

Л.І. Федоренкова

Утворення гідридів в поверхневому шарі алюмінію в нерівноважних умовах електролітної плазми

Дніпровський національний університет ім. Олеся Гончара, 49050, Україна, Дніпро, e-mail: Luba.Fed@gmail.com

У даній роботі вивчали процес утворення дифузійного шару на алюмінії, до складу якого входять гідриди алюмінію, в нерівноважних умовах електролітної плазми з високими локальними температурами, більшими швидкостями нагріву та охолодження. В результаті досліджень отримано, що в дифузійному шарі формуються складні нанорозмірні включення поліморфних модифікацій $(AlH_3)_n$ та AlB_3H_{12} . Дифузія в нерівноважних умовах електролітної плазми здійснюється у водневому середовищі, де атоми водню мають найбільшу енергію і є однією з основних активуючих процес дифузії сил, що впливають на структуру, склад та мікромеханічні характеристики дифузійного шару.

Ключові слова: електролітна плазма, гідриди алюмінію, дифузійний шар, нерівноважні умови, нанорозмірні включення.

Стаття постуила до редакції 18.04.2019; прийнята до друку 15.06.2019.

Вступ

Згідно науковим положенням [1-4] водень є універсальним зовнішнім агентом та легуючим елементом, що забезпечує можливість нових ефективних методів обробки металічних матеріалів. Воднева дія на матеріали, як встановлено, є одним з фундаментальних керованих впливів поряд з такими впливами, як, наприклад, температура, тиск, поля та потоки частинок. Встановлено [1-6], що вплив водню є багатофакторним і визначається суперпозицією ряду факторів, які залежать від умов обробки (тип джерела енергії, характер джерела нагріву, склад газового середовища, тривалість впливу), складу та структури металу. В умовах електролітної плазми, яка утворюється в результаті розрядів у водному розчині електроліту [7], навколо катода формується воднева атмосфера, в якій протікає дифузія елементів, що становлять прикатодний простір, в катод.

У даній роботі вивчали утворення дифузійного шару на поверхні алюмінію в нерівноважних умовах електролітної плазми з високими локальними температурами, великими швидкостями нагріву та охолодження металів.

I. Методика та матеріали

Обробку алюмінію та його сплавів в електролітній плазмі здійснювали в лабораторних

умовах в режимі електролізу: $U = 30 - 80$ В, $j = 0,3 - 1,8$ А/см², $t = 10 - 30$ хв. В якості електроліту використовували водний розчин карбонату лужних металів, гліцерин, порошок карбіду бору. Анодом служив електрод з нержавіючої сталі, катодом – зразки з алюмінію та його сплавів.

З метою дослідження впливу температури на структуру дифузійної зони оброблені в електролітній плазмі алюмінієві зразки піддавали відпалу у вакуумі протягом двох годин за температурами: 473 К, 623 К, 773 К, 973 К.

Фазові та структурні складові дифузійного шару визначали методом мікрорентгеноспектрального аналізу на мікроскопі JSM-6490, на дифрактометрі ДРОН-3 в монохроматичному випромінюванні Fe-K_α. За допомогою оптичного мікроскопа «Неофот-21», мікротвердоміра ПМТ-3 проводили металографічний аналіз дифузійного шару.

II. Результати та їх обговорення

В результаті металографічного аналізу на поверхні алюмінію та його сплавів після обробки виявлено шар білого кольору товщиною від 30 до 80 мкм із мікротвердістю, що змінюється по глибині шару від 10 ГПа до 4 ГПа в залежності від режиму обробки та складу алюмінієвого сплаву. Мікротвердість основи зразків збільшилася в середньому в 2 - 3 рази.

Результати пошарового рентгеноструктурного аналізу, які представлені в таблиці 1, показують

Таблиця 1

Узагальнені результати пошарового рентгеноструктурного аналізу зразків з алюмінію, оброблених в електролітній плазмі

Глибина шару, мкм	Фазовий склад
10	α , β -AlB ₃ H ₁₂ , NaAlH ₄ , <i>a</i> , <i>b</i> , <i>g</i> -AlB ₁₂ , <i>a</i> , <i>b</i> , <i>d</i> , <i>e</i> , γ , ξ -AlH ₃ , AlB ₁₀ .
50	α , β -AlB ₃ H ₁₂ , AlB ₁₀ , <i>d</i> , <i>e</i> , ξ -AlH ₃ , NaAlH ₄
100	α , β -AlB ₃ H ₁₂ , <i>d</i> , <i>e</i> , ξ -AlH ₃ .
150	α -AlB ₃ H ₁₂ , <i>e</i> , ξ -AlH ₃ .

розподіл по глибині дифузійного шару боридних і гідридних фаз. Серед них найбільш вірогідні потрійні сполуки α , β -AlB₃H₁₂, NaAlH₄ і гідриди AlH₃ практично всіх відомих модифікацій в залежності від умов обробки алюмінію.

Аналіз результатів рентгенівського дослідження складу дифузійного шару, отриманого на поверхні алюмінію в електролітній плазмі, показав, що лінії поліморфних модифікацій (AlH₃)_n ідентифікуються при малокутовому розсіянні випромінювання, в той час як на великих кутах в основному ідентифікуються потрійні сполуки AlB₃H₁₂. Крім того, просліджується вплив режиму електролізу на склад дифузійного шару. Так, зі збільшенням густини струму збільшується число ліній, які ідентифікуються з потрійними сполуками AlB₃H₁₂ і NaAlH₄.

Згідно пошаровому рентгеноструктурному і спектральному аналізам, проведеним на зразках, оброблених в електролітній плазмі в режимі з густиною струму $\geq 1,2$ А/см², (табл. 1) присутність зазначених сполук і глибина їх залягання залежать від розподілу бору і натрію [7]. При малій густині струму бор дифундує на меншу глибину, а натрій практично не дифундує в метал. Тому у разі режиму з малою густиною струму відсутня потрійна сполука NaAlH₄. Гідриди алюмінію, що утворюються в нерівноважних умовах електролітної плазми, мають полімерну молекулярну структуру (AlH₃)_n, кристалічна форма якого може існувати в сімох поліморфних модифікаціях: *a*-(AlH₃)_n, *a'*-(AlH₃)_n, *b*-(AlH₃)_n, *d*-(AlH₃)_n, *e*-(AlH₃)_n, *g*-(AlH₃)_n, *z*-(AlH₃)_n [6]. Гідрид AlH₃ стійкий за нормальних умов, нетоксичний і при цьому містить приблизно вдвічі більше атомів водню на одиницю об'єму, ніж рідкий водень. У зв'язку з цим, AlH₃ є одним з найперспективніших матеріалів для зберігання і транспортування водню, і його всебічне експериментальне і теоретичне вивчення активно ведеться практично у всіх промислово розвинених країнах.

Відомо, що NaAlH₄ розкладається при температурі 493К, AlB₃H₁₂ – комплексний змішаний гідрид алюмінію і бору має температуру кипіння 317,5 К. Тобто при температурах вище зазначених вони не утворюються. Однак, в нерівноважних умовах електролітної плазми при великих швидкостях нагріву і охолодження не встигають протікати процеси розпаду, і утворення цих сполук має велику ймовірність.

В дифузійному шарі, обробленого в електролітній плазмі алюмінію, формуються складні включення з двох - трьох елементів і їх модифікацій, що утворюють нанорозмірні структури, розподілені в основному по границям зернин, фаз, мікрodefektів, оцінка розмірів яких становить порядку 6 - 22 мкм.

При відпалі у вакуумі в ізотермічних умовах оброблених алюмінієвих зразків, за результатами РСА, представлених в табл. 2, кількість гідридів та їх модифікацій значно скорочуються при підвищенні температури відпалу. Так, при відпалі 773К скорочується кількість ліній NaAlH₄ і практично повністю відсутні лінії AlH₃, але зберігається потрійна сполука β -AlB₃H₁₂. При температурі відпалу 973К кількість та інтенсивність ліній β -AlB₃H₁₂, NaAlH₄, знижується, а α -AlB₁₂ збільшується. При більш низьких температурах відпалу 473 К і 623 К залишаються найбільш стійкі фази гідриду алюмінію α , β -AlH₃. Можна припустити, що при збільшенні температури водень з форми гідрид іона переходить у стан протонного газу, розчиненого в металі, та потім дегазується з кристалічної решітки металу.

Для розуміння дифузійних процесів при обробці алюмінію в електролітній плазмі необхідно розглядати процеси, що протікають в прикатодній зоні. Аналіз залежності енергії, переданої іонам електронами, від концентрації плазми і атомної маси іона, показує, що найбільшу енергією мають іони водню [7, 8].

В момент контакту атому водню з металевою поверхнею виділяється енергія, яка переходить в основному у коливальну енергію поверхневих атомів металу. Вона більше величини потенційних бар'єрів на поверхні, і атоми водню безактиваційно переходять з газової фази в приповерхневі шари металу. Частинки, швидкість яких така, що дозволяє їм без перешкод проходити крізь катод, залишають за собою шлейф неоднорідностей, тим самим підвищуючи міцність алюмінієвого сплаву.

Згідно [8] плазмохімічні реакції в прикатодній зоні призводять до утворення сполук, що містять водень. За енергіями зв'язку дипольних моментів водень в першу чергу утворює зв'язки Na-H, B-H, а потім вже Al-H. Поглинання водню натрієм починається при температурі 473 К і йде з великою швидкістю при 573 – 623 К [6]. Дифузія водню гальмується киснем, адсорбованим на поверхні алюмінію, або катіонами натрію і бору. Зменшення розчинності водню за даних умов обумовлено також конкуренцією бору, який при електролізі має підвищену розчинність і на відміну від водню

Таблиця 2

Фазовий склад дифузійного шару на алюмінії до та після відпалу

№	Режим електролізу	Склад дифузійного шару	
		до відпалу	після відпалу впродовж 2 годин
при 473К			
1	U = 85 В, j = 0,52 А/см ² , t = 15 хв	β- AlB ₁₂ , β-AlB ₃ H ₁₂ , NaAlH ₄ , γ, β, ε, ξ -AlH ₃	α- AlB ₁₂ , β-AlB ₃ H ₁₂ , NaAlH ₄ , α, β -AlH ₃
при 623К			
2	U = 85 В, j = 0,26 А/см ² , t = 15 хв	β- AlB ₁₂ , β-AlB ₃ H ₁₂ , NaAlH ₄ , α, ξ, ε -AlH ₃	α- AlB ₁₂ , α-AlB ₃ H ₁₂ , NaAlH ₄ , α -AlH ₃
при 773К			
3	U = 45 В, j = 0,1 А/см ² , t = 15 хв	β- AlB ₁₂ , β-AlB ₃ H ₁₂ , NaAlH ₄ , δ, β -AlH ₃	α-AlB ₁₂ , β-AlB ₃ H ₁₂ , NaAlH ₄
при 973К			
4	U = 80 – 90 В, j = 0,12 А/см ² , t = 15 хв	β- AlB ₁₂ , α, β-AlB ₃ H ₁₂ , NaAlH ₄ , α, β, ε -AlH ₃	α-AlB ₁₂ , β-AlB ₃ H ₁₂ , NaAlH ₄

утворює з атомами алюмінію більш стійкі зв'язки. За таких фізико-хімічних процесів у катода відбувається гальмування наводнювання металу. Однак, в процесі дифузії в умовах електролітної плазми бор з одного боку перешкоджає наводнюванню алюмінію, оскільки при електролізі має підвищену розчинність і на відміну від водню утворює з атомами алюмінію більш стійкі зв'язки, а з іншого боку сприяє утриманню водню навіть при підвищенні температури аж до температури плавлення алюмінію.

Отже умови обробки алюмінію та його сплавів сприяють можливості регулювання процесу наводнювання металу.

Висновки

1. Дифузія елементів, що складають електроліт, здійснюється в нерівноважних умовах електролітної плазми у водневому середовищі, з великими швидкостями нагріву та охолодження.

2. У дифузійному шарі, на поверхні алюмінію, формуються складні сполуки, які містять водень та їх модифікації, що утворюють нанорозмірні структури, розподілені в основному по границях зерен, фаз, мікродфектів, та впливають на структуру і мікроемеханічні характеристики дифузійного шару.

3. Характерною особливістю утворення гідридів алюмінію в нерівноважних умовах електролітичної плазми є отримання практично всіх поліморфних модифікацій (AlH₃)_n та AlB₃H₁₂.

4. В процесі дифузії в умовах електролітної плазми бор з одного боку перешкоджає насиченню воднем алюмінію, оскільки при електролізі має підвищену розчинність і утворює з атомами алюмінію більш стійкі зв'язки, а з іншого боку сприяє утриманню водню навіть при підвищенні температури до температури плавлення алюмінію.

Федоренкова Л.І. – к.ф.-м.н., старший науковий співробітник.

- [1] V.G. Bariyaktar, V.M. Buravlev, A.T. Miloslavsky and dr., Vodorod v diffuzionih processah khimiko-termicheskoy obrabotky metallov and splavov (Naukova dumka, Kyiv, 1999).
- [2] V.N. Ageev, I. N. Bekman and dr., Vzaimodeystviye vodoroda s metallami (Nauka, Moskva, 1987).
- [3] P. Koterrill, Vodorodnaya khрупkost metallov (Metalurgizdat, Moskva, 1963).
- [4] A.I. Krasnikov, Izvestiya AN SSSR. OTN 1, 23 (1946).
- [5] P. Bastien, Collog. Metallurgical 3, (1961).
- [6] N.A. Galaktionova, Vodorod v metallah (Metalurgiya, Moskva, 1967).
- [7] L. Fedorenkova, N. Yu. Filonenko, Physics and Chemistry of Solid State 1, 64 (2017). (DOI: 10.15330/pcss.18.1.64-68).
- [8] L.I. Fedorenkova, I.M. Spirydonova, Dopovidi NAN Ukrayini 11, 71 (2002).

Л.І. Федоренкова

L. Fedorenkova

Formation of Hydrides in the Surface Layer of Aluminum in Non-Equilibrium Conditions of Electrolyte Plasma

Oles Honchar Dnipro National University, 49050, Ukraine, Dnipro, e-mail:Luba.Fed@gmail.com

In this paper, the formation of a diffusion layer on aluminum, which includes aluminum hydrides, in non-equilibrium conditions of electrolyte plasma with high local temperatures, high heating and cooling rates were studied. As a result of the research it was obtained that in the diffusion layer formed complex nanosized inclusions of polymorphic modifications $(AlH_3)_n$ and AlB_3H_{12} . The diffusion in the non-equilibrium conditions of the electrolyte plasma is carried out in hydrogen environment, where the hydrogen atoms have the greatest energy and is one of the main forces that activate the diffusion process and influence the structure, composition and micromechanical characteristics of the diffusion layer.

Keywords: electrolyte plasma, aluminum hydrides, diffusion layer, non-equilibrium conditions, nanosized inclusions.