

Л.І. Федоренкова¹, Н.Ю. Філоненко²

Вплив плазмового стану речовини на дифузію атомів при електролізі

¹Дніпропетровський національний університет ім. Олесь Гончара, пр. Науковий, 13, 49050, Україна, Дніпро, e-mail: Luba.Fed@gmail.com

²Дніпропетровська медична академія МОЗ України», вул. Вернадського, 9, 49044, Україна, Дніпро

У даній роботі вивчали основні параметри плазмового стану речовини навколо катода, що впливають на інтенсифікацію дифузійних процесів. Показано, що формування дифузійного шару на поверхні алюмінію та його сплавів має досить високу швидкість (30 – 40 мкм/хв.), обумовлену активністю насичуючого середовища, яка визначається станом електролітної плазми. При дослідженні характеристики і особливостей електролітної плазми в прикатодній зоні отримали якісні оцінки ступеня іонізації, середньої довжини вільного пробігу для розряду в водневому середовищі, середнього часу між зіткненнями, середніх характерних часів передачі імпульсу частинок в умовах газового розряду з іонами водню, часу передачі енергії електрона при його взаємодії з важкої часткою в залежності від температури. Розрахункові дані по залежності енергії, переданої іонам електронами, від температури, концентрації плазми і атомної маси іона, показали, що найбільшу енергію мають іони водню, які вносять основний вклад в енергію плазми і сприяють інтенсифікації дифузійних процесів.

Ключові слова: електролітна плазма, іонізація, інтенсифікація дифузійних процесів, прикатодна зона, активність насичуючого середовища.

Стаття постуила до редакції 24.01.2017; прийнята до друку 05.03.2017.

Вступ

Одним із способів отримання на поверхні металів і сплавів шарів з підвищеними мікромеханічними характеристиками (мікротвердість, зносостійкість), підвищеною корозійною стійкістю, жаростійкістю, великим перерізом поглинання нейтронів є насичення поверхні у водному розчині електроліту за допомогою електролітного нагріву [1, 2]. Перевагою цього способу є висока швидкість насичення поверхні металів [1, 8]. Стан насичуючого середовища навколо катода грає значну роль в інтенсифікації процесу насичення. В ході електролізу в прикатодній зоні під дією електричних розрядів утворюється електролітна плазма, яка впливає на дифузійний процес насичення поверхні катода [8, 9]. У даній роботі вивчали основні параметри плазмового стану речовини навколо катода, як головного чинника, що впливає на інтенсифікацію дифузійних процесів.

I. Методика та матеріали

Дифузійне насичення поверхні технічно чистого алюмінію АДО проводили в електролітній плазмі, яка утворювалася у водному розчині електроліту, що містить бор в режимі електролізу: при напрузі 50 - 60 В, щільності струму 0,4 - 1,2 А/см² впродовж 10 - 15 хвилин.

Фазові та структурні складові дифузійного шару, сформованого на поверхні металу, визначали методом мікрорентгеноспектрального аналізу на мікроскопі JSM-6490 зі скануючою приставкою ASID-4D і енергодисперсійному рентгенівському мікроаналізаторі "Link Systems 860" з програмним забезпеченням, а також на дифрактометрі ДРОН-3 в монохроматичному випромінюванні Fe-K_α. За допомогою оптичного мікроскопа «Неофот-21», мікротвердоміра ПМТ-3 проводили металографічний аналіз дифузійного шару.

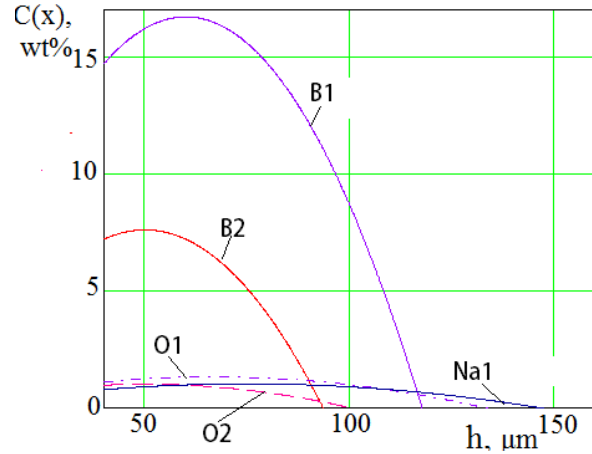
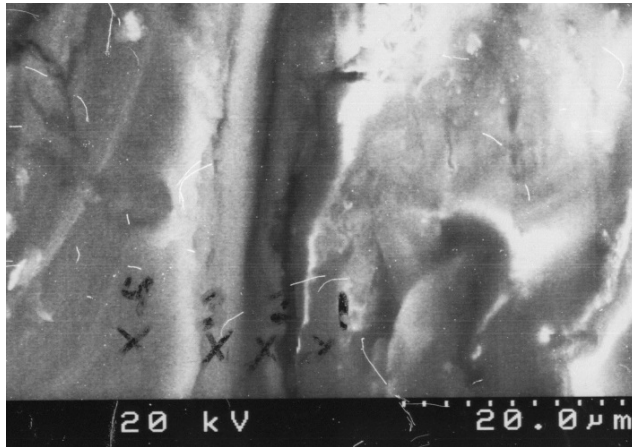


Рис. 1. Мікроструктура зразків з алюмінію, оброблених в електролітній плазмі (а); Розподіл бору, кисню, натрію за глибиною зразка залежно від режиму електролізу: B1, O1, Na1 при напрузі – 60 В, щільності струму – 0,5-1,4 А/см², тривалості насичення – 12 хв.; B2, O2 при напрузі – 55 В, щільності струму – 0,3-0,5 А/см², тривалості насичення – 12 хв. (б).

II. Результати та їх обговорення

В результаті обробки алюмінію в водному розчині електроліту, що містить бор, впродовж 10-15 хвилин на поверхні зразка сформувався дифузійний шар (рис. 1, а) глибиною до 70 мкм і мікротвердістю, що перевищує мікротвердість необробленого металу в 4-7 разів залежно від режиму електролізу. Згідно РСА, до складу даного шару входять нанорозмірні включення α , β -AlB₁₂, AlB₁₀, β -AlB₃N₁₂, NaAlH₄, Al₄B₂O₉. Розмір цих включень становить величину в межах 8-22 нм. Результати МРСА дифузійного шару представлені на рис. 1, б. Як видно з рис. 1, за вищих значень щільності струму і напрузі концентрація бору, кисню і натрію вище. Крім того, при меншій щільності струму натрій практично не дифундує в метал.

Розподіл бору (рис. 2) в більш «жорсткому» режимі 1 (велика щільність струму і напруга) на відстані до 15-20 мкм має більшу концентрацію в порівнянні з режимом 2, в той час як менша щільність струму (режим 2) забезпечує дифузію бору на більшу відстань. Вплив електролітної плазми сприяє формуванню на поверхні катода неоднорідної мікрокристалічної структури, характерної для процесів, що проходять із високими локальними швидкостями нагріву та охолодження (10⁴ град/сек).

Формування дифузійного шару на поверхні алюмінію і його сплавів має досить високу швидкість (30-40 мкм/хв.). Висока швидкість насичення обумовлюється активністю насичуючого середовища.

Активність насичуючого середовища в даних умовах визначається енергією електролітної плазми, яка в основному складається з енергії іонізації, енергії збудження і кінетичної енергії теплового руху частинок. Для більш повного пояснення і опису отриманого результату виконаємо якісну оцінку основних фізичних величин, які визначають даний процес.

2.1. Характеристика і особливості електролітної плазми в прикатодній зоні.

Навколо катода формується тонкий газовий прошарок, що складається з електронів, іонів елементів, що становлять електроліт – H⁺, B⁺, Na⁺, O²⁻, CO⁻, OH⁻, елементів катода, нейтральних часток [3, 9]. Для того, щоб газ перейшов в стан плазми він повинен бути іонізованим. Імовірність іонізації для кожної речовини має характеристичне значення, зване перерізом іонізації. Для визначення перерізу іонізації атома використовували формулу, отриману Томпсоном, яка в сучасному варіанті має вигляд [6]:

$$s_e = 4pa_B^2 \frac{I(W-I)}{W^2}, \quad (1)$$

де I – потенціал іонізації, eB; W - енергія електрона

(кінетична), eB, $a_B = \frac{h^2}{me^2} = 5,2917706(44) \cdot 10^{-11} \text{ м}$

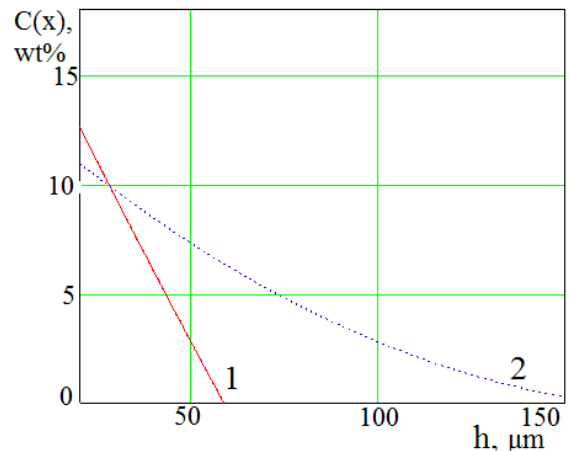


Рис. 2. Розподіл бору за глибиною зразка в залежності від режиму електролізу: 1 – при напрузі 60 В, щільності струму 1,2 А/см², тривалості насичення 9 хв.; 2 – при напрузі 40 В, щільності струму 0,9 А/см², тривалості насичення 9 хв.

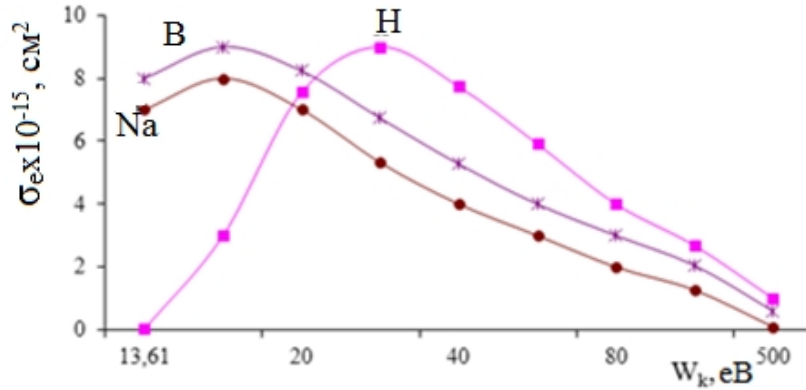


Рис. 3. Залежність перерізу ударної іонізації водню, натрію, бору від енергії налітаючого електрона.

радіус Бора [6].

Використовуючи табличні значення потенціалів іонізації елементів, що входять в електроліт, і обчисливши енергію електрона за формулою:

$$W_k = \frac{3}{2} kT,$$

де $\kappa = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, T – температура в плазмі розряду, K (10^3 , 10^4 , 10^5 K) отримали переріз іонізації для атомів бору, водню, натрію (рис. 3).

Отже, за значеннями убування перерізів іонізацій означені атоми розташовуються в наступній послідовності: водень, бор, натрій. У низькотемпературній плазмі середня енергія електронів менша за характерний потенціал іонізації атома (< 10 eV); температура її зазвичай не перевищує 10^5 K [4, 5]. В першу чергу це відноситься до електронів, які через малу масу неефективно обмінюються енергією при пружному зіткненні з нейтральними частинками газу. Значення температури електронів T_e в електролітній плазмі визначали, використовуючи рівняння балансу енергії електронів [6, 7]:

$$\frac{e^2 E^2}{m n_{en}} = \frac{3}{2} k T_e d n_{en} \quad (2)$$

де k – стала Больцмана, $\sim 10^{-4}$ (M – маса атома) – пружні втрати енергії при зіткненні. При частоті зіткнень $n_{en} = 10^{12} 1/c$ і напруженості поля поблизу катода $E = 6 \cdot 10^4$ В/м отримали:

$$T_e = \frac{2 e^2 E^2}{3 m n_{en} k d} = 4,8 \cdot 10^4 \text{ K} \quad (3)$$

Ступінь іонізації пропорційна числу атомів, що випускають або приєднують електрони, в більшій мірі залежить від температури [4, 7]. Залежність ступеня іонізації плазми від температури визначається згідно з рівнянням Саха [7]. Для слабо іонізованої плазми рівняння Саха має вигляд:

$$\frac{n_e}{n_a} \approx \frac{(2m_e T)^{3/4}}{n_e^{1/2} (2p h)^{3/2}} \exp\left(\frac{-I}{2T}\right), \quad (4)$$

n_e , n_a – концентрації електронів і нейтральних атомів відповідно, m_e – маса електрона, кг; T –

температура, К; I – енергія іонізації, eV; $h = 2\pi/\hbar = 6,58 \cdot 10^{-16}$ eB·c – стала Планка – Дірака.

Значене співвідношення (4) для атомів водню, при $I = 13,6$ eV:

$$\frac{n_e}{n_a} \approx \frac{(2 \cdot 9,11 \cdot 10^{-28})^{3/4}}{n_e^{1/2} (2p \cdot 6,58 \cdot 10^{-16})^{3/2}} \exp\left(-\frac{13,6}{2T}\right) = \frac{33 \cdot T^{3/4}}{n_e^{1/2}} \exp\left(-\frac{6,8}{T}\right)$$

натрію, при $I = 5,14$ eV $\frac{n_e}{n_a} \approx \frac{33 \cdot T^{3/4}}{n_e^{1/2}} \exp\left(-\frac{2,57}{T}\right)$,

бору, при $I = 8,29$ eV $\frac{n_e}{n_a} \approx \frac{33 \cdot T^{3/4}}{n_e^{1/2}} \exp\left(-\frac{4,15}{T}\right)$.

Згідно з розрахунками, ступінь іонізації в термодинамічно рівноважній плазмі при температурі $10^3 - 10^4$ K і концентрації електронів – 10^6 см⁻³ має величину одного порядку, що знаходиться в межах 0,03 - 0,09. Реальна плазма багатьох експериментальних установок, як правило, не знаходиться в стані теплової рівноваги. Якщо електронів в плазмі досить, щоб забезпечити інтенсивний обмін енергією між ними, в плазмі встановлюється квазірівновага, яка відповідає встановленню температури для електронів, яка відрізняється від температури іонів і атомів. ($T_e > T$). Така плазма називається неізотермічною.

За умови, що всі іони в плазмі мають одиничний заряд і припускаючи максвеллівський розподіл електронів по енергіях, розраховували середню

довжину вільного пробігу: $l_{ei} = \frac{4,5 \cdot 10^5 (T_e)^2}{n L_k}$, де T_e

– температура електронів, К; L_k – кулоновський логарифм, який в дуже широких межах зміни n і T_e змінюється від 10 до 20. За грубою оцінкою величин, що характеризують процеси зіткнень між частинками, можна вважати $L_k = 15$. Для розглянутого випадку розряду в водневому середовищі середня довжина вільного пробігу складає близько 0,0011 см. Розрахунок усереднених значень ефективного перерізу σ_{ei} , середнього часу між двома зіткненнями τ_{ei} , частоти зіткнень ν_{ei}

проводили за такими формулами [6]:

$$\begin{cases} s_{ei} \approx 3 \cdot 10^{-5} \left(\frac{1}{T_e} \right)^2; \\ t_{ei} \approx \frac{5 \cdot 10^{-2} (T_e)^{3/2}}{n}; \\ n_{ei} \approx 20 \frac{n}{(T_e)^{3/2}} \end{cases} \quad (5)$$

Результати розрахунку ефективного перерізу σ_{ei} представлені на рис. 4.

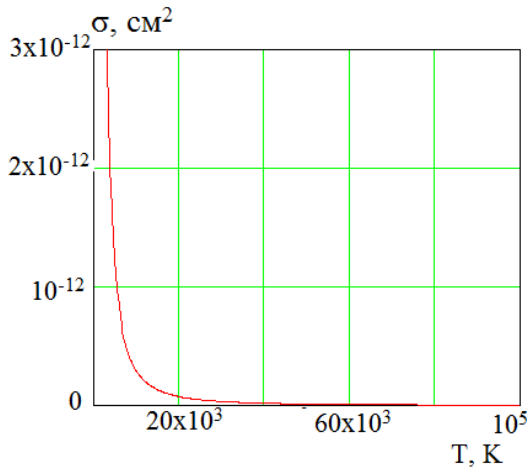


Рис. 4. Залежність ефективного перерізу від температури.

За розрахунками середній час між зіткненнями τ_{ei} при $T = 10^4$ K і n_e в межах від 10^6 cm^{-3} до 10^{12} cm^{-3} змінюється від $5 \cdot 10^{-2}$ с до $5 \cdot 10^{-8}$ с. При тій же температурі і концентрації частота зіткнень змінюється від 20 до $2 \cdot 10^7$ c^{-1} . Оцінки середніх характерних часів передачі імпульсу частинок в умовах газового розряду з іонами водню: для електрон-електронних зіткнень $t_{ee} = \sqrt{2} t_{ei}$ і для іон-

іонних зіткнень $t_{ii} = \left(\frac{2m_i}{m_e} \right)^{1/2} t_{ei}$ мають величини $t_{ei} \approx 2 \cdot 10^{-3}$ с, $t_{ee} \approx 3 \cdot 10^{-3}$ с, $t_{ii} \approx 10^{-1}$ с. Оцінка часу передачі енергії електрона при його взаємодії з важкої часткою відповідно до залежності $t_E = \left(\frac{m_i}{2m_e} \right) t_{ei}$ має величину близько 10^{-6} - 10^{-2} с в залежності від температури.

Розрахунок середнього значення енергії, яку електрон плазми передає нерухомому іону (іон можна вважати нерухомим при $T_e \gg T_i$) за 1 с, проводили згідно з виразом (6), отриманим інтегруванням імпульсу, що передається електроном іону по максвеллівському розподілу за швидкостями:

$$Q_{ei} = \left(\frac{1,2 \cdot 10^{-17}}{A} \right) \left(\frac{n}{T_e^{1/2}} \right) \quad (6)$$

де A – атомна маса іонізованого газу. Зазначена формула справедлива тільки при $T_e \gg T_i$. Розрахункові дані по залежності енергії, що передається іонам електронами, від температури, концентрації плазми і атомної маси іона, представлені на рис. 5. З графіка (рис. 5) видно, що найбільшу енергію мають іони водню; іони бору і натрію мають один порядок величини одержуваної ними енергії. Це говорить про те, що основний внесок в енергію плазми вносять іони водню.

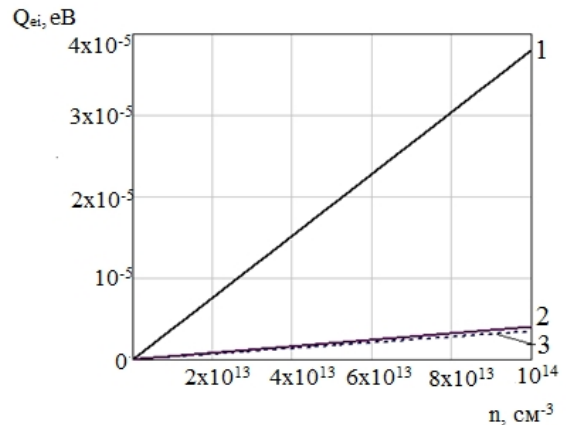


Рис. 5. Залежність енергії, переданої електронами іонам плазми, від концентрації для: 1 - іонів водню; 2 - іонів бору; 3 - іонів натрію.

Присутність іонів, з зарядом більше одиниці, знижує електропровідність плазми. Таким чином, в умовах електролітної плазми атоми водню можуть проникати в метал на порівняно великі відстані [10]. Процес такого проникнення відомий під назвою іонна імплантація [11]. В результаті іонної імплантації в металі утворюються атомні суміші бору, водню, алюмінію без обмежень, обумовлених розчинністю та хімічною активністю.

Наслідком цього можуть бути радикальні структурні й фазові перетворення, такі як аморфізація або формування метастабільних сплавів. Одночасно з імплантацією має місце реакційна дифузія впроваджених в метал елементів, в основному по границях зерна, дислокаціям, а також меншою мірою по об'єму зерна. Диференційний підхід до величини швидкості водню, зумовленої станом електролітної плазми, дозволяє визначити поведінку атомів і молекул водню в прикатодній зоні. Частинки, швидкість яких така, що дозволяє їм без перешкод проходити крізь катод, залишають за собою шлейф неоднорідностей. Це знижує енергію активації матеріалу катода, що сприяє зростанню швидкості дифузії елементів, зокрема бору.

Висновки

1. Встановлено, що формування дифузійного

шару на поверхні алюмінію і його сплавів має досить високу швидкість (30 – 40 мкм/хв.), обумовлену активністю насичуючого середовища, яка визначається станом електролітної плазми.

2. Розрахункові дані по залежності енергії, переданої іонам електронами, від температури, концентрації плазми і атомної маси іона, показали, що найбільшу енергію мають іони водню, які вносять основний вклад в енергію плазми і сприяють інтенсифікації дифузійних процесів.

3. Показано, що електролітна плазма при

температурі електронів та іонів $T_e > T_i$ є неізотермічною і за даними умовами процес дифузії протікає разом з імплантацією найбільш енергійних частинок, які створюють в металі структурні неоднорідності, що сприяють зниженню енергії активації при подальшій дифузії атомів бору.

Федоренкова Л.І. - науковий співробітник науково-дослідної лабораторії динамічної металофізики;
Філоненко Н.Ю. - викладач кафедри фізики.

- [1] И.З. Ясногородский, Нагрев металлов и сплавов в электролите (Машгиз, Москва, 1949).
- [2] И.З. Ясногородский, Автомобильная и транспортная промышленность 3, 23; 4, 19; 6, 21 (1954).
- [3] Р.М. Гайсин, Э.Е. Сон и др., Объемный разряд в парогазовой среде между твердыми и жидкими электродами (Москва, 1990).
- [4] Р.М. Гайсин, Низкотемпературная плазма (Казань, 1983).
- [5] Ю.П. Райзер, Физика газового разряда (Наука, Москва, 1992).
- [6] Б.М. Смирнов, Введение в физику плазмы (Наука, Москва, 1982).
- [7] Physics and technique of low temperature plasma, under red. A.M. Drevesyn, (1980).
- [8] Л.И. Федоренкова, И.М. Спиридонова, Доповіді НАН України 11, 71 (2002).
- [9] Л.И. Федоренкова, Физика и техника высоких давлений 24(1), 136, (2014).
- [10] L.I. Fedorenkova, Вісник ДДУ. Фізика. Радіоелектроніка 5, 56 (1999).
- [11] О.И. Котельников, Сюрпризы плазмы (Техника, Киев, 1980).

L.I. Fedorenkova¹, N.Yu. Filonenko²

Influence of plasma state of matter on the atoms diffusion at electrolysis

¹*Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 13 Nauchny Per., 49050, Dnipro, Ukraine, E-mail: Luba.Fed@gmail.com*

²*State Establishment "Dnipropetrovsk Medical Academy of Health Ministry of Ukraine"
9 Vernadsky Str., Dnipro 49044, Ukraine*

In this paper, the basic parameters of the plasma state of substance around the cathode, as the main factor influencing the intensification of diffusion processes were studied. It is shown the diffusion layer formation on the surface of aluminum and its alloys has a sufficiently high speed (30 - 40 m / min.) conditioned the activity of saturating environment, which is determined by the state of electrolytic plasma. Qualitative assessment the degree of ionization, the average free path for discharge in a hydrogen atmosphere, the average time between collisions, the average characteristic times of the particle momentum transmission in the gas discharge conditions with hydrogen ions, the time of electron energy transmission when it interacts with a heavy particle, depending on the temperature have received in the study of the characteristics and features of electrolytic plasma in the cathode zone. A result of calculations of the physical characteristics of the electrolytic plasma has been determined that hydrogen is a major contributor to the plasma energy and promotes the intensification of diffusion processes.

Key words: electrolytic plasma, ionization, intensification of diffusion processes, zone around the cathode, activity of saturating environment.