

УДК 537.523.4; 544.72

Закономерности образования оксидов на поверхности металлов при воздействии электрических разрядов

© 2011 С.А.Пячин, А.А.Бурков, М.А.Пугачевский

*Институт материаловедения Хабаровского НЦ ДВО РАН, Хабаровск
E-mail: pyachin@mail.ru, burkovalex@mail.ru, pmaximal@mail.ru
Поступила в редакцию 9 августа 2010 г., окончательный вариант — 23 декабря 2010 г.*

Изучено окисление поверхностных слоев металлов при электроискровой обработке низковольтными разрядами в воздушной среде. Определены зависимости количества образующихся оксидов от времени обработки, длительности и частоты следования электрических импульсов. Установлено, что основным механизмом образования оксидных слоев является гомогенное окисление паров металла в воздушном межэлектродном промежутке и их последующее осаждение на поверхность катода.

Ключевые слова: электроискровая обработка, поверхность, окисление, пары металлов.

Oxidation of metal surface layers under an electric-spark treatment with low-voltage discharges in air has been studied. Dependencies of the amount of oxide formed on the treatment time, pulses duration and repetition rate were ascertained. It was established that the main mechanism for oxide layer formation is homogeneous oxidation of metal vapor in the air interelectrode gap and their subsequent deposition on the cathode surface.

Keywords: electric-spark treatment, surface, oxidation, metal vapor.

Введение

Известно, что под действием низковольтных электрических разрядов на воздухе при атмосферном давлении в поверхностных слоях металлов образуются химические соединения [1]. Выделение энергии в разрядном канале активизирует проникновение кислорода из плазмы в материал электродов и способствует повышению скорости их окисления [2-4]. Формирование оксидной пленки может приводить как к положительным последствиям, например, повышению температуры плавления поверхностных слоев металлов или приданию им диэлектрических свойств, так и к отрицательным — гашению разрядных импульсов из-за невозможности электрического пробоя оксидного слоя при низком межэлектродном напряжении.

Исследование окисления металлов в условиях электрических разрядов осложняется импульсным

характером и неравновесностью процессов взаимодействия металлов с элементами газовой среды при электроискровой обработке. Из всех существующих теоретических моделей наиболее подходящей к условиям электроискровой обработки представляется модель окисления металлов при лазерном облучении, в рамках которой при известных параметрах теплового источника и константы химической реакции рассчитываются температурное поле и концентрация образующихся оксидов [5,6]. Однако ее применение для описания электроискрового легирования затрудняется отсутствием однозначных соотношений между параметрами разрядов и температурой на поверхности электродов в области их воздействия. Результаты такого исследования для одиночных разрядов представлены в работе [7].

В данной работе изучены закономерности образования оксидов на поверхности металлов под действием многократного воздействия низковольт-

ных электрических разрядов с различной длительностью и частотой следования импульсов в воздушной среде при атмосферном давлении.

Материалы и методика эксперимента

Электроискровая обработка поверхности металлов осуществлялась на установке, в состав которой входил генератор импульсов тока, ручной вибратор с регулируемой частотой колебаний легирующего электрода (анода) и устройство для закрепления подложки (катода). Во время обработки с помощью аналого-цифрового преобразователя измерялись текущие значения тока и напряжения разрядных импульсов. Компьютерная обработка данных с использованием специально разработанной программы позволяла подсчитывать количество и мощность электрических импульсов с дискретностью 2 мкс. Благодаря использованию в схеме генератора транзисторных ключей, импульсы тока имели прямоугольную форму, частота следования разрядных импульсов f варьировалась от 0,1 до 1 кГц, а их период T , соответственно, — от 1 до 10 мс. Длительность разрядов t составляла 10–400 мкс, амплитуда импульса тока $I=100\pm 10$ А, межэлектродное напряжение $U=30\pm 5$ В. В качестве анодов применялись цилиндрические стержни диаметром 2–5 мм из меди, никеля и железа. Катодами служили пластины из тех же металлов размером $1\times 1\times 0,5$ см.

Металлографические исследования образцов-катодов выполнялись на оптическом микроскопе МИМ-10, фазовый состав поверхностных слоев металлов изучался с помощью дифрактометра ДРОН-7 в $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении. Массовое содержание оксидов определялось методом количественного рентгеноструктурного анализа с известным массовым коэф-

фициентам поглощения [8] с использованием программного пакета PDWin (НПП «Буревестник»). Содержание кислорода в поверхностных слоях металлов, модифицированных электроискровым воздействием, определялось с помощью термогравиметрического анализатора STA 449 F3 Jupiter по убыли массы образца при нагреве до 1000°C в атмосфере угарного газа. Количество оксида меди (II) измерялось методом химического растворения поверхностных слоев металла с последующим количественным химическим анализом полученного раствора [9]. Результаты количественного анализа по различным методикам удовлетворительно совпадали между собой.

Результаты

Было установлено, что электроискровое воздействие на воздухе приводит к окислению металлов, что подтверждается появлением на дифрактограммах обработанных образцов пиков, соответствующих оксидным фазам. Согласно диаграммам состояния, эти фазы являются стабильными только при высоких температурах и не могут быть получены в условиях медленного нагрева и охлаждения металлов в воздушной среде [10]. Так, например, содержание оксида меди Cu_2O превышает содержание CuO практически в два-три раза.

Накопление оксидных фаз в поверхностном слое катода во время электроискровой обработки происходило немонотонно (рис.2), и эти данные коррелируют с кинетическими зависимостями изменения массы электродов. На начальной стадии обработки, в течение примерно 10 мин, масса анода уменьшалась (на рисунке не показано), а масса катода — росла, что свидетельствует о преимущественном переносе материала анода на катод. Однако далее, несмотря на продолжающееся снижение массы анода, привес катода постепенно замедлялся, а затем масса катода и вовсе начинала снижаться. Принято считать, что причиной такого поведения является накопление дефектов и увеличение количества хрупких соединений, прежде всего оксидов, в поверхностном слое катода и их последующее разрушение под действием термомеханических нагрузок [1]. Таким образом, полученные результаты полностью подтверждают существующие представления о механизмах формирования электроискровых покрытий.

Кроме продолжительности обработки, на количество образовавшихся оксидов значительное влияние оказывают длительность и частота повторения разрядов. В экспериментах, проводившихся при постоянном времени обработки и неизменной частоте

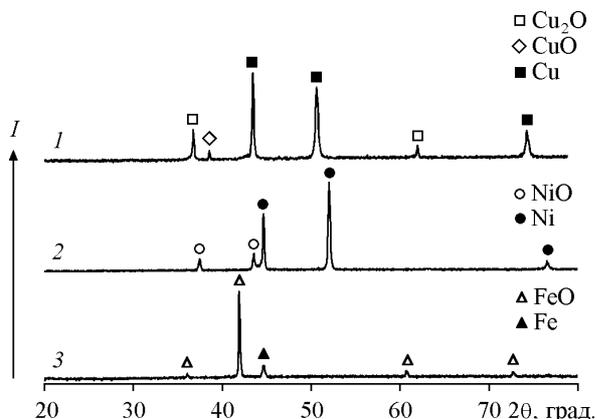


Рис.1. Рентгеновские дифрактограммы поверхности Cu (1), Ni (2) и Fe (3) после многократного воздействия электрических разрядов.

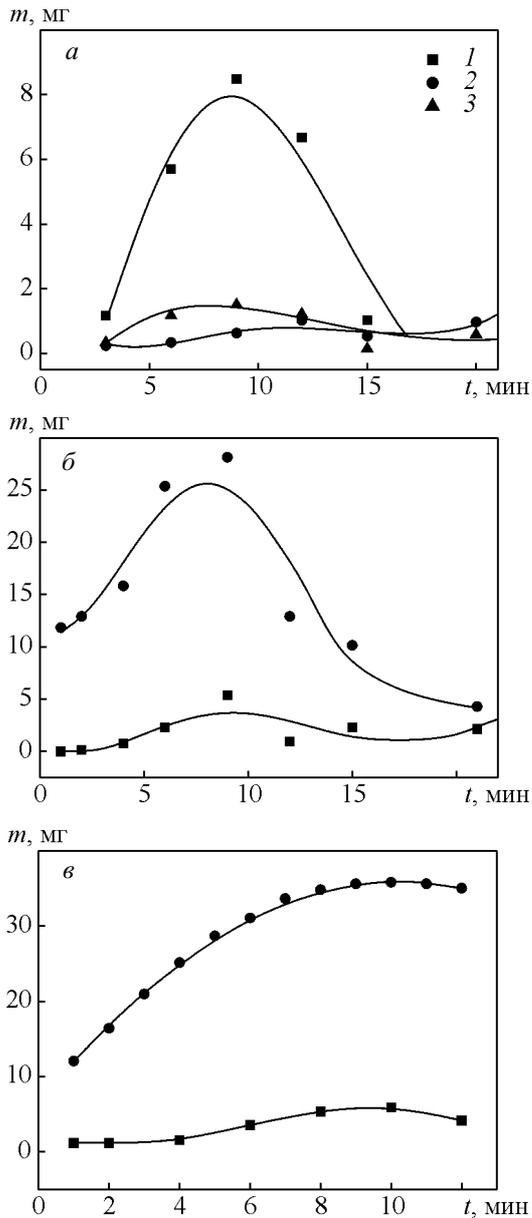


Рис.2. Изменение массы катода и оксидов во время электронского легирования: а — Cu: Cu₂O (1), CuO (2), катод (3); б — Ni: NiO (1), катод (2); в — Fe: FeO (1), катод (2). Длительность импульсов $\tau=200$ мкс, период $T=4$ мс, мощность разряда 3,3 кВт.

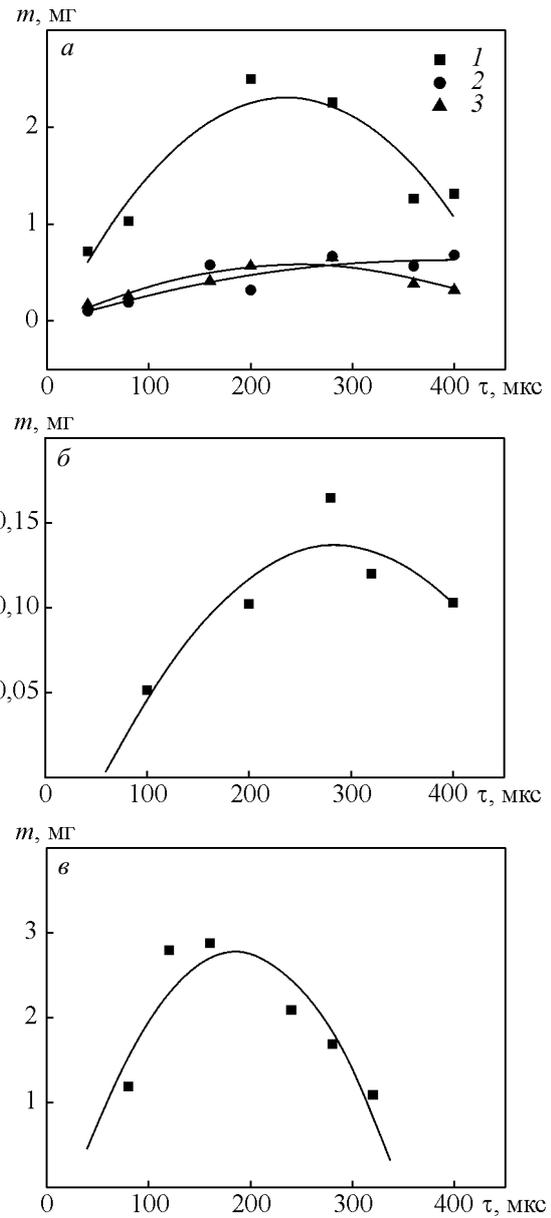


Рис.3. Зависимость массы оксидов в модифицированных слоях от длительности разрядов: а — Cu₂O (1), CuO (2), изменение массы катода (3); б — NiO; в — FeO. Период импульсов 4 мс (а) и 2 мс (б, в), число импульсов 30000 (а) и 60000 (б, в).

следования разрядов, увеличение длительности разрядных импульсов τ приводило к увеличению концентрации оксидов в модифицированном слое, но лишь до некоторого порогового значения $\tau=150-250$ мкс (рис.3). Вероятно, что за этот промежуток времени температура поверхности металла в области воздействия разряда достигала значений, при которых интенсифицируется термическая диссоциация оксидов, поэтому дальнейший рост длительности

разрядов вызывает снижение количества оксидов. Экспериментальные данные по массе оксидов различных металлов, образующихся во время действия единичного разряда длительностью 200 мкс, представлены в табл.1.

С увеличением периода разрядных импульсов T от 1 до 10 мс (то есть с уменьшением частоты их следования) содержание оксидов в поверхностных слоях металлов при одинаковом количестве разрядов

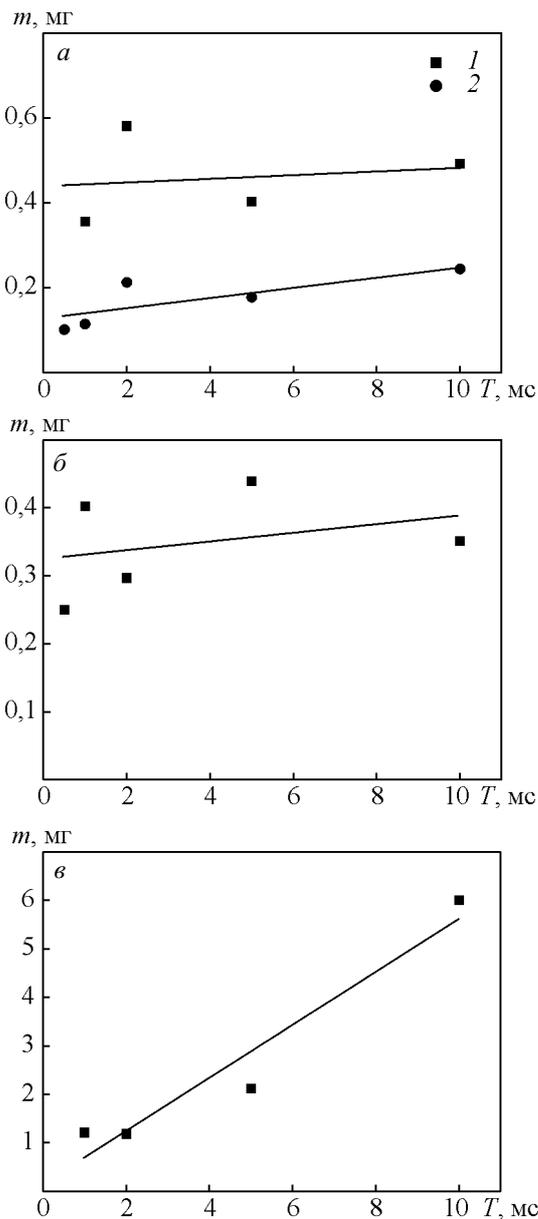


Рис.4. Зависимость содержания оксидов в модифицированных слоях от периода следования импульсов T : а — Cu_2O (1), CuO (2); б — NiO ; в — FeO . Длительность импульсов 200 мкс, число импульсов — 30000.

на единицу площади образца увеличивается практически по линейному закону (рис.4), при этом в меди и никеле прирост оксидов составляет не более 40%, тогда как содержание FeO (II) в образцах железа увеличивается в 6 раз.

Обсуждение результатов

При воздействии электрических разрядов оксиды металлов могут образовываться в двух областях —

Таблица 1

Масса оксидов металлов, образующихся за один разряд длительностью 200 мкс

Масса оксидов	Оксид		
	NiO	Cu_2O	FeO
Эксперимент, г	$1,11 \cdot 10^{-8}$	$4,74 \cdot 10^{-8}$	$5,05 \cdot 10^{-8}$
Модель гетерогенного окисления поверхности катода, m_1 , г	$2,33 \cdot 10^{-10}$	$5,37 \cdot 10^{-9}$	$8,08 \cdot 10^{-9}$
Модель гетерогенного окисления поверхности эрозийных частиц, m_2 , г	$4,89 \cdot 10^{-10}$	$1,01 \cdot 10^{-8}$	$1,93 \cdot 10^{-9}$
Модель гомогенного окисления, m_3 , г	$2,50 \cdot 10^{-7}$	$3,21 \cdot 10^{-8}$	$6,43 \cdot 10^{-6}$

на поверхности металлических электродов за счет взаимодействия с окружающей воздушной средой и в самой газовой среде в результате окисления вылетающих твердых (частицы хрупкого разрушения), жидких (капли расплавленного металла) или паробразных продуктов эрозии электродов. Поверхность электродов и эродированные частицы в твердом и жидком состояниях окисляются по гетерогенному механизму, пары металлов в газовой среде окисляются гомогенно.

При оценке количества оксидов, образующихся в течение единичного разряда длительностью 200 мкс, при которой выход оксидов максимален, следует учитывать, что образование оксидов происходит, в основном, непосредственно во время действия разряда, а в промежутках между разрядами металл катода остывает (рис.3).

Гетерогенное окисление поверхности металла в области разряда

Теория высокотемпературного окисления поверхности металла основана на диффузионном механизме переноса кислорода через растущую тонкую оксидную пленку [11]. Кинетика роста оксидов меди, никеля и железа описывается параболической зависимостью, поэтому с учетом уравнения Аррениуса массу оксидного слоя, формирующегося за время t , можно определить как

$$\frac{m_1}{S} = \sqrt{kt} = \sqrt{A t \exp\left(-\frac{E_a}{R\Theta}\right)}, \quad (1)$$

где m_1 — прирост массы металла за счет его окисления; S — площадь окисленной поверхности; $k = A \exp(-E_a/R\Theta)$ — константа скорости реакции; A — постоянный предэкспоненциальный множитель; E_a — энергия активации реакции; R — универсальная

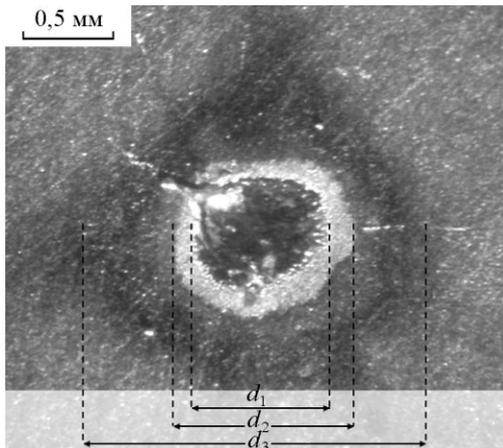


Рис.5. Поверхность меди в области воздействия единичного электрического разряда длительностью 1 мс и мощностью 3,3 кВт. d_1 — диаметр зоны плавления, d_2 — диаметр эрозионной зоны, d_3 — диаметр зоны интенсивного окисления.

газовая постоянная; Θ — температура поверхности металла.

Расчет массы оксидной пленки по формуле (1) осложняется тем, что температура в разных точках поверхности катода в области воздействия разряда различна и непостоянна во времени. Поэтому для упрощения оценивалось максимально возможное количество оксида, которое могло бы образоваться за время разрядного импульса τ . За величину Θ в расчетах принималась максимальная температура существования (разложения) оксидов Θ_{max} , значения константы A и энергии активации E_a для разных металлов были взяты из литературных данных [12,13] и приведены в табл.2.

Таблица 2

Параметры	Материал электродов		
	Ni	Cu	Fe
E_a , кДж/моль	127	207	258
A , $\Gamma^2/(\text{ч}\cdot\text{см}^4)$	1,58	68,3	19,25
Θ_{max} , К	2600	2100	3600

Более сложную задачу представляло из себя определение площади окисления S . Для оценки величины S были проведены дополнительные эксперименты по воздействию на металлы единичных электрических разрядов различной длительности, в которых было установлено, что область воздействия разряда обладает радиальной симметрией (рис.5) и ее можно было условно разделить на три зоны: зона плавления, эрозионная зона и зона интенсивного окисления (почернения). Зависимости размеров этих

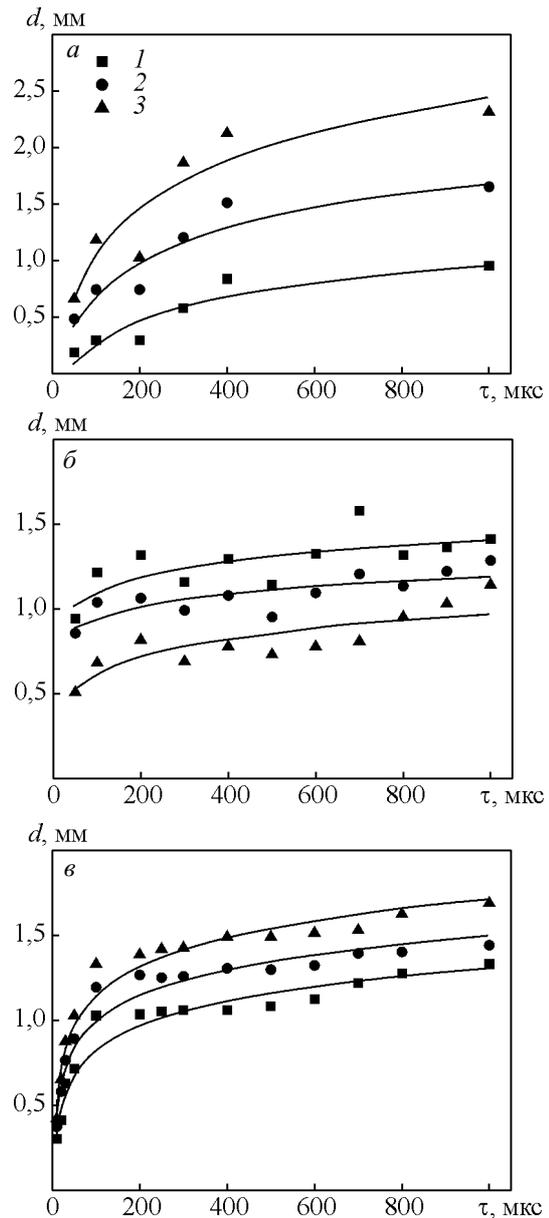


Рис.6. Диаметр зоны плавления (1), эрозионной зоны (2) и зоны интенсивного окисления (3) на никеле (а), меди (б) и железе (в) в зависимости от длительности разряда. Мощность разряда 3,3 кВт.

зон на поверхности Cu, Ni и Fe от длительности разрядного импульса показаны на рис.6. Как видно, с увеличением τ размер зон увеличивается, но величина прироста постоянно снижается. На основании этих данных определялось значение площади окисления S , использовавшееся для расчета величины прироста массы металла m_1 . Результаты расчетов показали, что масса оксидной пленки, образующейся на поверхности металла за один разрядный импульс, меньше наблюдаемой в эксперименте на один-два

порядка (табл.1). Таким образом, гетерогенный механизм окисления поверхности катода в области воздействия разряда не вносит заметного вклада в образование оксидов при электроэрозионной обработке металлов.

Гетерогенное окисление поверхности эродированных частиц

Оксиды могут образовываться при окислении поверхности эродированных твердо- или жидкофазных частиц [3], которые вылетают из области разряда за счет газодинамического давления, а затем осаждаются обратно на поверхность подложки. Для определения размеров этих частиц были проведены гранулометрические измерения продуктов эрозии, собранных во время электроискровой обработки. Анализ показал, что диаметр большинства частиц лежит в диапазоне 5-90 мкм. По этим данным была рассчитана средняя площадь боковой поверхности S_{er} и масса m_{er} одной частицы. Общее число эродировавшихся частиц оценивалось как $n = m_{sum} / m_{er}$, где m_{sum} — общая масса эродированного вещества, которая определялась по кинетическим кривым изменения веса электродов на участках до точки перегиба (рис.2) как разность между изменением массы анода и массы катода за один разряд. Средние значения радиуса частиц R_{er} , площади их поверхности S_{er} и массы m_{er} приведены в табл.3. Оценки с учетом соотношения между размерами электродов и средним межэлектродным расстоянием (~0,1 мм) показывают, что лишь треть эродированных частиц выбрасывается в окружающую газовую среду, а большая их часть осаждается на поверхность катода, поэтому в экспериментах по сбору продуктов эрозии регистрировались не все эродированные частицы. В итоге, суммарную массу оксидной пленки, образующейся на боковой поверхности эродированных частиц при однократном разряде, можно оценить как

$$m_2 = 3nS_{er}\sqrt{kt_{er}}, \quad (2)$$

где t_{er} — продолжительность полета эродированной частицы в газовой среде от момента вылета до

осаждения. Для оценок использовалось среднее значение $t_{er} = l_c / 4v_p$, где $l_c = 10$ мм — длина катода, v_p — скорость частицы (по данным цифровой видеосъемки — 1-5 м/с). Константы скорости реакции окисления определялись таким же, как и в первом случае, образом. Расчеты по (2) показали, что масса оксидов металлов, образующихся за счет гетерогенного окисления поверхности эрозионных частиц, выбрасываемых при разряде, в 5-25 раз меньше экспериментальных значений (табл.1). Таким образом, и гетерогенный механизм окисления поверхности электродов и продуктов эрозии не является доминирующим, так как его вклад в формирование модифицированного оксидного слоя не превышает 20%.

Гомогенное окисление паров металлов в межэлектродном пространстве

В данном случае предполагается, что под действием плазмы электрического разряда происходит испарение металла с поверхности обоих электродов на участке, размер которого близок к диаметру разрядного канала. Пары металла окисляются при взаимодействии с кислородом воздуха, а затем уже в виде оксидов осаждаются обратно. Схема гомогенного окисления представлена на рис.7. Согласно предлагаемой модели, скорость испарения металла с поверхности электрода равна [14]

$$v_{ev} = v_s \exp\left(-\frac{\epsilon M_a}{k_B \Theta}\right),$$

где v_s — поперечная скорость звука в металле; ϵ — удельная теплота испарения; M_a — масса атома

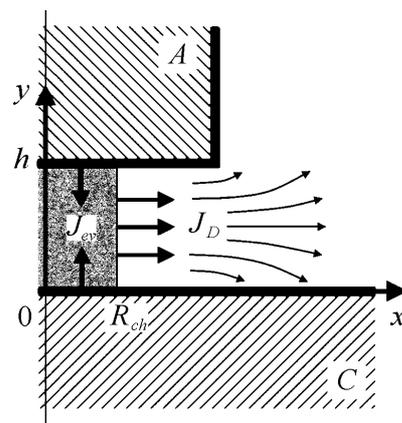


Рис.7. Схема гомогенного окисления паров меди: А — анод, К — катод, J_{ev} — поток испаренных атомов, J_D — поток атомов меди, вылетающих из разрядного канала, h — межэлектродное расстояние, R_{ch} — радиус разрядного канала.

Таблица 3

Характеристики продуктов эрозии при длительности разряда 200 мкс

Характеристики	Материал электродов		
	Ni	Cu	Fe
Средний радиус R_{er} , мкм	22	19	24
Площадь поверхности S_{er} , см ²	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Масса m_{er} , г	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$

металла; k_B — постоянная Больцмана. В отличие от первых двух случаев, температура на поверхности катода определялась на основании известного решения уравнения теплопроводности с граничными условиями II рода без учета фазовых переходов [15]:

$$\Theta(t) = \Theta_0 + \frac{2q}{\lambda} \sqrt{\frac{at}{\pi}},$$

где q , λ , a и Θ_0 — тепловой поток, теплопроводность, температуропроводность и начальная температура металла соответственно. Предполагалось, что температура Θ постоянна во всех точках области воздействия разряда радиусом R_{ch} . Поток тепла от разряда оценивался на основе измеренных средних значений напряжения U и тока I в импульсе, предполагая равномерное выделение энергии через боковую поверхность разрядного канала, имеющего форму цилиндра радиусом R_{ch} и высотой h , где h — величина межэлектродного расстояния:

$$q = \frac{UI}{2\pi(R_{ch}^2 + R_{ch}h)}.$$

В наших экспериментах средняя мощность $P=UI$, выделяемая в единичном разряде, составляла 2,3-3,9 кВт. Истинный радиус канала разряда определить сложно, поэтому использовались экспериментальные значения радиуса эрозионной области $R_{ch}=d_2/2$ (рис.5, 6), то есть предполагалось, что $h \approx 0,1$ мм. Таким образом, плотность мощности поверхностного теплового источника в области воздействия разряда составляет $(3-6) \cdot 10^9$ Вт/м². Рассчитанные по этим данным значения температуры поверхности и скорости испарения представлены в табл.4.

Таблица 4

Температура Θ , скорость испарения v_{ev} , поток испаряющихся атомов J_{ev} , диффузионный поток J_D и коэффициент диффузии D_{MeO} оксида при длительности разряда $\tau=200$ мкс

Характеристики	Материал электродов		
	Ni	Cu	Fe
Θ , К	3120	1780	3520
v_{ev} , м/с	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
J_{ev} , м ⁻² с ⁻¹	$1,2 \cdot 10^{22}$	$4,2 \cdot 10^{21}$	$2,0 \cdot 10^{23}$
J_D , м ⁻² с ⁻¹	$4,4 \cdot 10^{22}$	$1,1 \cdot 10^{22}$	$1,3 \cdot 10^{24}$
D_{MeO} , м ² /с	$8,33 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$8,27 \cdot 10^{-5}$

Известно, что температура в плазме низковольтного электрического разряда при атмосферном давлении составляет $\sim 5000-10000$ К [16], поэтому вероятность возникновения стабильных оксидов в данной области незначительна. Однако естественно

предположить, что пары металла окисляются, в основном, уже после их выноса из разрядного канала и столкновения с молекулами кислорода. Масса оксидов, образующихся в единичном разряде, оценивается как

$$m_3 = \frac{\mu_{ox}}{\mu} v_{ev} \rho \pi R_{ch}^2 \tau,$$

где μ_{ox} и μ — молярная масса оксида и металла соответственно; ρ — плотность металла. Оценки показывают, что масса m_3 оксидов, образовавшихся по рассматриваемому механизму, может достигать $10^{-8}-10^{-6}$ г (табл.1). С учетом того, что лишь часть взвешенного в воздухе вещества осаждается на поверхность электродов, можно считать, что эти значения удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Расстояние, на которое распространяться молекулы оксида от края разрядного канала, можно определить следующим образом. Поток атомов металла, испарившихся с поверхности катода, равен

$$J_{ev} = \frac{\rho v_{ev} N_a}{\mu},$$

где N_a — число Авогадро. Из закона сохранения массы с учетом того, что все испарившиеся с поверхности обоих электродов атомы выносятся из разрядного канала, можно записать выражение для потока вылетающих атомов металла в виде

$$J_D = J_{ev} \frac{R_{ch}}{h}.$$

Предполагая, что пары металла распространяются в межэлектродном пространстве по диффузионному механизму, можно определить среднее расстояние их пробега $\Delta x = \sqrt{Dt}$, где D — коэффициент диффузии, определяемый на основе молекулярно-кинетической теории [17],

$$D = \frac{\lambda}{3} \sqrt{\frac{2k_B N}{\langle M \rangle \Theta_{en}}},$$

$$\lambda = \frac{1}{N\sigma},$$

$$\langle M \rangle = \frac{M_a M_{en}}{M_a + M_{en}},$$

$$\sigma = \pi(r_a + r_{en})^2,$$

где λ — длина свободного пробега; Θ_{en} — температура среды; N — концентрация частиц в воздухе; M_{en} — средняя масса молекулы воздушной среды; $\langle M \rangle$ — приведенная масса; σ — эффективное

поперечное сечение; r_a , r_{en} — средние радиусы атомов металлов и молекул среды соответственно. Согласно оценкам, длина свободного пробега атомов исследуемых металлов в воздушной среде составляет $\lambda \approx 0,1$ мкм. С учетом того, что объемная концентрация кислорода в воздухе составляет 21%, можно предположить, что на расстоянии < 1 мкм от границы разрядного канала, что соответствует средней длине их пробега, все атомы металла столкнутся с атомами кислорода, а образующиеся молекулы оксида будут далее диффундировать в межэлектродном пространстве. Поэтому в нашем случае рассматривалась диффузия молекул оксида металла, которые, осаждаясь на поверхность катода, создают кольцевую область почернения (рис.5).

Распространение оксидов в межэлектродном пространстве моделировалось путем решения уравнения диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) \quad (4)$$

с учетом граничных условий

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=R_{ch}} = -J_D \text{ при } x=R_{ch}$$

и

$$\left. \begin{aligned} C(x, 0, t) &= 0 \\ C(x, h, t) &= 0 \end{aligned} \right\} \text{ при } x > R_{ch}.$$

Первое условие определяет поток атомов меди, вылетающих из разрядного канала, второе описывает осаждение оксидов на поверхность электродов. При расчете значений приведенной массы $\langle M \rangle$ и эффективного сечения σ , необходимых для определения коэффициента диффузии D , вместо M_a и r_a подставлялись величины массы и радиуса молекул оксида металла соответственно.

Численные расчеты по ур-ю (4) проводились методом разностных схем. Оценки показали, что за время действия разряда атомы испаренного металла успевают проникнуть на расстояние $\sim 100-150$ мкм, что совпадает с экспериментальными данными (рис.6). Концентрационные профили распределения оксидов в воздушном промежутке представлены на рис.8. Интересно отметить, что наиболее значительные изменения концентрации оксидов происходят в первые 50 мкс действия разряда, а далее их концентрация в различных областях межэлектродного промежутка остается постоянной при продолжающемся накоплении оксидов на поверхности катода. Количество молекул оксидов, остающихся в воздухе в момент окончания разрядного импульса, опреде-

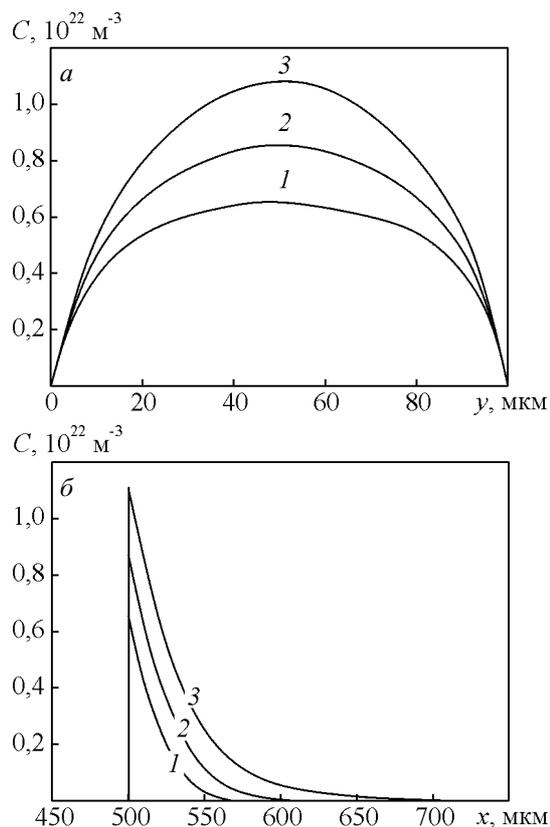


Рис.8. Концентрационные профили распределения молекул оксида меди в межэлектродном пространстве вблизи разрядного канала: *a* — по высоте межэлектродного промежутка ($x=R_{ch}$); *b* — в середине межэлектродного промежутка ($y=h/2$) на момент окончания импульса длительностью 10 (1), 20 (2) и 200 мкс (3).

лялось как $N_a = \int_V C dV$. Сравнение с общим количеством вылетевших из разрядного канала атомов ($N = 2\pi J_D R_{ch} h \tau$) показывает, что за время разряда $\tau=200$ мкс осаждается около 25% вещества. Тем не менее, до начала следующего импульса (при $T=1000$ мкс) практически все оксиды успевают осесть на поверхность катода. В данных расчетах не учитывалась возможность образования при искровом разряде воздушных конвективных потоков и ударных волн, способных разносить распыленное вещество на большее расстояние. Возможно, по этой причине, а также из-за разрушения поверхностных слоев металла под действием разряда, рассчитанные количества оксидов превышают экспериментально измеренные значения, однако несмотря на это предлагаемая модель может быть использована для описания окисления поверхностных слоев металлов в условиях низковольтных электрических разрядов.

Выводы

Экспериментально измерена масса оксидов, образующихся в поверхностных слоях Cu, Ni и Fe после многократного воздействия электрических разрядов различной длительности на воздухе при различной продолжительности процесса электроискровой обработки. Максимальная концентрация оксидов в модифицированном слое наблюдалась при длительности разрядных импульсов 150-250 мкс. Анализ возможных механизмов образования оксидированных слоев на поверхности металлов показал, что основной вклад в образование модифицированного оксидного слоя вносит гомогенное окисление вылетевших из области разряда паров металла с последующим осаждением оксидов на поверхность катода.

Литература

1. Верхотуров А.Д. Формирование поверхностного слоя металлов при электроискровом легировании. Владивосток: Дальнаука, 1995, 282 с.
2. Шулепов М.А., Тарасенко В.Ф., Гончаренко И.М., Коваль Н.Н., Костыря И.Д. Модификация приповерхностных слоев медной фольги при воздействии объемным наносекундным разрядом в воздухе атмосферного давления. Письма в ЖТФ, 2007, №7, с.51-57.
3. Syed A.A, Denoirjean A.T., Fauchais P., Labbe J.C. On the oxidation of stainless steel particles in the plasma jet. Surf.Coat. Technol., 2006, v.200, p.4368-4382.
4. Миронов В.М. Исследование фазового состава зоны взаимодействия молибдена с железом и сталями при электроискровой обработке. Перспективные материалы, 2003, №5, с.84-88.
5. Gratzke U., Simon G. Laser-induced oxidation process of tungsten. J.Phys.D: Appl.Phys., 1991, v.24, No.6, p.827-834.
6. Powell J., Petring D., Kumar R.V., Al-Mashikhi S.O., Kaplan A.F.H., Voisey K.T. Laser-oxygen cutting of mild steel: the thermodynamics of the oxidation reaction. J.Phys.D: Appl.Phys., 2009, v.42, No.1, 015504.
7. Пячин С.А., Пугачевский М.А., Заводинский В.Г. Структурно-фазовые превращения медной фольги под воздействием искрового разряда. ФММ, 2006, №2, с.171-177.
8. Зевин Л.С., Завьялова Л.Л. Количественный рентгенофазовый анализ М.: Недра, 1973, 172 с.
9. Пискарева С.К., Барашков К.М., Ольшанова С.К. Аналитическая химия: М.: Высшая школа, 1994, 350 с.
10. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3-х томах. Ред. Н.П.Лякишев. М.: Машиностроение, 1996-2000, 992+1024+448 с.
11. Францевич И.Н., Войтович Р.Ф., Лавренко В.А. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов. К.: Госиздат. техн. лит-ры, 1963, 323 с.
12. Prisedsky V.V., Vinogradov V.M. Fragmentation of diffusion zone in high-temperature oxidation of copper. J.Solid State Chemistry, 2004, v.177, p.4258-4268.
13. Haugsrud R. On the high-temperature oxidation of nickel. Corrosion science, 2003, v.45, No.1, p.211-235.
14. Месяц Г.А., Проскуровский Д.И. Импульсный электрический разряд в вакууме. Новосибирск: Наука, 1984, 256 с.
15. Усов А.Т. Приближенные методы расчета температур нестационарно нагреваемых твердых тел простой формы. М.: Машиностроение, 1973, 108 с.
16. Грановский В.Л. Электрический ток в газах. Установившийся ток. М.: Наука, 1971, 543 с.
17. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. М.: Наука, 1976, 478 с.