

УДК 593.5.19

В.М. Посувайло, Н.Ю. Імбірович, М.Д. Клапків, С.І. Остап'юк, Ю.М. Коваль
СТАН ЕЛЕКТРОЛІТНОЇ ПЛАЗМИ В ПРОЦЕСІ СИНТЕЗУ ОКСИДОКЕРАМІЧНИХ
ПОКРИТТІВ НА МАГНІЄВІЙ ОСНОВІ

На основі аналізу спектральних характеристик плазми іскрових розрядів в електрохімічній системі магній – електроліт встановлено, що під час синтезу оксидокерамічних покриттів на магнієвій основі в розрядних каналах за густини електронів $(3,2...3,4) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ та їх температури $(1...1,1) \cdot 10^4 \text{ К}$ формується рівноважна, не вироджена, квазіідеальна плазма з ступенем іонізації $(0,02...0,10)$.

Ключові слова: плазмoeлектролітна обробка, оксидокерамічні покриття, магнієві сплави, густина електронів, температура електронів.

Рис. 2. Форм. 20. Літ. 19.

В.Н. Посувайло, Н.Ю. Имбирович, М.Д. Клапков, С.И. Остапьюк, Ю.Н. Коваль
СТАН ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ПЛАЗМЫ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА
ОКСИДОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА МАГНИЕВОЙ ОСНОВЕ

На основе анализа спектральных характеристик плазмы искровых разрядов в электрохимической системе магний-электролит установлено, что при синтезе оксидокерамических покрытий на магниевой основе в разрядных каналах при плотности электронов $(3,2...3,4) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ и их температуры $(1...1,1) \cdot 10^4 \text{ К}$ формируется равновесная, не вырожденная, квазиидеальная плазма со степенью ионизации $(0,02...0,10)$.

Ключові слова: плазмoeлектролітната обробка, оксидокерамічні покриття, магнієві сплави, густина електронів, температура електронів.

V. Posuvajlo, N. Imbirovych, M. Klapkiv, S. Ostapjiuk, Yu. Koval
THE STATE OF ELECTROLYTIC PLASMA IN THE PROCESS OF SYNTHESSES OF
OXIDE-CERAMIC COATINGS ON THE BASIS OF MAGNESIUM

On the basis of the analysis spectral characteristics of plasma spark discharges in the electrochemical system magnesium - electrolyte it is established, that during the synthesis of the oxide-ceramic coatings on magnesium the basis in discharge channels when the electron density $(3,2...3,4) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ and their temperature $(1...1,1) \cdot 10^4 \text{ К}$ is formed quasiideal plasma with the degree of ionization $(0,02...0,10)$.

Keywords: plasmoelectrolytic processing, oxide-ceramic coatings, magnesium alloys, the density of the electron, the electron temperature.

Вступ. Існуючі на даний час теорії не дозволяють визначити фізичні властивості плазми, вони існують тільки для часткових випадків, а саме для певних діапазонів температур. В умовах конкретної температури фундаментальні властивості плазми як кулонівської системи залежать від кількості заряджених частинок, розмірів плазмового каналу та часу його існування. В попередній роботі [1] визначали температуру електронів плазми під час синтезу оксидокерамічних покриттів на магнієвій основі припускаючи, що розподіл частинок за енергією описується рівнянням Максвелла – Больцмана. Для підтвердження або спростування цих припущень, та проведення подальших коректних термодинамічних розрахунків виходу продуктів синтезу необхідно дослідити стан електролітної плазми.

Метою даної роботи є визначення стану електролітної плазми в системі магній – електроліт, а саме встановлення чи є вона виродженою (невиродженою), ідеальною (неідеальною), дебаївською (недебаївською), рівноважною (нерівноважно), класичною чи квантовою.

Метод досліджень. В роботах [1 - 6] встановлено, що випромінювання електролітної плазми в системі вентильний метал – електроліт складається з неперервного спектру випромінювання електронів, лінійчатого – атомів та іонів, смугастого – молекул та радикалів. Неперервний спектр виникає внаслідок вільно-вільних переходів та вільно-зв'язаних переходів. Вільно-вільні переходи відбуваються під час гальмування вільного електрона в полі іона. Фотон, який поглинається чи випромінюється при цьому, має енергію, що відповідає різниці енергій двох квантових станів іона та електрона. Випромінювання, що виникає при гальмуванні іона на іоні або електрона на електроні має набагато меншу інтенсивність, ніж під час гальмування електрона в полі іона. Електролітну плазму системи магнієвий сплав – електроліт досліджували за методикою викладеною в [1], характерний спектр випромінювання приведений на рис.1 а.

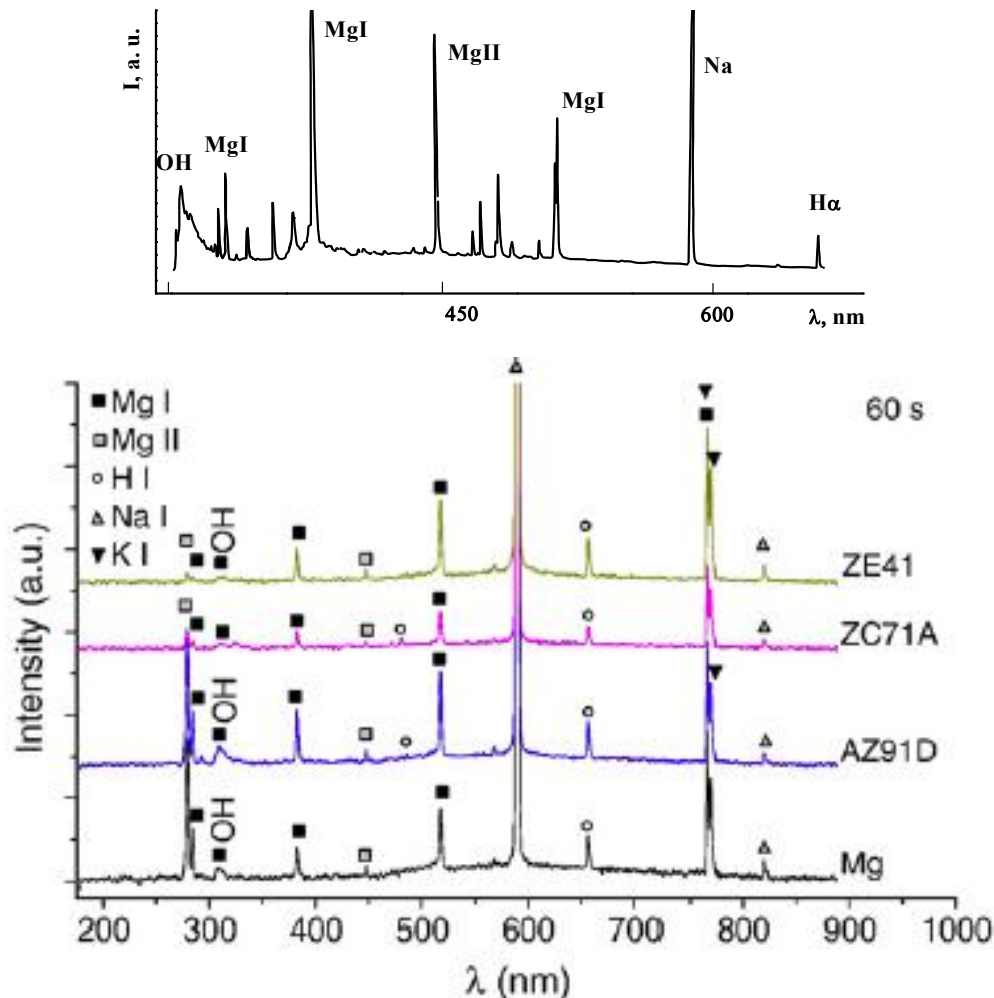


Рис. 1. Спектри випромінювання електролітної плазми під час синтезу оксидокерамічних покриттів на магнієвих сплавах приведені в роботах [Ошибка! Закладка не определена.] а) [5] б)

Електролітом слугував водний розчин $1 \text{ g l}^{-1} \text{ KOH} + 1 \text{ g l}^{-1} \text{ Na}_2\text{SiO}_3$ (з густиною $1,38 \text{ g/cm}^3$). Синтез оксидокерамічного покриття проводили на сплаві ВМД 10 складу (Zn–0,8; Y–7,1-7,9; Cd–0,63; Zr–0,5; Mg – основа). Джерелом живлення використовували установку ІМПЕЛІОМ, виготовлену в Фізико-механічному інституті НАН України. Густина струму 3 kA/m^2 , співвідношення густин катодного до анодного струмів $J_c/J_a=1$, частота імпульсів 50 Hz. Спектр випромінювання порівнювали з спектрами отриманими в роботі [5], де плазмoeлектролітна обробка (ПЕО) проводилась за густини струму $6,5 \text{ kA/m}^2$ імпульсами прямокутної форми зі співвідношення густин катодного до анодного струмів $J_c/J_a=1,2$ з частотою 50 Hz в водному електроліті складу: $25 \text{ ml l}^{-1} \text{ Na}_2\text{SiO}_3$ та $15 \text{ g l}^{-1} \text{ Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Спектр випромінювання поступав в спектрофотометр за допомогою оптоволоконного кабеля, що дало можливість спостерігати випромінювання магнію в області до 300nm (рис.1 б).

Ідентифіковано лінії атомів: водню – H_α , H_β (656,28; 486,13) nm; MgI (333,21; 333,67; 382,93; 383,23; 383,83; 517,27; 518,36) nm; однократно іонізованого магнію MgII-448,10; та електроліту: NaI (589,00; 589,59) nm; радикалів OH (306,4; 306,7) nm. Дослідження фазового складу оксидокерамічних покриттів приведені в роботах [1, 4] показують, що внаслідок використання слабо концентрованого електроліту та порівняно низької густини струму на поверхні магнієвого сплаву формуються покриття, які в основному складаються з MgO та незначної кількості Mg_2SiO_4 . В роботі [5] для синтезу оксидокераміки використовували висококонцентрований електроліт і, відповідно, покриття складаються з MgO, великої кількості Mg_2SiO_4 та в зовнішньому шарі знаходиться 5% фосфору, який не входить в кристалічні сполуки.

Оксид магнію є діелектриком з великою шириною забороненої зони [7]. Пробій плівки, сформованої в слабо концентрованому електроліті, відбувається за вищої напруженості

електричного поля, що корелює з випромінюванням більшої кількості ліній, які спостерігаються в спектрі (рис.1 а), порівняно з спектрами приведеними в [5] (рис.1 б), де використовуються висококонцентровані електроліти і, відповідно, діелектричні властивості покриття та напруженість пробою нижчі.

За розширенням лінії водню H_{α} на основі ефекту Штарка та відносними інтенсивностями ліній випромінювання іонів і атомів магнію та методиками викладеними в [8] встановлено, що в розрядних каналах під час синтезу оксидокераміки на магнієвій основі реалізується плазма з густиною електронів $n_e = (3,2 \dots 3,4) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ та температурою електронів $T_e = (1 \dots 1,1) \cdot 10^4 \text{ К}$ [3, 4].

Результати та їх обговорення. Якщо густина електронів в плазмі та їх температура плавно змінюються в часі, то можливе виконання рівняння стану ідеального газу. Тобто перерозподіл енергії між частинками в плазмі відбувається за рахунок теплового руху, а кулонівська взаємодія мала. Це можна описати виразом $(\bar{Z}_e)^2 / V_0 \ll kT$, де \bar{Z}_e – середній заряд частинок; $V_0 \approx n^{1/3}$ – середня віддаль між ними; n – кількість частинок в 1 см^3 газу. Цю нерівність можна записати у вигляді [9]:

$$n \ll 2,2 \cdot 10^{14} (T_0 / \bar{Z}_e^2)^3. \quad (1)$$

За $T_e \approx 10^4 \text{ К}$ та $n_e \approx n_i \approx 3,4 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ максимальне значення $\bar{Z}_e = 2$ і умова (1) виконується. Кулонівська взаємодія між частинками проявляється в тому, що кожен іон намагається притягнути частинки протилежного знаку і, відповідно, володіє деякою енергією зв'язку в іонізованому газі. Внаслідок цього для іонізації атома необхідно прикласти дещо меншу енергію. Ця умова враховується в модифікованому рівнянні Саха (2) при визначенні температури електронів [8].

$$\frac{I_1}{I_2} = 2 \frac{f_1 g_1 \lambda_2^3}{f_2 g_2 \lambda_1^3} \cdot \frac{(2\pi m_0 k)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{1}{n_e} T_e^3 \cdot \exp \left[- \left(\frac{E_1 - E_2 + \kappa - \Delta\kappa}{kT_e} \right) \right] \quad (2)$$

де: h – постійна Планка; m_0 – маса електрона; f – сила осциляторів; g – статистична вага верхніх рівнів; k – постійна Больцмана; λ – довжина хвилі; n – густина електронів; E – енергія рівнів; κ – енергія іонізації; $\Delta\kappa$ – зменшення енергії іонізації; 1, 2 – індекси пар спектральних ліній іона та атома магнію, за якими розраховували T_e в плазмі.

Для того, щоб визначити температуру плазми за допомогою спектрів випромінювання, необхідне виконання певних термодинамічних умов:

- 1) плазма повинна бути оптично тонкою, це проявляється в тому, що випромінювання, яке виникає у внутрішніх областях плазми, виходить з неї;
- 2) плазма перебуває в стані повної, локальної або частково локальної термодинамічної рівноваги. Повна термодинамічна рівновага в лабораторних умовах ніколи не досягається. Умова досягнення локальної термодинамічної рівноваги (ЛТР) описується співвідношенням [8]:

$$n_e = 9 \cdot 10^{23} \left(\frac{E_2}{\kappa_H} \right)^3 \left(\frac{kT}{\kappa_H} \right)^{1/2} \text{ м}^{-3}, \quad (3)$$

де: E_2 – енергія першого збудженого рівня; κ_H – енергія іонізації водню. В випадку іскрового розряду на магнієвій основі у водному електроліті концентрація електронів у плазмі визначена за розширенням лінії водню H_{α} [4] складає $n_e \approx (3,2 \dots 3,4) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$, температура електронів $T_e \approx (1 \dots 1,1) \cdot 10^4 \text{ К}$, $E_2 = 10,15 \text{ eV}$ ($1,63 \cdot 10^{-11} \text{ erg}$) (для водню), $\kappa_H = 13,595 \text{ eV}$ ($2,18 \cdot 10^{-11} \text{ erg}$). Умова ЛТР (3) не виконується. Отже, заселеність рівнів в оптично тонкій плазмі не описується розподілом Больцмана, тобто кінетичні енергії електронів та атомів не однакові.

На відміну від попереднього випадку, локальна термодинамічна рівновага (ЛТР) може мати місце для всіх процесів зіткнень, якщо з розгляду виключити атоми в основних станах [8]. У цьому випадку говорять про часткову ЛТР. Умова досягнення часткової ЛТР описується співвідношенням:

$$n_e > 7 \cdot 10^{24} \frac{Z^b}{n^{17/2}} \left(\frac{kT}{\kappa_H} \right) \text{ м}^{-3}, \quad (4)$$

де: n – головне квантове число нижнього рівня, що включений в умову часткової ЛТР. Для параметрів плазми, що приведені вище, $n = 2$, $Z^b = 1$ і отримуємо $3,2 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3} > 4,8 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$, тобто умова часткової ЛТР виконується та стан плазми можна описати параметрами n_e , T_e і зменшенням енергії іонізації – $\Delta\kappa$, яке входить в модифіковані формули Больцмана і Саха.

Ступінь виродження плазми (ступінь заповнення можливих квантових станів частинками системи), можна знайти як відношення кількості можливих енергетичних станів до кількості частинок, порівнюючи середню довжину хвилі де-Бройля – λ із середнім радіусом між частинками – r_0 . Для заданої температури T число допустимих станів рівне відношенню фазового простору, яке відповідає середньому імпульсу частинок $p = (2mkT)^{1/2}$, до об'єму одного стану \hbar . Тоді критерій виродження описується виразом:

$$A_b = \frac{n\hbar^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} = \exp(\mu/kT), \quad (5)$$

де: \hbar – постійна Планка; m – маса частинки; k – постійна Больцмана; n – кількість частинок в одиниці об'єму плазми; μ – хімічний потенціал частинки.

Стан плазми аналізували за діаграмою $n_e - T_e$ (рис. 1), використовуючи методологію, викладену в роботі [10], та розрахували параметри для температури електронів $T_e \approx (1 \dots 1,1) \cdot 10^4$ К та густини електронів $n_e \approx (3,2 \dots 3,4) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$.

Оскільки при $A_b \ll 1$ газ невироджений, то застосовується статистика Максвела – Больцмана [8, 11]. Розрахунки показали, що в інтервалі $T_e (1 \dots 1,1) \cdot 10^4$ К ступінь виродження електронного газу плазми $A_{be} = (4,92 \dots 5,34) \cdot 10^{-8}$, звідси $\mu = -(2,31 \cdot 10^{-11} \dots 2,56 \cdot 10^{-11}) \text{ ерг}$. З літературних даних [10] відомо, що виродження атомів плазми спостерігається при абсолютних температурах, близьких до нуля і густинах $n \approx 10^{28} \text{ м}^{-3}$. В діапазоні температур $10^3 \text{ К} \leq T \leq 10^7 \text{ К}$ виродження атомів і іонів відбувається за густин $n > (10^{32} \dots 10^{40}) \text{ м}^{-3}$, що узгоджується з отриманими вище результатами (рис.2).

Умова застосування класичної теорії розсіювання записується у вигляді $R/\lambda > 1$, де $R = e^2/kT$ – середній радіус взаємодії, або інакше, амплітуда кулонівського розсіювання, e – заряд електрона, λ – середня теплова довжина хвилі де Бройля частинки, яка характеризує ширину хвильового пакета. Для $10^4 \text{ К} - R = 1,67 \text{ нм}$, для $1,1 \cdot 10^4 \text{ К} - R = 1,62 \text{ нм}$.

Отже в низькотемпературній плазмі системи магній – електроліт взаємодію між важкими частинками (іон–іон, іон–нейтрал, нейтрал–нейтрал) можна описувати з допомогою теорії класичних траєкторій, оскільки $R/\lambda \gg 1$. Більш детально слід розглянути взаємодію з участю електронів, довжина хвилі де Бройля яких в $(m/m_e)^{1/2}$ разів більша від довжини цієї хвилі іонів або нейтралів для заданої середньої кінетичної енергії частинок. Взаємодію електрон – нейтрал у низькотемпературній плазмі не вдається описати без врахування ефектів дифракції, зумовлених хвильовою природою електронів, які при взаємодії з атомами чи молекулами поведуться як хвилі (ефект Рамзауера). Взаємодія електрон–електрон та електрон–іон є кулонівськими, тому існує область параметрів плазми, де, незважаючи на велику довжину хвилі де Бройля електронів, використовується класична теорія розсіювання. Критерій цієї умови записується у вигляді:

$$A_k = \frac{e^2}{\hbar} \left(\frac{m_e}{kT} \right)^{1/2} \geq 1 \quad (6)$$

Для розглянутого діапазону температур у нашому випадку $A_k = (5,36 \dots 5,62)$.

Ідеальність плазми характеризується співвідношенням r_0/R або $nr_D \gg 1$, де r_D – радіус Дебая, r_0 – середня відстань між частинками ($r_0 = n^{-1/3}$). Ідеальним вважається середовище, частинки якого взаємодіють між собою тільки в момент зіткнень. Умова ідеальності плазми за електронною компонентою така:

$$\gamma = \frac{2\bar{u}}{m_e v_e} \ll 1, \quad (7)$$

де: \bar{v}_e – середня теплова швидкість електрона, \bar{u} – середня потенціальна енергія взаємодії частинок. Так як істинний вигляд середнього потенціалу взаємодії заряджених частинок в густій плазмі невідомий, то ступінь ідеальності оцінювали за кулонівським потенціалом $\bar{u} \cong en_e^{1/2}/2$ і отримали $\gamma \cong 0,016 \dots 0,018$, що вказує на те, що плазму у дослідженій системі можна рахувати квазіідеальною.

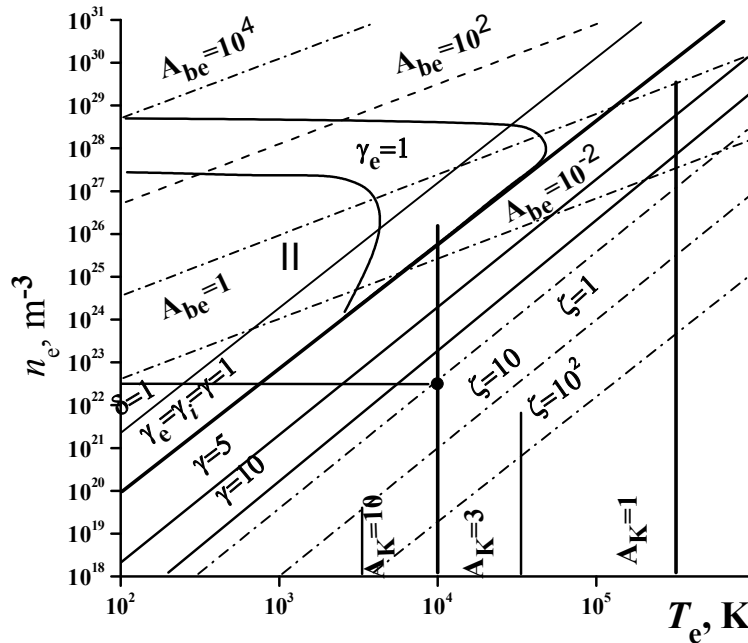


Рис. 2. Діаграма $n_e - T_e$: $\gamma, \gamma_e, \gamma_i$ – параметри неідеальності для електронів і іонів; A_{be} – параметр виродження електронів; A_k – критерій застосування теорії розсіювання; ζ – кількість заряджених частинок в сфері Дебая; параметри плазми для системи Mg – електроліт позначені

Також критерієм ідеальності плазми часто вважають величину ξ , яка рівна кількості заряджених частинок у сфері Дебая:

$$\xi = \frac{4}{3} \pi r_D^3 n_e. \tag{8}$$

Відмінність ξ від γ полягає в тому, що за середню енергію кулонівської взаємодії приймається значення кулонівського потенціалу саме на радіусі Дебая, а не на середній віддалі між частинками. У випадку поляризованого середовища:

$$r_D = \left(\frac{\epsilon k T}{4\pi(e^2 n_e + \sum_q n_q q^2)} \right)^{1/2}, \tag{9}$$

де: ϵ – діелектрична проникність плазми, $q = z-1$ – заряд іона; z – число електронних зарядів, які “бачить” випромінюючий електрон (це відповідає позначенням [11]).

Діелектрична проникність плазми:

$$\epsilon = 1 - \frac{\varpi_0^2}{\varpi^2}, \tag{10}$$

де: $\varpi_0 = 2(\pi n_e e^2 / m_e)^{1/2}$ – плазмова частота ленгмюрівських коливань, $\varpi \cong T/\hbar$, T в eV. Для плазми в досліджуваному діапазоні температур $\epsilon \cong 1$, $r_D = (2,73 \dots 2,78) \cdot 10^{-8}$ м, $\xi = 2,72 \dots 3,05$, що підтверджує попередній висновок про ідеальність плазми.

У випадку ідеальної рівноважної плазми з однократною іонізацією атомів густину атомів n_a можна знайти за формулою Саха:

$$\frac{n_e n_i}{n_a} = 2 \frac{\sum_i \left(\frac{2\pi m_e k T_e}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\kappa - \Delta\kappa}{k T_e} \right)}{\sum_a}, \tag{11}$$

де: n_i – густина іонів; \sum_i, \sum_a – статистичні суми іонів та атомів; κ – потенціал іонізації; $\Delta\kappa$ – зниження потенціалу іонізації.

В розглядуваному діапазоні температур $n_i \cong n_e$, Σ_i/Σ_a близьке до одиниці [^{1, 3}] і відповідно густина атомів $n_a \cong (1,39 \dots 0,33) \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ та ступінь іонізації плазми $n_e/n_a \cong (0,02 \dots 0,10)$.

За виконання попередніх умов досить просто розрахувати склад рівноважної плазми. Спочатку потрібно визначити, чи встигає встановитися рівноважний розподіл енергії за ступенями свободи. Для цього необхідно встановити час максвелівського розподілу в електронному газі, газі атомів та іонів і час релаксації, іонізації та дисоціації та порівняти їх з часом існування плазмового розрядного каналу.

Час встановлення максвелівського розподілу в електронному газі τ_{ee} визначається за формулою [9]:

$$\tau_{ee} = T_e^{3/2} / 3,8n_e \ln \Lambda \text{ s}, \quad (12)$$

де: $\ln \Lambda = \ln \frac{3(kT_e)^{3/2}}{4(\pi m_e)^{1/2} e^3}$ кулонівський логарифм. Час досягнення рівноважного розподілу в газі атомів та іонів можна оцінити із співвідношення:

$$\tau \cong (n \bar{v} \sigma_{aa})^{-1}, \quad (13)$$

де: газокінетичний ефективний переріз $\sigma_{aa} \cong 10^{-19} \text{ м}^2$; n – число частинок в одиниці об'єму. Середня теплова швидкість руху частинок визначається за формулою $\bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} = 1,45 \sqrt{T/A} \text{ мс}^{-1}$; де A – атомна вага. Тоді для електронного газу плазми $\bar{v}_e = (6,2 \dots 6,5) \cdot 10^9 \text{ мс}^{-1}$, $\tau_{ee} = (2,32 \dots 2,44) \cdot 10^{-12} \text{ с}$; для протонів $\bar{v} = (1,45 \dots 1,52) \cdot 10^8 \text{ мс}^{-1}$, $\tau = (0,49 \dots 2,00) \cdot 10^{-9} \text{ с}$; для атомів кисню $\bar{v} = (3,63 \dots 3,80) \cdot 10^7 \text{ мс}^{-1}$, $\tau = (0,64 \dots 2,22) \cdot 10^{-8} \text{ с}$.

Повільніше вирівнюються електронна та іонна (або газокінетична) температури. Внаслідок великої різниці мас електронів і атомів (іонів) під час пружної взаємодії вони обмінюються енергією, яка складає пропорційну до відношення їх мас долю кінетичної енергії. Час встановлення рівноваги між електронним газом і газом важких частинок визначається співвідношенням:

$$\tau_n^{-1} = \tau_{ei}^{-1} + \tau_{ea}^{-1}, \quad (14)$$

де :

$$\tau_{ei} = 2,5 \cdot 10^8 A T_e^{3/2} / n_i Z^2 \ln \Lambda, \quad (15)$$

$$\tau_{ea} = \left(2n_a \bar{v}_e \sigma_{ea} m_e / m_a \right)^{-1} = 10^4 A / 6,8n_a \sigma_{ea} \sqrt{T_e}, \quad (16)$$

За температури $T_e = 10^4 \text{ К}$, $n_e = 3,2 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ для водню $\tau_{ei} = 5,23 \cdot 10^{-10} \text{ с}$, $\tau_{ea} = 4,70 \cdot 10^{-9} \text{ с}$; для кисню $\tau_{ei} = 8,37 \cdot 10^{-9} \text{ с}$, $\tau_{ea} = 7,52 \cdot 10^{-8} \text{ с}$. При цьому переріз взаємодії електрон – однократно заряджений іон $\sigma_{ei} = 1,2 \cdot 10^9 Z^2 \ln \Lambda / T_e = 7,3 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2$, а переріз взаємодії електрон - атом для водню $\sigma_{ea} = 2,2 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$ і для кисню $\sigma_{ea} = 3,5 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ [14]. У цих умовах час встановлення рівноваги лімітується часом взаємодії електронним газом і атомів.

Розглянемо процеси встановлення рівноважної дисоціації та іонізації. За густин електронів $n_e \cong 10^{22} \text{ м}^{-3}$ і більше іонізація атомів з основного стану проходить здебільшого внаслідок непружних зіткнень з електронами. Швидкість процесу характеризується часом релаксації:

$$\tau_e = (\alpha_e n_a)^{-1}, \quad (17)$$

де α_e – константа швидкості іонізації, яка визначається за формулою:

$$\alpha_e = \sigma_e \bar{v}_e \left(\frac{\kappa - \Delta\kappa}{kT_e} + 2 \right) \exp \left(- \frac{\kappa - \Delta\kappa}{kT_e} \right), \quad (18)$$

де $\sigma_e = CkT_e$ – певне середнє значення ефективного перерізу; константа $C = 10^{-23} \text{ м}^2/\text{eV}$. Для системи магній – електроліт з параметрами $n_a = 1,56 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$, $T_e = (1 \dots 1,1) \cdot 10^4 \text{ К}$, отримуємо $\sigma_{ea} = (8,62 \dots 9,48) \cdot 10^{-22} \text{ м}^2$, $\alpha_e = (1,57 \dots 5,99) \cdot 10^{-21} \text{ м}^3/\text{с}$, $\tau_e = (4,59 \dots 5,11) \cdot 10^{-4} \text{ с}$. Виходячи з отриманих значень τ_e швидкість процесу іонізації при концентраціях електронів більших 10^{23} м^{-3} зумовлена також непружними зіткненнями електронів і атомів. Для атомарного кисню значення τ_e має те

саме значення, оскільки потенціал однократної іонізації кисню рівний 13,613 eV ($2,18 \cdot 10^{-11}$ erg), приблизно як і водню.

Максимальний ступінь дисоціації води α за температури 10^4 К не менший за 0,8 [12]. Час встановлення рівноважної дисоціації для випадку $1-\alpha \ll 1$ за порядком величини можна оцінити із співвідношення:

$$\tau \cong \frac{1-\alpha}{8n^2 k_r}, \quad (19)$$

де: $\alpha = n_a / (n_a + n_m)$, $n = n_a + n_m$ – повне число частинок в одиниці об'єму, n_m – число молекулярних компонент; $k_r = \bar{v}_a \sigma 4\pi r^3 / 3$, тут \bar{v}_a – середня теплова швидкість атома; σ – газокінетичний параметр розсіювання; r – віддаль порядку молекулярних розмірів. Приймаючи [12] $\sigma \cong 10^{-19} \text{ m}^2$, $r = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ для водню та $\sigma \cong 10^{-19} \text{ m}^2$, $r = 3,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ для кисню, отримуємо для розглядуваного діапазону температур значення $\tau_d \cong (0,91 \dots 6,06) \cdot 10^{-7} \text{ s}$ для водню та $(2,30 \dots 6,78) \cdot 10^{-7} \text{ s}$ для кисню.

Одним з важливих параметрів плазми є термічна рівновага. Час релаксації температури електронів при розігріві під дією зовнішнього електричного поля визначається співвідношенням [15, 16]:

$$\tau_T = 4\pi n_a \sigma_{ea} m_e^{1/2} (kT_e)^{3/2} / (e^2 E^2), \quad (20)$$

де E – напруженість електричного поля. За різними оцінками напруженість електричного поля в умовах реалізації електричного розряду в системі метал – електроліт досягає 10^6 – 10^7 V/m [17]. Для максимального значення T_e час релаксації температури електронів за порядком величини рівний 10^{-7} s.

Для плазми з густиною електронів $n_e = 10^{22}$ – 10^{23} m^{-3} значення електронної температури і температури газу є близькі [11]. Аналогічно в [16] зазначено, що при атмосферному і вищих тисках для електричних дуг переважає термічна рівновага.

Як видно з проведених рахунків, у релаксаційних процесах в електролітній плазмі лімітуючою є однократна іонізація атомів (див. співвідношення 17). Це означає, що для встановлення рівноваги тривалість розрядного процесу повинна бути більшою або рівною характерному часу іонізації. Мінімальний час розряду в початкових умовах синтезу оксидів становить $1 \cdot 10^{-4} \dots 2 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ [18]. В роботі [19] за допомогою високошвидкісної фотографії визначили середню тривалість мікророзрядів в електролітах різного складу на алюмінієвому сплаві АМг-6 в діапазоні напруг 440... 540 V. Середній час життя становить $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}$. В іншій роботі [5] за допомогою високошвидкісної відеозйомки синтезу, встановлено, що початковий час життя розрядних каналів для магнієвих сплавів AZ31, AZ61 та AZ91D становить $(0,5 \dots 1,9) \cdot 10^{-4} \text{ s}$ і зростає з часом синтезу до $(10,0 \dots 40,0) \cdot 10^{-4} \text{ s}$. Таким чином на початкових стадіях синтезу час існування плазмового каналу дещо менший часу встановлення рівноважної іонізації води $(4,59 \dots 5,11) \cdot 10^{-4} \text{ s} < (1 \dots 2) \cdot 10^{-4} \text{ s}$, але з продовженням часу синтезу, час існування плазмового каналу зростає на порядок $(10,0 \dots 40,0) \cdot 10^{-4} \text{ s}$. Отже на стадії стабілізації процесу синтезу оксидокерамічних сполук в системі магній – електроліт плазму в іскрових розрядах можна вважати рівноважною.

Висновки. Під час синтезу оксидокерамічних покриттів в електролітній плазмі за температури $(1 \dots 1,1) \cdot 10^4$ К з густиною електронів $(3,2 \dots 3,4) \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ та ступенем іонізації $(0,02 \dots 0,10)$ на магнієвій основі в розрядному каналі реалізується рівноважна, невироджена, квазіідеальна плазма. Ці параметри вказують, що розподіл частинок за енергіями описується статистикою Максвелла-Больцмана та відповідно існує можливість проведення коректних термодинамічних розрахунків концентрацій продуктів реакцій синтезу оксидокерамічних покриттів в електролітній плазмі системи магнієвий сплав – електроліт.

1. Simultaneous reduction of wear and corrosion of titanium, magnesium and zirconium alloys by surface plasma electrolytic oxidation treatment. Nykyforchyn H.M., Agarwala V.S., Klapakiv M.D., Posuvailo V.M. Advanced Materials Research Vol. 38 (2008) – pp. 27-35.
2. Кляпків М. Д., Посувайло В. М. Ідентифікація смугастих спектрів випромінювання в умовах синтезу оксиду алюмінію в електролітній плазмі// Фізико-хімічна механіка матеріалів.-1997.-№3.-С.119-120.
3. H.M. Nykyforchyn, W. Ditzel, M. D. Klapakiv. Synthesis of oxide-ceramic coatings on magnesium alloys and their corrosion properties//High Temp. Material Processes. V-7. N-2. – 2003. – P 241 – 246

4. *Посувайло В.М.* Розроблення плазмоелектролітних зносо- і корозивнотривких покриттів на магнієвих сплавах. – автореф. дис. канд. техн. наук. – Львів, – 2007. – 22 с.
5. *R. Arrabal, E. Matykina, T. Hashimoto, P. Skeldon, G.E. Thompson.* Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys // *Surface & Coatings Technology.* – 203 . – 2009 . – P. 2207–2220
6. *Клапків М. Д., Никифорчин Г. М., Посувайло В. М.* Спектральний аналіз електролітної плазми в умовах синтезу оксиду алюмінію // *Фізико–хімічна механіка матеріалів.* – 1994. – № 3. – С. 70–81.
7. *Г. В. Самсонов, Т. Г. Буланкова, А.Л. Бурикіна, Т.Н. Знатокова.* Фізико-хімічні властивості окислів. Справочник. М.: Металлургія, – 1969, – 459 с.
8. *Грим Г.* Спектроскопія плазми. М.: Атомиздат. – 1969. – 452 с.
9. *Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П.* Фізика ударних хвиль і високо-температурних гідродинамічних явишень. М.: Наука. – 1966. – 686 с.
10. *Очерки фізики і хімії низькотемпературної плазми/* под ред. Л.С. Полака. – М.: Наука, – 1971. – 433 с.
11. *Методи дослідження плазми.* Под ред. В. Лохте-Хольтгревена/М.: Мир. – 1971. – 552 с.
12. *Филькенбург В.* Електричні дуги і термічна плазма. – М.: Изд-во иностр. лит., – 1961. – 370 с.
13. *Наугольных К.А., Рой Н.А.* Електричні розряди в воді. М.: Наука, – 1971. – 154 с.
14. *Ecker, Krol W.* Erniedrigung der ionisierungs-energie in einem plasma//*Forschungber Nordrhein-Westalen.* – 1966. – N1. – 221-295 p.
15. *Мак-Даниель И.* Процеси зіткнень в іонізованих газах. М. Мир, – 1967. – 832 с.
16. *Биберман Л.М., Воробьев В.С., Якубов В.С.* Низькотемпературна плазма з нерівноважною іонізацією//*Успехи фізических наук.* 1970. – 128. №2. С. 223 – 273.
17. *Van T.V., Brown S.D., Wirtz G.P.* Mechanism of anodic spark deposition//*Ceramics Bull.* – 1977. – 5. – N6. P. 563 – 566.
18. *Сніжко Л.А.* Перенос заряду в системі метал/оксид/електроліт і утворення покриттів методом анодно іскрового електролізу. – автореф. дис. док. хім. наук. – Дніпропетровськ, 1993. 36 с.
19. *Е.Г. Вольф, А.М. Сизиков, Л.Т. Бугаенко.* Определение среднего жизни пароплазменных пузырьков при микрозаряде на алюминированном вентильном аноде в водном растворе электролита//*Химия высоких энергий,* 1998, т. 32, №6. – С. 450–453.

Стаття надійшла до редакції 27.04.2013.