизировать температуру электролита на протяжении всего процесса исследования. Регистрацию световых потоков, возникающих при микроплазменном разряде, проводили при помощи люксметра 11, датчик которого помещен снизу, под



Рис. 1. Схема микроплазменной части комплекса. *1* – внутренний бокс; *2* – вращающийся электрод; *3* – внешний бокс; *4* – токоподвод; *5* – система управления скоростью вращения электрода; *6* – кварцевый стакан; *7* – электрод сравнения; *8* – насосы; *9* – регулятор скорости прокачивания электролита; *10* – термостат; *11* – люксметр; *12* – компьютер.

днищем кварцевого стакана. Сигнал с датчика поступает на компьютер 12.

Поляризующая часть комплекса

Выбран источник напряжения с трапециевидным импульсом поляризующего напряжения, точно задающий напряжение, длительность и скважность импульсов. С целью уменьшения влияния внутренних параметров источника питания (сопротивления и емкости) на результат измерений применены быстродействующие силовые транзисторные матрицы, позволяющие включать и выключать систему за 20 нс и достигать скорости изменения потенциала на фронтах импульса порядка 10⁶-10⁸ В/с. Это позволяет исследовать микроплазменный процесс и, что важно, его начальные стадии. Измерения на площадке трапециевидного импульса напряжения дают возможность исследовать установившиеся процессы. Особое внимание уделяется фронтам импульса напряжения. Фронты трапециевидного импульса не регулируются источником питания, что позволяет исследовать физические и химические процессы в стационарном возбужденном состоянии при выведении исследуемой системы из равновесия и возвращении ее в равновесие после окончания действия импульса напряжения. Таким требованиям удовлетворяет источник питания "Корунд М1", разработанный по схеме накопления энергии на конденсаторах и транзисторного сброса энергии на нагрузку. Источник



Рис. 2. Измерительный комплекс.

питания позволяет регулировать частоту изменения напряжения от 5 до 300 Гц, длительность импульса — от 10 до 300 мкс, амплитуду напряжения от 50 до 600 В.

Поляризацию электрода можно измерить посредством двухэлектродной (задающее напряжение отождествляется с поляризационным) или трехэлектродной (дополнительный электрод расположен у поверхности вращающегося электрода) системы измерений. В связи с тем что поверхность электрода сравнения более чем в 100 раз больше поверхности рабочего электрода, величины поляризующих напряжений высокие, а водные растворы для микроплазменных систем — это высококонцентрированные электролиты с суммарной концентрацией до 100 г/л, результаты поляризующих измерений различаются менее чем на 1%. В этом случае измеряются ток и задающее напряжение. Для слабоконцентрированных электролитов необходимо работать с трехэлектродной системой, причем особое внимание нужно уделить материалу измерительного электрода (рис. 2), который должен обладать значительным быстродействием и низким сопротивлением. Такими свойствами могут обладать платиновый электрод или электрод из нержавеющей стали.

Измерительная часть комплекса

Измерительная часть предназначена для регистрации, накопления и обработки циклических ВАХ, позволяющих исследовать микроплазменные процессы. В задачи измерительной части входят:

 – регистрация полной формы импульсных сигналов тока и напряжения электрохимической ячейки, а также сохранение и накопление данных в цифровом виде в памяти компьютера через заданные интервалы времени;

 первичная обработка сигналов микроплазменного процесса и графический вывод их на экран монитора в процессе проведения исследования;

 построение ВАХ по мгновенным значениям сигналов тока и напряжения в процессе проведения исследования;

 построение ВАХ в трехмерном исполнении от времени для оценки временной динамики изменения процесса;

 постобработка сигналов микроплазменного процесса для последующего детального анализа.

Измерительный комплекс состоит из компьютера, многоканального аналого-цифрового преобразователя (АЦП), комплекта первичных преобразователей тока в напряжение, комплекта делителей напряжения и комплекта программного обеспечения (рис. 2).

АЦП представляет собой двухканальный осциллограф "GW Instek GDS-71062A", один канал которого используется для измерения напряжения, а другой – для измерения тока. Осциллограф позволяет получать цифровые отсчеты мгновенных значений тока и напряжения с частотой дискретизации 1 ГГц на канал для исследования однократных сигналов с полосой спектра до 100 МГц без интерполяции.

В качестве первичных преобразователей тока в напряжение используются:

– токовые клещи D38 "Chauvin Arnoux" с диапазоном измеряемого тока 1–9 кА;

 измерительный коаксиальный шунт с диапазоном измеряемого тока 5–20 кА [7].



Рис. 3. Интерфейс программы "GDS-71062A VI-2010".

Делители напряжения — измерительные пробники осциллографа с коэффициентами деления 1:1, 1:10, 1:100 — позволяют перекрыть весь диапазон возможных напряжений от 0 В до 1 кВ.

Программное обеспечение

Программное обеспечение состоит из трех отдельных программ: "GDS-71062A VI-2010"; "3D-визуализатор вольт-амперных характеристик"; "Анализатор электрических параметров микроплазменного процесса". Все программы написаны в среде графического программирования "LabView".

Программа "GDS-71062A VI-2010" используется для регистрации и графического представления мгновенных значений тока и напряжения микроплазменного процесса (рис. 3). Интерфейс программы представляет собой расширенную лицевую панель осциллографа "GW Instek GDS-71062A", которая позволяет задавать все режимы, предусмотренные его техническими характеристиками, и отображать данные каждого канала в виде осциллограмм. В программе имеется возможность регистрации осциллограмм импульсных сигналов в определенные моменты процесса с помощью задания временного интервала ("Шаг") или конкретных временных точек ("Реперные точки") от начала процесса. При проведении эксперимента осциллограф измеряет по двум каналам мгновенные значения напряжения и тока, записывает полученные данные в текстовый файл с указанием времени эксперимента, а также выводит на экран монитора осциллограммы и зависимость тока от напряжения в процессе проведения эксперимента. Это позволяет проводить текущий контроль микроплазменного процесса по току, напряжению и циклическим ВАХ. Подключение осциллографа, задание параметров для сохранения информации, таких как название файла и директория сохранения, выполняются при запуске программы.

Программа "3D-визуализатор вольт-амперных характеристик" разработана с целью создания универсальной рабочей среды для графического представления цифровых отсчетов мгновенных значений тока и напряжения, а также BAX в двухмерном и трехмерном представлении (рис. 4).

Программа позволяет загрузить для обработки группу файлов с экспериментальными данными мгновенных значений тока и напряжения. Причем графической обработке подвергаются данные, которые находятся в файлах, выделенных из группы с помощью специальных маркеров. Это позволяет быстро исключать из рассмотрения данные, отнесенные к артефактам.

Двухмерное представление позволяет визуализировать изменение формы тока, напряжения



Рис. 4. Интерфейс программы "3D-визуализатор вольт-амперных характеристик".

и ВАХ во времени на плоскости, а в трехмерном представлении — развернуть это изменение в пространстве. Панель снабжена сервисом вращения полученных графиков в трехмерном представлении по широте и долготе, а также изменения его масштаба.

Программа "Анализатор электрических параметров микроплазменного процесса" выявляет закономерности микроплазменных процессов (рис. 5).

После загрузки файлов с данными программа позволяет определить:

скорости изменения тока и напряжения;

 интегральные характеристики осциллограмм тока и напряжения;

 изменение активной или емкостной составляющей тока в течение импульса напряжения;

- изменение сопротивления покрытия.

Результаты измерений

Получены результаты измерений характеристик тока в микроплазменной системе, состоящей из алюминиевого анода (сплав АМгб) и стального катода (нержавеющий сплав 12Ч18Н10Т), помещенных в емкость с водным раствором солей, между которыми пропускается электрический ток высокого напряжения. Возможны измерения и с другими материалами. Состав электролита: $H_3BO_3 - 35$ г/л, NaOH – 15 г/л, NaF – 10 г/л, $H_3PO_4 - 11$ г/л, H_2O . Квалификация используемых материалов – особо чистые. Температура электролита 25–28°C.

На рис. 6 приведены нисходящие ветви ВАХ образования микроплазменных и анодных покрытий, зарегистрированных на нисходящем фронте импульса напряжения при разных скоростях перемешивания электролита.

Согласно рис. 6, процесс анодирования не зависит от скорости перемешивания электролита, что обеспечивает постоянную толщину покрытия по всей обрабатываемой поверхности детали. В микроплазменном режиме плотность тока зависит от скорости движения жидкости, что говорит о появлении нового фактора, который влияет на скорость нанесения покрытия.

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНО-ЕМКОСТНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ МИКРОПЛАЗМЕННОЙ СИСТЕМЫ

При импульсном микроплазменном оксидировании из-за изменения толщины оксидного слоя изменяется величина псевдоемкости нагрузки и ее активное сопротивление. Основной характеристикой на-

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ



Рис. 5. Интерфейс программы "Анализатор электрических параметров микроплазменного процесса".



Рис. 6. Вольт-амперные характеристики образования покрытий в микроплазменном режиме (**a**) и в отсутствие микроплазменного режима (**б**) при различных скоростях вращения электрода, об/мин: I - 0; 2 - 350; 3 - 610; 4 - 850; 5 - 1020; 6 - 1200; 7 - 1500; 8 - 1700; 9 - 2100. Длительность импульса 100 мкс, продолжительность нанесения покрытия 600 с [12].

несения покрытия является плотность активного тока (i_a) , определяющая скорость образования нового соединения — оксида металла. Плотность емкостного тока связана с током перезарядки двойных электрических слоев на границе раздела фаз. В данном случае емкостный ток является псевдоемкостным (i_c) [1]. Удельная активная составляющая тока определяется по силе тока на площадке трапециевидного импульса напряжения (dU/dt = 0). Псевдоемкостный ток на этом участке равен нулю ($i_c = 0$). Величину псевдоемкостного тока можно оценить путем вычитания плотности активного тока из общей плотности тока (суммы плотностей активного и псевдоемкостного тока). Расчет величины удельной псевдоемкостно осуществляется делением величины удельного псевдоемкостного тока на скорость изменения потенциала dU/dt на переднем фронте импульса напряжения. Поскольку разработанная аппаратура позволяет проводить измерения параметров



Рис. 7. Суммарная плотность активного и псевдоемкостного токов (1, 2), а также плотности активного (3, 6) и псевдоемкостного (4, 5) токов, зарегистрированные на алюминиевом Al (1, 3, 5) и титановом Ti (2, 4, 6) электродах при длительности импульса 200 мкс и задающем напряжении 400 В.

с частотой 50 с $^{-1}$, появляется возможность выявить динамику изменения активной и псевдоемкостной составляющих в процессе формирования покрытий.

На рис. 7 представлены плотности активного и псевдоемкостного токов при импульсном микроплазменном оксидировании алюминия (сплав A99) и титана (сплав BT 1-0) в электролите состава: $H_3BO_3 - 20$ г/л, $Na_2B_4O_7 \cdot 12H_2O - 30$ г/л, NaF - 10 г/л, $Na_2HPO_4 \cdot 10H_2O - 40$ г/л, H_2O . Квалификация используемых материалов – особо чистые. Температура электролита 25–28°С.

О приближении стадии завершения нанесения покрытия свидетельствует уменьшение плотности активного тока, что связано с увеличением толщины покрытия. Это приводит к увеличению сопротивления пористого оксидного слоя и уменьшению плотности тока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны быстродействующее комплексное оборудование и современное программное обеспечение для одновременных прецизионных измерений параметров микроплазменного процесса, регистрации циклических ВАХ микроплазменных разрядов, определения потенциалов зажигания и гашения микроплазменных разрядов, управления длительностью импульса, скоростью и характером движения жидкости (толщиной пограничного слоя), продолжительностью обработки металлической поверхности, толщиной покрытия. Комплексная установка обеспечивает следующие возможности.

1. Выявление типа сплава по внешнему виду и параметрам ВАХ [11]. Экспресс-определение природы (алюминиевый, магниевый, титановый, ...), марки и состояния (пережог, деформация, ...) сплава возможно в силу того, что при одинаковой продолжительности микроплазменной обработки металлических материалов и одинаковом составе электролита скорость реализуемых электрохимических процессов отличается для различных сплавов: каждому образцу сплава соответствует своя, только ему характерная вольт-амперная кривая [1, с. 261]. Уникальность форм ВАХ обусловлена составом оксидируемого электрода.

2. Определение скорости нанесения покрытий по параметрам ВАХ.

3. Определение потенциалов зажигания и гашения микроплазменных разрядов, значения постоянной времени переходного процесса [12].

4. Исследование влияния гидродинамических факторов на параметры микроплазменных процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Мамаев А.И., Мамаева В.А., Бориков В.Н., Дорофеева Т.А. Формирование наноструктурных неметаллических неорганических покрытий путем локализации высокоэнергетических потоков на границе раздела фаз. Томск: Изд-во Томского ун-та, 2010.
- 2. Гордиенко П.С., Хрисанфова О.А., Коркош С.В. Патент РФ № 1788793. Опубл. 27.05.1996.
- 3. Дураджи В.Н., Парсаданян А.С. Нагрев металлов в электролитной плазме. Кишинев: Штиинца, 1988.
- 4. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. Т. 2. М.: Техносфера, 2011.
- 5. *Мамаев А.И., Мамаева В.А., Выборнова С.Н.* Патент РФ № 2126691. Опубл. 27.02.1999.
- 6. Марков Г.А., Белеванцев В.И., Слонова А.И., Терлеева О.Л., Шулепко Е.К., Кириллов В.И. // Трение и износ (ВНТЖ). 1988. Т. 9. Вып. 2. С. 286.
- 7. *Muravyov S.V., Borikov V.N., Natalinova N.M.* // Measurement and Control. 2009. V. 42. Issue 2. P. 44. https://doi.org/10.1177/002029400904200202
- Golubkov P.E., Pecherskaya E.A., Melnikov O.A., Zinchenko T.O., Kozlov G.V., Antipenko V.V. // Journal of Physics: Conference Series. 2020. 1695. P. 012178. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1695/1/012178.
- 9. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1983.
- Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967.
- Мамаев А.И., Дорофеева Т.И., Бориков В.Н., Мамаева В.А. // Технология металлов. 2006. № 6. С. 37.
- Мамаев А.И., Мамаева В.А., Беспалова Ю.Н. // Журнал технической физики. 2022. № 9. С. 1440. https://doi.org/10.21883/JTF.2022.09.52937.90-22