

+На правах рукописи



ЛЯХОВИЧ АЛЕВТИНА МИХАЙЛОВНА

**СУБМИКРОННЫЕ И НАНОРАЗМЕРНЫЕ
ОРГАНИЧЕСКИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА**

Специальность
05.16.09 Материаловедение (в машиностроении)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Ижевск 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Физико-технический институт УрО РАН», г. Ижевск

Научный консультант

Кашапов Наиль Фаикович д.т.н., профессор, член-корр. АН РТ, академик РАИН, ФГАОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет, проректор по инновационной деятельности.

Официальные оппоненты:

Кудинов Владимир Владимирович, д.т.н., профессор Федерального государственного бюджетного учреждения науки (ФГБУН) «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН», главный научный сотрудник.

Коваль Николай Николаевич, д.т.н., профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт сильноточной электроники СО РАН» г. Томск, заместитель директора по научной работе.

Бобрышев Анатолий Николаевич, д.т.н., профессор, член-корр. РААСН, член-корр. РАИН, ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», профессор.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Защита состоится 11 октября 2014 года в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.081.31 при ФГАОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет по адресу: 423810, Татарстан, г. Набережные Челны, пр. Мира, 13А, Набережночелнинский институт (филиал) ФГАОУ ВПО Казанского (Приволжского) федерального университета, УЛК-5, ауд.309.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Набережночелнинского института (филиал) ФГАОУ ВПО Казанского (Приволжского) федерального университета

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 423810, Татарстан, г. Набережные Челны, пр. Мира, 68/19, диссертационный совет Д 212.081.31

Автореферат разослан _____ 2014г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
к.т.н.



Мавлеев И.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Ежегодно общемировые потери от воздействия климата (коррозии, старения, биоповреждений) на сложные технические системы достигают триллионы долларов [1]. Ресурс надежности изделия при воздействии климатических факторов во многом определяют системы защиты. В число их входят защитные покрытия, которые остаются одними из наиболее экономически эффективных средств защиты от коррозии [2]. Современное материаловедение требует создания покрытий новых поколений, таких как, тонкие пленки и многослойные покрытия. Для получения таких материалов необходимо внедрение и эксплуатация новых наукоемких разработок, конкурентно способных и востребованных на мировом рынке. В области защиты металлов от атмосферной коррозии одним из перспективных направлений является создание наноразмерных и субмикронных консервационных органических покрытий, позволяющих обеспечить надежность и долговечность функциональных свойств деталей и изделий машиностроения в процессе изготовления, хранения и транспортирования. Такие покрытия, находящиеся в пределах допусков на размеры конструкционных деталей, сохраняют рабочие параметры деталей и создают постоянную техническую готовность изделий к эксплуатации.

Среди многообразия методов консервации деталей и изделий на сегодняшний день актуальными являются методы формирования тонких покрытий с использованием низкотемпературной плазмы и летучих ингибиторов коррозии. Плазменная полимеризация позволяет получать покрытия с высокой сплошностью, хорошей адгезией к субстрату, низкой растворимостью и может быть альтернативой нанесению покрытий из грунтовок, смазок, лакокрасочных и полимерных материалов. К достоинству метода можно отнести отсутствие вредных выбросов в окружающую среду; возможность получения покрытий из органических соединений самых различных классов; способность варьировать состав и структуру покрытий путем изменения состава газовой среды плазмы и режимов плазмообработки; осуществлять в одном плазмохимическом реакторе очистку поверхности металла, нанесение покрытия и модификацию (плазмообработку) нанесенного покрытия. Полимеризации в плазме характеризуется разрушением плазмообразующего вещества; большим количеством активных частиц и центров роста; коллективным взаимодействием частиц; быстрым ступенчатым механизмом. Экстремальные условия формирования покрытий в плазме ставят вопросы взаимосвязи структурных особенностей плазмообразующего вещества с физико-химическими и функциональными свойствами получаемых покрытий. Практически нет работ, где бы рассматривались стадии роста пленок в НТП и их взаимосвязь с рельефом поверхности, физико-химическими, механическими и антикоррозионными свойствами. Сложность явлений при формировании органических покрытий в плазме вынуждает использовать углеводороды (модельные вещества) при установлении фундаментальных закономерностей влияния состава, структуры веществ и режимов плазмообработки на функциональные свойства покрытий.

При адсорбции летучих ингибиторов коррозии практически не рассмотрены вопросы влияния фазового состояния ингибитора, природы растворителя на физико-химические процессы в межфазной области, на механизм формирования защитных свойств покрытия. Известно [3], что повысить антикоррозионные свойства покрытий из летучих ингибиторов коррозии можно путем обработки их в низкотемпературной плазме, однако причины, приводящие к этому не известны.

В связи с этим актуальным является установление фундаментальных закономерностей формирования субмикронных и наноразмерных функциональных органических покрытий, обладающих заранее заданными свойствами. Для этого необходимо целенаправленное комплексное изучение физико-химических превращений в поверхностных и межфазных слоях покрытий с использованием сложного оборудования и принципиально новых методик исследования.

Поскольку материалы и сплавы на основе железа являются самыми крупнотоннажными в машиностроении, то для выявления общих закономерностей формирования покрытий для этой группы материалов рационально рассмотреть в качестве подложки железо.

Цель работы заключается в разработке научных основ формирования субмикронных и наноразмерных органических покрытий, обеспечивающих надежность и долговечность изделий из материалов на основе железа, путем установления влияния химической структуры исходных органических веществ и способов получения покрытий на их антикоррозионные свойства.

В работе решались следующие **задачи**:

1. Исследовать закономерности формирования физико-химических свойств покрытий из углеводов под действием низкотемпературной плазмы в зависимости от структуры углеводорода (длины молекулы, наличия кратных связей в линейных и циклических структурах).

2. Установить влияние режимов и продолжительности плазмообработки на физико-химические свойства покрытий из углеводов.

3. Установить взаимосвязь химической структуры плазмообразующего мономера с защитной антикоррозионной способностью покрытий, получаемых из углеводов в низкотемпературной плазме на железе.

4. Выявить влияние агрегатного состояния ингибитора, природы растворителя, кислотности среды на формирование защитных свойств покрытий на железе.

5. Исследовать причины повышения антикоррозионной способности покрытий образованных летучим ингибитором коррозии (*m*-нитробензоатом гексаметиленмина), при воздействии низкотемпературной плазмы остаточного воздуха.

6. Разработать экспериментальные методики изучения физико-химических и механических свойств субмикронных и наноразмерных органических покрытий.

7. Выдать рекомендации к технологическим процессам создания субмикронных и наноразмерных антикоррозионных консервационных покрытий на железе.

Исследования по тематике диссертационной работы проводились в рамках фундаментальных научно-исследовательских работ ФТИ УрО РАН: № госрегистрации 01.9.90 002477 «Исследование процессов локальной адсорбции молекул на поверхности металлов при формировании функциональных ультратонких органических слоев»; № госрегистрации 01.2.006 03319 «Исследование процессов межфазных взаимодействий при формировании наноструктурных композиционных материалов»; № госрегистрации 01.2. 003 05811 «Структура, фазовый состав, межфазные взаимодействия и физико-химические свойства наносистем на основе Fe и sp-элементов при деформационных и термических воздействиях»; по грантам РФФИ 95-03-08649-а «Развитие методов количественного анализа функциональных групп в поверхностных слоях органических соединений», 01-03-96461-p2001урал «Применение селективных химических реакций в аналитической зондовой

микроскопии», № 01-03-96463 «Исследование взаимосвязи структуры поверхности и защитной способности плазмополимеризованных пленок»; 04-03-96023 «Электрохимическое и коррозионное поведение высокодисперсных металлических систем на основе железа»; междисциплинарного проекта Президиума УрО РАН «Наноразмерные поверхностные структуры и их связь с механическими, химическими и физическими свойствами материалов» (2009-2011 г.г.).

Научная новизна.

1) Установлен механизм формирования полимерных покрытий в высокочастотной низкотемпературной плазме углеводородов, который включает три стадии независимо от режимов, продолжительности плазмообработки, химической структуры и длины молекулы углеводорода:

- на первой стадии (последний рост) формируется химически связанный с подложкой слой, который однороден по химическому составу, слабо структурирован и повторяет рельеф подложки;

- на второй стадии (островковый рост) осуществляется формирование покрытия путем образования трехмерных островков, представляющих собой макромолекулярные образования;

- на третьей стадии (разрушение покрытия) происходит деструкция полимерных цепей.

Существует критическая температура перехода ко второй и третьей стадии формирования покрытия, которая зависит от химической структуры углеводорода. Кинетика изменения физико-химических свойств растущей пленки обусловлена энергией разрыва связей в молекулах плазмообразующего углеводорода и химической структурой радикала, образованного при конверсии углеводорода. Каждая стадия роста пленок характеризуется специфическим рельефом, что позволяет определять стадию формирования и предсказать физико-химические свойства пленок.

2) Показано, что наноразмерные и субмикронные полимерные покрытия, полученные на железе в низкотемпературной плазме углеводородов, проявляют свойства ингибиторов коррозии смешанного действия. Механизм защитного действия полимерных покрытий является адгезионно – барьерным.

3) Установлено, что защитные слои ингибиторов коррозии на железе представляют собой многослойные полимолекулярные структуры, включающие хемосорбированные продукты химических превращений ингибитора на поверхности металла и адсорбционные слои, химически не связанные с металлом.

Агрегатное состояние ингибитора и тип растворителя не влияют на механизм формирования слоев из ингибиторов коррозии, но определяют химический состав и толщину адсорбированных слоев.

4) Показано, что под действием низкотемпературной плазмы остаточного воздуха происходит усиление защитных свойств покрытия, образованного летучим ингибитором коррозии, вследствие образования дополнительных адгезионных связей между покрытием и металлом и увеличения барьерных свойств покрытия.

5) Разработаны методики оценки физико-химических свойств субмикронных и наноразмерных органических покрытий:

- оценки степени структурирования полимерных органических слоев и покрытий с использованием метода атомно-силовой микроскопии;

- корректного определения значений краевых углов смачивания в условиях изменяющейся влажности среды;

- долгосрочной защитной способности полимерных покрытий на металлах с использованием многократной циклической вольтамперометрии;
- «вскрытия» и сохранения межфазного слоя в системах «железо - наноразмерное полимерное покрытие» для прямого анализа методами исследования поверхности.

На защиту выносятся:

1. Трехстадийный механизм формирования органических полимерных покрытий из углеводородов в низкотемпературной плазме.

2. Механизм антикоррозионного действия органических покрытий, полученных на железе из углеводородов в низкотемпературной плазме.

3. Механизм формирования защитных покрытий при адсорбции ингибиторов коррозии на поверхности железа из паров, жидкостей, растворов ингибиторов в воде, толуоле и кислоте.

4. Механизм воздействия низкотемпературной плазмы остаточного воздуха на физико-химические превращения в покрытия, сформированном из раствора летучего ингибитора коррозии.

5. Закономерности влияния режимов, продолжительности плазмообработки, структуры и длины углеводорода на свойства плазмоосажденных покрытий на железе.

6. Методики оценки: степени структурирования субмикронных и наноразмерных полимерных органических покрытий; «вскрытия» межфазного слоя в системах «железная подложка – наноразмерное полимерное покрытие»; определения поверхностной энергии образцов при различной влажности среды с помощью измерения краевых углов смачивания.

Практическая значимость работы: Полученные результаты способствуют развитию научных основ промышленной технологии получения на металлах и сплавах наноразмерных и субмикронных органических покрытий с заданными функциональными свойствами.

1. Установленные механизмы формирования пленок в низкотемпературной плазме углеводородов на железе позволяет решить проблему создания защитных покрытий нового поколения – многослойных наноразмерных покрытий с определенной последовательностью слоев различной химической природы, каждый из которых может выполнять свою задачу как независимо, так и в совокупности с другими слоями.

2. Выявленная взаимосвязь рельефа со стадиями формирования покрытий в низкотемпературной плазме углеводородов дает возможность уйти от масштабного фактора реактора, создающего плазму, и по рельефу поверхности покрытия предсказывать ее свойства.

3. Наноразмерные и субмикронные консервационные покрытия, получаемые в плазме углеводородов, могут быть использованы в общем, специальном и точном машиностроении для сохранения формы, размеров деталей и изделий при их хранении, транспортировании и эксплуатации, что подтверждается соответствующими актами, представленными в приложении к диссертации. Покрытия обладают товарным видом, не требуют расконсервации, прозрачность покрытий позволяет проводить контроль состояния поверхности изделий в процессе их хранения.

4. Установленные закономерности формирования хемосорбированных слоев летучих ингибиторов на железе позволяют рекомендовать нанесение покрытия из паров как предпочтительное по сравнению с нанесением из жидкости.

6. Разработанные методики аттестации органических (полимерных) покрытий могут быть использованы для оценок химических, механических и антикоррозионных свойств субмикронных и наноразмерных покрытий.

Применение результатов исследований. Результаты диссертационной работы нашли практическое применение при решении задач консервации и повышения конкурентоспособности и надежности деталей и изделий на предприятиях г. Ижевска: ОАО ИЭМЗ «КУПОЛ», ФГУП «Ижевский механический завод», ОАО НИИМТ, ОАО НПО «Ижмаш». Результаты работы используются в учебном процессе при подготовке специалистов, бакалавров и магистров в ФГБОУ ВПО «Удмуртский государственный университет» и ФГБОУ ВПО «Ижевский государственный технический университет».

Степень обоснованности и достоверности научных положений и выводов, сформулированных в диссертационной работе. Научные положения и выводы, сделанные в работе, основывается на фундаментальных закономерностях физики и химии поверхности. Получены непротиворечивые результаты, которые согласуются с данными, приведенными в научной литературе. В работе использована методология диагностики локальных физико-химических, электрохимических и механических свойств поверхностных и межфазных слоев с использованием комплекса современных приборов и методов, чувствительных к свойствам поверхности материалов. Разработанные методики апробированы на тестовых объектах и аттестованных веществах. Воспроизводимость результатов испытаний подтверждена на большом количестве образцов. Экспериментальные результаты исследований обработаны с применением методов математической статистики.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на 55 конференциях, в том числе на 15-ти международных: Московская международная конференция по композитам, 1990; Всесоюзная конференция «Физика и механика композиционных материалов на основе полимеров», Гомель, 1990; '93 Asian Fire Seminar, Peking, 1993; VI Conf. on Applic. of Surface and Interface Analysis, Montreux, Switzerland, 1995; IV Intern. Conf. of Nanostruct. Materials, Stockholm, Sweden, 1998; Intern. Conf. on Colloid Chemistry and Physical-Chemical Mechanics, Moscow, 1998; I Всерос. конф. «Химия поверхности и нанотехнологии», Хилово, Россия, 1999; Сопещания «Зондовая микроскопия - 2000», Нижний Новгород, 2000; V, VI, VII, IX Всерос. конф. «Физико-химия ультрадисперсных (нано-) систем», Екатеринбург, 2000; Томск, 2002; Москва, 2006; Ижевск, 2010; Conference on «Scanning probe microscopy», Nizhny Novgorod, 2001, 2002, 2003, 2004; III Межд. конф. «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии», Санкт-Петербург, 2001; III Intern. Conf. «Physics of low-dimensional structures», Chernogolovka, Russia, 2001; 6th International Conference on modification of materials with particle beams and plasma flows, Tomsk, 2002; X APAM Topical Seminar and II Conf. «Materials of Siberia», «Nanoscience and technology», Novosibirsk, Russia, 2003; IV международной школе-семинаре «Современные методы исследования и предупреждения коррозионных разрушений», Ижевск, 2003; XVI, XVIII Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-2003, ВИП-2007», Звенигород, 2003, 2007; Всерос. научная конф. по физике низкотемпературной плазмы «ФНТП-2004», Петрозаводск, 2004; Intern. Conf. Mechanochemical synthesis and sintering, Novosibirsk, 2004; Intern. Conf. «Nanoparticles, Nanostructures and Nanocomposites», S.-Petersburg, 2004; Симпозиум «Нанопизика и наноэлектроника», Нижний Новгород, 2005, 2006; Межд. конф. «Физико-химические основы новейших технологий XXI века», Москва,

2005; V нац. конф. по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования наноматериалов и наносистем, Москва, 2005; IV международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии, Иваново, Россия, 2005; Международная научная конференция «Тонкие пленки и наноструктуры», Москва, 2005; III Научно-практическая конференция «Проблемы механики и материаловедения», Ижевск, 2006; III Международная конференция «Покрывтия и обработка поверхности», Москва, 2006; V Международная конференция «Физика плазмы и плазменные технологии», Минск, Беларусь, 2006; XIX, XX Всерос. школа-семинар. «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь», Ижевск, 2007; Новосибирск, 2010; I, II, Всероссийская конференции с международным интернет-участием «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к nanoиндустрии» Ижевск, 2007, 2009; XV Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел «РЭМ – 2007», Черногоровка, 2007; III Международная школа «Физическое материаловедение». «Наноматериалы технического и медицинского назначения», Самара, Ульяновск, Тольятти, Казань, 2007; IV-я Всероссийская конференция ФАГРАН-2008 "Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах", Воронеж, 2008; Конференция «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем», Москва, 2009; Всероссийская конференция «Современные проблемы коррозионно-электрохимической науки», Москва, 2010; II, IV, V Научно-техническая конференция «Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий», Казань, 2010, 2012, 2013 г.; III, IV Всероссийская конференции с международным интернет-участием «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к nanoиндустрии» Ижевск, 2011, 2013.

Основные результаты работы изложены в 76 статьях, из них 35 опубликованы в журналах, включенных в список ВАК РФ, их перечень приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 7 глав, заключения, двух приложений и списка литературы. Объем диссертации – 410 стр., включая 155 рисунка, 26 таблиц. Список литературы содержит 435 наименований.

Во введении обсуждается актуальность темы работы, степень ее разработанности; указаны цели и задачи; показана научная новизна и практическая значимость результатов; сформулированы положения, выносимые на защиту; обоснована степень достоверности; показана апробация результатов.

В первой главе дан анализ современных методов получения наноразмерных и субмикронных органических покрытий на металлических материалах. Основными предпосылками для выполнения исследований послужили результаты, полученные в работах Басина В.Е., Берлина А.А., Бухараева А.А., Виноградова Г.К., Иванова Ю.А., Калнинь М.М., Колотыркина В.М., Колотыркина Я.М., Кузнецова Ю.И., Липатова Ю.С., Магонова С.Н., Миронова С.Н., Нефедова В.И., Персианцевой В.П., Полока Л.С., Розенфельда И.Л., Рыбкина В.В., Ткачука Б.В., Veamson D., Briggs D., Clark D.T., Gerenser L.J., Tanaka K., Yasuda H. и др.

Во второй главе обоснован выбор объектов и методов исследования. Для установления закономерностей роста пленок в низкотемпературной плазме (НТП) органических соединений использовался цилиндрический проточный реактор с рабочим объемом 200 см³ и наружным расположением электродов. Расход

углеводорода контролировали игольчатым дозиметром. Температуру образца измеряли с помощью хромель-копелевой термопары. Образцы размещались на равном расстоянии от электродов. Возбуждение НТП осуществлялось высокочастотным полем с частотой 40,68 МГц. Мощность источника (W) составляла (20, 40 и 70) Вт. Давление паров углеводородов в реакторе (p_0) варьировали от 7 Па до 23 Па. Длительность обработки образцов в плазме ($\tau_{пл}$) изменялась от 2 с до 600 с. Применялись углеводороды: ряд предельных – метан, пентан, гексан, гептан, октан, нонан, ундекан; непредельный – этилен; ароматический – бензол. Все углеводороды представляли собой бесцветные прозрачные жидкости, марки «хч». Метан получали в лабораторных условиях взаимодействием уксуснокислого натрия с натронной известью. Пленки осаждались на неохлаждаемые пластины АРМКО-железа размером 15x8x1 мм. Подложка готовилась электрохимическим или механическим полированием с последующей промывкой в ряде растворителей. Выявлено, что давление в реакторе p_0 после зажигания плазмы изменялось до p_g и далее за время эксперимента не менялось. На используемой плазмообразующей установке кривые зависимости p_g/p_0 от p_0 можно условно разделить на четыре области (рисунок 1). Область I, $p_0 = (7,0 \div 12,2)$ Па, соответствует режиму дефицита мономера при достаточной

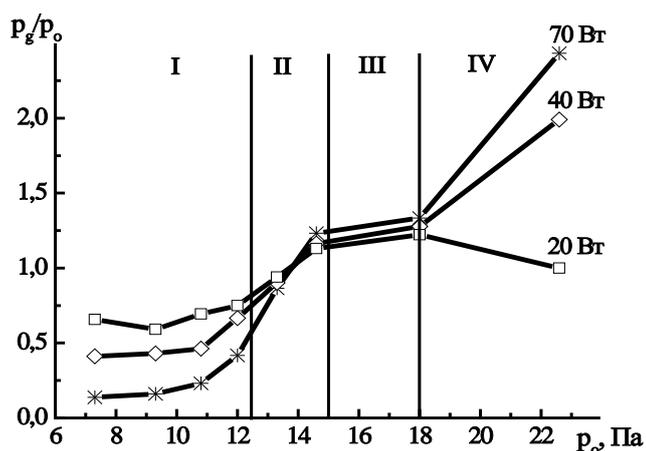


Рисунок 1 - Зависимость p_g/p_0 - (p_0) от мощности разряда при $\tau_{пл} = 180$ с.

Плазмообразующий углеводород – гептан.

мощности разряда. При этом формируются сильно сшитые структуры, подверженные деструкции. В области II, $p_0 = (12,2 \div 15,0)$ Па, образуются полимерные пленки, что сопровождается соизмеримостью скоростей конверсии углеводорода в полимер и газообразования при разрушении углеводорода. Для области III $p_0 = (15,0 \div 18,0)$ Па, характерен незначительный дефицит мощности. Область IV, $p_0 = (18,0 \div 23,0)$ Па, соответствует режимам существенного дефицита мощности: при $W = 20$ Вт разряд не зажигается, при $W = 40$ Вт и 70 Вт – свечение появляется, но

не заполняет весь объем реактора, при этом формируются структуры с малой степенью полимеризации. В работе исследовались покрытия, осажденные при режимах, соответствующих области II (образование полимерных пленок). Влияние режимов плазмообработки (p_0 и W) на формирование и свойства покрытий, рассмотрено на примере гептана. При исследовании зависимостей физико-химических свойств покрытий от p_0 давление паров гептана варьировали от 7,3 Па до 22,6 Па при постоянных $W = 40$ Вт и $\tau_{пл} = 180$ с, что обеспечило зажигание плазмы и заполнение всего объема реактора плазмой. Исследование зависимостей формирования и свойств покрытий от W проводилось при $p_0 = 13,3$ Па и $\tau_{пл} = 180$ с. Процессы формирования и свойства покрытий в зависимости от $\tau_{пл}$ исследовались при $p_0 = 13,3$ Па, $W = 70$ Вт при

$\tau_{пл}$ от 5 с до 600 с. Покрытия из бензола и этилена получали при $p_0 = 13,0$ Па, $W = 40$ Вт, $\tau_{пл} = (2 \div 600)$ с.

При изучении формирования покрытий из ингибиторов коррозии рассмотрены летучие ингибиторы атмосферной коррозии: N,N-диэтиламинопропионитрила ((C₂H₅)₂NCH₂CH₂C≡N) паровая и жидкая фазы (ингибитор I); м-нитробензоата гексаметиленмина (O₂NC₆H₅COONH₂C₆H₁₂) раствор в воде и толуоле (ингибитор II). Для сравнения рассмотрена адсорбция из раствора в соляной кислоте ингибитора кислотной коррозии дибензилсульфоксида ((C₆H₅CH₂)₂SO) (ингибитор III).

При формировании покрытий из жидкой фазы ингибитора I и из растворов ингибитора II на пластину железа наносили необходимое для смачивания количество жидкости. Образец выдерживали в герметично закрытом бьюксе необходимое время. При нанесении ингибитора I из паровой фазы образцы помещали в герметично закрытый бьюкс с жидким ингибитором. Ингибитор III вводился в раствор кислоты.

Описаны оригинальные методики, разработанные для изучения химических и физических свойств субмикронных и наноразмерных покрытий. Оценка степени структурирования и локальной неоднородности химической структуры наноразмерных органических покрытий проводилась с использованием метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) путем анализа комплекса характеристик: рельефа и твердости поверхности, сил адгезионного взаимодействия между иглой АСМ и поверхностью покрытий (F_z), распределение латеральных сил (сил трения), карт изменения фазы колебаний зонда АСМ (фазовый контраст). Твердость поверхности покрытия (S_k) определялась методом царапания с доведением покрытия до разрушения серийной кремниевой иглой АС-микроскопа, а также на установке NANOTEST 600. Толщину покрытия определяли по высоте ступеньки, полученной при царапании покрытия по всей толщине иглой заведомо более мягкой, чем подложка. Интегральная полярность поверхности покрытий определялась с помощью измерения краевого угла смачивания по методике, учитывающей влажность окружающей среды. При разработке методики в области образца создавалась относительная влажность от (0 до 100) % и изучалась кинетика изменения параметров капли. Регрессивный анализ кинетической кривой и экстраполяция ее в точку с нулевым временем экспозиции позволили снизить ошибку определения угла смачивания до величин менее 0,5°. При отработке методики «вскрытия» межфазного слоя исследовалась система «алюминий - полимерное покрытие» (полиэтилен, полипропилен, фторопласт), полученная при 230°С. Толщина покрытия составляла (1-2) мм, что позволило обнажить межфазный слой путем растворения алюминиевой подложки в растворе щелочи. Было установлено, что низкая адгезионная прочность указанных систем обусловлена не отсутствием адгезионных связей, а низкой когезионной прочностью граничных слоев полимера. Объемная модификация полимеров активными добавками приводит к образованию дополнительных адгезионных связей и упрочнению межфазных слоев вследствие миграции добавки в граничные слои. Для систем с наноразмерными органическими покрытиями на железе, которое растворяется только в растворах кислот, пришлось разработать методику,

которая бы обеспечивала сохранность химического строения и структуры межфазного слоя. Было использовано анодное растворение железной подложки в ячейке с отдельным катодным и анодным пространством и электролитом, обеспечивающим «мягкие» условия процесса. Использование многократной циклической вольтамперометрии в области изменения потенциалов коррозии, характерных для активного растворения железа, позволило спрогнозировать долгосрочную защитную способность плазмополимеризованных покрытий. Химическую структуру покрытий исследовали методами рентгеновской фотоэлектронной (РФЭ)-, ИК- и Мёссбауэровской спектроскопии. В методе РФЭС для определения химической структуры пленок из углеводородов кроме спектров остовных электронов, исследовались спектры сателлитов «shake up» и сателлитов плазмонных потерь, а также метод селективных химических реакций. Для исследования межфазной области методом Мёссбауэровской спектроскопии были приготовлены образцы ^{56}Fe с тонким (100 нм) слоем резонансного ^{57}Fe . Проницаемость пленок определяли путем измерения времени начала контактного выделения меди или пузырьков водорода на железе при нанесении на пленку водного раствора, содержащего CuSO_4 и H_2SO_4 .

В третьей главе установлен механизм формирования покрытий (пленок) в низкотемпературной плазме углеводородов. Существующие механизмы роста пленок в плазме (адсорбционный [4], свободнорадикальный [5]) и активационно-рекомбинационная модель растущей пленки [6], рассматривают только начальную стадию формирования, и в основном, с точки зрения химических превращений.

В работе установлено, что механизм осаждения полимерных пленок в плазме аналогичен механизму Странски-Крастанова роста тонких кристаллических пленок на подложках с естественной шероховатостью поверхности и различием в кристаллических решетках подложки и пленки [7], который заключается в последовательности стадий послойного и островкового роста. Однако химическая активность плазмы, привносит свои особенности в механизм роста пленок в НТП. Формирование полимерных покрытий (пленок) в НТП проходит в три стадии вне зависимости от режимов, продолжительности плазмообработки, химической структуры и длины молекулы углеводорода. На первой стадии формируются химически связанные с подложкой сплошные покрытия, которые повторяют рельеф подложки, сглаживая его (рисунок 2). Покрытия однородны по химической структуре, обладают низкой твердостью, высокой проницаемостью и гидрофильностью (рисунок 3), что характеризует малую степень полимеризации и практически отсутствие поперечных связей, т.е. покрытия слабоструктурированные. Внутренние напряжения в таких покрытиях малы. Рост покрытия происходит на центрах роста – свободных химических связях, вызванных разрывом связей С–Н и С–С [8]. Гидрофильность покрытий обусловлена присутствием в них свободных радикалов, которые при контакте с воздухом взаимодействуют с кислородом, вследствие чего в поверхностных слоях покрытий появляются кислородсодержащие группы. Увеличение $\tau_{\text{пл}}$ (либо p_0 , или W) сопровождается ростом температуры подложки и покрытия, что приводит к образованию поперечных связей и повышению твердости покрытия. При довольно сглаженном рельефе покрытия проявляется неоднородность химической структуры, следовательно, и поверхностной энергии, что явно отражается на картах сил адгезии и фазового контраста (рисунок 4).

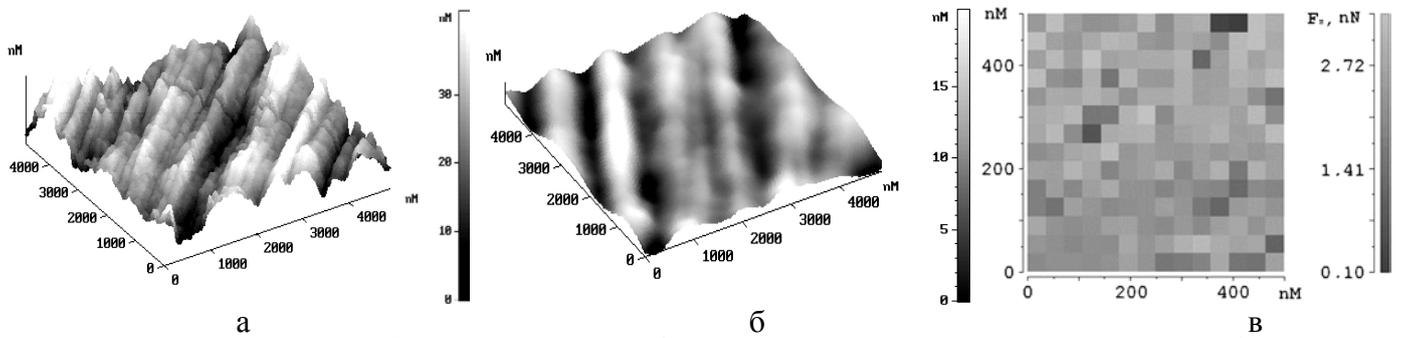


Рисунок 2 - АСМ- изображения: а - рельеф исходной железной подложки, б - рельеф покрытия, полученного из гексана на первой стадии формирования, в - карта сил адгезии (F_z) между иглой микроскопа и поверхностью покрытия.

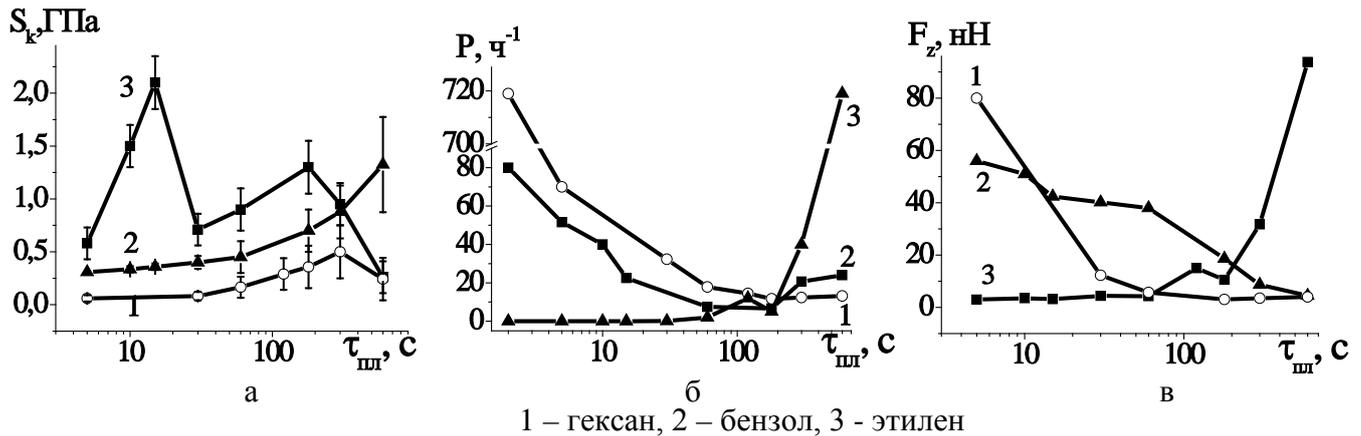


Рисунок 3 – Зависимость свойств покрытий, полученных в плазме углеводородов, от $\tau_{пл}$: а - твердости (S_k), б - проницаемости (P), в - сил адгезии (F_z)
1 – гексан, 2 – бензол, 3 – этилен

Химическая неоднородность структуры приводит к нарастанию упругих внутренних напряжений и деформации покрытия. Когда энергия деформации начинает превышать поверхностную энергию покрытия, наступает вторая стадия формирования. При этом на поверхности покрытия образуются отдельно стоящие «островки» (рисунок 5). Исследования с использованием методик АСМ показали, что это макромолекулярные образования, имеющие химическую структуру, отличную от покрытия, на котором они формируются (рисунок 5 в), расположение «островков» характеризует распределение неоднородностей химической структуры покрытия. Меньшие значения сил адгезии в области «островков» указывают на то, что они обладают большей гидрофобностью, что обусловлено образованием поперечных связей. Количество «островков», характеризующих новые центры роста, на несколько порядков меньше количества первоначальных центров роста.

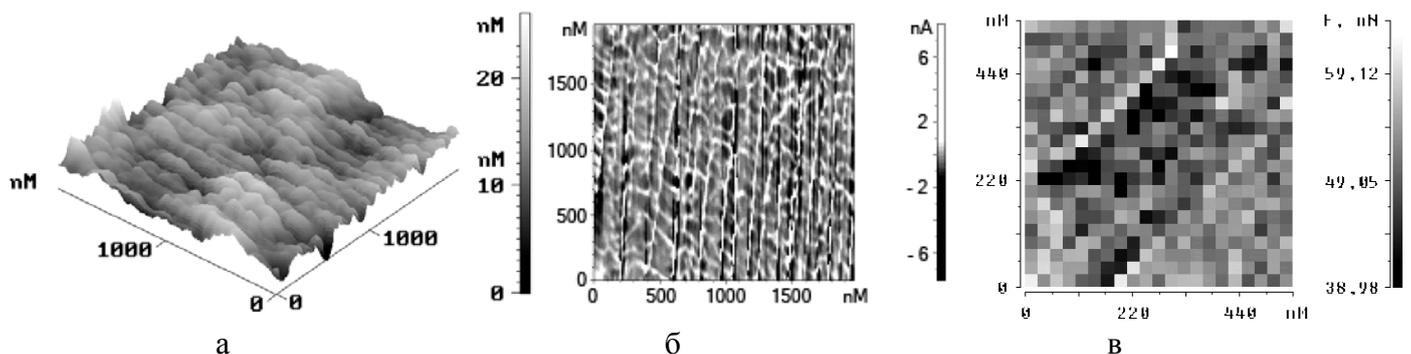


Рисунок 4 - АСМ- изображения пленки, полученной из бензола в конце первой стадии формирования: а - рельеф поверхности, б - карта фазового контраста, в - карта сил адгезии.

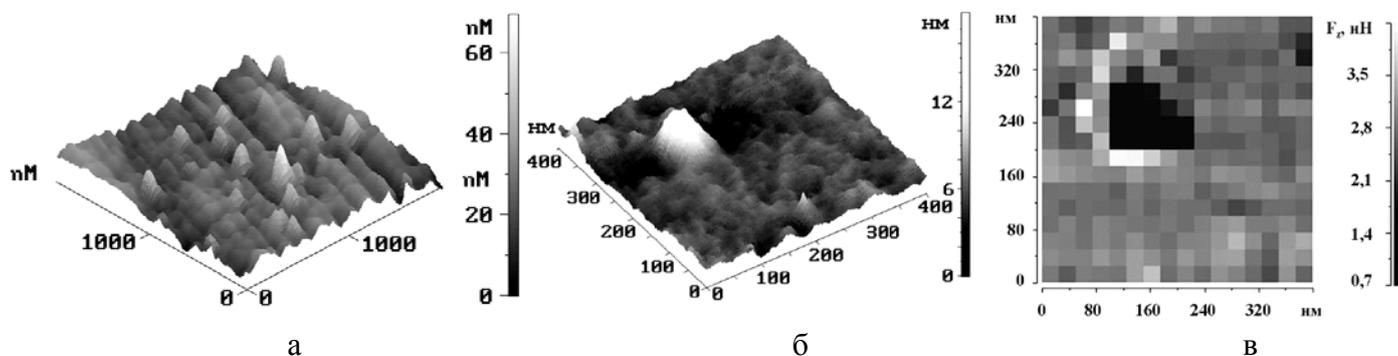


Рисунок 5 – АСМ - изображения пленки из этилена в начале второй стадии формирования: а - рельеф поверхности, б - участок поверхности с «островком», в - карты сил адгезии в области «островка».

Установлено, что для каждого углеводорода существует критическая температура ($T_{1к}$) появления «островков», которой отвечает определенная твердость покрытия ($S_{1к}$) (таблица 1) и, соответственно, степень структурирования. Появление «островков» совпадает с максимальной скоростью осаждения покрытия. При дальнейшем осаждении покрытия, сопровождающемся повышением температуры, количество сшивок увеличивается и «островки» покрывают всю поверхность (рисунок 7а), что соответствует окончанию второй стадии формирования. При этом достигается максимальная толщина, твердость, гидрофобность и минимальная проницаемость покрытия (рисунки 3 и 6).

Таблица 1 - Значения критической температуры ($T_{кр}$) и твердости (S_k), определяющие начало второй и третьей стадии формирования покрытий

Углеводород	II стадия		III стадия	
	$T_{1кр}, ^\circ\text{C}$ (± 2)	$S_{1к}, \text{МПа}$ (± 10)	$T_{2кр}, ^\circ\text{C}$ (± 5)	$S_{2к}, \text{МПа}$ (± 10)
Гексан	70	190	88	375
Гептан	67	240	95	500
Этилен	28	500	55	2100
Бензол	50	400	115	950

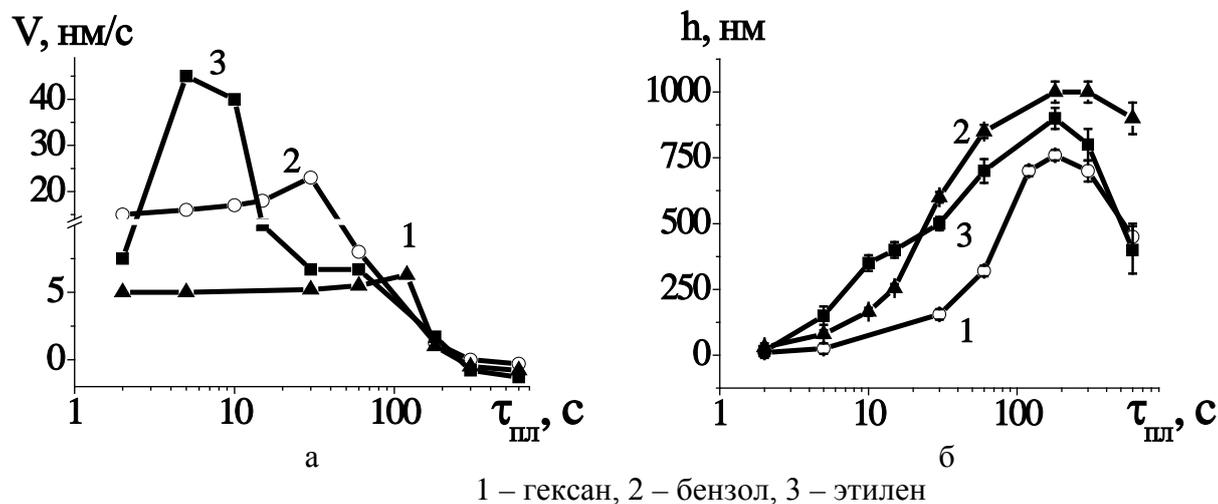


Рисунок 6 – Зависимости свойств покрытий, полученных в плазме углеводородов от $\tau_{пл}$: а - скорость роста (V), б - толщина пленок (h).

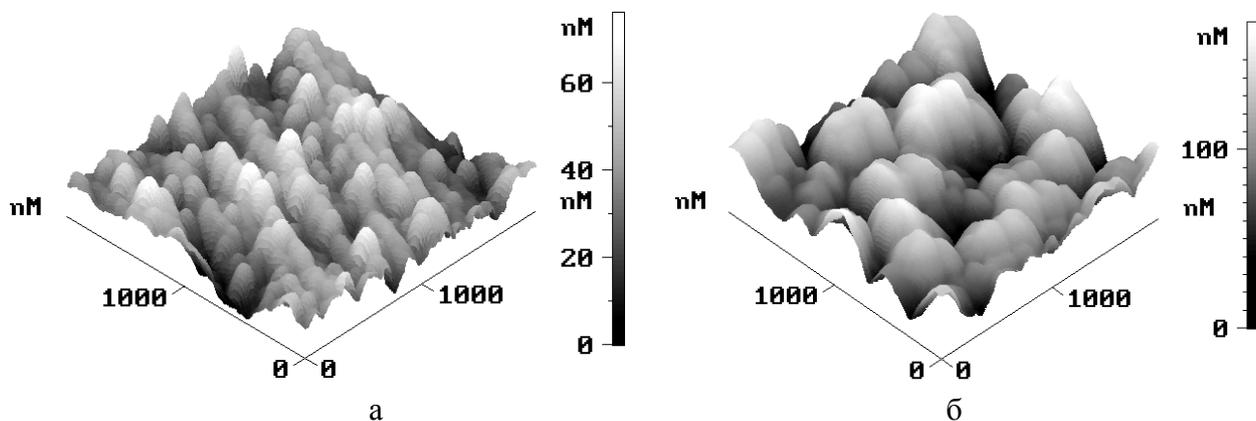


Рисунок 7 – Рельеф поверхности покрытий, осажденных в плазме этилена.
Стадии формирования: а - вторая, б - третья.

При последующем росте покрытия происходит дальнейшее образование поперечных связей, внутренние напряжения нарастают, и при превышении ими когезионной прочности покрытия происходит деструкция макромолекулярных цепей. Это приводит к снижению твердости и увеличению проницаемости (рисунок 3), а также к физическому уносу покрытия и уменьшению его толщины (рисунки 6, 7б).

Существование трех стадий формирования покрытий в НТП подтверждены расчетами кажущейся энергии активации (E_a) реакций свободных радикалов покрытий с кислородом воздуха после контакта покрытий с атмосферой. Скорость реакции свободных радикалов покрытий с кислородом воздуха (V) определялась через отношение количества присоединенного кислорода ко времени плазмообработки. Зависимость $\ln V - 10^3/T$ представлена в виде прямых с разным углом наклона (рисунок 8). Каждому отрезку прямой соответствует определенная стадия формирования покрытий. По уравнению Аррениуса $\ln k = -E_a/RT + \ln k_0$ рассчитывали E_a (таблица 2). Исходя из значений E_a , можно заключить, что первая стадия соответствует процессам, протекающим в кинетическом режиме, когда подвод кислорода из воздуха в покрытие происходит быстро и не ограничивает скорость процесса, что характерно для слабоструктурированных покрытий.

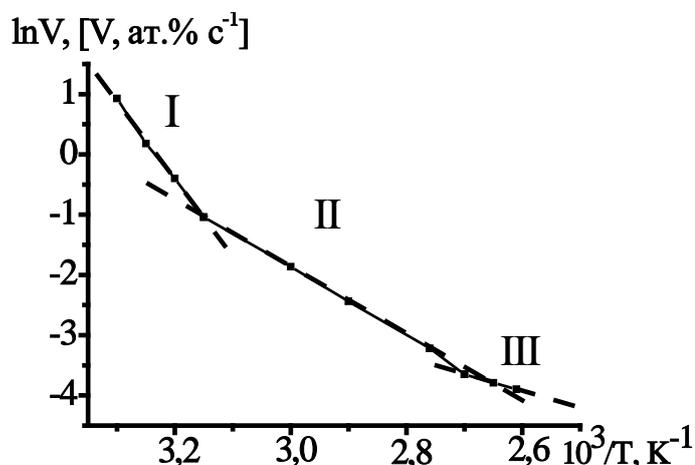


Рисунок 8 – Зависимость скорости взаимодействия кислорода воздуха со свободными радикалами покрытий (V), осажденных в плазме гептана на металлической подложке от температуры подложки.

Таблица 2 – Энергия активации (E_a) реакции взаимодействия свободных радикалов с кислородом воздуха для покрытий, осажденных в плазме гептана

стадия	$\tau_{пл}, c$	$E_a,$ кДж/моль
I	5–60	105 ± 6
II	60–300	47 ± 6
III	300–600	23 ± 7

Значения E_a второй стадии свойственны процессам, протекающим в диффузионном режиме, т.е. при медленном поступлении кислорода к радикалам полимера.

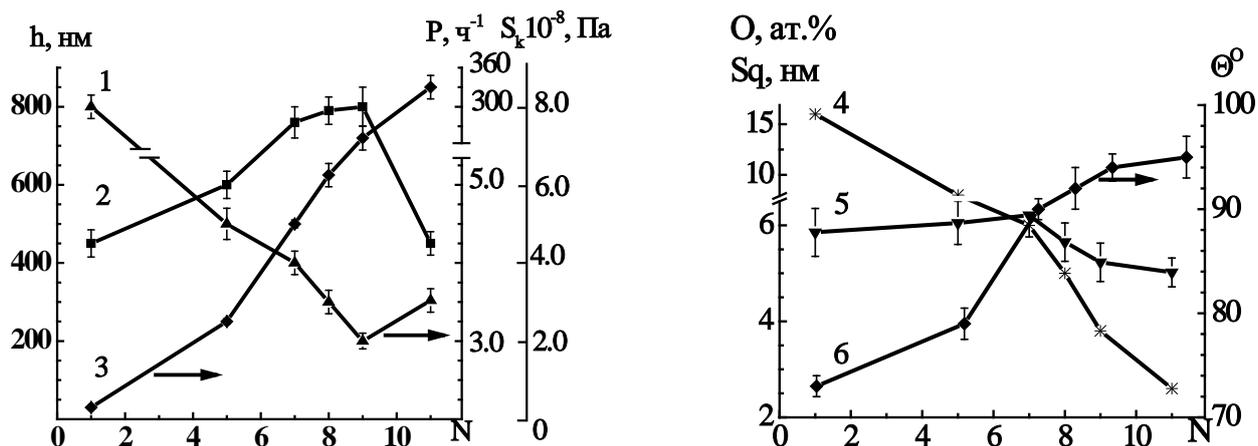
Такие процессы коррелируют с увеличивающимся структурированием покрытия и соответствуют интенсивному росту «островков». Значения E_a на третьей стадии также относятся к диффузионному режиму. Меньшее значение E_a связано с процессами деструкции и травления покрытия.

Однако, несмотря на общность механизма формирования покрытий, имеются отличия в свойствах покрытий, связанные с химической природой углеводорода. Известно, что в низкотемпературной плазме органических соединений количество радикалов на несколько порядков больше количества ионов, и полимеризация носит радикальный характер [3].

Исходя из величин энергии разрыва связей в молекулах при образовании радикала и из закона распределения частиц по энергиям $N_{E_{св}} = N e^{-E_{св}/RT}$, показано, что доля активных частиц, способных к полимеризации в плазме, увеличивается в ряду $N_{этилен} > N_{гексан} > N_{бензол}$. Присутствие наибольшего числа активных частиц в плазме этилена подтверждается большой скоростью осаждения покрытия (рисунок 6 а), формированием островков с малыми размерами и высокой степенью структурирования уже при малых $\tau_{пл}$, что приводит к образованию практически непроницаемого покрытия с максимальной твердостью среди рассмотренных. Высокая скорость образования сильно сшитых структур приводит к преобладанию процессов травления над процессами осаждения, что проявляется в цикличности процесса осаждения покрытия (рисунок 3). Следующим по количеству активных частиц в плазме является гексан. Однако на первой стадии скорость осаждения покрытия из бензола выше, чем из гексана (рисунок 6 а). Методами ИК-спектроскопии, РФЭС и АСМ установлено, что при конверсии в плазме гексана на первой стадии формируются линейные с малой степенью разветвленности структуры, в то время как в плазме бензола сохраняется ароматическое кольцо. Поскольку энергия связи C-C в ароматическом кольце выше, чем в линейных структурах, образованных в плазме гексана, травление покрытий из бензола идет медленнее, чем из гексана, что и определяет большую их толщину. На второй стадии в покрытиях появляются поперечные связи и циклические структуры. В плазме бензола образуются конденсированные ароматические структуры, сшитые между собой, которые остаются также более прочными по сравнению с циклическими структурами, образованными в плазме гексана (см. рисунок 10), что отражается на скорости травления покрытия, и как следствие, толщина покрытия из бензола выше, чем из гексана.

Влияние длины молекулы предельного углеводорода (ряд метан - ундекан) на формирование и свойства покрытий изучено при режимах, соответствующих окончанию второй стадии осаждения покрытия из гептана. При выбранных режимах покрытие, полученное из метана (число атомов углерода $N = 1$), имеет низкую прочность, высокую проницаемость и гидрофильность (рисунок 9), характеризуется присутствием олигомерных звеньев, рельеф покрытия повторяет рельеф подложки, то есть покрытие имеет малую степень структурирования, что соответствует I стадии осаждения. Рост длины молекулы углеводорода приводит к увеличению размера радикала, образующегося в плазме, и степени структурирования покрытия, что и

подтверждается возрастанием твердости, гидрофобности, а также уменьшением проницаемости и количества кислородсодержащих групп в поверхностных слоях.

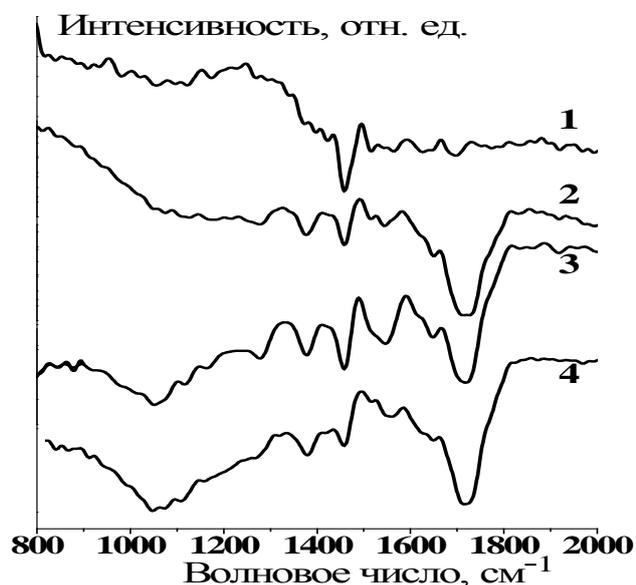


1 - проницаемость (P), 2 - толщина (h), 3 - твердость (S_k), 4 - содержание атомов кислорода (O), 5 - краевой угол смачивания водой (Θ), 6 - среднеквадратическая шероховатость (S_q)

Рисунок 9 - Зависимость свойств покрытий от количества атомов углерода (N) в предельном углеводороде.

Уровень структурирования покрытия характеризует стадию его осаждения. Свойства покрытия, полученного из пентана ($N = 5$), характерны для начала второй стадии осаждения. Формирование покрытий из углеводородов с большей длиной молекулы, чем у гептана ($N > 7$), соответствует третьей стадии: процессы травления становятся преобладающими, что особенно выражено в случае ундекана ($N = 11$).

На основании РФЭС- данных показано, что в составе пленок, полученных из предельных углеводородов, начиная с пентана, присутствуют графитоподобные структуры. ИК- спектроскопией установлено, что наряду с основными структурными единицами пленок, которыми являются $(-CH_2-)_n$ - цепи и $-CH_3$ группы (полосы при 1380 и 1460) cm^{-1} и широкая полоса в области $(2860 - 2960)$ cm^{-1}), в покрытиях, полученных в плазме ряда пентан – ундекан, присутствуют как графитоподобные, так и линейные структуры с двойной $C=C$ связью (полосы 1560 cm^{-1} , 1650 cm^{-1}), а также трехчленные циклические структуры (полоса 1720 cm^{-1}) [9] (рисунок 10). Присутствие связей $C=C$ в покрытиях подтверждено и методом селективных химических реакций (бromирование кратных $C=C$ связей) с использованием метода РФЭС.



1 – метан; 2 – пентан; 3 – октан; 4– ундекан.

Рисунок 10 – ИК- спектры пленок, полученных в плазме предельных углеводородов на металлической подложке.

Квантово-химические расчеты с использованием программного продукта HyperChem [10] полуэмпирическим методом PM3 [11], позволяющим хорошо воспроизводить теплоты образования молекул, геометрию молекул, водородную связь и межмолекулярные взаимодействия, подтвердили возможность разрастания графитоподобных структур при присоединении к ним углеводородных радикалов, содержащих более трех атомов углерода (рисунок 11).

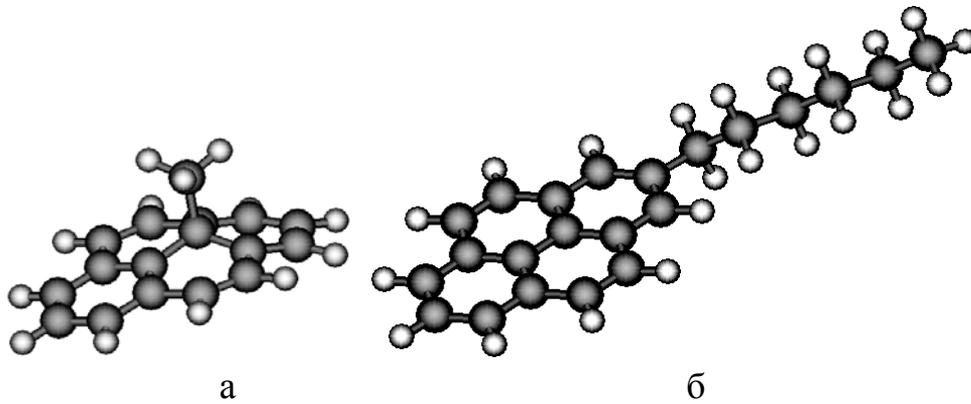


Рисунок 11 – Взаимодействие углеводородных радикалов различной длины с фрагментом графитоподобной структуры. Содержание атомов углерода в радикале: а - 1, б – 6.

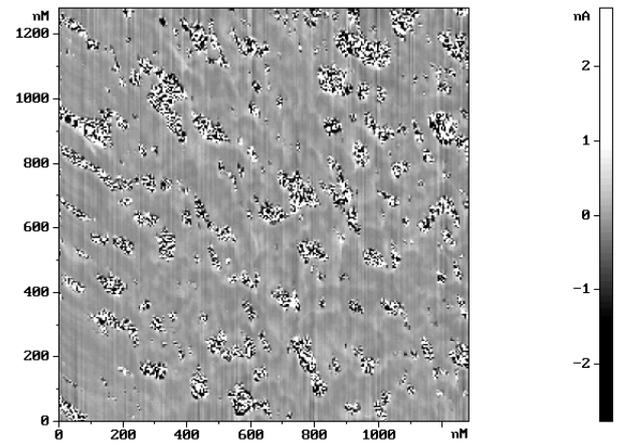
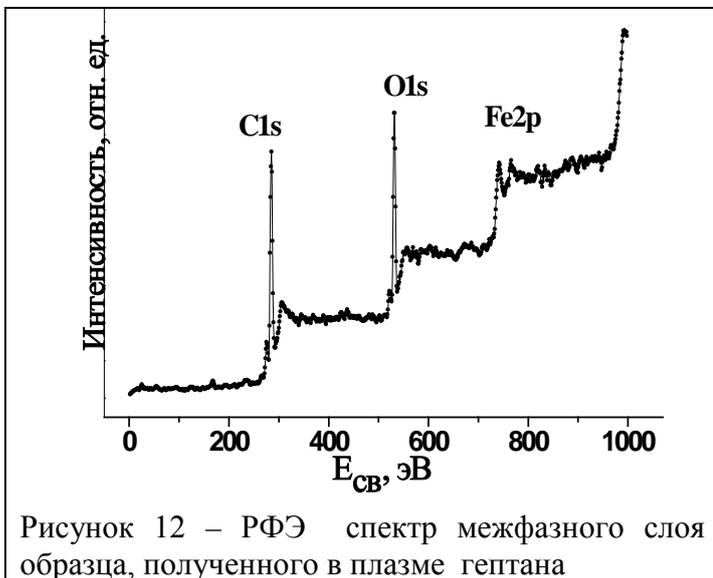


Рисунок 12 – РФЭ спектр межфазного слоя образца, полученного в плазме гептана

Рисунок 13 – Карта фазового контраста межфазного слоя в образце «железо-покрытие», полученного в плазме гептана.

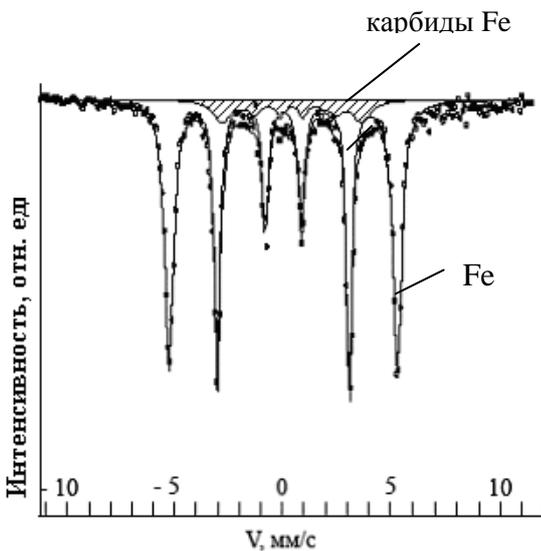


Рисунок 14 - Мёссбауэровский спектр железа со слоем ^{57}Fe и покрытием, полученным в плазме гептана.

Исследование методами РФЭС, межфазной области «железо-плазмополимеризованная покрытие» показало наличие в анализируемом слое железа в связи с углеродом, а также железа в различных степенях окисления, что подтверждается диапазоном энергий связи спектра $\text{Fe}2p_{3/2}$ (707-712) эВ, интенсивной линией $\text{O}1s$ - электронов (рисунок 12) и линиями с $E_{св}$ 283,5 эВ и 289 эВ в $\text{C}1s$ -спектре. Распределение Fe-содержащих компонент в межфазном слое равномерное, на что указывает карта фазового контраста, полученная методом АСМ (рисунок 13).

Методом Мёссбауэровской спектроскопии на специально

подготовленных образцах железа, со слоем резонансным ^{57}Fe толщиной 100 нм, подтверждено образование карбидной фазы при осаждении пленок из плазмы гептана (рисунок 14). Сигналы от кислородсодержащих соединений железа пренебрежимо малы и на спектре не показаны.

Использование в качестве подложки полимерной пленки (полиэтилен-терефталата), подверженной травлению в плазме, показало, что механизм осаждения пленок из углеводородов и в этом случае проходит в три стадии, аналогично случаю осаждения пленок на металлическую подложку.

Четвертая глава посвящена исследованию коррозионного поведения железа, с покрытиями, полученными в плазме углеводородов. Испытания проводились в 3 % растворе NaCl в условиях естественной аэрации при комнатной температуре потенциостати-ческим методом, в том числе многократной циклической вольтамперометрией, а также емкостно-омическим методом.

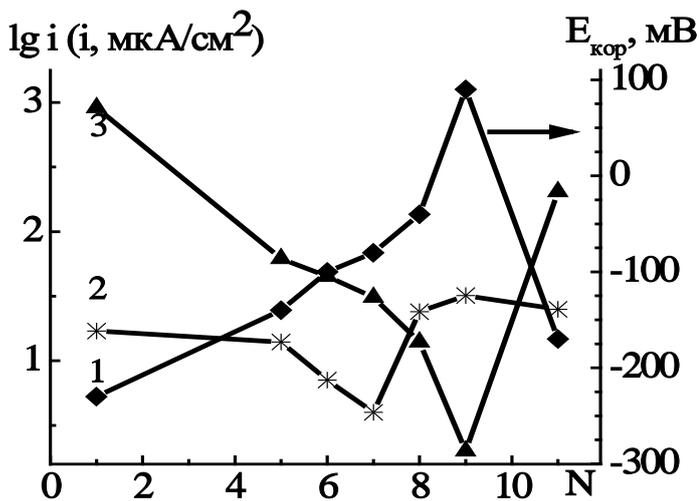
Поляризационные кривые железа, с плазмополимеризованными покрытиями из углеводородов, качественно не отличаются от кривой для исходного железа, но характеризуются меньшими плотностями предельных токов, как диффузионного ($i_{\text{кат}}$), так анодного ($i_{\text{ан}}$), и более положительными значениями потенциала коррозии ($E_{\text{кор}}$). Из чего следует, что покрытия проявляют свойства ингибиторов коррозии смешанного действия.

Для железа с покрытиями, полученными из предельных углеводородов, характерна экстремальная зависимость $i_{\text{кат}}$, $i_{\text{ан}}$ и $E_{\text{кор}}$ от длины молекулы углеводорода. При этом наименьшими $i_{\text{ан}}$ и более положительными значениями $E_{\text{кор}}$ обладают пленки, полученные из нонана (рисунок 15), что связано с длиной радикала ($N_c \geq 9$), образующегося при конверсии нонана в плазме. Аналогичная зависимость защитной способности от длины углеводородного радикала обнаружена при формировании «self-assembling» слоев на железе [12], и для органических ингибиторов коррозии [13], что обусловлено увеличением гидрофобности адгезионного слоя.

Четвертая глава посвящена исследованию коррозионного поведения железа, с покрытиями, полученными в плазме углеводородов. Испытания проводились в 3 % растворе NaCl в условиях естественной аэрации при комнатной температуре потенциостати-ческим методом, в том числе многократной циклической вольтамперометрией, а также емкостно-омическим методом.

Поляризационные кривые железа, с плазмополимеризованными покрытиями из углеводородов, качественно не отличаются от кривой для исходного железа, но характеризуются меньшими плотностями предельных токов, как диффузионного ($i_{\text{кат}}$), так анодного ($i_{\text{ан}}$), и более положительными значениями потенциала коррозии ($E_{\text{кор}}$). Покрытия проявляют свойства ингибиторов коррозии смешанного действия.

Для железа с покрытиями, полученными из предельных углеводородов, характерна экстремальная зависимость $i_{\text{кат}}$, $i_{\text{ан}}$ и $E_{\text{кор}}$ от длины молекулы углеводорода. При этом наименьшими $i_{\text{ан}}$ и более положительными значениями $E_{\text{кор}}$ обладают пленки, полученные из нонана (рисунок 15), что связано с длиной радикала ($N_c \geq 9$), образующегося при конверсии нонана в плазме. Аналогичная зависимость защитной способности от длины углеводородного радикала обнаружена при формировании «self-assembling» слоев на железе [12], и для органических ингибиторов коррозии [13], что обусловлено увеличением гидрофобности адгезионного слоя.



1 – потенциал $E_{кор}$ при фиксированной плотности анодного тока $i = 40 \text{ мкА/см}^2$,
 2 – значения величины предельного катодного тока $i_{кат}$,
 3 – зависимость плотности анодного тока $i_{ан}$ при фиксированном значении потенциала $E_{кор} = -100 \text{ мВ}$

Рисунок 15 - Электрохимические характеристики, определенные из поляризационных кривых железа с покрытиями, полученными из предельных углеводородов в зависимости от количества атомов углерода (N).

Ускоренные коррозионные испытания в атмосфере воздуха при влажности 99 % и температуре 40 °С выявили, что зависимости антикоррозионных свойств пленок от длины молекулы углеводорода аналогичны зависимостям $i_{ан}(N)$, полученным при потенциодинамических измерениях.

Емкостно-омические исследования систем «железо – покрытие», полученных при осаждении предельных углеводородов» показали, что процессы при высоких частотах $>10^3 \text{ Гц}$, характеризующие перенос заряда в полимере, характеризуются незначительным поглощением электролита (рисунок 16), что свидетельствует о малом размере пор. Процессы при низких частотах, отвечающие электрохимическим реакциям на поверхности металлического электрода, зависят от длины молекулы углеводорода, обуславливающей соотношения степени структурирования и деструкции пленок в межфазной области. При временной экспозиции образцов в электролите наименьшим поглощением электролита (величина емкости C) и наибольшим сопротивлением обладают образцы с покрытиями из гептана (рисунок 17), как полученные при оптимальных режимах окончания второй стадии формирования. Закономерности полученные, емкостно-омическим и потенциодинамическим методами хорошо согласуются и подтверждают достоверность результатов.

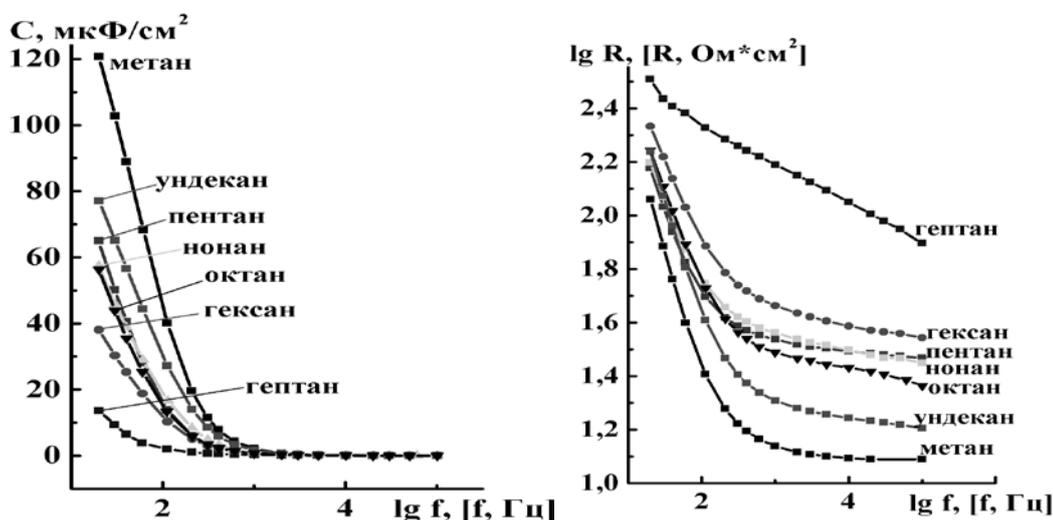


Рисунок 16 - Зависимости емкости и сопротивления образцов железа с покрытиями из предельных углеводородов от частоты переменного тока.

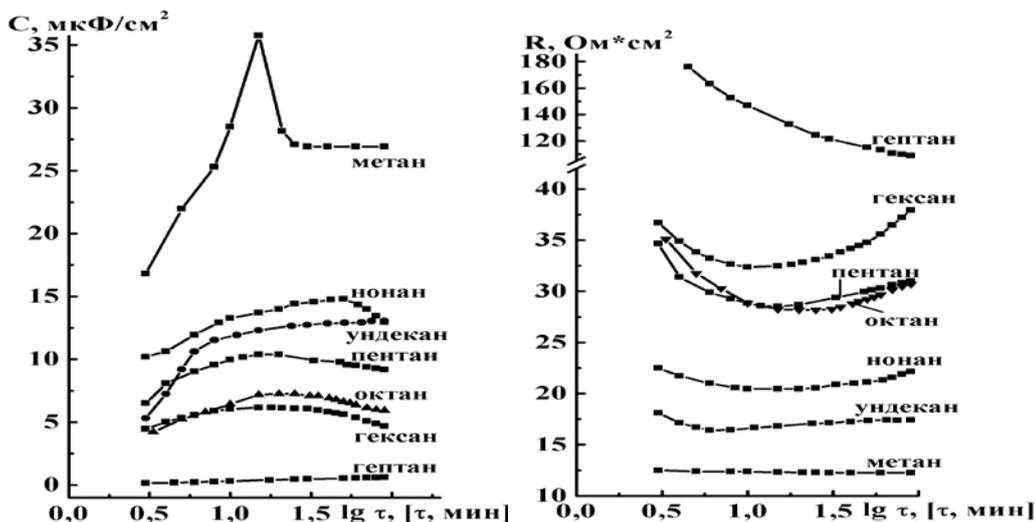
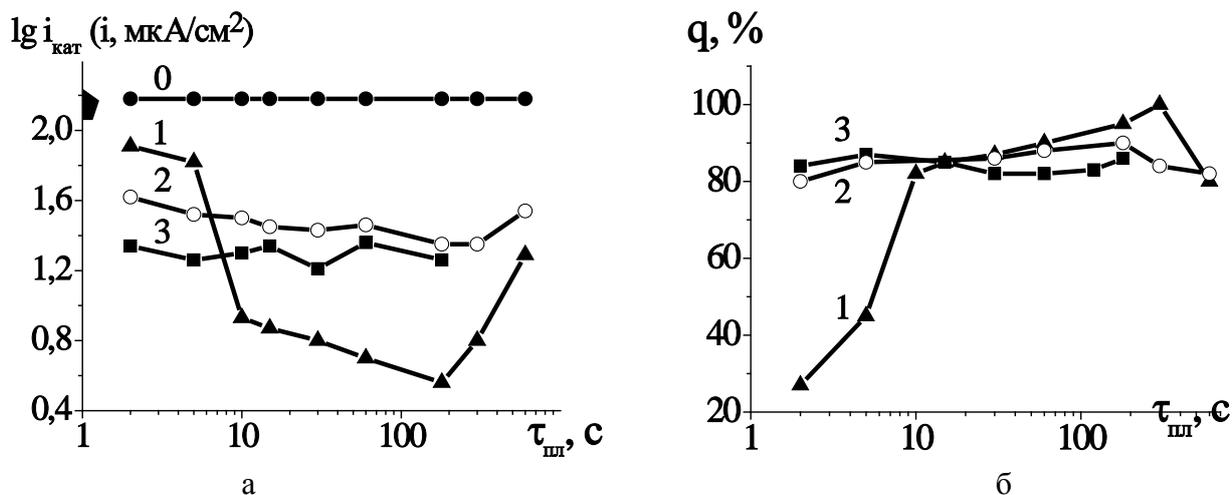


Рисунок 17 - Зависимости емкости и сопротивления образцов железа с покрытиями из предельных углеводородов от времени экспозиции в электролите при частоте 10^3 Гц.

Степень заполнения поверхности металла (q) полимерным покрытием оценивалась по снижению токов на поляризационных катодных кривых железа с покрытием по сравнению с незащищенным металлом. Для пленок из гексана и этилена $i_{\text{кат пр}}$ мало зависит от стадии формирования ($\tau_{\text{пл}}$) пленок, и, соответственно, $q = 86 \pm 4\%$ и $84 \pm 2\%$, (рисунок 18), что свидетельствует об установлении адгезионных связей между покрытием и металлом на большинстве активных центров металла уже в начале первой стадии осаждения покрытия, что обусловлено образованием линейных структур при конверсии гексана и этилена в плазме.

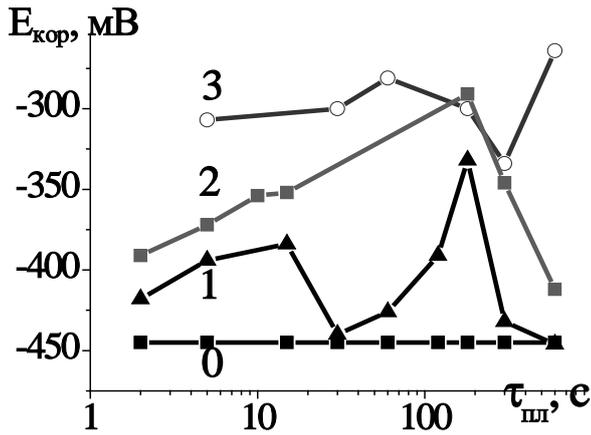


0 – исходное железо, 1 – бензол, 2 – гексан, 3 – этилен

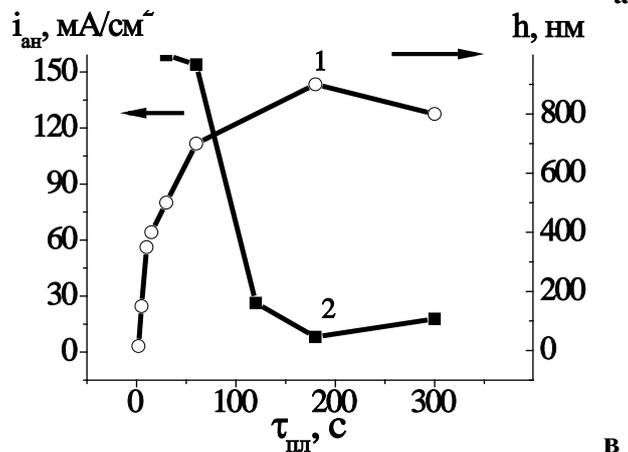
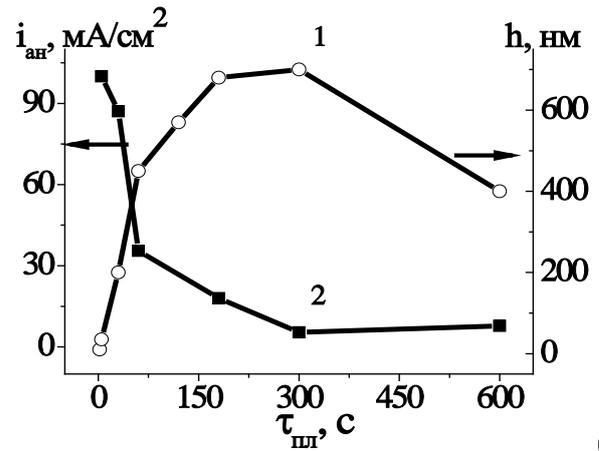
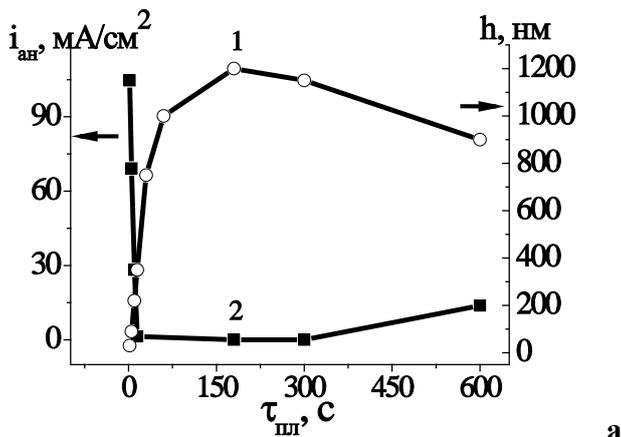
Рисунок 18 - Зависимость от $\tau_{\text{пл}}$: а - плотности предельных катодных токов ($i_{\text{кат пр}}$), б - степени заполнения (q) для железа с покрытиями из углеводородов.

Для пленок из бензола зависимость $i_{\text{кат пр}}$ от $\tau_{\text{пл}}$ имеет сложный характер. В течение первой стадии формирования пленки ($\tau_{\text{пл}} = 2-15\text{с}$) q возрастает с 25 до 80 %. Это объясняется образованием финильного радикала при конверсии бензола в плазме, т.е бензольное кольцо сохраняется; и только после раскрытия части бензольных колец q становится больше 80 %. Скорость анодного процесса для железа с покрытием снижается в большей степени, чем катодного. Это подтверждается и более положительными значениями потенциала коррозии ($E_{\text{кор}}$) железа с покрытием (рисунок 19). Для железа с покрытиями из гексана и этилена, сформированных при окончании второй стадии, $i_{\text{ан}}$ уменьшается на два порядка (рисунок 20). В случае пленки из бензола, после структурной перестройкой межфазного слоя, наблюдается

резкое уменьшение доли коррозионного разрушения железа (рисунок 21), а $i_{ан}$ снижается на 4 порядка (рисунок 20 в).



0 - исходное железо, 1- этилен, 2 - бензол, 3 -гексан
Рисунок 19 - Зависимость от времени $\tau_{пл}$ потенциала коррозии ($E_{кор}$) железа (0) и железа с покрытиями (1-3).



а - гексан, б - этилен, в - бензол

Рисунок 20 - Зависимости от времени $\tau_{пл}$:
1 - толщины (h) покрытий, полученных в плазме,
2 - плотности предельных анодных токов ($i_{ан}$) для железа с покрытиями

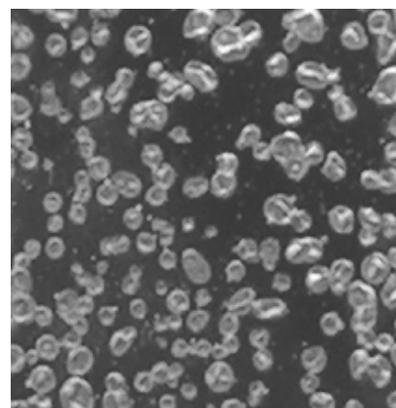
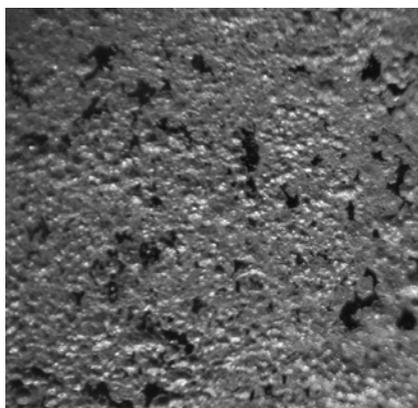
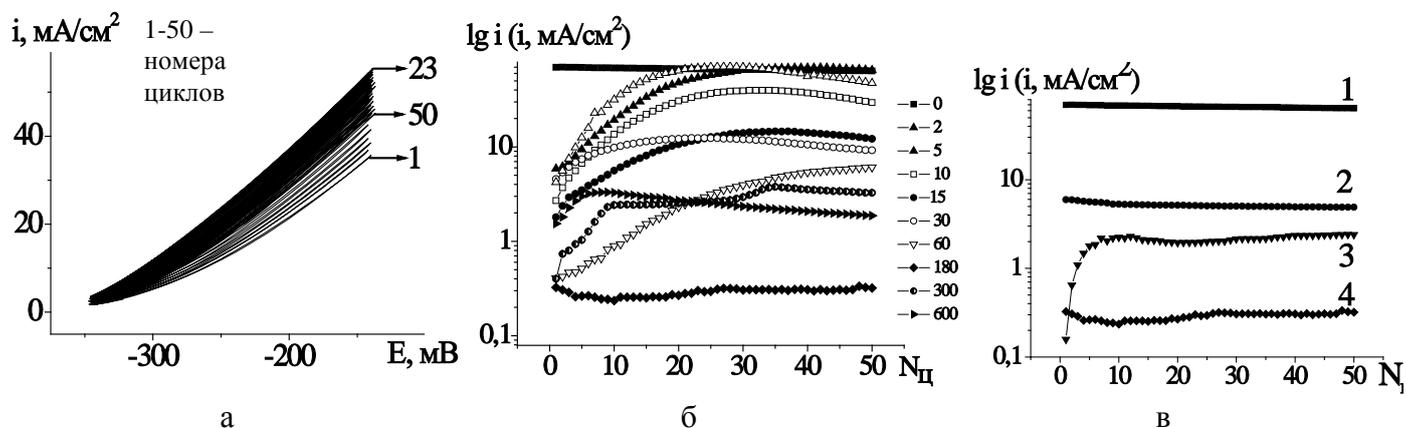


Рисунок 21 – Изображения поверхности железа с покрытием из бензола после анодной поляризации при $\tau_{пл}$: а - 10 с, б - 15 с. (темные участки – железо, не подверженное коррозии), кадр 5x5 мм.

Методом многократной циклической вольтамперометрии (ЦВА) в диапазоне потенциалов коррозии активного растворения железа (-350÷-150) мВ, смоделирована долговременная эксплуатация систем «железо – плазмоосажденное покрытие» (рисунок 22).



1 – исходное железо, 2 – этилен, 3 – гексан, 4 – бензол

Рисунок 22 – Результаты многократной ЦВА: а - кривые анодных токов для железа с покрытием; б, в- зависимости максимального тока i , достигаемого в каждом цикле поляризации для железа с покрытиями: б - из бензола при различных $\tau_{пл}$, в - для пленок из углеводородов при $\tau_{пл} = 180$ с.

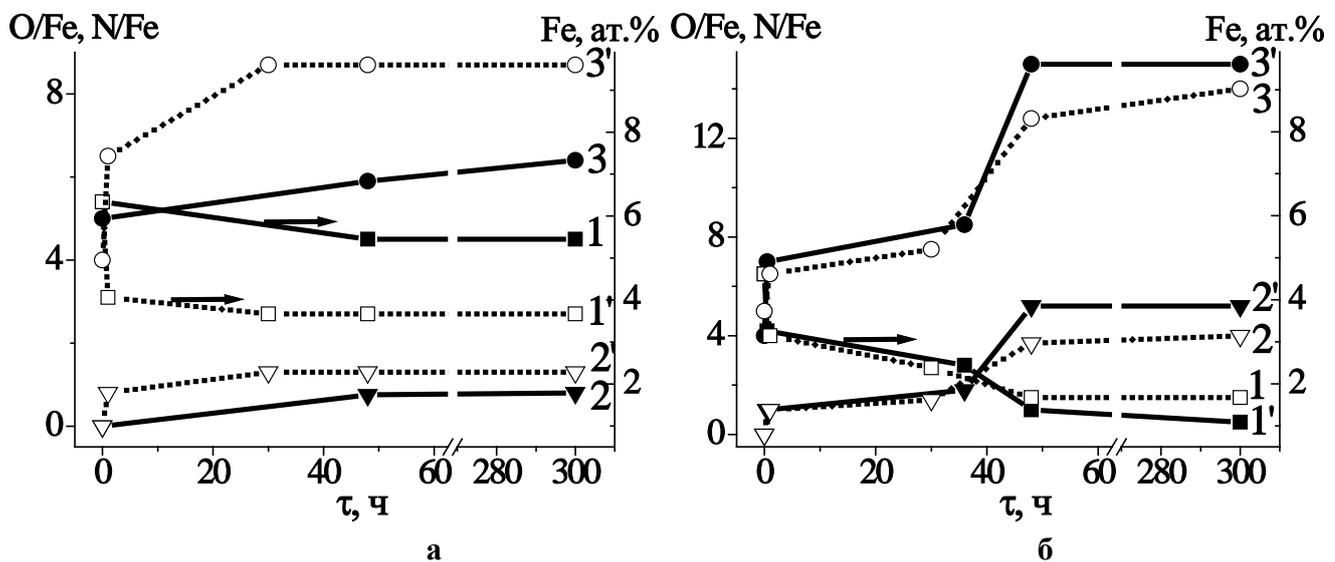
Выявлено, что определяющими факторами в долговременной защитной способности наноразмерных и субмикронных покрытий является стабильность адгезионных связей в межфазной области. Наилучшими долговременными защитными свойствами, среди рассмотренных пленок, обладают пленки, полученные из бензола.

Пятая глава посвящена исследованию формирования покрытий на железе при адсорбции ингибиторов коррозии из паровой и жидкой фазы, в том числе из растворов.

Установлено, что вне зависимости от агрегатного состояния ингибитора, природы растворителя и кислотности среды при адсорбции ингибиторов формируются многослойные структуры, состоящие из хемосорбированных продуктов химических превращений ингибиторов на поверхности металла и химически не связанных с подложкой адсорбционных слоев, состав которых зависит от типа ингибитора.

Ингибитор I. При адсорбции ингибитора I из жидкой фазы наблюдается синергическое влияние аминной и нитрильной групп на взаимодействие ингибитора с поверхностью железа. По данным РФЭС и ИК- спектроскопии взаимодействие ингибитора I с металлом осуществляется при участии продуктов гидролиза аминной и нитрильной групп молекулы ингибитора под действием адсорбированной на поверхности железа воды, о чем свидетельствует отсутствие поверхностных OH^- групп, рост количества кислородсодержащих составляющих адсорбционного слоя, а также появление амидных групп. Формирование хемосорбированного слоя начинается при попадании ингибитора на поверхность железа и завершается за 36 ч (рисунок 23), этот слой не отмывается в растворителе и не удаляется в вакууме.

Физически адсорбированный слой неоднороден - часть его, состоящая из молекул ингибитора, легко удаляется при атмосферном давлении и в вакууме, другая часть, состоящая из малолетучих ассоциатов ингибитора, сохраняется в вакууме, но удаляется после промывания растворителем. Способностью к образованию ассоциатов обладает как аминная, так и нитрильная группа ингибитора I. Общий адсорбционный слой формируется, в основном, за 48 ч и толщина его, по данным эллипсометрии, не превышает 5 нм. Кинетика адсорбции и химический состав слоев при формировании адсорбционного слоя из паровой и из жидкой фазы имеет схожий характер. Однако хемосорбированный слой, образованный в парах ингибитора, имеет большую толщину, чем слой, сформированный из жидкости (рисунок 23 а). В случае паров это связано с более свободным доступом молекул атмосферной воды к ингибитору, что способствует гидролизу азотсодержащих групп. Слой ассоциатов имеет большую толщину при формировании его из жидкости (рисунок 23 б) вследствие большей вероятности взаимодействия между молекулами ингибитора.



а – хемосорбированный слой, б – общий защитный слой.

1, 1' - железо; 2, 2' - N/Fe; 3, 3' – O/Fe

Рисунок 23 - Изменения относительного содержания элементов в покрытие, сформированном после обработки железа ингибитором I, при нанесении: (1, 2, 3) – из жидкости, (1', 2', 3') – из паров.

Лучшие защитные свойства покрытия, сформированного из паров, объясняются созданием более толстого хемосорбированного слоя, состоящего из соединений, обладающих более высокими защитными свойствами, чем сам ингибитор [14].

Ингибитор II. Методом РФЭС установлено, что при адсорбции ингибитора II из водных и толуольных растворов на поверхности железа формируется покрытие, в составе которого имеются продукты восстановления нитрогрупп ингибитора под действием металла в присутствии воды.

При адсорбции из водного раствора хемосорбированный слой состоит главным образом из продуктов восстановления нитрогрупп ингибитора. Формирование хемосорбированного слоя проходит в две стадии (рисунок 24).

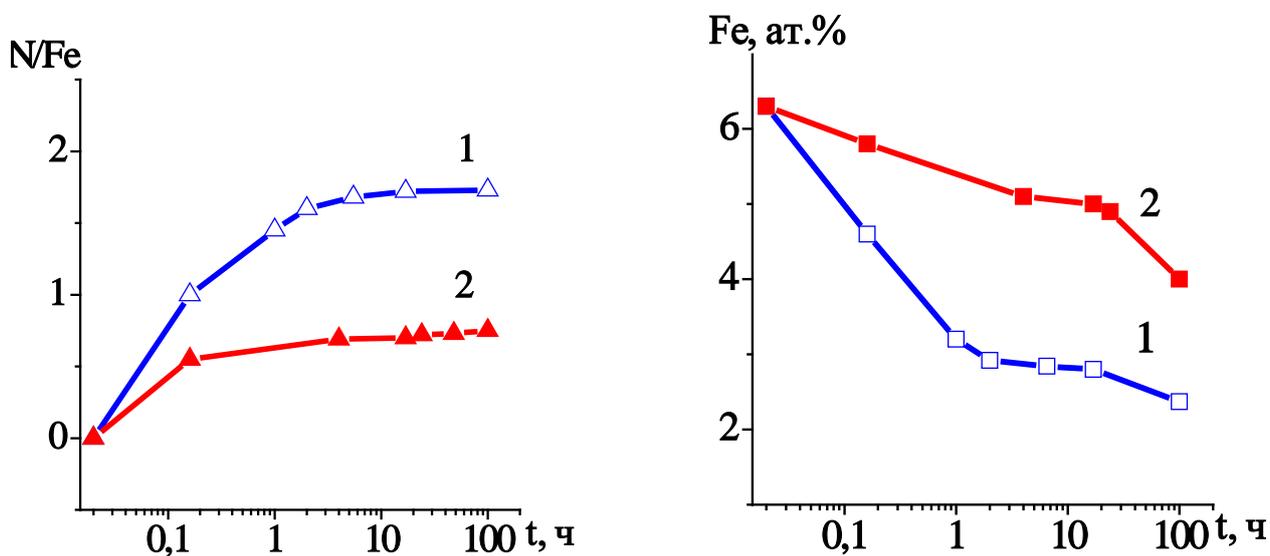


Рисунок 24 - Изменение относительного содержания элементов в поверхностном слое, сформированном при адсорбции ингибитора II на железе из растворов: 1 - в воде, 2 - в толуоле.

На первой стадии, продолжительностью в 4 ч, происходит рост хемосорбционного слоя. При этом образуются комплексные соединения Fe (II, III) с продуктами превращения ингибитора. На второй стадии, заканчивающейся через 17 ч, хемосорбированный слой перестает расти, его толщина не зависит от концентрации ингибитора в растворе. Промежуточные продукты преобразуются в оксиды железа и комплексные соединения с преимущественной степенью окисления железа +3, которые и обеспечивают защитные свойства образующихся слоев. Физически адсорбированный слой состоит из молекул самого ингибитора.

При адсорбции ингибитора II из раствора в толуоле кинетика формирования защитных слоев такая же, как и из раствора в воде (рисунок 24). Однако, адсорбционный слой состоит в большей степени из молекул самого ингибитора и в незначительной мере из хемосорбированных продуктов восстановления нитрогрупп. Это связано с малым количеством воды в межфазном слое, которая в данном случае присутствует только в адсорбционном виде. Промывка образцов водой приводит к восстановлению нитрогрупп, образованию высших оксидов и комплексных соединений железа, утолщению хемосорбированного слоя, что свидетельствует о специфическом влиянии воды на адсорбцию ингибитора II на железе.

Ингибитор III. Исследование формирования защитного слоя на железе в растворе соляной кислоты, содержащей ингибитор III, проведено при времени экспозиции 15 мин и 100 мин, соответствующих началу формирования защитного слоя и уже сформированному защитному слою. Из РФЭС- данных следует, что существует оптимальное количество ингибитора, адсорбирующееся на поверхности железа уже в первые минуты экспозиции (рисунок 25). В начале формирования защитного слоя под действием кислоты молекулы ингибитора частично протонируются, о чем свидетельствует появление в S2p- спектре пика с $E_{св} = 168,8$ эВ. Слой оксидов растворяется, появляется Fe^0 и хлориды железа (составляющие в $Fe2p_{3/2}^-$ спектре, соответственно, с $E_{св} = 707,0$ эВ и с $E_{св} = 710,4$ эВ с "shake-up" сателлитом, отстоящим на 6 эВ). При завершении формирования защитного покрытия протонированная форма ингибитора восстанавливается до сульфида (пик в S2p-спектре с $E_{св} = 162,2$ эВ)

образуются комплексные соединения железа, которые вносят основной вклад в защитные свойства образующихся слоев.

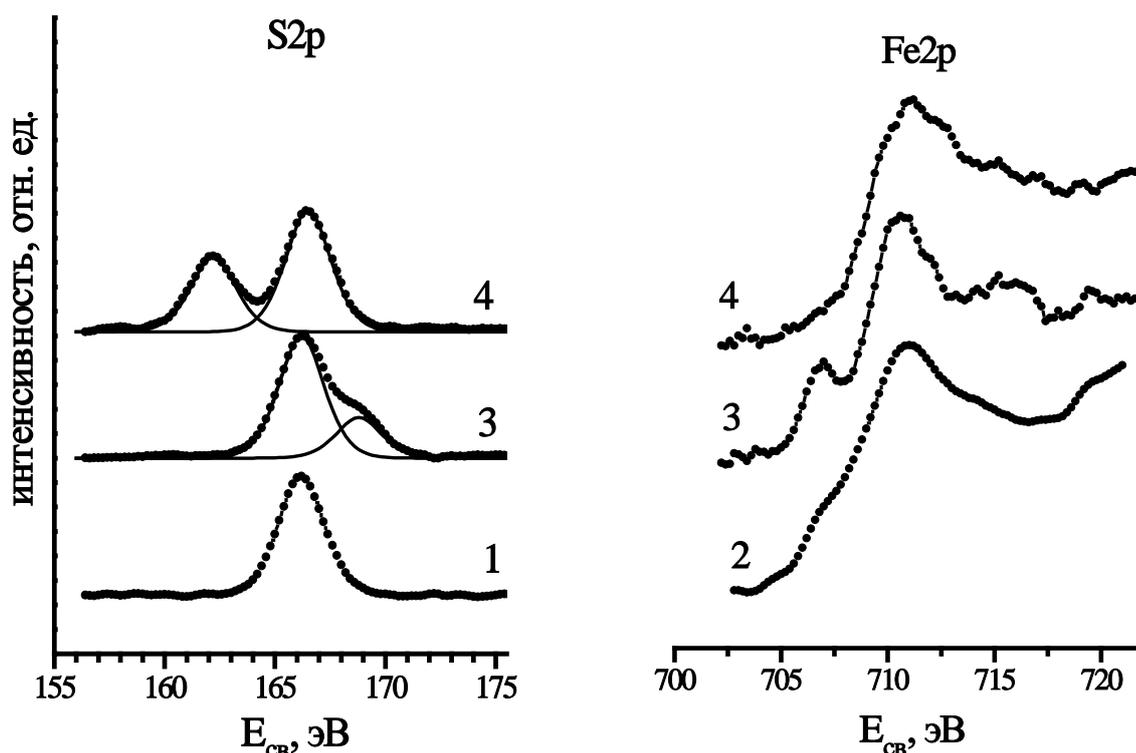


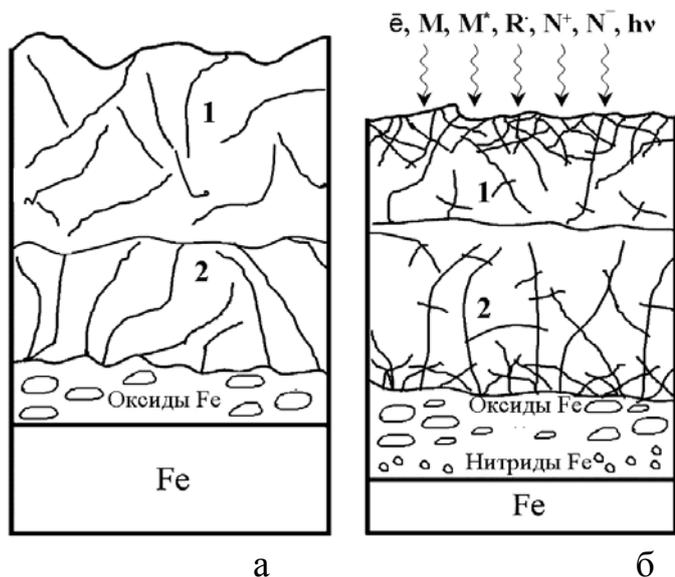
Рисунок 25 - РФЭС спектры:

1 - исходного ингибитора III, 2 - исходной подложки железа, 3, 4 – железа, после экспозиции в ингибированном растворе кислоты: 3 - 15 мин, 4 - 100 мин

Химически не связанный с подложкой адсорбированный слой состоит в основном из исходных молекул ингибитора III и частично из промежуточных продуктов взаимодействия железа с ингибированной кислотой.

В шестой главе исследованы физико-химические превращения под действием низкотемпературной плазмы остаточного воздуха в покрытие, образованном ингибитором II на железе. Модификации подвергалось покрытие, сформированное из раствора в воде в течение 40 ч, обладающее наилучшей защитной способностью. Методом РФЭС установлено, что химическая структура покрытия после обработке в плазме меняется во всех слоях (рисунок 26). В межфазном слое увеличивается набор соединений железа: появляются нитриды и оксинитриды железа; происходит миграция оксидов железа в покрытие. Образуются поперечные связи как в хемосорбированном, так и в физически адсорбированном слое, о чем свидетельствует появление новых кислородсодержащих и азотсодержащих соединений в обоих слоях. При общем уменьшении толщины покрытия толщина хемосорбированного слоя возрастает.

Значительному изменению подвергаются поверхностные слои покрытия - количество полярных карбонильных и карбоксильных групп резко сокращается, что придает покрытию гидрофобные свойства. Образование дополнительных адгезионных связей между покрытием и поверхностью железа, а также усиление барьерных свойств покрытия повышает его защитный эффект в шесть раз.



1 - физически адсорбированный слой,
2 – хемосорбированный слой

Рисунок 26 – Схематичное изображение адсорбционных слоев ингибитора II:
а – до плазмообработки,
б – после плазмообработки.

В седьмой главе рассмотрено практическое использование результатов работы. Так для ОАО НПО «Ижмаш» была обработана партия образцов из стали (марка №1) в низкотемпературной плазме октана и бензола. Коррозионные испытания потенциодинамическим методом и многократной циклической вольтамперометрией показали уменьшение на один и два порядка, соответственно, катодных и анодных токов для образцов с покрытием. Визуальный осмотр образцов и анализ фотографий образцов после проведения испытаний показал отсутствие видимых следов коррозии металла и высокие эстетические качества покрытий.

Для предприятия ОАО НИИМТ защитные покрытия из плазмы гептана и бензола наносились на шлифы металлографических образцов (конструкционная сталь), а также на образцы прошивного инструмента (инструментальная сталь). Металлографические образцы с покрытиями хранились на стеллажах в условиях изменяющихся факторов окружающей среды и действия солнечного света в течение 4,5 лет. Образцы прошивного инструмента испытывались методом многократной циклической вольтамперометрии, общее число циклов 50. После испытаний на всех образцах отсутствовали следы коррозии металла, цвет покрытий не изменился, покрытия прозрачны, без видимых следов деструкции.

Для ФГУП «Ижевский механический завод» были получены гидрофобные покрытия (поверхностная энергия 5 ± 1 мДж/м²) в плазме бензола для детали «затвор пистолета», что позволяет рассматривать эти покрытия в качестве антифрикционных.

Все покрытия были получены при режимах плазмообработки, соответствующих окончанию второй стадии роста. Это позволяет рекомендовать режимы окончания второй стадии роста покрытий, как предпочтительные, для получения покрытий с наилучшими прочностными и защитными свойствами.

На ОАО ИЭМЗ «КУПОЛ» методики аттестации физико-химических и механических свойств наноматериалов, разработанные в диссертации, используются для реализации технологического процесса получения металл/углеродных нанокompозитов.

В приложении I представлены результаты исследования кинетики десорбции в диапазоне температур (298 ÷ 333) К летучего ингибитора III из двухслойной полиэтиленовой пленки, состоящей из сплошной пленки с объемным распределением

ингибитора и из пористой пленки с поверхностным распределением ингибитора. Даны рекомендации по использованию ингибированных двухслойных полиэтиленовых пленок для долговременной защиты металлических материалов на основе железа.

В приложении II представлены акты использования результатов диссертации.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В диссертации комплексными исследованиями выявлены закономерности влияния способов нанесения, агрегатного состояния, химического состава и структуры органических соединений на формирование и функциональные свойства наноразмерных и субмикронных покрытий на железе, что позволило разработать научные основы их получения.

1. Установлено, что механизм формирования полимерных пленок в высокочастотной низкотемпературной плазме углеводородов включает три стадии независимо от режимов, продолжительности плазмообработки, химической структуры и длины молекулы углеводорода: на первой стадии осуществляется послойный рост пленок, на второй – островковый рост, на третьей – разрушение пленок.

Первая стадия характеризуется образованием химически связанного с подложкой слоя, который слабо структурирован, однороден и повторяет рельеф подложки. Химическая структура слоя обуславливается радикалом, образованным при конверсии углеводорода в плазме. Толщина слоя на первой стадии зависит от режимов плазмообработки, при которых достигается критическая температура перехода ко второй стадии формирования.

На второй стадии рост пленки осуществляется посредством формирования трехмерных островков, представляющих собой сшитые макромолекулярные образования. Появление поперечных связей в пленке приводит к формированию циклических структур. Переход ко второй стадии соответствует максимальной скорости осаждения пленки. Окончание второй стадии роста характеризуется равномерным заполнением всей поверхности пленки островками, при этом достигается максимальная толщина и твердость пленок, минимальная проницаемость.

На третьей стадии происходит деструкция макромолекулярных цепей, появляется развитый рельеф, уменьшается толщина пленки, снижается твердость, увеличивается проницаемость.

Критическим параметром наступления второй и третьей стадии роста пленки является температура, величина которой зависит от химической структуры радикала, образующегося в плазме, и не зависит от режимов и продолжительности плазмообработки.

Особенности рельефа формирующегося покрытия позволяют определять стадию ее роста и предсказывать физико-химические свойства.

2. Разработанные субмикронные и наноразмерные органические покрытия, получаемые в низкотемпературной плазме углеводородов, обладают гидрофобной поверхностью, высокой твердостью и проявляют антикоррозионные свойства. При использовании их в качестве консервационных они имеют товарный вид, не требуют расконсервации изделия и позволяют иметь постоянную техническую готовность изделий к эксплуатации. Оптическая прозрачность защитных покрытий позволяет проводить контроль состояния поверхности изделий в процессе их хранения.

3. Наноразмерные и субмикронные полимерные покрытия, полученные на поверхности железа в низкотемпературной плазме углеводородов, проявляют свойства

ингибиторов коррозии смешанного (анодно-катодного) действия. Механизм защитного действия покрытий - адгезионно-барьерный. Определяющим фактором антикоррозионных свойств покрытий является стабильность адгезионных связей в агрессивной среде.

4. Установлено, что защитные слои ингибиторов коррозии на железе представляют собой многослойные полимолекулярные структуры, включающие хемосорбированные продукты химических превращений ингибитора на поверхности металла и адсорбционные слои, химически не связанные с металлом. Формирование защитных слоев протекает в несколько стадий:

- на первой стадии проходят химические превращения ингибитора на поверхности металла;

- на второй стадии происходит блокирование активных центров металла путем образования коррозионно-стойких соединений железа с продуктами конверсии ингибитора на поверхности металла;

- на третьей стадии формируются слои, химически не связанные с металлом.

Агрегатное состояние ингибитора и тип растворителя не влияют на механизм формирования слоев из ингибиторов коррозии, но определяют химический состав и толщину адсорбированных слоев.

5. Установлено, что под действием низкотемпературной плазмы остаточного воздуха происходит модификация всех слоев покрытия, сформированного на железе из летучего ингибитора коррозии (*m*-нитробензоата гексаметиленмина). При этом толщина хемосорбированного слоя увеличивается при уменьшении общей толщины покрытия. Защитные свойства модифицированного покрытия повышаются в результате образования новых адгезионных связей в межфазном слое; повышения барьерных свойств всех слоев покрытия и увеличения гидрофобности поверхности.

6. Разработан комплекс методик, позволяющих:

- проводить сравнительную оценку степени структурирования субмикронных и наноразмерных органических слоев и покрытий с использованием метода АСМ;

- исследовать химические и физические свойства межфазного слоя в системах «железо – наноразмерное органическое покрытие»;

- определять поверхностную энергию материалов с различной гидрофобностью при любой влажности среды с помощью измерения краевых углов смачивания;

- прогнозировать долгосрочную защитную способность субмикронных и наноразмерных полимерных покрытий на металлах с помощью многократной циклической вольтамперометрии.

7. Разработаны рекомендации для получения органических покрытий на железе с оптимальными механическими и защитными свойствами:

- при формировании пленок в низкотемпературной плазме углеводородов необходимо осаждать их при режимах окончания второй стадии роста пленок.

- при формировании защитных слоев из летучих ингибиторов коррозии предпочтительнее наносить покрытия из паров ингибиторов.

- для повышения защитного эффекта, создаваемого летучими ингибиторами коррозии, рекомендуется обрабатывать защитные слои в низкотемпературной плазме.

8. Результаты диссертационной работы нашли практическое применение при решении задач консервации и повышения конкурентоспособности и надежности деталей и изделий на предприятиях г.Ижевска: ОАО НИИМТ, ОАО НПО «Ижмаш», ОАО ИЭМЗ «КУПОЛ», ФГУП «Ижевский механический завод» Результаты работы

используются, в учебном процессе при подготовке специалистов, бакалавров и магистров в ФГБОУ ВПО «Удмуртский государственный университет» и ФГБОУ ВПО «Ижевский государственный технический университет».

Полученные в работе фундаментальные зависимости формирования функциональных субмикронных и наноразмерных органических покрытий могут быть использованы в различных отраслях промышленности, таких как: точное машиностроение, специальное машиностроение, электроника, оптика; в медицине и прочих отраслях народного хозяйства.

Дальнейшее развитие работ по теме диссертации связано с расширением ассортимента исходных органических соединений и материалов подложек, а также с увеличением количества рассматриваемых функциональных свойств разрабатываемых покрытий.

Цитированная литература

1. Каблов, Е.Н. Развитие материаловедения [Электронный ресурс] / Е.Н. Каблов – Режим доступа: <http://www.slaviza.ru/873-materialy-osnova-lyubogo-dela.html>.
2. Bierwagen, G. Corrosion and Its Control by Coatings / G. Bierwagen. In Organic Coatings for Corrosion Control, Chapter 1. – Washington: DC, ACS Symposium Series; American Chemical Society. – 1998. – P. 1-8.
3. Ясуда, Х. Полимеризация в плазме / Х. Ясуда – Пер. с англ. под ред. В.К. Потапова. – М.: Мир, 1988. – 376с.
4. Westwood, A.R. Glow discharge polymerization. I. Rates and mechanism of polymer formation / A.R. Westwood // Journal europe. polymer – 1971. – Vol. 7. – P. 363-375.
5. Осипов, К.А. Осаждение полимерных пленок из низкотемпературной плазмы и ионных пучков / К.А. Осипов, Т.Э. Фолманис. – М.: Наука, 1973. – 137 с.
6. Иванов, Ю.А. Плазмохимическая полимеризация углеводородов / Ю.А. Иванов в кн. Синтез в низкотемпературной плазме. – М.: ИНХС АН СССР, 1980. – С. 24-43.
7. Оура, К. Введение в физику поверхности / Оура К., Лифшиц В. Г., Саранин А. А.; под ред. В. И. Сергиенко. – М.: Наука, 2006. – 490 с.
8. Иванов, Ю.А. Превращение углеводородов в тлеющих разрядах пониженного давления / Ю.А. Иванов, Н.М. Рытова, В.Н. Тимакин, И.Л. Энштейн // Химия высоких энергий. – 1989. – Т. 24. – № 1. – С. 81-87.
9. Fox, J.M. Metal mediated and catalyzed nucleophilic additions to cyclopropenes / J.M. Fox, N. Yan // Current organic chemistry. – 2005. – № 9. – P. 719- 732.
10. HyperChem for Windows. Hypercube Products 4. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.hyper.com/>
11. Кобзев, Г.И. Применение неэмпирических и полуэмпирических методов в квантово-химических расчетах / Г.И. Кобзев. Оренбург: ГОУ ОГУ, – 2004. – 150 с.
12. Shen, L. Bilayer Surfactant Magnetic Fluids: Synthesis and Interaction at the interfaces / L. Shen, P.E. Laibinis, T.A. Hatton // Langmuir. – 1999. – V. 15. – P. 447-453.
13. Розенфельд, И.Л. Ингибиторы атмосферной коррозии / И.Л. Розенфельд, В.П. Персианцева. – М.: Наука. 1985. – 278 с.
14. Розенфельд, И.Л. Исследование диэтиламинопропионовой кислоты и ее производных в качестве ингибиторов коррозии металлов в нейтральных средах / И.Л. Розенфельд, Ю.И. Кузнецов, М.М. Талыбов, В.М. Брусникина, Б.В. Богаров, А.А. Ляшенко // Защита металлов. – 1979. – Т. 15. – № 3. – С. 355-359.

Основные результаты работы изложены в публикациях следующих рецензируемых изданий, рекомендованных ВАК:

1. Ляхович А.М., Михайлова С.С., Повстугар В.И., Кодолов В.И., Сергеева Н.Н. Механизм адгезии покрытий на основе фторопласта Ф32 к алюминию // Механика композиционных материалов. 1987. № 6. С. 1118-1120.

2. Ляхович А.М., Михайлова С.С., Повстугар В.И. Исследование формирования граничных слоев полимерных пленок в зависимости от активности подложки и способа получения // Высокомолекулярные соединения. 1988. Т. XXX. №10. С.765-768.

3. Povstugar V.I., Lyakhovitch A.M., Shakov A.A. Bromination reaction in C=C double bond by XPS // J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 1994. № 68. P. 565-568.

4. Булгакова Р.А., Кузнецов Ю.И., Дорфман А.М., Ляхович А.М., Повстугар В.И., Соколова Н.П., Замятина О.В. Формирование защитного слоя на железе при адсорбции N,N-диэтиламинопропионитрила // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 1. С. 48-55.

5. Андреева Н.П., Дорфман А.М., Кузнецов Ю.И., Ляхович А.М. Об адсорбции летучего ингибитора коррозии N,N-диэтиламинопропионитрила на железе // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 4. С. 437-440.

6. Дорфман А.М., Ляхович А.М., Михайлова С.С., Плетнев М.А., Решетников С.М., Черемных О.А. Формирование защитного слоя при ингибировании кислотной коррозии железа дибензилсульфоксидом // Защита металлов. 1997. Т. 33. № 2. С. 128-131.

7. Дорфман А.М., Ляхович А.М., Кузнецов Ю.И. Об адсорбции железом ингибитора коррозии – нитробензоатагексаметиленмина // Защита металлов. 1997. Т. 33. № 4. С. 360-365.

8. Дорфман А.М., Ляхович А.М., Решетников С.М. Формирование координационных связей на границе оксид алюминия - полипропилен // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 2. С. 134-138.

9. Столярова В.А., Чалых А.Е., Яковлев А.Д., Ляхович А.М. Влияние фазовой структуры на адгезионную прочность модифицированных полипропиленовых покрытий // Лакокрасочные материалы. 1998. № 8. С. 8-10.

10. Дорфман А.М., Ляхович А.М., Повстугар В.И., Столярова В.А., Решетников С.М. РФЭ- исследование взаимодействия модифицированного полипропилена с оксидом алюминия // Защита металлов. 1999. Т. 35. № 2. С. 139-145.

11. Дорфман А.М., Ляхович А.М., Повстугар В.И., Быстров С.Г. Плазменное модифицирование защитного покрытия, образованного м-нитробензоатом гексаметиленмина на железе // Защита металлов. 2000. Т. 36. № 3. С. 291-297.

12. Быстров С.Г., Дорфман А.М., Ляхович А.М., Повстугар В.И. Исследование плазмополимеризованного ингибированного защитного покрытия на железе методами атомной силовой микроскопии // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2000. № 11. С. 40-45.

13. Дорфман А.М., Золотовицкий Я.М., Ляхович А.М., Чалых А.Е., Решетников С.М. Десорбция летучего ингибитора коррозии из полиэтилена // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 1. С. 14-18.

14. Ляхович А.М., Дорфман А.М., Повстугар В.И. Взаимосвязь поверхностной структуры и свойств пленок, полученных из гептана под действием плазмы тлеющего разряда // Изв. РАН. Сер. Физическая. 2002. Т. 66. № 7. С. 1054-1058.

15. Шаков А.А., Дорфман А.М., Ляхович А.М., Михайлова С.С., Повстугар В.И. Особенности бромирования кратных С-С-связей при анализе поверхностных слоев

органических соединений // Журнал аналитической химии. 2002. Т. 57. № 9. С. 952-957.

16. Дорфман А.М., Ляхович А.М., Повстугар В.И., Быстров С.Г. Влияние режимов плазмообработки на морфологию поверхности и свойства пленок, полученных из гептана на стали // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 1. С. 70-77.

17. Ляхович А.М., Дорфман А.М., Муравьев А.Е., Широбоков М.А. Формирование полимерных пленок, полученных в плазме гептана, на поверхности стальной и полиэтилентерефталатной подложках // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2004. № 5. С. 94-100.

18. Lyakhovitch A.M., Dorfman A.M., Shirobokov M.A. Peculiarities of Formation and Growth of Thin Polymer Plasma-Deposited // Solid State Phenomena. 2004. V. 99-100. P. 169-174.

19. Шаков А.А., Дорфман А.М., Михайлова С.С., Ляхович А.М. Особенности протекания химической реакции карбонильных групп с гидразином по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Журнал аналитическая химия. 2006. Т. 61. № 2. С. 1268-1273.

20. Кодолов В.И., Ляхович А.М., Благодатских И.И., Лялина Н.В., Шарипова А.Г., Тринева В.В. Исследование процессов образования металлсодержащих и углеродных наноструктур в нанореакторах // Химическая физика и мезоскопия. 2007. Т. 9. № 4. С. 422-429.

21. Ляхович А.М. Оценка физико-химических свойств наноразмерных полимерных покрытий с помощью атомно-силовой микроскопии // Химическая физика и мезоскопия. 2007. Т. 9. № 4. С. 407-414.

22. Ляхович А.М., Лялина Н.В. Формирование полимерных пленок в низкотемпературной плазме этилена // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2008. № 5. С. 88-92.

23. Ляхович А.М., Сюгаев А.В., Лялина Н.В., Решетников С.М. Циклическая вольтамперометрия как метод моделирования долговременной эксплуатации системы // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 6. С. 40-43.

24. Ляхович А.М., Кодолов В.И., Широбоков М.А. О механизме формирования полимерных пленок из гептана в низкотемпературной плазме пониженного давления // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 6. С. 544-549.

25. Ляхович А.М., Лялина Н.В., Воробьев В.Л. Химическая структура полимерных пленок, полученных из бензола в низкотемпературной плазме // Химическая физика и мезоскопия. 2009. Т. 11. № 2. С. 244-252.

26. Ляхович А.М., Сюгаев А.В., Лялина Н.В., Решетников С. М. Защитные свойства полимерных пленок, полученных из бензола в низкотемпературной плазме на железе // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 12. С. 38-43.

27. Lyakhovitch A.M., Syugaev A.V., Lyalina N.V., Reshetnikov S.M. Cyclic Voltammetry as a Method for Simulating the Operation of a Metal-Polymer Coating System // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2009. № 7. С. 853-858.

28. Lyakhovich A.M. Reaction of Free Radicals of Films with Ambient Oxygen-Verification Tool of Mechanism of Formation of Films from Plasma Heptane. Hand book of Free Radicals: Formation, Types, Effects. Hauppauge: Nova Science Publishers, 2010. P. 327-331.

29. Ляхович А.М., Шушков А.А., Лялина Н.В., Дитятьев А.В. Прочностные свойства наноразмерных полимерных пленок, полученных в низкотемпературной плазме бензола // Химическая физика и мезоскопия. 2010. Т. 12. № 2. С. 243-247.
30. Кодолов В.И., Ляхович А.М., Шабанова И.Н., Терехова Н.С., Загребин Л.Д., Сметанина Г.С. К вопросу о влиянии полимерных наноструктур и модификаторов на структуру и теплофизические свойства пенополипропиленов // Химическая физика и мезоскопия. 2010. Т. 12. № 1. С. 54-63.
31. Ляхович А.М., Лялина Н.В., Решетников С.М. Формирование полимерных пленок, полученных из бензола в низкотемпературной плазме // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 47. № 6. С. 596-602.
32. Ляхович А. М., Шаков А.А., Лялина Н.В. Влияние влажности среды на значения краевых углов смачивания поверхностей с различной гидрофильностью // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 5. С. 461-466.
33. Lyakhovich A.M., Syugaev A.V., Lyalina N.V, Reshetnikov S.M. Protective Properties of Polymer Films Derived from Benzene in Low-Temperature Plasma on Iron // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2010. V. 4. № 7. P. 833-838.
34. Ляхович А.М., Шаков А.А., Лялина Н.В., Елсуков Е.П. Развитие методов исследования межфазного слоя в системах «железо—защитная наноразмерная полимерная пленка» // Коррозия: материалы, защита. 2013. № 6. С. 40-45.
35. Ляхович А.М. Влияние длины молекулы предельного углеводорода на химическую структуру и морфологию полимерных пленок, сформированных в низкотемпературной плазме // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 1. С. 76-81.

Отпечатано с оригинал-макета заказчика

Подписано в печать.

Формат 60x84 ¹/₁₆ Усл. печ. л. 2,0

Тираж 100 экз. Заказ № 2493

Типография ФГБОУ ВПО «Удмуртский государственный университет»
426034, Ижевск, ул. Университетская, 1, корп.4.