УДК 669:537.5

МЕЖЭЛЕКТРОДНЫЙ ПЕРЕНОС ЭЛЕМЕНТОВ РАСПЛАВА Fe—Al (50 мас. %) В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

© 2022 г. А. В. Кайбичев^{*a*, *}, И. А. Кайбичев^{*b*}

^а Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия ^b Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург, Россия *e-mail: kaibitchev@mail.ru

> Поступила в редакцию 31.05.2021 г. После доработки 28.09.2021 г. Принята к публикации 25.10.2021 г.

Электрическое поле, воздействуя на поверхность расплава, способствовало образованию ионов разной атомности. Атомность ионов определена по изменению веса расплава Fe-Al в опыте при отрицательной и положительной полярности. Учтено влияние температуры, прошедшего количества электричества, полярности и межэлектродного напряжения. Атомность ионов переносимого элемента рассчитана по массе одноатомного. Она определена по необходимому для его переноса количеству электричества и соответствующей доли ионов. Необходимое количество электричества представляло часть прошедшего. Оно рассчитано по отношению произведения доли ионов в электричестве и атомного веса элемента к сумме их значений всех участников переноса. Сумма произведений масс одноатомных ионов на определяемое число атомов в многоатомных ионах соответствовала переносу массы в опыте. Полученные линейные уравнения позволили определить число атомов и массу ионов. Их изменение прослежено в периоды проведения опыта при различных полярностях расплава. При отрицательной полярности элементы удалялись из расплава, при положительной – с поверхности молибденового электрода. Атомность и масса ионов при удалении элементов из расплава в период проведения опыта пони-

жались. В начале удалялись ионы Al_7^+ , Fe_3^+ , $FeAl^+$, в конце Al^+ , Fe^+ . Перенос элементов в расплав связан с образованием $MoAl_3$ и отсутствием стабильности в соста-

ве поверхностного слоя молибденового электрода. В начале переносились ионы Al⁺₃,

Fe₅⁺, FeAl⁺ и MoAl₃⁺. В остальное время переносились ионы без MoAl₃ с меньшим различием в атомности. Стабильность состава поверхностного слоя повышалась. Расхождение рассчитанных масс ионов переносимых элементов в гелии при отрицательной и положительной полярности и полученных в опыте было меньше процента.

Ключевые слова: количество электричества, напряжение, скорость, электрон, ион, атомность, масса

DOI: 10.31857/S0235010622020037

Физическое воздействие электрического поля на металлы оценено экспериментально [1–7]. Поверхность монокристаллов очищали в электрическом поле до атомной чистоты [1]. Рафинирование расплавов в электрическом поле рассмотрено в работах [2–4]. Изменение веса расплавов в опытах не соответствовало переносу одноатомных ионов по закону Фарадея для электролитов. Расхождение снижалось при переносе многоатомных ионов. Многоатомность переносимых в электрическом поле ионов подтвердили снимки удаления микронных капелек галлия и индия с поверхности расплава [5]. Авторы определили увеличение числа атомов в ионах Ga⁺ с 2 до 6 [5], ионах Au⁺ с 2 до 7 [6] при повышении прошедшего количества электричества. Многоатомные группировки (эктоны) обнаружены при взрыве перегретых микрообъемов металлов на катоде [7]. Их перенос на анод сопровождал поток 10¹¹ электронов. В статье по изменению веса расплава Fe—Al (50 мас. %) в электрическом поле [3] рассматривается удаление и возвращение элементов в расплав. Определяются атомные массы их ионов в период проведения опыта. Анализ экспериментальных результатов проводится по проверенной методике [6] с определением атомности по массе одноатомных.

Межэлектродный перенос $M(\Gamma)$ элементов расплава в электрическом поле равен произведению числа QX/e однозарядных ионов и атомной массы Am/N_A иона

$$M = \frac{QXAm}{96500} \tag{1}$$

Q – прошедшее количество электричества, Кл; X – доля однозарядных ионов в прошедшем электричестве; Am – атомная масса иона переносимого элемента с атомным весом A и числом атомов m; e – элементарный заряд; N_A – число Авогадро.

В опытах замеряли изменение массы M расплава и прошедшее количество электричества Q. Доли X^- , X^+ однозарядных ионов в количестве электричества рассчитывали по отношению скорости W^+ переносимого в электрическом поле иона к сумме его скорости и скорости W^- электрона при соответствующих полярностях расплава

$$X(E,T,P) = \frac{W^{+}(E,T,P)}{W^{+}(E,T,P) + W^{-}(E/N)}.$$
(2)

Здесь E – напряженность электрического поля, В/см; T – температура, К; P – давление газа-наполнителя, Н/м²; N – концентрация атомов (молекул) в газе при нормальных условиях.

Скорости W^+ ионов определяли по приведенным подвижностям K_0 при нормальных условиях [8]:

$$W^{+}(E,T,P) = 371K_0 \cdot E\frac{T}{P}.$$
 (3)

Приведенные подвижности K_0 ионов Al⁺ – 22.35, Fe⁺ – 21.80, FeAl⁺ – 20.17, MoAl₃⁺ – 17.01 см²/В · с в гелии рассчитаны по подвижностям близких по атомной массе щелочных металлов и инертных газов [8]. Скорости W^- электрона в гелии известна и зависит от отношения E/N [9]. Данные по скоростям W^+ ионов и W^- электронов позволили определить доли X^- , X^+ ионов в прошедшем количестве электричества при соответствующих полярностях расплава.

Изменение веса M расплава в опыте происходило при совместном переносе элементов однозарядными ионами разной атомности. Атомность ионов каждого элемента определили по массе одноатомного иона с учетом необходимого для его переноса количества электричества и соответствующего изменения веса расплава. Необходимое количество электричества Q_2 представляло часть прошедшего Q. Оно определено



Рис. 1. Изменение Fe—Al (50 мас. %) расплава, прошедшего количества электричества и межэлектродного напряжения при различной полярности в гелии.

по отношению произведения доли X_3 ионов в электричестве и атомного веса A_3 элемента к сумме их значений всех участников переноса

$$Q_{\mathfrak{I}} = Q \frac{X_{\mathfrak{I}} A_{\mathfrak{I}}}{\sum X_{\mathfrak{I}} A_{\mathfrak{I}}}.$$
(4)

Масса M_3 одноатомных ионов рассчитана по значениям Q_3 , X_3 при одном атоме (1). Сумма произведений переноса массы M_3 одноатомными ионами Al⁺, Fe⁺, FeAl⁺, MoAl₃⁺ на определяемое число атомов m_3 равна переносу массы M в опыте

$$M_{\rm Al} \cdot m_{\rm Al} + M_{\rm Fe} \cdot m_{\rm Fe} + M_{\rm FeAl} \cdot m_{\rm FeAl} + M_{\rm MoAl} \cdot m_{\rm MoAl} = M.$$
(5)

Удаление в электрическом поле ионов из расплавов чистого кремния [10] и серебра [11] количественно определено при атмосферном давлении гелия. Перенос капелек галлия, индия [5] и группировок металлов [7] в разреженных газах в вакууме на порядки превышал определенный в атмосфере гелия. Это согласуется с оценкой давления газа наполнителя на перенос элементов в электрическом поле [12].

Влияние электрического поля на перенос элементов, напряжения в двухсантиметровом пространстве гелия между молибденовым электродом и расплавом при температуре 1655°С приведено на рис. 1. Сплошные линии относятся к основным результатам опыта. Пунктирные линии показывают изменение напряжения при сохранении тока 400 мА. Изменения напряжения получены при кратковременных замерах (~0.1 мин). Прошедшее в это время количество электричества 1.2 Кл/мин совместно с основным составили 13.2 Кл/мин. Вес расплава при отрицательной полярности уменьшился на 14.4 \cdot 10⁻³ г. Основное снижение 8 \cdot 10⁻³ г произошло в первые 10 мин, когда напряжение снижалось на 120 В. В остальное время снижение веса замедлялось, хотя напряжение росло со 120 до 170 В при токе 200 мА. Межчастичные связи в поверхностном слое расплава возрастали. Смена полярности изменила направление переноса элементов. Вес расплава увеличился на 34.66 \cdot 10⁻³ г при постоянной скорости переноса, токе 200 мА. Приложенное межэлектродное напряжение 240–220 В было выше предыдущего. Межчастичные связи в поверхностном слое молибденового электродное напряжение замера скорости переноса, чем на поверхностном слое молибденового электрода прочнее, чем на поверхности расплава. Они снижались в период выдержки не нарушая отличия.

Экспериментальные данные для расчета межэлектродного переноса элементов приведены в табл. 1. Масса одноатомных и многоатомных ионов переносимых эле-

N			<i>Е</i> , В/см	<i>Е/N</i> , Тн	<i>Q</i> , Кл		Си	корость	, м/с		Доля ионов в прошедшем электричестве, 10 ²				
		<i>Т</i> , мин				электрона	Al^+	Fe^+	FeAl ⁺	MoAl ⁺	Al^+	Fe^+	FeAl ⁺	MoAl ⁺	<i>М</i> , 10 ³ г
1, Σ	Ι	0-25	91.5	0.340	330	2800	144.6	135.7	130.3	109.9	4.911	4.613	4.447		14.40
	+	35-60	114	0.424	330	3166	180.2	169.0	162.4	136.9	5.38	5.07	4.88	4.145	34.66
2	_	0-2.5	123	0.458	33	3288	194	182	175.2	147.4	5.57	5.24	5.05	4.29	2.00
	+	35-27.5	138	0.516	33	3456	219	205.0	197.3	166.4	5.96	5.60	5.42	4.39	3.466
3	Ι	2.5-5	92	0.342	33	2837	145	136	131.1	110.5	4.87	4.58	4.41	3.74	2.00
	+	37.5-40	131.5	0.489	33	3322	208	195	187.3	158.0	5.89	5.54	5.33	4.54	3.466
4	—	5-10	87	0.324	66	2750	137	129	124	104	4.76	4.48	4.13	3.66	4.00
	+	40-45	129.5	0.482	66	3375	205	192	184	156	5.72	5.38	5.18	4.40	6.932
5	—	10-15	83	0.309	66	2690	131	123	118	99.7	4.653	4.375	4.21	3.57	3.465
	+	45-50	123	0.458	66	3288	194	182	175	148	5.58	5.25	5.05	4.30	6.932
6	_	15-25	89.7	0.331	132	2799	141.9	153.1	127.8		4.825	4.5383	4.367		2.932
	+	50-60	118.2	0.440	132	3224	186.9	175.3	168.8		5.481	5.1580	4.968		13.864

Таблица 1. Данные для расчета межэлектродного переноса Al, Fe, FeAl, MoAl₃

В колонке *N* знак (–) означает отрицательную полярность расплава, а знак (+) положительную.

ментов определена по данным опыта в пяти коротких периодах при отрицательной (-) и положительной (+) полярности расплава (табл. 1). Перенос элементов в расплав и удаление в короткие периоды соответствовал времени очередности. Перенос массы в опыте и короткие периоды равен изменению веса расплава. По значениям E/N найдены скорости электронов [9]. Скорости ионов W^+ для Al⁺, Fe⁺, FeAl⁺, MoAl₃⁺ рассчитаны (3) с использованием их приведенных подвижностей $K_0 - 22.39$; 21.00; 20.17; 17.05 см²/В · с [12]. Доли ионов X в электричестве определены по скоростям W^- , W^+ при отрицательной и положительной полярности расплава. Разные значения X^- , X^+ отражают влияние полярности расплава, напряженности электрического поля и атомного веса элемента. Далее приведено рассчитанное, необходимое количество электричества Q_3 для переноса массы одноатомных ионов. Сумма Q_3 соответствовала прошедшему электричеству Q в опыте и каждом периоде.

Значения X_3 , Q_3 при m = 1 использовали для расчета (1) массы одноатомных ионов M_{Al} , M_{Fe} , M_{FeAl} , M_{MoAl} . По сумме их произведений на определяемое число атомов, равной переносу массы в соответствующий период, определили число атомов m в ионах переносимых элементов (табл. 2). Получено двенадцать похожих уравнений. Приведены два для опыта при отрицательной полярности

$$0.770 \cdot m_{\rm Al} + 3.376 \cdot m_{\rm Fe} + 6.008 \cdot m_{\rm FeAl} = 14.40 \cdot 10^{-3} \, \text{r}$$

и положительной:

$$0.461 \cdot m_{A1} + 1.754 \cdot m_{Fe} + 3.373 \cdot m_{FeA1} + 8.589 \cdot m_{MoA1} = 34.66 \cdot 10^{-3} \,\text{r},$$

а также два для второго короткого периода:

$$0.01523 \cdot m_{\rm Al} + 0.5757 \cdot m_{\rm Fe} = 2.00 \cdot 10^{-5} \,\mathrm{r},$$
$$0.0504 \cdot m_{\rm Al} + 0.1912 \cdot m_{\rm Fe} + 0.3892 \cdot m_{\rm FeAl} + 1.2877 \cdot m_{\rm MoAl} = 3.466 \cdot 10^{-3} \,\mathrm{r}.$$

<i>N</i> периода		Необходимое количество электричества для переноса ионов, Кл			Масса одноатомных ионов, г · 10 ³			Число одноатомных масс в ионах				Масса многоатомных ионов с одноатомным MoAl ₃ , г · 10 ³					ность, %
		\mathbf{Al}^+	Fe^+	FeA1 ⁺	Al^+	Fe^+	FeA1 ⁺	$A1^+$	Fe^+	FeAl^+	$MoAl_3^+$	\mathbf{Al}^+	Fe^+	FeA1 ⁺	MoAl ⁺ ₃	Σ	Погреш
1, Σ		56.00	117.4	156.6	6.770	3.376	6.008	2	1			1.54	6.752	6.008		14.3	0.69
	+	30.63	59.71	85.31	0.461	1.754	3.573	18	6	2	1	8.298	10.52	7.146	8.589	34.56	0.30
2		11.20	21.80		0.1741	0.662			3				1.986			1.986	0.70
	+	6.21	12.10	14.69	0.1035	0.342	0.6834	8	5	1		0.828	1.96	0.6834		3.471	0.15
3		11.20	21.80		0.0152	0.5757		18	3			0.274	1.727	1.1676		2.001	0.05
	+	3.06	5.96	8.507	0.050	0.191	0.389	1	5	3	1	0.05	0.956		1.288	3.461	0.15
4		11.76	22.91	31.33	0.1565	0.594	1.111	7	3	1		1.095	1.782	1.1106		3.988	0.30
	+	11.49	22.45	32.06	0.1831	0.693	1.425	3	3	3		0.549	2.097	4.275		6.922	0.15
5		11.52	22.46	32.02	0.1456	0.5687	1.1568	4	3	1		0.598	1.706	1.1568		3.461	0.15
	+	11.52	22.46	32.02	0.1797	0.684	1.388	8	4	2		1.438	2.729	2.7759		6.943	0.16
6	_	41.08	90.91		0.5542	2.3878		1	1			0.5542	2.388			2.921	0.37
	+	23.04	44.89	64.06	6.353	1.346	2.73	6	3	3		2.12	4.02	7.74		13.98	0.12

Таблица 2. Межэлектродный перенос Al, Fe, FeAl, MoAl₃

Результаты расчета убедили в удалении Al, Fe, FeAl из расплава при отрицательной полярности (табл. 2). В расплав после смены полярности с молибденового электрода переносились еще ионы $MoAl_3^+$. Атомность ионов удаляемых элементов в первый период опыта была ниже переносимых в расплав (табл. 2). Различие сохранилось и в короткие второй—шестой периоды проведения опыта. Из расплава в короткий второй период удалялись только ионы Fe_3^+. Отсутствие алюминия возможно связано с погрешностью измерений. Последующее удаление многоатомных ионов Al_{18}^+ совместно с Fe_3^+ убеждает в участии ионов алюминия в предшествующем периоде. В следующих четвертом и пятом периодах снижалась атомность ионов Al_7^+ до Al_4^+ без изменения ионов Fe_3^+ и FeAl⁺. Происходило удаление алюминия из расплава. В завершающий шестой период из расплава удалялись одноатомные ионы алюминия и железа. В поверхностном слое меньше осталось алюминия и железа, отсутствовал ферроалюминий.

Изменение переноса элементов во втором-шестом периодах с поверхности молибденового электрода в расплав связано с образованием $MoAl_3^+$ и отсутствием стабильности в составе поверхностного слоя. Перенос ионов Al_8^+ , Fe_5^+ , $FeAl^+$ в коротком втором периоде резко изменился в следующем третьем периоде, где происходил перенос ионов Al^+ , Fe_3^+ , $FeAl_3^+$ и $MoAl_3^+$. В четвертом периоде переносились ионы Al^+ , Fe_5^+ , $3FeAl^+$, $nятом - Al_8^+$, Fe_4^+ , $2FeAl^+$, шестом $- Al_6^+$, Fe_3^+ , $3FeAl^+$, близкие по атомности. Это свидетельствует о повышении стабильности в составе поверхностного слоя электрода.

Элементы в электрическом поле переносили ионы. Определена атомность и масса ионов переносимых элементов. Показано их изменение в период проведения опыта. При отрицательной полярности расплава элементы удалялись, при положительной

переносились в расплав. Межэлектродные переносы элементов отражали изменения в составе поверхностного слоя. Расхождение рассчитанных масс ионов переносимых элементов в гелии при различных полярностях и полученных в опыте было меньше процента.

Работа выполнена по Госзаданию Имет УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Farnsworth H.E. Atomically clean surfaces // Decema-Monogr. 1975. 78. P. 1537–1548.
- Кайбичев А.В., Лепинских Б.М. Рафинирование расплавов никеля и кремния электрическим полем // Изв. АН СССР, Металлы. 1980. № 2. С. 3–8.
- 3. Кайбичев А.В., Лепинских Б.М. Влияние электрического поля на испарения расплавов Fe–Si, Fe–Mn, Fe–Al в атмосфере гелия // Изв. АН СССР, Металлы. 1981. № 4. С. 66–70.
- Кайбичев А.В., Лепинских Б.М. Рафинирование жидких металлов и сплавов в электрическом поле. М.: Наука, 1983.
- 5. Wagner A., Venkatesan T., Petroff P.M., Barr D. Droplet emission in liquid metal ion sources // J. Vac. Sci. and Technol. 1981. № 4. P. 1186–1189.
- Бабович М.Д. Жидкометаллические эмиттеры ионов // Успехи физических наук. 1983. 140. № 1. С. 137–151.
- 7. Месяц Г.А. Эктоны. Екатеринбург: Наука, 1993.
- 8. McDaniel E.W., Mason E.A. The mobility and diffusion of ions in gases. N.Y.: John Wiley and Sons.
- 9. Huxley L.G.H., Crompton H.W. The diffusion and drift of electrons in gases. N.Y.: John Wiley and Sons, 1974.
- 10. Кайбичев А.В., Кайбичев И.А. Удаление газов из расплава чистого кремния в гелии при слабом межэлектродном токе // Расплавы. 2015. № 1. С. 75–80.
- Кайбичев А.В., Кайбичев И.А. Влияние молибденового электрода на межэлектродный перенос серебра из расплава в гелии // Расплавы. 2020. № 2. С. 149–154.
- 12. Кайбичев А.В., Кайбичев И.А. Межэлектродный перенос элементов из расплавов в газах в электрическом поле // Расплавы. 2021. № 1. С. 3–8.

INTER-ELECTRODE TRANSFER OF ELEMENTS OF THE Fe-Al MELT (50 wt %) IN THE ELECTRIC FIELD

A. V. Kaibichev¹, I. A. Kaibichev²

¹Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia ²Ural Institute of State Fire Service EMERCOM of Russia, Yekaterinburg, Russia

The electric field, acting on the surface of the melt, promoted the formation of ions of different atomicity. The atomicity of ions was determined from the change in the weight of the Fe-Al melt in the experiment with negative and positive polarity. The influence of temperature, amount of electricity passed, polarity and interelectrode voltage is taken into account. The atomicity of the ions of the transported element is calculated by the mass of the monoatomic one. It is determined by the amount of electricity required for its transfer and the corresponding proportion of ions. The required amount of electricity represented a fraction of the past. It is calculated as the ratio of the product of the fraction of ions in electricity and the atomic weight of an element to the sum of their values of all participants in the transfer. The sum of the products of the masses of monatomic ions by the determined number of atoms in polyatomic ions corresponded to the mass transfer in the experiment. The obtained linear equations made it possible to determine the number of atoms and the mass of ions. Their change was traced during the periods of the experiment at different polarities of the melt. With negative polarity, the elements were removed from the melt, with positive polarity, from the surface of the molybdenum electrode. The atomicity and mass of ions decreased with the removal of elements from the melt during the period of the experiment. At the be-

ginning, ions Al_7^+ , Fe_3^+ , $FeAl^+$ were removed, at the end Al^+ , Fe^+ . The transfer of elements into the melt is associated with the formation of MoAl₃ and the lack of stability in the com-

position of the surface layer of the molybdenum electrode. At the beginning, the ions Al₃⁺,

 Fe_5^+ , $FeAl^+$ and $MoAl_3^+$ were transferred. The rest of the time, ions were transferred without $MoAl_3$ with a smaller difference in atomicity. The stability of the composition of the surface layer increased. The discrepancy between the calculated masses of ions of the transferred elements in helium at negative and positive polarity and those obtained in the experiment was less than a percent.

Keywords: amount of electricity, voltage, speed, electron, ion, atomicity, mass

REFERENCES

- 1. Farnsworth H.E. Atomically clean surfaces // Decema-Monogr. 1975. 78. P. 1537–1548.
- Kaybichev A.V., Lepinskikh B.M. Rafinirovaniye rasplavov nikelya i kremniya elek-tricheskim polem [Refining of nickel and silicon melts by electric field] // Izvestiya AN SSSR. Metally. 1980. № 2. P. 3–8. [In Russian].
- 3. Kaybichev A.V., Lepinskikh B.M. Vliyaniye elektricheskogo polya na ispareniye ras-plavov Fe-Si, Fe-Mn, Fe-Al v atmosfere geliya [Influence of electric field on evaporation of Fe-Si, Fe-Mn, Fe-Al melts in the helium atmosphere] // Izvestiya AN SSSR. Metally. 1981. № 4. P. 66-70. [In Russian].
- 4. Kaybichev I.A., Lepinskikh B.M. Rafinirovaniye zhidkikh metallov i splavov v elektricheskom pole [Refining of liquid metals and alloys in an electric field]. M.: Nauka, 1983. [In Russian].
- 5. Wagner A., Venkatesan T., Petroff P.M., Barr D. Droplet emission in liquid metal ion sources // J. Vac. Sci. and Technol. 1981. № 4. P. 1186–1189.
- 6. Gabovich M.D. Zhidkometallicheskiye emittery ionov [Liquid metal emitters ionin] // Uspekhi fizicheskikh nauk. 1983. **140**. № 1. P. 137–151. [In Russian].
- 7. Mesyats G.A. Ektony [Ectons]. Part. 1. Yekaterinburg: Ural publishing company "Nauka", 1993. [In Russian].
- 8. McDaniel É.W., Mason E.A. The mobility and diffusion of ions in gases. N.Y.: John Wiley and Sons.
- 9. Huxley L.G.H., Crompton H.W. The diffusion and drift of electrons in gases. N.Y.: John Wiley and Sons, 1974.
- Kaybichev A.V., Kaybichev I.A. Udaleniye gazov iz rasplava chistogo kremniya pri slabom mezhelektrodnom toke [Removal of gas around a pure silicon melt at a weak interelectrode current] // Rasplavy. 2015. № 1. P. 75–80. [In Russian].
- 11. Kaybichev A.V., Kaybichev I.A. Vliyaniye molibdenovogo elektroda na mezhelektrodnyy perenos serebra iz rasplava v gelii [Effect of a molybdenum electrode on the interelectrode transfer of silver from a melt in helium] // Rasplavy. 2020. № 2. P. 149–154. [In Russian].
- Kaibichev A.V., Kaibichev I.A. Mezhelektrodnyy perenos elementov iz rasplavov v gazakh v elektricheskom pole [Interelectrode transfer of elements from melts in gases in an electric field] // Rasplavy. 2021. № 1. P. 3–9. [In Russian].