

УДК 669.6.15:537.5

МЕЖЭЛЕКТРОДНЫЙ ПЕРЕНОС ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ РАСПЛАВА Al И Al (47 ат. %) С ЖЕЛЕЗОМ В ГЕЛИИ В ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ© 2021 г. А. В. Кайбичев^{a, *}, И. А. Кайбичев^b^aИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия^bУральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург, Россия

*e-mail: Kaibichev@mail.ru

Поступила в редакцию 01.07.2019 г.

После доработки 09.07.2020 г.

Принята к публикации 14.07.2020 г.

Межэлектродный перенос элементов из расплавов в гелии определен по экспериментальным изменениям их массы, прошедшего электричества и напряженности электрического поля. Наибольшее влияние оказывала полярность расплава. Она изменяла направление межэлектродного переноса элементов. При совпадении с испарением замеры изменения массы были больше межэлектродного переноса и меньше при встречном. Влияние условий на межэлектродный перенос рассмотрено в трех периодах удаления и возвращения элементов в расплав. Установлено изменение атомности переносимых ионов, атомной массы и числа атомов. Их различия в периодах отражали происходящие изменения в составе поверхностного слоя электродов. В первый период переносились трехатомные ионы алюминия и молекулярные ферроалюминия, во втором и третьем – двухатомные алюминия и одноатомные железа. Межэлектродный перенос элементов рассчитан по произведению числа и атомной массы переносимых ионов. Предложенная зависимость отличается от закона Фарадея для переноса в ионных электролитах. В электролитах переносятся одноатомные ионы с зарядом, соответствующим валентности элемента. В газах переносятся однозарядные ионы с любым определяемым числом атомов (молекул). Перенос в электролитах рассчитывается по всему прошедшему электричеству, в газах – по перенесенному ионами. Межэлектродный перенос элементов зависит от изменения массы расплава в опыте, прошедшего электричества, напряженности электрического поля, давления газа наполнителя, температуры, скоростей ионов и электронов. Достаточная надежность подтверждена кратным численным соответствием атомных масс переносимых ионов атомному весу элементов и молекулярных соединений в равновесных расплавах.

Ключевые слова: электричество, напряженность, электрон, ион, скорость, атом, атомная масса

DOI: 10.31857/S0235010620060079

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы Al–Fe обладают антикоррозийной стойкостью, пониженным удельным весом при удовлетворительных механических свойствах. На механические свойства сплавов влияют физические воздействия на расплавы. В статье рассмотрено влияние электрического поля на перенос элементов из расплавов алюминия в гелии.

Элементы переносятся в газах при воздействии электрического поля [1]. Электрическое поле напряженностью E (В/Å) создает на поверхности металла механические напряжения σ (кг/мм²) [2]:

$$\sigma = 45.1467. \quad (1)$$

Согласно приближенного представления Томаса–Ферми, E в металлах на расстоянии R убывает относительно максимального значения E_0 на поверхности:

$$E = E_0 \exp\left(-\frac{R}{\delta}\right). \quad (2)$$

Экранирующее расстояние δ (Å) для Al – 0.71, Fe – 0.31. Напряженность электрического поля в металле на глубине R в 2δ и 3δ меньше E_0 в 7 и 20 раз, соответственно. Максимальное воздействие электрического поля на поверхность металлических расплавов позволяет удалять примесные элементы с большей напряженностью испаряющих полей при меньшем, чем у газа наполнителя потенциале ионизации. Низкие потенциалы ионизации примесных элементов и малое содержание при переносе в газах благоприятствуют образованию однозарядных ионов.

Зависимости (1) и (2) показывают возможность удаления элементов с поверхности металлических расплавов. В эффективности их удаления в электрическом поле убеждает ионная форма, поверхностная активность, заряд на границе раздела расплав–газ.

Впервые это подтвердили снимки удаления микронных капелек с поверхности расплавов галлия и индия в вакууме [3]. Анализ экспериментальных результатов авторами показал рост числа атомов в удаляемых ионах Ga^+ с 2 до 6 [3], в Au^+ с 2 до 7 [4]. Этот рост происходил при увеличении прошедшего электричества. Многоатомные группировки (эктоны) также обнаружены при взрыве перегретых микрообъемов металла на катоде [5]. Движение многоатомных группировок к аноду обеспечивал поток 10^{11} электронов. Расчет массы и атомности переносимых ионов в работах отсутствовал [3–5].

Масса и атомность переносимых ионов определена в предлагаемом расчете по переносу элементов однозарядными ионами с увеличивающим числом атомов при повышении проходящего электричества. Межэлектродный перенос массы M (г) определяет произведение числа ионов QX/e и атомной массы Am/N_A иона [6]:

$$M = \frac{QX}{e} \cdot \frac{Am}{N_A}. \quad (3)$$

Здесь Q – прошедшее электричество, Кл; X – доля однозарядных ионов; e – элементарный заряд, $1.602 \cdot 10^{-19}$ Кл; Am – атомная масса переносимого элемента; m – число атомов в ионе; N_A – число Авогадро, $6.022 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$.

После замены $e \cdot N_A$ численными значениями из (3) получили:

$$M = \frac{QX \cdot Am}{96500}. \quad (4)$$

Данная зависимость (4) по межэлектродному переносу M элементов в газах отличается от закона Фарадея для переноса в ионных электролитах. В электролитах переносятся одноатомные ионы с зарядом, соответствующим валентности элемента. В газах переносятся однозарядные ионы с любым определяемым числом атомов (молекул). Перенос в электролитах рассчитывается по всему прошедшему электричеству, а в газах – по перенесенному ионами.

По замеренным в опытах M_0 и Q определяются межэлектродный перенос M и атомная масса Am переносимых с поверхности элементов. Необходимые для расчета доли X ионов в электричестве рассчитываются по отношению скорости W^+ переносимого в электрическом поле иона к сумме его скорости и скорости W^- электрона.

$$X(E, T, P) = \frac{W^+(E, T, P)}{W^+(E, T, P) + W^-(E/N)}. \quad (5)$$

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 объеме V_m моля в нормальных условиях [7]:

$$W^+(E, T, P) = 371K_0E \frac{T}{P}. \quad (6)$$

Неизвестные приведенные подвижности K_0 ионов в газе рассчитывали по приведенным подвижностям близких по атомной массе щелочных металлов и инертных газов [7, 8]. Скорость W^- электрона в гелии известна и зависит от отношения E/N [9]. Данные по скоростям W^+ , W^- позволяют определить доли X^+ , X^- ионов в прошедшем электричестве при соответствующих полярностях расплава.

Переносы M_0^+ , M_0^- элементов в опытах при положительной и отрицательной полярности расплава отличались. Значение M_0^- было больше M_0^+ . Отличия связаны с испарением n . При отрицательной полярности расплава испарение n совпадало с направлением межэлектродного переноса M^- . Замеренные M_0^- представляли совместный результат:

$$M_0^- = M^- + n.$$

При положительной полярности расплава испарение n и межэлектродный перенос M^+ обычно имели противоположные направления. Это снижало M_0^+

$$M_0^+ = M^+ - n.$$

Сложение полученных в опыте переносов M_0^- и M_0^+ дало равенство с двумя неизвестными M^- и M^+ :

$$M^- + M^+ = M_0^- + M_0^+. \quad (7)$$

Из соотношения (4) для различных полярностей расплава при переносе одинаковых Am по массе ионов получили:

$$\frac{M^-}{M^+} = \frac{Q^- X^-}{Q^+ X^+}. \quad (8)$$

Межэлектродные переносы M^- , M^+ определялись с помощью выражения (7) по замеренным в опыте переносам M_0^- , M_0^+ , прошедшему электричеству Q^- , Q^+ и рассчитанным (5) долям X^- , X^+ ионов в электричестве. Знание M , Q , X при различных полярностях позволяло определять атомную массу Am переносимых ионов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение массы расплава алюминия и Al (47 ат. %) с железом, прошедшего электричества и межэлектродного напряжения замерены в лабораторных опытах (рис. 1).

Масса алюминия при 1655°C уменьшалась в электрическом поле и без него (рис. 1). Доминировало влияние испарения $n = 6.67 \cdot 10^{-5}$ г/мин. Снижение массы $M_0^- = 4.678 \cdot 10^{-5}$ г/мин в опыте при отрицательной полярности расплава было меньше испарения. Их разность $2.00 \cdot 10^{-5}$ г/мин представляла встречный межэлектродный M^- перенос.

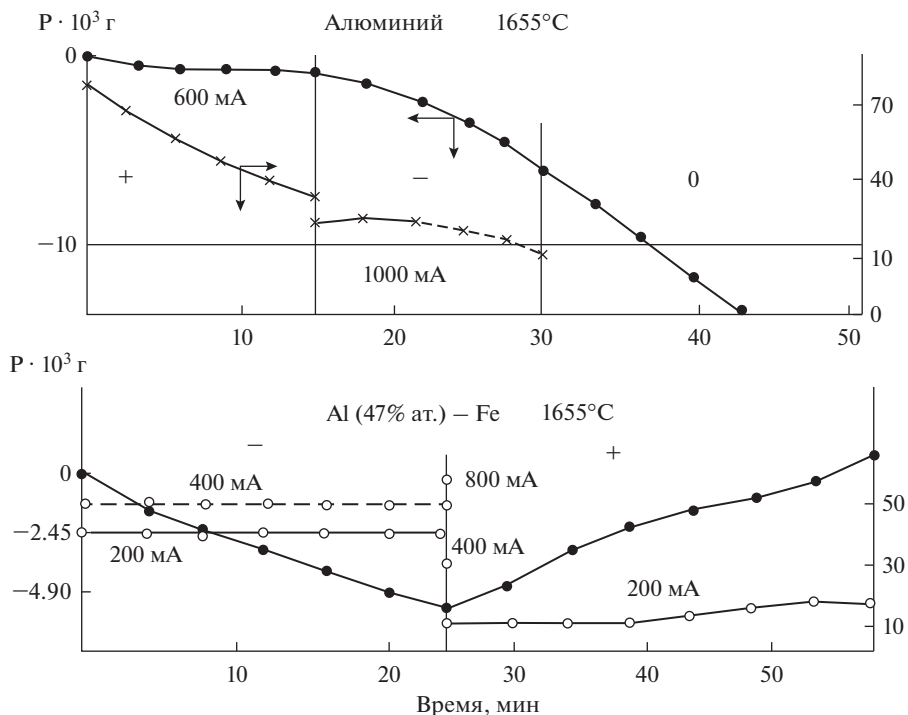


Рис. 1. Изменение массы расплавов алюминия и Al (47 ат. %) с железом, прошедшего электричества и межэлектродного напряжения.

Меньшее снижение $M_0^+ = 1.33 \cdot 10^{-5}$ г/мин массы расплава произошло при положительной полярности. Сказалось влияние возросшего встречного M^+ переноса $5.34 \cdot 10^{-5}$ г/мин. Межэлектродные переносы M^- , M^+ алюминия в электрическом поле противоположны испарению. При положительной полярности расплава межэлектродный перенос M^+ в 2.5 раза больше, чем при отрицательной M^- .

Отмеченные особенности переноса алюминия в электрическом поле отразились на переносе M_0 элементов Al, Fe, FeAl из расплава алюминия с железом (рис. 1). Железо снизило влияние испарения на удаление элементов при отрицательной полярности, общее снижение $5.563 \cdot 10^{-3}$ г массы M_0^- за 25 мин опыта оказалось больше M_0^+ возвращения $5.145 \cdot 10^{-3}$ г за соответствующее время. Это свидетельствует о согласии направления межэлектродного переноса M^- с испарением n при отрицательной полярности расплава и противоположном при положительной.

Зависимости (7) и (8) пригодны для расчета межэлектродных переносов M^- , M^+ по полученным в опыте значениям M_0^- , M_0^+ (рис. 1). Они измерялись одновременно с межэлектродным напряжением при проходящем электричестве 200 мА через 5 мин. Приведенные замеры межэлектродного напряжения при токе 400 мА были кратковременными (<1 мин).

Таблица 1. Условия переноса элементов из расплава Al (47 ат. %) с железом при 1655°C в гелии

Очередность	Полярность, выдержка, мин	Напряженность E , В/см	$E/N \cdot 10^2$, Тд	Электричество Q , Кл	Скорость, м/с			Доля ионов, $X \cdot 10^2$			
					электрона	иона		Al	Fe	FeAl	
						Al	Fe				FeAl
1	- 0-10	19.0	7.071	132	1163	30.02	22.16	27.08	2.516	2.364	2.275
	+ 30-40	5.5	2.047	120	455	8.69	8.15	7.84	1.874	1.760	1.694
2	- 10-20	19.0	7.071	132	1163	30.02	28.16	27.08	2.516	2.364	2.275
	+ 40-50	6.0	2.233	120	496	9.48	8.89	8.55	1.875	1.761	1.695
3	- 20-30	19.0	7.07	132	1163	30.02	28.16	27.08	2.516	2.364	2.275
	+ 50-60	6.6	2.450	120	538	10.43	9.78	9.41	1.908	1.790	1.72

Средневременные значения напряженности электрического поля E , прошедшего электричества Q и переноса массы M_0 в опыте приведены для десятиминутных периодов удаления элементов из расплава при отрицательной полярности и их возвращения — при положительной (табл. 1). Рассмотрено три периода. Первый — начало массообменного переноса, второй — середина, третий — окончание. Скорость W^- электрона приведена для различных E/N [9]. Скорость ионов Al, Fe, FeAl рассчитана по их приведенным подвижностям K_0 — 22.39; 21.00; 20.17 см²/В · с. Они определены по известным подвижностям близких по атомной массе щелочных металлов [7, 8]. Доля X ионов Al⁺, Fe⁺, FeAl⁺ в прошедшем электричестве найдена для очередных десятиминутных периодов выдержек расплава при отрицательной и положительной полярности (5). Доля X изменялась в соответствии с электрическими параметрами начала, середины и окончания массообмена (табл. 1). Межэлектродные переносы M^- , M^+ элементов Al, Fe, FeAl рассчитаны по опытным M_0^- , M_0^+ , (7), (8). Наибольший перенос M_0^- (2.320), M_0^+ (2.190) был в первый период (табл. 2). В следующие периоды (2, 3) он был меньше и одинаковым. Большой перенос, возможно, связан с участием в переносе алюминия, осевшего на электроде при нагреве в предшествующий период. Перенос массы M_0^- при отрицательной полярности расплава был больше, чем M_0^+ при положительной. При большем M_0^- направление межэлектродного переноса M^- и испарения n совпадали, при меньшем M_0^+ — они противоположны. Это и полученные значения Q , X , M при различных полярностях расплава позволили определить атомные массы Am и число атомов m в ионах переносимых элементов (табл. 2). Атомная масса Am ионов Al (78.2), Fe (81.3), FeAl (84.5) отличалась от атомного веса Al (26.98), Fe (55.85), FeAl (82.83). В первый период атомная масса иона алюминия отличалась на 0.3% от атомного веса трех атомов алюминия. Атомная масса переносимого иона FeAl⁺ больше атомного веса на 2%. Небольшие отличия связаны с погрешностями измере-

Таблица 2. Результаты расчета межэлектродного переноса M расплава Al (47 ат. %) с железом, атомной массы At иона и числа t атомов в ионе

Очередность	Перенос массы, г · 10 ³				Атомная масса иона			Число атомов в ионе		
	опыт	расчет, M			Al	Fe	FeAl	Al	Fe	FeAl
	M_0	Al	Fe	FeAl						
1	2.320	2.690	2.630	2.629	78.16	81.30	84.48	3	0	1
	2.190	1.820	1.780	1.781	78.10	81.33	84.35			
2	1.617	1.844	1.846	1.846	53.58	57.09	59.32	2	1	0
	1.475	1.248	1.250	1.250	53.53	57.08	59.30			
3	1.616	1.834	1.834	1.835	53.29	56.72	58.92	2	1	0
	1.480	1.262	1.262	1.261	53.41	56.79	58.96			

ний. Меньшее отклонение атомного веса $3Al$ от атомной массы рассчитанного иона $3Al^+$ убеждает в его доминирующем переносе. Снижение содержания алюминия в поверхностном слое возможно способствовало периодическому переносу одномолекулярных ионов $FeAl^+$. Во втором периоде отклонение рассчитанной атомной массы иона алюминия $2Al^+$ от его атомного веса было 0.8% и атомной массы железа от атомного веса 2.2%. В последнем периоде отклонение атомной массы иона алюминия $2Al^+$ от атомного веса возросло с 0.8 до 1.2%, а железа снизилось с 2.2 до 1.5%. Погрешности измерений при постоянстве условий в периодах одинаково влияли на результаты расчета переноса. Их различия связаны с изменением состава поверхностного слоя в электрическом поле. В первый период поверхностный слой содержал трехатомные группировки алюминия и одноатомные $FeAl$. Массообмен в последующие два периода происходил практически при постоянном составе поверхностного слоя. Он содержал двухатомные группировки алюминия и одноатомного железа. Содержание алюминия в поверхностном слое было на 19% больше, чем в объеме расплава. В третьем периоде отклонение переноса массы ионов алюминия от атомного веса возрастало, а железа — снижалось. Возможно, это указывает на проходившее снижение содержания алюминия и увеличение железа в поверхностном слое.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены зависимости по межэлектродному переносу элементов в газах при воздействии электрического поля. Рассмотрено изменение массы расплавов алюминия и алюминия с железом при различных полярностях в гелии. Объяснено снижение массы при отрицательной полярности расплавов и увеличение при положительной. По замеренным в опыте переносам получено изменение межэлектродных переносов в период проведения опыта. С учетом прошедшего электричества, напряженности электрического поля, температуры и давления показано изменение атомной массы и атомности переносимых ионов.

Рассмотрены три периода межэлектродного переноса элементов расплава алюминия с железом. В начальный период доминировал перенос трехатомных ионов алюминия при частичном участии ферроалюминия. В следующие два периода переносились двухатомные ионы алюминия и одноатомные железа. Небольшие отклонения рассчитанных атомных масс переносимых ионов от атомных весов подтверждают достоверность полученных результатов и надежность метода расчета.

Работа выполнена по Госзаданию ИметУрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кайбичев А.В., Лепинских Б.М. Рафинирование жидких металлов и сплавов в электрическом поле. М.: Наука, 1983.
2. Парсел Э. Электричество и магнетизм. М.: Мир, 1976.
3. 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.
4. Габович М.Д. Жидкометаллические эмиттеры ионов // Успехи физических наук. 1983. **140**. № 1. С. 137–151.
5. Месяц Г.А. Эктоны. Часть 1. Екатеринбург: “Наука”. 1993.
6. Кайбичев А.В., Кайбичев И.А. Очистка в газах металлических расплавов от поверхностно-активных элементов при слабом межэлектродном токе // Физическая химия и технология в металлургии. Сб. трудов, посвященных 60-летию ИМЕТ УРО РАН. 2015. С. 141–147.
7. Мак-Даниэль И., Мэзон Э. Подвижность и диффузия ионов в газах. М.: Мир, 1976.
8. Кайбичев А.В., Пастухов Э.А., Кайбичев И.А., Игнатъева Е.В. Очистка щелочных металлов в инертных газах, водороде и азоте в электрическом поле постоянного тока // Расплавы. 2011. № 3. С. 9–14.
9. Хаксли П., Кромптон Р. Диффузия и дрейф электронов в газах. М.: Мир, 1977.

INTERELECTRODE TRANSFER OF ELEMENTS FROM THE Al MELT AND Al (47 at %) WITH IRON IN HELIUM IN A CONSTANT ELECTRIC FIELD**A. V. Kaibichev¹, I. A. Kaibichev²**¹*Institute of Metallurgy UB RAS, Yekaterinburg, Russia*²*Ural Institute of the State Fire Service of the Ministry of Emergency Situations of Russia, Yekaterinburg, Russia*

The interelectrode transfer of elements from melts in helium is determined by experimental changes in their mass, past electricity, and electric field strength. The greatest influence was exerted by the polarity of the melt. It changed the direction of interelectrode transfer of elements. When coinciding with evaporation, the measured mass change was greater than the interelectrode transfer and less when the opposite one occurred. The influence of conditions on interelectrode transfer is considered in three periods of removal and return of elements to the melt. The change in the atomicity of the transferred ions, the atomic mass and the number of atoms was found. Their differences in periods reflected changes in the composition of the surface layer of the electrodes. In the first period, three-atom aluminum ions and molecular ferroaluminium were transferred, in the second and third-diatomic aluminum and monatomic iron. The interelectrode transfer of elements is calculated by the product of the number and atomic mass of the transferred ions. The proposed dependence differs from Faraday's law for transport in ionic electrolytes. In electrolytes, monatomic ions are transferred with a charge corresponding to the valence of the element. In gases, single-charge ions with any defined number of atoms (molecules) are transferred. The transfer in electrolytes is calculated from all electricity that has passed, and in gases from the transfer of ions. The interelectrode transfer of elements depends on changes in the mass of the melt in the experiment, the electricity passed, the electric field strength, the gas pressure of the filler, the temperature, the velocities of ions and electrons. Sufficient reliability is confirmed by a multiple numerical correspondence of the atomic masses of the transported ions to the atomic weight of elements and molecular compounds in equilibrium melts.

Keywords: electricity, tension, electron, ion, speed, atom, atomic mass

REFERENCES

1. Kaibichev A.V., 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].
2. Purcell E. Elektrichestvo i magnetizm [Electricity and magnetism]. M.: Mir, 1976. [In Russian].
3. 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.

4. Gabovich M. D. Zhidkometallicheskiye emittery ionov [Liquid-metal ion emitters] // Uspekhi fizicheskikh nauk. 1983. **140**. № 1. P. 137–151. [In Russian].
5. Month G. A. Ektony. Part 1. Yekaterinburg: “Nauka”, 1993. [In Russian].
6. Kaibichev A. V., Kaibichev I. A. Ochistka v gazakh metallicheskih rasplavov ot poverkhnostno-aktivnykh elementov pri slabom mezhelektrodnom toke [Purification of metal melts from surface-active elements in gases at a weak interelectrode current] // Fizicheskaya khimiya i tekhnologiya v metallurgii. Collection of works dedicated to the 60th anniversary of IMET URO RAS. 2015. P. 141–147. [In Russian].
7. McDaniel I., Mason E. Podvizhnost' i diffuziya ionov v gazakh [Mobility and diffusion of ions in gases]. M.: Mir, 1976. [In Russian].
8. Kaibichev A. V., Pastukhov E. A., Kaibichev I. A., Ignatieva E. V. Ochistka shchelochnykh metallov v inertnykh gazakh, vodorode i azote v elektricheskom pole postoyannogo toka [Purification of alkali metals in inert gases, hydrogen and nitrogen in a DC electric field] // Rasplavy. 2011. № 3. P. 9–14. [In Russian].
9. Huxley P., Crompton R. Diffuziya i dreyf elektronov v gazakh [Diffusion and electron drift in gases]. M.: Mir, 1977. [In Russian].