**Физико-химическая модель процессов в анодном микроразряде**

В.Ф. Борбат, О.А. Голованова, А.М. Сизиков, Омский государственный университет, кафедра неорганической химии

Oксидные слои, образующиеся на анодах из алюминия, титана, тантала и некоторых других металлов при прохождении электрического тока между электродами, погруженными в электролит, обладают в ряде случаев высокими защитными и диэлектрическими свойствами. В настоящее время лабораториями различных стран проводится значительный объем исследований, направленных на установление возможностей улучшения защитных и электрических свойств анодных покрытий, поиск оптимальных составов электролитов, повышение технологичности процесса и так далее. Накопленный в последнее время практический опыт использования плазменно-электролитической анодной обработки для создания защитных покрытий значительно опередил имеющиеся в указанной области теоретические представления.

Исходя из литературных и наших экспериментальных данных можно принять физическую модель анодного микроразряда, основная идея которой состоит в том, что анодный микроразряд есть сочетание искрового пробоя барьерной части оксидной пленки и газового разряда в возникшем после пробоя газо-плазменном пузырьке. Рассмотрим соответствие предлагаемой модели экспериментальным результатам с учётом последовательности процессов.

Оксидирование. При оксидировании (при постоянном напряжении на электродах ) образуются слои толщиной до сотен микрон. Наряду с образованием новых слоев оксида, идет и процесс их растворения. В ряде работ показано, что в доискровой период роста оксидной пленки происходит включение в объем оксида анионов электролита, например, сульфат-ионов [1]. В пористых пленках анионы появляются в анодном оксиде за счет механического "встраивания" компонентов раствора. Содержание включенных в оксид анионов определяется их способностью адсорбироваться на поверхности осадка или даже образовывать соединения нестехиометрического состава.

При изучении фазового и элементного состава покрытий, получаемых плазменно-электролитической обработкой, было установлено, что при данном способе получения покрытий происходит внедрение сульфат-ионов в пленку. Причем вид регистрограмм дает основание предположить, что "заработка" компонентов электролита происходит в местах возникновения анодных микроразрядов в момент их "залечивания", поэтому распределение компонентов электролита по пленке является не равномерным и отличается от распределения в пленках, полученных обычным анодированием.

Пробой - сложный вероятностный процесс, который может происходить в данной точке диэлектрика в достаточно широком диапазоне напряжений и времени. Важнейшими процессами для начала пробоя являются изменение объемного заряда около катода (раствора электролита) и увеличение объемной инжекции электронов в зону проводимости диэлектрической пленки. Эти процессы способствуют развитию пробоя. Начало пробоя связано с развитием электронных лавин. Вполне вероятно, что источником первичных ионов могут быть примесные уровни в оксиде. Такой механизм предполагает особую роль компонентов электролита, внедренных в оксид, в первую очередь анионов. Именно поэтому возможность получения анодно-искровых покрытий во многом определяется составом раствора. Электроны, попавшие в зону проводимости и ускоренные под действием поля, приобретают энергию, достаточную для того, чтобы вызвать ударную ионизацию атомов в оксиде. Последняя приводит к возникновению лавин, которые, достигая поверхности металла, образуют каналы пробоя. Существование линейной зависимости пробивного напряжения от толщины указывает на однородность поля при пробое и на электрический характер пробоя.

Разрушение оксидной пленки - при воздействии анодных микроразрядов на растворы серной кислоты действию ускоренных в электрическом поле электронов будут подвергаться молекулы воды и серной кислоты. Данные об ионизации этих растворов имеются в литературе [2,3,4]. Исходя из них, наиболее вероятными ионами в плазме микроразрядов, скорее всего, будут ионы с наименьшими потенциалами появления, т.е. для молекул воды следует ожидать H2O+, для серной кислоты H2SO4+ и менее вероятно HSO4+.

Итак, процессы ионизации и диссоциативного прилипания электронов дают следующие ионы при воздействии микроразрядов на растворы серной кислоты (реакции 1-5). е + Н2О  Н2О+ + 2е (1), е + Н2SO4  H2SO4+ + 2e (2), или HSO4 + H+ + 2e (3), e + H2O  OH + H- (4), e + H2SO4  H + HSO4- (5).

Образующиеся по этим реакциям положительные и отрицательные ионы имеют два различных пути своих превращений : 1) нейтрализация зарядов; 2) ион-молекулярные реакции. Образующиеся в результате диссоциации возбужденных частиц и по ион-молекулярным реакциям радикалы вступают в реакции отрыва атома Н от молекул, находящихся в газовом пузырьке, и в реакции рекомбинации.

После образования радикалов идут реакции отрыва атома Н: H(OH, HSO4) + H2SO4  H2(H2O, H2SO4) + HSO4 (6), H(HSO3) + H2O  H2(H2SO3) + OH (7) и реакции рекомбинации радикалов: HSO4 + OH  H2SO4 (8), HSO4 + HSO4  H2S2O8 (9), OH + OH  H2O2 (10), H + HSO4  H2SO4 (11).

Образование диоксида серы возможно в результате взаимодействия возбужденных плазмой микроразрядов молекул серной кислоты с соседними молекулами: H2SO4\* + H2SO4  H2SO3 + H2SO5 (12), или также возможен механизм: H2SO4\*  H2SO3 + O (13). Образующиеся H2SO3 и H2SO5 из-за высокой температуры в зоне микроразрядов термически диссоциируют по уравнениям:

H2SO3  H2O + SO2 (14), 2H2SO5  2H2SO4 + 0,5 O2 (15).

Часть радикалов выходят за пределы газового пузырька микроразряда в окружающую его жидкость, где вступают в реакции рекомбинации друг с другом и реагируют с компонентами электролита. Выход продуктов в результате процессов, протекающих в припузырьковом слое электролита, будет зависеть от концентрации серной кислоты (т.е. от доли ионов, присутствующих в растворах серной кислоты разной концентрации).

Согласно предлагаемому механизму химических превращений серной кислоты при увеличении ее концентрации в растворе, иначе - при возрастании ее концентрации в газовом пузырке микроразряда произойдет увеличение количества впрямую ионизованных и возбуженных электронным ударом молекул серной кислоты. Так как из-за малой ионизации при обычных для газового разряда энергиях электрона химические превращения веществ осуществляются в основном через возбужденные состояния, то в случае воздействия микроразрядов при возрастании концентрации серной кислоты следует ожидать увеличения выхода продуктов, для которых предшественником являются возбужденные частицы.

При увеличении концентрации серной кислоты (более 14М) доля молекул серной кислоты в газоплазменном пузырьке возрастает, соответственно происходит разложение растворенного вещества за счет прямого действия плазмы микроразрядов. Для растворов серной кислоты менее 14 М превращение растворенного вещества в основном происходит за счет действия плазмы на растворитель - косвенное действие. Благодаря этому возрастает вероятность протекания реакций 9,10,11,13, приводящих к образованию стабильных молекулярных продуктов: диоксида серы и перекисных соединений.

"Залечивание" поры - дальнейшее расширение плазменного образования достаточно быстро приводит к значительному снижению температуры последнего и, как следствие, к уменьшению концентрации носителей разряда, обрыву тока и стремительному охлаждению канала. Исчезновение газо-плазменного пузырька будет происходить после погашения газового разряда в нем. Погашение газового разряда, как известно, произойдет при снижении плотности тока в нем ниже минимально допустимой для самоподдержания разряда. В случае микроразрядов причинами уменьшения плотности тока газового разряда могут являться: 1) обеднение со временем припузырькового слоя электролита переносчиками тока, из-за чего электролит становится неспособным обеспечивать минимально допустимую для самоподдержания разряда плотность тока, и газовый разряд гаснет; 2) увеличение размеров пузырька микроразряда из-за испарения в него окружающей его жидкости; 3) заплавление или "залечивание" (путем анодирования в газовой плазме) канала пробоя в барьерной части оксидной пленки. Образовавшийся при первом пробое кратер обычно достигает поверхности металла. В этом месте плотность тока становится максимальной благодаря относительно малому сопротивлению электролита в кратере, что обеспечивает быстрое появление оксидной пленки (продукта плазмо-химической реакции МеxОy). Происходит "залечивание" места пробоя, нарастает толщина оксидной пленки, причем преимущественно в глубь материала подложки.

Таким образом, в работе на основании результатов эксперимента и литературных данных предложен механизм воздействия анодного микроразряда на растворы серной кислоты, включающий следующие стадии:

-образование возбужденных и ионизированных молекул в пузырьке микроразряда из-за протекания в нем газового разряда;

-протекание реакций с образованием радикалов и молекулярных продуктов, реакции которых друг с другом и исходными веществами дают основную массу конечных продуктов;

-диффузионный вынос образующихся радикалов и других частиц за пределы газового пузырька, реакции которых приводят к конечным молекулярным продуктам в припузырьковом слое электролита.

**Список литературы**

Баковец В.В., Поляков О.В., Долговесова И.П. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов // Новосибирск: Наука, 1991. С.63-68.

Nagatant T.,Yashinara S.T. Studies on the fragment ion distribution and their reaction by the of a charge spectrometer // J. Bull. chem. Soc. Jap., 1973. V.46. N 5. P.1450-1454.

Mann M., Hastrulid A., Tate J. Ionization and dissociation of water vapor and ammonia by electron impact // J. Phys. Rev. 1980. V.58. P.340-347.

Иванов Ю.А., Полак Л.С. Энергетическое рапределение электронов в низкотемпературной плазме // Химия плазмы М.: Атомиздат, 1975. Вып. 2. C.161-198.