МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ОЛЕСЯ ГОНЧАРА

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

Федоренкова Любов Іванівна

УДК 621.785.5: 669.01:553+541.134

ДИСЕРТАЦІЯ

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

01.04.07 – фізика твердого тіла

фізико-математичні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Л. І. Федоренкова

Науковий керівник

Спиридонова Ірина Михайлівна

доктор технічних наук, професор

Дніпро – 2017

АНОТАЦІЯ

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 (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла» (104 - фізика та астрономія). – Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара, Дніпро, 2017. 01.04.07

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.

Для створення захисного покриття існує спосіб насичення металів та сплавів у водному розчині електроліту з електролітним нагрівом. До переваг цього способу відносяться: велика швидкість насичення, мала енергоємність, екологічність, можливість керування процесом насичення та формування потрібних покриттів. Дифузійний шар, сформований під дією електролітної плазми (ЕП), в умовах швидкісного охолодження і нагріву (10⁴ К/с), вміщує нанорозмірні структури із включенням боридних та оксидних сполук, їх модифікацій, що розташовані в основному по границях зерен, фаз, мікродефектів, і в місцях локальної дії температур. Незважаючи на широке практичне використання електролітного, а по суті плазмово-електролітного нагріву, до теперішнього часу немає єдиної думки щодо механізму нагріву металевих електродів. Прийнято вважати, що необхідною умовою існування «активного електроду» є: 1) виділення на ньому водню, 2) екзотермічні реакції, 3) стрімке досягнення стаціонарного стану за рахунок високої швидкості нагріву, 4) бомбардування поверхні зарядженими частинками. При багаторозрядному процесі в електроліті, де можливий перехід одного виду розряду до іншого, вважають, що загальними ознаками будь-яких розрядів, що виникають в електроліті, є: малий розмір одиничного розряду; плазмовий стан речовини у процесі розряду. Механізм дифузії при насиченні металів в ЕП, крім як у контексті з іншими видами імпульсного впливу, в літературі практично не зустрічається. Таким чином, механізм процесу насичення, що призводить до прискорення формування дифузійного шару, є актуальним і потребує подальшого дослідження.

Метою роботи є розв'язання наукової задачі щодо встановлення фізичних закономірностей і нових можливостей здійснення процесу насичення металів і сплавів з використанням електролітного нагріву.

Для досягнення поставленої мети досліджували фізико-хімічні процеси у прикатодному шарі, що впливають на швидкість насичення поверхні металу бором, кінетику і механізм насичення поверхні катода в зоні впливу електролітної плазми (ЕП), визначали поведінку насичуючих елементів в прикатодній зоні і процес дифузії під впливом локальної температури та особливості формування структури та фізико-хімічні властивості дифузійного шару, отриманого на поверхні металів і сплавів в результаті їх обробки в ЕП.

Об'єктом дослідження в роботі є 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.

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

У дисертаційній роботі вперше було встановлено фізичний механізм процесу насичення поверхні металів і сплавів у нерівноважних умовах ЕП з урахуванням структури прикатодного шару, визначено механізм та кінетику дифузії під дією локальної температури, що включає модель поширення тепла і дифузійних процесів, яка описується рівнянням Фокера-Планка, розроблено новий, запатентований спосіб отримання дифузійних шарів на алюмінії та його сплавах у нерівноважних умовах ЕП, що забезпечує отримання шару з високими фізичними характеристиками, в умовах ЕП на поверхні сплавів на основі заліза отримано оксидоване покриття зі структурними особливостями і високими механічними характеристиками.

Досліджена кінетика утворення прикатодного шару та визначена його роль в стабілізації умов насичення і прискоренні процесів дифузії на катоді. Показано, що активність насичуючого середовища (електроліту) змінюється у процесі електролізу. 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. Проведено розрахунки за розподілом Максвела - Больцмана енергетичного стану частинок, що складають газову оболонку навколо катоду при різних температурах і отримано криві розподілу для водню і бору, які вказують на те, що енергетичні характеристики частинок змінюються в залежності від температури та відстані від катоду. Використання моделей розповсюдження тепла для нестаціонарних і квазістаціонарних джерел, що описують процеси розповсюдження тепла в даних нерівноважних умовах електролітної плазми, дозволило розрахувати радіус розповсюдження тепла, який в залежності від тривалості імпульсу лежить в межах від 1,2 мкм до 10 мкм. Розроблено механізм дифузії під дією локальної температури за рівнянням Фокера-Планка. В нерівноважних умовах електролітної плазми на поверхні металів і сплавів утворюється дифузійний шар, до складу якого входять бориди, гідриди алюмінію різних модифікацій. Боридні фази з ОКР порядку 6-16нм в основному утворюються на границях зерен. 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 кислоті в 1,5 - 2 рази, а в 1н. розчині луги – в 1,1 – 4 рази в залежності від режиму насичення.

Результати дисертаційної роботи поглиблюють розуміння проблеми впливу нерівноважних умов електролітної плазми на процес формування дифузійного шару на металах та сплавах, інтенсифікацію дифузійних процесів та покращення фізичних властивостей одержаного покриття. Результати експериментальних досліджень оброблених в електролітній плазмі металів та сплавів, можуть бути використані при розробці багатокомпонентних покриттів з високими фізико-механічними характеристиками, підвищеною корозійною стійкістю, спроможністю до поглинання радіаційного випромінювання, термічною стійкістю.

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

ABSTRACT

Fedorenkova L. I. Mechanisms of saturation of metals and alloys in nonequilibrium 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 (104– Physics and Astronomy). – Oles Honchar Dnipropertovsk National University, Ministry of Education of Ukraine, Dnipro, 2017.

To create a protective coating there is a method of saturation of metals and alloys in an aqueous electrolyte solution with electrolyte heating. The advantages of this method include: high saturation speed, low energy consumption, environmental friendliness, the ability to control the saturation process and the formation of the required coatings. The diffusion layer formed under the electrolyte plasma (EP) action of high-speed cooling and heating conditions (10^4 K/s), contains nanosized structures with the inclusion of boride and oxide compounds, its modifications, located mainly along the boundaries of grains, phases, microdefects, in places of local temperature action. Despite the wide practical use of electrolytic, but in essence plasma-electrolyte heating, so far there is no consensus on the mechanism of metal electrodes heating. It is considered that necessary conditions for the existence of «active electrode» are: 1) the allocation of hydrogen in it, 2) the exothermic reaction, 3) rapid achievement of the stationary state due to high speed of heating, 4) bombardment by charged particles. In a multi-bit process in an electrolyte, where a transition of one type of discharge to another is possible, it is considered that the common features of any discharges occurring in the electrolyte are: a small size of a single discharge; plasma state of matter in the discharge process.

The mechanism of diffusion saturation of metals in the EP, except in context with other types of pulse influence, practically does not found in the literature.

Thus, the mechanism of the saturation process, that leads to accelerated diffusion layer formation is relevant and requires further investigation

The purpose of the work is solution of a scientific problem related to establish of physical laws and new possibilities for the saturation of metals and alloys using electrolytic heating.

To achieve this purpose, the physical and chemical processes in the near-cathode layer, affecting the saturation rate of the metal surface with boron, kinetics and mechanism of saturation of the cathode surface in the zone of electrolyte plasma (EP) influence were investigated; the behavior of the saturable elements in the cathodic zone and the diffusion process under the local temperature action and the peculiarities of the structure formation and the physical and chemical properties of the diffusion layer obtained on the surface of metals and alloys as a result of treatment in the EP were determined.

The object of research in the work is a near-cathode layer (saturating medium), a diffusion layer formed on the ferrous and non-ferrous metals surface under the electrolyte plasma action.

The subject of research is the physical laws of electrolysis regimes influence, composition and state of the cathodic layer (saturation medium) and the influence a chemical composition of the alloy on the structure and properties of the diffusion layer formed on the metals and alloys surface.

In the dissertation work was first established the physical mechanism of the saturation of the metals and alloys surface in the nonequilibrium EP conditions taking into account of the near - cathode layer structure, the mechanism and kinetics of diffusion under the local temperature action, including a model of heat distribution and diffusion processes described by Foker-Planck equation were defined, the new, patented method for diffusion layers on aluminum and its alloys in EP nonequilibrium conditions, providing a layer with high physical characteristics was developed, an oxidized coating with structural features and high mechanical characteristics has been obtained in the EP conditions on the surface of alloys based on iron.

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 experimental and calculation data for the physical processes in the cathode zone and non-uniform saturate structural components effect on the heating stabilization and diffusion rate in electrolytic plasma conditions are represented. The energy state calculations according the Maxwell-Boltzmann 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 heat distribution models for nonstationary and quasi-stationary sources describing the heat distribution in the non-equilibrium conditions of electrolytic plasma allowed determining the radius of heat distribution, depending on pulse duration ranges from 1.2 µm to 10 µm. The diffusion mechanism under the local temperature effect described by the Fokker-Planck equation has been worked out. The diffusion layer consists of aluminum borides and hydrides with different modifications are formed on the cathode surface under nonequilibrium electrolytic

plasma conditions. The boride phases with size of coherent-scattering region about 6-16 nm are basically formed at the grain boundaries.. The structural and phase transformations in iron-based alloys under electrolytic plasma action as well as the formation of an oxide layer with multiphase structure on the surface of Armco iron have been shown. It is established the wear resistance of aluminum samples is increased 3 - 6 times depending on the treatment regime and the alloy composition. The diffusion layer formed on aluminum surface improves corrosion resistance in 1n. (odnonormalny) 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, nanodimensional structures, borides, wear resistance.

Список публікацій здобувача

 Федоренкова Л. И. Investigation of the saturatin with boron of aluminum and its alloys in aquous solution of electrolyte / Л. И. Федоренкова, И. М. Спиридонова // Вісник ДДУ. Фізика. Радіоелектроніка. – 1998. – №3. – С.10-18.

 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 ДНУ. Фізика. Радіоелектроніка. – 2007. – №12. – С. 104-106.

 Федоренкова Л. И. Об активирующем факторе диффузионных процессов при ХТО / Л. И. Федоренкова //Вісник ДНУ. 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.

 Федоренкова Л. И. Особенности диффузионного слоя, сформированного под действием электролитного разряда / Л. И. Федоренкова // Вісник ДНУ. 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.

 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.– C. 85-90.

13. Fedorenkova L. Influence of plasma state of matter in the cathode area on the atoms diffusion at electrolysis / N. Yu. Filonenko // Physics and Chemistry of Solid State. -2017. $-N_{2}$ 1. -C. 64-68.

Статті в збірниках праць конференцій:

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

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

Федоренкова Л.И. Распределение бора в поверхностных слоях алюминия при обработке в электролитной плазме / Федоренкова Л.И. // 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 / Федоренкова Л.И// Сб.тр. 6-й межд. н.-т. конф. "Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов", Харьков, 2005. – Т.1. – С. 276-280.

18. Федоренкова Л.И. Влияние условий насыщения металлов на кинетику формирования диффузионного слоя / Федоренкова Л.И. // 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 / Федоренкова Л.И., Спиридонова И.М. // Харьковская нанотехнологическая ассамблея. Сборник докладов 18-й Международный симпозиум «Тонкие пленки в оптике и наноэлектронике». Харьков, 2006. – Т.2.– С. 349-351.

20. Федоренкова Л.И. Структура поверхностного слоя армко-железа, упрочненного в электролитной плазме / Федоренкова Л.И. // Сборник научных трудов Международной конференции "Строительство, материаловедение, машиностроение", МиТОМ, серия: Стародубовские чтения, Днепропетровск, 2007. – С. 162-165.

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

22. Федоренкова Л.И. Структурные особенности оксидного слоя, полученного в условиях электролитной плазмы / Федоренкова Л.И. // 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 / Федоренкова Л.И. // 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 / Федоренкова Л.И. // 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]/ Fedorenkova L, Spiridonova I.M. // VI Internat. conf. "Hydrogen Materials Science and cemistry of metal Hydrides"Yalta, 1999. – P. 34-35.

26. Fedorenkova L. On phase composition of aluminium surface treated in the electrolytic plasma / Fedorenkova L. // 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 / Федоренкова Л. // 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/ Федоренкова Л. І. // Матеріали XII Міжнародної конференції МКФТТПН-ХІІ, Івано-Франківськ, Т.1. – 2009р. – С. 194.

29. Федоренкова Л. И. Структурные особенности боридного слоя на алюминии/ Федоренкова Л. //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/ Fedorenkova L. // 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 АІ-В» № 94254, С22С, 1/02, від 26.04.2011, Бюл. №8.

33. Федоренкова Л. І. Патент «Спосіб оксидування виробів зі сплавів на основі заліза» №102421, C25D, 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.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	. 16
ВСТУП	17
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ МЕХАНІЗМУ НАСИЧЕНН	ЯВ
ЕЛЕКТРОЛІТНІЙ ПЛАЗМІ	24
1.1 Основи процесу нагріву в електроліті	26
1.1.1. Проходження струму через газову оболонку	30
1.1.2. Фактори, що впливають на процес нагріву катода	30
1.1.3. Природа електричної ерозії	33
1.2 Електричні характеристики приелектродної зони	33
1.3 Електролітний розряд	34
1.4 Інтенсифікація процесів насичення в приелектродній зоні	36
1.5 XTO металів і сплавів при електролітному нагріві	41
1.6 Способи обробки алюмінію та його сплавів	42
1.7 Структурні характеристики боридів алюмінію та оксидів заліза	43
1.7.1. Структура і властивості боридів алюмінію	43
1.7.2. Структура і властивості оксидного шару на залізовуглецевих сплавах 4	7
1.8 Висновки до розділу 1	48
РОЗДІЛ 2. МАТЕРИАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	. 50
2.1 Матеріали	. 50
2.2 Методи досліджень	. 51
РОЗДІЛ З. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ТА ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕН	ння
ФІЗИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИКАТОДНОЇ ЗОНИ	61
3.1 Реалізація імпульсного розряду в прикатодній зоні	61
3.2 Стан прикатодного простору	64
3.3 Механізм утворення прикатодного пористого шару	. 67
3.4 Мікроконденсатор в моделі прикатодний шар – катод	. 72
3.5 Аналіз складу прикатодного пористого шару	. 75
3.6 Фізичні характеристики електролітної плазми в прикатодній зоні	77

3.7 Розподіл компонентів плазми в межах іонізованого парогазового шару в
прикатодній зоні 89
3.8 Розповсюдження тепла в нерівноважних умовах електролітної плазми 90
3.8.1 Визначення локальної температури в прикатодній зоні 90
3.8.2 Нестаціонарне розповсюдження тепла від зосередженого джерела при
локальній дії температури на поверхню алюмінію в нерівноважних умовах
електролітної плазми
3.8.3 Розповсюдження тепла в квазістаціонарних з урахуванням динаміки
ерозійної лунки і плазмового каналу по поверхні алюмінію
3.9 Висновки до розділу 3
РОЗДІЛ 4. КІНЕТИЧНА МОДЕЛЬ ДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ
НАСИЧЕННІ В ЕЛЕКТРОЛІТНІЙ ПЛАЗМІ
4.1 Розподіл елементів за глибиною металу в процесі насичення в
електролітній плазмі
4.2 Експериментальні значення характеристик дифузії при насиченні в
електролітній плазмі 103
4.3 Кінетична модель дифузійних процесів в нерівноважних умовах
електролітної плазми 103
4.4 Висновки до розділу 4 115
РОЗДІЛ 5. СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ДИФУЗІЙНОГО ШАРУ,
ОТРИМАНОГО НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ ПРИ НАСИЧЕННІ В
ЕЛЕКТРОЛІТНІЙ ПЛАЗМІ 116
5.1 Структура і фазовий склад поверхневого шару деяких металів та сплавів
після обробки в електролітній плазмі 117
5.2 Структура і фазовий склад поверхневого шару на алюмінії та його сплавах
після обробки в електролітній плазмі 121
5.3 Структура і фазовий склад поверхневого шару на сплавах на основі заліза
після обробки в електролітній плазмі 127
5.4 Структура і фазовий склад оксидного шару, утвореного на поверхні
сплаву на основі заліза в умовах електролітної плазми

5.5 Висновки до розділу 5	.133
РОЗДІЛ 6. ВЛАСТИВОСТІ ДИФУЗІЙНОГО ШАРУ, ОТРИМАНОГО	HA
АЛЮМИНІЇ ТА ЙОГО СПЛАВАХ ПРИ ОБРОБЦІ В ЕЛЕКТРОЛІ	ГНІЙ
ПЛАЗМІ	135
6.1 Експериментальне дослідження питомого електричного опору дифузій	і́ного
шару на алюмінії	136
6.2 Мікромеханічні характеристики дифузійного шару	137
6.3 Дослідження корозійної стійкості алюмінію та його сплавів після обро	бки в
електролітній плазмі	144
6.4 Висновки до розділу 6	147
ВИСНОВКИ	. 149
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	.151
ДОДАТКИ	165

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- ХТО хіміко термічна обробка;
- ТО термічна обробка;
- СВЧ струм високої частоти;
- К. К. Д. коефіцієнт корисної дії;
- ЕХО електрохімічна обробка;
- РСА рентгеноструктурний аналіз;
- МРСА микрорентгеноспектральний аналіз;
- Н_µ мікротвердість, Па;
- *ρ* питомий опір, Ом·м;
- ЕП електролітна плазма;
- ПЗ прикатодна зона;
- ПШ прикатодний шар;
- Е. Р. С. електрорушійна сила
- ПК прикатодна «кірка» пористий прикатодний шар

ВСТУП

Актуальність теми. Одним з перспективних напрямків фізики твердого тіла є отримання на поверхні чорних, кольорових металів і сплавів дифузійних шарів з прогнозованими фізичними властивостями. Отримання дифузійних шарів на поверхні виробів забезпечується за допомогою хіміко-термічної обробки (XTO). XTO - це процес, що полягає в дифузійному насиченні поверхневих шарів виробів з металів і сплавів бором, киснем, воднем, азотом, вуглецем і іншими хімічними елементами з метою підвищення їх твердості, зносо-, тепло- і корозійної стійкості [1]. При порівняльній оцінці існуючих методів ХТО в першу чергу необхідно враховувати їх технологічні переваги і недоліки, продуктивність (швидкість насичення) і вартість (економічну ефективність). Так, наприклад, відносно низькі швидкості нагріву в печах і розплавлених середовищах в багатьох випадках обмежують можливість вдосконалення технологічних процесів і досягнення якісних показників, одержуваних при підвищених швидкостях. У той же час надмірно високі швидкості нагріву, характерні для високочастотного методу сприятливо впливають на властивості і структуру металу лише в обмеженій області застосувань, головним чином для поверхневого гартування вуглецевих сталей на невеликі глибини. Вони важко керовані і не забезпечують стабільних результатів. Серед відомих способів отримання дифузійних шарів існує спосіб ХТО в водному розчині електроліту з електролітним нагрівом, який є одним з ефективних способів зміцнення поверхні металів без втрати пластичності. Електролітним нагріванням перекривається та область, яка лежить між швидкостями, досягаються розплавлених середовищах ШО В i при високочастотному нагріві. При електролітному нагріві переважно реалізуються помірні швидкості нагріву (10 - 50 град/с), що в 5 - 10 разів менше швидкостей високочастотного нагріву. В основу цього способу покладено тепловий ефект на поверхні катода, що виникає при проходженні постійного електричного струму, відкритий в 1884 році [6]. Відомості про дослідження в області електролітного нагріву вперше зустрічаються у І.З. Ясногородського [2, 3, 5],

який використовував ефект нагріву поверхні катода в електроліті для термічної обробки (ТО). Пізніше їм було запропоновано спосіб насичення поверхні різними елементами на основі цього методу нагріву. Наприклад, борування (насичення поверхні бором) добре себе зарекомендувало в умовах тертя ковзання без мастила, абразивного зношування, зношування в вакуумі, при підвищених і високих температурах, в агресивних середовищах, а також в умовах підвищеної [4]. Остання умова визначається властивістю бору поглинати нейтрони (радіус поглинання нейтронного випромінювання у нього один з найбільших [7]). XTO при електролітному нагріві дозволяє насичувати бором метали з високою здатністю до окислення (алюміній, титан), які при інших способах насичення бором потребують захисту від окислення. Аналіз робіт з електролітного нагріву електродів показав деякі закономірності, загальні для всіх видів високоенергетичного впливу: 1) точковий вплив на поверхню; 2) велика миттєва швидкість розігріву; 3) характерна зміна в поверхневій структурі. Незважаючи на широке практичне використання електролітного, а по суті плазмово - електролітного нагріву до теперішнього часу немає єдиної думки про механізм нагріву металевих електродів. Одні вважають, що істотний внесок в нагрів катода вносять екзотермічні реакції [17, 23, 24], інші, що необхідною умовою нагріву електрода є виділення на ньому водню [2, 3, 5, 12]. Нагрів анодів спростовує цю думку [13, 25]. В роботі [26] представлений механізм нагріву, згідно з яким електрод нагрівається за рахунок бомбардування його поверхні струмом заряджених частинок, як це відбувається в різних видах електричних розрядів. Існують суперечливі думки з приводу розряду. електролітного У ряді робіт електролітний виду розряд представляється як іскровий [2, 3, 12, 14, 16], тліючий [20, 24, 27, 29], дуговий [17], мікродуговий [30, 31, 40] і розподілений плівковий розряд [26, 32, 49]. Всі ці розряди при певних умовах несуть творчу функцію завдяки пов'язаному з ним масопереносу і впливам, що формують покриття з корисним набором характеристик. Відсутність єдиної термінології, яке неминуче без об'єктивного системного визначення місця електрохімічних мікроплазмових розрядів як

таких, багаторозрядні процесу електролізу (можливість переходу від одного виду розряду до іншого [39]) викликало необхідність виділити загальні ознаки використовуваних множинних розрядів (іскрових, мікродугових, дугових, анодних і катодних) і їх комбінацій. До загальних ознак цих розрядів можна віднести малий розмір одиничного розряду (діаметр зазвичай багато менше міліметра) і плазмовий стан речовини в розряді.

При насиченні способом електролітного нагріву відзначається висока швидкість насичення поверхні металів. Існування даного феномена породило різні гіпотези. У роботах [8, 9, 10, 20] високу швидкість насичення пояснюють високою поверхневою концентрацією насичуючого елемента внаслідок перенесення іонів дифузанта під дією електричного поля в рамках механізму провідності парогазової оболонки, а також за рахунок очищення поверхні під дією електричних розрядів і специфічного анодного розчинення [11]. У роботах [12-15] дане явище пояснюється більш високими коефіцієнтами дифузії в результаті виникнення дислокацій, вакансій та інших дефектів кристалічної решітки внаслідок бомбардування поверхні іонами в електричному розряді. На думку авторів робіт [8, 16] основна причина інтенсифікації насичення - швидке досягнення стаціонарного стану за рахунок високої швидкості розігріву. Описання механізму дифузії при насиченні металів в електролітній плазмі крім як в контексті з іншими видами імпульсного впливу в літературі практично не зустрічається. Таким чином, дослідження механізму насичення металів і сплавів, що приводить до прискорення формування дифузійного шару є актуальним.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана в рамках держбюджетних науково-дослідних робіт, що проводилися в Дніпропетровському національному університеті ім. Олеся Гончара на кафедрі експериментальної фізики і фізики металів в лабораторії динамічної металофізики відповідно до індивідуального плану здобувача і науковим напрямком кафедри. Вони мають зв'язок з тематикою держбюджетних науково-дослідних робіт, що фінансуються Міністерством освіти і науки України:

«Дослідження закономірностей формування «квазі»-структур в нерівноважних умовах з метою регулювання фізико-механічних характеристик чорних та кольорових сплавів» (2001-2003 рр., № держреєстрації 0101U001534); мікрокристалічного «Закономірності формування стану фазових при 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 високоефективні матеріали з мікрокристалічним і квазікристалічним зміцненням та методи регулювання їх властивостей», (2010-2012 рр., № держреєстрації 0101U001294), «Сплави, покриття та композиційні матеріали з квазікристалічною, мікро- та нанокристалічною будовою», (2013-2014 рр., № держреєстрації 0113U003043), «Нанорозмірні, аморфні, керамічні, квазікристалічні та композиційні матеріали на основі металів та напівпроводників з підвищеними властивостями», (2015-2017 рр., № держреєстрації 0115U002388).

Мета і задачі дослідження. 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 ЕП.
- дослідити поведінку насичуючих елементів в прикатодній зоні і процес дифузії під впливом локальної температури, що утворюється в зоні навколо катода.
- 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 (ЕП).

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, що включає модель поширення тепла і дифузійних процесів, яка описується рівнянням Фокера-Планка.

3. Розроблено новий, запатентований 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 (Патентом на винахід № 94254. – 26.04.2011. Бюл. №8).

Особистий внесок здобувача. Автор виконала всі експериментальні дослідження, результати яких викладено в опублікованих у співавторстві наукових працях і в оригінальній частині дисертації. 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 [26–30], патентів [30–34]. 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, Дніпропетровську, Маріуполі, Луцьку, Львові (Україна), Кацивелі (Крим), Остраві (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 міжнародних

наукометричних), 17 – у матеріалах і тезах міжнародних конференцій, отримано 4 патенти на винахід.

Структура і об'єм роботи. Дисертація складається зі вступу, переліку умовних позначень і скорочень, 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.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ МЕХАНІЗМУ НАСИЧЕННЯ В ЕЛЕКТРОЛІТНІЙ ПЛАЗМІ

Хіміко-термічна обробка - це процес, що полягає в дифузійному насиченні поверхневих шарів виробів з металів і сплавів бором, киснем, воднем, азотом, вуглецем і іншими хімічними елементами з метою підвищення їх твердості, зносо-, тепло- і корозійної стійкості. При порівняльній оцінці існуючих способів ХТО в першу чергу необхідно враховувати їх технологічні переваги і недоліки, продуктивність (швидкість насичення) і вартість (економічну ефективність). Широко відомі такі способи обробки поверхні металів і сплавів: контактний, індукційний, лазерний та ін. Вони дозволяють провести обробку поверхні за заданою глибиною, скорочують тривалість циклу нагріву, знижують втрати металу, які мають місце при нагріванні в печі, збільшують нагріву, займають невеликі виробничі площі цехів. Електроіскрова ККЛ обробка дозволяє провести обробку за трьома робочими циклами: 1) за циклом, що зміцнює; 2) за циклом, що підвищує зміцнення; 3) за циклом глибокого зміцнення. Причому елементи, що складають електрод, за рахунок іонної провідності переносяться в метал, легуючи його поверхню, і надаючи їй високу мішність і зносостійкість.

На відміну від електроіскрової обробки, де джерелом, що легує поверхню металу, служить електрод, при обробці методом електролітного нагріву для цих цілей служить електроліт. Він містить компоненти для насичення поверхні і є провідним середовищем між електродами.

Перші експерименти по дифузійному насиченню з використанням електролітного нагріву виконані спочатку Ясногородським І. З., а пізніше Ворошніним [4, 5].

Відносно низькі швидкості нагріву в печах і розплавлених середовищах в багатьох випадках обмежують можливість вдосконалення технологічних процесів і досягнення якісних показників, одержуваних при підвищених швидкостях.

Таблиця 1.1

	Температура	Час	Глибина	Швидкість
Способи борування	процесу	насичен	шару,	насичення,
	насичення,	ня, τ,	мкм	мкм/год
	T°C	год		
борування в бормістячих				
порошках:				
впечі	850 - 970	2 - 3,5	97 - 128	24 - 35
в струмопровідних сумішах	10000	1	55 -120	55 - 120
металотермічний метод	1000	4	120 -	30 - 50
борування в порошкових			200	
сумішах.				
електролізне борування	900 - 980	2 - 5	240 - 300	60 - 80
рідинне борування.	950 - 1050	3 - 6	80 - 200	30 - 70
низькотемпературне	500 - 700	4	20	5
безелектролізне борування				
газове борування	850	2	60 - 100	30 - 50
борування у водних	600 - 900	0,1	60 - 120	200 -600
розчинах електроліту з				
електролітним нагрівом				
борування з обмазок:				
впечі	900 - 1050	1 - 6	65	13 - 32
методом СВЧ	1150 - 1160	0,05	60	500 - 1200
	1		1	

Порівнювальні характеристики способів борування

У той же час надмірно високі швидкості нагріву, характерні для високочастотного методу, сприятливо впливають на властивості і структуру металу лише в обмеженій області застосувань, головним чином для поверхневого гартування вуглецевих сталей на невеликі глибини. Крім того, режими процесів, пов'язаних з надмірно високими швидкостями нагріву, важко керовані і не забезпечують стабільних результатів. Тому вибір способу XTO повинен проводитися з урахуванням характеру оброблюваних деталей і технологічних вимог до процесу насичення. Важливу роль відіграє і екологічна чистота при отриманні покриття.

Борування у водному розчині електроліту з електролітним нагрівом – спосіб ХТО, енергетично менш витратний, чистіший у екологічному відношенні, з високою швидкістю насичення. Відомості про дослідження в області електролітного нагріву вперше зустрічаються у І.З. Ясногородського [2, 3, 5, 6], який використовував ефект нагріву поверхні катоду в електроліті для термічної обробки (ТО). Пізніше їм було запропоновано спосіб насичення поверхні різними елементами на основі цього методу нагріву. Практичне застосування насичення зазначеним способом [1, 4] призвело до отримання дифузійного шару на поверхні сталевих виробів за порівняно короткий час (7 -12 хв). В роботі [3] показано, що насичуючи речовини можуть задаватися в електроліт у вигляді розчинних сполук і дисперсних порошків. Швидкість формування боридного шару при насиченні з використанням електролітного нагріву значно вища (за винятком борування за допомогою СВЧ), ніж при інших способах насичення (табл. 1.1) та сам процес насичення проходить без оплавлення поверхні і більш рівномірно по периметру зразка. Аналіз робіт з електролітного нагріву виявив деякі закономірності, що притаманні практично всім видам високоенергетичного впливу на поверхню металу: 1) точковий вплив на поверхню; 2) велика миттєва швидкість розігріву; 3) характерна зміна в поверхневій структурі.

1. 1. Основи процесу нагріву в електроліті.

Пріоритет у вивченні процесів нагріву в електроліті належить І. З. Ясногородському. Тому в основу літературного огляду покладено роботи І. З. Ясногородського. У своїх роботах [2, 3, 5, 8] він розглядав процеси, які відбуваються у катода і називав можливу причину, що приводить до прискореного зростання дифузійного шару: активацію поверхні катода іскровим розрядом і, як наслідок, значну інтенсифікацію процесів фізичної адсорбції і хемосорбції. Досліджуючи процеси нагріву в електроліті, він прийшов до висновку, що тут слід розрізняти дві фази: 1) фаза, що характеризується отриманням переривчастого струму, утворенням парової оболонки навколо катода (при збільшенні напруги до певного значення між рідиною і катодом виникають іскрові розряди); 2) фаза, що характеризується постійним струмом (наступає лише при отриманні на катоді стійкої світної газової оболонки). Вольт-амперна характеристика процесу нагріву катоду (рис. 1.1.1) показує, що в початковій стадії проходження струму при малих напругах протікає нормальний процес електролізу. В області напруги (а – б) залежність між силою струму і напругою має лінійний характер і підпорядковується закону Ома. При подальшому збільшенні напруги між катодом і рідиною виникають іскрові розряди. Рідина, яка оточує катод, починає періодично відштовхуватися від нього, що призводить до коливань струму в ланцюзі. У цій фазі процесу (б – в) сила струму з підвищенням напруги падає. У міру підвищення напруги частота іскрових розрядів у катода збільшується, пульсації припиняються, і навколо катода утворюється стійка світна оболонка, кипіння електроліту слабшає, настає робоча фаза процесу (в – г), при якій відбувається швидкий розігрів катода. Таким чином, нормальним режимом нагріву металу є режим, при якому процес протікає тільки в другій фазі або ж, коли перша фаза короткочасна. Тривалість імпульсу струму в 1-й фазі процесу залежить від складу і температури електроліту, напруги, площі поверхні катоду і може бути визначена з наступного рівняння [2]:

$$\tau = \frac{S^2 R^2}{0.239 U^2 k} (373 - T)$$
(1.1.1)

де R – опір всього ланцюга, Ом; S – площа поверхні зануреної в електроліт частки катоду, м²; U – напруга, B; k – питомий опір електроліту, Ом·м; T – температура електроліту (T<100°C). Для кожної величини площі поверхні катоду може бути створена певна тривалість імпульсу струму, при якій перша фаза процесу переходить в другу. У другій фазі газова оболонка на катоді набуває стійкість і відтісняє від нього електроліт. Явища, що представлені на рис. 1.1.1, наочно проілюстровані осцилограмами (рис. 1.1.2). У першій фазі процесу (рис. 1.1.2, а) відбувається переривання струму. Частота, з якою переривається струм, за даними умовами, строго постійна. З підвищенням напруги

збільшується частота переривання струму і скорочуються періоди існування максимуму встановленого струму (рис. 1.1.2, б). Характер зміни сили струму в кожному імпульсі першої фази залежить від величини напруги. У першій фазі процесу зміна температури і складу електроліту приводять до тих же результатів, що і підвищення напруги. З підвищенням температури електроліту (рис. 1.1.2, в, г) збільшується частота переривання струму і в кожному імпульсі скорочуються періоди сталого струму. Те ж спостерігається і з підвищенням концентрації електроліту. Частота переривання струму за інших рівних умов збільшується зі зменшенням площі поверхні катоду. При критичній величині можна спостерігати перехід від першої фази процесу, напруги яка характеризується синусоїдою, до другої фази, яка характеризується прямою лінією (рис. 1.1.2, д). При напрузі вище критичної протікає тільки друга фаза процесу. Механізм розглянутих явищ за даними осцилографічних досліджень в [2, 3], представлений таким чином. У початковий момент, відразу після включення струму, через сильне виділення бульбашок водню на катоді виникає місцеве роз'єднання електроліту з поверхнею катоду і в наступний період часу струм проходить по окремим місткам, як показано на схемі I (рис. 1.1.3). Миттєвий нагрів шару рідини, що прилягає до катоду, сприяє утворенню парової оболонки, яка відтісняє рідину від катоду (схема II). Сила струму в цей момент знижується. Парова оболонка конденсується, стикаючись з оточуючою масою електроліту (схема III), і сила струму зростає. Нормальним режимом нагріву металів в електроліті, на думку авторів [3, 8, 9, 7, 10, 14, 15], вважається режим, при якому процес протікає тільки в другій фазі або коли перша фаза є короткочасною. З цього стає очевидним, що підвищення напруги, густини струму, а також температури електроліту приводять до збільшення частоти переривання струму. У разі поєднання умов, що сприяють утворенню парової оболонки, з умовами, що сприяють її подальшої конденсації, частота переривання струму досягає максимуму. Для повнішої характеристики природи нагріву в електроліті розглянуто явища, супутні проходженню електричного струму через газову оболонку, що утворюється навколо катоду.



Рис. 1.1.1 Вольт-амперна характеристика процесу нагріву катода



Рис. 1.1.2. Осцилограми різних фаз процесу: а – катод 0,3 мм, U = 52 В, частота пульсації 65,8 Гц; б – катод 0,3 мм, U = 165 В, частота пульсації 400 Гц; в – катод 0,12 мм, U = 180 В, частота пульсації 60 Гц; г – катод 0,12 мм, U =180 В, частота пульсації 73 Гц; д – перехід першої фази у другу [2]



Рис. 1.1.3. Схематичне зображення процесу нагріву в електроліті [3]

1.1.1 Проходження електричного струму через газову оболонку

З аналізу робіт [8, 27, 34 - 39, 50, 58, 59] випливає, що газова оболонка навколо катоду має підвищений тиск, порівняно малу товщину і самостійну провідність, оскільки в результаті протікання електролітичних процесів, що викликаються проходженням струму через електроліт, вона насичується іонами водню і металів. Якщо в іонізованому газі створено електричне поле, то виникає впорядкований рух позитивних іонів до катода і негативних іонів до анода, тобто електричний струм. Проходження електричного струму (розряд) через малі газові проміжки, обмежені металом і електролітом, відрізняється від добре досліджених процесів електричного розряду в газах між твердими електродами, хоча основні положення газового розряду залишаються в силі. Сила струму, що проходить через газ, і його безперервність залежать від числа іонів або від активності електролітичного процесу [3, 8]. Умови безперервності струму у даному випадку визначаються також рухливістю іонів в газі і в електроліті. Різниця в рухливості іонів в газі і в електроліті призводить до нестачі їх в газовій оболонці і обумовлює переривчастий характер розрядів у катода. Проходження струму через газову оболонку у катода у вигляді іскрових розрядів викликає різке зростання тиску і температури газу, а також температури поверхні катода. Завдяки уривчастості іскрових розрядів, при нагріванні в електроліті створюються переривчасті теплові потоки. Зі збільшенням ступеня іонізації газової оболонки підвищується частота розрядів і розширюється перетин каналів розряду. При досить високому ступеню іонізації можуть виникати і тліючі розряди. Таким чином, створюється можливість отримання теплових потоків з різною частотою імпульсів і інтенсивністю, а, отже, і отримання різних швидкостей нагріву і умов теплопередачі.

1.1.2 Фактори, що впливають на процес нагріву катоду

Склад і властивості електроліту [2, 3, 5, 9] надають істотний вплив на перебіг процесу нагріву катоду. У числі цих властивостей: висока

електропровідність, відсутність нерозчинних продуктів при електролізі, відсутність корозійної дії на оброблювані метали, здатність переважно виділяти водень при електролізі, доступність, нешкідливість і т. д. Цим вимогам найбільшою мірою задовольняють солі калію і натрію зі слабкими кислотами та гідрати окису калію і натрію [5, 15]. Від електропровідності електроліту залежить напруга, при якій виникає друга фаза процесу. На протікання процесу фактори, що обумовлюють електропровідність нагріву впливають всі електроліту: хімічна природа розчиненої речовини, його структура, температура і так далі. При цьому слід зауважити, що нагрів катода можна провести в будь-якому електроліті, одночасно зменшуючи площу катода і підвищуючи напругу. З підвищенням температури електроліту підвищується його електропровідність, слабшає вплив факторів, що гальмують осадження солей, змінюється ступінь дисоціації солі. Всіма ЦИМИ факторами збільшення обумовлюється спостережуване інтенсивності нагріву 3 підвищенням температури електроліту при зменшеному значенні густини струму і, відповідно, при зменшеній кількості витраченої енергії.

В роботі [2] зазначається, що зменшення сили струму з підвищенням температури електроліту відбувається через потовщення газової оболонки навколо катода і, внаслідок цього, збільшення опору. Починаючи з 70-80°С, внаслідок значного перегріву і інтенсивного кипіння електроліту, що знаходиться в безпосередній близькості до катода, має місце нестійкість газової оболонки, безладні скачки в показаннях сили струму і розбризкування електроліту. У цьому випадку різко зростають втрати енергії і знижується інтенсивність нагріву катоду. Для отримання однакових, повторюваних результатів нагріву катоду допустимі коливання за даними [8] не повинні перевищувати 5-10°С і найбільш ефективною для нагріву слід вважати температуру робочої ванни в 40-60°С. Забезпечуючи інтенсивну циркуляцію електроліту можна робити і при підвищеній температурі, що сприяє зростанню К. К. Д. процесу. Підвищення швидкості переміщення електроліту сприяє

збільшенню концентрації іонів в газовій оболонці, а підвищений тиск зменшує її товщину.

На провідність електролітних ванн впливає також співвідношення розмірів поверхонь електродів, відстань між електродами і глибина їх занурення. Різниця в густини струму досягається відповідним співвідношенням розмірів поверхні електродів, тобто у даному випадку поверхня анода повинна бути більше поверхні катода в 1-10 разів [2, 8]. При постійному співвідношенні розмірів електродів сила струму зростає зі зменшенням відстані між електродами [8].

Швидкості нагріву в електроліті можуть регулюватися в широкому діапазоні, і практично таке регулювання здійснюється лише зміною напруги. При так званому одноступінчастому нагріві можна отримати швидкості нагріву в межах 10-150 град/с. Нижчі швидкості нагріву, а також нагрів на задану температуру і витримку при заданій температурі можна отримати при двох ступінчатому нагріві.

Одним з критеріїв для оцінки можливості широкого застосування того чи іншого методу електронагріву служать умови отримання рівномірного нагріву. Встановлено [2, 3, 5], що закономірності, які визначають отримання рівномірного нагріву виробів в електроліті, мають багато схожих рис з закономірностями, встановленими для отримання рівномірних покриттів при гальванічних процесах. Нагрівання металів в електроліті проводиться при густині струму, в межах від 2 до 6 A/cm^2 [2, 8]. Зі збільшенням густини струму швидкість нагріву зростає. При густині струму 5 A/cm^2 вона доходить до 200 °C в секунду. Такі швидкості нагріву застосовуються для термічної і гарячої механічної обробки металів. Підвищені значення середньої густини струму призводять до неоднорідного нагрівання виробів складної форми. Одним з ефективних способів отримання рівномірного розподілу густини струму на катоді є екранування: повне, часткове і місцеве [2]. Варіюючи ці способи можна легко здійснити рівномірний нагрів складних за формою виробів.

1.1.3 Природа електричної ерозії

В ході дослідження природи явища електроіскрової ерозії в газовому середовищі були встановлені деякі закономірності, такі як:

- всі струмопровідні матеріали, незалежно від їх фізико-хімічних властивостей схильні до електричної ерозії;

- величина і знак ерозії залежать від характеру розряду. Так при переході розряду від дугового в нестаціонарну імпульсну форму, названу іскрою, починає переважати руйнування анода.

Інверсія електричної ерозії може бути отримана шляхом зміни складу середовища, у якому розміщено електроди, і також хімічного складу електродів. Фізична природа електроерозійних явищ така ж, що і у відомих процесах електроерозійної обробки твердими електродами [8, 9, 27, 38, 49]. Вважають [8, 17-22, 23-27], що найбільш обґрунтованою гіпотезою про природу електричної ерозії металів є теплова, згідно з якою тепло, що виділяється при електричному розряді, нагріває мікрооб'ем металу в зоні зіткнення електрода з розрядним каналом до температури плавлення або навіть випаровування. На оброблюваному виробі утворюються лунки, поверхня яких має оплавлений вид. Підтвердженням застосовності теплової гіпотези для пояснення природи ерозії катода при нагріванні в електроліті є те, що ступінь руйнування металу залежить від його теплових властивостей. Так, при нагріванні міді в електроліті ерозія дуже незначна або повністю відсутня. У цьому випадку, внаслідок великої теплопровідності міді, тепло від розрядів швидко розсіюється по всьому об'єму металу і не викликає сильного розігріву мікрооб'ємів, як це має місце для металів, що мають меншу теплопровідність.

1.2 Електричні характеристики приелектродної зони.

В роботі [21] розглядали вплив зміни фізико-хімічних властивостей електроліту, в число яких входять електропровідність, кінематична в'язкість, результати хімічних і електрохімічних реакцій, що протікають в оболонці, на

структуру парогазової оболонки та її опір. Згідно [21] статичний опір приелектродної зони складається з трьох послідовних опорів: опору внутрішнього шару, що утворюється на поверхні електрода в процесі нагріву, приграничної парогазового шару, опору 30НИ. Зміни опору опору приелектродної зони призводять ДО нелінійності вольт-амперної характеристики режиму нагріву [11, 17, 19, 21, 26]. Крім того, приелектродна зона розглядається як змінний конденсатор, ємність якого обумовлюється товщиною парогазової оболонки, ємністю подвійного шару на границі оболонка – електроліт, геометричними розмірами електрода, інтенсивністю коливань парогазової оболонки, яка, згідно розрахунків, становить від 60 до 1200мкФ. Відмінною особливістю катодного процесу є збільшення струму з ростом напруги на електродах і зменшення опору ланцюга. В роботі [51] розглянута основна типова схема електроіскрової обробки, яка являє собою з аналітичної точки зору систему з двома ступенями свободи і описується нелінійною системою рівнянь

$$\frac{dU}{dt} = \frac{E - U - IR}{RC};$$

$$\frac{dI}{dt} = \frac{U - \psi(I)}{L},$$
(1.2.1)

де E - E. Р. С. джерела живлення, В; U - напруга на конденсаторі, В; R - омічний опір у живильному контурі; L - індуктивність, Гн; $C - \epsilon$ мність, Φ ; I - струм в розрядному ланцюгу, А; $U_{np} = \psi(I) -$ характеристика розряду.

При розгляді необхідної і достатньої умови існування стабільного дугового розряду встановлено [51], що у типовій схемі установки для електроіскрової обробки дуговий розряд не має місця.

1.3 Електролітний розряд

Слід зазначити суперечливість думок з приводу виду електролітного розряду. У ряді робіт електролітний розряд представляється як іскровий [2, 3, 12, 7, 16], тліючий [28, 29, 27, 24], дуговий [17], мікродуговий [30, 31, 40] і

розподілений плівковий розряд [26, 32, 49]. Особливості запалювання розряду між металевими і рідкими електродами досліджували в роботах [33-35, 43, 44, 47, 48]. Слід зауважити, що велика частина досліджень присвячена вивченню розрядів з рідким катодом і твердим (металевим анодом). Було виявлено, що розряд з рідким анодом [35] запалюється при менших напругах, ніж розряд з рідким катодом, і в ньому міститься в багато разів менше окислених продуктів. Зі збільшенням міжелектродної відстані від 10 до 50 мм величина густини струму на катоді стає вище, ніж на рідкому аноді. У міру збільшення струму спостерігається градація кольору від синього до яскраво-синього і фіолетового при зниженому тиску. Залежно від складу рідкого анода форма і розміри плями змінюються. На напругу розряду істотно впливає склад і катодної концентрація рідкого анода (іншими словами електроліта). Таким чином, тип розряду залежить від багатьох характеристик прикатодного простору. Всі ці розряди за певними умовами, завдяки пов'язаному з ними масопереносу і впливу, сприяють формуванню покриття з корисним набором характеристик. Однак, автори багатьох робіт нарікають на відсутність єдиної термінології, яка дійсності неминуча без об'єктивного системного визначення В місця електрохімічних мікроплазмових розрядів. Слід підкреслити, що терміни мікродуговий і дуговий розряди виникли [36] в умовах нестачі інформації поза зв'язком з вказаною класифікацією і в цьому сенсі умовні. Автори роботи [37] першими серйозно спробували заповнити цій пробіл, виділивши групу тліючих розрядів з електролітним катодом. Але і вони відзначають, що в частині своїх характеристик мікророзряди такого типу істотно відрізняються від тліючих розрядів іншого походження. Пізніше в [32], доповнивши названу інформацію відповідними оцінками, наприклад ступенем іонізації газу в зоні розряду (4·10⁻⁶), був зроблений висновок, що газовий розряд, на вентильному аноді не є ні дуговим, ні тліючим, хоча за густиною струму наближається до дугового. Загальною ознакою виявлених, досліджуваних і вже використаних множинних розрядів (іскрових, мікродугових, дугових, анодних і катодних) і їх комбінацій

є малі розміри одиничного розряду (діаметр зазвичай багато менше міліметра) і плазмовий стан речовини у розряді.

1.4. Інтенсифікація процесів насичення в приелектродній зоні.

Інтенсифікація насичення поверхні внаслідок бомбардування поверхні іонами в електричному розряді [14, 15, 19, 23, 25] обумовлена більш високими значеннями коефіцієнта дифузії в результаті виникнення дислокацій, вакансій та інших дефектів кристалічної решітки. Згідно [8, 16] основна причина інтенсифікації дифузійного насичення при електролітному нагріві – швидке досягнення стаціонарного стану за рахунок високої швидкості нагріву. Оскільки за даними роботи [34] вже в перші секунди після нагріву в електроліті досягається поверхнева концентрація азоту приблизно 1 % на відміну від кількох годин при пічної обробці. Середнє значення коефіцієнта дифузії, визначеного за даними хімічного аналізу за умови концентрації на поверхні, становить 2 10⁻⁷ см²/с при 750 °С, що не перевищує опублікованих в літературі даних: 6·10⁻⁸ см²/с [61] і 6,9·10⁻⁷ см²/с [60]. Виконано деякі дослідження фізикохімічних процесів і нагріву електродів при протіканні струму через електроліт за наявністю парогазової оболонки [8, 17-22, 8, 23-27], а також розрядів між металевим і електролітичним електродами в повітрі [28]. Однак, незважаючи на широке практичне використання електролітного, а по суті плазмовоелектролітного нагріву до теперішнього часу немає єдиної думки про механізм нагріву металевих електродів. Одні вважають, що істотний внесок в нагрів катода вносять екзотермічні реакції [17, 23, 24], інші, що необхідною умовою нагріву електроду є виділення на ньому водню [2, 3, 5, 7, 12]. Нагрів анодів спростовує цю думку [13, 25]. В роботі [26] проводиться аналогія між явищами при плазмово-електролітному нагріві і тепловіддачею від нагрітих тіл при кипінні рідини у великому обсязі, що дозволило автору по-новому уявити собі механізм нагріву.За цим поданням електрод нагрівається не стільки за рахунок джоулевих втрат в ньому (як це передбачалося в роботах [17, 27, 34]), а за рахунок бомбардування його поверхні струмом заряджених частинок, як це
відбувається в різних видах електричних розрядів. Цей тепловий потік компенсується тепловіддачею від електрода в навколишній електроліт, що викликає його нагрів і випаровування. Стрибкоподібна зміна режиму від бульбашкового до розвиненого плівкового при підвищеній максимальній (критичній) густині теплового потоку викликає стрибкоподібний нагрів. густини зниженні потоку Зворотний перехід при теплового менше мінімального, призводить до стрибкоподібного охолодження електрода. Така поведінка температури дозволяє зробити висновок, що температура газу в зоні розряду (в паровій оболонці) не перевищує істотно температуру кипіння електроліту. Це призводить до специфічної формі нерівноважного розряду розподіленому плівковому розряду з низькою температурою газу, але високою температурою електронів, достатньої для іонізації газу і забезпечення його провідності. На думку автора [26], це дозволяє пояснити основні явища і ефекти, що супроводжують плазмово-електролітичний нагрів, а саме, наявність або відсутність нагріву при стаціонарному розряді в залежності від полярності електродів і складу електроліту, стрибкоподібну і плавну зміну температури нагріву, невідтворюваність результатів. У роботах [8, 9, 20, 10] високу швилкість насичення пояснюють високою поверхневою концентрацією насичуючого елемента внаслідок перенесення іонів дифузанта під дією електричного поля в рамках того або іншого механізму провідності парогазової оболонки, а також за рахунок очищення поверхні під дією електричних розрядів і специфічного анодного розчинення [11]. Слід зазначити, що в літературі зустрічаються відомості про прискорення процесів насичення за допомогою деяких хімічних сполук і елементів. Так, в роботі [18] для прискорення процесу азотування в електроліт додавали кисень або хлор. В роботі [62] крім існуючих типів дифузійних процесів (радіаційно-стимульована, реакційно-стимульована дифузія) звертають увагу на воднево - стимульовану дифузію при XTO металів і сплавів з використанням електричних розрядів. Згідно з науковими положеннями [54, 55, 63-65] водень є універсальним зовнішнім агентом і легуючим елементом, що забезпечує можливість нових ефективних методів обробки металевих матеріалів. Водневий вплив на матеріали, як тепер твердо встановлено, є одним з фундаментальних керованих впливів поряд з такими, як, наприклад, температура, тиск, поля і потоки частинок. Найважливішою складовою частиною нової концепції про фундаментальний характер водневої дії на металеві матеріали є його керованість і оборотність (можливість видалення водню з матеріалу після водневої обробки) [66]. Процес проникнення молекул водню крізь метали включає кілька активованих стадій: дисоціація, хемосорбція, перехід з адсорбованого стану в абсорбований (розчинення), дифузія в обсязі металу, вихід на поверхню на зворотному боці і десорбція в газову фазу. Процеси хемосорбції і розчинення активовані, і для більшості конструкційних матеріалів процес розчинення водню ендотермічений [65]. Атоми водню в газовій фазі мають підвищену в порівнянні з молекулярним воднем потенційну енергією ~2еВ в результаті розриву хімічного зв'язку в молекулі водню, що дорівнює ~4еВ [56, 65, 73]. Ця підвищена потенціальна енергія виділяється в момент контакту атома з металевою поверхнею і переходить в основному в коливальну енергію поверхневих атомів металу. Вона більше величини потенціальних бар'єрів на поверхні, і атоми безактіваційно переходять з газової фази до приповерхневих шарів металу. Таким чином, для атомарного водню процес «розчинення» в металі завжди екзотермічений, навіть для тих металів, в яких молекулярний водень розчиняється ендотермічно [57, 64, 66]. Механізм розчинення атомів водню важко описати однозначно. В рамках моделі дисоціативної хемосорбції Ленарда-Джонса [65] це може бути або пряме розчинення атома водню при малих покриттях поверхні воднем за рахунок «локального розігріву» решітки в місці контакту при виділенні підвищеної енергії атомарного водню, або при великих покриттях за рахунок передачі атомарним воднем своєї підвищеної енергії адсорбаваному на поверхні атому водню. Останній завдяки цьому переходить на більш високий енергетичний рівень, з якого вже можливий перехід в підповерхневий шар металу. Вважають [67, 68, 69], що водень, розчинений в решітці металу шляхом ендотермічної оклюзії, знаходиться в решітці метала в атомарному стані, утворюючи твердий розчин впровадження, який фіксується по розширенню ліній на рентгенограмах наводнених зразків. Однак водень може знаходитися і в іонізованому стані [69] (протонний газ). Ряд дослідників [70, 71, 73] припустили, що в металах водень може існувати як у вигляді позитивних, так і у вигляді негативних іонів. Бастієн [72] вважає, що форма існування водню залежить від виду дефекту кристалічної решітки. В умовах іонного бомбардування проникнення іонізованого водню має свої особливості [65]: 1) розпилення матеріалу мембрани; 2) створення радіаційних дефектів; 3) іонно-індуковане прискорення ряду фізико-хімічних процесів. Ці особливості лягли в основу вивчення метало-водневих систем з метою формування поверхні з новими властивостями і управління розвитком гідридних перетворень в металі [54 - 56, 62, 64, 65, 73]. Однак, процеси дифузії в сплавах і вплив на них водню при використанні концентрованих потоків енергії, характеризуються високими температурами, ШО великими нагріву і тому подібне, тільки починають швидкостями вивчатися. Встановлено, що вплив водню є багатофакторним і визначається суперпозицією ряду факторів, що залежать від умов обробки (тип джерела енергії, характер джерела нагріву, склад газового середовища, тривалість впливу), складу і структури оброблюваного металу [62]. Механізм дифузії при електролітному нагріві в літературі зустрічається лише в контексті з іншими імпульсними енергетичного Так. В роботі [40] видами впливу на метали. при електроіскровому легуванні поверхонь матеріалів металевих взаємодія електродів, кристалізація, дифузійні відбуваються вкрай явиша V нерівноважних умовах. Характер взаємного розподілу елементів в поверхневих шарах, отриманих електроіскровим легуванням [41], свідчить про високу рухливість атомів у кристалічній решітці металів, підданих впливу іскрових розрядів. Подібні явища спостерігаються також при впливі на тверде тіло факела іскрового розряду [42], лазерного випромінювання [74], імпульсного магнітного поля [75], ударних хвиль [64, 76, 77], ультразвуку [78]. Якщо

проаналізувати хід концентраційних кривих, що показують характер проникнення легуючих елементів в основу при зазначених імпульсних впливах, а також при електроіскровому легуванні, то у всіх випадках можна відзначити, що механізм перенесення речовини при всіх розглянутих видах імпульсного впливу на метали аналогічний. Пояснити ці явища тільки дифузійними процесами важко. Наприклад, при вивченні лазерного впливу на метал [66] зазначено, що внесок дифузійних процесів в перенос матеріалу дуже малий. В [63, 65, 67, 74, 76, 78, 79] зроблена спроба розробити модель масопереносу, що припускає, що найбільш істотний внесок у перенесення речовини вносять міжвузельні атоми, які генеруються в екстремальних умовах імпульсних процесів. Автор [40] вказує на те, що певний проміжок часу на поверхні катоду в зоні впливу розряду на границі твердої фази існує суміш з парів збуджених атомів, іонів і рідкої фази матеріалу електродів, а також виникають високі градієнти температур, тисків, термопружні напруги, і йде високошвидкісна пластична деформація. На його думку, у сукупності всі ці екстремальні умови і є причиною швидкого і глибокого проникнення атомів анода в катод. В ході побудови своєї моделі він зробив такі висновки:

 однією з причин високої рухливості атомів у твердій фазі є локальна деформація кристалічної решітки;

 – ефективна температура «газу», що виникає в експериментальних умовах на границі твердої фази, прямо пропорційна густини теплового потоку, величина якого, можливо, і визначає інтенсивність масопереносу у твердій фазі.

В роботі [80] аналізували вихід маси покриття на одиницю пропущеної електрики і одиницю енергії. Вихід зростає зі збільшенням густини струму і температури електроліту. Цікава значна залежність виходу маси від малих змін температури електроліту (10-30 °C) на тлі високої (3000-5000 °C) температури в розряді. Це породило гіпотезу про те, що лімітуюча стадія такого масопереносу локалізована у ближньому околі розряду. Як вже зазначалося вище, більшість робіт присвячено в основному анодним процесам. Користуючись тим, що в деяких аспектах процеси навколо катода і анода чимось схожі, можна

привести роботу [19], в якій визначали коефіцієнт дифузії вуглецю в сталі $((1,6-1,7)\cdot10^{-6} \text{ см}^2/\text{с})$ і енергію активації в залежності від температури і коефіцієнта дифузії за умови, що масопередача через парогазову оболонку підпорядковується першому закону Фіка. В результаті розрахунків [19] отримали, що при збільшенні коефіцієнта дифузії в 2- ,5 рази, енергія активації зменшується від 32,4 до 20,3 ккал/моль. Задовільного пояснення цьому факту не знайшли. Однак було висунуто припущення, що це відбувається за рахунок збільшення об'ємної дифузії (вона визначається зростанням вакансій і дислокацій за рахунок впливу електричних розрядів). Підсумовуючи дані, отримані з різних джерел, можна висунути гіпотезу про спільність процесів, що відбуваються у поверхні тіла, яке зазнає обробку розрядом.

1. 5 ХТО металів і сплавів при електролітному нагріві

Серед процесів ХТО при електролітному нагріві слід зазначити насичення сіркою [8]; запропоновані також склади для насичення сталей бором [83], молібденом [71, 81, 84] і вольфрамом [88]. Однак найбільше число робіт присвячено цементації і азотуванню. Як джерело вуглецю при катодному нагріванні застосовували ацетон (10-50 %) або етиловий спирт (20-70 %) [85], а азоту – водний розчин аміаку [86]. Згодом для цих цілей було випробувано значну кількість азот- і вуглецьмістячих речовин [12, 82, 89-91]; тільки Іноує К. запатентовано понад 60 неорганічних і органічних сполук [87]. Фазовий склад дифузійних шарів аналогічний тим, що одержані після звичайної XTO і відповідає діаграмі стану Fe-C і Fe-N. Концентрація дифузанта всередині зерна і на його границі практично однакова [16]. На відміну від анодних процесів, ХТО в катодній області зустрічається у порівняно невеликій кількості робіт. Серед них особливо слід відзначити роботи [4, 9, 10, 22]. У цих роботах вперше здійснили борування сталі у водному розчині електроліту при густині струму 0,3-0,9 А/см², напрузі 180-220 В і температурах електроліту 50-80°С та на поверхні зразка – 650-950 °C. При цьому способі обробки боридний шар має двофазну будову (FeB + Fe₂B) і товщину, що зростає пропорційно до температури поверхні і часу обробки. Практичний досвід електрохімічної обробки титанових сплавів невеликий, дослідження по ЕХО титану і його сплавів тривають. Такі тугоплавкі метали, як молібден, вольфрам добре обробляються в 10% - ому розчині їдкого натрію. Високу активність мають фториди лужних металів, однак через погану розчинність і високу токсичність їх застосування обмежене. За даними [92], в процесі нагріву в електроліті деталь покривається «шубою», товщина якої змінюється від декількох мкм до декількох сотень мкм (при ванадуванні, молібдуванні). Автор спостерігав у всіх випадках обробки утворення «шуби», яка складалася з оксидів заліза та інших елементів, що входять до складу електроліту.

У роботах [31, 41, 74, 78, 81, 82, 40, 59, 61, 65, 70, 76] спостерігався поверхневий шар – біла, неоднорідна за товщиною область, що не травиться в розчинах кислот. Твердість цього шару у 2 - 2,5 рази вище твердості основи, корозійна стійкість збільшується у 2 - 4 рази. Природа і механізм цих шарів не зовсім ясні, проте утворення цього шару пов'язано з такими факторами, як температура і тиск на поверхні оброблюваного металу.

1.6 Способи обробки алюмінію та його сплавів

Алюміній і його сплави є одними з найпоширеніших конструкційних матеріалів (після сталі) і завдяки ряду цінних властивостей (високі тепло-, електропровідність, міцністні характеристики в поєднанні з малою щільністю, несприйнятливість до намагнічування, висока технологічність, малий захват нейтронів і т. д.) успішно витісняють традиційно застосовані метали і сплави [94]. Висока корозійна стійкість, достатня механічна міцність зумовлюють широкі перспективи використання алюмінієвих сплавів в різних механізмах і конструкціях в якості замінника таких традиційних матеріалів, як чавун і сталь. Однак недостатня зносостійкість обмежує їх застосування. Для підвищення експлуатаційних характеристик деталей з алюмінієвих сплавів застосовуються покриття, отримані гальванічним, полум'яним, газополум'яним, плазмовим, електроіскровим легуванням та іншими методами [93]. Покриття, отримані

гальванічним, полум'яним, газополум'яним, плазмовим методами пористі, неоднорідні, мають низьку міцність зчеплення з підложкою. Електроіскрове зміцнення алюмінію порошковими матеріалами має ряд технологічних переваг: забезпечує незначний нагрів, відсутність деформації основи, високу міцність зчеплення з основою. У якості порошків використовують B₄C, SiC, Ti, TiN, TiB₂, ZrN, AlN, які подають в міжелектродний зазор. Недоліком даного методу є шорсткість, часткове оплавлення. Причому для зниження шорсткості електроіскрового необхідні додаткові операції. Методами зміцнення порошками тугоплавких сполук вдається підвищити у 2 - 3 рази поверхневу твердість сплаву Ал-25, у 2 - 3 рази знизити коефіцієнт тертя поверхонь і в 3 -10 разів зменшити швидкість зношування при випробуваннях в умовах тертя ковзання в повітрі [93]. Найпоширенішим способом захисту алюмінієвих сплавів є анодне оксидування (анодування). Як випливає з даних [38, 94, 95] анодні плівки на алюмінії та його сплавах мають відносно високу твердість, яка в основному залежить від їх пористості; чим щільніше анодна плівка, тим і твердість її буде вище. На пористість анодної плівки великий вплив мають режими анодування, склад ванни, температура розчину, час анодування і т. п. [94]. Як правило, зі збільшенням домішок в алюмінії збільшується пористість плівки, відповідно до цього і твердість анодної плівки на сплавах повинна трохи знижуватись.

1.7 Структурні характеристики боридів алюмінію та оксидів заліза1.7.1 Структура та властивості боридів алюмінію

Алюміній легко з'єднується з іншими елементами, наприклад, з бором, хромом, залізом, марганцем, нікелем, титаном і цирконієм, утворюючи фази, малорозчинні або зовсім нерозчинні в алюмінієвій матриці. Нерозчинні фази можуть збільшити міцність і твердість при підвищених температурах, подрібнювати зерно, знижувати пластичність, викликати зміцнення шляхом гетерогенізації структури. Хімічні, фізичні, механічні властивості боридів алюмінію знаходяться на рівні таких відомих речовин, як карбіди бору і кремнію, оксиди алюмінію. Бориди алюмінію відносяться до числа перших синтезованих сполук бору з металами [91, 96, 97, 99]. Опис діаграм стану, запропонований різними дослідниками [96, 98-101, 104-105, 107, 108]. Загальним в цих роботах є визнання існування двох боридів AlB_{12} и AlB_2 α-модифікації, а також перитектичної реакції $A1B_{12} + \mathcal{K} \leftrightarrow AlB_2$, температура якої згідно з різними джерелами, становить 1000 - 1500°C [96-103]. Діаграма стану [104] відображає всі (за винятком γ- $A1B_{12}$) описані у літературі сполуки системи Al-B (AlB_2 , $A1B_{10}$, AlB_{12} , α - AlB_{12} , β - AlB_{12}).

Ряд дослідників [92, 93, 96, 98, 99, 102, 103, 106, 109, 114] вважає, що фази з рентгенограмами AlB₁₀ і β-AlB₁₂ утворюються в присутності вуглецю і приймаються як потрійні сполуки C₄AlB₂₄, C₂AlB₄₈. У роботах [110-112] вказується, що β-AlB₁₂ утворюється під впливом вуглецю, кремнію (SiAl₃B₄₈), марганцю, нікелю. Особливості формування фази у-AlB₁₂ досліджував Хігаші [113]. Показано, що каркас з атомів бору в структурі γ-AlB₁₂ за будовою споріднений до каркасу структури α-AlB₁₂ і являє собою поєднання структурних одиниць B₄₈, утворених чотирма ікосаедрами. Накопичений до теперішнього часу експериментальний матеріал по гарячому пресуванню порошку α-AlB₁₂, синтезу цієї фази з елементів, а також деяким закономірностям алюмотермічного відновлення B₂O₃ свідчить про перитектичне розкладання α-AlB₁₂ при температурі 1850-1900 °C на бор і боралюмінієвий розплав. Кристали AlB₂ з'являються в структурі сплаву при концентрації бору 0,07 %. У зразках з кількістю бору до 1 % були присутні тільки алюміній і диборид алюмінію. В області концентрацій від 93 до 100 % бору виявлено твердий розчин алюмінію у ромбічному борі. За даними [106] мікротвердість α-AlB₁₂ - 37658±1961 МПа при Р=100 г. Всі методи, які дають борид алюмінію у повільній реакції (синтез з елементів при температурах 800-1400 °С, відновлення В₂О₃ алюмінієм) призводять до утворення AlB₂. Навпаки, методи, пов'язані з миттєвими екзотермічними реакціями (відновлення B₂O₃ із бури алюмінієм у присутності сірки або окислювача) дають в основному AlB₁₂.

Кристалографічна схема габітусів для боридів алюмінію представлена на рис. 1.7.1.1 [106].



Рис. 1.7.1.1. Кристалографічна схема габітусів: а) β -AlB₁₂ (симетрія кристалу ромбічна (псевдотетрагональна)), б) γ -AlB₁₂ (симетряя кристалу ромбічна), в) пірамідальний габітус AlB₁₀, г) таблітчатий габітус AlB₁₀, д) α -AlB₁₂ (симетрія кристала тетрагональна (псевдокубічна)) [106]

Кристалографічна решітка бору і боридів будується на основі ікосаедра В₁₂ бора йдуть на [116]. Два валентних електрона утворення всередині ікосаедричного зв'язку. Третій валентний електрон обумовлює міцні ковалентні зв'язки в кристалі. У більш складних сполуках структурними одиницями є конгломерати з ікосаедрів В₁₂ (В₆)₁₂, В₁₂ (В₁₂)₁₂. Число атомів в елементарній комірці N змінюється в ряду бору і боридів від 12 до 1600. Крім того, спостерігається [116] рихлість структури бору і боридів, тобто велика кількість кристалографічних пустот. Так, наприклад, для В просторове заповнення ~ 36% [115]. Найбільш простим за кристалографічною будовою речовиною в ряду боридів є α-ромбоедричний бор (N = 12) – за фізичними властивостями ближче до кристалу. Однак зі зростанням N деякі властивості боридів стають схожими властивості аморфних напівпровідників [115]. Модифікації бору і на високоборісті сполуки зі складною структурою назвали квазіаморфними напівпровідниками [115]. Вони утворюють унікальний клас матеріалів, що поєднує фізико-хімічні властивості тугоплавких кристалів з характерними властивостями аморфних напівпровідників. Автори робіт [115, 117] вважають, що атоми металу і металоїди, в залежності від їх кристалографічної позиції в складній решітці, можуть утворювати локалізовані стани. На користь цієї точки

зору говорять дані про структуру і властивості α-AlB₁₂, що є структурним аналогом β - тетрагональної модифікації бору. Кристалографічна решітка α-AlB₁₂ (рис. 1.7.1.2) будується з ікосаедрів В₁₂ і конгломератів В₁₉. Атоми Аl займають п'ять нееквівалентних позицій з різним ступенем заповнення. Ікосаедри В₁₂ мають вісь 5-го порядку симетрії, що виключає можливість побудови 3-х мірної решітки з правильних регулярних ікосаедрів. Тому ікосаедри деформовані, існують атоми бору, що не входять до ікосаедрів. Звідси виникають варіації в довжині зв'язку В-В, тобто, різниця в ближньому порядку кристала. Бор і його сполуки зі складною кристалічною структурою мають властивості, характерні для аморфних напівпровідників [116, 117]. Ширина забороненої зони в ряду цих матеріалів досягає 2,5 еВ [117].З іншого боку, вони є тугоплавкими кристалами (Т_{пл.}=2000...2700 °С), що мають високу твердість (H=25...40·10⁹ Па), хімічну стійкість, малу густину (2,3-2,5г/см³), високим перетином поглинання нейтронів і, навпаки, надзвичайно низьким поглинанням у – радіації [117]. До теперішнього часу матеріали на основі бору (β-AlB₁₂, α-AlB₁₂, B₁₄Si, карбід бору) залишаються найбільш ефективними високотемпературними pматеріалами для термоелектричного перетворення ядерної та сонячної енергії.



Рис. 1.7.1.2. Кристалічна структура α-AlB₁₂; (проекція уздовж осі *c*). Ікосаедри В₁₂ і конгломерати В₁₉ показані суцільними та штриховими лініями відповідно. Точками (•) показано чотири позиції атому A1; п'ята позиція не відображена [117]

Крім того, сполуки бору, що містять нанокластери (~1 нм), представляють інтерес в світі зростаючої уваги дослідників до аморфних матеріалів з включеннями нанокластерів та нанокристалів.

1.7.2 Структура і властивості оксидного шару на залізовуглецевих сплавах

Оксидування заліза, що застосовується з метою запобігання його від роз'їдання іржею; полягає в покритті його поверхні тонким шаром закис - окису (магнітного окислу) заліза Fe₃O₄, який дуже щільно прилягає до поверхні металу. Шар окислів, що наближаються за складом до Fe₃O₄, утворюється і при прожарюванні заліза просто на повітрі, а також і в струмені водяної пари або вуглекислоти, які розжарене залізо розкладає, перетворюючись в закис-окис. Існують наступні види оксидування: 1) в лужних розчинах з окислювачами при температурі 135-150 °C; 2) в кислих розчинах хімічним або електрохімічним способами; 3) при високих температурах: в атмосфері перегрітої водяної пари при 200-480 °C або в парах аміачно-спиртової суміші при 520-880 °C, в розплавлених солях при 400-600 °C, а також в повітряній атмосфері при 310-450 °С. В системі встановлено існування трьох проміжних фаз: вюститу (близько до FeO), магнетиту (Fe₃O₄) і гематиту (Fe₂O₃) [118, 119]. Згідно діаграмі стану Fe-O вюстит утворюється при 1430...1435 °C по перитектичній реакції ж+ Fe₃O₄↔вюстіт. Область гомогенності цієї фази визначена і детально описана в [118, 119]. Розпадається вюстит за евтектоїдною реакцією: вюстит↔α-Fe + Fe₃O₄ при 560 °C; евтектоїдна точка розташована при 51,41%(ат.) О. Зі збільшенням вмісту кисню період решітки зменшується майже лінійно; нижче 700 °С кубічна решітка перетворюється в ромбоедричну [118, 119]. У рівновазі з киснем магнетит знаходиться до температури 1457 °С. Гематит Fe₂O₃ утворюється по реакції Fe₃O₄+O₂↔Fe₂O₃ при 1457 °C. Він існує у двох формах: стабільній α-Fe₂O₃ і метастабільній γ-Fe₂O₃. Структура α-Fe₂O₃ – ромбоедрична типу корунду з a=0,5427 нм і $\alpha=55^{\circ}15,8'$. Її також інтерпретують, як гексагональну з 30 атомами в елементарній решітці та періодами a = 0,5035 нм, c=1,3749 нм, c/a = 02,74. γ -Fe₂O₃ має решітку типу шпінелі з періодом

a=0,834 нм. В α -Fe розчинність кисню не перевищує 0,1 % (ат.). Розчинність кисню у деформованому залізі більш, ніж на порядок, перевищує його розчинність у литому [118, 119]. Окислення закису заліза при температурі, коли ця фаза нестабільна, призводить до утворення складних структур з продуктів розпаду залишкового закису заліза [120, 123]. Аналогічно окислення магнетиту в умовах перенасичення киснем, буде супроводжуватися [120] виділенням надлишку кисню в формі пластинок гематиту. В роботі [120] вивчено взаємодію армко-заліза і вуглецевої сталі (0,20 % С) з водяною парою в інтервалі температур 650-1100 °С. При температурах 450-550 °С в чистій водяній парі окалина складається з наступних послідовних шарів, починаючи від металу: шар магнетиту, шар ромбоедричного окису заліза α-Fe₂O₃ і шар пластин. При 570 °С і вище біля основи окалини з'являється закис заліза, частка магнетиту по відношенню до загальної товщині окалини зменшується у міру збільшення температури. При окисленні заліза в сумішах H₂O – H₂ окалина складається виключно з закису заліза [31, 120]. У кристалах закису заліза виявляється субструктура. Більш того, на поперечному зрізі окалини, що утворюється в інтервалі температур 650-750 °С при $p_{H_2O}/p_{H_2} > 1,5$ спостерігаються голки, що, мабуть, є результатом мартенситного перетворення закису заліза під час охолодження [31, 120, 123]. Найбільш досконалі кристали оксидів (*l/d*=20-50) виходять при швидкому охолодженні розплавів зі швидкостями близько 50-100 град/хв. Втрата частини кисню гематитом призводить до перебудови структури за тетрагональним мотивом з утворенням маггеміта у-Fe₂O₃, для якого характерною формою монокристалів повинна бути голчаста [123]. Таким чином, морфологія і якість оксидного шару залежить від умов його отримання.

1.8 Висновки до розділу 1

Аналіз робіт по електролітному нагріву електродів показав закономірності, загальні для всіх видів високоенергетичного впливу: 1) точковий вплив на

поверхню; 2) велика миттєва швидкість розігріву; 3) характерна зміна в поверхневій структурі. Суттєвими умовами в технології обробки металів є наступні: 1) наявність водневого середовища, що дає можливість здійснювати безокислювальний нагрів при термічній і гарячій механічній обробці, при спіканні матеріалів, при пайці без застосування флюсів, при ХТО; 2) імпульсна передача тепла, що полегшує варіювання умов передачі тепла по перерізу металу. Механізм дифузії при електролітному нагріві в літературі зустрічається тільки в контексті з іншими імпульсними видами енергетичного впливу на метали. Слід зазначити, що механізм перенесення речовини при всіх розглянутих видах високоенергетичного імпульсного впливу на поверхні металу утворюється шар – біла, неоднорідна по товщині зона з твердістю в 2-2,5 рази вище твердості основи. Природа цього шару і механізм його утворення не зовсім зрозумілі.

Розглянуто способи отримання і властивості зносостійких покриттів на поверхні алюмінію і його сплавів, а також особливості формування боридів алюмінію, структура, умови їх отримання, аналоги високоборістих сполук. Проаналізовано умови отримання, структурні особливості і властивості оксидного шару на залізі. Показана залежність структури і якості оксидного шару від умов його отримання.

На підставі аналізу літературних даних щодо проблем, пов'язаних з формуванням зносостійкого дифузійного шару на поверхні металів і сплавів, виникає необхідність в дослідженні фізичного механізму процесів насичення в нерівноважних умовах (ЕП), яка утворюється навколо катоду в водному розчині електроліту, а також в пошуку нових шляхів створення покриттів з унікальними властивостями.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРИАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Матеріали

Для вивчення процесу насичення в електролітній плазмі в лабораторних умовах створена експериментальна установка для проведення електролізу, схема якої представлена на рис. 2.1.1.



Рис. 2.1.1. Схема установки електролізного процесу: а) джерело живлення – випрямний пристрій ВУ 110/24; б) установка для електролізу: 1 – керамічний тигель, 2 – анод, 3 – катод, 4 – електроліт

Як катод, загальна площа якого задовольняє співвідношенню S_a/S_k>10, служили зразки із струмопровідних металів і сплавів – технічно чистий алюміній, сплави алюмінію відповідно до 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 45, титан, мідь, латунь. Анодом служила пластина з нержавіючої сталі у формі циліндра площею 500 - 585 см². Хімічний склад алюмінієвих сплавів представлений в таблиці 2.1.1.

Таблиця 2.1.1

N⁰	Сплав	Хімічний склад, % (Аl – основа)							
п/п									
		Si	Mg	Fe	Mn	Cu	Ti	Zn	
1	АЛ2	10	-	1,0	0,5	0,8		0,3	
2	АЛ9	5	0,3	1,0	0,5	0,2		0,3	
3	АЛ1*	-	1,5	-	-	4,1		-	
4	АЛ7	-	-	-		4,5			
5	АД31	0,3-0,7	0,4-0,9	до 0,5	-	≤0,1	≤0,15	-	
6	АДО	0,25	-	0,40	-	-		-	
* - 2%Ni									
Хімічний склад бінарних алюмінієвих сплавів									
		Cr	Be	W	Mg				
6	Al-Cr	3,5	-	-	-				
7	Al-Be	-	3,5	-	-				
8	Al-W	-	-	5	-				
9	Al-Mg	-	-	-	11				

Хімічний склад алюмінієвих сплавів

Насичення зразків з металів і сплавів проводили в режимах:

 $20B \le U \le 120B;$ $1A \le I \le 24A;$ $4xe \le \tau \le 25xe$

Електроліз проводили в наступних складах електроліту:

склад №1: В₄С (фракції Ø120 мкм) – 35-40 %, Na₂CO₃ (K₂CO₃) – 5-10 %, 50 % (гліцерин – 40 % + вода дистильована – 60 %);

склад №2: (50 % (гліцерин + вода дистильована)+ 40 % пророблена бура + 10 % К₂CO₃).

2.2 Методи дослідження

У роботі вивчали фізико-хімічні процеси в прикатодному шарі, що впливають на швидкість насичення поверхні металу бором. Головним чинником, що впливає на процес насичення, є температура. Для вимірювання температури прикатодної зони використовували хромель-алюмельову термопару, зміни ЕДС в якій фіксувалися за допомогою потенціометра КВП–1512. Термопара фіксувалася в тілі катода за допомогою глини. Схема вимірювань приведена на рис. 2.2.1.



Рис. 2.2.1. Схема вимірювання температури: а) загальна схема: 1 – керамічний тигель, 2 – анод, 3 – катод, 4 – термопара; б) схема кріплення термопари

Для дослідження структури і властивостей поверхневого шару зразків, оброблених в (ЕП), проводили:

1. підготовку зразків, яка включала:

a) шліфовку зразків на абразивному папері різної зернистості з доведенням операції шліфування на діамантовій пасті;

б) травлення поверхні зразків в:

- 10 % водному розчині плавикової кислоти (HF) для алюмінію і його сплавів;
- 4 % спиртному розчині азотної кислоти (HNO₃) для залізовуглецевих сплавів.
- 1. металографічний аналіз проводили на приладах: мікроскопі оптичному «NEOPHOT 21» і мікротвердомірі ПМТ-3 при навантаженні 50 г і часі витримки під навантаженням не менше 10 с (ГОСТ 9450-76).

Точність вимірювання складала 3-4 %. Математичну обробку результатів проводили за допомогою EXEL та MathCard. За наслідками вимірювань обчислювали середні значення і знаходили величину довірчого інтервалу при довірчій вірогідності 0,9.

Ідентифікацію фазових складових дифузійного і прикатодного шару проводили методом рентгеноструктурного аналізу (РСА) шляхом зйомки дифрактограм зразків на апараті ДРОН-УМ1 у відфільтрованому К_α- мідному випромінюванні. При визначенні фазового складу застосовували картотеку ASTM.

Визначення областей когерентного розсіювання (ОКР) кристалітів боридів алюмінію (AlB₁₂), утворених в дифузійному шарі на поверхні алюмінію після обробки в ЕП, визначали по розширенню ліній на рентгенограмі згідно методу Селякова – Шерера [52] за формулою

$$OKP_{hkl} = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta}$$
(2.2.1)

де λ =0,15401 нм – довжина хвилі монохроматичного мідного випромінювання, β – ширина піку на половині висоти лінії максимальної інтенсивності, θ – кут дифракції, відповідний найбільш інтенсивній лінії.

Дослідження структури і складу дифузійної зони зразків, оброблених в ЕП, проводили методом мікрорентгеноспектрального аналізу (MPCA) в Tokyo Boeki CIS на електронному скануючому мікроскопі «JSV-6490LV». Присутність бору в поверхневому шарі металу визначали за допомогою спектрального аналізу за методикою автора [28].

Розподіл кисню по глибині оксидного покриття на залізі досліджували за допомогою PEMMA – 102-02 з роздільною здатністю 5 нм.

Випробування на знос оброблених зразків здійснювали на установці для випробувань валкових і штампових матеріалів з притискним зусиллям 200 кгс і швидкістю обертання 140-150 об/хв. Знос зразків визначали за втратою маси шляхом зважування зразків після випробування на знос на аналітичних вагах АДВ-200 з точністю до 0,1 міліграма.

Для вимірювання електричного опору алюмінію та його сплавів до і після обробки в ЕП застосовували стандартну мостову схему (мост Уїтсона).

Дослідження корозійної стійкості проводили на технічно чистому алюмінії з обробленою і необробленою поверхнею загальною площею 135 мм² при T=22±2°C протягом 24 годин в 1н. HCl і в 1н. NaOH впродовж 24, 48, 72 годин. Корозійну стійкість зразків визначали за втратою маси. Зразки після корозійного випробування зважували двічі: з продуктами корозії і без продуктів корозії на аналітичних вагах АДВ-200 з точністю до 0,1 міліграма. Якісна оцінка корозійної стійкості здійснювалася за допомогою візуального спостереження.

Зважування прикатодного шару (ПШ), що утворився на катоді в процесі електролізу, здійснювали на аналітичних вагах АДВ-200 з точністю до 0,1 міліграма.

Розподіл бору, кисню, натрію по глибині дифузійного шару отримували апроксимацією експериментальних даних за допомогою EXEL, MathCard.

Термічну взаємодію плазми розряду з поверхнею катода вивчали на основі математичної моделі термоерозії електродів [27]. Модель термоерозії дозволяє знайти температурне поле в металі з урахуванням динаміки ерозійної лунки і плазмового каналу. Температура металу, що контактує з плазмою

$$T = \frac{T}{\beta}, \qquad (2.2.2)$$

 $\beta = l + \sqrt{\frac{\lambda_2 \rho_2 c_2}{\lambda_1 \rho_1 c_1}}$, λ_1 , ρ_1 , c_1 – теплопровідність, густина, питома теплоємність металу; λ_2 , ρ_2 , c_2 – теплопровідність, густина, питома теплоємність плазми. Для оцінки товщини прогрітого шару вирішували одновимірну задачу розповсюдження тепла при постійній температурі поверхні. Відоме рішення даної задачі має вигляд:

$$T(z,\tau) = T_{nn} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{z} \exp(-\xi^{2}) d\xi \right], \qquad (2.2.3)$$

де $z = \frac{\lambda_1}{2\sqrt{xt}}$, λ_1 – теплопровідність металу, м²/с. Вважали, що $T_{nn} = T_{M}$ – температура фазової модифікації металу.

Оцінку товщини прогрітого шару проводили за наближенням $x \approx \sqrt{\lambda_1 t}$, де t – тривалість стадії нагріву, с.

Нестаціонарний процес розповсюдження тепла від зосередженого джерела розраховували використовуючи відомий прийом рішення нестаціонарної теплової задачі із зосередженим (локальним) миттєвим джерелом тепла [45]. Для випадку миттєвого точкового джерела процес розповсюдження тепла описується рівнянням

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a\nabla^2 T , \qquad (2.2.4)$$

де T – температура, К; $a = \frac{\lambda}{c\rho}$ – коефіцієнт температуропровідності, λ – коефіцієнт теплопровідності, c – теплоємність, ρ – густина.

При рішенні даної задачі приймалися наступні допущення:

1) λ і ρ не залежать від температури, хоча насправді ρ , λ , c, a залежать від температури (ця залежність не є складною) і при розрахунках в діапазоні температур до 1500 – 2500 °С можна користуватися усередненими даними для цих величин;

 в області розповсюдження тепла близько міліметра метал можна вважати ізотропним;

3) втрати тепла на граничній площині малі.

Зроблені спрощення дозволили використовувати відоме рішення рівняння (2.2.4) для миттєвих джерел [45]:

$$T(R,t) = \frac{Q}{\rho c (4\pi a t)^{\frac{1}{2}}} e^{\frac{-R}{4at}}$$
(2.2.5)

де $R^2 = x^2 + y^2 + z^2$ – радіус-вектор точки тіла, Q – кількість тепла, закумульована в джерелі, t – час, с, a – коефіцієнт температуропровідності.

Кінетику утворення прикатодного шару вивчали за допомогою колоїдної моделі розчину [46]. Частинки карбіду бору утворюють суспензію частинок В₄С у водному розчині електроліту подібно до колоїдного розчину. Заряджені частинки Na+, H⁺, OH⁻, електрони притягуються до колоїдних частинок, утворюючи заряди, з розподіленими в просторі іонами, що оточують кожну частинку B₄C. Розподіл іонів створює густину зарядів $\rho(x)$ і електричний потенціал φ , які зв'язані електростатичним законом $\nabla^2 \varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0}$ або для одновимірного випадку

$$\frac{d^2\varphi}{dx_2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_0} \tag{2.2.6}$$

Згідно статистичній механіці, частинки, перебуваючи в тепловій рівновазі в полі сил, розподіляються так, що густина частинок задається формулою

$$n(x) = n_0 \cdot \exp\left(\frac{U(x)}{kT}\right), \qquad (2.2.7)$$

де U(x) – потенційна енергія; k – постійна Больцмана; T – абсолютна температура. Припустимо, що у всіх іонів один і той же електричний заряд, наприклад «+». На відстані x від поверхні колоїдної частинки позитивний іон буде мати потенційну енергію $U(x) = q_e \varphi(x)$, тоді густина позитивних іонів $n_+(x) = n_0 \cdot \exp\left(\frac{q_e \varphi(x)}{kT}\right)$ і густина негативних іонів $n_-(x) = n_0 \cdot \exp\left(\frac{q_e \varphi(x)}{kT}\right)$. Сумарна густина зарядів

$$\rho = q_e n_+ + (-q_e n_-) \tag{2.2.8}$$

Підставимо (1.4.3) в (1.4.1):

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{q_e n_0}{\varepsilon_0} \left(\exp\left(\frac{-q_e \varphi}{kT}\right) - \exp\left(\frac{+q_e \varphi}{kT}\right) \right)$$
(2.2.9)

Оскільки показник експоненти малий, то $\exp\left(\frac{\mp q_e \varphi}{kT}\right) = 1 \pm \frac{q_e \varphi}{kT}$, тоді (2.2.8) матиме вигляд

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = +\frac{2n_0q_e^2}{\varepsilon_0kT}\varphi(x)$$
(2.2.10)

Загальне рішення цього рівняння:

$$\varphi = Ae^{-x/D} + Be^{x/D}, \qquad (2.2.11)$$

де
$$D^2 = \frac{\varepsilon_0 kT}{2n_0 q_e^2}$$
 (2.2.12)

A і B – константи, визначувані з додаткових умов. Оскільки $\varphi \rightarrow \infty$ при $x \rightarrow \infty$, то B=0 і тому

$$\varphi = A e^{-x/D}, \qquad (2.2.13)$$

де A – потенціал при x=0 на поверхні колоїдної частинки; D – дебаєвська довжина – міра товщини іонної оболонки, що оточує в електроліті кожну велику заряджену частинку. Постійна A легко обчислюється, якщо відомий поверхневий заряд σ на поверхні зарядженої частинки. Знаючи, що $E_n = E_x(0) = \frac{\sigma}{\varepsilon_0}$, але $E_x(0) = -\frac{\partial \varphi}{\partial x}\Big|_0 = +\frac{A}{D}$, отримуємо $A = \frac{\sigma D}{\varepsilon_0}$. Підставивши A в (2.2.11) маємо $\varphi(0) = \frac{\sigma \cdot D}{\varepsilon_0}$ – потенціал колоїдної частинки.

Енергію мікроконденсатора, що утворюється в прикатодной області в процесі електролізу з $d=10^{-5}$ м, $S=10^{-4}$ м², $\varepsilon_0=8,85\cdot10^{-12}$ Ф/м, визначали за

$$E = \frac{1}{2} \frac{Q^2}{C}$$
(2.2.14)

де $C = \frac{S \varepsilon_0}{d}$ – ємність плоского конденсатора, Q = It – кількість електрики за час *t*. З урахуванням виразу для ємності та кількості електрики, вираз для енергії мікроконденсатора має вид:

$$E = \frac{1}{2} \frac{(It)^2}{c} = \frac{1}{2} \frac{I^2 t^2 d}{S \varepsilon_0}$$
 (2.2.15)

Якщо $\varepsilon_0 S = 8,85 \cdot 10^{-12} \Phi / M$, то $E = \frac{1}{2} \frac{I^2 t^2 d}{17,7 \cdot 10^{-16} \varepsilon} = \frac{0,06 \cdot 10^{16}}{\varepsilon} I^2 t^2 d$.

Обчислення проводили за різним складом середовища між обкладинками мікроконденсаторів і варіюванням струму, часу ($t=10^{-4}$ с; t=1 с) і відстанню між обкладинками мікроконденсатора.

Розрахунки розподілу частинок B⁺, H⁺ за різних температур в просторі між обкладинками мікроконденсатора в межах іонізованого газового шару в прикатодной області в умовах термодинамічної рівноваги в незбуреній плазмі проводили згідно рівнянню Максвелла - Больцмана:

$$F(r,v) = \eta_0 \left(\frac{M}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{eU(r)}{kT} - \frac{Mv^2}{2kT}\right), \qquad (2.2.16)$$

де n_0 – концентрація частинок в плазмі, M – маса частинки, кг; T – температура в прикатодной зоні, K; e – заряд електрона, $K\pi$; k – постійна Больцмана, $\mathcal{A}\mathcal{K}/K$; v – швидкість частинки, m/c; U(r) – потенціал в точці на відстані r від катода, який визначається по формулі: $U(r) = \frac{I}{2\pi\sigma} \frac{1}{r}$, де $\sigma = \frac{ne^2}{m}t$ – провідність плазми в умовах термодинамічної рівноваги в незбуреній плазмі, m – приведена маса для електрона, t – час передачі імпульсу електрона до іонів (у розрахунках t = 1 с).

Процес дифузії, що протікає в даних умовах електричного і температурного полів, розглядали за феноменологічним описом дифузійних процесів по Онзагеру. Дифузійне перенесення речовини *i*-ого сорту в багатокомпонентній системі, що виникає під дією рушійної сили *F_i*, яка обумовлена одночасною

дією термодинамічної і електричної сил, здійснюється з середньою швидкістю $\langle v_i \rangle_F = U_i F_i$, де U_i – рухливість, тобто швидкість, якої набувають частинки під дією одиничної сили. Зовнішня рушійна сила передає кожному атому середню додаткову швидкість $\langle \vec{v} \rangle = \sqrt{3kT/m}$, де T – локальна температура, яка обчислюється з припущення, що вся енергія розряду визначає локальну температуру. Тоді, згідно кінетичної теорії: $\frac{3knT}{2} \alpha = \frac{U^2}{R}$, де $n=3\cdot 10^{20}$ l/м – концентрація електронів в каналі розряду; $\alpha = V/V_k$ – у стільки раз об'єм каналу розряду менше об'єму міжелектродного простору ($\alpha=10^6$); U – напруга в ланцюзі, В; R = kl/Q – активний опір каналу розряду, Ом, (2,4·10⁻⁵ Ом), де l – довжина розряду ($\sim 2\cdot 10^{-3}$ м); Q – кількість електрики, що протікає в каналі в одиницю часу, Кл; k – постійна Больцмана. Таким чином, рушійна сила (ΔF) передає активованого атому бору додаткову енергію, яку можна порівняти з теплової (κT): $\delta E = \Delta F \cdot a$ де a – міжатомна відстань. У таких умовах дифузія набуває рис немарківської дифузії і 1-й закон Фіка – вираз для потоку – з урахуванням зовнішніх рушійнах сил має вигляд:

$$j = -D\frac{\partial c}{\partial x} + c \cdot \langle v \rangle_F, \qquad (2.2.17)$$

де $-D\frac{\partial c}{\partial x}$ – результат дії «внутрішньої» рушійної сили градієнта концентрації c(цей вираз відповідає тому, що по одну сторону від даної плоскості атомів більше, ніж по іншу, це член ентропійного походження); $c \cdot \langle v \rangle_F$ – додатковий внесок в потік рушійною силою (ΔF). Кінетика дифузії визначалася згідно рівнянню типу Планка – Фоккера:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \langle \bar{v} \rangle \frac{\partial c}{\partial x}, \qquad (2.2.18)$$

де $\langle \overline{v} \rangle = B \cdot F$ – середня швидкість частинки під дією зовнішньої сили; B – коефіцієнт рухливості атомів.

Експериментальне значення коефіцієнта дифузії бору в алюміній знаходили з граничної умови першого роду, яка широко використовується в практичних розрахунках процесів ХТО [138,139]. За умови, що на поверхні підтримується постійна концентрація дифундуючого елементу $c(0,\tau)=c^{\circ}(\tau)=const$, рішення рівняння має вигляд

$$erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D\tau}}\right) = 1 - \frac{c_1}{c_0} \tag{2.2.19}$$

де c_1 – концентрація бору по глибині x у момент часу τ ; c_0 – концентрація бору на поверхні в процесі XTO; $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-x^2) dx - \phi$ ункція помилок Гауса (знаходиться по таблицях).

Для обчислення коефіцієнта дифузії за допомогою кривої розподілу концентрації по глибині шару c=f(x) використовували метод Грубе [138]. Через точку, відповідну первинній плоскості розділу, проводиться дотична до кривої c=f(x), фіксується точка перетину дотичної з віссю абсцис x_0 . Коефіцієнт дифузії розраховували за формулою

$$D = \frac{x_0^2}{\pi t}$$
(2.2.20)

РОЗДІЛ З

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ТА ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИКАТОДНОЇ ЗОНИ

Оскільки при насиченні у водному розчині електроліту протікання електролізу відбувається в імпульсному (форсованому) режимі і стан системи фіксується протягом порівняно короткого проміжку часу $(10^{-5}-10^{-4} \text{ c})$ з моменту дії зовнішнього чинника, то питання про еволюцію в часі даної системи до нового стану є одним із складних в кінетиці електролізних процесів і недостатньо вивченим до теперішнього часу. Для вивчення механізму насичення металів і сплавів у водному розчині електроліту, для встановлення закономірностей нестаціонарного електролізу проводили дослідження физикохімічних процесів з використанням математичних моделей.

3.1 Реалізація імпульсного розряду в прикатодній зоні

Вольт-амперна характеристика на початкових стадіях проходження струму через електроліт представлена на рис. 1.1.1, (розд. 1.1). В області напруги (розд. 1.1, рис. 1.1.1, а – б) залежність між силою струму і напругою має лінійний характер і підкоряється закону Ома. При подальшому збільшенні напруги між катодом і рідиною виникають розряди. Рідина, що оточує катод, починає періодично відштовхуватися від нього, що приводить до коливань струму в ланцюзі. У цій фазі процесу сила струму з підвищенням напруги падає (розд. 1.1, рис. 1.1.1, б – в). Процес супроводиться «сухим» тріском, характерним для іскрових електричних розрядів. На цій стадії розвитку електролізу навколо катода виникає парогазовая оболонка, яка періодично схлопується (відбувається зіткнення електроду з електролітом). По мірі підвищення напруги частота іскрових розрядів у катода збільшується, пульсації припиняються і навколо катода утворюється стійка оболонка, що світиться, кипіння електроліту слабшає, наступає робоча фаза (розд. 1.1, рис. 1.1.1, д – г), при якій відбувається швидке розігрівання катода. Частота переривання струму

(тривалість імпульсу), обчислена за формулою (розд. 1.1, 1.1.1) залежно від умов електролізу при постійній площі зануреної частини катода S= 240 см², напрузі U= 40 – 80 В і температурі електроліту T \leq 373К має величину порядку 2·10⁻⁴ - 10⁻³ с.

Характер залежності U(I) (рис. 3.1.1) для даного процесу електролізу обумовлений складом електроліту і ступенем його проробки. Наприклад, у момент включення електролізу в свіжому електроліті спостерігали зростання струму до 15 А при зростанні напруги до 65 В. Потім при незмінній напрузі струм падав до 7 А і протягом деякого часу електролізу залишався в межах 7-8 А. Коливання стрілки амперметра указували на пульсацію струму, тобто на імпульсний режим електролізу. Така поведінка струму в часі характерна для всіх електролізних процесів в заданих режимах, діапазон яких описаний в методиці. У проробленому електроліті (рис. 3.1.1, в), на відміну від непрпоробленого (свіжого) (рис. 3.1.1, а), в момент включення (A) встановлюється більший струм, що зростає (АВ) до максимального значення за даних умов, а потім спадає (BC) до величини, що помітно більше, ніж для непроробленого електроліту. При цьому напруга в проробленому електроліті, як при зростанні струму, так і при його падінні, змінюється незначно. У непроробленому електроліті при зростанні струму зміна напруги помітніше, ніж при падінні струму (ВС) (рис. 3.1.1, а). З графіків (рис. 3.1.1, б, в) видно, що ступінь проробки електроліту впливає на поведінку струму і напруги. Максимального значення (10 А) в процесі електролізу струм досягає в електроліті, який пророблено протягом 40 хв. Склад електроліту також впливає на залежність U(I). Наявність у складі електроліту поташу і бури (склад №2) збільшує електричні характеристики (струм та напруга) при електролізі (рис. 3.1.1, а). Ступінь проробки електроліту забезпечує більш високі за значенням струми і напруги в момент включення електролізу (рис. 3. 1. 2, а). Проте дана крива при подальшому збільшенні часу проробки більше 50 хв може прямувати тільки до напруги, що не перевищує, наприклад, 60 В, в той час як струм може зростати необмежено при наявності носіїв заряду. Для струму, встановленого в процесі електролізу (рис. 3.1.2, б), ступінь проробки електроліту служить обмеженням в зростанні, оскільки без добавок електроліт виснажується і при необмеженому зростанні напруги струм прямує до найменьшого значення за даними умовами.



Рис. 3.1.1. Залежність U(I) у електроліті: а – непроробленому (склад №1) і №2; б – проробленому (склад №1) протягом 12 хв.; в – проробленому (склад №1) протягом 40 хв

Виходячи з експериментальних даних, представлених на рисунках 3.1.1, 3.1.2 і в табл. А.1.1 (додаток А.1) можна зробити висновок, що для кожного конкретного випадку є оптимальні умови (режим насичення, ступінь проробки електроліту), при яких відбувається інтенсифікація процесу насичення.



Рис. 3.1.2. Залежність U(I) у розчині електроліту: а) у момент включення електролізу для стану електроліту з різним ступенем проробки (t_1 =30 хв, t_2 =40 хв, t_3 =50 хв); б) при електролізі із сталим струмом і напругою в електроліті з різним ступенем проробки (t_1 =30 хв, t_2 =40 хв, t_3 =50 хв)

3.2 Стан прикатодного простору

Залежно від умов електролізу і физико-хімічних властивостей електроліту прикатодний простір є складним електричним ланцюгом, який можна розглядати як систему, що складається з декількох зон з характерними структурними ознаками, що вносять свій внесок до умов формування розряду.



Рис. 3.2.1. Структура прикатодного простору: І – електроліт, ІІ – парогазовий шар, ІІІ – плазма, ІV–катод



Рис. 3.2.2. Структура прикатодного простору: І – електроліт рідкий, ІІ – парогазовий шар, ІІІ – пористий шар (прикатодна кірка), ІV – плазма, V – катод

Модель такої системи включає:

- катод – плазма – парогазовий шар – електроліт (рідина) (рис. 3.2.1);

- катод – плазма – прикатодна кірка (твердий пористий шар) – парогазовий шар – електроліт (рис. 3.2.2).

У систему, представлену на рис. 3.2.1, входять три зони, причому межі між зонами носять чисто умовний характер, оскільки постійно відбувається схлопування електроліту з катодом, скипання електроліту під дією розрядів до парогазового стану і знову схлопування. Результати дослідження температурного режиму на поверхні катода за різних умов електролізу (рис. 3.2.3, крива 1) показали, що характер зміни температури при реалізації даної фізичної моделі демонструє наявність коливань температури. Це свідчить на користь висловленого в [132] твердження про можливість розвитку на межі розділу пар – електроліт нестійкості Кельвіна - Гельмгольца.

У систему, представлену на рис. 3.2.2, умовно входять 4 зони: електроліт рідкий – парогазовий шар – пористий шар (прикатодна кірка (ПК)) – плазма – катод. В зонах І, ІІ в основному мають місце процеси, які цілком можна описувати електрохімічними законами (дисоціація, випаровування води, осадження частинок B₄C). Температура тут не піднімається вище 373 К. Зони IV, V утворюють мікроконденсатор – простір між катодом і прикатодним

шаром, заповнене плазмовим станом речовини з менш вираженою пульсацією. Пористість прикатодного шару забезпечує додатковий приплив речовини в парогазовому стані з електроліту до катода. Температура безпосередньо у поверхні катода може підніматися до 673 К. Характер зміни температури (рис. 3.2.3, криві 2, 3) указує на відсутність коливань температури.



Рис. 3.2.3. Зміна температури в прикатодній зоні в часі при електролізі в різних режимах: 1 – U= 60 B, j=1,5 A/cm² без прикатодного шару (ПК) навколо катода; 2 – U=30 B, j=1,3 A/cm² з утворенням прикатодного шару (ПК); 3 – U=60 B, j=0,5A/cm² з утворенням прикатодного шару (ПК) навколо катоду

Під вимірюваною температурою тут розуміють усереднену температуру в межах прикатодної зони, яка складається з температури рідкого електроліту і перегрітого парогазового шару. Слід відмітити, що, окрім теплової енергії, обумовленої розрядом, має місце теплота, що виділяється в результаті екзотермічних реакцій, наприклад: B₂H₆+3H₂O=B₂O₃+6H₂+100 ккал. Відсутність коливань температури забезпечує стабільність процесу насичення.

За даними роботи [128] температура пари електроліту перевищує ≈1300 К, якщо напруга, при якій запалюється розряд, порядку 200 В. При режимах електролізу, приведених в даній роботі, ця температура менша, оскільки теплова

енергія, що йде на нагрівання, випаровування електроліту і на нагрівання пари залежить від напруги: $W = U \cdot j$, де j – густина струму на катоді, A/cm^2 ; U – напруга, В. На рис. 3.2.4 показана залежність U(I) для катода-термопари площею 4,5сm².



Рис. 3.2.4. Залежність U(I) для катода-термопари в процесі електролізу

Крім того, при використанні даного методу вимірювання температури на катоді не можна не враховувати відведення тепла через металеві контакти, що впливає на величину вимірюваної температури.

3.3 Механізм утворення прикатодного пористого шару

Для дослідження процесу утворення прикатодного шару (ПK) використовували колоїдну модель розчину [46]. Елементи, що входять в електроліт залежно від енергії іонізації, набувають заряду і відповідно до знаку заряду спрямовуються до катода або анода. Частинки карбіду бору, на відміну від речовин, що розчиняються у воді (в даному випадку Na₂CO₃ або поташ), не розпадаються на простіші, а утворюють суспензію частинок В₄С у водному розчині електроліту подібно до колоїдного розчину. Заряджені частинки Na+, H⁺, OH⁻, електрони притягуються до колоїдних частинок, утворюючи заряди, з розподіленими в просторі іонами, що оточують кожну частинку B₄C. Колоїдні частинки не злипаються унаслідок електричного відштовхування, але у міру віддалення від поверхні частинки електричне поле спадає. Якщо оболонка стане досить тонкою, то зросте ймовірність зіткнення частинок один з одним і

їх злипання. Згідно електростатичному закону, що зв'язує густину зарядів $\rho(x)$ і електричний потенціал φ , створені розподілом іонів для одновимірного випадку, в результаті вирішення рівняння (розд. 2.2, 2.2.10) отримано загальне рішення:

$$\varphi = Ae^{-x/D} + Be^{x/D}, \qquad (3.3.1)$$

де

$$D^2 = \frac{\varepsilon_0 kT}{2n_0 q_e^2}$$
(3.3.2)

А і В – константи, визначувані з додаткових умов.

Оскільки $\varphi \rightarrow \infty$ при $x \rightarrow \infty$, то B = 0 і тому

$$\varphi = A e^{-x/D}, \qquad (3.3.3)$$

де A – потенціал при x=0 на поверхні колоїдної частинки; D – дебаєвська довжина – міра товщини іонної оболонки, що оточує в електроліті кожну велику заряджену частинку. Рівняння (3.3.2) показує, що оболонка стає тоншою у міру збільшення концентрації іонів або зменшення температури. Постійна A легко обчислюється, якщо відомий поверхневий заряд σ на поверхні зарядженої частинки. Знаючи, що $E_n = E_x(0) = \frac{\sigma}{\varepsilon_0}$, $E_x(0) = -\frac{\partial \varphi}{\partial x}\Big|_0 = +\frac{A}{D}$, звідки виходить $A = \frac{\sigma D}{\varepsilon_0}$. Підставивши A в (3.3.3) отримаємо $\varphi(0) = \frac{\sigma D}{\varepsilon_0}$ - потенціал колоїдної частинки. В результаті обчислень при $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ ф/м; $k=1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; T=345 К; $q_e=1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл; $n_0 = \frac{mN_A}{MV}$ – концентрація колоїдних частинок, де $m=6 \cdot 10^{-3}$ кг – маса прикатодної кірки; $M=55.25 \cdot 10^{-3}$ кг/моль – молярна маса колоїдної частинки (B₄C); $V=\pi 2h=100.48$ см³= 10^{-4} м³ – об'єм міжелектродного простору; $N_A=6.02 \cdot 10^{-23}$ 1/моль – число Авогадро і $n_0=0.65 \cdot 10^{27}$ 1/м³ набуте значення для $D=35.7 \cdot 10^{-12}$ м.

колоїдної частинки $\varphi(0) = 10,53 \cdot 10^{-6}$ В на її поверхні. Таким чином, отримана залежність, згідно якої змінюється потенціал у поверхні колоїдної частинки:

$$\varphi(x) = 10,53 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{-x}{35,7 \cdot 10^{-12}}\right)$$
 (3.3.4)

Графічно ця залежність представлена на рис. 3.3.1. Колоїдні частинки не злипаються унаслідок електричного відштовхування, але у міру видалення від поверхні частинки електричне поле спадає. Якщо оболонка стане достатня тонкою, то зросте вірогідність зіткнення частинок один з одним і їх злипання.



Рис. 3.3.1. Зміна потенціалу у поверхні колоїдної частинки

Зростання концентрації заряджених частинок, який спостерігається у катода, приводить до потоншення оболонки. Відбувається злипання колоїдних частинок і осадження їх на катод і на дно тигля. При достатньо сильних конвекційних потоках осідання злиплих частинок відбувається переважно на дно тигля, і лише незначна частина осідає на катод. Із збільшенням температури іонна оболонка навколо частинки збільшується, і вірогідність злипання частинок знижується. Поєднання високої температури 3 конвективними потоками зменшують вірогідність осідання злиплих частинок B₄C на катод і тому налипання на катод прикатодного шару не відбувається. Результати експерименту по зважуванню ПК, що утворилася на катоді, і теоретичні розрахунки електрохімічного еквіваленту представлені в таблиці. 3.3.1. Як видно з таблиці 3.3.1, електрохімічний еквівалент практично не

змінюється в межах 10 хвилин електролізу. При *t>10* хв він зменшується, що можна пояснити зміною складу електроліту.

Таблиця 3.3.1

Маса прикатодного шару (ПК) і значення електрохімічного еквіваленту залежно від часу насичення

№п/п	t, c	I, A	U, B	т, г	k x10 ⁻³ , кг/А·с
1	8	4	35	5,01	0,00261
2	9	4	35	5,62	0,00260
3	10	4	35	6,45	0,00265
4	12	4	35	8,52	0,00254

Спостереження при різних режимах електролізу показали, що прикатодний шар швидше утворюється в обробленому електроліті (після 10-15 хв електролізу).



Рис. 3.3.2. Залежність маси прикатодного шару (ПК) від часу (1) і від відстані між електродами (2)

Маса прикатодного шару (ПК) залежить від міжелектродної відстані (рис. 3.3.2, крива 2) і від тривалості електролізу (рис. 3.3.2, крива 1). На відстані до 5см між електродами маса прикатодного шару росте, а при збільшенні цієї відстані падає. Результати металографічного аналізу показали залежність глибини дифузійного шару, отриманого на алюмінії від маси прикатодного

шару (табл. 3.3.2) і дозволили визначити оптимальну відстань між катодом і анодом за даними умовами насичення, яка складає 4-5 см і, за якою маса прикатодного шару не гальмує процес насичення.

Таблиця 3.3.2

Залежність товщини дифузійного шару на алюмінії від маси прикатодного шару і міжелектродної відстані

N⁰	I, A	<i>U, B</i>	t, мин.	r, см	т, г	h, мкм
Π/Π						
1	4	30	6	1,5	3,520	14±3
2	4	30	6	2	3,720	19±2
3	4	30	6	3	3,750	25±2
4	4	30	6	4	3,780	48±3
5	4	30	6	5	3,890	52±2
6	4	30	6	6	2,970	47±3

Маса зразка – 900 г, площа катода $S_{\kappa}=3,5 \ см; \ m$ – маса прикатодного шару; r – міжелектродна відстань; t – час насичення, h – глибина дифузійного шару.

Характер залежності насичення від відстані між електродами такий, що максимальна густина струму і маса прикатодної кірки спостерігається при відстані між електродами 4,5±0,3 см. Проте залежність для глибини шару вимагає ретельніших перевірок.



Рис. 3.3.3. Схема розміщення на катоді прикатодного шару (ПШ)

Результати експерименту показують, що процес осадження частинок (B₄C) підкоряється функції розподілу напруженості поля $E = \sigma/\varepsilon_0$, повторюючи його конфігурацію в прикатодній області. Розташування прикатодного шару (його форма) дає уявлення про розташування силових ліній електричного поля поблизу катоду (рис. 3.3.3). Тобто, густина ліній напруженості на торці і виступаючих частинах катода більша, ніж на решті поверхні, і кількість

заряджених частинок, що переміщаються з електроліту до катоду, відповідно більше. Величина напруженості обумовлюється роботою електричного поля по переміщенню заряджених частинок з міжелектродної області в прикатодну: E=A/q=U/l, де U – напруга, B; l – міжелектродна відстань, см. При напрузі від 20 до 120В напруженість поля поблизу катода на відстанях l = 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6см набуває значень, приведених в таблиці 3.3.3.

Таблица 3.3.3

<i>U</i> , <i>B</i>	Напруженість електричного поля, В/м							
	0,5 см	1см	2 см	Зсм	4см	5см	6см	
20	4000	2000	1000	667	500	400	333	
40	8000	4000	2000	1333	1000	800	667	
60	12000	6000	3000	2000	1500	1200	1000	
80	16000	8000	4000	2667	2000	1600	1333	
100	20000	10000	5000	3333	2500	2000	1667	
120	24000	12000	6000	4000	3000	2400	2000	

Напруженість електричного поля в прикатодній зоні

З таблиці 3.3.3 видно, що при наближенні до катода напруженість електричного поля росте. При товщині парогазового шару порядку ≤ 1 мм, напруженість може досягати величини від 10⁵ В/м і вище. Це цілком узгоджується з даними [128, 132]. Таким чином, швидкість утворення прикатодного шару залежить від електричних, геометричних параметрів і від складу електроліту.

3.4 Мікроконденсатор в моделі прикатодний шар – катод

Енергію мікроконденсатора, що утворюється в прикатодній області, визначали згідно виразу (2.2.15) при $S=10^4 M^2$, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{12} \Phi/M$. Обчислення різним обкладинками проводили за складом середовища між мікроконденсатору і варіюванні струму, часу і відстані між обкладинками мікроконденсатору. 3a середовище брали речовини, діелектрична проникненість яких представлена в таблиці 3.4.1. Результати обчислень представлені в таблиці 3.4.2.
Використовуючи розрахункові дані для речовин, що знаходяться між обкладинками мікроконденсатору, можна визначити оптимальні умови електролізу, за якими дифузійні процеси протікають інтенсивніше.

Таблиця 3.4.1

Склад середовища	Діелектрична проникненість, є
Водяна пара	1,0126
Н	1,00024
повітря	1,00017
вода	80
гліцерин	42,4

Таблиця 3.4.2

Значення енергії мікроконденсатора залежно від сили струму, відстані між

оокладинками,	тривалість	1МПУЛЬСУ 1	діелектричної	проникненост1
	•		-	-

Eras	₃ = 0,0	$6 \cdot 10^{16}$	I ² t ² d,Д	Ж,	E_{H_2O}	= 7,06	$5 \cdot 10^{12} \mathrm{I}^2 \mathrm{t}^2 \mathrm{d}$,Дж,ε≅	80
<u>ε</u> ≅	1								
I,	t, c	d, м (ві	дстань м	иіж	I, A	t, c	d, м (відста	нь між	
Α		обклад	инками)				обкладинка	ами)	
		10-3	10-4	10 ⁻⁵			10 ⁻³	10-4	10 ⁻⁵
4	10-4	96000	9600	960	4	10 ⁻⁴	1129,6	112,96	11,296
	10-3	$96 \cdot 10^5$	$96 \cdot 10^4$	96000		10-3	112960	11296	1129,6
	10 ⁻¹	96·10 ⁹	$96 \cdot 10^8$	$96 \cdot 10^7$		10 ⁻¹	$112,96 \cdot 10^7$	$113 \cdot 10^{6}$	$113 \cdot 10^5$
10	10-4	$6 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^{3}$	10	10-4	7060	706	70,6
	10-3	$6 \cdot 10^{7}$	$6 \cdot 10^{6}$	$6 \cdot 10^5$		10-3	706000	70600	7060
	10 ⁻¹	$6 \cdot 10^{11}$	$6 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^9$		10 ⁻¹	7,06·10 ⁹	$7,06 \cdot 10^8$	$7,06 \cdot 10^7$
					Еглиц	ерин =	$14,15 \cdot 10^{12}$	I ² t ² d, Дж,	$\epsilon \cong 42,4$
					4	10 ⁻⁴	2264	226,4	22,64
						10-3	226400	22640	2264
						10 ⁻¹	$226 \cdot 10^7$	$226 \cdot 10^{6}$	$226,4.10^{5}$
					10	10-4	14150	1415	141,5
						10-3	1415000	141500	14150
						10 ⁻¹	$14,2.10^{9}$	$14,2.10^{8}$	$14,2.10^{7}$

Високі значення напруженості електричного поля у поверхні катода (рис. 3.4.1) дозволяють припустити, що механізм емісії електронів з розчинів електролітів в парогазову оболонку близький до γ - емісії з металевих катодів тліючого розряду, причому основну роль грає бомбардування поверхні катоду позитивними іонами (H⁺, B⁺, Na⁺), які інжектуються із зони плазми. Має місце залежність катодного стрибка потенціалу, а значить і ефективності емісії електронів з розчину, від складу розчину електроліту.



Рис. 3.4.1. Зміна напруженості поля в електроліті залежно від відстані між катодом і прикатодним шаром при напрузі U=20, 40, 60, 80В

Як відомо, за спектром розряду можна визначити температуру, тиск, хімічний склад газової оболонки. Так, при зниженому тиску і струмі ~0,1А розряд горить дифузно з майже непомітним при денному світлі свіченням [121]. Із збільшенням струму відбувається градація кольору при зниженому тиску: синій – яскраво-синій – фіолетовий. У багатокомпонентному газовому шарі колір розряду визначається концентрацією хімічних елементів, що складають газову оболонку навколо катоду. Наприклад, яскраво-жовтий колір в розряді виникає у присутності пари натрію [122]. В процесі електролізу відмічено, що у свіжому електроліті навколо катоду переважає жовтий колір розряду. Оскільки потенціал електронегативності натрію нижчий, ніж у бора і водня, першим на катоді розряджається натрій і на початковому етапі електролізу його концентрація навколо катоду зростає. У міру виснаження натрію колір розряду змінюється, переходячи до синього спектру.

3.5 Аналіз складу прикатодного шару

До складу прикатодного шару входять речовини, які утворюються в процесі електролізу і впливають на активацію насичуючого середовища, що приводить до інтенсифікації процесу насичення. Результати РСА прикатодного шару (ПК), представлені на рис. Б.1.1, табл. Б.2.1 у додатку Б.1-2, показали, що ПК має неоднорідну за складом структуру. Згідно РСА, до складу прикатодного шару входять сполуки, що утворилися з боку електроліту: $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, B_4C , B_2O_3 , Na₂B₅O₈·5H₂O; в середині прикатодного шару: Na₂B₅O₈·H₂O, Na₂B₄O₇, Na₂BH₃CO₂, γ-Na₂B₆O₁₀; 3 боку катоду: NaBH₄, Na₃AlH₆, NaAlH₄, B₁₃C₂. Bci вони за винятком карбіду бору утворилися в електроліті в результаті плазмохимічеських реакцій в прикатодній зоні. Причому, молекули, що містять водень, синтезовані в просторі, що безпосередньо примикає до катоду. Молекули ж, що містять кисень, утворені на деякому віддаленні від катода (між рідким електролітом і парогазовою оболонкою), тобто там, де можливе приєднання молекул води (Na₂B₄O₇·10H₂O, Na₂B₅O₈·H₂O, Na₂B₄O₇·5H₂O). Ідентифіковані сполуки згідно [130] утворюються в результаті наступних хімічних реакцій:

> $2Na+2B_2H_6 \rightarrow NaBH_4+NaB_3H_8$ $4NaH+B(O(CH)_3)_3 \rightarrow NaBH_4+3NaOCH_3$

Реакція йде з хорошим виходом при T=498-548 К. Особлива роль в підвищенні активності насичуючого середовища належить боргидріду натрію NaBH₄, оскільки він має сильні відновлювальні властивості і тому є дуже реакційно здатною речовиною, обумовленою наявністю в молекулі негативно поляризованого водню [130]. З води боргидрід натрію кристалізується у вигляді дигідрату NaBH₄·2H₂O. Боргидрід у відсутності вологи – речовина термічно стійка, але при нагріванні у вакуумі в атмосфері водню або аргону при 785К

спостерігається розкладання, яке протікає складним шляхом. Адамс [131] відзначає, що при розкладанні NaBH₄ утворюється дзеркало бору в гарячій зоні і натрію – в холодній. При гідролізі боргидріда натрію виділяється основна кількість водню [130]: NaBH₄+2H₂O= NaBO₂ +4H₂, близько 85% від того, що теоретично міститься в боргидріді. Способи отримання боргидріду натрію викладені в обширній, головним чином патентній літературі. Умовно їх можна розділити на дві групи: синтез NaBH₄ з використанням диборану і методи, що виключають його застосування. З іншого боку, всі дані методи підрозділяються на низькотемпературні і високотемпературні. Загальний метод отримання боргидріда натрію заснований на взаємодії гідриду натрію з B(OR)₃, де R – аліфатичний або ароматичний радикал. При температурі 498-523К утворюється NaBH₄ і алкоксид натрію:

$$4NaH+B(OCH)_3 \rightarrow NaBH_4+3Na(OCH)_3$$

Як проміжний продукт цієї реакції утворюється тріалкоксиборогидрід натрію: NaH+B(OCH)₃=NaBH(OCH)₃, який потім диспропорціонує. Для отримання боргидріда в [129] використовували суміш алюмінію з воднем:

$$3NaB((OCH)_3)_4 + 4Al + 6H_2 = 3NaBH_4 + 4Al(OCH)_3$$
.

В умовах електролізу з алюмінієвим катодом подібна реакція цілком має право на існування. Крім того, за даних умов не викликає труднощів здійснення реакції з оксидом бору: 4NaH+2B₂O₃=NaBH₄+3NaBO₂. Замість борного ангідриду у вищеописаній реакції використовують борат [130].

Так на поверхні алюмінієвого катода має місце реакція:

$$3NaBO_2+4Al+6H_2=3NaBH_4+2Al_2O_3$$
 abo
 $3Na_2B_4O_7+6Na+24H_2+14Al=12NaBH_4+7Al_2O_3$

Боргидрід натрію при звичайній температурі з киснем не взаємодіє. Окислення починається при температурі порядку 603К і відбувається з утворенням води і метаборату натрію. При розчиненні метаборату натрію в гарячій воді утворюється тетраборат натрію і гідроксид натрію:

$$4NaBO_2 + H_2O(rop.) = Na_2B_4O_7 + 2NaOH.$$

Безпосередньо на поверхні катода здійснюється реакція:

$$3Na+2B_2O_3=B+3NaBO_2$$

у якій головним осаджувачем бору виступає натрій, який раніше всіх інших компонентів електроліту осідає на катод, де адсорбується з подальшою дифузією углиб катода або покидає поверхню катода під дією розрядів. Атом бору, що звільнився, може:

- іонізуватися під дією зіткнень з іншими іонами або потоком електронів;
- адсорбуватися на катод з подальшою дифузією;
- брати участь в плазмохимічеських реакціях, утворюючи комплекси сполук боратів.

Таким чином, речовини, що утворюються в електроліті при електролізі, мають більшу активність, ніж ті, що присутні в свіжому (непроробленому) електроліті. І ця відмінність сприяє прискоренню процесів дифузії на катоді (залежність від проробки електроліту представлена в додатку 1).

3.6 Фізичні характеристики електролітної плазми в прикатодній зоні

Згідно [133] плазма - найбільш поширений стан речовини в природі: сонце, зірки, іоносфера, радіаційні поля, блискавки, іскра, дуга, розряди в газі. Стан речовини в межах парогазового шару, що утворюється в процесі електролізу в прікатодной зоні в результаті дії розрядів, можна характеризувати як плазмовий. Специфіка цього плазмового стану обумовлена особливостями протікання розряду у водному розчині електроліту, який вміщує луг, частинки карбіду бору. Розряд здійснюється в рідкому і парогазовому середовищах.

При розвитку розряду в рідкому середовищі з великою вірогідністю виникає процес кавітації. Автори роботи [134] указують, що в результаті

кавітації спостерігаються: підвищення окислювально - відновного потенціалу; підвищення загальної мінералізації води (за 10 хвилин обробки); зростання показника pH, що говорить про розрив водневих зв'язків в молекулі. Розрив водневих зв'язків, що приводить до утворення мономолекули води – процес передуючий утворенню парогазового шару, протікаючий при розряді в рідкому електроліті. Можна припустити, що одночасну дію розрядів і кавітації прискорює процес іонізації парогазового шару та протікання плазмохимічних реакцій в прикатодній зоні. Безперервний процес іонізації і рекомбінації сприяє підтримці плазмового стану речовини, в яку входять електрони, позитивні і негативні іони, нейтральні частинки. Слід зазначити, що іонізація виникає, насамперед в місцях, де напруженість електричного поля максимальна, тобто на мікровиступах і в мікротріщинах.

Активність електролітичного процесу визначається ступенем іонізації плазми, яка виражається наступною залежністю [135]:

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_0} = \frac{n_i}{n_g}, \qquad (3.6.1)$$

де n_i – густина іонів; n_g – густина нейтральних частинок, а також різницею в рухливості іонів в плазмі і рідкому електроліті.

Забезпечення стабільних умов протікання процесу насичення в електролітній плазмі обумовлюється постійністю густини і ступеню іонізації плазми.

Для опису акту іонізації атома прийняли наступну спрощену схему. Налітаючий електрон взаємодіє із зовнішнім атомним електроном, який підлягає вириванню і який вважається за «нерухомий». «Зіткнення» двох електронів відбувається за законами пружного розсіяння. Електрон при зіткненні передає атомному електрону деяку енергію ΔW. Якщо ця енергія перевищує енергію зв'язку його в атомі, то електрон вивільняється і відбувається іонізація. Для визначення перерізу іонізації використовували формулу, отриману Томпсоном, яка в сучасному варіанті має вигляд:

$$\sigma_e = 4\pi a_B^2 \frac{I(W-I)}{W^2}, \qquad (3.6.1)$$

де I – потенціал іонізації, eB; W – енергія електрона (кінетична), eB, $a_B = \frac{h^2}{me^2} = 5,2917706(44) \cdot 10^{-11} M$ – радіус Бору (відстань від ядра, на якому з найбільшою вірогідністю можна виявити електрон в незбудженому атомі водню). Використовуючи табличні значення потенціалів іонізації елементів, що входять до електроліту, і, обчисливши енергію електрона за формулою $W_k = \frac{3}{2} kT$, де $k = 1,38 \cdot 10^{-23} Дж/K$, T – температура в плазмі розряду, K, отримали перерізи іонізації для атомів бору, водню, натрію, що представлені в табл. 3.6.1 і на рис. 3.6.1.

Таблиця 3.6.1

Залежність перерізу іонізації H, Na, B від енергії налітаючого електрона

Елементи, що входять до електроліту	Н	Na	В
Потенціал іонізації, І еВ	13,6	5,14	8,29
Переріз іонізації, σ_e, cm^2 , $T=10^3 K$, $W_k=0,13 \ eB$	$-3,8\cdot10^{-10}$	-5,36·10 ⁻¹¹	$-1,4\cdot 10^{-10}$
Переріз іонізації, σ_e, cM^2 , $T=10^4 K$, $W_k=1,3 eB$	$-3,5\cdot10^{-12}$	$-4,1\cdot10^{-13}$	$-1,2\cdot 10^{-12}$
Переріз іонізації, $\sigma_{e}, cm^{2}, T=10^{5}K, W_{k}=13 eB$	$-1,7\cdot 10^{-15}$	8,4.10 ⁻¹⁵	8,1.10-15
Переріз іонізації, σ_e, cM^2 , $T=10^6 K$, $W_k=130 \ eB$	12,2.10-16	$4,9.10^{-16}$	7,8.10-16

Як видно з отриманих результатів за грубою якісною оцінкою переріз іонізації для водню набуває своєї максимальної величини при більших енергіях налітаючого електрона, на відміну від атомів бору і натрію, переріз іонізації яких набуває максимального значення при приблизно однакових енергіях налітаючого електрона



Рис. 3.6.1. Залежність перерізу ударної іонізації водню, натрію, бору від енергії налітаючого електрона

Для оцінки відхилення плазми від ідеальності розраховували параметр неідеальності плазми $\gamma = \frac{e^2 n_e^{1/3}}{kT}$. Очевидно, плазма є ідеальною, якщо $\gamma << 1$, якщо $\gamma \leq l$, то плазму можна вважати слабо неідеальною. Ступінь неідеальності зростає зі збільшенням γ . Результати розрахунків залежності γ від T_e і n_e представлені в табл. 3. 6.2.

Таблиця 3.6.2

Залежність параметру неідеальності плазми від температури та концентрації електронів

n_{e}, cm^{-3}	10^{6}	10^{8}	10^{10}	10 ¹²	10 ¹⁶	10^{18}
$T_e = 10^3 \text{K}; \ \gamma = 16,7 \cdot 10^{-7} n^{\frac{1}{3}}$	16,7.10-5	75,1.10-5	357·10 ⁻⁵	167.10-4	751.10-4	1,67
$T_e = 10^4 \text{K}; \ \gamma = 16.7 \cdot 10^{-8} n^{\frac{1}{3}}$	1,67.10-5	7,51.10-5	35,7.10-5	167.10-5	751.10-5	0,167

Як видно, ступінь неідеальності плазми зростає у міру зростання концентрації зарядів і зменшення температури. У разі газового розряду при $T_e=10^4 \ K, \ n_e=10^{12} \ cm^{-3}, \ \gamma \ \div 1,67 \cdot 10^{-3}, \ a$ при $n_e=10^{18} \ cm^{-3}, \ \gamma \ \div 0,167$. Така плазма виявляється слабо неідеальною. Для плазми, що утворюється в розряді блискавки ($n_e = 5 \cdot 10^{19}, \ T = 10^{-4} \ K$), величина $\gamma \ \div 0,62$, що характеризує плазму, як слабо неідеальну [136]. По аналогії з приведеними даними плазму розряду,

що утворюється за даних умов в прикатодній зоні можна вважати також слабо неідеальною. Якщо плазма задовольняє умові ідеальності, то в термодинамічному відношенні вона поводиться як ідеальний газ, це означає, що її поведінка підкоряється звичайним газовим законам. У термодинамічно рівноважній плазмі ступінь іонізації можна встановити термодинамічним шляхом. Найпростіше закони термодинаміки виглядають для ідеальної плазми, тобто в такій, в якій кінетична енергія заряджених частинок значно перевищує енергію їх взаємодії. Виходячи з того, що відношення числа вільних електронів

до нейтральних атомів в газі визначається виразом [134]: $\frac{g_1}{g_2} \exp\left[\frac{-\omega_1 + \omega_2}{T}\right]$, де g_1 ,

 g_2 – квантові ваги станів з енергіями w_1 і w_2 , тобто g_1 - число квантових осередків у фазовому просторі для вільних електронів, g_2 – квантова вага стаціонарного енергетичного рівня в атомі, $\omega_1 - \omega_2 = I$ - енергія іонізації і за умови, що можна не враховувати можливість переходу електрона на збуджені рівні і, припустивши, що основний стан є невиродженим, I - енергія іонізації для основного стану і $g_2 = I$, то квантова вага вільних станів дорівнює об'єму фазового простору для електрона з середнім тепловим імпульсом, поділеному на елементарний фазовий об'єм: $g_1 = \frac{(2m_e T)^{\frac{3}{2}}V_0}{(2\pi\hbar)^3}$, де V_0 – геометричний об'єм, що припадає на один електрон, тобто $V_0 = \frac{1}{n_e}$. Отже $g_1 \approx \left[\frac{1}{n_e(2\pi\hbar)^3}\right](2m_e T)^{\frac{3}{2}}$.

Залежність ступеня іонізації плазми від температури визначали за формулою Caxa:

$$\frac{n_e}{n_a} = \frac{g_1}{g_2} \exp\left(\frac{-I}{T}\right) \approx \frac{(2m_e T)^{\frac{3}{2}}}{n_e (2\pi\hbar)^3} \exp\left(\frac{-I}{T}\right), \qquad (3.6.2)$$

яка при слабкому ступені іонізації набуває вигляду:

$$\frac{n_e}{n_a} \approx \frac{(2m_e T)^{\frac{3}{4}}}{n_e^{\frac{1}{2}} (2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(\frac{-I}{2T}\right)$$
(3.6.3)

Вказане співвідношення (3.6.3) для атомів, що складають прикатодний простір: водню, натрію, бору при концентраціях електронів 10³ – 10⁶ см⁻³ матиме вигляд (рис. 3.6.2):

Для водню, при *I=13,6Эв*

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

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

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

Як бачимо (рис. 3.6.2) ступінь іонізації в термодинамічно рівноважній плазмі при температурі $10^3 - 10^4$ К і концентрації електронів – 10^6 см⁻³ має величину одного порядку, що знаходиться в межах 0,03 - 0,09.



Рис. 3.6.2. Залежність ступеню іонізації електролітної плазми від концентрації електронів і температури

Реальна плазма багатьох експериментальних установок, як правило, не знаходиться в стані теплової рівноваги. При зіткненні з важкими частинками (іонами і атомами) електрони віддають лише незначну частину своєї енергії. Якщо електронів в плазмі достатньо, щоб забезпечити інтенсивний обмін енергією між ними, в плазмі встановлюється квазірівновага, відповідна встановленню електронної температури, що 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 максвелівський розподіл електронів по енергіях, розрахували середню довжину вільного пробігу: $l_{ei} = \frac{4,5 \cdot 10^5 (T_e)^2}{nL_k}$, де T_e – температура електронів, К; L_k – кулонівський 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 $L_k = 15$. Результати розрахунку середньої довжини вільного пробігу представлені в таблиці 3.6. Для випадку розряду у водневому середовищі вона складає порядку 0,0011см.

Таблиця 3.6.3

n_{e}, cm^{-3}	10^{6}	10^{8}	10 ¹⁰	10 ¹²	10 ¹⁶	10^{18}
10^3 K, $l_{ei} = \frac{3 \cdot 10^{10}}{n}$, CM	$3 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^2$	3	3.10-2	3.10-6	3.10-8
$10^4 \mathrm{K}, \ l_{ei} = \frac{3 \cdot 10^{12}}{n}, \mathrm{cm}$	$3 \cdot 10^{6}$	3·10 ⁴	$3 \cdot 10^2$	3	3.10-4	3.10-6

Результати розрахунку довжини вільного пробігу

Розрахунок усереднених значень ефективного перерізу σ_{ei} , середнього часу між двома зіткненнями τ_{ei} , частоти зіткнень v_{ei} проводили за наступними формулами:

$$\begin{cases} \sigma_{ei} \approx 3 \cdot 10^{-5} \left(\frac{1}{T_e} \right)^2; \\ \tau_{ei} \approx \frac{5 \cdot 10^{-2} (T_e)^{\frac{3}{2}}}{n}; \\ v_{ei} \approx 20 \frac{n}{(T_e)^{\frac{3}{2}}} \end{cases}$$
(3.6.4)

У разі, коли зіткнення відбуваються з багатозарядними іонами, ефективний переріз приблизно зростає пропорційно квадрату заряду іона. Відповідно змінюються і інші величини.

Результати розрахунку вказаних величин представлені в таблицях 3.6.4 и 3.6.5.

Таблиця 3.6.4.



Залежність ефективного перетину від температури Те

85

За оціночним розрахунком середніх характерних часів передачі імпульсу частинок при їх зіткненнях: для електрон-електронних зіткнень $\tau_{ee} = \sqrt{2}\tau_{ei}$ і для іон - іонних зіткнень: $t_{ii} = \left(\frac{2m_i}{m_e}\right)^{\frac{1}{2}} t_{ei}$ отримано результати для іонів, що

складають прикатодну зону, які представлені у Додатку В.1 в таблицях В.1.1, В.1.2.

Таблиця 3.6.5.

n_{e}, cm^{-3}	10^{6}	10 ⁸	10 ¹⁰	10 ¹²	10 ¹⁶	10 ¹⁸
10^3 K, $v_{ei} = 0,63n$, c ⁻¹	0,63·10 ⁶	0,63·10 ⁸	0,63·10 ¹⁰	0,63·10 ¹²	0,63·10 ¹⁶	0,63·10 ¹⁸
$ \begin{array}{c} 10^{4} \text{K} \\ v_{ei} = 2 \cdot 10^{-5} n, c^{-1} \end{array} $	20	$2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^7$	2·10 ¹¹	$2 \cdot 10^{13}$
10^{5}K $v_{ei} = 0.63 \cdot 10^{-6} n \text{, } \text{c}^{-1}$	0,63	63	0,63·10 ⁴	0,63·10 ⁶	0,63·10 ¹⁰	0,63·10 ¹²

Розрахункові дані для частот зіткнень

Для порівняння в умовах газового розряду з іонами водню ($n_e = 5 \cdot 10^{19}$, T = 10⁴ K, $m_H/m_e = 3,68 \cdot 10^3$ [124]) оцінки дають $t_{ei} \approx 2 \cdot 10^{-3}$ c, $t_{ee} \approx 3 \cdot 10^{-3}$ c, $t_{ii} \approx 10^{-1}$ c, $t_E \approx 1,8$ c.

Результати розрахунку часу передачі енергії електрона при його взаємодії з важкою частинкою згідно залежності $t_E = \left(\frac{m_i}{2m_e}\right) t_{ei}$ приведені в таблиці В. 2. 1 у Додатку В.2. При взаємодії електрона з важкою частинкою відбувається дуже мала (пропорційна відношенню їх мас) передача енергії електрона. Завдяки цьому характерний час передачі енергії опиняється в цій ієрархії часів найменшим.

Проведений вище аналіз включає взаємодію заряджених частинок в плазмі в рамки елементарної кінетичної теорії газів. Розрахунок середнього значення енергії, яку електрон плазми передає нерухомому іону (іон можна вважати за нерухомий при $T_e >> T_i$) за 1 с, проводили згідно виразу (3.6.5), отриманому інтегруванням імпульсу, переданому електроном йону за максвелівським розподілом за швидкостями:

$$Q_{ei} = \left(\frac{1, 2 \cdot 10^{-17}}{A}\right) \left(\frac{n}{T_e^{\frac{1}{2}}}\right)$$
(3.6.5)

де A – атомна маса іонізованого газу. Вказана формула справедлива тільки при $T_e >> T_i$. Розрахункові дані залежності енергії, передаваної іонам електронами, від температури, концентрації плазми і атомної маси іона, представлені в таблиці. В.3.1. у додатку В.3 і на рис. 3.6.3. З графіка (рис. 3.6.3) видно, що найбільшу енергію мають іони водню; іони бору і натрію мають один порядок величини отриманої ними енергії з незначною в порівнянні з воднем різницею. Це говорить про те, що основний внесок до енергії плазми дають іони водню.



Ріс. 3.6.3. Залежність енергії, переданої електронами іонам плазми від концентрації для: 1 – іонів водню; 2 – іонів бору; 3 – іонів натрію

При проходженні струму через плазму іони, як правило, можна вважати нерухомими. Струм створюється потоками електронів. У разі, коли сила струму постійна, повинна встановлюватися рівновага між силою, з якою діє на електрон електричне поле, і силою гальмування, обумовленою зіткненнями між

електронами і іонами. Електрон випробовує за 1 с V_{ei} зіткнень, при кожному з яких він втрачає імпульс $m_e \vec{u}$, де \vec{u} – направлена швидкість електрона.

Отже, сила гальмування дорівнює $m_e \vec{u} v_{ei}$ і умова рівноваги має вигляд:

$$-e\bar{E} = m_e \bar{u} v_{ei} \tag{3.6.6}$$

Оскільки густина струму в плазмі визначається виразом $\vec{j} = -ne\bar{u}$, тоді закон Ома для плазми

$$\vec{j} = \frac{ne^2}{m_e V_{ei}} \vec{E} = \frac{ne^2 \tau_{ei}}{m_e} \vec{E}$$
(3.6.7)

де $\sigma = \frac{ne^2}{m_e} \tau_{ei}$ – електропровідність плазми.

Підставляючи в цю формулу вираз для au_{ei} і чисельні значення констант, отримаємо

$$\sigma \approx 10^7 T_e^{3/2} \tag{3.6.8}$$

*Тут обчислення проводили в системі СГСЕ. Ця формула застосувається для повністю іонізованої плазми з однозарядними іонами (воднева плазма). У разі багатозарядних іонів провідність обчислювали за формулою [135]:

$$\sigma \approx 10^{7} \frac{\sum \alpha_{k} Z_{k}}{\sum \alpha_{k} Z_{k}^{2}} T_{e}^{\frac{3}{2}}$$
(3.6.9)

де $\alpha_1, \alpha_2, ... -$ відносні концентрації іонної компоненти бору і натрію; $Z_1, Z_2, ... -$ заряди іонної компоненти.

Результати розрахунків електропровідності плазми представлені на рис. 3.6.4.

Присутність багатозарядних іонів знижує електропровідність плазми. Якщо електрон на довжині свого пробігу встигає набрати додаткову швидкість, що перевищує його початкову швидкість, то він переходить в стан розгону полем. Умова розгону записується у вигляді: $\frac{eE\tau_{ei}}{m_e} > v$.



Рис. 3.6.4. Залежність електропровідності плазми від температури: 1 – для однозарядних іонів; 2 – для багатозарядних іонів (натрію і бору)

Оскільки τ_{ei} пропорційно v^3/n , то безперервне прискорення відбувається у тому випадку, коли $E\omega_e/n$ перевищує деяку граничну умову. Наприклад, для водневої плазми це граничне значення $3 \cdot 10^{-12}$, якщо E вимірюється в B/cm, а ω_e в еВ. Розрахунок показав, що процес електронного розгону помітно розвивається тоді, коли відношення середнього значення u для плазми в цілому до середньої теплової швидкості електронів стає більше 0,1. Аналіз поведінки потоків розігнаних електронів показує, що такі потоки здатні порушувати і розгойдувати в плазмі різні коливання і хвилі, передаючи їм всю енергію або помітну частину її [134]. Електропровідність плазми у вказаному випадку не можна обчислювати за формулою (3.6.7), оскільки гальмування електронів при взаємодії з хвилями повинно приводити до збільшення опору. При високій густини плазми і відносно невеликої напруженості електричного поля знайдені експериментально значення провідності у межах погрішностей вимірювань збігаються зі значеннями, визначеними за формулою (3.6.8).

У слабоіонізованій плазмі особливу роль грають пружні взаємодії електронів з нейтральними атомами або молекулами: такі процеси, як,

наприклад, перезарядка іонів на атомах. Середній час обміну енергією між електронами та іонами може мати при цьому той же порядок величини, що і звичайний макроскопічний час, характерний для експериментів, ЩО проводяться з плазмою. Це означає, що протягом часу t_E , у плазмі може різниця підтримуватися стійка температур електронного іонного та компонентів плазми.

3.7 Розподіл компонентів електролітної плазми в межах іонізованого парогазового шару в прикатодній зоні

Згідно рівнянню розподілу Максвелла - Больцмана (2.2.16) були отримані результати по розподілу частинок B^+ , H^+ в межах іонізованого газового шару в прикатодній області в умовах термодинамічної рівноваги в незбуреній плазмі, що зберігається в масштабі 10^{-3} с, які представлені на рис. 3.7.1, 3.7.2. Криві, побудовані на основі розрахунків розподілу частинок, мають деяку точку A, яка переміщається управо із збільшенням температури. Вона є своєрідною границею між зонами, на які можна розділити прикатодну область залежно від енергії частинок, які її складають. З графіків (рис. 3.7.1, 3.7.2) видно, що ймовірність зустрічі іонів бору і водню збільшується при наближенні до катоду.



Рис.3.7.1. Функція розподілу для іонів водню при температурах: 1 – 473 К; 2 – 773 К; 3 – 1273 К



Рис.3.7.2. Функція розподілу для іонів бору за температурами: 1 – 473 К; 2 – 773 К; 3 – 1273 К

Крім того, для водню при збільшенні температури розширюються границі зони навколо катоду, де ймовірність перебування іонів водню велика. Дані розрахунки дозволяють припустити існування водневої плазми в просторовому масштабі 10⁻⁸ – 10⁻⁶ м.

3. 8 Розповсюдження тепла в нерівноважних умовах електролітної плазми 3.8.1 Визначення локальної температури в прикатодній зоні

Оскільки відношення кількості електрики при проходженні електронного кількості проходженні струму до електрики при іонного струму $\frac{Q_e}{Q_i} = \frac{5}{8} \sqrt{\frac{3m_i}{2m_e}} \approx 0.765 \sqrt{\frac{m_i}{m_e}}$, обчислене для іонів водню: $\frac{Q_e}{Q_i} \approx 0.765 \sqrt{\frac{1}{5.5 \cdot 10^{-4}}} \approx 32.6$, а для іонів бору: $\frac{Q_e}{Q_i} \approx 0.765 \sqrt{\frac{10.82}{5.5 \cdot 10^{-4}}} \approx 107.3$ то приходимо до висновку, що кількість електрики, що протікає по каналу розряду за одиницю часу в основному визначається електронами. І, чим важче іон, тим менший його внесок до загального струму в каналі розряду. Величина активного опору каналу розряду взята рівною R=2,4·10⁻⁵ Ом [134]. Для порівняння опір при проходженні струму іонів водню за інших рівних умов рівний R=2,08·10⁻³ Ом [135].

За умови, що вся енергія розряду визначає локальну температуру і кінетична енергія поступального руху структурних елементів для 1 моля (v=1 моль) дорівнює енергії, що виділилася на проміжку за один імпульс:

$$\frac{3kT}{2}N_{A}v = \frac{U^{2}}{R}t_{u}, \qquad (3.8.1.1)$$

де k – постійна Больцмана, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} 1/моль$ – чісло структурних елементів (електронів) в 1 молі; $t_u = 10^{-3} c$ – тривалість імпульсу розряду; $R = 2,4 \cdot 10^{-5} O_M$ – опір каналу розряду, U= 40 - 80B – напруга в ланцюзі, оцінили величину температури в каналі розряду, яка склала порядку $5 \cdot 10^3 K \dots 1, 2 \cdot 10^4 K$ залежно від напруги. Значення температури електронів T_e у плазмі позитивного стовпа визначали також, використовуючи рівняння балансу енергії електронів [135, 137]. При цьому в стаціонарних умовах енергія, яку набирає електрон, за 1 с:

$$eEV_{\rm dp} = \frac{e^2 E^2}{m v_{en}} \tag{3.8.1.3}$$

повинна дорівнювати втратам енергії електроном унаслідок зіткнень його з частинками плазми $\left(\frac{3}{2}kT_e\right)\delta\nu_{en}$, де k – постійна Больцмана, $\delta_{ynp} = \frac{2m}{M} \sim 10^{-4}$ (М – маса атома) – пружні втрати енергії при зіткненні.

У результаті маємо рівняння балансу енергії $\frac{e^2 E^2}{m v_{en}} = \frac{3}{2} k T_e \delta v_{en}$, звідки при частоті зіткнень $v_{en} = 10^{12} \, 1/c$ (Додаток В.1-3) і напруженості поля поблизу катоду $E = 6 \cdot 10^4 \, B/m$ отримали:

$$T_e = \frac{2}{3} \frac{e^2 E^2}{m v_{en}^2 k \delta} = 4.8 \cdot 10^4 K \tag{3.8.1.4}$$

Використання двох методів розрахунку температури електронів, які в основному визначають температуру плазми розряду, привели до одного і того ж порядку величин температури. Розрахунок швидкостей частинок, що складають електролітну плазму навколо катода при температурах, обчислених вище, проводили, використовуючи вираз для середньоквадратичної швидкості:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \tag{3.8.1.5}$$

де *m* – маса структурних елементів, кг.

В результаті розрахунку швидкостей для елементів, що складають ЕП в прикатодній зоні, отримані наступні величини: для водню – $1,1\cdot10^4$ м/с; для бору – $0,33\cdot10^4$ м/с; для натрію – $0,23\cdot10^4$ м/с; для електрона – $4,7\cdot10^5$ м/с. Таким чином, експериментальні і теоретичні дані дозволяють виділити в прикатодній області зони, які характеризуються різною температурою і ступенем іонізації:

- 1. Зона розряду високий ступінь іонізації для даного процесу, T=10⁴ К. Тут в основному здійснюється процес імплантації іонів в метал.
- 2. Зона, прилегла до розряду більш низький ступінь іонізації, Т= 900 К. Тут йдуть хімічні процеси з утворенням гідридів бору, вільних молекул Na, H₂, B.
- Зона достатньо віддалена від розряду, де діють в основному температури
 453 673 К. У цих умовах утворюються сполуки NaBH₄, Al(BH₄)₃.

3.8.2 Нестаціонарне розповсюдження тепла від зосередженого джерела при локальній дії температури на поверхню алюмінію в нерівноважних умовах електролітної плазми

Термічну взаємодію плазми розряду з поверхнею катода вивчали на основі математичної моделі термоерозії електродів [27]. Процес електричної ерозії можна розділити на дві фази: квазістатичну (характеризується ослабленням зв'язків порції металу на поверхні електроду) і динамічну (характеризується відділенням порції металу від поверхні електроду). У нерівноважних умовах електролітної плазми працює тільки квазістатична фаза ерозії. Для оцінки ролі теплових процесів в квазістатичній фазі електротермічної ерозії розглядали нестаціонарний процес розповсюдження тепла від зосередженого джерела. При рішенні нестаціонарної теплової задачі із зосередженим (локальним) миттєвим джерелом тепла були зроблені допущення (Глава 2, розділ 2.2, стор. 48), а також підраховані:

 кількість тепла, що втрачається джерелом в результаті випромінювання за законом Стефана-Больцмана:

$$Q_{u_{3,n}} = \rho \sigma T^4 St, \qquad (3.8.2.1)$$

де ρ – коефіцієнт чорноти випромінюючого тіла, $\sigma = 1,38 \cdot 10^{-19} \ \kappa a n/c$; T – температура випромінювача; S – площа випромінювача, cm^2 ; t – час, c; випромінювач – канал розряду, обмежений катодною і анодною плямами. За параметрами розряду: $C=200 \ m \kappa \Phi$, $(U_c)_0=180 \ B$, $r=5 \cdot 10^{-2} \ cm$ – радіус каналу розряду, $h\sim 10^{-3} \ cm$ – висота каналу розряду, $T=10^4 \ \circ C$ – температура каналу розряду, $S=\pi \cdot 10^{-4} \ cm^2$ – площа випромінювача, $t=150 \ m \kappa ce\kappa$ – час випромінювання (тривалість імпульсу розряду), розрахували тепловіддачу випромінювання $Q_{u_{31}}=3,9\cdot 10^{-4} \ \kappa an$. Як можна бачити, втрати на випромінювання малі.

2) кількість тепла, що витрачається джерелом за рахунок конвекції [81], визначали з:

$$Q_{\text{KOHB}} = \frac{4g}{a} Vt, \qquad (3.8.2.2)$$

де g – коефіцієнт конвективної тепловіддачі, V – об'єм тіла, що віддає тепло, t– час, с. Для розряду: $C=200 \ \kappa \Phi$, $(U_c)_0=150 \ B$ тепловіддача конвекції $Q_{\kappa ohe.}=5, 1\cdot 10^{-4} \kappa a \pi$. Тобто і цю частину втрат тепла можна не враховувати.

З урахуванням допущень, що дозволяють використовувати відоме рішення рівняння (2.2.5) для миттєвих джерел, отримали розподіл температури від зосередженого джерела (каналу розряду) в алюмінії при тривалості імпульсу порядку 10⁻³ і 10⁻⁴ с (рис. 3.8.2.1).

Як видно з рис. 3.8.2.1, радіус розповсюдження температури при тривалості імпульсу $2 \cdot 10^{-4}$ с лежить в межах 1,2 мкм. При більшому тимчасовому інтервалі $(2 \cdot 10^{-3} c)$ радіус розповсюдження тепла досягає 10 мкм.



Рис. 3.8.2.1. Розподіл температури від зосередженого джерела в алюмінії при тривалості імпульсу $t_2 = 10^{-3}$ с і $t_1 = 10^{-4}$ с

3.8.3. Розповсюдження тепла в квазістаціонарних умовах з урахуванням динаміки ерозійної лунки і плазмового каналу по поверхні алюмінію

Щоб оцінити глибину термічної дії плазми розряду в алюмінії з урахуванням динаміки ерозійної лунки і плазмового каналу вирішували одномірну задачу розповсюдження теплоти в квазістаціонарних умовах при постійній температурі поверхні (2.2.2) (Глава 2, розділ 2.2). Вважаючи, що $T_{nn} = T_{M}$ – температура фазової модифікації алюмінію, у виразі (2.2.3), отримали оцінку товщини прогрітого шару при тривалості імпульсу $t=2 \cdot 10^{-4}$ сек, яка має величину близько 130 мкм. Результати розрахунку розповсюдження тепла за динамікою плазмового каналу і тривалістю імпульсу порядку 10⁻³ і 10⁻⁴ с представлені на рис. 3.8.3.1.

Використання моделей розповсюдження тепла для нестаціонарних і квазістаціонарних джерел дозволило описати процеси розповсюдження тепла в нерівноважних умовах і позначити зони впливу термодинамічної сили, а саме, теплової сили на процес дифузії і утворення нових фаз.



Рис. 3.8.3.1. Розповсюдження тепла за динамікою плазмового каналу в алюмінії

3.9 Виводи до розділу 3

1. Представлена модель структури прикатодного простору, до складу якого входить прикатодний пористий шар. Показано, що поведінка температури в прикатодній зоні залежить від структури прикатодного шару (ПШ), а кінетика утворення ПШ залежить від фізичних, геометричних параметрів прикатодного простору і від складу електроліту.

2. В результаті дослідження кінетики утворення і складу прикатодного пористого шару визначено оптимальні умови, при яких ПШ сприяє інтенсифікації процесу насичення. Аналіз результатів РСА ПШ дозволив припустити, що навколо катоду формується в основному водневе середовище, в якому можливий процес безокислювального насичення металів бором.

3. Розраховані фізичні характеристики ЕП в прикатодній зоні, а саме величина перерізів ударної іонізації для атомів бору, водню, натрію в залежності від енергії налітаючого електрона, ступінь ідеальності плазми, ступінь іонізації залежно від концентрації електронів і температури, середня довжина вільного пробігу, усереднені ефективні перерізи, середній час між двома зіткненнями, частота зіткнень, середній характерний час передачі імпульсу частинок для електрон - електронних і для іон - іонних зіткнень, час передачі енергії електрона при його взаємодії з важкою частинкою, електропровідність плазми для однозарядних і багатозарядних іонів. Проведено розрахунки залежності енергії, що передана іонам електронами, від температури, концентрації плазми і атомної маси іона. Показано, що найбільшу енергією мають іони водню. Розподіл частинок B⁺, H⁺ у прикатодній області, отриманий за рівнянням Максвелла - Больцмана в умовах термодинамічної рівноваги в незбуреній плазмі, яка зберігається в масштабі 10^{-3} с, показав, що воднева плазма може існувати в просторовому масштабі $10^{-8} - 10^{-6}$ м.

4. Для оцінки глибини термічної дії плазми розряду використовували моделі розповсюдження тепла для нестаціонарних і квазістаціонарних джерел. Отримали розподіл температури від зосередженого джерела (каналу розряду) в алюмінії при тривалості імпульсу порядку 10⁻³ и 10⁻⁴ с радіусом дії в межах 1,2мкм. Оцінка глибини термічної дії плазми розряду в алюмінії з урахуванням динаміки ерозійної лунки і плазмового каналу в квазістаціонарних умовах при постійній температурі поверхні дозволила визначити зону впливу термодинамічної сили величиною до 100 - 130 мкм.

Основні наукові результати, викладені в цьому розділі опубліковані в роботах: [148, 151, 157, 163].

РОЗДІЛ 4

КІНЕТІЧНА МОДЕЛЬ ДІФУЗІЙНІХ ПРОЦЕСІВ ПРИ НАСИЧЕННІ У ЕЛЕКТРОЛІТНІЙ ПЛАЗМІ

Провели експериментальні дослідження та теоретичні розрахунки дифузійних процесів за даними умовами насичення. В ЕП дифузію слід розглядати, як процес, що протікає в нерівноважних умовах. Для даного випадку перенесення речовини відбувається в температурному і електричному полях. Аналіз експериментальних даних розподілу елементів, що дифундують по глибині дифузійного шару дозволив точніше описати кінетику дифузійних процесів і підібрати модель для її теоретичного обґрунтування.

4.1 Розподіл елементів по глибині металу в процесі насичення в ЕП

Результати МРСА дифузійного шару на зразках з алюмінію після обробки в ЕП в режимах: 1 - U = 60 B, j = 0,5-1,4 A/cm², t = 12 xB; 2 - U = 55 B, j = 0,3 - 0,5 A/cm², t=12 xB, представлені на рис. Д.1.1 у Додатку Д.1.

Дані МРСА апроксимували методом найменших квадратів і отримали емпіричні залежності концентрації від глибини дифузійного шару для наступних елементів:

– для бору: C (x) = $-2,4 + 0,4x - 0,004x^2$;

– для кисню: C (x) = $0.01 + 0.04x - 0.0004x^2$

при насиченні в режимі: $j = 0,3 - 0,5 \text{ A/см}^2$, U = 55 B, t = 12 xB;

- для бору: C (x) = $-1,3 + 0,6x 0,005x^2$;
- для кисню: C (x) = $-0.01 + 0.04x 0.0003x^2$;
- для натрію: C (x) = $-0.1 + 0.03x 0.0002x^2$.

при насиченні в режимі: $j = 0,5 - 1,4 \text{ A/cm}^2$, U = 60 B, t = 12 xB.

Отримані залежності приведені у вигляді графіків (рис. 4.1.2, 4.1.3). Вони відображають характер розподілу дифундуючих елементів по глибині металу в залежності від режиму насичення.



Рис. 4.1.1. Мікроструктура дифузійного шару на алюмінії, обробленому в ЕП в режимі: U = 60 B, j = 0,5-1,4 A/cm², t = 12 хв із зазначенням точок проведення MPCA



Рис. 4.1.2. Розподіл бору, кисню, натрію по глибині зразка залежно від режиму електролізу: В1, О1, Na1 при U=60 В, j= 0,5-1,4 А/см², t= 12 хв; В2, О2 при U=55 В, j= 0,3- 0,5 А/см², t=12 хв

Як видно з рис. 4.1.2, концентрація дифундуючих елементів залежить від режиму обробки. При більшій густині струму спостерігається більша концентрація бору з проникненням його на більшу глибину. Крім того, має місце дифузія натрію, який при менший густині струму практично не дифундує

в метал. Стосовно кисню можна сказати, що при незначній зміні концентрації, він дифундує на більшу відстань при зростанні густині струму.

На рис. 4.1.3 представлено розподіл бору за глибиною зразка при різній густині струму та тривалості обробки. Обробка зразків при більший густині струму, але менший тривалості обробки сприяє дифузії бору на меншу відстань. В той час, як при менший густині струму, але більший тривалісті обробки бор дифундує на значно більшу відстань. Це можна пояснити тим, що при 40 хв обробці густина струму змінюється через коливання сили струму в ланцюзі, а при 15 хвилинної обробки сила струму зберігає свою величину.



Рис. 4.1.3. Розподіл бору за глибиною зразка залежно від режиму електролізу: 1– при U=60 B, j=1,9 A/см², t=15 хв; 2 – U= 65 B, j=0,7-1,1 A/см², t=40 хв

При електролізі впродовж 15 хв обробка відбувається в більш жорсткому режимі (більшою потужністю). При такому впливі розряду з'являються ефекти подібні до дії ударної хвилі, що виникають, наприклад, в результаті вибуху, лазерної обробки. Поширення ударної хвилі є чинником, що створює в металі необхідні умови для надглибокого проникнення частинок. За даними пошарового спектрального аналізу (табл. 4.1.1) присутність бору при короткочасній обробці, але з більшою густиною струму фіксувалася через деякі інтервали. Наприклад, на відстані 100 мкм бор вже не спостерігався, але його

зафіксовано на відстані 200 - 250 мкм. Для більш тривалого процесу насичення бор розподілявся за глибиною металу рівномірно.

Таблиця 4.1.1

Результати пошарового спектрального аналізу, РСА міді і сплаву на основі міді, оброблених в ЕП, що містить бор

Режим обробки	Глибина	Густина	Результати РСА (близьки
	шару,	почорнінь	за ідентифікацію фази)
	МКМ	ліній бору,	
		відн. од.	
Си1, ј=0,9-1,9А/см ² ,	0	1,05	CuB ₂₄ , Cu ₂ B ₁₀ H ₁₀ , Cu ₃ B ₂ O ₆
U=65В, t=15мин.			
	100	0	
	200	0,09	
Си2, ј=0,7-1,1А/см ² ,	0	1,3	CuB ₂₄ , CuB ₃ H ₈ , CuB ₂ O ₄
U=60В, t=40 хв			

Аналіз графіків з розподілу елементів дозволяє вибрати найбільш оптимальний режим, при якому бор дифундує на велику відстань з максимально можливою для цих умов концентрацією. В даному випадку це режим при густині струму 0,9 А/см² і напрузі 40 В.

Представлені результати дозволяють зробити висновок, що основну роль при дифузійних процесах в умовах ЕП грає густина струму і час обробки. Так, зі збільшенням часу обробки і густини струму зростає глибина дифузійного шару. При збільшенні густини струму в процес дифузії включаються елементи (у даному випадку натрій), величина яких не дозволяла при менший густині струму дифундувати в метал.

Що стосується кисню, то він не потрапляв в метал ззовні, а знаходився в ньому спочатку в якості оксидного шару. При електролізі (катодний процес) відбуваються слабкі ерозійні процеси на поверхні з винесенням частини атомів металу, в тому числі кисню, як негативного іона. Та частина атомів кисню, яка не була віднесена під дією енергії розряду, перерозподіляється по глибині поверхневого шару разом з іншими елементами. Кисень приймає участь у процесі дифузії, проникаючи на відстані більші, ніж ті, на яких він перебував в металі до обробки. Однак його концентрації недостатньо для утворення суцільного шару оксидів.

Спектр	В	0	Al	Si
Спектр 1	Да	3.24	96.76	
Спектр 2	Дa	2.34	97.66	
Спектр 3	Дa	3.56	96.20	0.24
Спектр 4	Да	1.84	98.16	
Спектр 5	Дa	2.18	97.82	
Спектр 6	Да	1.74	98.26	
	•			

Рис. 4.1.4. Результати МРСА поверхні алюмінію після обробки в ЕП

Результати МРСА показують (рис. 4.1.4), що розподіл кисню по поверхні алюмінію знаходиться в межах від 1,74 до 3,56 ат%. Можна припустити, що при обробці в ЕП оксидна плівка на алюмінії зруйнована і не утворює суцільного покриття, а в присутності бору (близько 1 %ваг.) і під дією високих локальних температур утворилися тверді розчини алюмінію з бором і киснем. РСА показав, що за даних умов утворилвся фаза Al₄B₂O₉, параметри якої a=14,8 Å, e=15,1 Å, c=5,6 Å, згідно картотеці ASTM співпадають з речовиною, отриманою сплавленням B₂O₃+Al₂O₃ при температурі 1273 К.

Результати МРСА оксидного шару, сформованого на поверхні армко-заліза у водному розчині електроліту при U=65 B, j=0,9 A/cm², t=30 хв представлено у Додатку Е.1. Дані МРСА апроксимували методом найменших квадратів і отримали розподіл концентрації кисню:

 по глибині зерна на відстані 20 мкм від поверхні – C(x)=31,89-1,062x+0,034x²;

- по глибині зерна на відстані 80 мкм від поверхні C(x)=35-0,78x+0,012x²;
- по глибині зерна на відстані 95 мкм від поверхні C(x)=32,13-0,23x-0,008x²;
- по глибині зерна на відстані 120 мкм від поверхні C(x)=28,25-0,71x+0,026x²;
- по глибині шару по межах зерен C(x)=35,2+0,002x-0,0005x²;
- по глибині шару на відстані 5мкм від кордону зерна C(x)=-78+2,41x-0,013x²;
- по глибині шару на відстані 10мкм від кордону зерна C(x)=-145+3,72x-0,019x².



Ріс.4.1.5. Розподіл кисню: а) за об'ємом зерна на відстані від поверхні: 1 – 20 мкм; 2 – 80 мкм; 3 – 120 мкм; б) за глибиною шару: 1 – по границі зерна; на відстані від границі зерна: 2 – 10 мкм; 3 – 5 мкм

Графіки отриманих залежностей (рис. 4.1.5, а, б) наочно відображають характер розподілу кисню за глибиною дифузійної зони, по границях зерен і за об`ємом зерна. З графіків розподілу кисню за глибиною оксидного шару можна зробити висновок, що кисень переважно дифундує по границях зерен. Розподіл кисню за глибиною зерна на відстані x від поверхні армко-заліза (ріс. 4.1.5) показує нестабільність дифузійних процесів в об'ємі зерен. Таким чином, вплив ЕП сприяє формуванню на поверхні катода дифузійного шару з переважною дифузією елементів по границям зерен або фаз.

4.2 Експериментальні значення коефіцієнту дифузії при насиченні в електролітній плазмі

Експериментальне значення коефіцієнта дифузії бору в алюміній знаходили з (2.2.19), (розділ 2.2, стор. 52) для двох режимів насичення в ЕП. В результаті отримали величину порядку $8,1\cdot10^{-7}$ см²/с. Оцінку коефіцієнту дифузії для бору і натрію в алюміній та кисню в сплаві на основі заліза проводили за методом Грубе згідно (2.2.20) (розділ 2.2, стор. 52). Результати розрахунків представлені в таблиці Щ.1.1 у Додатку Щ.1. З таблиці видно, що коефіцієнт дифузії бору в алюмінії залежить від режиму обробки. Зі збільшенням густини струму його величина зростає. Натрій дифундує в алюміній при більш високій густині струму з меншим коефіцієнтом дифузії.

На прикладі дифузії кисню в залізо видно, що найбільший коефіцієнт дифузії спостерігається по границям зерен. У той час як по об'єму зерна цей коефіцієнт на порядок менше.

4.3 Кінетична модель дифузійних процесів в нерівноважних умовах в ЕП

Особливість дифузійних процесів в ЕП зумовлена такими факторами: точковою дією на поверхню (локальність), великою миттєвою швидкістю розігріву, змінами в поверхневій структурі металу. Велика миттєва швидкість нагріву обумовлена великою швидкістю частинок в зоні розряду. Розрахований вище радіус дії локальної температури, що дорівнює величині порядку 1 мкм, дозволяє припустити, що в масштабі точкового впливу на поверхню металу частинками високих енергій відбувається імплантація прискорених іонів в поверхню металу. При впровадженні прискорених іонів в тверде тіло спостерігається ефект атомного перемішування (зміщення атомів твердого тіла з займаних положень і послідовне зміщення, що приводить до порушення мікроструктури і транспорту матеріалу). До відомих механізмів атомного перемішування відносяться наступні [140]:

- балістичне перемішування (перемішування за допомогою пружних зіткнень) може бути індуковано імплантацією первинно вибитих атомів (10⁻¹³ с) і каскадом зіткнень (10⁻¹² с). Природа цих механізмів полягає в передачі значної кінетичної енергії налітаючого іона атомам твердого тіла, що дозволяє їм зміщуватися зі свого положення в напрямку отриманого імпульсу, тобто таке перемішування анізотропне в цьому напрямку.
- термолізаційне перемішування характерно для добре розвиненого каскаду з високою щільністю виділеної енергії. Передбачається, що протягом 10⁻¹¹ с в об'ємі каскаду відбувається термолізація розподілу кінетичної енергії між частинками (подібно дифузії в недосконалому розчині). Така дифузія призводить до переміщень атомів на відстань близько декількох міжатомних. Наслідком цього можуть бути радикальні структурні і фазові перетворення, такі як аморфізація або формування метастабільних сплавів.
- дифузійні процес процес атомного перемішування, здійснюваний через механізми радіаційно-стимульованої дифузії та сегрегації.

Спорідненість процесів при іонному опроміненні металів і впливі стримерного каналу в ЕП дозволяє для опису механізму впливу ЕП використовувати підхід теоретичного опису механізмів легування металів, застосований при високоенергетичному іонному опроміненні.

У зв'язку з цим еволюція даної системи ділиться на два режими:

- швидкий режим, що триває від початку взаємодії іона з твердим тілом до встановлення однорідної температури в твердому тілі;
- повільний режим після встановлення рівноважної температури в твердому тілі.

Після завершення швидкого режиму система може залишатися в нерівноважному стані (далеко від мінімуму вільної енергії) щодо таких змінних, як концентрація дефектів, локальна концентрація домішок. Подальша атомна перебудова може відбуватися в ізотермічних умовах, характерних для повільного режиму, тобто дифузійним шляхом. Наприклад, міграція дефектів з нерівноважною концентрацією, створених при швидкому режимі, може тривати і при повільному режимі.

Таким чином, кінетичну модель дифузійних процесів при урахуванні специфічних особливостей насичення в ЕП можна представити в такий спосіб. Лавини електронів, що виникають при розвитку розряду в електроліті і утворюють, добре провідні канали стримерів, за якими з великою швидкістю (~10⁷-10⁸ м/с) пробігає імпульс струму і поширюється зворотна хвиля напруги, яка має великий внесок в розігрів металу. При проходженні зворотної хвилі напруги в наступний проміжок часу тривалістю близько 10-7 с в каналі виділяється велика кількість енергії (~107 Дж). Результатом цього є стрибкоподібне збільшення тиску, і в простір, що оточує канал поширюється циліндрична ударна хвиля, температура, на фронті якої 10⁴ К. Ударна хвиля, що розповсюджується при розвитку стримера і взаємодіючи з поверхнею катоду, збуджує в ньому фононну хвилю і лавину електронів, які переміщуються в кристалічній решітці металу у напрямку вектора сили впливу ударної хвилі. У твердому тілі виникають канали, по яких спрямовуються не тільки лавини електронів, але і більш масивні частинки. Вони проникають у катод, впливаючи кристалічну решітку металу. Цей вплив обмежується не тільки на перерозподілом дефектів решітки, викликаючи напруги і нові дислокації в ній, але й взаємодією з атомами решітки з утворенням складних структурних складових всередині металу. Зміна структури решітки відбувається за певними напрямками і не зачіпає всього обсягу металу. Ці мікрооб'єми зміненої структури пронизують шар металу, подібно трекам елементарних частинок, що мають велику енергію. В даному випадку трек утворюється стримером розряду. Заповнення треків іонами легуючих частинок (бором, воднем, натрієм, киснем) армує поверхневий шар металу, змінюючи його властивості. За нерівноважними умовами насичення розташування треків хаотично і легуючі елементи розподілені нерівномірно за об'ємом поверхневого шару. Найбільші

мікрооб'єми зміненої структури дає іон водню. Іони водню як би «розпушують» структуру металу, переводячи її в нестабільний стан, полегшуючи тим самим проникнення більш масивних іонів, таких як бор, натрій.

За феноменологічним описом дифузійних процесів по Онзагеру, за даних умов дифузія протікає в присутності електричного і температурного полів. Для двох потоків: атомів розчиненого речовини (домішки j₁) і тепла (j₂) термодинамічні рівняння руху за Онзагером мають вигляд:

де, $X_1 = -T \nabla(\frac{\mu}{T}), X_2 = -(\frac{1}{T}) \nabla T$ – термодинамічні сили, μ – хімічний потенціал, розрахований на 1 атом домішки. З урахуванням виразів для термодинамічних сил, де $X_1 = -T \nabla(\frac{\mu}{T}) = -\nabla_T \mu$ рівняння (4.3.1.) набуває вигляду:

$$\begin{cases} j_1 = -L_{11} \nabla \mu + \frac{L_{12}}{T} \nabla T \\ j_2 = -L_{21} \nabla \mu + \frac{L_{22}}{T} \nabla T \end{cases}$$
(4.3.2)

Під впливом градієнта температури виникає тепловий потік речовини у відсутності градієнту концентрацій. Це призводить до появи різниці концентрацій і зустрічного дифузійного потоку речовини (перший член справа в рівнянні для j₁), який збільшується до тих пір, поки не врівноважить тепловий потік: $-L_{11}\nabla\mu_{cT} = -\frac{L_{12}}{T}\nabla T$. При встановленні стаціонарного стану, коли сумарний (термодифузійний) потік відсутній, а потік тепла в стаціонарному стані зберігається, то $\nabla\mu_{cT} = -\frac{L_{12}}{L_{11}T}\nabla T$. Вводячи тепло перенесення $Q^* = \frac{L_{12}}{L_{11}}$ (тепло, переноситься однією часткою в ізотермічних умовах) з урахуванням співвідношення взаємності $L_{12}=L_{21}$ отримаємо $\nabla\mu_{cT} = -\frac{Q^*}{T}\nabla T$ та для розведеного розчину маємо рівняння розподілу концентрації домішки в стаціонарному стані:

$$\frac{dlnc_{\rm cr}}{dT} = -\frac{Q^*}{kT^2} \tag{4.3.3}$$

Перенесення речовини в металах, розташованих у електричному полі (електропереносу), протікає в умовах переважної електронної провідності і є процесом, приграничним між двома явищами – електронною провідністю і дифузією. Механізм переміщення іонів є дифузійним, проте сили, що викликають спрямований дрейф, обумовлені головним чином взаємодією електронів провідності з іонами. Ця взаємодія призводить до додаткового переносу іонів – ефекту «електронного вітру».

Опис ізотермічного електропереносу в бінарній металевої системі методом Онзагера [139] для двох потоків іонів і одного електронів являє систему:

$$\begin{cases} j_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + L_{13}X_3\\ j_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + L_{23}X_3\\ j_3 = L_{31}X_1 + L_{32}X_2 + L_{33}X_3 \end{cases}$$
(4.3.4)

де $X_i = -\nabla \mu_i^* - e_i \nabla \varphi$ – термодинамічні сили, μ_i^* – хімічний потенціал іона і-ого сорту, e_i – заряд цього ж іона, φ – електричний потенціал. Запровадивши хімічні потенціали нейтральних атомів $\mu_i = \mu_i^* - e_i \xi$, де $\xi = -\frac{\mu_3}{e}$ – хімічний потенціал електрона, поділений на його заряд, узятий з оберненим знаком, вираз для термодинамічної сили набирає вигляду:

$$X_i = -\nabla \mu_i - e_i (\nabla \varphi + \nabla \xi) \tag{4.3.5}$$

Підставивши рівняння (4.3.5) в (4.3.4) для потоків іонів першого і другого сорту отримаємо:

$$j_i = -L_{i1}\nabla\mu_1 - L_{i2}\nabla\mu_2 + l_i(\nabla\varphi + \nabla\xi)$$
(4.3.6)

де,
$$l_i = e_1 L_{i1} + e_2 L_{i2} + e_3 L_{i3} = U_i c_i$$
, $U_i = \frac{l_i}{c_i}$ – рухливість іона. При проходженні через розчин струму щільністю *I* умова електронейтральності має

вигляд:

$$I = e_1 j_1 + e_2 j_2 + e_3 j_3 \tag{4.3.7}$$

3 (4.3.6) і (4.3.7) слідує, що

$$\nabla \Psi = \nabla(\varphi + \xi) = -\frac{l}{\chi} - \frac{l_1}{\chi} \nabla \mu_1 - \frac{l_2}{\chi} \nabla \mu_2, \qquad (4.3.8)$$

де $\Psi = \varphi + \xi$ – електрохімічний потенціал електрона, $\chi = e_1 l_1 + e_2 l_2 + e_3 l_3$ – електропровідність системи.

Використовуючи рівняння Гіббса-Дюгема $c_1 d\mu_1 + c_2 d\mu_2 = 0$ та рівняння (4.3.6) і (4.3.8) отримаємо вирази для потоків іонів:

$$\begin{cases} j_1 = l_1 \frac{l}{\chi} - \nabla \mu_1 (L_{11} - \frac{c_1}{c_2} L_{12}) \\ j_2 = l_2 \frac{l}{\chi} - \nabla \mu_2 (L_{12} - \frac{c_1}{c_2} L_{22}) \end{cases}$$
(4.3.9)

У цих виразах перший член в правій частині відповідає потоку електропереносу, а другий – потоку дифузії, яка відбувається під дією градієнта концентрацій. Якщо вважати розчин розведеним, то і вирази в круглих дужках (4.3.9) можна пов'язати з коефіцієнтом самодифузії, так як перше з них дорівнює $\frac{D_1c_1}{kT}$; тоді

$$\begin{cases} j_1 = l_1 \frac{I}{\chi} - D_1 \nabla c_1 \\ j_2 = l_2 \frac{I}{\chi} - D_2 \nabla c_2 \end{cases}$$
(4.3.10)

Ввівши ефективний заряд іона (e_i^*), використовуючи визначення рухливості

$$U_{i} = \frac{l_{i}}{c_{i}} = \frac{D_{i}e_{i}^{*}}{kT}$$
(4.3.11)
де електрична сила, що діє на іон *i*-ого сорту, прийнята рівною $F_{3\pi}^{(i)} = Ee_i^* = EeZ_i^*$, $E = \frac{I}{\chi}$ – напруженість електричного поля, е – заряд електрона, Z_i^* – ефективна валентність іона, отримаємо основні феноменологічні рівняння електропереносу:

$$\begin{cases} j_1 = \frac{D_1 c_1 e_1^*}{kT} E - D_1 \nabla c_1 \\ j_2 = \frac{D_2 c_2 e_2^*}{kT} E - D_2 \nabla c_2 \end{cases}$$
(4.3.12)

У стаціонарному стані, коли різниця потоків електропереносу і дифузії стає рівною нулю, розподіл концентрації компонентів в поле напруженістю Е визначається ефективними зарядами:

$$\nabla lnc_i^{\rm CT} = \frac{Ee_i^*}{kT} \tag{4.3.13}$$

Порівнюючи вираз розподілу концентрації компонентів в електричному полі з розподілом в температурному полі (4.3.3) при сталих стаціонарних станах, бачимо, що вони аналогічні. Різниця лише в природі енергетичного впливу. 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. В результаті виникає дифузійний потік, густина якого:

$$j_i = c_i \langle v_i \rangle_F = c_i F_i U_i = -c_i U_i \nabla \mu_i.$$
(4.3.14)

Для реального розчину:

$$j_i = -D_i \nabla c_i + c_i \langle v_i \rangle_F. \tag{4.3.15}$$

Тобто з'являється додаткова сила, $F_i = -kT\nabla ln\gamma_i$, де γ_i – коефіцієнт активності. Ця сила передає вплив на потік градієнта власного потенційного поля кристала, в якому дифундує атом. Таким чином, ми відрізняємо цю ефективну рушійну силу дифузії від концентраційної (∇c_i), що відповідає ентропії змішання [141].

При обробці в ЕП з урахуванням того, що основний дифундуючий елемент (бор), радіус атома якого менше, ніж у алюмінію або заліза, а сама дифузія відбувається під дією зовнішніх сил в електричному і тепловому полі, можливі наступні механізми дифузії:

- вакансійний (атом переміщується, обмінюючись місцями з вакансіями);
- простий міжвузельний (дифузія маленьких домішкових атомів, що утворюють тверді розчини впровадження);
- краудійний (дифузія відбувається завдяки невеликим зсувам кожного атома ряду вздовж напрямку щільної упаковки, переміщення схоже з поширенням хвилі: кожен атом зміщується незначно, а збурення поширюється швидко).

Краудійний механізм грає помітну роль при перенесенні речовини під дією напруг, що створюють локальну деформацію решітки. Виходячи з того, що рушійна сила (ΔF) передає активованого атому бору додаткову енергію, яку можна порівняти з тепловою (кТ): $\delta E = \Delta F \cdot a$, де a – міжатомна відстань, перший закон Фіка – вираз для потоку – з урахуванням зовнішніх рушійних сил має вид:

$$j = -D\frac{\partial c}{\partial x} + c \cdot \langle \overline{v} \rangle_F \tag{4.3.16}$$

де $-D \frac{\partial c}{\partial x}$ – результат дії «внутрішньої» рушійної сили градієнта концентрації c(це член ентропійного походження); $c \cdot \langle v \rangle_F$ – додатковий внесок у потік рушійною силою (ΔF).

Звідси кінетика дифузії визначається рівнянням типу Планка – Фоккера:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \langle \overline{v} \rangle \frac{\partial c}{\partial x}, \qquad (4.3.17)$$

де $\langle \vec{v} \rangle = B \cdot \vec{F}$ – середня швидкість частинки під дією зовнішньої сили; B – коефіцієнт рухливості частинки.



Рис. 4.3.1. Зміна концентрації бору за глибиною дифузійного шару в залежності від часу насичення

В одномірному випадку при початкових C(x, 0)=C(x) і граничних умовах C(0, t)=0, C(l, t)=0 рішення рівняння (4.3.17) по [142] має вид:

$$c(x,t) = \frac{L_0}{4\pi Dt} e^{-x^2/4Dt},$$
(4.3.18)

де L_0 - кількість атомів на одиницю довжини лінійного джерела, D $\approx 10^{-7}$ см²/с – експериментальне значення коефіцієнта дифузії. Графік залежності концентрації від *x* і *t* представлено на рис. 4.3.1.

Залежність коефіцієнта дифузії від температури визначали за формулою

$$D = D_0 exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{4.3.19}$$

де *D*₀ – предекспоненціальний фактор, безпосередньо пов'язаний з числом частинок, що втягуються в стрибок з подолання висоти бар'єру; Q – енергія активації, кал/моль; T – абсолютна температура, за якою відбувається дифузія, К; R=8,31 Дж/К·моль – універсальна газова стала. За Френкелем – Брауном

[143] має місце зв'язок $D_0 = \frac{a^2}{6\tau_0}$, де *a* – період решітки; Å; $\tau_0 = 1/v$ – середній час одного коливання, с; v – максимальна частота коливання атома, 1/с. Результати розрахунку D_0 для деяких елементів представлені в таблиці 4.3.1. Для визначення енергії активації використовували теорію Брауна [143], згідно з якою теплота розпушення $Q = 3b^2 RT_{nn}$, де T_{nn} – температура плавлення металу, K; b – константа, близька до одиниці. Враховуючи це, рівняння (4.3.16) набуває вигляду

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{3b^2 T_{\pi\pi}}{T}\right)$$
(4.3.20)

Результати обчислень енергії активації представлені в таблиці 4.3.1.

Таблиця 4.3.1

Вид	$a, x10^{-10},$	ν,	$D_0, cm^2/c$	$T_{n\pi}$, K	Q, Дж/моль
елементу	М	$x10^{12}$,	(по Френкелю–Брауну)		
		1/c			
Al	4,049	8,213	0,002244	933	23259,7
Cu	3,615	6,516	0,008515	1358	33855
Fe	2,866	9,589	0,007876	1811	45148
Na	4,29	3,177	0,005847	371	9249
В	8,75	2,6057	0,019952	2349	58560,6

Дифузія бору і натрію в алюміній:

$$D = 0.02 \exp\left(-\frac{23260}{RT}\right), D = 0.006 \exp\left(-\frac{23260}{RT}\right)_{2}$$

дифузія бору і натрію в мідь: D = 0,02exp $\left(-\frac{33855}{RT}\right)$, D = 0,006exp $\left(-\frac{33855}{RT}\right)$; дифузія бору і натрію в залізо: D = 0,02exp $\left(-\frac{45148}{RT}\right)$, D = 0,006exp $\left(-\frac{45148}{RT}\right)$.

Графічна залежність дифузії бору і натрію в алюміній, мідь та залізо від температури представлена на рис. 4.3.2. З графіків видно, що натрій має невеликий в порівнянні з бором коефіцієнт дифузії. При виході на температуру вище 1,5·10⁴ К коефіціент дифузії досягає декотрої гранічної величини і вже майже не змінюється зі зростом температури. За розрахунками розподілу

температури за глибиною зразків максимальна температура припадає на об'єм діаметром 1-1,2 мкм.



Рис. 4.3.2. Залежність дифузії бору (1, 2, 3) в алюміній (1), мідь (2), залізо (3) і натрію (4, 5, 6) в алюміній (4), мідь (5), залізо (6) від температури

За межами цього розмірного інтервалу температура різко зменшується і відповідно до експериментальних даних в середньому в залежності від умов обробки складає величину від 373К до 600К.

Під дією локальної максимальної температури коефіцієнт дифузії має величину порядку 10⁻² см²/с для бору і 10⁻³ см²/с для натрію (рис. 4.3.2). Під дією усередненої температури (200 – 600 К) коефіцієнт дифузії для бору складає порядку 10^{-6} см²/с, для натрію – 10^{-7} см²/с (рис. 4.3.2). Зважаючи на температурну залежність коефіцієнта дифузії, розрахували розподіл концентрації бору за глибиною зразка на основі алюмінію. Результати розрахунку представлені у вигляді графічної залежності *с(x, T)* (рис. 4.3.3).



Рис. 4.3.3. Зміна концентрації бору по глибині дифузійного шару в залежності від температури



Рис. 4.3.4. Залежність концентрації від температури при дифузії бору в сплави на основі алюмінію, міді і заліза

На рис. 4.3.4 показана залежність концентрації від температури при дифузії бору в алюміній, мідь і залізо. Із графиків видно, що концентрація різко зростає при температурі близько 2000 К і стає більш повільною при 8000 К.

Описана кінетика дифузійних процесів пояснює високу швидкість дифузії, яка дозволяє утворювати в металі структури, без обмежень, обумовленою розчинністю і хімічної активністю металу.

4.4 Висновки до розділу 4

1. Для визначення кінетики дифузійних процесів за даними умовами насичення проводили експериментальні дослідження і розробку теоретичного моделювання дифузійних процесів. В основу дифузії в нерівноважних умовах ЕП покладена теорія Онзагера, згідно з якою перенос речовини відбувається в температурному і електричному полях. З урахуванням одночасної дії термодинамічної і електричної сил, що спричиняють дифузне перенесення речовини *i*-ого сорту, кінетика дифузії визначається за рівнянням типу Планка – Фоккера. Аналіз експериментальних і теоретичних даних дозволив припустити існування таких механізмів дифузії, як вакансійний, простий міжвузельний, краудійний.

2. Аналіз розподілу кисню по глибині армко-заліза показав, що дифузія елементів йде в основному по границях зерен. Оцінку коефіцієнта дифузії елементів нерівноважних ЕΠ підставі В умовах проводили на експериментальних даних за методом Грубе і з граничної умови першого роду дифузії в напівнескінченний простір. Експериментальне значення при коефіцієнта дифузії бору в алюміній має величину порядку 10⁻⁷ см²/с, натрію в алюміній і кисню в армко-залізо — 10^{-8} см²/с.

3. На підставі експериментальних (вимірювання температури і розподіл бору і натрію за глибиною зразка) і теоретичних (розрахунок розподілу температури і енергії активації за Брауном) даних отримана залежність коефіцієнта дифузії бору і натрію від температури.

Основні наукові результати, наведені в цьому розділі опубліковані в роботах: [148, 149, 152, 153, 154, 155, 157, 159, 163].

РОЗДІЛ 5

СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ДИФУЗІЙНОГО ШАРУ, ОТРИМАНОГО НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ ПРИ НАСИЧЕННІ В ЕП

При імпульсному впливі на поверхню металу потоками енергії при лазерній, електронно-променевої, електроіскрової обробках спостерігається утворення зміцнених зон підвищеної твердості [143-145]. Структура цих зон складається з декількох шарів, серед яких спостерігаються білі зони, що не змінюють колір після травлення. Вони формуються в специфічних умовах високої швидкості охолодження, фазовому наклепі, пластичній деформації термічними напруженнями і газокінетичними тисками (в каналі іскрового розряду). Дослідження авторів [143-145] вказують на їх дрібно дисперсну структуру близьку до аморфної, яка має високу твердість і зносостійкість. Так, практично при всіх режимах ЕГІО в поверхневих шарах зразків із Сталі 40Х утворюються специфічні структури – білі шари, мікротвердість яких перевищує у 2,5-4,5 рази мікротвердість основної структури [146, 182]. Однак, в цілому, природа і механізм утворення білих шарів не зовсім ясні.

При насиченні металів у водному розчині електроліту навколо катоду в зоні дії імпульсних розрядів виникають і діють, як показали розрахунки, потоки тепла інтенсивністю $10^6 - 10^7$ Вт/см², які забезпечують високі швидкості нагріву і охолодження $10^4 - 10^6$ К/с. Для порівняння, при лазерному впливі і сильнотечному імпульсному розряді виникають і діють джерела тепла щільністю $10^6 - 10^9$ Вт/см² [143,145], які сприяють оплавленню і випаровуванню мікрооб'ємів матеріалів електродів в місцях зіткнення, що негативно впливає на якість поверхні металів. Обробка металів при електролітному нагріві забезпечує більш м'який вплив на поверхню з утворенням зміцненого шару, який за властивостями не поступається шару після електроіскрової обробки. Під дією імпульсного розряду у водному розчині електроліту на поверхні металів формується дифузійний шар білого кольору товщиною від 50 до 100 мкм в

залежності від режиму обробки, твердість якого перевищує твердість основного металу у 2 - 6 разів.

5.1 Структура і фазовий склад поверхневого шару деяких металів і сплавів після обробки в ЕП

Характерною особливістю мікроструктури поверхневого шару після обробки металів в ЕП є утворення на ньому білого шару (Додаток Ж.1, рис. Ж.1.1). Залежно від режиму обробки, складу насичуючого середовища і оброблюваного металу білий шар має деякі особливості. Наприклад, для алюмінію і його сплавів при будь-якому режимі морфологія шару не має видимих відмінностей, тоді як для сплавів на основі заліза морфологія шару має відмінності залежно від режиму обробки і складу сплаву (Додаток Ж.1, рис. Ж.1.1, а, г, д, е). Відмінності в морфології шару спостерігаються також в залежності від складу середовища для насичення (Додаток Ж.1, рис. Ж.1.1). Крім білої зони в шарі присутня сіра зона підвищеної мікротвердості, яка розташована біля самої поверхні. На її величину, як показують результати металографічного аналізу, впливає присутність бору в електроліті.

Дифузійний шар, отриманий в результаті тривалої обробки (близько 700 хв.) (Додаток Ж.1, рис. Ж.1.1, е), за даними РСА (Додаток З.1, рис. З.1.2, а) складається з суцільного крихкого шару боридів заліза. Він являє собою безструктурну зону з нечіткою границею з матрицею і не має характерної для XTO в розплавах і порошках голчастої будови. Окремі включення з характерною для боридів твердістю утворюють підшарок глибиною до 100 -200 мкм.

У сплавів на основі заліза (Додаток Ж.1, рис. Ж.1.1, а, г, д), оброблених в режимі з меншою тривалістю електролізу (близько 20 хв), дифузійний шар являє собою теж безструктурну зону, до складу якої, згідно РСА (Додаток 3.1, рис. 3.1.2, б), входять дибориди заліза та оксиди заліза, які утворюють шар сірого кольору біля самої поверхні.

Дифузійний шар на міді представлений сполуками, вказаними у табл. 5.1.1. За ідентифікацією ліній на рентгенограмі мідного сплаву (латуні) слід виділити борид міді, потрійні сполуки Си–В–Н, гідрид СиН. У технічно чистої міді вони відсутні. Спотворення кристалічної решітки, деформація структури зерен і фаз у поверхневому шарі оброблюваних металів і сплавів, нерівномірний розподіл мікрокристалічних структур, які утворилися у шарі в процесі насичення, і знаходяться в метастабільному стані ускладнюють ідентифікацію дифракційних відгуків на рентгенограмі. Цим пояснюється деяке різноманіття придатних для ідентифікації фаз.

Таблиця 5.1.1

Результати пошарового спектрального аналізу, РСА, металографічного аналізу міді і сплаву на основі міді, оброблених в ЕП, що містить бор

Режим обробки	Глибина	Густина	Результати	Мікротвердість, кГ/м	
	шару,	почорнінь	РСА (близьки		
	МКМ	ліній	3a		
		бору,	ідентифікацію		
		відн. од.	фази)		
Cu1, j=0,9-	0	1,05	CuB ₂₄ ,	шар	матриця
$1,9A/cm^2$,	100	0	$Cu_2B_{10}H_{10}$,	170.0+10	101.2+(
U=65B,	100	0	$Cu_3B_2O_6$	1/8,8±18	$121,3\pm0,$
t=15мин.	200	0,09			96±6
Cu2, j=0,7-	0	1,3	CuB ₂₄ , CuB ₃ H ₈ ,	192±10	115,5±11;
1,1A/см ² ,	100	0.6	CuB ₂ O ₄		88,4±6
U=60В, t=40 хв	100	0,6			
	200	0			
Сплав на	-	-	CuB ₂₄ , CuB ₃ H ₈ ,	412, 240	70
основе меди			$Cu_3B_2O_6$,	0 1	
(латунь),			$Cu_{2,24}B_{105}$,	р – фаза	
$j=2,5A/cm^{2},$			CuBO ₂ , CuH	темна) -	(світла) -
U=70B, t=10xB				160-286	107

Результати пошарового спектрального аналізу (табл. 5.1.1) показали залежність розподілу бору від режиму обробки в ЕП. При тривалій (близько 40хв) дії ЕП концентрація бору убуває від поверхні у глибину металу поступово. При більшій густини струму і меншому в 2,7 разів часу дії ЕП концентрація бору поширюється подібно до ударної хвилі (в місцях розрядження бор відсутній). Стрибкоподібне поширення бору говорить на користь представленої вище моделі дифузійних процесів, згідно з якою дифузія ділиться на швидку і повільну (післядія) стадії. Швидка стадія дифузії включає вакансійний і краудіонний механізми. Переміщення вакансій і стискання атомів у напрямку дії сили створює умови для швидкого просування атомів бору. При більшому часі дії ЕП дифузія бору з насичуючого середовища істотно зменшується, але збільшуються переміщення бору всередині металу у прагненні зайняти місця з мінімумом енергії. Бор має обмежену розчинність в міді, яка при евтектичній температурі 1333 К становить 0,09 % і не реагує з міддю навіть при дуже високих температурах [147]. Однак за даними умовами обробки при відсутності середовища окислення бор реагує з міддю, утворюючи подвійні і потрійні сполуки (табл. 5.1.1). Під дією розрядів в режимі, коли густина струму досягає 2 А/см² в поверхневому шарі латуні спостерігається деформація зерен – витягнутість уздовж напрямку дії рушійної сили (електропереносу) на глибину до 100 мкм (Додаток Ж.1, рис. Ж.1.1, в). Висока швидкість нагріву (10⁶К/с) і охолодження (10⁴ К/с) сприяють утворенню ділянок у поверхневому шарі латуні, в яких при охолодженні не встигає відбутися процес виділення α і β фаз, утворюється безструктурна зона (Додаток

Ж.1, рис. Ж.1.1). Для сталі 20 (Додаток Ж.1, рис. Ж.1.1, д) дія рушійної сили (електропереносу) помітна на глибині до 5 мкм.

На рентгенограмах (рис. 5.1.1, а, б, в), отриманих при зйомці в мідному випромінюванні зразків з мідного сплаву (а) і технічно чистого алюмінію (б, в), оброблених в електролітній плазмі у вказаних на рис. 5.1.1 режимах,

спостерігається розширення дифракційного максимуму. По розширенню ліній оцінили розмір кристалітів, утворених в дифузійній зоні.



Рис. 5.1.1. Рентгенограми а) мідного сплаву (латуні); б, в, г) технічно чистого алюмінію після обробки в ЕП

Для мідного сплаву розмір утвореної фази CuB₂₄ складає порядку 16 нм. Для технічно чистого алюмінію сформована наноструктура має розмірність 6 нм за режимом обробки б) і 22 нм за режимом (в). Оцінка розмірів для зразків з технічно чистого алюмінію, обробленого у режимі (г) склала 11,1 - 11,7 нм, 17нм і 18,2 нм. Оцінка для зразків з технічно чистого алюмінію, обробленого у режимі: U = 40 B; j = 0,32-0,16 A/cm²; t = 15 хв і відпаленого при 200 °C становить 45 нм і 88 нм. Отже, розміри наноструктурних утворень залежать від режиму обробки. Зі збільшенням густини струму і часу обробки розміри наноструктур зменшуються, при цьому утворюються дрібнодисперсні включення боридів у дифузійному шарі.

5.2 Структура і фазовий склад поверхневого шару на алюмінії та його сплавах після обробки в ЕП

В результаті обробки алюмінію і його сплавів в ЕП на його поверхні сформувався дифузійний шар, мікроструктура якого представлена на рис. Л.1.1. (Додаток Л.1). Морфологія дифузійного шару має свої особливості в залежності від режиму обробки і складу сплаву. Наприклад, в дифузійнійї зоні на поверхні сплаву алюмінію з кремнієм (силумін) при обробці тривалістю 30 хвилин і більше та густини струму не менше 0,7 А/см² спостерігається подрібнення структури. Це можна пояснити спільним впливом бору, високих швидкостей нагріву і охолодження при обробці в ЕП. Для покращення фізико-механічних властивостей силумінів в них вводять різні легуючі добавки, зокрема бор і натрій [177]. У даних умовах ці елементи також впливають на формування структури дифузійного шару. Згідно РСА (рис. М.2.1, Додаток М.2) до дифузійного шару входять: β-AlB₁₂, Al₄B₂H₉, Al₃SiB₄₈. Потрійні сполуки в даному сплаві, найімовірніше, утворюються по границях кремнієвих дендритів. На рентгенограмах, оброблених зразків присутня лінія, яка ідентифікується з β-AlB₃H₁₂. Однак існування цієї сполуки обмежується температурою кипіння 318К. Тому можна припустити, що утворюється потрійна сполука Al-B-H, міжплощинні відстані якої близькі до β-AlB₃H₁₂.

Дифузійний шар після обробки сплаву Al–Be (3-3,5 %ваг Be) за результатами PCA (рис. H.2.1, Додаток H.1) складається з фази α-AlB₁₂, δ -AlH₃, боридів берилію BeB₂, Be₂B. Присутність високоборістих сполук BeB₆ і BeB₁₂ обумовлено, мабуть, сегрегацією бору по границі зерна берилію в місцях локальної дії температур. У рівноважних умовах [119] сполука Be₂B нестабільна і при температурі нижче 985 °C розпадається на Be₄B і Be₂B₃. Мікролегування бором поверхні алюмінію та його сплавів за даними спектрального аналізу не перевищує 1%ваг. При такій концентрації бору борид

122 ня боридів берилію

берилію утворюється по границям зерен берилію. Утворення боридів берилію превалює над утворенням боридів алюмінію, оскільки бор у першу чергу схильний утворювати сполуки з берилієм, бо величина стандартної ентальпії утворення ($^{0298}H_{\Delta}$) для Be₂B дорівнює 64,85 кДж/моль [102], а для AlB₁₂ -266,1 кДж/моль [177]. Можливість одночасного утворення боридів берилію і алюмінію найбільш ймовірна у нерівноважних умовах ЕП. Морфологія і склад дифузійного шару на алюмінії і його сплавах залежать від режиму електролізу при обробці в ЕП, складу металу і від його попередньої обробки. Попередня обробка алюмінієвого сплаву АД31 пресуванням під навантаженням 3т (120МПА) сприяла утворенню шару, в якому в порівнянні зі сплавом без попередньої обробки (рис. С.1.1, Додаток С.1), ідентифіковані AlB₁₀ і потрійні сполуки Al₆B₆O₂₁, NaAlH₄ більшої інтенсивності (рис. Р.2.1, Додаток Р.1-2). Деформація структури сплаву АД31 пресуванням рахунок за внутрікрісталлітних (внутрізеренних) і міжкристалічних (міжзеренних) зрушень ініціювало появу сполук Al₄B₂O₉, Al₆B₆O₂₁ с більш високою, ніж у інших зразків алюмінію інтенсивністю дифракційних відгуків 3 на дифрактограмі.

Відомо, що існує кілька модифікацій боридів алюмінію – α , β , γ [106, 116]. Результати досліджень показали, що утворення тієї або іншої модифікації залежить від хімічного складу алюмінієвого сплаву. Так кремній, що входить до складу алюмінієвого сплаву Al2 (AK12), сприяє утворенню структури бориду типу β-AlB₁₂, що узгоджується з даними робіт [116, 105] і результатами PCA (Додаток М.1).

Присутність магнію сприяє утворенню α-AlB₁₂ (Додаток Т.1). Кристалічна решітка α-AlB₁₂ будується з ікосаедрів B₁₂ і B₁₉ (рис. 1.7.1.2). Атоми алюмінію займають п'ять нееквівалентних позицій з різним ступенем заповнення. Ікосаедр B₁₂ має вісь 5-го порядку симетрії. Два валентних електрона В йдуть на утворення внутріїкосаедрічного зв'язку. Третій валентний електрон обумовлює міцні ковалентні зв'язки в кристалі. В більш складних сполуках

структурними одиницями є конгломерати з ікосаедрів B_{12} $(B_6)_{12}$, B_{12} $(B_{12})_{12}$. Безлад в складних сполуках наростає за рахунок статистичного розподілу незайнятих бором позицій, міжвузольного бору, атомів бору з різними координаційними числами, а також в разі довжин зв'язків у межах елементарної комірки [178].

Один з варіантів молекулярної форми AlB₁₂, отриманої за допомогою комп'ютерного моделювання, представлений на рис. 5.2.1. Енергетичні характеристики моделі: вільна енергія в розчиннику – -22983.09kkal/mol, внутрішня енергія в розчиннику – 822958.07 kkal/mol, електростатична взаємодія – -25.01 kkal/mol, повна взаємодія –-25.01kkal/mol, повна вільна енергія в розчиннику –-822983.09 kkal/mol.



Рис. 5.2.1. Куля-стрижнева модель молекули AlB₁₂

Однак, дана модель має мало спільного з реальною формулою молекули в дифузійному шарі. У дифузійному шарі утворюються складні конструкції з включенням двох – трьох елементів і їх модифікаціями, які утворюють нанорозмірні структури, розташовані в основному по границях зерен, фаз, мікродефектів (радіаційні, вакансії, дислокації (зсувні)). РСА оброблених в ЕП зразків з алюмінію і його сплавів показав, що в поверхневому шарі присутні лінії потрійних сполук: Na-A-H, Al- B-O, Al-B-H. Ентальпія утворення NaAlH₄ складає 113 кДж/моль [179], тобто ця сполука утворюється раніше, ніж бориди алюмінію, але в радіусі дії локальної температури 10^4 К її утворення не відбувається, оскільки вже при температурі 493 К вона розкладається. Для того, щоб її утворення мало велику ймовірність процес насичення повинен відбуватися без утворення прикатодного шару (корки) в умовах коливань температури від 373 К до 473 К, тобто в нестабільних умовах при великих швидкостях нагріву і охолодження. У цих умовах фазові перетворення не встигають відбутися і можливість існування сполук, отримання яких утруднено традиційними способами, зростає. Гідриди алюмінію, що утворюються під дією електричного розряду в умовах ЕП, де у поверхні катоду виникає деякий надлишок водню, мають полімерну молекулярну структуру (AlH₃)_n. При цьому його кристалічна форма існує у семи поліморфних модифікаціях: α - (AlH₃)_n, α' - (AlH₃)_n, β - (AlH₃)_n, δ - (AlH₃)_n, ε - (AlH₃)_n, ζ - (AlH₃)_n [73]. При розшифровці дифрактограм на окремі піки доводиться кілька модифікацій гідридів. Присутність тих чи інших модифікацій залежить від режиму обробки.

Таблиця 5.2.1.

Глибина шару, мкм	Фазовий склад
10	β - AlB ₁₂ , NaAlH ₄ , β -AlB ₃ H ₁₂ , β , δ –AlH ₃
50	α , β - AlB ₁₂ , β -AlB ₃ H ₁₂ , δ , ϵ -AlH ₃ , AlB ₁₀
100	AlB ₁₀ , α , β -AlB ₃ H ₁₂ , δ -AlH ₃ ,.
150	α -AlB ₃ H ₁₂ , ϵ -AlH ₃ .

Результати пошарового РСА алюмінію

При шліфуванні оброблених зразків на глибину до 100 - 150 мкм кількість модифікацій, за якими можна ідентифікувати один пік різко зменшується (табл. 5.2.1). В результаті відпалу оброблених алюмінієвих зразків протягом 2 годин при 773 К залишаються з гідридів рівноймовірні модифікації γ и δ - AlH₃, α - AlB₁₂, β - AlB₃H₁₂. Зростання температури спричиняє розкладання гідридів, в процесі якого водень з форми гідрид іона переходить в стан протонного газу, розчиненого в металі. При подальшому підвищенні температури водень дегазується з кристалічної решітки металу. У роботі проводили відпал

оброблених алюмінієвих зразків за різними температурами з метою дослідження впливу температури відпалу на структуру дифузійної зони. Результати РСА зразків, оброблених за різними режимами і відпалом, представлені у Додатках У.1-2 і Х.1, табл. Х.1.2. Отримані результати показали, що при відпалі одні фази розпадаються, а інші утворюються. Так, при відпалі 773 К зменшується кількість ліній NaAlH₄ і практично повністю відсутні лінії AlH₃, але зберігається потрійна сполука β -AlB₃H₁₂. Серед боридів алюмінію превалює α - AlB₁₂, оскільки в результаті відпалу відбулося перетворення $\beta \rightarrow \alpha$ із метастабільного стану в стабільний.

Фаза Al₂O₃ представлена на рентгенограмі лініями невеликої інтенсивності, і оскільки МРСА показав присутність кисню на поверхні в кількості від 1,74 до 3,56 ат.%, то можна припустити, що при обробці в ЕП оксидна плівка на алюмінії зруйнована і не утворює суцільного покриття. У присутності бору і під дією високих локальних температур утворилися тверді розчини алюмінію з бором і киснем. Оброблена в ЕП, попередньо відполірована поверхня алюмінію, представлена на рис. 5.2.2. На ній чітко видна картина дії електролітного розряду. Поверхня алюмінію має коміркову структуру, де кожна комірка відрізняється розміром і має округлу форму або нагадує неправильний багатокутник. У порівнянні з розрядами, енергія яких значно більше, наприклад, при електроіскровий обробці [40, 142], де разом зі скипанням відбувається винесення деякої кількості речовини з поверхні катоду, і утворюються ерозійні лунки, розміри яких роблять поверхню шорсткою, енергія розрядів в умовах ЕП зводить до мінімуму ці негативні фактори. У каналі розряду температура досягає величини порядку 1000 К і під дією таких температур в точці на поверхні металу речовина миттєво закипає, але як тільки дія температури припиняється (за розрахунками тривалість дії температури – 10⁻⁴ - 10⁻³ с) припиняється і закипання. В основному на поверхні алюмінію утворюється чимала кількість ледь спучених ділянок поверхні з вираженою границею світлого відтінку (рис. 5.2.2). Мікрорельєф поверхні залежить від густини електричного струму, яка в свою чергу обумовлюється станом поверхні катоду, складом насичуючого середовища в прикатодній зоні.



a) x630





Спектр	В стат.	0	Al	Si	
Спектр 1	Да	3.24	96.76		
Спектр 2	Да	2.34	97.66		
Спектр 3	Да	3.56	96.20	0.24	
Спектр 4	Да	1.84	98.16		
Спектр 5	Да	2.18	97.82		
Спектр 6	Да	1.74	98.26		
					_

Рис. 5.2.2. Мікроструктура відполірованої поверхні алюмінію після обробки у ЕП, що містить бор і дані МРСА

Згідно МРСА, розподіл бору по поверхні зразка на відміну від кисню більш рівномірний і згідно спектральному аналізу бор присутній в поверхневому шарі в кількості до 1 % ваг. Кисень же віддає перевагу розташовуванню по границях комірок (3,24 % ат.) або в місцях спучування поверхні (2,34 % ат.). Мабуть, під дією розряду в місцях спучування поверхні атоми кисню, що від початку присутні в металі, або частково залишають поверхню в результаті ерозії, або локалізуються в місцях з мінімумом енергії, утворюючи оксид алюмінію і тверді розчини алюмінію з бором і киснем (Додатки Ж.1, Ж.2, М.1, Н.1, Р.1, С.1, Ф.1).

5.3 Структура та фазовий склад поверхневого шару після обробки в ЕП сплавів на основі заліза

В результаті обробки сталі в ЕП, протягом 20 хвилин на поверхні зразка сформувався шар глибиною до 70 мкм і мікротвердістю, що перевищує твердість необробленого металу в 2 - 3 рази. Результати металографічного аналізу показали, що отриманий шар, має морфологію і структуру, яка залежить від режиму електролізу, а конкретно від густини струму (рис. 5.3.1).







Рис. 5.3.1. Мікроструктура поверхні сталі 40 після обробки в ЕП, що містить бор, протягом 20 хв при густині струму: а) 0,8 А/см², б) 0,4 А/см²

Так при досить високій густині струму спостерігається деформація зерен (рис. 5.3.1, а). Вони витягуються уздовж отриманого шару тонкими смугами, відстань між якими збільшується в міру ослаблення дії деформуючого фактору. Зі зменшенням густини струму деформація зерен менш помітна (рис. 5.3.1, б).

Прийнято вважати, що під дією розряду відбувається подрібнення структури зерна [124]. Однак, в разі обробки армко-заліза у ЕП, поряд з подрібненням зерен (рис. 5.3.2, а), спостерігається їх укрупнення (рис. 5.3.2, б). форми, який значно впливає на напрямок теплових потоків, градієнту температур, напруги в оброблюваному металі, що в кінцевому результаті призводить до утворення складних структур в поверхневому шарі металу. Кожен з елементів, що складають ЕП, спрямовується уздовж каналу розряду і активно бере участь в зміні структури катода. При цьому в технічному залізі відбувається відтік вуглецю від поверхні до границі зони термічного впливу розряду.



a) x200

б) x100

Рис.5.3.2. Мікроструктура поверхні армко-заліза після обробки в ЕП





x800

Рис.5.3.3. Мікроструктура технічного заліза після дії розряду і подальшого відпалу при 1173 К протягом 3-х годин

Цей ефект можна пояснити геометричним фактором, що впливає на поширення фронту ударної хвилі при розряді. Оскільки густина розподілу розрядів по поверхні катода залежить від геометричної форми катоду, то виникає ефект При відпалі оброблених в ЕП зразків відбувається перехід структури з метастабільного стану в стабільний, що супроводжується утворенням нових фаз. У місцях, де концентрація вуглецю підвищена, утворюються цементітна сітка у вигляді виділень по границях зерен і карбідний евтектоїд (рис. 5.3.3). Утворення цих фаз відбувається в результаті неоднорідного розподілу вуглецю в обробленому технічно чистому залізі і служить підтвердженням того, що в процесі електролізу відбувається зміна структури металу з перерозподілом елементів в дифузійній зоні, і відтоком вуглецю від поверхні до середини сплаву.

Результати металографічного аналізу (Додаток И.1-2) показують, що в залежності від складу насичуючого середовища, режиму електроліза, складу сплаву зразка, змінюються металографічні характеристики покриття, що формується на поверхні металевого зразка під час обробки в ЕП.



a) x400

б) х800

в) х1000

Рис. 5.3.4. Мікроструктура сталевого тримача катоду після тривалої дії розрядів в електроліті,: а – частина катоду, занурена в електроліт; б, в – частина катоду над електролітом

Мікроструктура матеріалу катоду після багатоциклової обробки представлена на (рис. 5.3.4, а). Крім щільного шару боридів в підшарку є

невеликі окремі включення боридів округлої форми, які при тривалому насиченні металів пронизують весь тримач катода, роблячи його крихким (рис. 5.3.4, а).

Слід зауважити, що зміна структури за об'ємом катода нерівномірна. Так, частина тримача катоду, яка виступає над електролітом, також піддавалася дії розряду, про що свідчить мікроструктура на рис. 5.3.4, б, в. Дендровідні включення в даному випадку розподілені за об'ємом нерівномірно. Згідно з визначенням [181] форма дендритів мінералів і самородних металів обумовлена формою тріщин, які вони заповнюють. Слід зазначити, що утворені дендрити мають подібні форми з катодною плямою, яка, як правило, супроводжує дію дугового розряду. У даних умовах обробки ймовірні виникнення нестабільних мікродугових розрядів, які приводять до виникнення дендровидних утворень.

При порівняно невеликій тривалості дії на метал ЕП, як правило, подібні структури не утворюється. Обробка металів при вказаних режимах (табл. 5.3.1) зводить ерозійну дію розряду до очищення поверхні від забруднень і частково окислів, підвищуючи клас чистоти поверхні до 8.

Таблиця 5.3.1.

Вид	Режим електролізу			Товщина	Мікротвердість,
матеріалу				шару,	H_{μ}^{50} , кг/мм ²
	Напруга,	Час,	Густина	МКМ	
	В	XB	струму,		
			A/cm^2		
Армко-залізо	70	24	0,5-1,5	50-70	603, 423, 350, 306,
					236, 158
Нержавіюча	30-120	696	0,1-1,2	60-85	2128,1788, 1072,
сталь					1006, 584, 328,
					306, 286
Сталь 20	50-100	28	0,42	50-80	701, 675, 370, 181,
					154
Сталь 40	90	20	0,89	50-80	795, 677, 549, 480,
					423, 306, 268

Результати металографічного аналізу зразків зі сплавів на основі заліза

Таблиця 5.1.2.

Результати металографічного аналізу зразків з армко-заліза, оброблених в ЕП у бормістячому та вуглецьмістячому середовищах.

N⁰	Склад насичуючого	уючого Товщина		Мікротвердість, H_{μ}^{50} , кГ/мм ²			
1111	середовища	шару, мкм	біла зона	під зоною	матриця		
1	бормістячий	50-80	841±74	286±30	200±15		
2	вуглецьмістячий	40-60	412±38	260±25	200±15		

В процесі розряду відбувається зміцнення поверхні катоду. При боруванні і навуглецюванні в ЕП відбувається зміцнення армко-заліза без втрати пластичності 3 утворенням унікальної структури поверхневого шару, характерною особливістю якої утворення границях зерен € ПО дрібнокристалічних карбидів і боридів заліза, що сприяє збільшенню мікротвердості в 2-4 рази (Додаток И.1-2).

5.4 Структура і фазовий склад оксидного шару, утвореного в умовах електролітної плазми на поверхні сплавів на основі заліза

(Додаток Е.1-8) показали наявність Результати MPCA кисню V дифузійному шарі після обробки сталі 20 в ЕП, концентрації якого відносяться до багатої киснем частини діаграми Fe-O, де утворюються наступні сполуки: Fe₃O₄ (27,64%О); Fe₂O₃ (30,06%О) [118]. РСА (Додаток Ц.1-2) показали присутність наступних фаз: Fe₃O₄, α , δ - Fe₂O₃, Fe₃B при обробці в борвмісному електроліті і практично всі ті ж фази оксидів, але без борвмісних сполук в електроліті, (Додаток 3.1, И.2, табл. И.2.1). Присутність в дифузійній зоні такої кількості кисню пояснюється значною окислювальною здатністю водяної пари. При даному способі обробки металу, вона утворюється навколо катоду у вигляді парової «рубашки». При високих температурах пар дисоціює: 2H₂O → 2H → 2H₂+O₂. Утворений в результаті дисоціації кисень, взаємодіє з чистим металом, окислюючи його: 2Fe+O₂=2FeO. Потім здійснюється перехід від нижчого оксиду до вищого: 6FeO+O₂=2Fe₃O₄ [119]. Таким чином, основним легуючим компонентом в даному випадку є кисень. Він концентрується по

границях зерен, утворюючи сполуки заліза з киснем. Крім того, мають місце $\alpha \rightarrow \gamma$ перетворення в сталі при обробці в ЕП. Специфіка умов, в яких відбувається насичення киснем, не дозволяє чітко встановити температурний інтервал цих перетворень в дифузійному шарі. РСА зразків після їх обробки у борвмісному і вуглецевмісному електролітах, а також морфологічні особливості дифузійного шару цих зразків дозволили зробити висновок, що бор надає специфічний вплив на формування структури і складу дифузійного шару.

При порівнянні мікроструктури (рис. 5.3.5) з даними МРСА виявилося, що Fe_3O_4 (магнетит) в основному утворюється в об'ємі зерна, а Fe_2O_3 (гематит) виділяється у вигляді великих голок від границі зерна і дрібних голок в об'ємі зерна. При великій швидкості охолодження в зоні дії локальних температур утворюється голчаста структура Fe_2O_3 з переважанням метастабільних модифікацій γ , δ , ε . Фарбуванню в коричневі тони отриманий шар зобов'язаний присутності ε -Fe₂O₃ (рис. 5.3.5).



Рис. 5.3.5. Мікроструктура дифузійного шару на поверхні армко-заліза після обробки в ЕП

Голчаста структура оксидованого шару поширена в основному на глибину до 80мкм. Структура шару, близького до матриці, не має голчастих включень в об'ємі зерна. Таке структуроутворення оксидованого шару характерно в рамках даного експерименту тільки для борвмісного електроліту. Імовірно атоми бору за даних умов змінюють на наноструктурному рівні кристалічну решітку оброблюваного металу, взаємодіють з атомами решітки з утворенням нановключень з боридів металу, що впливає на процес дифузії кисню.

5.5 Висновки до розділу 5

- Методами металографічного, РСА, МРСА, спектрального аналізів визначені структура 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 пресуванням під навантаженням сприяла утворенню шару, в якому в порівнянні зі сплавом без попередньої обробки ідентифікований борід α-AlB₁₂ і потрійні сполуки Al₄B₂O₉, Al₆B₆O₂₁, NaAlH₄, β-AlB₃H₁₂ більшої інтенсивності.
- 2. Встановлено, що в дифузійному шарі формуються складні конструкції з включенням двох трьох елементів і їх модифікацій, що утворюють нанорозмірні структури, розташовані в основному по границях, зерен, фаз, мікродефектів. Методом Селякова-Шерера оцінені розміри кристалітів, утворених в дифузійній зоні. Для мідного сплаву їх розмір порядку 16нм. Для технічно чистого алюмінію в залежності від режиму обробки має розмірність від 6нм до 22нм, для відпаленого при 200°С зразка розмір становить 45нм і 88нм. Встановлено, що зі збільшенням густини струму розміри наноструктур зменшуються. За допомогою комп'ютерного моделювання запропонований один з варіантів молекулярної форми сполуки AlB₁₂.
- 3. Результати РСА алюмінієвих зразків, оброблених за різними режимами електролізу і відпалу, показали, що при відпалі деякі фази розпадаються (в основному гідриди алюмінію) і в результаті перетворень формуються стабільні фази. Встановлено, що при відпалі технічного заліза, обробленого в ЕП, відбувається перехід структури із метастабільного в

стабільний стан, що супроводжується утворенням карбідної сітки і евтектоїда, обумовлених перерозподілом вуглецю в процесі електролізу.

- Досліджена мікроструктура відполірованої поверхні алюмінію після обробки в ЕП. Встановлено, що поверхня металу має комірчасту структуру (сліди дії мікророзрядів) з нерівномірним розподілом кисню по поверхні від 3,24% ат. до 2,34% ат.
- 5. Визначено структуру та фазовий склад дифузійної зони на поверхні сплавів на основі заліза в залежності від режиму обробки, складу насичуючої середовища і сплаву. Показано, що в результаті обробки армко-заліза в ЕП спостерігається як подрібнення, так і укрупнення зерна.
- 6. Визначено структуру та фазовий склад оксидного шару, утвореного на поверхні сплавів на основі заліза в умовах ЕП. 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. Встановлено, що на структуру і склад оксидного шару впливає присутність бору.

Основні наукові результати, які викладені в цьому розділі, опубліковано в роботах: [150, 156, 158, 160, 162, 164, 165, 166, 167, 168, 170].

РОЗДІЛ 6

ВЛАСТИВОСТІ ДИФУЗІЙНОГО ШАРУ, ОТРИМАНОГО НА АЛЮМИНІЇ ТА ЙОГО СПЛАВАХ ПРИ ОБРОБЦІ В ЕП

Практично будь-який вплив на матеріал при його обробці і експлуатації передається через поверхню твердого тіла, тому в більшості випадків поверхневі шари визначають експлуатаційні характеристики всього об'єму матеріалу. Модифікуючи поверхневий шар нанесенням покриттів з різною кристалічною структурою, можна створити умови, що дозволяють запобігти процесу зародження деформаційних дефектів і, як наслідок, підвищити механічні властивості матеріалів. Характерною особливістю мікроструктури поверхневого шару металів і сплавів після обробки в ЕП є наявність білого шару, мікротвердість (H_u) якого в 2-10 разів перевищує H_u матриці. Крім того, спостерігається загартування матричної зони зразка, так званий підшарок, розташований над білим шаром. Залежно від легуючого компонента (бор, вуглець, кисень) змінюється Н_µ дифузійного шару. Так, Н_µ армко-заліза після борування в 2 рази більше, ніж після вуглецювання. При цьому H_µ підшарку при обох видах насичення має одні й ті ж величини. Тобто, Н_и підшарку не залежить від дифузанта і обумовлена в першу чергу градієнтом температур при локальному нагріві, реалізація якого викликає зсувний механізм $\gamma \to \alpha$ перетворення при охолодженні внаслідок значної дефектності аустеніту і нерівномірності розподілу в ньому вуглецю.

Дифузійна зона, що утворюється при обробці металів в електроліті, має свої характерні особливості, що відрізняють її від властивостей основного металу. На глибині до 100 мкм під дією температурного фронту формується нанорозмірна боридна структура. Такого роду зміни в структурі можуть впливати на властивості металу: питомий опір, мікротвердість, корозійну стійкість, зносостійкість. Глибина проникнення бору змінюється в залежності від умов обробки. Хоча бориди алюмінію вивчені ще недостатньо, вони вже знаходять застосування в практиці. У зв'язку з малою питомою вагою,

міцністю, великою хімічною стійкістю, з великим поперечним перерізом захвату теплових нейтронів [114, 115, 178] зростає їх роль в ядерній енергетиці. У тих випадках, коли застосування бетонного захисту, що має велику вагу, небажано, можна використовувати так званий бораль [64], що представляє металокерамічну композицію, яка складається з дрібнодисперсних частинок карбіду бору, розподілених в алюмінієвій основі.

техніко-економічних B електротехніці 3 міркувань все більше застосування знаходить алюміній. Питомий опір алюмінію вище, а механічна міцність нижче, ніж у міді, але його густина приблизно в 3,5 рази менше, тому алюмінієвий дріт такого ж опору, що і мідний, при більшій товщині виявляється приблизно вдвічі легше. Алюміній застосовують в основному для виготовлення комбінованих проводів ліній електропередачі та ліній зв'язку (сталевоалюмінієві дроти) і все більше впроваджують у виробництво кабелі та ізольовані проводи. Провідники в місці контакту повинні мати особливі властивості. Вони повинні бути стійкими проти корозії, електричної ерозії і виносу матеріалу, не зварюватися, мати високу зносостійкість на стирання, легко оброблятися, притиратися один до одного, мати високу тепло і електропровідність і невисоку вартість. Формування на поверхні алюмінію зносостійкого, термостійкого, корозійно стійкого шару збільшить термін служби виробів з алюмінію.

У даній роботі досліджували фізичні властивості алюмінію і його сплавів після обробки в електролітній плазмі.

6.1 Експериментальне дослідження питомого електричного опору дифузійного шару.

У міжнародних стандартах максимальний питомий опір (ρ) електропровідного алюмінію не повинен перевищувати 0,028·10⁻⁶ Ом·м [94]. Легування алюмінію, звичайно, підвищує його питомий опір. В роботі для вимірювання (ρ) використовували технічно чистий алюміній і сплави на основі алюмінію після обробки в ЕП. Застосування мостової схеми для вимірювання опору алюмінію і його сплавів до і після обробки дає величину опору $R_x = \frac{R_1}{R_2} R_N$ з великою похибкою через втрати енергії в зоні контакту. Тому доречно зміну опору виражати у відносних одиницях. Однак, навіть незважаючи на зазначену похибку, результати вимірювань показують збільшення питомого опору алюмінію і його сплавів після обробки (табл. 6.1.1).

Таблица 6.1.1

Матеріал	S,	l,	R_{0x} ,	$\rho_{0x} x 10^{-2}$,	R_{xx} ,	$\rho_{xx} x 10^{-2}$,	ρ_x	R_{xx}
	см ²	СМ	Ом	Ом•см,	Ом	Ом•см,	$ ho_0$	R_{0x}
т. ч. алюміній	0,35	4	0,07	0,61	0,3	2,6	4,26	4,28
Сплав Al4 (Si-4- 8%; Mg- 0,7%)	0,3	4	0,16	1,2	2,1	16	13,3	13,13
Сплав А12	0,3	4	0,15	1,13	1,98	14,85	13,14	13,2
(Si-10-13%)								

Питомий опір алюмінію та його сплавів до і після обробки

 R_{0x} , ρ_{0x} – опір і питомий опір зразка до обробки, R_{xx} , ρ_{xx} – опір і питомий опір зразка після обробки.

З таблиці (табл. 6.1.1) видно, що порядок збільшення опору і питомого опору співпадає як у технічно чистого алюмінію, так і у сплавів. Виходячи з отриманих результатів можна сказати, що питомий опір обробленого у ЕП зразка збільшується у 4 - 13 рази в порівнянні з необробленим.

6.2 Мікромеханічні характеристики дифузійного шару

Результати мікродюрометрічних досліджень металів і сплавів, оброблених в ЕП при будь-якому режимі електролізу, показали збільшення мікротвердості на поверхні в середньому в 3-7 разів. Збільшення Н_µ відбувається на всьому об'єму зразка в 1,5-2 рази. На рис. 6.2.1 представлені мікроструктури деяких металів і сплавів з різними величинами відбитків алмазного індентора. Оптимальний режим насичення вибирається шляхом найбільш вдалого поєднання густини струму і часу обробки. Як показали дослідження, в основному ці два фактори впливають на мікромеханічні характеристики шару.



Рис. 6.2.1. Мікроструктура поверхневого шару а) міді, б) армко-заліза, в) сталі 40 після обробки в ЕП с відбитками алмазного індентору мікротвердоміру ПМТЗ



Рис. 6.2.2. Залежність мікротвердості зразка з алюмінієвого сплаву від тривалості обробки

На рис. 6.2.2 представлена залежність зміни Н_µ від тривалості обробки досліджуваного сплаву. Як бачимо, зі збільшенням часу обробки Н_µ

поверхневого шару зростає. Зі збільшенням густини струму також спостерігається зростання H_µ (рис.6.2.3).



Рис. 6.2.3. Залежність мікротвердості зразка з алюмінієвого сплаву від густини струму



Рис. 6.2.4. Зміна мікротвердості за глибиною дифузійного шару, отриманого в результаті обробки в ЕП, що містить бор: 1 – нержавіюча сталь, 2 – сталь 40, 3 – сталь 20, 4 – армко-залізо

З графіка на рис. 6.2.4 видно, що величина Н_µ для зразків, оброблених впродовж 20 – 28хв, має один порядок величини, на відміну від зразка 1, обробленого при сумарному часі 628 хв. При більшому часі обробки в

поверхневому шарі металу утворюється суцільний шар боридів заліза, H_{μ} яких становить 12 - 20ГПа. При нетривалому часі обробки (10 - 28 хв) H_{μ} шару коливається в межах від 4 до 8 ГПа в залежності від складу сплаву і режиму обробки. До складу сплаву в дифузійній зоні входять нанорозмірні включення боридів металу, розташованих в основному на границях зерен. В середньому H_{μ} поверхні зразків збільшується в 2-3 рази. На глибині понад 100 - 120 мкм H_{μ} має відмінності, обумовлені лише гартівним процесом і впливом на нього концентрації легуючих елементів (в даному випадку вуглецю) в сталі. Але вже на глибині близько 120 мкм зміна H_{μ} знаходиться в межах похибки. На рис. 6.2.5. представлено розподіл H_{μ} по глибині для різних металів. З графіків можна зробити висновок, що H_{μ} дифузійного шару, отриманого на вказаних металах за однаковими умовами обробки, залежить від температури плавлення менше, ніж у титану і цирконію.



Рис.6.2.5. Розподіл мікротвердості за глибиною дифузійного шару після обробки: 1– алюмінію, 2 – титану, 3 – армко-заліза, 4 – цирконію, 5 – міді в ЕП за наступними режимами: 1 – j=1,5 A/cm², U=30 B, t=13 хв; 2 – j=0,85 A/cm², U=70 B, t=60 хв; 3 – j=1,04 A/cm², U=70 B, t=24 хв; 4 – j=1,01 A/cm², U=55 B, t=28 хв; 5 – j=1,3 A/cm², U=65 B, t=15 хв

Як видно з графіків (рис. 6.2.5) менші значення Н_µ відповідають алюмінію, обробленому при більш низькій густини струму. Режим обробки також впливає на H_µ металу. Особливо це помітно при зміні густини струму. На рис. 6.2.6 показано розподіл H_µ для технічно чистого алюмінію, обробленого в ЕП при різній густині струму, але однакових напругах.



Рис.6.2.6. Розподіл мікротвердості за глибиною дифузійного шару для технічно чистого алюмінію, обробленого в електролітній плазмі при напрузі 50-55 В і густині струму: 1 – 2,6 А/см²; 2 –1,6 А/см²; 3 – 0,8 А/см²



Рис.6.2.7. Розподіл мікротвердості за глибиною дифузійного шару для сплаву алюмінію, обробленого в ЕП при густині струму: 1 – 5 А/см²; 2 – 2,5 А/см²; 3 – 2,8 А/см²; 4 – 2,02 А/см², і напрузі для 1– 30 В; 2, 3, 4 – 60 В

На рис. 6.2.7 показано розподіл H_{μ} для сплаву алюмінію, обробленому в ЕП за різною щільністю струму. З рис. 6.2.7 видно, що у зразків 2 і 3 спостерігаються невеликі розбіжності в H_{μ} , оскільки параметри режиму обробки цих зразків мають близькі значення. Зразок 4, оброблений при меншій густини струму, на глибині до 20 мкм за H_{μ} мало відрізняється (в межах похибки) від зразків 2, 3. А ось H_{μ} дифузійного шару, отриманого при низькій напрузі 30В, але високій густини струму на зразку 1, має більшу величину.



Рис.6.2.8. Розподіл мікротвердості за глибиною дифузійного шару для сплавів на основі алюмінію: 1, 4 – силумін (10%Si); 2 –Al-Mg (11%Mg); 3 – Al-Cr (9,5Cr); 5 – Al-W (5%W); 6 –Al-Be (3-3,5%Be), оброблених в ЕП за режимами: 1 – j=0,35 A/cm², U=65 B, t=40 хв; 2 – j=1,04 A/cm², U=50 B, t=10 хв; 3 – j=1,7 A/cm², U=60 B, t=10 хв; 4 – j=0,14 A/cm², U=50 B, t=10 хв; 5 – j=2,5 A/cm², U=30 B, t=10 хв; 6 – j=2,2 A/cm², U=30 B, t=10 хв

На рис. 6.2.8 представлено розподіл H_{μ} за глибиною алюмінієвих сплавів, оброблених за різними режимами протягом однакового проміжку часу, за винятком силуміну (40 хв). Як видно з рис. 6.2.8 сплави, леговані кремнієм, магнієм, хромом мають порівняно високі значення H_{μ} . Найменші значення H_{μ} шару спостерігалися у алюмінієвого сплаву, легованого берилієм. Хоча режим обробки Al-Be сплаву близький до Al-W сплаву, відхилення в H_µ шарів значні. Для порівняння, збільшення H_µ матриці Al-W сплаву становить 4-7 разів, в той час як для Al-Be сплаву – 1,5-2 рази. Сплави на основі алюмінію, до складу яких входять кілька легуючих елементів, після їх обробки в однаковому режимі можуть мати різні значення H_µ, оскільки одночасний вплив декількох легуючих компонентів не такий очевидний, як в бісплавах.

Таблиця 6.2.1

Зносостійкість алюмінію і його сплавів після обробки в ЕП, обчислена за втратою маси

N⁰	Вага зразка до	Вага зразка	$\Delta m = m_1 - m_2,$	Відносна
зразка	іспитів на	після іспитів на	г	зносостійкість,
	ЗНОС, <i>m</i> ₁ , <i>г</i>	знос, <i>m</i> ₂ , <i>г</i>		$\varepsilon = \Delta m_{Heodopod} / \Delta m_{odopod}$
1*	3,0609	2,510	0,0910	1
2.	3,4047	3,3312	0,0729	1,3
3.	2,270	2,190	0,0801	1,15
4.	2,155	2,101	0,054	1,68
5.	1,9298	1,9102	0,0196	4,64

1* - необроблювана поверхня

Таблиця 6.2.2

Зносостійкість алюмінію і його сплавів після обробки в ЕП, обчислена за зміною розмірів зразка

N⁰	Розмір зразка	Розмір зразка після	$\Delta h = h_1 - h_2,$	Відносна
зразка	до іспитів на	іспитів на знос <i>h</i> ₂ мм	ММ	зносостійкість,
	знос, <i>h</i> ₁ , <i>мм</i>			$\epsilon - \frac{\Delta h'}{\Delta h'}$
				$c = \Delta h_{\perp}$
1*	54,96	54,05	0,91	1
2.	54,22	53,97	0,25	3,5
3.	52,31	51,98	0,33	2,7
4.	53,01	52,60	0,41	2,2
5.	52,29	52,14	0,15	6

Δh' – зміна розміру необробленого зразка

В результаті експериментів отримали, що Si, Mg, Cr сприяють утворенню шару з підвищеною мікротвердістю.

Знос оброблених в ЕП зразків з алюмінію і його сплавів проводили на установці для випробувань валкових і штампових матеріалів із зусиллям притиску 200 кгс і швидкістю обертання 140-150 об/хв. Результати випробувань наведені в таблицях 6.2.1, 6.2.2.

Зносостійкість алюмінію обчислювалася за втратою маси і за зміною розмірів зразків. Для технічно чистого алюмінію зносостійкість після обробки збільшується в 1,5 - 3 рази, в той час як для алюмінієвих сплавів, що містять, наприклад, кремній зносостійкість збільшується в 5 разів. При проведенні випробувань на зносостійкість алюмінієвих зразків однакового складу встановлено, що на зносостійкість зразків впливає режим електролізу (Додаток 1). Оптимальний підбір величин напруги і густини струму призводить до збільшення зносостійкості поверхневого шару в 5 - 6 разів.

Отримане в ЕП покриття на алюмінії має більшу мікротвердість (від 9,11 ± 1,4 до 11,36 ± 1,3 ГПа) і відносну зносостійкості (від 1,9 до 2,5 разів) в порівнянні з покриттями, отриманими на алюмінії при анодуванні (Додаток А.1).

6.3 Дослідження корозійної стійкості алюмінію і його сплавів після обробки в ЕП

Однією з важливих характеристик поверхні алюмінію є корозійна стійкість в агресивних середовищах, а саме в лужних і кислих розчинах [95]. У літературі даних про корозійної стійкості боридних покриттів на алюмінії не зустрічається. Тому в даній роботі вивчали корозійне поведінку в лужному і кислому середовищах зразків з технічно чистого алюмінію, оброблених в ЕП.

Дослідження корозійної стійкості проводили на зразках з технічно чистого алюмінію з обробленою і необробленою поверхнею загальною площею 135мm^2 при T = 22±2 °C впродовж 24 годин в 1 н. HCl і в 1 н. NaOH впродовж 24, 48, 72 годин. Корозійна стійкість зразків визначалася за втратою маси. Зважування
зразків після корозійного випробування проводили двічі: з продуктами корозії і без них на аналітичних вагах АДВ-200 з точністю до 0,1 мг.

Якісна оцінка корозійної стійкості проводилася за допомогою візуального спостереження. Отримані результати представлені в табл. 6.3.1 і у табл. Ш.1.1, (Додаток Ш.1.). Результати РСА, представлені в таблиці 6.3.1, показали, що в поверхневому шарі алюмінію утворюється кілька модифікацій боридов алюмінію: α -AlB₁₂, β -AlB₁₂, AlB₁₀, які відносяться до високоборістих сполук [113] і мають високу міцність, хімічну стійкість і температуру плавлення [96]. У місцях з меншою концентрацією бору утворюються стійкі низькобористі сполуки: AlB₄H₂, Al₃B₃H₁₂. Поряд з боридами алюмінію на поверхні зафіксовано оксид Al₂O₃, який може утворитися в перші секунди після електролізу в розігрітому електроліті. Після корозійних випробувань в 1 н. HCl на поверхні обробленого і необробленого алюмінію з'являються сполуки, що є результатом взаємодії алюмінієвої поверхні з кислотою, тобто продукти корозії: Al₃BO₆ (Al₂O₃·B₂O₃), Al₂O₃·3H₂O, Al₂(OH)₆·3H₂O, AlH₃. Причому на обробленій поверхні утворюється лише сполука Al₃BO₆ (Al₂O₃·B₂O₃). Можна припустити, що відсутність сполук на обробленій поверхні, які утворюються на поверхні необробленого алюмінію в результаті корозії, є показником (ознакою) корозійної стійкості обробленого алюмінію зазначеним способом.

Результати аналізу, представлені в таблиці 6.3.1, показують, що в процесі корозії на обробленій і необробленій поверхнях утворюються стабільні форми оксидів.Це відповідає переходу з області розчинення в пасивну область. Утворення пасивної області уповільнює процес корозії, що наглядно представлено в табл. Ш.1.1, (Додаток Ш.1.).

Проведені випробування на корозійну стійкість оброблених в ЕП зразків з технічно чистого алюмінію показали, що швидкість корозії цих зразків в 1 н. розчині соляної кислоти в два рази менше, ніж необроблених. Тобто алюміній, який має боридне покриття, отримане вказаними способом, в два рази довше експлуатується в контакті з соляною кислотою. При випробуваннях в 1 н.

розчині NaOH продукти корозії, що утворюються на поверхні обробленого алюмінію, присутні частково і на необробленій поверхні.

Таблиця 6.3.1

Фазовий склад поверхневого шару технічно чистого алюмінію до та після іспиту на корозійну стійкість

Корозійне	не Фазовий склад поверхневого шару					
е	До іспитів на ко	орозійну стійкість	Після іспитів на короз	зійну стійкість		
	Необроблена поверхня	Оброблена поверхня	Необроблена поверхня	Оброблена поверхня		
Корозія в 1н. HCl	$\begin{array}{cc} Al_2O_3, & Al, \\ Al_2O_3 \cdot H_2O \end{array}$	$\begin{array}{c} \alpha - AlB_{12}, \beta - AlB_{12}, \\ AlB_{10}, \qquad Al_2O_3, \\ AlB_{10}, \qquad Al_2O_3, \end{array}$	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O, Al_2O_3, AlH_3, Al_2(OH)_6 \cdot 3H_2O$	$\begin{array}{l} \alpha \text{-AlB}_{12}, \ AlB_{10}, \ Al_2O_3, \\ Al_3BO_6, \ Al_3B_3H_{12} \end{array}$		
Корозія в 1н. NaCl, 24 год.		Al(BH ₄) ₃	$ \begin{array}{ccc} Al_2O_3, & Al_2O_3{\cdot} 3H_2O, \\ Al_{10}O_{13}{\cdot} H_2O, & Na_3AlH_6, \\ NaAlH_4, Al(OH)_3 \end{array} $	$\begin{array}{ccc} \alpha\text{-AlB}_{12}, & \beta\text{-AlB}_{12}, \\ Al_2O_3, & Al_{10}O_{13}\text{\cdot}H_2O, \\ Al(OH)_3 \end{array}$		
Корозія в 1н. NaCl, 72 год.			Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O, Al(OH) ₃ , Na ₃ AlH ₆	$ \begin{array}{ll} \beta\text{-AlB}_{12}, & Al_2O_3 \cdot 3H_2O, \\ Al_2O_3, & Na_3AlH_6, \\ NaAlH_4 \end{array} $		

Зі збільшенням тривалості випробування (після трьох днів перебування в агресивному середовищі) продукти корозії, що утворюються на обробленій і необробленій поверхнях, практично не відрізняються за складом. Це говорить про те, що корозійна стійкість алюмінію з обробленою поверхнею істотно не відрізняється від корозійної стійкості технічно чистого алюмінію. Як видно з табл. Ш.1.1, (Додаток Ш.1.), швидкість корозії залежить від режиму насичення технічно чистого алюмінію. Так, мінімальна швидкість корозії отримана на зразках, оброблених при напрузі 85 В і густини струму 0,3 А/см². Велика швидкість корозії в порівнянні з необробленою поверхнею алюмінію отримана на зразках, оброблених в режимі: напруга 100 В і густина струму 0,04 А/см². Сказане вище можна пояснити тим, що за даним режимом обробки, на поверхні зразка утворюється шар з неоднорідною структурою, який спричинює появу структурно-виборчої корозії.

Якісна оцінка результатів дослідження, показала, що на необробленій поверхні алюмінію при випробуваннях в лужному середовищі утворюються

дрібні і великі точкові ураження, рівномірно розподілені по поверхні зразка. Зі збільшенням часу випробування (після трьох днів витримки в 1 н. розчині NaOH) кількість цих точок збільшується. На обробленій поверхні кількість точкових уражень залежить не стільки від тривалості випробувань, скільки від режиму обробки.

В цілому даний вид корозії можна характеризувати як рівномірну корозію з точковими ураженнями, які спричиняються неоднорідністю металу або корозійного середовища. Очаг корозії може утворитися у частинки надлишкової фази, у включення, на границі зерна і в деяких інших поверхневих недосконалостей. Таким чином, дифузійний шар, отриманий на алюмінії при обробці в ЕП, підвищує корозійну стійкість зразків в 1 н. розчині соляної кислоти в 1,5 - 2 рази, а в 1 н. розчині лугу - в 1,1 - 4 рази залежно від режиму насичення. Оптимальний режим насичення за даними умовами: при напрузі 85В і густини струму 0,3 А/см².

Даний вид корозії можна характеризувати, як рівномірну корозію з невеликими точковими ураженнями.

6.4 Висновки до розділу 6

- 1. Результати мікродюрометрічних досліджень металів і сплавів, оброблених ЕП при будь-якому режимі електролізу, показали збільшення В мікротвердості на поверхні в середньому у 3-7 разів. Збільшення мікротвердості по всьому об'єму зразка становить 1,5 - 2 рази. Встановлено, що зі збільшенням часу обробки і густини струму мікротвердість поверхневого шару зростає. Представлено розподіл мікротвердості глибиною алюмінієвих сплавів різних складів, за оброблених за різними режимами. Показано, що алюмінієві сплави, леговані кремнієм, магнієм, хромом підвищені мають значення мікротвердості.
- 2. Проведено випробування на знос, оброблених в ЕП зразків з алюмінію і його сплавів, на установці для випробувань валкових і штампових

матеріалів. В результаті випробувань для технічно чистого алюмінію і алюмінієвого сплаву, що містить кремній, встановлено збільшення зносостійкості в 1,5 - 3 рази, і в 5 разів відповідно.

- 3. Досліджено корозійну поведінку технічно чистого алюмінію, обробленого в ЕП, в лужному і кислому середовищах впродовж 24, 48, 72 годин. Проведені випробування на корозійну стійкість, показали, що дифузійний шар, отриманий на алюмінії, підвищує корозійну стійкість зразків в 1 н. розчині соляної кислоти в 1,5 - 2 рази, а в 1 н. розчині лугу в 1,1 - 4 рази залежно від режиму насичення. Встановлено, що утворення стабільних форм оксидів на обробленій і необробленій поверхнях в процесі корозії, відповідає переходу з області розчинення в пасивну область, формування якої сповільнює процес корозії.
- 4. Показано, що на необробленій поверхні алюмінію при випробуваннях в лужному середовищі утворюються дрібні і великі точкові ураження, рівномірно розподілені по поверхні зразка, кількість яких залежить від режиму насичення. Даний вид корозії можна характеризувати як рівномірну корозію з точковими ураженнями, які спричиняються неоднорідністю металу або корозійного середовища.
- 5. Встановлено, то питомий опір оброблених в ЕП зразків з алюмінію і його сплавів збільшується в 4 13 рази в порівнянні з необробленим.

Основні наукові результати, що викладені в цьому розділі, опубліковані в роботах: [158, 160, 161, 166, 169, 171-174].

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розв'язано наукову задачу, яка полягає у встановленні 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. Представлена модель структури 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. Розраховані 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 10⁻³с може існувати в просторовому масштабі 10⁻⁸ – 10⁻⁶ м.

3. З використанням моделей поширення тепла для нестаціонарних і квазістаціонарних джерел описані процеси поширення тепла у нерівноважних умовах ЕП і визначено зони впливу термодинамічної сили, а саме теплової сили на процес дифузії і 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: вакансійному, простому міжвузельному і краудіонному. Отримано кількісну оцінку коефіцієнта дифузії бору в алюміній (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 100мкм 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 запропонований варіант молекулярної форми сполуки AlB₁₂.

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.

1. Лахтин Л. С. Металловедение и термическая обработка металлов. М.: Металлургия, 1976.–408 с.

 Ясногородский И.З. Нагрев металлов и сплавов в электролите. М.: Машгиз, 1949. – 128с.

3. Ясногородский И.З. В сб.: Электрохимическая и электромеханическая обработка металлов. М.: Машиностроение, 1971. – С. 117.

4. Ворошнин Л.Г., Лахтин Л. С. Борирование стали. М.: Металлургия. – 1978. – С. 238.

5. Ясногородский И.З. //Автомобильная и транспортная промышленность. –

1954.– №3.– C.23 - 27; №4. – C.19; №6. – C. 21 - 24.

6. Слугинов Н. //ЖФХО. – 1876. – Т.10. – Вып. 9.

7. Физико-химические свойства элементов// Справочник под редакцией член корреспондента АНСССР Г. В. Самсонова. К.: « Наукова думка». –1965. – 457 с.

8. Бахарев А. П., Ясногородский И. 3. Преимущества нагрева металлов в электролитах // Автомобильная и тракторная промышленность. – 1956. –№ 2. – С. 31—33.

9. Ляхович Л. С., Бельский В. И., Кухарев Б. С. К использованию электролитного нагрева для проведения химико-термической обработки //Химико-термическая обработка металлов и сплавов. Минск, 1971. – С. 48-50.

10. Патент 3840450 США, C23B13/00: Метод нанесения диффузионных покрытий. Inoue.K. Shima. Y.

11. Дураджи В.Н., Брянцев И.В. //Электронная обработка материалов. – 1972. –№2. –С. 15.

12. Inoue K; Shima Y. The characteristics of spark carburization // Trans. Iron and Steel Inst. Jap. – 1970. –V. 10. – N_{25} . – P.360.

13. Дураджи В. Н., Полотебнова Н. А. О диффузии вольфрама в сталь при нагреве в электролитной плазме // Электронная обработка материалов/ 1984. – № 1. – С. 35-37.

14. Дураджи В. Н., Брянцев А.М., и др. //Электронная обработка материалов. –
1979. – №2. – С. 15-18.

15. Терентьев С. Д. Интенсификация химико-термической обработки металлов//
Электронная обработка материалов. – 1982. – № 2. – С. 83 - 84.

16. Белкин П.Н., Пасинковский Е.А.// Металловедение и термическая обработка
 металлов. – 1989. – №5. – С.12-17.

17. Мурас В.С. //В сб. научн. тр. ФТИ АН БССР. – 1961. – Вып. 7. – С.75.

18. Лазаренко Б.Р., Дураджи В.Н., Факторович А.А. //Электронная обработка материалов. –1972. – № 3. – С.47-49.

19. Дураджи В.Н., Брянцев И.В. //Электронная обработка материалов/ 1979. – №6. – С. 20-23.

20. Лазаренко Б. Р., М.И. Лазаренко //Электронная обработка материалов. – 1978. – №1. – С. 5-7.

21. Лазаренко Б. Р., В.Н. Дураджи //Электронная обработка материалов. –1980.
– №2. – С. 50-53.

22.Ляхович Л. С., Бельский В. И., Кухарев Б. С. К использованию электролитного нагрева для проведения химико-термической обработки // Химико-термическая обработка металлов и сплавов. – Минск. – 1971. – С.48-50.

23. Дураджи В.Н., Брянцев И.В. //Электронная обработка материалов. – 1978. – №2. – С. 53-55.

24. Eichkorn E. // Metallobenfläche. – 1972. – № 2. – P. 110.

25. Дураджи В. Н., Брянцев А.М., и др. //Электронная обработка материалов. – 1979. – №2. – С. 15-18.

26. Словецкий Д.И., Терентьев С.Д. //Теплофизика высоких температур.– 1986.
– Т. 24. – № 2. – С. 347 – 352.

27. Бескаравайный Н.М., Тульский В.В. Термоэррозионный механизм разрушения электродов// Энергетическое оборудование высоковольтных импульсных установок/ Киев: Наукова думка, 1985. – С.37-40.

28. Твердохлебова С. В., Спірідонова І.М., Бондаренко А.М.// Заводська лабораторія. – 1990. – №11. – С.46-49.

29. Лазаренко Б. Р., Дураджи В.Н. //Электронная обработка материалов. –1980.
– №2. – С.50.

30. Брынзан А.П., Канцер И.Т. и др. //Электронная обработка материалов. –1990. – №3. – С. 21.

31. Руднев В.С., Гордиенко П.С. Об одном механизме формирования МДО покрытий на сплаве алюминия //Электронная обработка материалов. –1990. – №3. – С.34.

32. Грановский В.Л. Электрический ток в газе. М.: Наука, 1971. – 544с.

33. Гайсин Р.М., Сон Э.Е. и др. Объемный разряд в парогазовой среде между твердыми и жидкими электродами. М., 1990. – С.87.

34. Гайсин Р. М. Низкотемпературная плазма. Казань, 1983. – С.43 - 51.

35. Gubkin I. // App. Phys. Bd. -1987. - V. 32. - P.114.

36. Николаев А., Марков Г. А., Пещевицкий Б.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. наук.– 1977. – Вып. 5. – № 12. – С. 32.

37. Баковец В.В., Поляков О.В., Долговесова И.П. Плазменно-электрическая анодная обработа. Новосибирск. Наука, 1998. – 268с.

38. Гюнтершульце А., Бетц Г. Электролитические конденсаторы/ М.:
Оборонгиз, 1938. – 200 с.

З9. Белеванцев В.И., Терлеева О.П., Марков П.А. //Микроплазменные
электрохимические процессы. Обзор// Защита металлов. –1998. – Т.34. – №5. – С. 469 - 484.

40. Душенко В.Ф., Гитлевич А. Е. и др. О возможном механизме диффузии при электорискровом легировании и других видах импульсного воздействия на металлы // Электронная обработка материалов. – 1980. – №3. – С. 36 - 39.

41. Лазаренко Б. Р., Михайлов В. В., Гитлевич А. К. и. др. Распределение элементов в поверхностных слоях при электроискровом легировании// Электронная обработка материалов. – 1977. – № 3. – С. 28 - 33.

42. Золотых Б. Н., Марчук А. И., Никифоров С. В. и др. Кинетическая устойчивость термодинамических нестабильных автоионных смесей,

полученных и искровом импульсном разряде// Электронная обработка материалов. –1977. – № 3. – С. 24 -27.

43.Золотых Б. Н. О некоторых закономерностях искровой электрической эррозии в жидкой диэлектрической среде// Диссертация, НИИ МЭП, 1947.

44. Самервилл Дж. М. Электрическая дуга. Пер. с англ. М. – Л., 1962.

45. Карлероу Х.С. Теория теплопроводности. М.: Гостехиздат, 1947.

46. Фейман Р., Лейтон Р. Фейманофские лекции по физике. М.: Мир, 1977. – 130 с.

47. Межуева А.В., Стекольников И.С. и Эффендиев А.З. Исследование начальной стадии искры //ЖТФ. – 1950. – Т.20. – №3. – С.308.

48. Стекольников И.С. Исследование начальной стадии разряда при очень малых межэлектродных промежутках// Известия АН СССР, отдел. техн. наук. – 1950. – Вып.7. – С. 985.

49.Мандельштам С.Л., Райский С.М. О механизме электрической эрозии металлов// Известия АН СССР, серия физическая. 1949. – Т. XIII. – Вып. 5. – С.549.

50.Райский С.М. //ЖТФ. – 1940. – Т. 10. – Вып. 4. – С. 431.

51. Золотых Б.Н. Физические основы электроискровой обработки металлов. М.: Госиздат технико-теорет. Литературы. – 1953. –107с.

52. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н; Скоков Ю. А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М.: Металлургия. – 1978. – 368 с.

53. Мандельштам С.Л., Абрамсон И.С., Гогечкори Н.М., Драбкина С.И. О канале искрового разряда //ЖЭТФ. – 1947. – Т. 17. – Вып. 10. – С. 862.

54. Драбкина С.И. К теории развития искрового разряда// ЖЭТФ/ 1951. –Т. 21. – Вып. 4. – С. 473.

55. Гогечкори Н.М. Экспериментальные исследования канала искрового разряда// ЖЭТФ. – 1951. – Т. 21. – Вып.4. – С.493.

56. Спивак Г.В., Лукацкая Р.А. Электронная микроскопия малого увеличения при наличии газа атмосферного и пониженного давлений// Известия АН СССР, серия физическая. – 1951. – Т. XV. – Вып.4. – С.434.

57. Физика и техника низкотемпературной плазмы. Под ред. Древесина, М.: Атомиздат, 1980. – 280с.

58. Котельников О.И. Сюрпризы плазмы. Киев, 1980. –154с.

59. Габович Н.Д. Плазменные источники ионов, Киев: « Наукова думка».-1964.- 223 с.

60.Справочник химика. М. –Л.: Химия, 1964. – Т.3. – 930 с.

61.Лахтин Ю. М., Коган Я. Д. Азотирование стали. М.: Машиностроение. – 1976. – 256с.

62. Барьяхтар В.Г., Буравлев В.М. и др. Основы закономерности водородостимулированной диффузии. // МиТОМ. – 2000. 1964. – № 2. 1964. – С. 157-160.

63. Wessel E., Ennis P. // Sch. Mater. - 1964. - V. 41. - №1. - P.75 - 80.

64. Буравлев В.М., Милославский А.Т. и др. О влиянии водорода на диффузионные процессы в сплавах при ХТО //Водородная обработка материалов. – 1995. – С.39
65. Взаимодействие водорода с металлами / Агеев В.Н., Бекман И.Н. и др. М.:

1987. – 294c.

66. Коттерилл П. Водородная хрупкость металлов. 1964. – 1963. 1964. – С. 34-37.

67. Мороз И.С., Чечулин Б.Б. Водородная хрупкость металлов. М: Металлургия, 1967. – 327с.

68. Рыжиков А.А. и др. Прибор для определения газосодержания в отливках // В сб.: Технология машиностроения. М., Вып. 2. – 1966.

69. Красников А.И. Водород и протонный газ в металле. // Известия АН СССР.
ОТН. – 1946. – №1. – С. 23-45.

70. Клячо Ю.А. и др. Электромеханические свойства водорода в сплавах на железной основе// Хим. наука и промышленность. – 1958. –№1.

71. Лакомкий В.М. Метод локального анализа газов в металлах// В сб.: Экспериментальная техника и методы высокотемпературных измерений/ М.: Наука, 1966.

72. Bastien P. Kinetics of Hydrogen Atom Recombination of metals //5 Collog. Metallurgical, 1961. – P. 3.

73. Галактионова Н.А. Водород в металлах. – М. –1967. –303с.

74. Гуревич М. Е., Лариков Л. П., Мазанка В. Ф. и др. Влияние многократного лазерного воздействия на массоперенос в железе //В сб.: Металлофизика. – 1978. – Вып. 73. – С. 80 - 83.

75. Лариков Л. Н., Фальченко В. М; Герцрикен Д. С. и др. О механизме влияния импульсного магнитного поля да подвижность атомов в железе и алюминии// ДАН СССР. – 1978. – Т. 239. – № 2. – С. 312-314.

76. Бабей Ю. И., Гуревич М. Е., Докторович Э. Л. и др. Массоперенос атомов железа при электрогидроимпульсной обработке// Физикохимическая механика материалов. – 1979. - № 2. - С. 76—77.

77. Дерибас А. А. Физика упрочнения и сварки взрывом. Новосибирск: «Наука». – 197. – С. 132-150.

78. Герцрикен Д. С., Кривко В. П., Лириков Л. Н. и др. Ускорение диффузных процессов в железе ври многократном ударном нагружении// Физика и химия обработки материалов. – 1979.– №4.–С. 154-156.

79. Лариков Л. Н., Фальченко В. М; Герцрикен Д. С. и др. О механизме влияния импульсного магнитного поля да подвижность атомов в железе и алюминии// ДАН СССР. – 1978. – 239. – № 2. – С. 312 - 314.

80. Рыкалин Н.Н. Тепловые основы сварки. Изд. АНСССР, М., 1947.

81. Полотебнова Н. А., Дураджи В. Н. О диффузионном насыщении стали молибденом при нагреве в электролитной плазме // МиТОМ. – 1985. – №2– С. 90-92.

82. Иосинори Т. Химико-термическая обработка в электролите // Кикай гидзюцу. – 1977. – Т. 25. – № 6. – С. 118-119.

83. Патент 39446 Япония, С 23 С. Электролитическая диффузионная обработка металлов.
84. А. с. 937534 СССР, МКИ С 23 с 9/10. Состав для молибденирования стальных изделий.
85. Ванин В. С. Цементация с нагревом в электролите // ДАН УССР. – 1960. – №6. – С. 788- 790.

86. Ванин В. С.. Семенова Г. А. Цианирование стали с нагревом в электролите
// МиТОМ. –1965. – № 10. – С. 47-48.

87. Заявка 48-30814 Япония, С 23С 9/12. Электролит для искровой цементации.

88. Дураджи В. Н., Полотебнова Н. А. О диффузии вольфрама в сталь при нагреве в электролитной плазме // Электронная обработка материалов. – 1984. – № 1. – С. 35-37.

89. Патент 43-12972 Япония, С23С. Способ электролитического науглероживания. 1993.

90. Ванин В. С. Химико-термическая обработка стали в жидких средах // МиТОМ. – 1968. – №7. – С. 55-60.

91. Патент 44-1049 Япония, 10А715. Раствор для электролитической термообработки.

92. Дураджи В.Н, Лазаренко Б.Р. //Электронная обработка материалов. – 1986. – №1. – С.24.

93. Колачев Б.А., Ливанов В.А., Елагин В.И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: Металлургия. – 1981. – 414с.

94. Алюминий. Металловедение, обработка и применение алюминиевых сплавов. Под ред. Тумановой. М.: «Металлургия». – 1972. – 246 с.

95. Синявский В.С., Вальков В.Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов.
М.: Металлургия. – 1986. – 368с.

96. Самсонов Г.В., Марковский Л.Я. и др. Бор, его соединения и сплавы. Киев: Из-во АН УССР. – 1960. – 592с.

97. Неронов В.А., Самсонов Г.В. О методах получения и свойствах боридов алюминия // Порошковая металлургия. – 1965. – №7. – С.67 - 73.

98. Неронов В.А. Обзор данных по диаграмме состояния системы Al – B // Порошковая металлургия/ 1989. – №10. – С.58 - 61.

99. Кислый П.С., Неронов В.А., Прихна Т.А., Бевза Ю.В. Бориды алюминия. Киев: Наук. Думка. – 1990. – 192 с.

100. Серебрянский В.Т., Эпельбаум В.А., Жданов Г.С. К диаграмме состояний системы алюминий-бор. //Докл. АН СССР. – 1961. – №4. – С.884-886.

101. Серебрянский В.Т., Эпельбаум В.А., Жданов Г.С. Диаграмма состояний системы алюминий-бор //Журн. неорг. химии АН СССР. – 1967. – 12. - Вып.9. – С. 2486 - 2493.

102. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М.: Атомиздат. – 1975. – 376с.

103. Неронов В.А. К вопросу о диаграмме состояния алюминий - бор// Журн. неорг. химии АН СССР. – 1969. – Вып.6. – №14. – С. 1704 - 1705.

104. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия. – 1970. – Т.1. – 454с.

105. Samsonov G.V., Neronov V.A., Lamikhov L.K. The conditions, structure, and some properties of phases in the Al - B system // J. Less Common Metals. – 1979. – $67. - N_{2}12. - P. 291-296.$

106.Серебрянский В.Т., Эпельбаум В.А., Жданов Г.С. К диаграмме состояний системы алюминий-бор. //Докл. АН СССР. – 1961. – №4. – С.884-886.

107. Серебрянский В.Т., Эпельбаум В.А., Жданов Г.С. Диаграмма состояний системы алюминий-бор. //Журн. неорг. химии АН СССР. –1967. – 12. –Вып.9. – С. 2486 - 2493.

108. Kohn J.A., Katz G., Giardini A.A. AlB_{10} , a new phase and critique on the aluminum borides // Z. Kristallogr.-1958. - 111. - No1. - P. 53-62.

109. Ламихов Л.К., Неронов В.А., Речкин В.Н. и др. О фазе β-AlB₁₂ в системе кремний - алюминий - бор // Изв. АН СССР. Неорган. Материалы. – 1969. –5. – №7. – С.1214-1217.

110. Голикова О.А., Орлов В.М. и др. Получение монокристаллов AlB₁₂ // Изв. AH СССР. Неорган. Материалы.– 1977. –13. – №6. – С.1097-1098.

111. Корсукова М.М., Попов В.Б., Гурин В.Н. Получение монокристаллов додекаборида алюминия – перспективного высокотвердого материала// Сверхтвердые материалы. – 1980. – №6. – С.7 - 9.

112. Higashi, Iwami Crystal chemistry of α -AlB₁₂ and γ -AlB₁₂ // Journal of solid state chemistry. – 2000. – vol. 154. – No 1. – P. 168-176.

113. Matkovich V.I., Economy I., Giese R.F. In presence of carbon in aluminum borides // J. Amer. Chem. Soc. –1964. – 86. – №12. – P. 2337-2340.

114. Голикова О.А. Бор и его соединения в современном полупроводниковом приборостроении // Материаловедение. – 2000. – №2. – С.41 - 48.

115. Голикова О.А. Пленки аморфного бора с повышенной электропроводностью// ФТТ. – 2000. – Т. 34. – № 3. – С.369-372.

116. Голикова О.А., Соматов С. Бор его полупроводниковые соединения. Ташкент: «Фан». – 1982. – 30с.

117. Банных О. А., Будберг П.Б., Алисова С. П. и др. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. М.: Металлургия. – 1986. – 115с.

118. Диаграммы состояния двойных металлических систем под ред. ЛякишеваН.П. М.: Машиностроение. – 1996-2000 г.

119. Окисление металлов. Т. 2. Под ред. Бенара Ж. Перев. с франц. М: «Металлургия».- 1960. - 444с.

120. Новые материалы из оксидов и синтетических фторсиликатов. Под ред. Тресвятского С.Г. Киев: «Наукова думка». 1982. – С.102-104.

121. Фриш С.Э. Оптические спектры атомов. М. –Л.:Физматгиз, 1963. – с.640.

122. Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров. М.: 1977. – с.640.

123. Жлуктенко Е.И. и др. Влияние окислов железа на процесс электролизного борирования// МиТом. – 1978. – №2. – С.43-45.

124.Дружинин М.А, Сухомлин В.И. и др., Особенности структуры белых слоев на поверхности качения железнодорожных колес// МОМ. – 2008. – №2. – с. 3 -7. 125.Упрочнение поверхности деталей комбинированными способами. Москва: »Машиностроение». 1991. – 121 с.

126. Дураджи В.Н, Лазаренко Б.Р. Электронная обработка материалов. –1986.–
№ 1. – С.24.

127. Григорьев А.И. О переносе энергии и формировании электрического тока в окрестности опущенного в электролит сильно нагретого протекающим током электрода. ЖТФ.–2004.– т.74.– Вып.5. – С.38-43

128. Ashby E.C., Foster W.E. A new and convenient route to the aminoboranes.– J. Amer.Chem. Soc.– 1962.– vol. 84.– P.3407-3408.

129. Мальцева Н.Н., Хаин В.С. Боргидрид натрия. – М.: Наука, 1985. – 207с.

130.Adams R. M. Boron, metallo-boron compounds and boranes. N.Y. ect.: Inter. Publ. 1964. –765p.

131. Ширяева С.О., Григорьев А.М. // ЖТФ, 2003. – Т.73. – Вып. 7. – С.21-27.

132. Арцимович Л. А. Что каждый физик должен знать о плазме. М.: Атомиздат, 1976. – 110с.

133. Сілін Р.І., Гордєєв А. І. Вібраційні машини для зміни властивостей води// вібрації в техніці та технологіях.– 2013. – №4(72). – С.123.

134. Райзер Ю. П. Физика газового разряда М.: Наука. 1992, 536с.

135. Смирнов Б. М. Введение в физику плазмы. 2 изд. М.: Наука, 1982, 176с.

136. Грановский В.Л. Электрический ток в газе. Т.2. М.: Наука. 1971. – С.292-332.

137. Зайт В. Диффузия в металлах. Под ред. Болтаса Б. И. М., 1958. – 247с.

138. Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах. М.: «Металлургия». –1978. – 248с.

139. Комаров Ф. Ф. Ионная имплантация в металлы. М.:»Металлургия».- 1990. -216с.

140. Манинг Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. Пер. с англ. М.: Мир. – 1971. – 277с.

141. Crank J. The mathematics of Diffusion. London, 1956.

142. Гитлевич А. Е., Михайлов В. В. и др. Электроискровое легирование металлических поверхностей. – Кишинев, 1985.

143. Фрейдлин М. Г. и др. Структурные особенности слоев, полученных при электроискровом легировании титановых сплавов // Электронная обработка материалов .-1986. -№ 2. - С. 26-28.

144. Крапошин В. С. Связь особенностей микроструктуры и характеристик тепло- и массопереноса в железе технической чистоты при лазерном нагреве// Физика и химия обработки материалов. – 1989. – № 1. – С. 32-37.

145. Миндюк В.К., Бабей О природе белых слоев, возникающих в процессе некоторых видов обработки стали// Физ.-хим. механика материалов.– 1973. – 9.М №4. – С. 33-39.

146. Вол Л. Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М., 1959. – Т.1. – С. 701-703.

147. Таран Ю.Н., Куцова В.З., Вейнов А.М. Закономерности монотектического структурообразования силуминов // Теория и практика металлургии/ 2000. – №5. – С. 38 – 41.

148. Федоренкова Л.И. Investigation of the saturatin with boron of aluminum and its alloys in aquous solution of electrolyte / Федоренкова Л.И., Спиридонова И.М.// Вісник ДДУ. Фізика. Радіоелектроніка. – 1998. – $N_{23.}$ – С.10-18.

149. Федоренкова Л.И. Физико-химические процессы в прикатодном слое / Федоренкова Л.И. // Вісник ДДУ. Фізика. Радіоелектроніка. – 1999. – №4. – С. 46-51.

150. Федоренкова Л.И. // Вісник ДДУ. Фізика. Радіоелектроніка. – 1999. – №5. – С. 56-60.

151. Федоренкова Л.И. Особливості насичення при обробці алюмінію та його сплавів в електролітній плазмі / Федоренкова Л.И., Спиридонова И.М // Доклади НАН України. – 2002. – Т. 10, № 11. – С. 71-75.

152. Федоренкова Л.И. Особенности диффузии при обработке металлов в электролитной плазме / Федоренкова Л.И. // Вісник ДНУ. Фізика. Радіоелектроніка. – 2007. – №12. – С. 104-106.

153. Федоренкова Л.И. Об активирующем факторе диффузионных процессов при ХТО
/ Федоренкова Л.И. // Вісник ДНУ. Фізика. Радіоелектроніка. – 2010. – №7. – С. 79-84.

154. Федоренкова Л.И.Вплив попередньої пластичної деформації на дифузію бору та вуглецю в сплавах на залізній основі / Філоненко Н. Ю, Федоренкова Л.И. // Металознавство та обробка металів. – 2010. – Т. 2. – №10. – С. 46-51.

155. 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.

156. Федоренкова Л.И. Особенности диффузионного слоя, сформированного под действием электролитного разряда / Федоренкова Л.И. // Вісник ДНУ. Фізика. Радіоелектроніка. – 2012. – №2. – С.86-93.

157. Федоренкова Л.И. Температурное воздействие электролитной плазмы на структуру поверхности металла / Федоренкова Л.И.// Физика и техника высоких давлений. – 2014. – Т.24. – №1. – С. 136-144.

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

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

160. Fedorenkova L.I. Influence of chemical composition of aluminum alloys to properties of covering/ Fedorenkova L.I., Spiridonova I.M. // Trans. of 8th Int. Metallurgical Symp. "Metal-99", Ostrava, May, 1999. – P.251-253.

161.Федоренкова Л.И. Коррозионные свойства боридного покрытия на поверхности алюминия / Федоренкова Л.И., Спиридонова И.М. // VI Міжнародна конференція-виставка "Проблеми корозії і протикорозійного захисту матеріалів", Корозія 2002, Львів.

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

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

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

165. Федоренкова Л.И. Структура поверхностного слоя армко-железа, упрочненного в электролитной плазме / Федоренкова Л.И. // Сб. научных трудов Межд. конфер. Митом, серия: Стародубовские чтения, Днепропетровск, 2007. – С.162-165.

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

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

168. Fedorenkova L. About boride layer structure on the aluminum surface [Текст]/ Fedorenkova L. // XIII Міжнар. Конфер. з фізики і технології тонких плівок та наноструктур, 16-21 травня, Івано-Франківськ, 2011. – С.217.

169. Федоренкова Л. И. О некоторых свойствах алюминия, обработанного в условиях электролитной плазмы [Текст] / Федоренкова Л.И. // Матер. VI Межд. Научн.конфер. ФММН'2012, 14-15 октября, Харьков, 2012. – С.101-106.

170. Fedorenkova L. Formation of the hydride of metals in the process electrolytic heating [Teκct]/ Fedorenkova L, Spiridonova I.M. // VI Internat. conf. "Hydrogen Materials Science and cemistry of metal Hydrides"Yalta, 1999. – P. 34-35.

171. 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.

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

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

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

175. Yokokawa H. Tables of Thermodynamic Properties of Inorganic Compounds // J. Nat. Chem. Lab. Ind. – 1988. – Vol. 83. –P. 27.

176. Голикова О.А. ФТТ. - 1987. -29. - 9. - Р.2869.

177. Маккей К., Водородные соединения металлов, пер. с англ., М., 1968.

178. Упрочнение поверхности деталей комбинированными способами. Москва: Машиностроение. 1991. – 121 с.

179. Советский энциклопедический словарь. – М.: Сов. Энциклопеди. – 1984. – 1600с.

ДОДАТКИ

Додаток А

Таблиця А. 1. 1

Вплив режимів борування і активації електроліту на властивості шару, який утворюється на поверхні алюмінію та його сплавів

N⁰	Режим ел	ектроліза	Режим ак	тивації	Товщина	Мікротве	Відносна
	Густина	Напруга,	Густина	Напруг	шару, мкм	рдість,	зносостійкість,
	струму,	B	струму,	a, B	107	кг/мм ²	$\epsilon = \Delta m_{\text{sm}} / \Delta m_{o \delta p}$
	A/cm^2		A/cm ²				Ĩ
1	0,35	20	-	-	8 -10	-	1,11
	0,35	20	0,8	20	15	-	1,11
	0,35	20	1,2	30	20	350±14	1,14
	0,35	20	1,8	60	23	380±24	1,17
	0,35	20	2	70	24	370±21	1,17
	0,35	20	2,5	150	26	387±18	1,18
2.	0,5	120	_	-	40±4	798±27	1,4
	0,5	120	0,8	20	42±7	805±24	1,4
-	0,5	120	1,2	30	43±9	911±15	1,9
-	0,5	120	1,8	60	60±14	911±14	1,95
-	0,5	120	2	70	62±12	912±14	1,9
	0,5	120	2,5	150	50±17	875±21	1,4
3.	0,9	110	-	-	60±6	908±24	1,6
	0,9	110	0,8	20	60±7	909±15	1,65
	0.9	110	1.2	30	68±4	941±34	2.1
	0.9	110	1.8	60	67±6	943±24	2,1
	0.9	110	2	70	68±3	945 ± 27	2
	0.9	110	2.5	150	62+6	909+29	17
4	0.9	90	-	-	60+5	870+12	1.5
1.	0.9	90	0.8	20	65+4	987+24	2
	0.9	90	1.2	30	68+3	978+17	1.95
	0.9	90	2	70	67+5	1007+23	21
	0.9	90	2.5	150	60+5	910+14	19
5	1.2	50		-	63+3	909+17	1.76
<u>J.</u>	1,2	50	0.8	20	62+4	909 ± 17	1,70
	1.2	50	1.2	30	67+5	1002+27	22
	1.2	50	1.2	60	67+3	1002 ± 27 1006+13	2,2
	1,2	50	2	70	68+5	1000 ± 13 1004 ±12	2,1
	1,2	50	2 5	150	66±5	910+1/	1.8
6	1,2	30	2,5	150	62+5	0.00+27	1,0
0.	1,0	30	-	- 20	65 ± 3	909 ± 27	1,75
	1,0	30	0,8	20	 69±5	909 ± 24 1124 ±10	2,2
	1,0	30	1,2	<u> </u>	00 ± 3	1134 ± 19 1141+21	2,4
	1,0	30	2	/0	00 ± 7	1141 ± 21	2,3
	1,8	30	2,5	150	03±8	909±19	1,9
/.	2,1	140	-	-	40±4	480 ± 24	1,2
	2,1	140	0,8	20	45±6	49/±1/	1,2
	2,1	140	1,2	30	4/±3	512±23	1,4
	2,1	140	2	//0	4'/±'/	548±12	1,5
	2,1	140	2,5	150	42±3	490±23	1,2
Анодо	2,5				65±9	500 ± 50	1,5
ваний							
шар							

Додаток Б.1

Рентгенограма прикатодного шару



Рис. Б. 1.1. Рентгенограма прикатодного шару

Додаток Б.2.

Результати РСА прикатодного шару

Таблиця Б.2.1

angle	I/I ₀ , %	d	NaBH ₄	Na ₂ BH ₃ CO ₂	NaAlH ₄	Na ₃ AlH ₆	B ₂ O ₃	B ₁₃ C ₂	B ₄ C
22,6	4	4,9434		4,96(100)					
27,8	4	4,0324						4,03 (30)	
29,6	5	3,792						3,79 (100)	
32,9	12	3,4206					3,42 (50)		
35	17	3,2212		3,29(80)					
36,6	9	3,085	3,082(100)						
38,3	9	2,9528							
40,5	100	2,7986				2,793(80)			
42	4	2,703				2,715(40)			
43	15	2,643							
43,4	11	2,6198							
44,6	27	2,5527							
46,6	39	2,4489							
48,2	4	2,3723		2,37(60)					
51	8	2,25		2,22(40)					2,251(17)
52,8	41	2,179	2,181(50)						
53	15	2,171						2,166(1)	
56,3	4	2,053							
56,6	3	2,0432							
59,6	9	1,9491				1,941(80)			
60,3	18	1,9297		1,93(40)					
61,8	4	1,8862			1.88(80)	1,884(40)			
65,2	17	1,798							
66	3	1,7785	1,778(15)	1,77(40)					
69	3	1,7102				1,717(40)	1,710(50)		
70,5	12	1,678		1,68(40)					
71,5	5	1,658			1,655(80)				
73	4	1,6285						1,628(25)	
73,8	8	1,6133		1,61(40)					
75,8	3	1,5769				1,58(70)			
76,5	4	1,5659				1.57(80)			
78,9	4	1,5245			1,528(80)		1,522(20)		
80,8	4	1,4945		1,50(40)					
81,6	5	1,4824		1,48(20)					
83,1	14	1,4604						1,461(13)	
86,5	5	1,4137	1,414(4)						
87,5	3	1,4008						1,404(15)	1,4000(9)
88,6	4	1,387	1,378(11)						
97,2	7	1,2913						1,290(8)	1,285(10)

Продовження таблиці Б.2.1

angle	I/I ₀ , %	d	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ B ₅ O ₈ · H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇ · 5H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	γ -Na ₂ B ₆ O ₁₀
22,6	4	4,9434					
27,8	4	4,0324					
29,6	5	3,792					
32,9	12	3,4206					
35	17	3,2212				3,22(40)	
36,6	9	3,085					
38,3	9	2,9528			2,94(100)		2,96(100)
40,5	100	2,7986			2,79(50)		
42	4	2,703					
43	15	2,643	2,66(60)				
43,4	11	2,6198			2,60(60)		
44,6	27	2,5527				β 2,55(100)	
46,6	39	2,4489		2,45(80)			
48,2	4	2,3723					
51	8	2,25					
52,8	41	2,179					
53	15	2,171		2,18(20)			
56,3	4	2,053		2,05(20)			
56,6	3	2,0432	2,036(60)				
59,6	9	1,9491		1,945(20)		1,96(50)	
60,3	18	1,9297	1,926(60)				
61,8	4	1,8862	1,877(30)				
65,2	17	1,798				1,79(60)	
66	3	1,7785					
69	3	1,7102					1,716(30)
70,5	12	1,678				1,67(40)	
71,5	5	1,658					
73	4	1,6285				1,629(40)	
73,8	8	1,6133					
75,8	3	1,5769					
76,5	4	1,5659					
78,9	4	1,5245					
80,8	4	1,4945					1,495(10)
81,6	5	1,4824				1,48(20)	
83,1	14	1,4604					
114,9	4	1,149					1,15(30)
126,7	4	1,084				1,08(40)	
132	3	1,0603				1,06(20)	
114,9	4	1,149					1,15(30)

Додаток В.1.

Таблиця В.1.1.

n_{e}, cm^{-3}	10^{6}	10^{8}	10^{10}	10 ¹²	10 ¹⁶	10^{18}
$10^{3}\mathrm{K}$ $\tau_{ei} = \frac{15.8 \cdot 10^{2}}{n}, \mathrm{c}$	15,8.10-4	15,8·10 ⁻⁶	15,8·10 ⁻⁸	15,8·10 ⁻¹⁰	15,8·10 ⁻¹⁴	15,8·10 ⁻¹⁶
$10^4 \mathrm{K}$ $\tau_{ei} = \frac{5 \cdot 10^4}{n}, \mathrm{c}$	5.10-2	5.10-4	5.10-6	5.10-8	5.10-12	5.10-14
$\frac{10^{5} \text{K}}{\tau_{ei}} = \frac{15,8 \cdot 10^{5}}{n}, \text{ c}$	1,58	15,8.10-3	15,8·10 ⁻⁵	15,8.10-7	15,8·10 ⁻¹¹	15,8·10 ⁻¹³

Розрахункові дані для середнього часу між двома зіткненнями

Таблиця В.1.2.

Розрахункові дані для часу зіткнення іонів в залежності від концентрації електронів та температури

n_e, cm^{-3}	10^{6}	10^{8}	10^{10}	10^{12}	10^{16}	10^{18}
10 ³ K						
$H^{+}t_{ii} = 43t_{ei}$, c	$6,77 \cdot 10^{-2}$	$6,77 \cdot 10^{-4}$	6,77·10 ⁻⁶	6,77·10 ⁻⁸	$6,77 \cdot 10^{-12}$	$6,77 \cdot 10^{-14}$
$B^{3+}t_{ii} = 199t_{ei}$, c	$31,4\cdot10^{-2}$ $45,7\cdot10^{-2}$	$31,4\cdot10^{-4}$ $45.7\cdot10^{-4}$	$31,4\cdot10^{-6}$ $45.7\cdot10^{-6}$	$31,4\cdot10^{-8}$ $45,7\cdot10^{-8}$	$31,4\cdot10^{-12}$ 45, 7·10 ⁻¹²	$31,4\cdot10^{-14}$ 45, 7·10 ⁻¹⁴
$Na^+ t_{ii} = 289t_{ei}$, c				- ,		- ,
10^{4} K						
$H^{+}t_{ii} = 43t_{ei}$, c	2,14	$2,14 \cdot 10^{-2}$	$2,14 \cdot 10^{-4}$	$2,14 \cdot 10^{-6}$	$2,14 \cdot 10^{-10}$	$2,14 \cdot 10^{-12}$
\mathbf{P}^{3+} 100 c	9,92	9,92·10 ⁻²	9,92·10 ⁻⁴	9,92.10-6	$9,92 \cdot 10^{-10}$	$9,92 \cdot 10^{-12}$
B $t_{ii} = 199t_{ei}$, C	14,45	$14,45 \cdot 10^{-2}$	$14,45 \cdot 10^{-4}$	$14,45 \cdot 10^{-6}$	$14,45 \cdot 10^{-10}$	$14,45 \cdot 10^{-12}$
$Na^{+}t_{ii} = 289t_{ei}, c$						
10 ⁵ K						
$H^{+}t_{ii} = 43t_{ii}$, c	67,7	0,677	$0,677 \cdot 10^{-2}$	0,677.10-4	0,677.10-8	$0,677 \cdot 10^{-10}$
D^{3+} 100 c	313,7	3,137	$3,137\cdot10^{-2}$	$3,137 \cdot 10^{-4}$	$3,137\cdot10^{-8}$	$3,137\cdot10^{-10}$
B $t_{ii} = 199t_{ei}$, C	456,7	4,567	$4,567 \cdot 10^{-2}$	$4,567 \cdot 10^{-4}$	$4,567 \cdot 10^{-8}$	$4,567 \cdot 10^{-10}$
$Na^{+}t_{ii} = 289t_{ei}, c$						

170

Додаток В.2.

Таблиця В.2.1.

Розрахункові дані для часу передачі енергії електрона при його взаємодії з

n_{e}, cm^{-3}	10 ⁶	10 ⁸	10 ¹⁰	10 ¹²	10 ¹⁶	10 ¹⁸
10 ³ K						
$H^+ t_E = 0.9 \cdot 10^{-2} t_{ei}$, c	$0,15 \cdot 10^{-6}$	0,15.10-8	0,15.10-10	$0,15 \cdot 10^{-12}$	$0,15 \cdot 10^{-16}$	0,15.10-18
D^{3+} 10 -2	3,11.10-6	3,11.10-8	$3,11 \cdot 10^{-10}$	$3,11\cdot 10^{-12}$	$3,11 \cdot 10^{-16}$	3,11.10-18
$\mathbf{B}^{s} t_{E} = 19, 7 \cdot 10^{-2} t_{ei},$	6,6·10 ⁻⁶	6,6·10 ⁻⁸	6,6.10-10	6,6·10 ⁻¹²	6,6.10-16	6,6·10 ⁻¹⁸
Na ⁺ $t_E = 41, 8 \cdot 10^{-2} t_{ei}$,	,					
10 ⁴ K						
$H^+ t_F = 0.9 \cdot 10^{-2} t_{oi}$, c	4,6·10 ⁻⁶	4,6.10-8	4,6.10-10	4,6.10 ⁻¹²	$4,6\cdot 10^{-16}$	$4,6\cdot 10^{-18}$
D^{3+} , 10.7 10 ⁻² ,	98,5·10 ⁻⁶	98,5·10 ⁻⁸	98,5·10 ⁻¹⁰	98,5·10 ⁻¹²	98,5·10 ⁻¹⁶	98,5·10 ⁻¹⁸
B $t_E = 19, / \cdot 10^{-2} t_{ei},$	$209 \cdot 10^{-6}$	$209 \cdot 10^{-8}$	209.10-10	209·10 ⁻¹²	$209 \cdot 10^{-16}$	209.10-18
$\operatorname{Na}^{+} t_{E} = 41,8 \cdot 10^{-2} t_{ei},$,					
10 ⁵ K						
$H^+ t_F = 0.9 \cdot 10^{-2} t_{oi}$, c	0,15.10-3	0,15.10-5	0,15.10-7	0,15·10 ⁻⁹	0,15.10-13	0,15.10-15
D^{3+} 10.7 10 ⁻²	0,31.10-2	$3,1.10^{-5}$	$3,1\cdot 10^{-7}$	$3,1\cdot 10^{-9}$	$3,1\cdot 10^{-13}$	$3,1\cdot 10^{-15}$
B $t_E = 19, / \cdot 10^{-2} t_{ei},$	0,66.10-2	6,6·10 ⁻⁵	6,6·10 ⁻⁷	6,6·10 ⁻⁹	6,6.10-13	6,6.10-15
$\mathrm{Na}^+ t_E = 41, 8 \cdot 10^{-2} t_{ei},$						

важкою частинкою



Рис. Д.1.1. Результати МРСА алюмінієвого зразка після обробки в ЕП в режимі: U= 40B, j=1,2 A/см², t=10хв



Рис. Д.2.1. Результати МРСА алюмінієвого зразка після обробки в ЕП в режимі: U= 40B, j=1,2 A/см², t=10хв



Рис. Д.3.1. Результати МРСА алюмінієвого зразка після обробки в ЕП в режимі: а) U= 40B, j=1,2 A/см², t=10хв; в) U= 30 B, j=0,9- 1,02A/см², t=8хв



Рис. Д.4.1. Результати МРСА алюмінієвого зразка після обробки в ЕП в режимі: U= 30 B, j=0,9- 1,02A/см², t=8хв

Додаток Е.1.



Результати МРСА оксидованого шару на армко-залізі



Певно пропуще	ений пік : 3.692 keV	
Параметри обр	обки : Всі елементи	(Нормалізован)
Кількість ітера	цій = 4	
Еталон :		
O SiO_2 4-o	кт-2008 05:13 РМ	
Mg MgO 1-W	июн - 1999 12:00 AM	
Si SiO ₂ 18-	-сен-2008 02:55 РМ	
Mn Mn 29	окт-2008 05:56 РМ	
Fe Fe 18	-сен-2008 04:18 РМ	
Елемент	Ваговий %	Атомний%
O K	33.84	59.30
Mg K	0.78	0.90
Si K	14.08	14.05
Mn K	0.51	0.26
Fe K	50.79	25.49
підсумки	100.00	





Кіль	Кількість ітерацій = 4						
Етал	Еталон :						
0	SiO_2	4-окт-2008 05:13 РМ					
Mg	MgO	1-июн-1999 12:00 АМ					
Al	Al_2O_3	4-окт-2008 05:18 РМ					
Si	SiO_2	18-сен-2008 02:55 РМ					
Ca	CaF_2	16-сен-2008 04:13 РМ					
Mn	Mn	29-окт-2008 05:56 РМ					
Fe	Fe	18-сен-2008 04:18 РМ					

Елемент	Ваговий %	Атомний%
O K	33.49	58.92
Mg K	0.72	0.84
Al K	0.30	0.31
Si K	13.75	13.78
Ca K	0.30	0.21
Mn K	0.66	0.34
Fe K	50.78	25.60
підсумки	100.00	



Электронное изооражение т



Кількість ітерацій = 3 Еталон : О SiO₂ 4-окт-2008 05:13 PM Mg MgO 1-июн-1999 12:00 AM Si SiO₂ 18-сен-2008 02:55 PM Ca CaF₂ 16-сен-2008 04:13 PM Mn Mn 29-окт-2008 05:56 PM Fe Fe 18-сен-2008 04:18 PM

Елемент	Ваговий %	Атомний%	
O K	32.25	58 30	
Mg K	0.82	0.98	
Si K	11.71	12.06	
Ca K	0.30	0.22	
Mn K	0.52	0.27	
Fe K	54.40	28.17	
підсумки	100.00		

Додаток Е.4.



Электронное изображение 1



Кількість ітерацій = 3

Еталон :

О SiO₂ 4-окт-2008 05:13 РМ

Al Al₂O₃ 4-окт-2008 05:18 PM

Fe Fe 18-сен-2008 04:18 PM

Елемент	Ваговий %	Атомний%	
O K	24.39	52.80	
Al K	0.45	0.57	
Fe K	75.16	46.62	
підсумки	100.00		





Кількість ітерацій = 3

Еталон :

O SiO ₂	4-окт-2008 05:13	PM
Al Al ₂ O ₃	4-окт-2008 05:18 РМ	
Si SiO ₂	18-сен-2008 02:55 РМ	
Fe Fe	18-сен-2008 04:1	8 PM
Елемент	Ваговий %	Атомний%
O K	24.29	52.58
Al K	0.48	0.62
Si K	0.24	0.29
Fe K	74.99	46.51
підсумки	100.00	






Певно пропущений пік : 2.320 keV Параметри обробки : Всі елементи (Нормалізований) Кількість ітерацій = 3

Еталон :

$\begin{array}{ccc} O & SiO_2 \\ Na & NaAlSi_3 \\ Mg & MgO \\ Al & Al_2O_3 \\ Si & SiO_2 \\ Ca & CaF_2 \\ Fe & Fe \end{array}$	4-окт-2008 05:1 4-окт-2008 05:2 1-июн-1999 12: 4-окт-2008 05:1 18-сен-2008 02: 16-сен-2008 04: 18-сен-2008 04:	3 PM 7 PM 00 AM 8 PM 55 PM 13 PM 18 PM	
Елемент	Ваговий %	Атомний%	
ΟK	30.45	55.50	
Na K	2.46	3.12	
Mg K	0.59	0.70	
AlK	0.36	0.39	
Si K	10.95	11.37	
Ca K	0.45	0.33	
Mn K	0.39	0.21	
Fe K	54.35	28.38	
підсумки			
-			







TC		v 0	
К1ПЬК1СТЬ	1Tepall1	й = К	
I CHAIDICI © I D	пераци		

Еталон :

O SiO ₂	4-окт-2008 05:13 PM	
Si SiO ₂	18-сен-2008 02:55 РМ	
Ca CaF ₂	16-сен-2008 04:13 РМ	
Mn Mn	29-окт-2008 05:56 РМ	
Fe Fe	18-сен-2008 04:18 РМ	
Елемент	Ваговий %	Атомний%
O K	29.12	55.81
Si K	9.60	10.48
Ca K	0.28	0.21
Mn K	0.41	0.23
Fe K	60.59	33.27
підсумки	100.00	







 Обробка спектра :

 Піков не пропущено

 Параметри обробки : Всі елементи (Нормалізований)

 Кількість ітерацій = 1

 Еталон :

 Fe
 Fe

 Ваговий %
 Атомний%

 Fe K
 100.00

Fe K	100.00	100.00	
підсумки	100.00		

Додаток Ж.1.



Рис. Ж.1.1. Мікроструктура дифузійного шару на поверхні: а) армко-заліза, б) міді, в) латуні, г) сталі 40, д) сталі 20, і) нержавіючої сталі, к) сплаву алюмінію (5%Si) після обробки в електролітній плазмі в режимах: а) U= 70 B; j=0,5-1,5 A/cm²; t=24xB; б) U=65B; j=0,8-1,8 A/cm²; t=15xB; в) U= 70 B; j= 2 A/cm²; t=10xB; г) U= 90 B; j=0,89 A/cm², t=20 xB; д) U= 80-100 B; j=0,42 A/cm²; t=28 xB; і) U= 30-120 B; j=0,2 - 1,5 A/cm²; t=696xB; к) при U= 30-60 B; j=0,4-1,2 A/cm²; t=15 xB

Додаток Ж.2.



Рис. Ж.2.1. Мікроструктура дифузійного шару на поверхні зразків з низьковуглецевої сталі, обробленої в ЕП у насичуючому середовищі, що містить: а – вуглець; б – бор

Додаток 3.1. Результати РСА армко-заліза

Таблиця	31	1
гаолиця	J.1	• 1

Армко-залізо після обробки в ЕП в режимі: U= 50-70 В; j=1,2-0,47 А/см ² ; t=15хв (в середовищі В ₄ С)												
angle	I/I ₀ , %	d	Fe	Fe ₂ B	FeB	FeB ₄₉	Fe ₂ O ₃	Fe ₂₃ (C,B) ₆	Fe ₃ B	Fe ₄ B ₂		
37,8	3	2,38			2,384/50	2,38/4			2,38/100			
40	2	2,254			<mark>2,27/33</mark>	2,25/2						
42,6	2	2,125		<mark>2,13/60</mark>		2,12/4						
44,7	100	2,027	<mark>α-2,026</mark>									
52,2	2	1,754				1,758/24			1,75/75			
55,5	2	1,656		1,64/50		1,657/1	<mark>ζ-1,66/100</mark>					
60	3	1,543				1,546/8	α-1,54/30					
63,3	3	1,469				1,469/5	<mark>ε-1,469/30</mark>	1,466/1				
65	9	1,4348	<mark>α-1,433/19</mark>									
66	2	1,415					ε-1,416/10					
71,2	2	1,3251					<mark>α-1,32/70</mark>	1,325/5				
75,7	2	1,2564	<mark>γ-1,26/32</mark>			<mark>1,256/4</mark>						
77,5	3	1,232			1,235/25	1,234/2	<mark>δ, α-1,23/30</mark>					
81,8	3	1,1774		<mark>1,18/70</mark>		1,178/3						
82,5	15	1,1692	<mark>α-1,1730</mark>		1,165/22			1,162/9				
85,5	2	1,1365					<mark>α-1,14/70</mark>					
87	2	1,12			<mark>1,122/9</mark>							
90	2	1,090	γ - 1,08/32	1,09/18	1,089/7					1,09/70		
94	2	1,0541					α-1,06/30	<mark>1,06/80</mark>		1,06/40		
96,3	2	1,035					<mark>α-1,04/30</mark>			1,04/80		
97,5	2	1,026					<mark>α-1,03/10</mark>					
99	9	1,014	γ-1,018/4		1,0147/6					1,01/100		
100, 5	2	1,003										
101,7	4	0,994					<mark>α-0,99/50</mark>					
116,5	6	0,907	$\alpha - 0,906/12$									



Рис. З.1.1. Дифрактограма зразка з армко-заліза після обробки в ЕП (бормістяче середовище) в режимі U= 50-70 В; j=1,2-0,47 А/см²; t=15 хв

Додаток 3.2. Результати РСА армко-заліза

Таблиця	3	2	1
тиолици	_ .	. – .	.

Армко-залізо після обробки в ЕП в режимі: U= 50-70 В; j=0,3 - 0,8 А/см ² ;													
	t=15 хв (в середовищі В ₄ С)												
angle I/I ₀ , % d Fe				Fe ₂ B	FeB	FeB ₄₉	Fe ₂ O ₃	$Fe_{23}(C,B)_{6}$	Fe ₂₃ B ₆				
35,9	4	2,5014		2,56/60									
37,7	4	2,3860			<mark>2,384/50</mark>			2,367/40	2,38/20				
40	3	2,2540			<mark>2,27/33</mark>								
42,6	2	2,1221		<mark>2,13/60</mark>		2,12/4			2,17/25				
44,6	100	2,0316	<mark>α-2,026</mark>										
55,5	4	1,6556		1,64/50			<mark>ζ-1,66/100</mark>						
59,9	4	1,5441					<mark>α-1,54/30</mark>						
62,3	5	1,4903				1,49/1	<mark>α-1,49/50</mark>						
	9	1,4547	<mark>α-</mark>		1,454/3	1,451/5							
64			<mark>1,433/19</mark>										
74,8	4	1,2692	<mark>γ-1,26/32</mark>	1,274/12		1,266/2							
76,3	5	1,2480			1,247/17	1,245/1		1,248/25					
81,5	14	1,1810	<mark>α-1,1730</mark>	1,18/70		1,182/1		1,183/5					
86	5	1,1303				1,132/1							
89	5	1,0998		<mark>1,09/18</mark>									
	5	1,0628	γ - 1,08/32	1,06/40	1,062/4		α-1,06/30	<mark>1,06/80</mark>					
93				(Fe_4B_2)									
98,1	9	1,0207	<mark>γ-1,018/4</mark>										
	5	1,0019		1,01/100									
100,6				(Fe_4B_2)									
103	4	0,9850						<mark>0,98/3</mark>					
108,4	4	0,9505						<mark>0,955/5</mark>					
111,1	4	0,9348											
	5	0,9176	<mark>α-</mark>										
114,3			<mark>0,906/12</mark>										
115,3	7	0,9125											
	7	0,9105	<mark>α-</mark>										
115,7			0,906/12										



Рис. 3.2.1. Армко-залізо після обробки в ЕП (бормістяче середовище) в режимі U=70-750 B; j=0,3- 0,8 A/см²; t=15 хв

Додаток З.З.

Результати РСА армко-заліза

Таблиця З.З.1.

Армн	ко-зал	ізо післ	1я обробки в	ЕП в режи	мі: U=70-75 Е	3 ; j=0,3 - 0	$,8 \text{ A/cm}^2;$
-			t=15 хв (вугл	тецьмістяче	середовище)	
ongla	I/I	d	Eo	FaC	Fa C	БоЦ	Fa O
angie	1/1 ₀ ,	u	ГC	re ₃ C		I'CII	rc ₂ O ₃
33.6	3	2.6672			цементит		
35.2	3	2,5495		2,546/5	2,535/2		<mark>ε-2,55/20</mark>
41	6	2,2012		,		2,184/50	
44,8	100	2,023	<mark>α-2,026/100</mark>				2,202/19
50,8	4	1,7972	<mark>γ-1,80/50</mark>				
55,7	5	1,6502		<mark>1,64/6</mark>			
62,1	4	1,4946		1,508/5	1,507/7		<mark>α-1,49/80</mark>
65,2	15	1,4308	<mark>α-1,433/19</mark>				
70,4	4	1,3374		1,329/13	<mark>1,338/4</mark>	1,333/8	
71,6	5	1,3179		1,306/1	<mark>1,326/15</mark>		
82,5	23	1,1692	<mark>α-1,1730</mark>	1,162/16			
85	6	1,141			1,147/6	1,141/1	<mark>α-1,14/70</mark>
91,7	3	1,0744	<mark>γ-1,08/32</mark>				
98,3	5	1,0191	<mark>γ-1,018/4</mark>				
99,1	8	1,0130	<mark>α-1,013/9</mark>				
100,5	4	1,0027					
104,8	4	0,973					
116,6	8	0,9061	<mark>α-0,906/12</mark>				





Додаток И.1.

Таблиця И.1.1

Металографічний аналіз зразків зі сплаву на основі заліза після обробки в ЕП в електроліті різного складу.

Склад електроліту	Режи	им електр	олізу	Глибина шару, мкм	Мікротвердість, H _µ ⁵⁰ , кг/мм ²
	U, B	ј, А/см ²	t, хв		убування за глибиною шару
карбід бору	25-80	1,1	28	20-70 –сіра зона; до 120 – біла зона	1947, 1693, 1413, 666, 603, 549, 501, 358, 306, 268, 236, 208, 197
2.гліцерин, сода, вода	50-87	1,2	24	50-80 – біла зона	1225. 739, 666, 603, 501, 332, 268
3. вода, сода	85-90	0,6	18	50-70 – біла зона	739, 603, 453, 447, 412, 166

Таблиця И.1.2.

Металографічний аналіз зразків з заліза технічного, застосовуваного в електротехніці після обробки в ЕП.

Склад	Режи	им електро	олізу	Глибина шару,	Мікротвердість, H_{μ}^{50} , кг/мм ²
електролі				МКМ	убування за глибиною шару
ту					
	U, B	j, А/см ²	t, xb		
1. з бором	85	0,6	24	50– біла зона	841, 603, 197, 158, 151, 144, 130,
				до15 –сіра зона	119
2. з бором	85	0,5	20	60- біла зона	946, 739, 605, 258, 218,
				до 25-сіра зона	197,185, 151
3. вода,	45-85	0,54	24	60 – біла зона	841, 603, 332, 289, 236, 177,
сода				сіра зона	151, 124
4.**	85	0,55	24	70 – біла зона	739, 458, 332, 317, 289, 258,
з бором				10-20 – сіра зона	221, 158

** - прокатана низьковуглецева сталь

Додаток И.2.

Таблиця И.2.1.

Характеристики фазових складових, що утворюються в дифузійному шарі в результаті впливу електролітного розряду на поверхню металу

Метал	Фазовий склад		Гл	ибина фузійної	Мікротвердість зони ГПа	дифузійної	
	30F	и		30	ни, мкм	Зона з високою концентрацією легуючого елементу	Зона 3 низькою концентра цією легуючого елементу
Армко-залізо в насичуючому середовищі, що містить бор		Fe ₃ BC FeB ₄ C ε-Fe ₂ FeB, NaFe	D ₆ , D ₇ , O ₃ , Fe ₂ FeB O ₂	B,	80-130	1,1-1,4	0,5-0,6
Армко-залізо насичуючом середовищі, містить вугло) в у що ець	Fe ₃ C, Fe _{0,12} Fe _{0,055} Fe ₄ C _{.0} Fe ₂ O ₃	$C_{1,88},$ $5C_{1,945},$ 53)	50-80	0,4-0,5	0,2

Додаток К.1.



a) x630







в) х2000







Рис. К.1.1. Мікроструктура поверхні сталі 40 (а, б, в) и сталі 20 (г, д) після обробки в ЕП, що містить бор, впродовж 20 хв при щільності струму: а, б) 0,8 А/см², в, г, д) 0,6А/см².







в) х50



x800

Рис. Л.1.1. Мікроструктура алюмінію та його сплавів після обробки в ЕП: а) сплав Ал7 (з міддю) в режимі: U=60 В; j=1,4 А/см²; t=12 хв; б) алюмінієвий дріт в режимі: U=70 B; j= 0,5 A/см²; t=5хв; в) сплав Al –Si (силумін) в режимі: U=60-100 B; j= 0,5 A/см²; t=50 хв; г) сплав Al1 в режимі: U=40 B; j= 1,2 A/см²; t=10 хв; д) сплав Al-Be в режимі: U=30 B; j=2,2 A/см²; t=10 хв

Додаток М.1.

Таблиця М.1.1.

Результати РСА сплаву Ал2 (10-13% Si), обробленого в ЕП в режимі: I=5-8 A, U=60 -100 B, t=50 хв

	T / T	1	. 1	a.	C'D		4.1D
Ѳ, град	I/I _{max}	d _{hkl}	Al	S1	S_1B_6	AlNaS1	AIB ₁₀
23,3	5	4,7968					
30,7	6	3,6592				<mark>3,61/22</mark>	3,63/10;
34,6	2	3,2573			3,25/20		
36,2	39	3,1178		3,11/100	3,12/6		
44	2	2,5858		2,58/60	<mark>2,586/20</mark>		2,60/10
47,9	9	2,386		<mark>2,39/30</mark>	2,39/40		2,39/10
49,2	100	2,3291	<mark>2,33/100</mark>				
53,5	4	2,1539				2,114/51	
57,2	96	2,0235	2,02/80				
58,5	17	1,9824					
60,7	25	1,9170		<mark>1,91/55</mark>			
70,9	2	1,6701					
72,7	12	1,6342					
78,9	9	1,5253		<mark>1,527/10</mark>			
81,2	2	1,4884				1,48/3	1,49/6
82,7	2	1,4662			1,46/10	<mark>1,461/22</mark>	
85,2	56	1,4317	1,43/70				
87,5	10	1,4014					1,40/8
91,15	3	1,3563				1,355/1	
102,3	9	1,2438			<mark>1,248/4</mark>		
103,5	2	1,2334				1,23/23	1,23/8
105	50	1,2209	1,219/60				
110	2	1,1825					1,17/10
117,3	3	1,1342		1,137/50		1,134/5	
121,9	8	1,1083		1,10/12;	1,107/4		

Додаток М.2.

Продовження таблиці М.1.1.

Θ, град	I/I _{max}	d _{hkl}	$\beta - AlB_{12}$	Al ₃ SiB ₄₈	$Al_4B_2H_9$	β -AlB ₃ H ₁₂	AlH ₃
23,3	5	4,7968				4,73/30	
30,7	6	3,6592			<mark>3,65/40</mark>		
34,6	2	3,2573		<mark>3,25/15</mark>			
36,2	39	3,1178	3,13/20	3,14/35			
44	2	2,5858		2,52/20			
47,9	9	2,386			2,38/40		
49,2	100	2,3291					
53,5	4	2,1539	2,14/6				
57,2	96	2,0235					
58,5	17	1,9824	<mark>1,981/25</mark>	1,988/80	1,98/40		
60,7	25	1,9170	1,910/12		1,91/60		
70,9	2	1,6701	<mark>1,67/16</mark>	1,68/15	1,68/20	1,673/30	<mark>1,70/100</mark>
72,7	12	1,6342	1,633/12		<mark>1,64/80</mark>		
78,9	9	1,5253				1,524/10	γ-1,525/25
81,2	2	1,4884	1,485/10	1,489/5	1,488/100		
82,7	2	1,4662				<mark>1,463/20</mark>	
85,2	56	1,4317					
87,5	10	1,4014		1,410/30		1,406/10	
91,15	3	1,3563					β-1,355/14



Рис. М.2.1. Дифрактограма зразка зі сплаву Al2 (10-13% Si) після обробки в ЕП в режимі: U=60-100 B; j=0,2-0,3 A/см²; t=50 хв

Додаток Н.1.

Таблиця Н.1.1.

angl	I/I	d	Al	Be	Be _{5-x} B	BeB ₆	α -AlB ₁₂	AlB ₁	β-	AlH ₃
e	0					0	12	0	AlB ₂ H ₁	5
Ũ	%							0	2	
21.8	4	4.077				4.14/90	4.13/100		2	
22.4	5	3.9689				3.96/40	3.96/20	3.95/10		v-3.93/18
24.8	8	3.59				3.58/10	3.59/10			558/100
26.4	4	3.3759				- ,	- ,	3.33/15		
33.8	2	2,652			$2.66/100 \text{BeB}_2$	2,66/40	2,65/20	2,60/10		1
		,		NaAlH₄		,		, ,		
35,7	3	2,515		2,51/80	2,54/75BeB ₂	2,53/20	2,53/12	2,54/20	2,515/50	2,53/95
36,3	2	2,4747				2,46/35	β-2,46/25			1
38,4	91	2,3441	2,34/100							
40,6	3	2,222				2,187/35	β-2,21/10	2,24/10	2,24/20	2,25/17
	10									
44,6	0	2,0316	2,02/90							
47,9	2	1,8990			1,894/5BeB ₂		<mark>1,897/12</mark>			
49,7	2	1,8344					<mark>1,839/40</mark>			
51,1	1,3	1,7874		1,79/14						δ-1,79/5
56,5	1,3	1,6287					β-1,63/4			δ-1,62/7
65,2	88	1,4308	<mark>1,43/80</mark>							
66,7	4	1,4023			1,405/14 Be ₂ B			1,40/8	1,40/10	
68,4	1,3	1,3715			1,37/25BeB ₁₂			<mark>1,37/15</mark>	1,376/20	8-1,372/4
				NaAlH ₄						
76,1	2	1,2507		1,253/20	$1,256/20BeB_{12}$					
				NaAlH ₄						
77	1,3	1,2384		1,232/20				<mark>1,23/8</mark>		
78,4	95	1,2197	1,22/100							
81,8	2	1,1774			1,171/40 Be ₂ B			1,17/10		ļ
82,5	61	1,1692	1,17/50		-					ļ
85,4	1,3	1,1367		1,137/12						
90,2	2	1,0883			1,080/5 BeB ₁₂					1,09/25
98,6	2	1,0168		1,022/12						
99,1	41	1,0130	1,01/40]							
103,3	1,3	0,983		0,983/6						
108,1	1,3	0,9523		0,955/6						ļ
112,1	33	0,929	<mark>0,93/70</mark>		-					ļ
116,6	35	0,9061	<mark>0,91/70</mark>		-					ļ
122	2	0,8814			-				<mark>α-0,90/20</mark>	<u> </u>
123,3	1,3	0,8759			-					<mark>0,87/10</mark>
130	2	0,8506								0,85/20
133,1	2	0,8403			0,84/40					
135,4	2	0,8332			<mark>0,83/60</mark>					
137,6	43	0,8269	0,83/50				1			
138,3	26	0,825			0,82/40					

Результати PCA Al-Be сплаву, обробленого при j=2,2 A/см², U=25-30 B, t=10 хв

Додаток Н.2.



Рис. Н.2.1. Дифрактограма сплаву алюмінію Al-Be (3,1 %) після обробки в режимі: j=2,2 A/см², U= 25-30 B, t=10 хв

Додаток П.1. Результати РСА сталі

Таблиця П.1.1.

20	Затискан католу з електротехнічної сталі після обробки в ЕП в режимі:											
58	гискач	і катоду		$D \mathbf{D} \cdot \mathbf{i} = 0$	01 CTaJII I	mc_{11} mc_{11} mc_{11})КИ В ЕЛТ В	режимі.				
1		1	0-30-120	$\frac{00, j-0, 2}{1}$	2 - 1,3 A/	CM, I=0.90						
angle	I/I ₀ , %	d	Fe	Fe ₄ B ₂	FeB	Fe ₂ B	FeB ₄₉	$Fe_{23}(C, B)_6$				
35,3	10	2,5425		<mark>2,54/50</mark>		2,56/60						
40	6	2,2539			<mark>2,27/c.</mark>							
44,6	100	2,0316	<mark>α-2,026/10</mark>	<mark>)</mark>								
49,7	5	1,834				<mark>1,839/100</mark>	1,835/2					
51,8	22	1,765	<mark>γ-1,80/50</mark>				1,763/10	1,765/15				
55,2	5	1,664			1,657/c.							
57	6	1,6156		1,62/6	<mark>i0</mark>	<mark>1,616/50</mark>		1,613/5				
58,5	5	1,5777					1,58/1					
60,5	8	1,530					<mark>1,528/3</mark>					
62,6	13	1,484			<mark>1,47/22</mark>							
65	30	1,4348	<mark>α-1,433/19</mark>									
71,2	5	1,3243					<mark>1,321/4</mark>	1,325/5				
73,88	5	1,2827			1,285/cp.		1,282/3	1,284/10				
75,1	5	1,265	<mark>γ-1,26/32</mark>									
76,34	12	1,247					1,245/1	1,248/25				
82,4	63	1,1703	$\alpha - 1, 17/30$									
85	5	1,1411		1,14/20	1,147/o.c		1,144/2					
87	5	1,1199						1,11/3				
87,3	6	1,1168					<mark>1,116/1</mark>					
92,8	16	1,0645		1,06/40								
93	16	1,0628						1,065/10				
94,8	5	1,0473		1,04/80								
99	26	1,0138	<mark>α-1,013/9</mark>									
101	5	0,999		1,01/100								
113,1	7	0,9239			<mark>0,93/1</mark>			0,925/10				
116,5	36	0,9066	$\alpha - 0.906/12$									



Рис. П.1.1. Дифрактограма зразка з електротехнічної сталі після обробки в ЕП в режимі: U= 30-120 B; j=0,2-1,5 A/см²; t=696 хв

Додаток Р.1.

Результати РСА алюмінієвого сплаву

Таблиця Р.1.1.

Спла	Сплав АД31, оброблений під тиском 120МПа та в ЕП в режимі: U=90 B, j=0,44-										
					2 A/см ²	^t , t=20 x	KB				
angle	I/I ₀ ,	d	Al	AlB ₁₀	α -AlB ₁₂	β-AlB ₁₂	AlH ₃	β -AlB ₃ H ₁₂	NaAlH ₄	Al ₄ B ₂ O ₉	
34,5	7	2,5996		2,60/10			β-2,60/43			<mark>2,60/100</mark>	
35,9	3	2,5047			<mark>2,50/17</mark>			2,515/50	2,51/80		
38,6	56	2,3353	<mark>2,34/100</mark>								
40,2	8	2,2432		2,24/10	<mark>2,24/34</mark>			2/24/20			
43,2	3	2,0941		2,08/35			ζ-2,08/5			<mark>2,085/80</mark>	
44,7	100	2,0272	<mark>2,02/90</mark>								
48,5	3	1,8788			1,87/13	1,873/12		α-1,87/10	<mark>1,88/80</mark>		
56	2	1,6431				<mark>1,644/11</mark>				1,646/40 Al ₆ B ₆ O ₂₁	
									<mark>1,58/70</mark>	1,58/60	
58,2	8	1,5851					β-1,59/14		Na ₃ AIH ₆	$Al_6B_6O_{21}$	
63,3	2	1,4695		1,47/6				1,463/20		<mark>1,47/80</mark>	
65,2	76	1,4308	<mark>1,43/80</mark>								
69,5	8	1,3525					β- 1,355/14		1,348/10	1,353/40 <mark>Al₆B₆O₂₁</mark>	
78,6	85	1,2197	<mark>1,219/100</mark>								
80,1	2	1,1987						<mark>1,209/10</mark>			
82,7	5	1,1674	<mark>1,168/50</mark>								
87,1	2	1,1189					1,12/100	1,120/20			
88,2	2	1,1082					β-1,10/2				
97,2	4	1,0281					<mark>β-1,03/4</mark>				
99,3	15	1,0116	<mark>1,011/40</mark>								
100,5	7	1,0024					<mark>β-1,008/4</mark>				
102,4	2	0,9892		<mark>0,98/10</mark>							
106,9	2	0,9596							<mark>0,96/50</mark>		
110,6	2	0,9377						α-0,93/30	<mark>0,93/20</mark>	0,93/20	
112,1	20	0,9292	<mark>0,928/70</mark>								
116,8	40	0,9049	<mark>0,91/70</mark>								
118,6	2	0,8968			0,90/10			<mark>α-0,90/2</mark> 0			
126,6	4	0,8629							<mark>0,87/20</mark>		
137,8	11	0,8263	<mark>0,826/50</mark>								
138,3	8	0,8249	<mark>0,826/50</mark>								
159,9	2	0,7829	<mark>0,78/60</mark>								

Додаток Р.2.



Рис. Р.2.1. Дифрактограма сплаву АД31, обробленого під тиском 120МПа та в ЕП в режимі: U=90 B, j=0,44-2 A/см², t=20 хв

Додаток С.1.

Результати РСА сплаву на основі алюмінію

Таблиця С.1.1.

СП.	сплав АД31 №8, оброблений в ЕП в режимі: U=50 B, j=0,8-1,3 A/см ² , t=10 хв											
	I/I ₀ ,	d	Al	AlB ₁₀	α -AlB ₁₂	β -AlB ₁₂	AlH ₃	NaAlH ₄	β -AlB ₃ H ₁₂	$Al_6B_8O_{21}$		
angle	%											
35,7	2	2,5149		2,505/81	2,501/17			<mark>2,51/80</mark>	2,515/50			
38,5	70	2,3382	2,33/100									
44,9	100	2,0187	2,02/40									
49,2	1,5	1,8518			1,87/13	1,87/12	γ1,85/5		1,857/30	1,857/80		
53,5	2	1,7127	L=22nm	<mark>1,714/2</mark>			γ1,705/18			1,719/40		
58,2	2	1,5851		1,587/21			β 1,59/14					
63,7	41	1,4608	1,43/30									
67,3	1,5	1,3912			1,395/17	1,385/11	a'1,395/5					
71,9	1,3	1,3131					β 1,30/5			1,317/60		
73,4	1,5	1,2899	1,29/30 θ Al ₂ O ₃				1,285/4					
76,8	74	1,2411	1,219/30									
81,15	14	1,1852	1,17/50 δ=26%									
86,1	2	1,1293					1,129/2		1,120/20	1,123;2		
87,8	2	1,1117	1,12/5 θ Al ₂ O ₃				1,1125/2					
91,7	1,3	1,0744					1,075/34	1,073/40				
94,5	1,3	1,0498	1,05/5 0 Al ₂ O ₃				1,05/24					
96,4	1,5	1,0342					β1,032/2					
97,7	36	1,0237	1,01/2 δ=22%									
100,8	1,3	1,0005						1,001/80				
110,5	36	0,9382	<mark>0,928/4</mark>									
110,8	37,5	0,9365	<mark>0,928/4</mark>									
112,6	1,50	0,9266		<mark>0,927/9</mark>				<mark>0,93/20</mark>				
115,2	39	0,9130	0,905/4									
127.5	2	0.85951						0.85/20				



Рис. С.1.1. Дифрактограма зразка зі сплаву АД31, обробленого в ЕП при U=50 В, j=0,8-1,3 А/см², t=10 хв

Додаток Т.1.

Результати РСА сплаву на основі алюмінію

Таблиця Т.1.1.

A	41-M	[g сплав	(Mg-3%)	після обј	робки в Е	П в режим	∙i: U= 90 H	B; j=0,3 A/	[/] см ² ; t=40	XB
angle	I/I	d _{hkl}	Al	AlB ₁₀	α -AlB ₁₂	AlB ₁₂	AlH ₃	β-	NaAlH ₄	$Al_4B_2O_9$
	0,							AlB_3H_{12}		
	%									
35,8	2	3,1515		3,18/100	3,132/12	<u>β-3,16/12</u>				
39,5	6	2,8665			2,88/8	<mark>2,869/6</mark>	δ-2,87/19		2,83/50	
42,4	4	2,6786			2,658/22	2,664/3	γ-2,68/25	2,67/20		
46	5	2,4791			<mark>2,488/30</mark>	2,467/20				
49,2	11	2,3269	2,34/100							
56,8	2	2,0366			2,033/12		δ-2,04/7			2,038/40
57,4	44	2,0171	<mark>2,02/90</mark>							
65,65	2	1,7869				<mark>1,785/6</mark>	δ-1,79/5		<mark>1,78/50</mark>	<mark>1,783;60</mark>
79,2	2	1,5196			1,514/6	1,519/1	γ-1,51/3			
	10									
85,4	0	1,4283	<mark>1,43/80</mark>							
93	2	1,3354			1,333/20	1,334/2	γ-1,336/15	1,345/20		
105,3	56	1,2185	<mark>1,219/100</mark>							
105,5	44	1,2169	<mark>1,219/100</mark>	1,23/8						
112,3	2	1,1663	1,168/50	1,17/10				1,168/10		
115,3	2	1,1466							<mark>1,147/40</mark>	
118,8	2	1,1254						<mark>1,12/20</mark>		1,123;2
118,9	2	1,1251							1,123/40	1,123;2
135,7	11	1,0458								
136,3	2	1,0436		1					1 <mark>,043/50</mark>	
146,2	9	1,012	<mark>1,011/40</mark>							
147	6	1,0102	1,011/40							



Рис. Т.1.1. Дифрактограма зразка з Al-Mg сплаву (3% Mg) після обробки в ЕП в режимі: U=90 B; j=0,3 A/см²; t=40 хв

Додаток У.1.

Дифрактограми зразків з алюмінію до та після відпалу



Рис. У.1.1. Дифрактограма зразка №3 з технічно чистого алюмінію після обробки в ЕП в режимі: I=4-2 A, U=65 B, t=12хв



Рис. У.1.2. Дифрактограма зразка №3 з технічно чистого алюмінію після обробки в ЕП в режимі: І=4-2 А, U=65 В, t=12хв та відпалу при Т=773К впродовж 2 год



Рис. У.1.3. Дифрактограма зразка №34 з технічно чистого алюмінію після обробки в ЕП в режимі: U=85 B, j=0,52 A/см², t=15хв та відпалу при T=473К впродовж 2 год

Додаток У.2.

Дифрактограми зразків з алюмінію до та після відпалу



Рис. У.2.1. Дифрактограма зразка №33 з технічно чистого алюмінію після обробки в ЕП в режимі: U=85 B, j=0,26 A/см², t=15 хв та відпалі при T=623К впродовж 2 год



Рис. У.2.2. Дифрактограмма зразка №36 з технічно чистого алюмінію після обробки в ЕП в режимі: U=45 B, j=0,1 A/см², t=15 хв та відпалі при T=773К впродовж 2 год



Рис. У.2.3. Дифрактограмма зразка №31 з технічно чистого алюмінію після обробки в ЕП в режимі: U=80-90 В, j=0,12 А/см², t=15 хв та відпалі при T=873-973 К впродовж 2 год



Рис. У.2.4. Дифрактограмма зразка №6 з технічно чистого алюмінію після обробки в ЕП в режимі: j=0,12 А/см², U=60 В, t= 20 хв після шліфування

Додаток Ф.1.

Таблиця Ф.1.1.

Результати металографічного аналізу зразків з Al-Si сплаву (силуміни) після обробки в ЕП

N⁰	Склад]	Режим еле	ектролізу		Товщи	Мікротверд	цість, кГ/мм ²
Π/Π	електроліту	U, B	I, A	j, А/см ²	t, хв.	на	матриця	білий шар
						шару,		
						МКМ		
1	11.07.07	60-70	10-14-	0,3-0,4	50	70	146-153,	713, 644, 532,
	Nº1		9-6				188-178	487, 381, 286,
							на фазах:	251, 223, 210
							160-169,	
							201-188	
2	20.07.07	50-55	7-4	0,1-0,2	18	60	_//_	487-442- 412-
	Nº1							286-210-188-
								145-133-112
3.	60% води,	50	20-18-	0,8-1,2	10	60	_//_	487-442-127-
	36% B ₄ C,		8-20					112
	4% Na ₂ CO ₃							
4	17.08.09	85	3-4- <u>6</u> -	0,1-0,3	23	60	_//_	458, 423, 386,
	36% B ₄ C,		7-6-2					166, 151, 96,5,
	4% Na ₂ CO ₃							92,8



Рис. Ф.1.1. Дифрактограма зразка з Al-Si сплаву (силуміни) після обробки в ЕП в режимі: U=60-100 B; I=5-8 A, t=50 хв

Додаток Х.1.

Таблиця Х.1.1.

No	Режим електролізу	Склад дифузійного п	цару
		до відпалу	після відпалу
8	U=50 B, I=7-6 A, j=0,8- 1,3A/cm ² , t=10 xB	α -AlB ₁₂ NaAlH ₄ , β -AlH ₃ , β -AlB ₃ H ₁₂ ,	
6	U=60 В, I=5-10 А, t=20 хв	$ \begin{array}{l} \alpha, \beta -AlB_{12} \\ NaAlH_4 - \\ AlH_3 - \delta, \beta \\ \beta -AlB_3H_{12} \end{array} $	
10	U=30-35 B, I=8-1,5 A, t=12 xB (Al anode)	$ α, β - AlB_{12} $ β-AlB ₃ H ₁₂ NaAlH ₄ AlH ₃ - γ, β, ε	
10	U=30-35 B, I=3-2,5 A, 12 xb	$ \begin{array}{l} \alpha, \beta \text{ - } AlB_{12} \\ \beta \text{ - } AlB_{3}H_{12} \\ AlH_{3} - \delta, \beta \end{array} $	
3	U=65 B, I=4-2 A, t=12 xb	$\begin{array}{l} AlB_{10} \\ \alpha, \beta -AlB_{12} \\ \beta -AlB_{3}H_{12} \\ NaAlH_{4} \\ AlH_{3-} \gamma, \beta \end{array}$	<mark>α -AlB₁₂</mark> β-AlB ₃ H ₁₂
4	U=65 B, I=5-3 A, t=12 xB	$\begin{array}{l} AlB_{10} \\ \hline \boldsymbol{\beta} - AlB_{12} \\ \beta - AlB_{3}H_{12} \\ NaAlH_{4} \\ AlH_{3} - \delta, \gamma, \beta \end{array}$	<mark>α-AlB₁₂</mark> β-AlB ₃ H ₁₂ NaAlH ₄

Результати РСА алюмінію та його сплавів до та після відпалу

Додаток Ц.1.

Таблиця Ц.1.1.

Арг	мко-	залізс	о після об	робки в	з ЕП в р t=3	оежимі: 2 хв	U=50-10	00 B; j=0,2	2-1,54 A	/см ² ;
angle	I/I ₀	d	Fe	Fe ₂ B	FeB	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	Fe ₂₃ (C,B) ₆	Fe ₃ B	FeB ₄ O ₇
36.2	, 70	3 1 1 8					e-3 15/4			
38.2	41	2,960				2.96/20	ε-2.98/35			
38.4	39	2,945				_,	γ-2.93/40			
40.45	6	2 802				2,79/10	ε-2,80/1			
42.5	9	2.673					,		2,68/25	
43	11	2,643					γ-2,65/40	2,64/5		
45.5	100	2.505				2,53/100	γ- <mark>2,51/90</mark>	,	2,52/50	
46,6	23	2,449					ε-2,45/30			
47,55	9	2,403			2,384/50		η-2,40/10		2,38/100	
53.95	73	2 135		2,13/60						<mark>2,14/100</mark> FeO
55.4	59	2.084	γ-2,07/100							
57,4	50	2,017	α-2,026/100	2,02/100						
63,9	3	1,830		1,839/40			α-1,85/80			
66,8	6	1,76						1,765/16	1,75/75	1,758/30 FeO
67,5	3	1,74					<mark>ε-1,735/25</mark>			
68,3	3	1,726					<mark>ζ-1,72/20</mark>			
69,55	14	1,698				1,71/10	δ- <mark>1,69/100</mark>			1,695/30
73,9	55	1,61		1,62/50		1,62/20	γ- <mark>1,60/80</mark>			
80	25	1,507					<mark>α-1,49/80</mark>			
82,4	61	1,471			1,47/22	1,463/80	<mark>γ-1,48/100</mark>	1,466/1		
85,65	6	1,425	<mark>α-1,433/19</mark>				ζ-1,42/40			
94,4	5	1,32					<mark>α-1,32/70</mark>	1,325/5		
97,6	9	1,287				1,279/20		<mark>1,284/10</mark>		
98,95	11	1,274					<mark>α-1,27/70</mark>			1,275/5
100,4	6	1,261	<mark>γ-1,26/32</mark>				ε-1,268/2			
103,3	8	1,235			1,235/25		δ, α- 1,23/30			1,235/10
106,5	7	1,209				1,21/5	<mark>α-1,19/30</mark>			1,209/5
111,9	11	1,169	<mark>α-1,1730</mark>		1,165/22			1,162/9		
115,9	5	1,143					<mark>α-1,14/70</mark>			
119,75	8	1,12			1,122/9	1,12/10				1,128/5
121,4	6	1,111					<mark>α-1,11/70</mark>	1,11/3		
125,4	27	1,090	γ-1,08/32	1,09/18		1,092/32				
127,35	3	1,081			1,089/7		α-1,08/10	1,082/15		
129,6	9	1,071								1,076/20
131,5	4	1,062					<mark>α-1,06/30</mark>	1,065/10		
135,3	18	1,047				1,049/10				
136,2	14	1,044					$\alpha - 1,04/30$			
146	8	1,013	α-1,01 <mark>3/9</mark>							

Додаток Ц.2.



Рис. Ц.2.1. Дифрактограма зразка армко-заліза після обробки в ЕП в режимі: U=50-100 B; j=0,2 -1,54 A/см²; t=32 хв

Додаток Ш.1.

Таблиця Ш.1.1.

Результати корозійних випробувань т. ч. алюмінію

No	J, A/cm ²	V, B	Δt, год	Маса зразків до випробу вань m ₁ , г	Маса після випроб m ₂ , г	зразків бувань m'2, г	$\Delta m = m_1 - m_2, r$	Δm'= m ₁ - m' ₂ , r	$\frac{\Delta m_{_{cm.}}}{\Delta m_{_{o \delta p.}}}$	$\frac{\Delta m_{_{cm.}}'}{\Delta m'_{_{odp}}}$	V _к г/м ² · год	$\frac{V_{\kappa}}{V_{\kappa}}$
			E	в одно н	юрмали	ьній сол	яній кі	ислоті				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Необ робл.		-	24	6,1565	6,1389	6,1315	0,017	0,025			0,8	
Оброб лений	0,3	35	24	6,1743	6,1649	6,1600	0,009	0,014	1,9	1,8	0,4	2
2	0,1	35	24	6,0279	6,0117	6,0081	0,016	0,019	1,1	1,3	0,52	1,53
3	0,2	85	24	5,6696	5,6556	5,6484	0,016	0,02	1,1	1,25	0,62	1,3
4	0,1	90	24	5,8855	5,8720	5,8651	0,013	0,018	1,31	1,32	0,56	1,43
	-1			1		в NaOl	H	1				·
Необ робл.			24	5,7625	5,1657	5,1599	0,597	0,603	1	1	18,6	
Оброб л.	0,1	55	24	5,8479	5,5842	5,3797	0,464	0,463	1,3	1,28	14,3	1,3
2	0,2 2	35	24	5,7611	5,2723	5,2671	0,488	0,494	1,22	1,22	15,1	1,23
3	0,2	85	24	5,8836	5,7599	5,7552	0,124	0,128	4,8	4,7	3,8	4,65
4	0,3	85	24	5,5265	5,4529	5,1939	0,074	0,333	8,1	1,98	3,1	6,2
5	0,1	100	24	5,5094	4,8800	4,8758	0,63	0,634	0,97	0,97	19,7	0,95
6	0,1	100	24	5,8420	5,1899	5,1841	0,652	0,652	0,96	0,96	19,8	0,94
Необ робл		-	48	6,0519	4,7609	4,7526	1,291	1,299			19,4	
Оброб лений	0,2	35	48	5,9533	4,7791	4,7716	1,174	1,173	1,06	1,06	18,6	1,1
2	0,1	35	48	6,1706	4,9191	4,9119	1,251	1,250	1,04	1,03	18,8	1,03
3	0,2	85	48	5,6754	4,4344	4,4299	1,244	1,241	1,04	1,05	19,3	1,01
4	0,3	85	48	5,5545	4,5371	4,5300	1,017	1,014	1,3	1,28	15,8	1,2
Необ робл.			72	5,9374	4,2263	4,2222	1,711	1,715			17,6	

]	Продовж	ення та	абл. Ш	I. 1.1.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Обробл.	0,1	35	72	5,8359	4,2335	4,2284	1,6	1,61	1,07	1,06	16,5	1,07
2	0,1	35	72	6,0349	4,3546	4,3511	1,68	1,68	1,02	1,02	17,3	1,02
3	0,2	85	72	6,1634	4,5439	4,5407	1,620	1,623	1,06	1,06	16,7	1,05
4	0,1	85	72	5,8499	4,2029	4,1999	1,647	1,650	1,04	1,04	16,9	1,04

j, A/см² – густина струму;

т2, г – маса зразка з продуктами корозії;

m'2, г – маса зразка без продуктів корозії;

V_к, г/м²·год – швидкість корозії необроблених зразків;

V_к^{*}, г/м²·год – швидкість корозії оброблених зразків.

Додаток Щ.1.

Таблиця Щ.1.1.

Результати обчислень коефіцієнту дифузії

N⁰	Режим обробки	Дифунду-	Коефіцієнт	Примітки
		ючий	дифузії, D,	
		елемент	см ² /с	
1	j=0,5-1,4 А/см ² ,	бор	2,29·10 ⁻⁷ см ² /с	Дифузія бору в алюмінії
	U=60 В, t=12 хв			
2	j=0,3-0,5 А/см ² ,	бор	$1,09 \cdot 10^{-7} \mathrm{cm}^2/\mathrm{c}$	Дифузія бору в алюмінії
	U=55 В, t=12 хв			
3	j=0,5-1,4 А/см ² ,	натрій	4,72·10 ⁻⁸ см ² /с	Дифузія натрію в алюмінії
	U=60 В, t=12 хв			
4	j=0,5-1,4 А/см ² ,	кисень	2,42·10 ⁻⁸ см ² /с	Дифузія кисню в алюмінії
	U=60 В, t=12 хв			
5	j=0,9 А/см ² ,	кисень	$6,4\cdot10^{-7}\mathrm{cm}^{2}/\mathrm{c}$	Дифузія кисню по границях
	U=65 В, t=30 хв			зерен в армко-залізі
6	j=0,9 А/см ² ,	кисень	1,75·10 ⁻⁸ см ² /с	Дифузія кисню по глибині
	U=65 В, t=30 хв			зерна на відстані 20 мкм від
				поверхні в армко-залізі
7	j=0,9 А/см ² ,	кисень	1,5·10 ⁻⁸ см ² /с	Дифузія кисню по глибині
	U=65 В, t=30 хв			зерна на відстані 80 мкм від
				поверхні в армко-залізі
8	j=0,9 А/см ² ,	кисень	0,97·10 ⁻⁸ см ² /с	Дифузія кисню по глибині
	U=65 В, t=30 хв			зерна на відстані 120 мкм
				від поверхні в армко-залізі
9	j=0,9 А/см ² ,	кисень	1,37·10 ⁻⁷ см ² /с	Дифузія кисню по глибині
	U=65 В, t=30 хв			шару на відстані 5 мкм від
				границі зерна в армко-залізі
10	j=0,9 А/см ² ,	кисень	$1,04 \cdot 10^{-7} \mathrm{cm}^{2}/\mathrm{c}$	Дифузія кисню по глибині
	U=65 В, t=30 хв			шару на відстані 10 мкм від
				границі зерна в армко-залізі