

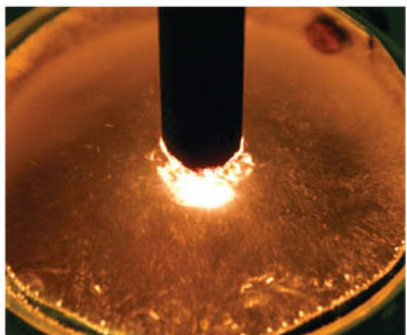
Материалов и технологий

И. СУМИНОВ, П. БЕЛКИН, А. ЭПЕЛЬФЕЛЬД,
В. ЛЮДИН, Б. КРИТ, А. БОРИСОВ

Плазменно–электролитическое
модифицирование поверхности
металлов и сплавов

В 2–х томах

Том I



ТЕХНОСФЕРА

«МАТИ» — Российский государственный
технологический университет
имени К.Э. Циолковского

М И Р материалов и технологий

И. СУМИНОВ, П. БЕЛКИН,
А. ЭПЕЛЬФЕЛЬД, В. ЛЮДИН,
Б. КРИТ, А. БОРИСОВ

Плазменно- электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов

В 2-х томах
Том I

Под общей редакцией
И. Суминова

ТЕХНОСФЕРА
Москва
2011



УДК 621.785.53 + 621.3.035.183

ББК 34.663

С 89

Рецензент:

Сторчай Е.И. — академик Академии наук авиации и воздухоплавания, доктор технических наук, профессор, директор инновационного НТЦ ОАО «Криогенмаш»

**Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В.,
Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М.**

**С 89 Плазменно-электролитическое модифицирование
поверхности металлов и сплавов**

Под общей редакцией И.В. Суминова

В 2-х томах. Том I

Москва: Техносфера, 2011. — 464 с.

ISBN 978-5-94836-266-3 (общ.)

ISBN 978-5-94836-267-0 (т. 1)

В книге рассмотрены явления катодного и анодного нагрева токопроводящих материалов в водных растворах электролитов; процессы локального вскипания электролитов в окрестности электрода с малой поверхностью, формирование сплошной и устойчивой парогазовой оболочки, электрическая проводимость в парогазовой среде, теплофизические и электрохимические аспекты анодного варианта нагрева. Дан критический обзор результатов применения анодного нагрева с целью закалки, нитрозакалки среднеуглеродистых или инструментальных сталей, цементации и нитроцементации конструкционных сталей или железозографитов, оксидированию стальных или титановых сплавов. Описаны фазовый состав, структура и эксплуатационные свойства упрочненных материалов. Изложены способы и устройства для нагрева металлов и сплавов в электролите, режимы обработки, составы электролитов и результаты их практического использования.

Для научных работников, инженеров, а также преподавателей, аспирантов и студентов физических, химических и технических специальностей.

УДК 621.785.53 + 621.3.035.183

ББК 34.663

© 2011, Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В.,

Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М.

© 2011, ЗАО «РИЦ «Техносфера», оригинал-макет, оформление

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Список обозначений	7
Введение	9
1. Теплофизические аспекты анодного нагрева	15
1.1. Образование парогазовой оболочки	15
1.2. Проводимость стационарной оболочки.	23
1.3. Влияние условий нагрева на температуру анода	38
1.4. Распределение температуры в нагреваемых деталях.	61
1.5. Выделение тепла в парогазовой оболочке	71
1.6. Теплообмен между оболочкой и деталью-анодом	73
1.7. Теплообмен между оболочкой и электролитом	96
1.8. Тепло, затраченное на испарение электролита	104
1.9. Модели расчета вольтамперных и вольт-температурных характеристик.	107
1.10. Профиль парогазовой оболочки	118
2. Электрохимические особенности анодного нагрева.	136
2.1. Закономерности убыли массы стальных анодов	137
2.2. Особенности образования оксидного слоя	148
2.3. Растворение титана, хрома, меди	158
2.4. Динамика изменения состава электролита	168
3. Закалка, азотирование и нитрозакалка	175
3.1. Условия закалки.	175
3.2. Особенности диффузионного насыщения	180
3.3. Составы электролитов для насыщения сталей азотом	186
3.4. Фазовый состав азотированных слоев	190
3.5. Кинетика насыщения железа азотом.	201
3.6. Нитрозакалка среднеуглеродистых сталей	205
3.6.1. Фазовый состав и структура поверхностного слоя	206
3.6.2. Распределение микротвердости и поверхностная твердость.	207
3.6.3. Прочность, пластичность и ударная вязкость.	212
3.6.4. Усталостная прочность и остаточные напряжения	215
3.6.5. Трение и износ	224



4. Цементация материалов на основе железа	229
4.1. Составы электролитов для цементации	229
4.2. Фазовый состав диффузионных слоев	235
4.3. Кинетика насыщения углеродом	244
4.4. Свойства цементированных слоев	257
4.5. Выработка электролитов и рекомендации по их применению	262
4.6. Контроль качества цементированных слоев	269
5. Нитроцементация	272
6. Повышение коррозионной стойкости	297
6.1. Нитрозакалка	298
6.2. Оксидирование в ацетате аммония	313
6.3. Анодная нитроцементация	320
7. Другие виды электрохимико-термической обработки	325
7.1. Борирование	325
7.2. Сульфидирование	330
7.3. Вольфрамирование	330
7.4. Насыщение сталей молибденом, ванадием и титаном	332
7.5. Обезуглероживание сталей	329
8. Технология и оборудование электролитного нагрева	343
8.1. Способы нагрева и устройства для их реализации	343
8.2. Концевой и полный нагрев	347
8.3. Последовательный нагрев	354
8.4. Струйный нагрев	357
8.5. Дополнительные воздействия на электролитный нагрев	367
8.6. Установки электролитного нагрева	372
9. Прочие применения электрохимико-термической обработки	380
9.1. Обработка титановых сплавов	380
9.2. Очистка металлических поверхностей	394
9.3. Комбинированная обработка	406
Заключение	424
Список литературы	427

ПРЕДИСЛОВИЕ

Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов

Экстенсивные пути развития материаловедения практически полностью исчерпали себя, уступив место поискам способов улучшения или модифицирования свойств материалов. При этом предпочтение отдается способам поверхностной обработки, так как в большинстве случаев именно характеристики поверхности определяют уровень свойств изделия в целом. Кроме того, модифицирование поверхности представляется более привлекательным по отношению к способам изменения объемных характеристик материалов и изделий с экономических позиций. Все вышесказанное обусловило бурное развитие научных исследований и технологических разработок, направленных на совершенствование традиционных и создание новых методов воздействия на поверхность с целью придания ей требуемых условиями эксплуатации характеристик.

Методы модифицирования поверхности делят на две группы: модифицирование с приращением толщины и без такового. Иными словами, нанесением покрытий, с одной стороны, и стимулированием изменений состояния, структуры, свойств поверхности и приповерхностных слоев, с другой, добиваются существенного увеличения тех или иных характеристик изделия в целом. Такой подход позволяет наиболее эффективно использовать комбинацию свойств материала основы и измененного поверхностного слоя, а операции модифицирования поверхности могут быть достаточно легко встроены в технологический процесс производства или ремонта изделий. Следовательно, разработка новых экологически чистых технологий модифицирования поверхности для высокоэффективной и надежной защиты и упрочнения металлических изделий, бесспорно, является сегодня одной из самых ак-

туальных задач современной науки и техники в связи с ужесточением условий эксплуатации, агрессивностью применяемых технологических сред и, как следствие, общим повышением требований к конструкционным материалам.

В современном прикладном материаловедении используется широкий арсенал технологических процессов модифицирования поверхностей материалов и изготовленных из них деталей в целях повышения их служебных характеристик. Среди них элионные, электрохимические технологии, различные варианты термической и химико-термической обработки, нанесение покрытий различными способами и многие другие. Эти виды воздействия на материалы имеют технологические и аппаратные различия, но вместе с тем между ними много общего. При подготовке данной монографии имелась в виду цель исследовать и дать подробное описание в вышеозначенном контексте относительно новых, недостаточно широко изученных и распространенных методов модифицирования.

В первой части книги содержится описание метода электрохимико-термической обработки, дан детальный анализ физико-химических особенностей метода, исследованы модифицирующие процессы и механизмы, описаны технологические регламенты обработки широкого круга материалов. Вторая часть посвящена микродуговому оксидированию поверхности вентильных металлов и сплавов. В нее вошли новейшие теоретические и экспериментальные данные, позволяющие более глубоко понять сущность механизма процесса, а также сведения о последних достижениях авторского коллектива в области технологических и аппаратных инноваций. В заключительной главе второй части книги, на основании собственных и известных из литературных источников данных, предпринята попытка рассмотреть методы электрохимико-термической обработки и микродугового оксидирования с объединительных позиций.

Авторы благодарны своим друзьям и коллегам [А.П. Ефремову], Л.П. Шичкову, В.М. Суминову, Е.А. Романовскому, внимательно прочитавшим рукопись этой книги и сделавшим много полезных замечаний. Особую благодарность авторы выражают Е.И. Сторчаю за целый ряд конструктивных замечаний при рецензировании, с признательностью принятых авторами при окончательной подготовке рукописи.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- a — коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$
 B — мощность, Вт; магнитная индукция, Тл
 c — удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)
 C — концентрация, масс. %, ат. %
 C_S — поверхностная концентрация ионов, $\text{г}/\text{м}^2$
 d — диаметр, м
 D — коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$
 E — напряженность электрического поля, В/м; энергия, Дж
 f — скорость роста напряжения, В/с
 G — расход электролита, л/мин
 h — глубина погружения, м
 H — твердость, ГПа
 H_c — коэрцитивная сила, А/м
 I — сила тока, А; интенсивность изнашивания, мкм/км
 I_h — скорость линейного износа, мкм/ч
 j — плотность тока, А/см²
 J — функции Бесселя
 k_e — электрохимический эквивалент, мг/Кл
 K — константа скорости реакции, кг²/с
 K_c — скорость коррозии, г/(м²·сут)
 l — длина струи, м
 m — масса, кг
 M — молярная масса, кг/моль
 N — концентрация частиц, м⁻³
 p — градиент температуры, °С/мм
 P — давление, атм
 q — плотность теплового потока, Вт/м²
 Q — тепловой поток, Вт
 r — радиальная координата, м
 R — радиус, м; электрическое сопротивление, Ом
 S — площадь поверхности, м²
 t — время, с.
 T — температура, °С
 U — напряжение, В

ВВЕДЕНИЕ

Свечение и нагрев электродов с малой поверхностью (анода или катода) в электрохимической ячейке, т. е. при высоких плотностях тока, были обнаружены еще в XIX в. Первые объяснения этого явления принадлежат Н. Слугинову [1—3], который обнаружил два вида свечения при погружении платиновой проволочки в электролит. В одном случае свечение сопровождается шумом и треском, ток прерывистый. В другом случае ток непрерывный, свечение ярче, если проволочка является катодом, электрод окружается пузырьем. В образовании пузыря автор справедливо усмотрел аналогию с пленочным кипением, предполагая, что свечение вызвано электрическим разрядом типа дугового. Профессор Казанского университета Р. Колли обнаружил прерывистый характер свечения, изучая его с помощью вращающегося зеркала [4]. По его мнению, прерывания свидетельствовали в пользу искрового разряда, а не дугового.

Работами В. Венельта, А. Фоллера, В. Вальтера и Г. Симона [5] было установлено, что тепловое действие тока приводит к локальному вскипанию раствора в окрестности электрода с малой поверхностью, называемого активным. Поверхность электрода покрывается паром, и электрическая цепь размыкается. Наличие в цепи индуктивности приводит к возникновению э.д.с. индукции и пробоем парового слоя со световыми явлениями. Прерыватель Венельта представлял собой платиновую проволоку-анод, впаянную в стеклянный сосуд так, чтобы ее небольшая часть могла соприкасаться с 20%-м раствором серной кислоты. Такое устройство использовалось на английских военных судовых радиостанциях первой мировой войны в качестве источника звуковых импульсов [5]. Основные результаты немецких исследователей обобщил П. Людевиг [6], которому удалось произвести киносъемку процесса прерываний со скоростью 180 кадров/с. Он предложил учитывать пузырьки газа, выделяю-

шегося при электролизе, которые вместе с парами раствора образуют парогазовую оболочку, окружающую активный электрод. Кроме того, по результатам экспериментов с различными материалами активного электрода (уголь, медь и др.) П. Людевику удалось опровергнуть гипотезу Е. Клипати о роли эффекта Пельтье в процессе прерывания тока. Впоследствии преимущественная роль локального вскипания электролита в режиме прерываний была подтверждена на современном уровне. А. А. Факторович провел осциллографирование тока, напряжения и мощности, синхронизированное со скоростной киносъемкой [5]. Оказалось, что передний фронт импульсов хорошо описывается уравнениями переходного процесса замыкания цепи вплоть до образования сплошной парогазовой оболочки. Задний фронт соответствовал кратковременному размыканию цепи, обусловленному разрушением оболочки электрическими разрядами. Были установлены принципиальные различия между катодными и анодными прерываниями из-за различного характера электрических разрядов во время существования неустойчивой парогазовой оболочки. Роль электрических параметров цепи и источника тока получила количественное подтверждение [5, 7].

Применение катодного нагрева металлов и сплавов в электролите (рис. 1) для их закалки было запатентовано в Англии [8], для сварки и закалки — в Германии [9].

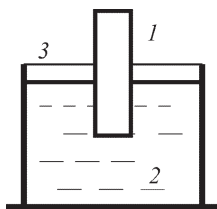


Рис. 1. Концевой нагрев детали (1) в ванне (3) с электролитом (2)

Внедрение промышленного использования катодного электролитного нагрева осуществил лауреат Сталинской премии И. З. Ясногородский [10], который установил основные режимы прохождения тока через электролитическую ячейку, когда активный электрод является катодом (рис. 2) [11].

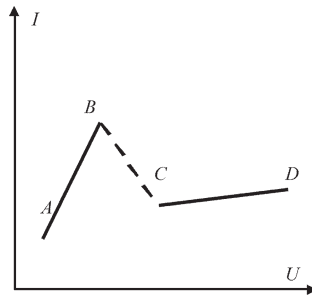


Рис. 2. Вольтамперная характеристика катодного процесса

При относительно небольших напряжениях зависимость тока от напряжения линейна и описывает обычный процесс электролиза (участок AB). При некотором напряжении, соответствующем точке B , наступает режим прерываний тока (участок BC) и наблюдается свечение в приэлектродной зоне: происходит временное отеснение электролита от катода образовавшейся парогазовой оболочкой; затем эта оболочка конденсируется, контакт электролита с катодом восстанавливается и процесс повторяется; при неизменных условиях частота прерываний стабильна. На участке CD оболочка устойчива, и температура катода быстро возрастет.

Выделение тепла в катодной оболочке Ясногородский объяснял прохождением через нее электрического тока в виде искровых разрядов [12]. Важная роль в образовании парогазовой оболочки отводилась электролизным пузырькам водорода [10], однако в дальнейшем эта роль не подтвердилась. Электролиты были разделены на три группы.

1. Растворы солей щелочных металлов, кислот и щелочей. Катодный нагрев достигается легко. *Пример:* карбонат натрия при концентрациях $> 4\%$; при меньшем содержании наблюдаются только прерывания тока вплоть до напряжения 220 В.

2. Растворы солей металлов, стоящих в ряду напряжений отрицательнее водорода. Нагрев возможен лишь при повышенных напряжениях. На катоде выделяется нерастворимый гидроксид. *Пример:* сульфат магния или нитрат кальция при концентрациях 7–8 %. Свечение появляется лишь на отдельных уча-

стках детали при напряжениях > 220 В, что объясняется неравномерным осаждением нерастворимых гидроксидов. При 220—250 В слой гидроксида пробивается в отдельных местах и затем разрушается.

3. Растворы солей металлов, расположенных в ряду напряжений положительнее водорода. Нагрев достижим только при высоких плотностях тока и иных дополнительных условиях. *Пример:* в растворах дихлорида меди нагрев достигается с трудом на небольших проволочках.

Считалось, что электролиты для катодного нагрева должны обладать высокой электропроводностью, отсутствием нерастворимых продуктов при электролизе, отсутствием коррозионного действия на обрабатываемую деталь, способностью выделять преимущественно водород, доступностью и нетоксичностью.

Преимущественно тепловую природу образования парогазовой оболочки как для катодного, так и для анодного варианта подтвердил Г. Келлог путем моделирования явления прямым электронагревом [13]. Пропуская ток через погруженную в электролит нихромовую проволоку, ему удалось получить режим пленочного кипения. Та же проволока подвергалась анодному и катодному нагреву в изучаемом растворе. В результате отмечено не только визуальное наблюдаемое сходство паровых оболочек, но и близкие значения электрической мощности, потребляемой ячейкой при обоих способах разогрева. В дальнейшем второстепенную роль электролизного газа подтвердил непосредственный анализ состава катодной оболочки, выполненный В. С. Мурасом с сотр. [14]. Оказалось, что при нагреве в растворе карбоната калия катодная парогазовая оболочка содержит лишь 4 % водорода, еще меньше оксидов углерода и калия, остальное составляют пары воды.

Аналогия с пленочным кипением позволила Г. Келлогу правильно объяснить влияние температуры электролита на ток в цепи и температуру нагреваемого анода. Разогрев электролита (1 М водного раствора едкого натра) от 40 до 90 °С приводит к снижению тока и температуры анода. Полученные результаты объяснялись изменением толщины парогазовой оболочки. В холодном растворе оболочка вибрирует сильнее, поверхность раствора ближе подходит к горячему электроду. В этом месте

оболочка становится тоньше, ее сопротивление снижается, а сила тока увеличивается.

Механизм проводимости катодной парогазовой оболочки установил В. С. Ванин, моделируя нагрев пленочным кипением [15]. Стальной пруток погружался в раствор карбоната натрия и разогревался токами высокой частоты до температуры 900 °С, что приводило к оттеснению электролита от электрода и образованию паровой оболочки (режим пленочного кипения). После подачи на нагреваемый образец отрицательного потенциала относительно погруженного в электролит анода с большой площадью поверхности через паровую оболочку начинал проходить электрический ток. При низких напряжениях фиксировался малый ток, который был объяснен небольшими перемычками электролита или проводимостью пара, содержащего пары соединений натрия (низкий потенциал ионизации). При 130—150 В ток резко возрастал, что интерпретировалось как зажигание разряда. При этом повышалась температура образца-катода. Дальнейшее повышение напряжения не приводило к существенному изменению тока. Гашение разряда наблюдалось при снижении напряжения до 100 В.

В. С. Ванин считал, что проводимость катодной парогазовой оболочки обусловлена тлеющим разрядом в силу следующих причин. Во-первых, для тлеющего разряда характерны именно такие значения катодного падения потенциала (попутно это объясняет, почему катод разогревается легче, чем анод). Для дугового разряда анодные и катодные падения гораздо меньше. Во-вторых, тлеющему разряду при атмосферном давлении соответствует и наблюдаемая плотность тока 4—6 А/см². В третьих, вид разряда определяется свойствами электролита: если его сопротивление велико, то разряд искровой, а при величине удельной электропроводности 10—100 Ом⁻¹·см⁻¹ — тлеющий. В растворах с высокой электропроводностью возможен и дуговой разряд. В системе двух металлических электродов тлеющий разряд легко переходит в дуговой. При катодном нагреве в электролите тлеющий разряд более устойчив. Образование положительного столба сопровождается бурным испарением электролита в месте контакта, что удлиняет промежуток электролит—электрод [16]. Впоследствии спектральный анализ катодного свечения в водных растворах ряда неорганических соединений позволил об-

наружить линии материала катода, кислорода, водорода и некоторых ионов раствора, что подтвердило наличие процессов ионизации и возбуждения в парогазовой оболочке [17, 18].

Попытки объяснить проводимость анодной парогазовой оболочки электрическими разрядами не привели к успеху. Высказывались гипотезы о тлеющем [19], коронном [20] или диффузном [21] разрядах. Однако спектральный анализ анодного свечения позволил обнаружить только линии щелочных или щелочноземельных металлов, если они присутствовали в электролите [17, 22, 23]. Рассматривалась и возможность переноса заряда через анодную парогазовую оболочку электризованными микрокаплями воды [23]. Такой подход объяснял наблюдаемый перенос компонентов раствора на анод, но противоречил расчетам [24], запрещающим электростатическое распыление воды из-за высокого значения коэффициента поверхностного натяжения. В результате прохождения электрического тока через анодную парогазовую оболочку было объяснено эмиссией анионов из кипящего электролита и их переносом на анод под действием электрического поля [25].

С 1930-х гг. катодный вариант электролитного нагрева стал использоваться в промышленности СССР, в Японии — с 1955 г. Начиная с 1980-х гг. получило развитие анодное химико-термическое упрочнение металлов и сплавов. Современная классификация относит оба варианта электролитного нагрева к электрохимической обработке металлов [26], что и отражено в названии монографии. В англоязычных и франкоязычных публикациях явления анодного или катодного нагрева носят название анодного или катодного эффекта.

I. ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОЛИТНОГО НАГРЕВА

1.1. Образование парогазовой оболочки

Прохождение тока через электрохимическую ячейку, в которой поверхность анода гораздо меньше, чем у катода, описывается следующей вольтамперной характеристикой, рис. 1.1, а. При небольших напряжениях прохождение тока в объеме раствора описывается законом Ома, а процессы на электродах — законами Фарадея (участок AB) без каких-либо оптических или акустических эффектов. Увеличение напряжения приводит к разогреву электролита преимущественно в прианодной зоне, поскольку в ней сосредоточено почти все сопротивление электролитической ячейки. В соответствии с этим температура анода T_A также повышается и достигает $100\text{ }^\circ\text{C}$ в точке B (рис. 1.1, б). Иногда пунктирная часть зависимости на участке AB (рис. 1.1, а) не является линейной из-за изменения удельной электропроводности раствора по мере его нагрева.

На участке BC имеет место режим прерываний тока. Прохождение тока через ячейку приобретает импульсный характер из-за того, что слой пара, окружающий анод, периодически конденсируется и снова образуется. Импульсный характер явления не позволяет описать протекающие в системе процессы с помощью эффективных значений тока и напряжения, поэтому вертикальные отрезки на вольтамперной характеристике в области прерываний (рис. 1.1, а) носят условный характер. Причиной разрушения оболочки является электрический пробой пара, вызывающий ее взрывное расширение и последующую конденсацию. Температура анода в этом диапазоне напряжений составляет $100\text{ }^\circ\text{C}$. Искровые разряды создают прерывистое свечение, возникновение и исчезновение оболочки сопровождаются шумом и треском.

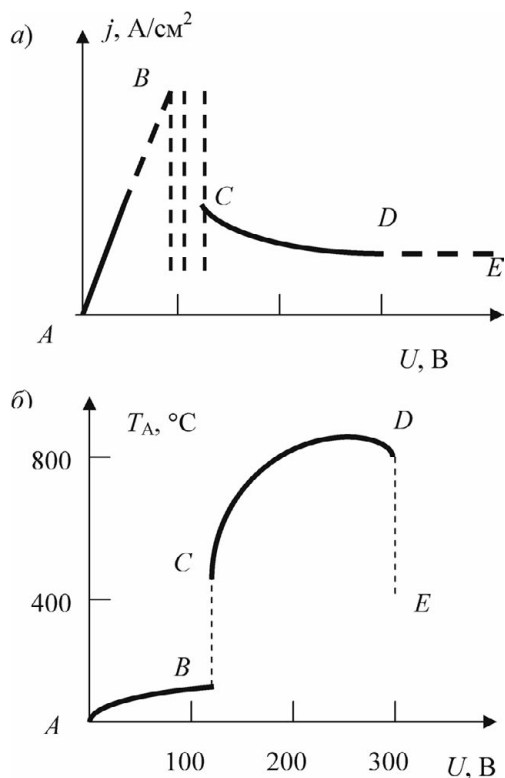


Рис. 1.1. Вольтамперная (а) и вольт-температурная (б) характеристики ячейки с малой поверхностью анода

В точке C парогазовая оболочка становится устойчивой, через нее проходит постоянный ток с небольшими пульсациями. Температура анода резко возрастает. Участок CD представляет собой режим высокотемпературного нагрева или просто режим нагрева. Желтое свечение парогазовой оболочки почти стабильно, процесс сопровождается легким шипением. Вольтамперная характеристика имеет падающий характер (рис. 1.1, а), поскольку толщина оболочки с ростом напряжения увеличивается, а ее электросопротивление возрастает. Вольт-температурная характеристика имеет максимум при напряжениях 260–280 В. При меньших напряжениях возрастание температуры анода объясня-

ется увеличением мощности, выделяемой в парогазовой оболочке. Температура анода в интервале 400—1000 °С регулируется напряжением, что позволяет проводить закалку, цементацию или нитрозакалку.

В точке *D* температура анода резко снижается, сила тока при этом практически не изменяется. Цвет свечения приобретает голубой оттенок, его спектр содержит линии водорода, кислорода и щелочных металлов, если они есть в растворе [27]. Можно предположить, что на участке *DE* в оболочке возникают электрические разряды с разбрызгиванием электролита, который охлаждает анод. Вероятно, слабые разряды появляются еще на участке *CD*, именно их действием объясняется небольшое снижение температуры анода перед точкой *D*.

Переходы от одного режима прохождения тока к другому происходят при достижении критических значений напряжения. Для образования сплошной парогазовой оболочки, хотя бы и неустойчивой, необходимо обеспечить выделение в прианодной зоне энергии, достаточной для вскипания электролита в некотором объеме. Точная величина первого критического напряжения в точке *B* определяется различными параметрами системы и составляет десятки вольт.

Выше отмечалось, что в области *BC* система работает как генератор импульсов (рис. 1.2). Похожие импульсы генерируются в электрохимической ячейке с одинаковыми электродами, но разделенными диэлектрической перегородкой с малым отверстием. Вскипание раствора электролита в отверстии сопровождается теми же процессами, что и образование неустойчивой парогазовой оболочки в прианодной области, но без электрохимических реакций в отверстии [28, 29]. Такое устройство называется прерывателем Симона.

Достижение второго критического напряжения приводит к формированию устойчивой трехфазной системы: металлический анод — парогазовая оболочка — раствор электролита. Для этого в прианодной зоне должен действовать тепловой поток, обеспечивающий существование устойчивой поверхности раздела

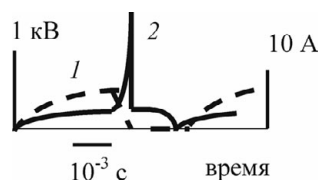


Рис. 1.2. Осциллограммы тока (1) и напряжения (2)

жидкость—пар. Такое выделение тепла может дать лишь прохождение через парогазовую оболочку электрического тока достаточной величины. Ниже будет показано, что второму критическому напряжению соответствует пороговое значение электрического поля, обеспечивающего эмиссию ионов электролита в парогазовую оболочку и их перенос на анод. Отметим, что практическая реализация анодного нагрева не требует повышения напряжения от малых значений с прохождением стадий электролиза и прерываний. Вначале на деталь или образец подают напряжение достаточной величины, и лишь после этого деталь-анод плавно погружают в раствор.

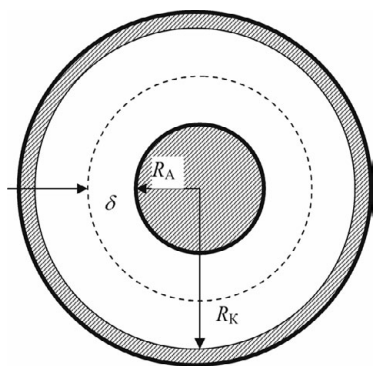


Рис. 1.3. Вертикальная электрохимическая ячейка

Для образования парогазовой оболочки необходимо нагреть прианодный слой раствора до точки кипения [30]. Рассмотрим вскипание раствора на примере вертикальной цилиндрической ячейки (рис. 1.3). Для того чтобы поверхности электродов были равнодоступными, анод выдвигается через уплотненное отверстие в диэлектрическом основании ячейки. Такая конструкция обеспечивает равномерное распределение плотности тока по поверхностям электродов. Вольтамперные характеристики ячейки записаны с помощью

двухкоординатного самописца ПДП-4 при подаче напряжения, возрастающего по линейному закону с постоянной скоростью в интервале от 1 до 30 В/с. Радиус анода R_A составлял 2 или 3,5 мм, радиус катода R_K — 98 мм при высоте обоих электродов $h = 64$ мм. Поток электролита через ячейку и теплообменник осуществлялся с величиной расхода 4 л/мин [31]. Типичные вольтамперные характеристики представлены на рис. 1.4.

Полученные зависимости оказались, как правило, линейными. В растворах высоких концентраций сопротивление ячейки практически постоянно во всем диапазоне напряжений (кривые 1 и 2 на рис. 1.4). В растворах низких концентраций их электропроводность несколько возрастала с ростом напряжения за счет

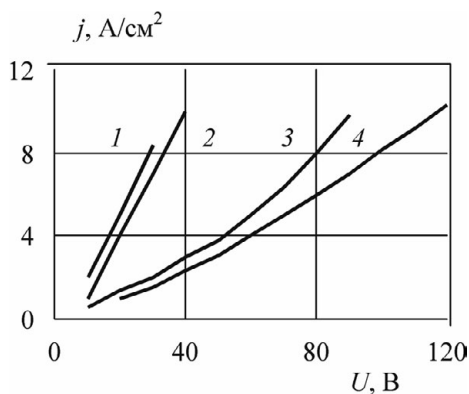


Рис. 1.4. Вольтамперные характеристики цилиндрической ячейки. Концентрация NH_4NO_3 (%): 1, 2 — 25; 3, 4 — 5. Скорость роста напряжения (В/с): 1 — 1,3; 2 — 10,9; 3 — 4,0; 4 — 25,0

повышения температуры вдали от анода. При увеличении скорости роста напряжения нелинейность вольтамперных характеристик снижалась. Вероятно, при быстром возрастании напряжения температура основной массы раствора не успевала измениться значительным образом.

Для того чтобы оценить влияние параметров системы на скорость вскипания и первое критическое напряжение, рассмотрим тепловой баланс в цилиндрической ячейке, изображенной на рис. 1.3. Распределение потенциала в среде между двумя коаксиальными цилиндрами находится решением уравнения Пуассона, если принять потенциал анода равным U , а катода — нулю:

$$\varphi(r) = U \frac{\ln(R_K/r)}{\ln(R_K/R_A)}, \quad (1.1)$$

где r — радиальная координата. Тогда согласно закону Ома плотность тока в растворе определяется выражением

$$j = \chi \frac{d\varphi}{dr} = \frac{\chi U}{r \ln(R_K/R_A)}, \quad (1.2)$$

где χ — удельная электропроводность раствора. Ток через цилиндрическую поверхность с высотой h , радиусом r и площадью S равен

$$I = jS = j 2\pi rh = \frac{2\pi h\chi U}{\ln(R_K/R_A)} \quad (1.3)$$

и, естественно, не зависит от r . В прианодном слое толщиной $\delta = r - R_A$ будет выделяться электрическая мощность

$$B = I [U - \varphi(r)] = \frac{2\pi h\chi U^2 \ln(r/R_A)}{\ln^2(R_K/R_A)} \quad (1.4)$$

Масса тонкого прианодного слоя толщиной δ для $\delta \ll R_A$

$$m = \rho V = \pi r (r^2 - R_A^2)h = \pi \rho h [(R_A + \delta)^2 - R_A^2] \approx 2\pi \rho h \delta R_A, \quad (1.5)$$

где V — объем слоя, ρ — плотность электролита.

Предположим, что вся выделяемая в слое мощность будет истрачена на его нагрев до кипения и испарение. Пренебрегая отводом тепла из слоя в анод и в раствор, получим:

$$c m (T_s - T_0) + m\psi = B \Delta t, \quad (1.6)$$

где c — удельная теплоемкость раствора, T_s — точка кипения раствора, T_0 — начальная температура, ψ — удельная теплота парообразования, Δt — продолжительность нагрева до вскипания.

Подстановка (1.4) и (1.5) в (1.6) с учетом того, что $\ln(1+\delta/R_A) \approx \delta/R_A$, позволяет найти время наступления прерываний:

$$\Delta t = \frac{\rho R_A^2 (c\Delta T + \psi) \ln^2(R_K/R_A)}{\chi U^2}, \quad (1.7)$$

где $\Delta T = T_s - T_0$.

Анализ соотношения (1.7) позволяет сделать ряд выводов.

1. Чем больше напряжение, тем быстрее наступит вскипание, тем справедливее пренебрежение отводом тепла из ячейки и сама формула (1.7).

2. Согласно (1.7) прианодное вскипание при любых напряжениях пусть и не скоро, но наступит, что противоречит опытным данным. Из этого следует, что при малых напряжениях формула (1.7) становится некорректной, поскольку чем дольше разогрев, тем менее справедливо пренебрежение отводом тепла.

3. В случае $U = f t$, где f — постоянная скорость роста напряжения, можно сравнить измеренные время до начала прерываний и первое критическое напряжение U_c с расчетными данными.