

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДНІПРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ОЛЕСЯ ГОНЧАРА**

Федоренкова Любов Іванівна

УДК 621.785.5: 669.01:553+541.134

**МЕХАНІЗМИ НАСИЧЕННЯ МЕТАЛІВ ТА СПЛАВІВ У НЕРІВНОВАЖНИХ
УМОВАХ ЕЛЕКТРОЛІТНОЇ ПЛАЗМИ З ПІДВИЩЕНИМИ ШВИДКОСТЯМИ
НАГРІВУ ТА ОХОЛОДЖЕННЯ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Дніпро – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Дніпровському національному університеті імені Олеся Гончара
Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Спиридонова Ірина Михайлівна

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Лисенко Олександр Борисович
Дніпровський державний технічний університет МОН
України, завідувач кафедри фізики конденсованого стану

кандидат фізико-математичних наук, доцент
Штапенко Едуард Пилипович
Дніпропетровський національний університет залізничного
транспорту імені академіка В. Лазаряна, завідувач кафедри
фізики

Захист дисертації відбудеться “01” 12 2017 р. о 14 год. 15 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 051.08.02 в Дніпровському національному університеті імені Олеся Гончара за адресою: 49010, м. Дніпро, вул. Наукова, 9, корпус 12, ауд. 512.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара.

Автореферат розісланий “21” 10 2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 051.08.02,
кандидат фізико-математичних наук



Галдіна О.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Одним з перспективних напрямків фізики твердого тіла є отримання на поверхні кольорових і чорних металів та сплавів дифузійних шарів з прогнозованими фізичними властивостями. Насичення металів та сплавів у водному розчині електроліту є одним із ефективних способів зміцнення поверхні металів без втрати пластичності. До переваг цього способу відносяться: велика швидкість насичення, мала енергоємність, екологічність, можливість управління процесом насичення та формуванням покриттів. Для процесу електролізу характерні закономірності, які є загальними для всіх видів високоенергетичного впливу: точковий вплив на поверхню, миттєва швидкість розігріву, характерні зміни в структурі поверхні електродів. Досі немає єдиної думки щодо природи нагріву катода. Прийнято вважати, що необхідною умовою існування «активного електрода» є: 1) виділення на ньому водню, 2) екзотермічні реакції, 3) стрімке досягнення стаціонарного стану за рахунок високої швидкості нагріву, 4) бомбардування поверхні зарядженими частками. Суперечливими є думки і з приводу виду електролітного розряду. Підкреслюється багаторозрядність процесу – можливий перехід одного виду розряду до іншого. Загальною ознакою будь-яких розрядів, що виникають в електроліті прийнято вважати: малий розмір одиничного розряду; плазмовий стан речовини у процесі розрядження. Механізм дифузії при насиченні металів в електролітній плазмі, крім як у контексті з іншими видами імпульсного впливу, в літературі практично відсутні. Таким чином, вивчення механізму процесу насичення, що призводить до прискорення формування дифузійного шару, є актуальним. Цьому питанню і присвячено дисертаційну роботу.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Результати дисертаційної роботи одержані під час діяльності на кафедрі експериментальної фізики та фізики металів в лабораторії динамічної металофізики Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара згідно з індивідуальним планом здобувача та науковим напрямом кафедри. Основні результати роботи отримані під час виконання держбюджетних науково-дослідних тем: «Дослідження закономірностей формування «квазі»-структур в нерівноважних умовах з метою регулювання фізико-механічних характеристик чорних та кольорових сплавів» (2001-2003 рр., № держреєстрації 0101U001534); «Закономірності формування мікрокристалічного стану при фазових перетвореннях в бормістячих шаруватих матеріалах», 2004-2006 рр., № держреєстрації 0104U000477); «Ресурсозберігаючі композиційні матеріали з самовпорядкованими границями поділу та квазікристалічним зміцненням», (2007-2009 рр., № держреєстрації 0107U000534); «Нові високоєфективні матеріали з мікрокристалічним і квазікристалічним зміцненням та методи регулювання їх властивостей», (2010-2012 рр., № держреєстрації 0101U001294).

Мета і завдання досліджень. Метою роботи є встановлення фізичних закономірностей і нових можливостей здійснення процесу насичення металів і сплавів з використанням електролітного нагріву. Для досягнення поставленої мети було виконано такі завдання:

– дослідити кінетику і механізм насичення поверхні катода в зоні впливу електролітної плазми (ЕП):

– дослідити поведінку насичуючих елементів в прикатодній зоні і процес дифузії під впливом локальної температури;

– дослідити фізико-хімічні процеси у прикатодному шарі, що впливають на швидкість насичення поверхні металу бором;

– дослідити особливості формування структури та фізико-хімічні властивості дифузійного шару, отриманого на поверхні металів і сплавів в результаті їх обробки в ЕП.

Об'єкт дослідження – фізичні закономірності впливу режимів електролізу, складу та стану прикатодного шару (середовища насичення) та хімічного складу сплаву на структуру і властивості дифузійного шару, що утворюється на поверхні металів і сплавів.

Предмет дослідження – прикатодний шар (насичуюче середовище), дифузійний шар, сформований на поверхні кольорових та чорних металів під дією електролітної плазми.

Методи дослідження. Дослідження проводили з використанням таких методів аналізу: РСА, металографічного, хімічного, спектрального пошарового, локального МРСА. Проведено мікродюраметричний, фізико-хімічний аналізи дифузійного шару, випробовування на абразивну зносостійкість та корозійну стійкість алюмінієвих зразків після обробки в ЕП. Дослідження механізму насичення металів та сплавів в умовах нерівноважної ЕП, що формується навколо катода в розрядному проміжку, виконували за допомогою моделювання кінетики взаємодії насичуючих елементів в прикатодній зоні, розповсюдження тепла від зосередженого джерела та термічної дії плазми розряду з урахуванням динаміки плазмового каналу. Крім того, досліджували дифузійні процеси за даних умов з наступним порівнянням результатів розрахункового аналізу з експериментальними даними товщини та складу дифузійних шарів.

Використання взаємодоповнюючих методів дослідження, перевірка відтворюваності та статистична обробка отриманих даних, узгодження висновків розрахункового аналізу з експериментом, а також їх відповідність сучасним уявленням щодо спільності процесів, які протікають у поверхні електродів при електролітному нагріві та спільної ознаки розрядів у катода (до яких входять малі розміри одиничного розряду та плазмовий стан речовини в розряді), забезпечують достовірність отриманих наукових результатів

Наукова новизна отриманих результатів. У результаті виконання дисертаційної роботи було одержано такі нові наукові результати:

1. Встановлено фізичний механізм процесу насичення поверхні металів і сплавів у нерівноважних умовах ЕП з урахуванням структури прикатодного шару.
2. Досліджено та встановлено механізм та кінетику дифузії під дією локальної температури, яка описується рівнянням Фокера-Планка.
3. Розроблено та запатентовано новий спосіб отримання дифузійних шарів на алюмінії та його сплавах у водному розчині електроліту в умовах ЕП, що забезпечує отримання шару з високими фізичними характеристиками, який містить нанорозмірні включення боридів алюмінію різної модифікації без перегріву металу в процесі насичення.

4. В умовах ЕП на поверхні сплавів на основі заліза отримано оксидоване покриття зі структурними особливостями і високими механічними характеристиками, які в 1,5 -2 рази вище за традиційно отримані покриття.

Практичне значення одержаних результатів. Одержані в дисертації результати дають можливість отримати дифузійні шари на поверхні алюмінію та його сплавах зі структурою з підвищеною зносо- та корозійною стійкістю, які містять нанорозмірні фази бориду алюмінію різної модифікації (Патент на винахід №43482. – 15.04.2004. Бюл. №4).

Наукові розробки дисертації покладені в основу отримання оксидованого покриття на поверхні сталі з високими механічними і корозійними характеристиками (Патент на винахід №102421. – 10.07.2013. Бюл. №13).

А також отримано лігатуру Al – В для модифікації промислових силумінів способом, що забезпечує якісніше засвоєння бору за рахунок збільшення дисперсності частинок модифікаторів, сприяє зниженню неметалевих включень і виключає перегрів алюмінію (Патент на винахід № 94254. – 26.04.2011. Бюл. №8).

Особистий внесок здобувача. Автор самостійно виконала всі експериментальні дослідження, результати яких викладено в оригінальній частині дисертації й опубліковано в наукових працях, одноосібних та у співавторстві. Експериментальна частина досліджень, в яку входять: створення установки для отримання покриттів, проведення обробки металів і сплавів в електролітній плазмі, дослідження структури і властивостей поверхонь з дифузійним шаром виконано здобувачем самостійно, або за участю співавторів публікацій [1, 8, 10]. Автор брала безпосередню участь у розробці математичних моделей, проведенні відповідних розрахунків [4, 6, 7, 8], обробці та аналізі результатів досліджень, написанні та оформленні статей [1-25], підготовці доповідей [26-29], патентів [30-33]. Здобувач опрацювала експериментальні дані, виконала теоретичні розрахунки, брала активну участь в обговоренні та тлумаченні результатів, підготувала графічний матеріал для наукових публікацій.

Апробація результатів дисертації. Наукові результати і основні положення дисертації представлені в статтях, тезах, доповідях на міжнародних конференціях в Харкові, Києві, Ялті, Івано-Франківську, Дніпрі, Маріуполі, Луцьку, Львові (Україна), Кацивелі (Крим), Оставі (Чехія), Москві, Томську, Санкт-Петербурзі (Росія), Хорватії, Франції, Іспанії (Гренада), у звітах кафедри ЕФФМ ДНУ.

Публікації. Основні результати дисертації опубліковано у 34 наукових працях, з них – 13 у фахових виданнях (у тому числі 3 входять до міжнародних наукометричних баз даних), 17 – у матеріалах і тезах міжнародних конференцій, отримано 4 патенти на винахід.

Структура і об'єм роботи. Дисертація складається з переліку умовних позначень і скорочень, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації 210 сторінок, з них 133 сторінки основного тексту. Список використаних джерел на 14 сторінках включає 179 найменувань. Всього в дисертації 83 рисунка і 45 таблиць, з них 3 займають аркуш повністю. Додатки на 46 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі дисертаційної роботи на підставі аналізу сучасного стану проблем наукових досліджень у даній галузі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету дисертаційної роботи і визначено основні завдання досліджень, стисло описано експериментальні методики досліджень, сформульовано наукову новизну одержаних результатів, а також їх практичне значення, визначено особистий внесок здобувача, наведено дані про апробацію роботи, публікації за темою дисертації і структуру дисертації.

Перший розділ «Сучасний стан досліджень механізму насичення в електролітній плазмі» містить аналіз літературних даних стосовно процесу нагріву в електроліті, пояснень механізму процесу насичення, що призводить до прискореного формування на поверхні катоду дифузійного шару. Проаналізовано порівняльні характеристики розрядів у процесі електроерозійної обробки. Розглянуто типову схему електроіскрової обробки, яка представляє собою систему з двома ступенями свободи і описується нелінійною системою рівнянь. Проаналізовано існуючі протиріччя з приводу виду електролітного розряду. Описано основи процесу нагріву в електроліті та явища, що супроводжують проходження електричного струму крізь газову оболонку, яка утворюється біля катода, зануреного в електроліт. Проаналізовано причини інтенсифікації дифузійного насичення при електролітному нагріві, серед яких особливе місце займає воднево-стимульована дифузія. Розглянуто: існуючі способи обробки металів та сплавів з використанням електролітного нагріву; способи обробки алюмінію та його сплавів. Наведено структурні характеристики боридів алюмінію в залежності від низки хімічних елементів (Si, Mg, Mn, Cr, W, Cu, Be). Приведено способи оксидування заліза, а також структуру та властивості оксидованої поверхні.

Другий розділ «Матеріали і методи досліджень» присвячено опису матеріалів та методик досліджень, що включає умови отримання дифузійного шару на поверхні металів, методи їх аналізу, використання моделей для розкриття механізму насичення. Процес насичення проводили в лабораторних умовах у водному розчині електроліту, що містить карбід бору, гліцерин, поташ або соду. Катодом служили зразки з технічно чистого алюмінію, сплавів алюмінію відповідно з ГОСТ 4784-65 і 7655-63: АД0, АД31, Ал7, Ал2, Ал1; бінарні алюмінієві сплави: Al-Cr, Al-Be, Al-W, Al-Mg; армко-залізо, сталь 20, сталь 40, титан (технічно чистий), мідь. Анодом служила пластина з нержавіючої сталі площиною 500-585 см². Режим електролізу змінювали у межах: $20 \text{ В} \leq U \leq 120 \text{ В}$, $1 \text{ А} \leq I \leq 24 \text{ А}$, $4 \text{ хвил.} \leq \tau \leq 25 \text{ хвил.}$ Загальна площа катоду становила 10,8-1,5 см² при умові, що виконується співвідношення $S_a/S_k > 10$. Електроліз проводили в таких складах електроліту: 1) В₄С (Ø120мкм) – 35-40%, Na₂CO₃ (K₂CO₃) – 5-10%, 50% (гліцерин – 40% + вода дистильована – 60%); 2) (50% (гліцерин + дистильована вода) + 40% пророблена бура + 10% K₂CO₃)

Для вимірювання температури прикатодної зони використовували ХА-термопару з потенціометром КВП-1512. Металографічні дослідження проводили на оптичному мікроскопі «НЕОРНОТ-21», Фізичні характеристики визначали на мікротвердомірі ПМТ-3 при навантаженні 1 Н та часі витримки під навантаженням не менше 10 секунд. Ідентифікацію фазових складових дифузійного та прикатодного шару проводили методом РСА на дифрактометрі ДРОН – УМ1 у фільтрованому К_α-

мідному випромінюванні. Дослідження структури та складу дифузійної зони зразків проводили за допомогою МРСА в Токуо Воекі СІС на електронному мікроскопі «JSV-6490LV» та методом спектрального аналізу.

Розподіл кисню за глибиною оксидного покриття на залізі досліджували за допомогою мікроскопа РЕММА-102-02 з роздільною здатністю 5 нм. Функцію розподілу концентрації бору за глибиною зразка отримано математичною обробкою експериментальних даних розподілу бору. Знос оброблених зразків виконували на пристрої для випробовування валкових та штампових матеріалів з притискним зусиллям 200 кгс і швидкістю обертання 140-150 об/хв. Зносостійкість зразків визначали за втратою маси з точністю до $\pm 0,1$ мг. Дослідження корозійної стійкості проводили на технічно чистому алюмінії з обробленою та необробленою поверхнею загальною площею 135 мм^2 при $T=22\pm 2^\circ\text{C}$ впродовж 24 годин в 1н. НСІ та в 1н. NaOH впродовж 24, 48, 72 годин. Корозійну стійкість зразків визначали за втратою маси на аналітичних вагах АДВ-200 з точністю до $\pm 0,1$ мг. Для оцінки глибини термічної дії плазми розряду застосовували моделі: нестационарного процесу розповсюдження тепла від зосередженого (локального) джерела для квазістатичної фази електротермічної ерозії, термоерозії електродів, яка дозволяє знайти температурне поле в металі з урахуванням динаміки ерозійної лунки і плазмового каналу.

Оцінку областей когерентного розсіювання (ОКР) кристалітів, утворених в дифузійному шарі на поверхні алюмінію після обробки в ЕП, визначали методом Селякова – Шерера за формулою: $ОКР_{hkl} = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos \theta}$, де $\lambda=0,15401$ нм – довжина хвилі монохроматичного мідного випромінювання, β – ширина піку на $1/2$ висоти максимуму лінії, θ – кут дифракції.

Третій розділ «Експериментальні та теоретичні дослідження фізичних характеристик прикатодної зони» наведені основні результати досліджень та розрахункові дані з кінетики фізичних процесів, що відбуваються в прикатодній зоні, впливу складу насичуючого середовища на процес електролітного нагріву та швидкість насичення.

Показано, що характер залежності $U(I)$ для електролізу у водному розчині електроліту для кожного конкретного процесу обробки визначається складом електроліту і ступенем його проробки. Залежно від умов електролізу прикатодний простір можна умовно розбити на дві системи: з утворенням прикатодного пористого шару (рис. 1, б) і без нього (рис. 1, а).

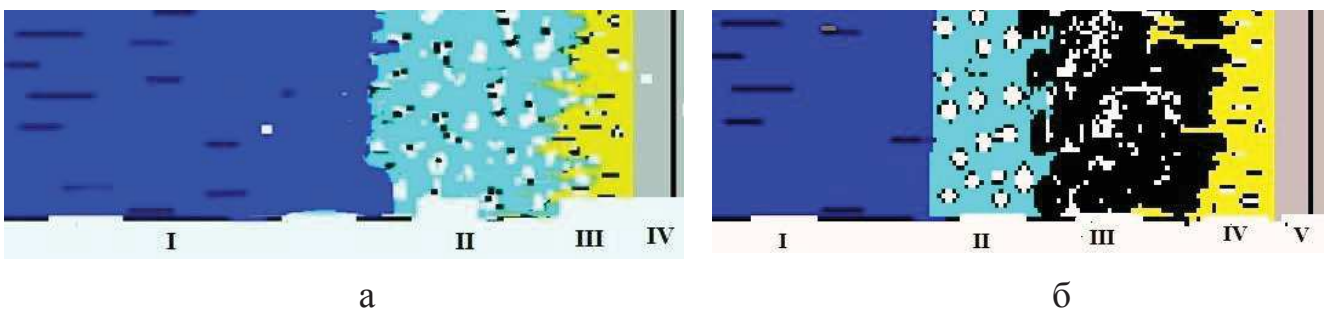


Рис. 1. Структура прикатодного простору: а) I – електроліт, II – парогазовий шар, III – плазма, IV – катод; б) I – електроліт, II – парогазовий шар, III – пористий шар (прикатодна корка), IV – плазма, V – катод

Експериментальне вимірювання температури в прикатодній зоні (ПЗ) показало, що коливання температури пов'язані із структурою прикатодного простору (рис. 2). Характер зміни температури в ПЗ від часу при електролізі в залежності від режиму (рис. 2) показує, що відсутність різких коливань температури спостерігається за умови утворення пористого прикатодного шару (ПШ), в іншому разі мають місце коливання температури. Встановлено [8], що відсутність коливань температури забезпечує стабільність процесу насичення. За цих умов на поверхні алюмінію формується дифузійний шар з більш якісними механічними характеристиками: підвищеною мікротвердістю, зносостійкістю, товщиною шару.

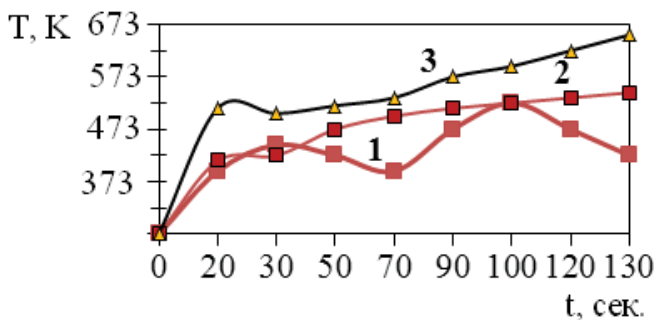


Рис. 2. Зміна температури в ПЗ за часом при електролізі за різними режимами: 1 – $U=60$ В без утворення пористого ПШ; 2 – $U=30$ В; 3 – $U=60$ В з утворенням пористого ПШ

В роботі надано опис кінетики утворення прикатодного пористого шару (ПШ) з використанням як експериментальних даних залежності маси ПШ від часу електролізу і відстані між електродами, так і колоїдної моделі розчину, яка пояснює механізм утворення ПШ.

На прикладі моделі колоїдного розчину, де в ролі колоїдної частинки виступає сполука V_4C , показана кінетика утворення ПШ. Отримано зміну потенціалу у поверхні колоїдної частинки за законом $\varphi(x) = 10,53 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{x}{25,7} \cdot 10^{-12}\right)$.

Зростання концентрації заряджених частинок призводить до їх злипання та осаджування на катод. Характер розміщення на катоді прикатодного пористого шару вказує на те, що на гострих краях катода, де густина заряду найбільша (відповідно, більша й густина ліній напруженості), він потовщується. Таким чином, процес утворення ПШ залежить від електричних параметрів та геометричної форми катода.

В ПЗ між катодом і ПШ утворюється проміжок розміром від 0,5 мм до 2 мм, який в даних умовах можна розглядати як мікроконденсатор, енергія якого залежить від сили струму, відстані між обкладинками, тривалості імпульсу й діелектричної проникності середовища між його обкладинками. За розрахунками значення енергії мікроконденсатора дорівнює $6 \cdot 10^5$ Дж, якщо між його обкладинками, що знаходяться на відстані 1 мм, утворюється водневе середовище при силі струму 10 А та тривалості імпульсу 10^{-4} с.

Особливу увагу в роботі надано складу ПШ. Результати РСА складу прикатодного пористого шару показали, що в ПЗ утворюються сполуки з більш низькою енергією дисоціації, ніж вихідні, та сполуки, що сприяють утворенню водневої атмосфери у ПЗ. При гідролізі боргідриду натрію виділяється основна

кількість водню: $\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NaBO}_2 + 4\text{H}_2$. Воднева атмосфера навколо катода сприяє прискоренню процесів насичення в неокиснювальному середовищі. За енергіями зв'язку водень утворює сполуки в наступній послідовності: Na-H, B-H, Al-H. Взаємодія водню з натрієм призводить до утворення гідриду NaH і проходить з виділенням тепла. Разом з тим на поверхні катода утворюються сполуки типу $2\text{B} + 3\text{H}_2 = \text{B}_2\text{H}_6$, які за даних умов є нестійкими і розпадаються на атоми бору та водню. Останні, у свою чергу, або імплантують в метал, або адсорбуються на його поверхні. Таким чином, ПШ грає важливу роль в активації процесу насичення металів.

В дисертаційній роботі розраховано фізичні характеристики електролітної плазми в ПЗ, а саме перерізи ударної іонізації для атомів бору, водню, натрію від енергії електрона, що налітає, відхилення плазми від ідеальності, ступінь іонізації, середня довжина вільного пробігу, усереднені ефективні перерізи, середній час між двома зіткненнями, частота зіткнень, середній характерний час передачі імпульсу частинок: при електрон-електронних та іон-іонних зіткненнях, час передачі енергії електрона при його взаємодії з важкої частинкою, електропровідність плазми для одно- та багатозарядних іонів. Отримано дані щодо залежності енергії, яка передається іонам електронами, від температури, концентрації плазми й атомної маси іона. Показано, що основний внесок в енергію плазми вносять іони водню. За наведеними даними плазму розряду, що утворюється за даних умов в ПЗ, можна вважати слабко неідеальною. Якщо плазма задовольняє умові ідеальності, то в термодинамічному відношенні вона поводить як ідеальний газ, і її поведінку можна описати звичайними газовими законами. Залежність ступеня іонізації плазми від температури визначали за формулою Саха:

$$\frac{n_e}{n_a} = \frac{g_1}{g_2} \exp\left(\frac{-I}{T}\right) \approx \frac{(2m_e T)^{3/2}}{n_e (2\pi\hbar)^3} \exp\left(\frac{-I}{T}\right),$$

яка у разі слабкої ступені іонізації набуває вигляду: $\frac{n_e}{n_a} \approx \frac{(2m_e T)^{3/4}}{n_e^{1/2} (2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left(\frac{-I}{2T}\right)$.

Розрахована ступінь іонізації в термодинамічно рівноважній плазмі при температурі 10^3 - 10^4 К і концентрації електронів 10^6 см⁻³ має величину одного порядку і знаходиться в межах 0,03-0,09. Розрахунок середнього значення енергії, яку електрон плазми передає нерухомому іону (іон можна вважати нерухомим при

$T_e \gg T_i$) за 1с, проводили за виразом $Q_{ei} = \left(\frac{1,2 \cdot 10^{-17}}{A}\right) \left(\frac{n}{T_e^{1/2}}\right)$, де A – атомна маса

іонізованого газу, отриманого інтегруванням імпульсу, переданому електроном іону за максвелівським розподілом по швидкостям. Результати розрахунку представлені на рис. 3, а.

З графіку (рис. 3, а) видно, що найбільшу енергію мають саме іони водню. У випадку, коли сила струму постійна, має встановлюватися рівновага між силою, з якою діє на електрон електричне поле, і силою гальмування, обумовленою зіткненнями між електронами та іонами.

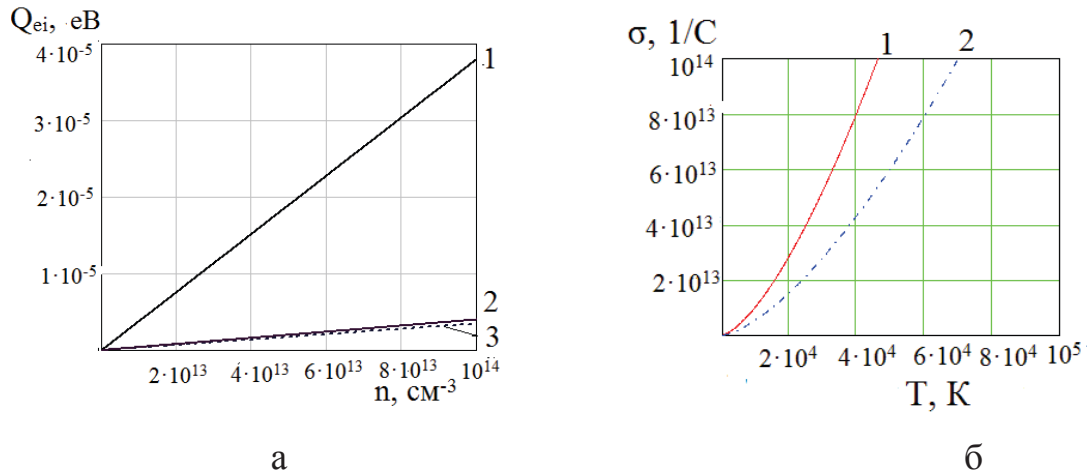


Рис. 3. Залежність: а) енергії, що передається електронами до іонів плазми, від концентрації для: 1 – іонів водню; 2 – іонів бору; 3 – іонів натрію; б) електропровідності плазми від температури: 1 – іонів водню; 2 – іонів бору

Розрахунок показав, що процес електронного розгону помітно розвивається тоді, коли відношення середнього значення енергії плазми у цілому до середньої теплової швидкості електронів стає більше 0,1.

Важливу роль має розподіл частинок B^+ , H^+ у межах іонізованого газового шару в ПЗ в умовах термодинамічної рівноваги у незбуреній плазмі, що має місце в масштабі 10^{-3} с за розподілом Максвела – Больцмана

$$F(r, v) = n_0 \left(\frac{M}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{eU(r)}{kT} - \frac{Mv^2}{2kT} \right), \text{ де } n_0 - \text{концентрація частинок в плазмі, } M -$$

маса частинки, кг; T – температура у ПЗ, К; e – заряд електрона, Кл; k – стала Больцмана, Дж/К; v – швидкість частки, м/с; $U(r)$ – потенціал в точці на відстані r

від катода, що визначається за формулою: $U(r) = \frac{I}{2\pi\sigma r}$, де $\sigma = \frac{ne^2}{m}t$ – провідність

плазми в умовах термодинамічної рівноваги в незбуреній плазмі, m – маса електрона, t – час передачі імпульсу від електронів до іонів (в розрахунках $t = 1$ с).

Дані обчислення дозволяють припустити існування водневої плазми у просторовому масштабі 10^{-8} - 10^{-6} м. Криві, побудовані на основі розрахунків розподілу частинок,

що складають ПЗ, в залежності від їх енергії мають змінну точку А, яка є своєрідною межею розділу, що відокремлює простір ЕП з більш високою енергією

частинок та переміщується праворуч зі збільшенням температури (рис. 4, а, б). З графіків (рис. 4) видно, що ймовірність зустрічі іонів бору і водню збільшується при

наближенні до катода. Якщо припустити, що вся енергія розряду визначає локальну температуру, можна оцінити величину температури в каналі розряду. Розрахунок

температури провели, використовуючи рівняння балансу енергії електронів, за яким енергія,

набута електронем за 1 с в стаціонарних умовах, повинна дорівнювати втраті електронем енергії внаслідок зіткнень його з частинками плазми.

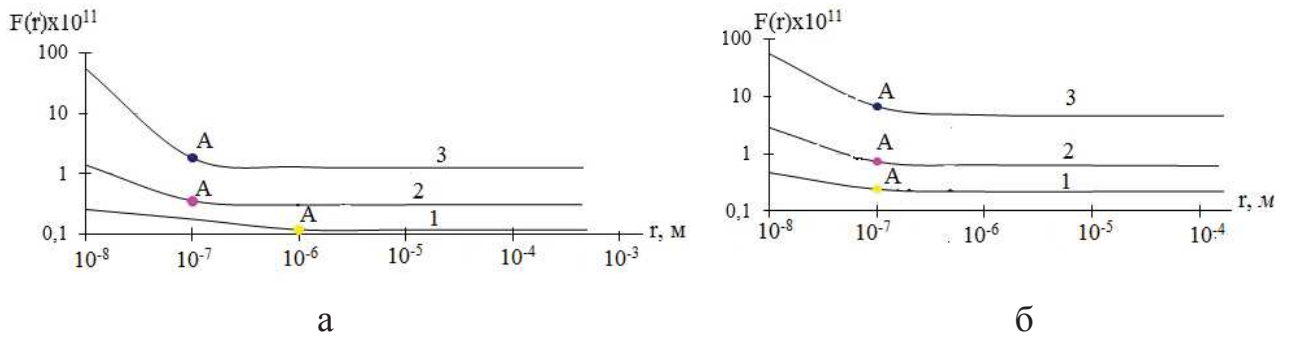


Рис. 4. Функція розподілу: а) іонів водню; б) іонів бору при температурах: 1 – 473 К; 2 – 773 К; 3 – 1273 К

В результаті обчислень отримано значення локальної температури

$$T_e = \frac{2}{3} \frac{e^2 E^2}{m v_e^2 k \delta} = 4,8 \cdot 10^2 \text{ K}.$$

Виходячи з величин локальних температур, розраховано швидкості елементів, які складають електролітну плазму у ПЗ: для водню $-1,1 \cdot 10^4$ м/с; для бору $-0,33 \cdot 10^4$ м/с; для натрію $-0,23 \cdot 10^4$ м/с; для електрона $-4,7 \cdot 10^5$ м/с.

Для оцінки ролі теплових процесів у квазістатичній фазі електротермічної ерозії описано нестационарний процес поширення тепла від зосередженого джерела

$\frac{\partial T}{\partial t} = a \nabla^2 T$, де T – температура, $a = \frac{\lambda}{c \rho}$ – коефіцієнт теплопровідності, λ –

коефіцієнт теплопровідності, c – теплоємність, ρ – густина. З урахуванням припущень: 1) λ і ρ не залежать від температури (насправді ρ , λ , c , a дуже слабо залежать від температури), тому при розрахунках температур до 1773-2773 К можна користуватися усередненими даними для цих величин; 2) метал можна вважати практично ізотропним в області розповсюдження тепла у межах 1 мм; 3) втрати тепла на граничній площі невеликі, що дозволяє використовувати відоме рішення

рівняння для миттєвих зосереджених джерел тепла $T(R, t) = \frac{Q}{\rho c (4\pi a t)^{3/2}} e^{-\frac{R^2}{4at}}$ (де

$R^2 = x^2 + y^2 + z^2$ – радіус-вектор точки тіла, Q – кількість тепла, акумульованого в джерелі, t – час, c), отримано розподіл температури від зосередженого джерела (каналу розряду) в алюмінії при тривалості імпульсу у межах 10^{-3} і 10^{-4} с. Розрахункові дані для нестационарного процесу розповсюдження тепла показали, що радіус розповсюдження тепла за тривалістю імпульсу $2 \cdot 10^{-4}$ с лежить у межах 1,2 мкм, а при більшому часовому інтервалі ($2 \cdot 10^{-3}$ с) – 10 мкм.

Для оцінки глибини термічного впливу плазми розряду в алюмінії вирішували одновимірну задачу поширення тепла у квазістационарних умовах при постійній температурі поверхні. Рішення цієї задачі має вигляд:

$$T(z, \tau) = T_m \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{z}{2\sqrt{at}}} \exp^{-\xi^2} d\xi \right],$$

де $z = \frac{x}{2\sqrt{at}}$, a – температуропровідність металу.

Розрахункові дані для розповсюдження тепла при термічній дії розряду при постійній температурі поверхні дозволили оцінити товщину прогрітого шару $x \approx \sqrt{at}$

при тривалості прогріву $t=2 \cdot 10^4$ с для алюмінію, яка має величину ~ 130 мкм. Використання моделей розповсюдження тепла за даних нерівноважних умов для нестационарних та квазістационарних джерел дозволяє надалі прогнозувати швидкість формування дифузійної зони у нерівноважних умовах ЕП.

У четвертому розділі «Кінетична модель дифузійних процесів при насиченні в ЕП» наведено модель дифузійних процесів в ЕП з урахуванням специфічних особливостей насичення, які характеризуються одночасним протіканням термодифузії та електропереносу у поверхневому шарі катода. Аналіз експериментальних даних щодо розподілу елементів, що дифундують за глибиною дифузійного шару (рис. 5) дозволив надати більш точний опис дифузійних процесів і підібрати відповідну модель для її теоретичного обґрунтування.

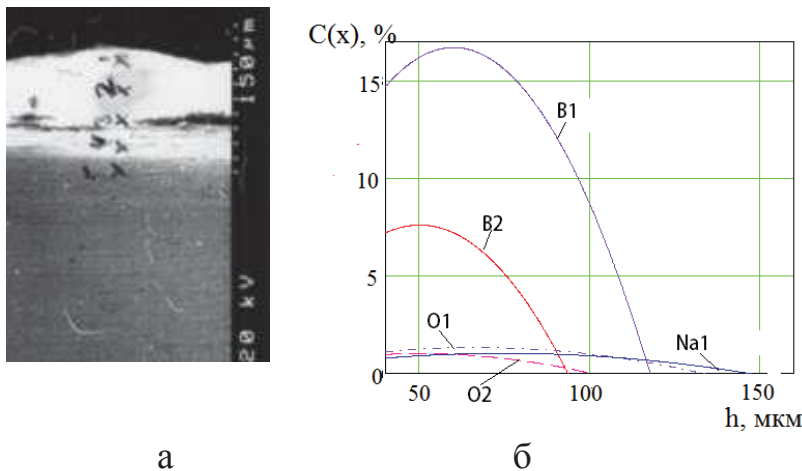


Рис. 5. Розподіл бору, кисню, натрію за глибиною дифузійного шару (а), отриманого після обробки алюмінію в ЕП, в залежності від режиму електролізу: B1, O1, Na1 при $U=60$ В, $j=0,5-1,4$ А/см², $t=12$ хв; B2, O2 при напрузі $U=55$ В, густині струму $j=0,3-0,5$ А/см², $t=12$ хв

Для визначення дифузійних процесів за даних умов насичення проведено експериментальні дослідження і теоретичне моделювання дифузійних процесів. У нерівноважних умовах ЕП дифузія елементів згідно моделі Онзагера залежить від усіх градієнтів: потоку заряду, потоку тепла, потоку речовини. Для розглянутого випадку перенесення речовини відбувається в температурному та електричному полях. Однак, розглядати кінетичні рівняння Онзагера в лінійній залежності можна лише для рівноважних станів.

На підставі експериментальних даних отримано розподіл елементів за глибиною шару, що сформувався на поверхні металу у процесі насичення в ЕП. Представлені результати дозволили зробити висновок, що основну роль при насиченні в умовах ЕП відіграють густина струму і час обробки. Оцінку коефіцієнта дифузії елементів, що дифундують у нерівноважних умовах ЕП, проводили на підставі експериментальних даних за методом Грубе та з граничної умови першого роду при дифузії у напівнескінченний простір. Експериментальне значення коефіцієнта дифузії бору в алюмінії має величину $\sim 10^{-7}$ см²/с, натрію в алюмінії і кисню в армко-залізо $\sim 10^{-8}$ см²/с.

Згідно аналізу розподілу кисню за глибиною армко-заліза показано, що дифузія елементів відбувається, в основному, по границях зерен.

На підставі аналізу експериментальних даних розроблено модель дифузійних процесів у нерівноважних умовах ЕП, в основі якої лежать наступні особливості: точковий вплив на поверхню (локальність), висока швидкість розігріву та охолодження (10^4-10^5 К/с), високі локальні температури (до 10^5 К), зміни у

поверхневій структурі, обумовлені дією ударної хвилі і проникненням частинок. Одночасну дію термодинамічної і електричної сил можна об'єднати під загальною назвою рушійна сила, що викликає дифузійний перенос речовини i -ого сорту в багатокомпонентній системі. Під дією цієї сили F_i атоми приходять в спрямований рух із середньою швидкістю $\langle v_i \rangle_F = U_i F_i$, де U_i – рухливість, тобто швидкість, яку набувають частинки під дією одиничної сили. Ця сила передає вплив на потік градієнта власного потенціального поля кристала, в якому дифундує атом. При обробці в ЕП з урахуванням того, що основний дифундуєчий елемент (бор), радіус атома якого менше, ніж алюмінію або заліза, а сама дифузія відбувається під дією зовнішніх сил в електричному і тепловому полі, можливі наступні механізми дифузії: вакансійний; простий міжвузельний; краудіонний. Кінетика дифузії визначається за рівнянням типу Планка – Фоккера.

На підставі експериментальних (вимірювання температури і розподіл бору та натрію за глибиною зразка) і теоретичних (розрахунок розподілу температури та енергії активації за Брауні) даних отримана залежність коефіцієнта дифузії бору та натрію від температури. Під дією локальної температури ($1,5 \cdot 10^4$ К) коефіцієнт дифузії бору має величину порядку 10^{-2} см²/с, для натрію його величина дорівнює 10^{-3} см²/с. Під дією температур в межах 473-1073 К коефіцієнт дифузії бору знижується до 10^{-6} см²/с, для натрію – до 10^{-7} см²/с. Враховуючи температурну залежність коефіцієнта дифузії, отримали розподіл концентрації бору за глибиною зразка на основі алюмінію в залежності від температури. Описана кінетика дифузійних процесів з високою швидкістю дифузії дозволяє утворювати в металі структури без обмежень, що обумовлені розчинністю і хімічною активністю металу.

П'ятий розділ «*Структурні особливості дифузійного шару, отриманого на поверхні металів і сплавів при насиченні в ЕП*» містить структурні особливості дифузійного шару, отриманого при насиченні металів в ЕП. Методами РСА, МРСА, металографічного та спектрального аналізів визначено структуру і фазовий склад дифузійної зони на поверхні металів і сплавів після обробки в ЕП. Встановлено, що морфологія і склад дифузійного шару на алюмінії і його сплавах залежать від режиму електролізу, складу металу і від його попередньої обробки. Показано, що попередня обробка алюмінієвого сплаву АД31 шляхом пресування під навантаженням $3 \cdot 10^8$ Па сприяла утворенню шару, в якому у порівнянні зі сплавом без попередньої обробки ідентифіковані: борид α -AlB₁₂ і потрійні сполуки Al₄B₂O₉, Al₆B₆O₂₁, NaAlH₄, β -AlB₃N₁₂. За методом Селякова – Шерера оцінено розміри кристалітів, утворених у дифузійній зоні. Для мідного сплаву їх розмір становить ~16 нм. Для технічно чистого алюмінію залежно від режиму обробки сформована наноструктура має розмір від 6 нм до 22 нм. Для зразка, відпаленого при 473 К, їх розмір становить вже 45 нм і 88 нм. Встановлено, що зі збільшенням густини струму і часу обробки розміри наноструктур зменшуються з утворенням дрібнодисперсних включень боридів у дифузійному шарі.

За допомогою комп'ютерного моделювання отримано один з варіантів молекулярної форми сполуки AlB₁₂ (рис. 6.). Однак, дана модель має мало спільного з реальною формулою молекули в дифузійному шарі. Встановлено, що у дифузійному шарі формуються складні конструкції з включенням 2-3 елементів та їх

модифікацій, які утворюють нанорозмірні структури, що розташовані в основному по границях зерен, фаз, мікродфектів.

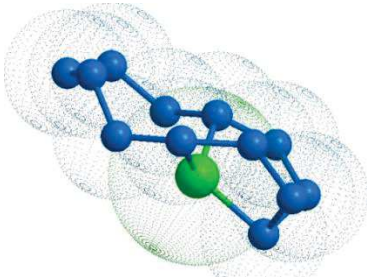


Рис. 6. Куля-стрижнева модель молекули AlB_{12}

Пошаровий РСА показав, що у поверхневому шарі присутні лінії потрійних сполук: Na-Al-H, Al-B-O, Al-B-H, а на глибині від 50 мкм і глибше, в основному, присутні сполуки Al-B-H. З метою дослідження впливу температури на структуру дифузійної зони проводили відпал оброблених алюмінієвих зразків. Результати РСА зразків, оброблених за різними режимами і відпалами, показали, що при відпалі деякі фази розпадаються (в основному гідриди алюмінію) і в результаті перетворень формуються більш рівноважні і стабільні фази, такі як $\alpha-AlB_{12}$, $\beta-AlB_3H_{12}$, $NaAlH_4$. Встановлено, що розподіл бору по поверхні зразка на відміну від розподілу кисню більш рівномірний і за даними МРСА присутній в поверхневому шарі в кількості до 1% (ваг.). Встановлено, що ступінь деформації зерен в металі залежить від густини струму і при малій густині струму деформація зерен менш помітна. На рис. 7, в, г показано деформацію у поверхневому шарі латуні та сталі 20. Визначено, що структура і фазовий склад дифузійної зони на поверхні сплавів на основі заліза залежить від режиму обробки, складу насичуючого середовища і складу сплаву.

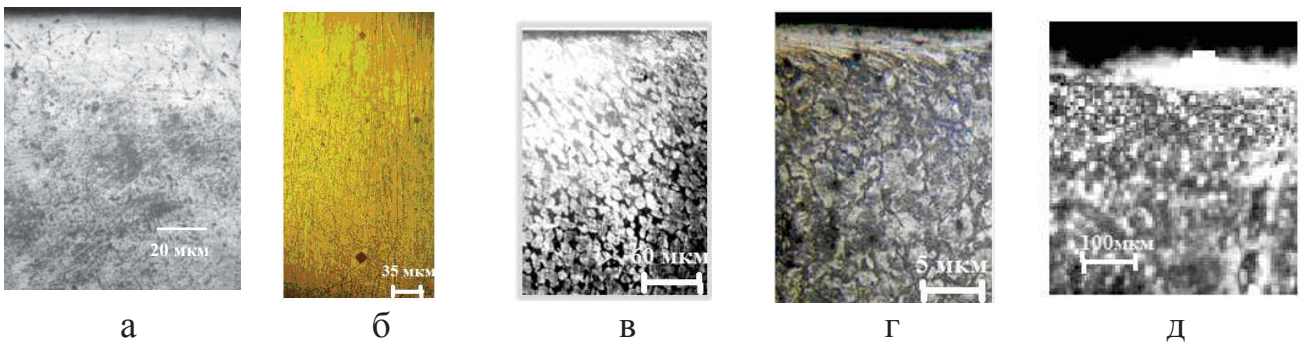


Рис. 7. Мікроструктура дифузійного шару на поверхні: а) армко-заліза, б) міді, в) латуні, г) сталі 20, д) сплаву алюмінію (5% Si) після обробки в ЕП в режимах: а) $U=70$ В; $j=0,5-1,5$ А/см²; $t=24$ хв; б) $U=65$ В; $j=0,8-1,8$ А/см²; $t=15$ хв; в) $U=70$ В; $j= 2$ А/см²; $t=10$ хв; г) $U= 80-100$ В; $j=0,42$ А/см²; $t=28$ хв; д) $U= 30-60$ В; $j=0,4-1,2$ А/см²; $t=15$ хв

Встановлено, що при відпалі обробленого в ЕП технічного заліза при 1173К впродовж 3-х годин відбувається перехід структури з метастабільного до стабільного стану, що супроводжується утворенням нових фаз, а саме карбідної сітки та евтектоїда в місцях накопичення вуглецю, обумовлених його перерозподілом в процесі електролізу. В результаті тривалої обробки в ЕП на поверхні катода зі сплаву заліза утворився суцільний шар високої крихкості, що складається в основному з моноборидів заліза (рис. 8, а) та дендритів променистої

форми, формування яких у даному випадку характерно для дії нестабільних мікродугових розрядів (рис. 8, б).

Визначено структуру і фазовий склад оксидного шару, утвореного на поверхні сплавів на основі заліза в умовах ЕП (рис. 8, в, г, д). Згідно діаграмі стану Fe-O, концентрації кисню, що отримані в результаті МРСА, відносяться до багатокисневої частини діаграми. Встановлено, що Fe₃O₄ (магнетит) в основному утворюється в об'ємі зерна, а Fe₂O₃ (гематит) виділяється у вигляді великих голок від границі зерна і дрібних голок в об'ємі зерна. Аналіз рентгенограм, отриманих зі зразків після їх обробки в електроліті, що містить бор, а також морфологічні особливості дифузійного шару цих зразків дозволили зробити висновок, що бор впливає на процес формування структури оксидного шару. На відміну від традиційного оксидування поверхні сплавів на основі заліза, оксидування в ЕП в присутності бора приводить до отримання оксидного шару з підвищеними мікромеханічними характеристиками та специфічною структурою шару, до складу якої входять сполуки оксидів заліза різної модифікації голчастої будови з ознаками відманштеттової структури.

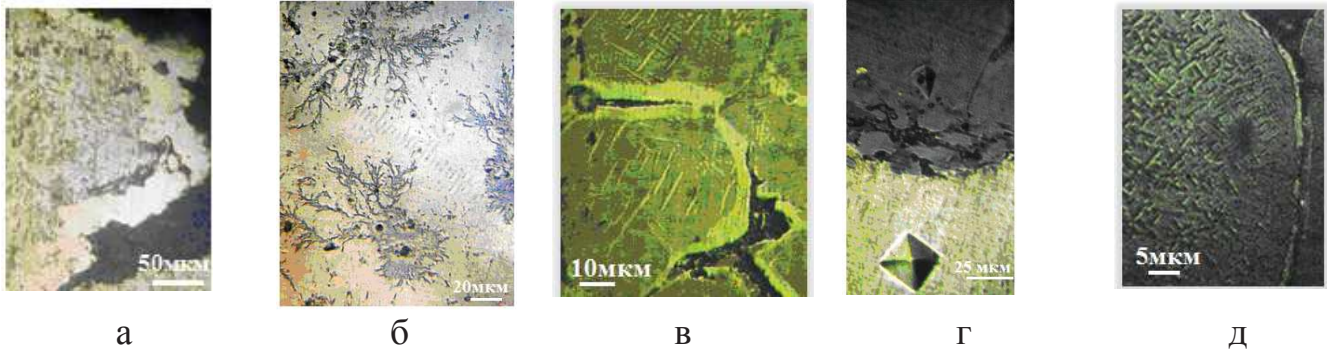


Рис. 8. Мікроструктура: а) дифузійного шару на поверхні сталевго катода після тривалої дії розрядів в електроліті, що містить бор; б) частини тримача катода над електролітом; в, г, д – дифузійного шару на поверхні армко-заліза після обробки в ЕП

Шостий розділ «Властивості дифузійного шару, отриманого на алюмінії та його сплавах при обробці в ЕП» містить результати дослідження властивостей дифузійної зони, утвореної при обробці металів і сплавів в ЕП.

Результати мікродюрOMETричних досліджень металів і сплавів, оброблених в ЕП, практично при будь-якому режимі електролізу показали збільшення мікротвердості на поверхні в середньому в 3-7 разів, а по всьому об'єму зразка збільшення становить 1,5-2 рази.

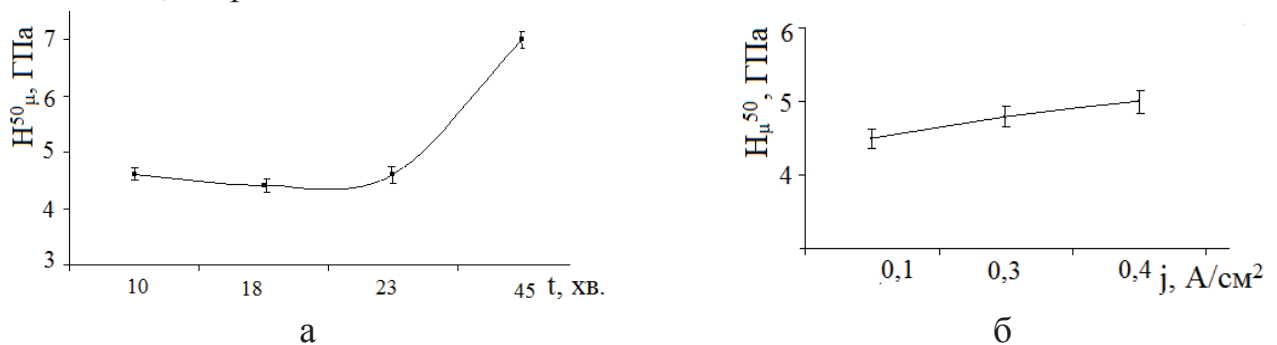


Рис. 9. Залежність мікротвердості зразка з алюмінієвого сплаву від: а) тривалості обробки; б) густини струму

Встановлено, що мікротвердість поверхневого шару (H_{μ}) зростає зі збільшенням часу обробки та густини струму (рис. 9). Представлено розподіл H_{μ} за глибиною алюмінієвих сплавів різних складів, оброблених при різних режимах. Показано, що алюмінієві сплави, легovanі кремнієм, магнієм, хромом, мають підвищені значення H_{μ} .

Після випробування на знос оброблених в ЕП зразків з алюмінію і його сплавів виявилось, що для технічно чистого алюмінію і алюмінієвого сплаву, що містить кремній має місце збільшення зносостійкості в 1,5-3 рази, і в 5 разів відповідно. Отримане покриття на алюмінії має більшу твердість (від $9,11 \pm 1,4$ до $11,36 \pm 1,3$ ГПа) та відносну зносостійкість (від 1,9 до 2,5 разів) у порівнянні з покриттями, отриманими на алюмінії при анодуванні. Досліджено корозійну поведінку технічно чистого алюмінію після обробки в ЕП, в лужному і кислому середовищах протягом 24, 48, 72 годин. Корозійна стійкість зразків визначалася за втратою маси. Проведені випробування показали, що дифузійний шар, отриманий на алюмінії, підвищує корозійну стійкість зразків в 1 н. розчині соляної кислоти 1,5-2 рази, а в 1н. розчині луку – в 1,1-4 рази залежно від режиму насичення. Встановлено утворення стабільних форм оксидів на обробленій і необробленій поверхнях у процесі корозії, що відповідає переходу з області розчинення в пасивну область, формування якої уповільнює процес корозії. Показано, що на необробленій поверхні алюмінію при випробуваннях в лужному середовищі утворюються точкові ураження, які рівномірно розподілені по поверхні зразка. На обробленій поверхні кількість точкових уражень залежить не стільки від тривалості випробувань, скільки від режиму насичення. Даний вид корозії можна характеризувати як рівномірну корозію з точковими ураженнями, що викликані неоднорідністю металу або корозійним середовищем.

Висновки

У дисертаційній роботі розв'язано наукову задачу щодо встановлення фізичних закономірностей і нових можливостей здійснення процесу насичення металів і сплавів з використанням електролітного нагріву. У ході виконання досліджень одержано такі нові наукові та практичні результати:

1. Представлено структуру прикатодного простору, в якому показано механізм утворення в процесі електролізу пористого ПШ. Встановлено, що утворення пористого ПШ сприяє стабільним умовам насичення і впливає на швидкість насичення у нерівноважних умовах.

2. Розраховано фізичні характеристики ЕП у прикатодній зоні. Результати розрахунку показують, що воднева плазма в межах іонізованого газового шару у ПЗ в умовах термодинамічної рівноваги в незбуреній плазмі, що зберігається в масштабі 10^{-3} с, може існувати в просторовому масштабі 10^{-8} - 10^{-6} м.

3. З використанням моделей поширення тепла для нестационарних і квазістационарних джерел описані процеси поширення тепла у нерівноважних умовах ЕП і визначено зони впливу термодинамічної сили, а саме теплової сили на процес дифузії та утворення нових фаз.

4. На підставі аналізу експериментальних даних розроблена кінетична модель дифузійних процесів у нерівноважних умовах ЕП, в основі якої лежать наступні особливості: точковий вплив на поверхню (локальність), миттєва швидкість

розігріву, зміни у поверхневій структурі. Визначено, що дифузійні процеси у нерівноважних умовах ЕП обумовлені одночасним протіканням термодифузії і електропереносу за наступними механізмами дифузії: вакансійним, простим міжвузельним і краудіонним. Отримано якісну оцінку коефіцієнта дифузії бору в алюмінії (10^{-7} см²/с), кисню в армко-залізо – 10^{-8} см²/с.

5. Розроблено новий спосіб отримання покриттів на поверхні алюмінію і його сплавів, що забезпечує формування дифузійного шару товщиною від 50 до 100 мкм залежно від режиму обробки з нанорозмірними включеннями боридів алюмінію різної модифікації з підвищеною в 1,5-5 разів зносостійкістю та у середньому 3-7 разів мікротвердістю і корозійною стійкістю, що в 1 н. розчині соляної кислоти підвищується у 1,5-2 рази, а в 1н. розчині лугу – у 1,1-4 рази залежно від режиму насичення. За допомогою комп'ютерного моделювання запропоновано варіант молекулярної форми сполуки AlB_{12} .

6. Визначено структуру та фазовий склад оксидного шару, утвореного на поверхні сплавів на основі заліза в умовах ЕП. Встановлено, що Fe_3O_4 (магнетит) в основному утворюється в об'ємі зерна, а Fe_2O_3 (гематит) виділяється у вигляді крупних голок від границі зерна в його об'єм і дрібних голок в об'ємі зерна.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Федоренкова Л.И. Investigation of the saturatin with boron of aluminum and its alloys in aqueous solution of electrolyte / Л.И. Федоренкова, И.М. Спиридонова // Вісник ДДУ. Фізика. Радіоелектроніка. – 1998. – №3. – С.10-18.
2. Федоренкова Л.И. Физико-химические процессы в прикатодном слое / Л.И.Федоренкова // Вісник ДДУ. Фізика. Радіоелектроніка. – 1999. – №5. – С. 46-51.
3. Федоренкова Л.И. Особливості насичення при обробці алюмінію та його сплавів в електролітній плазмі / Л.И. Федоренкова, И.М. Спиридонова // Доклади НАН України. – 2002. – Т. 10, № 11. – С. 71-75.
4. Федоренкова Л.И. Особенности диффузии при обработке металлов в электролитной плазме / Л.И. Федоренкова // Вісник ДДУ. Фізика. Радіоелектроніка. – 2007. – №12. – С. 104-106.
5. Федоренкова Л. И. Об активирующем факторе диффузионных процессов при ХТО / Л. И. Федоренкова // Вісник ДДУ. Фізика. Радіоелектроніка. – 2010. – №7. – С. 79-84.
6. Федоренкова Л.И. Вплив попередньої пластичної деформації на дифузію бору та вуглецю в сплавах на залізній основі / Н.Ю. Філоненко, Л.И. Федоренкова // Металознавство та обробка металів. – 2010. – Т. 2, №10. – С. 46-51.
7. Федоренкова Л.И. Влияние деформационного воздействия на диффузию бора в среднеуглеродистом сплаве / Н. Ю. Филоненко, И. М. Спиридонова // Физика и техника высоких давлений. – 2010. – Т. 20, №1. – С. 102-109.
8. Федоренкова Л.И. Особенности диффузионного слоя, сформированного под действием электролитного разряда / Л.И. Федоренкова // Вісник ДДУ. Фізика. Радіоелектроніка. – 2012. – №2. – С.86-93.
9. Федоренкова Л.И. Температурное воздействие электролитной плазмы на структуру поверхности металла / Л.И. Федоренкова // Физика и техника высоких давлений. – 2014. – Т.24, №1. – С. 136-144.

10. Fedorenkova L. Structure and properties of the surface layer on the Al-Be alloy after treatment in electrolytic plasma / L. Fedorenkova // Вісник ДНУ. Фізика. Радіоелектроніка. – 2015. – Т. 23, № 22. – С. 77-81.

11. Fedorenkova L. I. Features of diffusion layer on titanium surface obtained in boron-containing medium / S.N. Antropov, G. V. Zinkovsky // Вісник ДНУ. Фізика. Радіоелектроніка. – 2016. – Т. 23, № 24. – С. 59-63.

12. Fedorenkova L. I. Influence of methods of thermochemical treatment on the structure and surface properties of titanium / E.S. Skorbyaschenskiy, S.N. Antropov, G.V. Zinkovskiy // Вісник ДНУ. Фізика. Радіоелектроніка. – 2016. – Т. 23, № 24. – С. 85-90.

13. Fedorenkova L. Influence of plasma state of matter in the cathode area on the atoms diffusion at electrolysis / L. Fedorenkova, N. Yu. Filonenko // Physics and Chemistry of Solid State. – 2017. – № 1. – С. 64-68.

Статті в збірниках праць конференцій:

14. Fedorenkova L.I. Research of the saturation with boron of aluminum and its alloy/ L.I. Fedorenkova, I.M. Spiridonova // Trans. of 6th Int. Metallurgical Symp. «Metal-98», Ostrava, 1998, May.– P. 204-213.

15. Fedorenkova L.I. Surface treatment of aluminum and its alloys/ L.I. Fedorenkova, I.M. Spiridonova // Trans. of 7th Int. Metallurgical Symp. «Metal-97», Ostrava, 1997, May.– P.138-142.

16. Федоренкова Л.И. Распределение бора в поверхностных слоях алюминия при обработке в электролитной плазме / Л.И. Федоренкова // Сб.тр. 3-й межд. н.-т. конф. «ОТТОМ-3», Харьков, 2006. – Т.1. – С.183-105.

17. Федоренкова Л.И. Модификация поверхностей некоторых металлов в электролитной плазме / Л.И. Федоренкова // Сб. тр. 6-й межд. н.-т. конф. «ОТТОМ-6», Харьков, 2005. – Т.1. – С. 276-280.

18. Федоренкова Л.И. Влияние условий насыщения металлов на кинетику формирования диффузионного слоя / Л.И. Федоренкова // Сб. тр. 7-й межд. н.-т. конф. «ОТТОМ-7», Харьков, 2006. – Т.3. – С.103-105.

19. Федоренкова Л. И. Синтез углеродных наноструктурных элементов в электролитной плазме / Л. И. Федоренкова, И.М. Спиридонова // Харьковская нанотехнологическая ассамблея. Сб. докладов 18-й Междунар. симп. «Тонкие пленки в оптике и наноэлектронике». Харьков, 2006. – Т.2. – С. 349-351.

20. Федоренкова Л.И. Структура поверхностного слоя армо-железа, упрочненного в электролитной плазме / Л. И. Федоренкова // Сб. научных трудов Международной конференции «Строительство, материаловедение, машиностроение», МиТОМ, серия: Стародубовские чтения, Днепрпетровск, 2007. – С.162-165.

21. Федоренкова Л.И. О воздействии электролитной плазмы на поверхность металлов и сплавов / Л.И. Федоренкова // IV Междунар. научн. конференция ФММН'2010, 21-23 октября, Харьков, 2010. – С.433 - 439.

22. Федоренкова Л.И. Структурные особенности оксидного слоя, полученного в условиях электролитной плазмы / Л.И. Федоренкова // Материалы V Международной научной конференции, ФММН'2011, 12-14 октября, Харьков, 2011. – С.471–475.

23. Федоренкова Л. И. О некоторых свойствах алюминия, обработанного в условиях электролитной плазмы / Л.И. Федоренкова // Материалы VI Международной научной конференции ФММН'2012, 14-15 октября, Харьков, 2012.– С.101-106.

24. Федоренкова Л. И. Образование микрокристаллических фаз в зоне действия электролитного разряда / Л.И. Федоренкова // Сб. научн. трудов Международной научной конференции ФММН'2009, октябрь, Харьков, 2009.– С.433-438.

Тези доповідей на конференціях:

25. Fedorenkova L. Formation of the hydride of metals in the process electrolytic heating]/ L.I. Fedorenkova, I.M. Spiridonova // VI Internat. conf. «Hydrogen Materials Science and chemistry of metal Hydrides» Yalta, 1999. – P. 34-35.

26. Fedorenkova L. On phase composition of aluminium surface treated in the electrolytic plasma / L. Fedorenkova // Proceedings of International conference «Science for materials in the frontier of centuries: Advantages and Challenges», Kyiv, November, 2002. V-2. – P.573.

27. Федоренкова Л. Температурное воздействие электролитной плазмы на структуру поверхности катода / Л. Федоренкова // Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов, МИСиС, 27-29 октября, Москва, 2009. – С.77.

28. Федоренкова Л. І. Утворення бормістячих лігатур для модифікування алюмінію та його сплавів/ Л. І. Федоренкова // Матеріали XII Міжнародної конференції МКФТГПН-XII, Івано-Франківськ, Т.1. – 2009р. – С. 194.

29. Федоренкова Л. И. Структурные особенности боридного слоя на алюминии/ Л. И. Федоренкова //Труды международной конференции «Материаловедение тугоплавких соединений», Киев, 2008.– С.193.

30. Fedorenkova L. Plasma processing of surfaces and particlesstate of substance in a near-cathode zone under electrolyte discharge/ L. Fedorenkova // The XXXI International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG), Granada, Spain, July 14 – 19, 2013.

Патенти на винаходи

31. Федоренкова Л. І., Спиридонова І. М., Піляєва С. Б. Патент «Спосіб борування алюмінію та його сплавів» №43482, С23С, 8/42, від 15.04.2004, Бюл. №4.

32. Федоренкова Л.І., Спиридонова І.М. Патент «Спосіб одержання лігатури Al-V» № 94254, С22С, 1/02, від 26.04.2011, Бюл. №8.

33. Федоренкова Л. І. Патент «Спосіб оксидування виробів зі сплавів на основі заліза» №102421, С25D, 11/00, від 10.07.2013, Бюл. №13.

34. Федоренкова Л. І., Филоненко Н.Ю., Спиридонова І.М. Патент «Спосіб обробки сталевих виробів» № 99119, С23С, 8/70, від 25.07. 2012, Бюл. №14.

АНОТАЦІЇ

Федоренкова Л. І. Механізми насичення металів та сплавів у нерівноважних умовах електролітної плазми з підвищеними швидкостями нагріву та охолодження. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла». – Дніпровський національний університет ім. Олеся Гончара, Дніпро, 2017.

Дисертація присвячена вивченню механізму насичення металів і сплавів з використанням джерела високих енергій (електролітного нагріву) з метою виявлення закономірностей і нових можливостей при отриманні покриттів на металах та сплавах з більш якісними характеристиками. Досліджена кінетика утворення прикатодного шару та визначена його роль в стабілізації умов насичення і прискоренні процесів дифузії на катоді. Представлені результати експерименту та розрахункові дані по фізичним характеристикам процесів в прикатодній зоні та впливу структурних складових насичуючого середовища, неоднорідного за будовою та складом, на стабілізацію процесу електролітного нагріву і швидкість насичення в умовах електролітної плазми. За розрахунками отримано криві розподілу для водню і бору, які вказують на те, що енергетичні характеристики частинок змінюються в залежності від температури та відстані від катода. Розроблено механізм дифузії під дією локальної температури. В нерівноважних умовах електролітної плазми на поверхні металів і сплавів утворюється дифузійний шар, до складу якого входять нанорозмірні бориди, гідриди алюмінію різних модифікацій. У роботі показано структурні та фазові перетворення в сплавах на основі заліза під дією електролітної плазми, а також утворення оксидного шару з багатофазною структурою на поверхні армко-заліза. Встановлено, що зносостійкість алюмінієвих зразків збільшується в 3 – 6 разів в залежності від режиму обробки та складу сплаву. Дифузійний шар, отриманий на алюмінії, підвищує корозійну стійкість зразків в 1 н. розчині соляної кислоти в 1,5 - 2 рази, а в 1н. розчині луги – в 1,1 - 4 рази в залежності від режиму насичення.

Ключові слова: електролітна плазма, прикатодна зона, дифузійний шар, локальна температура, високошвидкісне насичення, нанорозмірні структури, бориди, зносостійкість.

Федоренкова Л. И. Механизмы насыщения металлов и сплавов в неравновесных условиях электролитной плазмы с повышенными скоростями нагрева и охлаждения. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 «Физика твердого тела». – Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара, Днепр, 2017.

Диссертация посвящена изучению механизма насыщения металлов и сплавов с использованием источника высоких энергий (электролитного нагрева) с целью

выявления физических закономерностей и новых технологических возможностей при получении покрытий на металлах и сплавах с более качественными характеристиками. В работе проанализированы данные об основах процесса нагрева в электролите и попытки объяснения механизма процесса насыщения, приводящие к ускоренному формированию диффузионного слоя на поверхности катода. Кроме того, для сравнительного анализа приведены существующие способы насыщения бором. Показано, что процесс насыщения в водных растворах электролита с использованием электролитного нагрева в отличие от других скоростных методов насыщения поверхности происходит без оплавления поверхности с умеренными скоростями нагрева (10-50 град/с). Представлены результаты эксперимента и расчетные данные по физическим характеристикам процессов в прикатодной зоне и влиянию структурных составляющих насыщающей среды, неоднородной по строению и составу на стабилизацию электролитного нагрева и скорость насыщения в условиях электролитной плазмы. Показано, что активность насыщающей среды (электролита) изменяется в процессе электролиза. Исследована кинетика образования прикатодного слоя и определена его роль в стабилизации условий насыщения и ускорении процессов диффузии на катоде. Согласно функции распределения энергетического состояния частиц, составляющих газовую оболочку вокруг катода, получены кривые распределения для водорода и бора при разных температурах, указывающие на изменение энергетических характеристик частиц в зависимости от температуры и расстояния от катода. Использование моделей распространения тепла для нестационарных и квазистационарных источников, описывающие процессы распространения тепла в неравновесных условиях электролитной плазмы позволило рассчитать радиус распространения тепла, который в зависимости от длительности импульса лежит в пределах от 1,2 мкм до 10 мкм. Оценка глубины термического воздействия плазмы разряда согласно модели термоэрозии электродов, позволяющей найти температурное поле в металле с учетом динамики эрозионной лунки и плазменного канала, при длительности прогрева $t=2 \cdot 10^{-4}$ с составила порядка 130 мкм. Описан механизм диффузии под действием локальной температуры. В неравновесных условиях электролитной плазмы перенос вещества происходит в температурном и электрическом полях. На основании экспериментальных данных получено распределение элементов по глубине металла в процессе насыщения в электролитной плазме. Представленные результаты позволяют сделать вывод, что основную роль в диффузионных процессах в условиях электролитной плазмы играет плотность тока и время обработки. Оценку коэффициента диффузии диффундирующих элементов в неравновесных условиях электролитной плазмы проводили на основании экспериментальных данных по методу Грубе и из граничного условия первого рода при диффузии в полубесконечное пространство с учетом функции ошибок Гаусса. Экспериментальное значение коэффициента диффузии бора в алюминий имеет величину порядка $10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, натрия в алюминий и кислорода в армко-железо – $10^8 \text{ см}^2/\text{с}$. Расчетное значение коэффициентов диффузии для элементов, составляющих ЭП, имеет тот же порядок величины. На основании анализа экспериментальных данных разработана кинетическая модель диффузионных процессов в неравновесных условиях электролитной плазмы, в основе которой лежат следующие особенности: точечное воздействие на

поверхность (локальность), большая мгновенная скорость разогрева, изменения в поверхностной структуре. С учетом одновременного действия термодинамической и электрической сил, вызывающих диффузионный перенос вещества в многокомпонентной системе кинетика диффузии определяется уравнением типа Планка – Фоккера, при решении которого получено распределение концентрации бора по глубине образца от времени насыщения. Анализ экспериментальных и теоретических данных позволил предположить существование следующих механизмов диффузии: вакансионного; простого межузельного; краудинного. Учитывая температурную зависимость коэффициента диффузии, рассчитали распределение концентрации бора по глубине образца на основе алюминия от температуры. В неравновесных условиях электролитной плазмы на поверхности алюминия и его сплавов образуется диффузионный слой, состоящий из боридов, гидридов алюминия разных модификаций. Установлено, что в процессе насыщения образуются боридные фазы с ОКР порядка 6-16 нм. Результаты исследований показали, что образование той или иной модификации зависит от химического состава алюминиевого сплава. Так, в присутствии 10-13% кремния преимущественно образуются $\alpha\text{-AlB}_{12}$, а в присутствия 5% кремния – $\gamma\text{-AlB}_{12}$. Присутствие углерода способствует образованию $\alpha\text{-AlB}_{10}$. В работе показаны структурные и фазовые превращения в сплавах на основе железа под действием электролитной плазмы, а также образование оксидного слоя с многофазной неоднородной структурой на поверхности армко-железа. При оксидировании сплавов на основе железа в присутствии бора глубина и микротвердость полученного слоя в 1,5 – 2 раза выше, чем при тех же условиях, но в отсутствие бора. Установлено, что износостойкость обработанных алюминиевых образцов увеличивается в 3-6 раз в зависимости от режима обработки и состава сплава. Диффузионный слой, полученный на алюминии, повышает коррозионную стойкость образцов в 1 н. растворе соляной кислоты в 1,5-2 раза, а в 1н. растворе щелочи – в 1,1-4 раза в зависимости от режима насыщения.

Ключевые слова: электролитный нагрев, электролитная плазма, прикатодная зона, диффузионный слой, локальная температура, высокоскоростное насыщение, наноразмерные структуры, бориды, износостойкость.

Fedorenkova L. I. Mechanisms of saturation of metals and alloys in non-equilibrium conditions of electrolyte plasma with increased heating and cooling rates. – Manuscript.

Candidate of Science Thesis on Physics and Mathematics, specialty 01.04.07 – Solid State Physics. – Oles Honchar Dnipro National University, Ministry of Education of Ukraine, Dnipro, 2017.

The mechanism of saturation of metals and alloys with high-energy source (electrolyte heating) utilization with the view of finding physical laws and new technological capabilities in coatings on metals with more quality characteristics were investigated. The formation kinetics of cathode layer and its role in the saturation

conditions stabilization and diffusion acceleration at the cathode have been investigated. It is shown the activity of saturating medium (electrolyte) is changed during the electrolysis process. The calculations of distribution for the gas blanket components around cathode zone have been realized at different temperatures. Distribution curves for hydrogen, boron point to components energy change depending on temperature, distance to cathode were received. The diffusion mechanism under the local temperature effect has been worked out. The diffusion layer consists of nanoscale aluminum borides and hydrides with different modifications and oxide layer with multiphase structure on the surface of Armco iron are formed on the cathode surface under nonequilibrium electrolytic plasma conditions. It is established the wear resistance of aluminum samples is increased 3-6 times depending on the treatment regime and the alloy composition and corrosion resistance in 1n. (one normally) hydrochloric acid solution 1,5-2 times, and 1n alkali solution 1.1-4 times, depending on the saturation regime.

Key words: electrolyte heating, electrolyte plasma, cathode zone, diffusion layer, local temperature, high speed saturation, nanoscale structures, borides, wear resistance.

Підписано до друку 19.10.2017.
Формат 60×90 1/16. Ум. друк. арк. 0,9.
Наклад 100 прим. Замовл. № 230.

Видавництво і друкарня ПП «Ліра ЛТД»
49107, м. Дніпро, вул. Наукова, 5.
Свідоцтво про внесення до Державного реєстру
ДК № 188 від 19.09.2000