

В.С. Усов, Ю.С. Тимофеев, С.В. Усов

ОСВОЕНИЕ И ПОСЛЕДУЮЩЕЕ РАЗВИТИЕ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННЫХ МЕТОДОВ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ТУЛЫ

*ОАО «Акционерная компания Туламашзавод»
ул. Мосина, 2, г. Тула, 300002, Россия*

Электроэрозионные технологические методы, открытые супругами Б.Р. Лазеренко и Н.И. Лазаренко, начали развиваться и применяться на Тульской земле с 50-х годов. При этом развитие технологических методов шло в направлении применения как формообразующих, так и упрочняющих методов. Большое место в последующей деятельности занимали исследования в области комбинированных электроэрозионных и лазерных методов. Эта группа технологий нашла применение и на предприятиях г. Тулы. Тульский комбайновый завод в 1957 году осваивал производство гаммы сельскохозяйственных машин и новую гражданскую продукцию. Требовалось в сжатые сроки изготовить большое количество штампов для горячей и холодной штамповки.

Лаборатория созданная и руководимая Борисом Романовичем Лазаренко находилась в Люберцах под Москвой. Ознакомившись с технологией электроискровой обработки, предприятие заключило договор на изготовление вырубного твердосплавного штампа для звена цепи толщиной 3 мм. Штмп был изготовлен, его привез сотрудник лаборатории Н.К. Фатеев. Штмп показал увеличение стойкости в десятки раз, проработав более года с выходом 500 тысяч деталей.

Борис Романович посоветовал заводу приобрести станок ЛКЗ–18, который изготавливался на Ленинградском карбюраторном заводе. Побывав на ЛКЗ, ознакомившись с массовым применением эрозионной технологии при изготовлении деталей карбюратора, завод принял решение о его приобретении и применении. Послав заявку в Госплан СССР, в 1958 году комбайновый завод приобрел станок ЛКЗ–18 № 8 и начал выпуск ковочных штампов. Затраты на их изготовление снизились на 20 – 30% при увеличении стойкости на 15 – 25% [1, 3].

Параллельно на Тульском машиностроительном заводе (ТМЗ) был создан участок из 7 станков для изготовления штампов, в том числе твердосплавных.

На ТМЗ в 1964 году в кузнечном цехе был организован комплексный участок изготовления кузнечных, чеканочных и отрубных штампов с применением эрозионной технологии на всей гамме станков, изготавливаемых в СССР. Графитовые электроды изготавливались на вихрекопировальных станках. Была организована конструкторско-технологическая лаборатория, а затем создан конструкторско-технологический отдел электрических методов обработки с экспериментально-производственной базой.

В Тульском политехническом институте ректором Ф.В. Седыкиным была организована подготовка инженеров, владеющих разработкой и проектированием процессов электрообработки. Тульским машзаводом для Тульского политехнического института была построена и оборудована лабораторная база для обучения специалистов и проведения научно-исследовательских работ по электрическим методам обработки.

Отличительная особенность развития и применения методов ЭЭО на ТМЗ состоит в том, что наряду с широким применением этого метода в инструментальном производстве для получения штампов пресс-форм и др. процесс высокоэффективно выполняется для обработки сложно-фасонных деталей основного производства.

Так, за период 70-х годов количество электроэрозионных станков на 15 производственных участках достигло 100, а число типов–деталей, обрабатываемых методом ЭЭО, превысило 300.

Из множества разработанных и внедренных в производство электроэрозионных технологий наиболее эффективными явились следующие процессы:

1. Процесс электроискрового легирования крупногабаритных корпусов, который заменил термообработку и существенно повысил качество деталей.
2. Процесс многоэлектродной ЭЭО, значительно повысивший производительность и обеспечивший высокий экономический эффект.
3. Оригинальные технологические процессы ЭЭО в сочетании с ультразвуковым упрочнением.

В лаборатории электрофизических методов обработки ТМЗ интенсивно проводились научно-исследовательские работы по усовершенствованию процесса ЭЭО, расширению его технологических возможностей.

Так, в 1985 – 1995 годы выполнены работы по исследованию и разработке оригинальных процессов ЭЭО:

1. Процесс ЭЭО в магнитном поле (МП).
2. Процесс многоэлектродной ЭЭО с орбитальным движением ЭИ (электрода инструмента, процесс электроэрозионной «притирки»).

При чистовой ЭЭО из-за весьма малого межэлектродного промежутка (МЭП) возникают трудности по удалению продуктов эрозии, смены рабочей жидкости, а также помехи нормальной работе регулятора МЭП.

Условия удаления продуктов эрозии из МЭП существенно влияют на производительность и точность ЭЭО, и это наиболее значимо при доводочных режимах обработки, когда выдерживается высокая точность 0,01 – 0,03 мм при малой величине МЭП $\delta = 0,015 – 0,02$ мм при высокой частоте электрических разрядов $f = 200$ кГц и малых значениях энергии импульсов порядка $W = 0,001$ Дж.

В этом случае процесс ЭЭО неустойчив и малопроизводителен, характеризуется малым значением коэффициента полезного использования электрических импульсов, большое число их расходуется на «шлакование» продуктов эрозии. Этот недостаток значительно усугубляется при больших обрабатываемых поверхностях [4].

Задача интенсификации прокачки рабочей жидкости в МЭП решалась с использованием обобщенного уравнения (1):

$$V = \frac{K \cdot \Delta P(W)}{r(\delta\eta)}, \quad (1)$$

где $\Delta P(W)$ – градиент гидравлического давления МЭП, обусловленный прохождением электрического разряда с энергией W , $r(\delta, \eta)$ – коэффициент гидравлического сопротивления МЭП, δ – величина МЭП, η – вязкость рабочей жидкости, V – скорость прокатки рабочей жидкости (РЖ). Увеличение V наиболее эффективно может быть достигнуто увеличением δ , однако последний обуславливает условие электрического пробоя:

$$E_{np} = \frac{U_{np}}{\delta}, \quad (2)$$

то есть увеличение δ определяет увеличение U_{np} при $E_{np} = \text{const}$.

Последнее обстоятельство связано с увеличением энергии импульсов W и шероховатости R_z .

В связи с этим задача интенсификации ЭЭО решалась способом увеличения δ при сохранении неизменным U_{np} и W , что достигается созданием магнитного поля (МП), обеспечивающего уменьшение диэлектрической прочности рабочей жидкости в МЭП.

Создание МП в МЭП увеличивает величину рабочего межэлектродного промежутка при сохранении параметров рабочих импульсов генератора.

Магнитное увеличение МЭП способствует улучшению прокачки РЖ, что способствует повышению стабильности и производительности процесса ЭЭО.

Увеличение МЭП позволяет производить черновую и чистовую ЭЭО одним ЭИ, при этом должно обеспечиваться условие:

$$\delta_{\text{ч}} + \Delta_{\text{чист}} \leq \delta_{\text{чист}} + \Delta\delta_{\text{м}}, \quad (3)$$

где $\delta_{\text{ч}}$ – величина МЭП при черновой ЭЭО; $\delta_{\text{чист}}$ – величина МЭП при чистовой ЭЭО без магнитного поля; $\Delta\delta_{\text{м}}$ – увеличение МЭП, вызванное включением МП; $\Delta_{\text{чист}}$ – припуск, снимаемый при чистовой ЭЭО.

ЭЭО в магнитном поле позволяет достичь более высокой точности обработки с более низкой шероховатостью при меньшей толщине термически измененного слоя, поскольку появляется возможность осуществить процесс ЭЭО с меньшими энергиями импульсов.

ЭЭО без МП с такими малыми энергиями невозможна из-за малости величины МЭП (процесс ЭЭО нестабилен и происходит в основном «шлакование» продуктов эрозии).

Интенсификация процесса ЭЭО в МП вызывается действием в МЭП следующих факторов:

1. Образованием мостиков из шлама с повышенной электропроводностью вдоль магнитных силовых линий.

2. Уменьшением работы выхода электронов из электрода-инструмента и уменьшением пробивного напряжения МЭП.

3. Сжатием плазменного канала при разряде, повышением плотности плазмы, ее температуры, электропроводности.

4. Повышением локальности процесса ЭЭО, так как разряды наиболее вероятны в местах наименьшего МЭП, где индукция МП – максимальная.

При создании МЭП в магнитном поле в вершинах микровыступов происходит концентрация силовых линий и в этих зонах локальная диэлектрическая прочность уменьшается в большей степени.

Электроэрозионная обработка металлов нашла на тульских предприятиях широкое применение не только как формообразующая, но и упрочняющая операция, позволяющая существенно повысить долговечность деталей, работающих в условиях повышенных контактных давлений и износа. При этом условия нагружения зависят от требований к формированию термически упрочненного слоя определенной толщины, соответствующей глубине положения зоны, на которой должны быть обеспечены необходимые прочностные характеристики материала. В противном случае наблюдается подслоное разрушение и поверхностное упрочнение оказывается неэффективным.

Свойства поверхностного слоя оказывают определяющее влияние на долговечность деталей при нанесении твердых износостойких и коррозионно-стойких покрытий при процессах гальванического хромирования и плазменного напыления. Повышение предела выносливости материала подложки обеспечивает нераспространение трещин их покрытия в сталь. В этом случае глубина зоны термического упрочнения также влияет на долговечность деталей.

Электронно-микроскопические исследования дислокационной структуры образцов из железа и стали, подвергнутых усталостному нагружению с симметричным знакопеременным циклом (изгиб) с коэффициентом асимметрии, равным единице, свидетельствуют о том, что на стадии зарождения трещин возникновение усталостных полос скольжения ограничивается слоем толщиной 6 – 7 мкм. Увеличение плотности дислокаций наблюдается на глубинах 15 – 30 мкм. Таким образом, затормаживание источников размножения дислокаций в поверхностном слое толщиной несколько десятков микрометров препятствует зарождению и развитию усталостных трещин.

При нанесении на поверхность износостойких покрытий в них уже на стадии роста могут формироваться трещины, которые в процессе усталостного нагружения «прорастают» в подложку. У острия трещины образуется зона градиента напряжений протяженностью около 0,1 мм, в которой отрицательное влияние хрупких износостойких покрытий может быть устранено предварительным упрочнением поверхности на эту глубину.

Необходимым условием термического упрочнения стали является ее аустенизация при нагреве, которая протекает в слое определенной толщины с температурой, превышающей некоторое критическое значение, причем время нагрева должно быть достаточным для полного фазового превращения в процессе эрозионной обработки. Таким образом, критериальная оценка наличия упрочнения основывается на совместном решении уравнения теплопроводности и аналитического выражения кинетики фазового превращения в зависимости от температуры.

Оценка скорости охлаждения поверхностного слоя свидетельствует о том, что при длительностях импульса не более 600 мкс она превышает критические значения, необходимые для мартенситного превращения в конструкционных, легированных и углеродистых сталях.

Следовательно, условие полной аустенизации слоя заданной толщины представляет собой критерий термического упрочнения поверхностного слоя при электроэрозионной обработке.

Результаты расчетов плотности потока энергии, необходимой для термического упрочнения слоя толщиной δ , свидетельствуют о том, что глубина прокаливания 0,1 мм может быть достигнута в

диапазоне длительностей импульсов от 100 до 600 мкс и приводит к неполной закалке. Результаты измерения микротвердости свидетельствуют о том, что при больших длительностях импульсов имеется тенденция к ее снижению непосредственно у поверхности в слое толщиной 10 – 30 мкм по сравнению с глубже расположенной термически упрочненной зоной [5, 6].

Для практических расчетов и выбора режима электроэрозионного упрочнения поверхности под последующее хромирование на основании расчетной величины q_c определяется значение энергии импульса при помощи следующего выражения:

$$Q = \chi q_c S_n, \quad (4)$$

где $\chi = 4$ – коэффициент использования энергии разряда, S_n – площадь источника тепла.

Эффективность поверхностного упрочнения экспериментально проверяли при испытании образцов на копре повторного удара КПУ-2 при энергии единичного удара 1,8 Дж. Образцы изготавливали из закаленной стали 30ХН2МФА (42 – 46 HRC) размерами 10×10×55 мм, с полукруглым надрезом радиусом 2 мм и глубиной 3 мм. Надрез получали шлифованием, а также электроэрозионной обработкой на станке 4Д723 при двух режимах:

Параметры	Режим 1	Режим 2
Энергия импульса, Дж	1,2 – 1,6	0,07 – 0,08
Длительность, мкс	360	20
Ток, А	30 – 40	15 – 20
Полярность	Обратная	Обратная

Часть образцов после формирования надреза подвергалась гальваническому хромированию.

Результаты испытаний шлифованных образцов свидетельствуют о том, что их долговечность составляет в среднем 3690 ударов. После хромирования она снижается на 10%. Эрозионная обработка по режиму 1 повышает долговечность по сравнению со шлифованием на 56%. Для хромированных образцов после эрозионного упрочнения повышение долговечности по сравнению с неупрочненными образцами составляет 80%. Упрочнение по режиму 2 повышает долговечность на 37%.

Металлографические исследования поверхностного слоя хромированных образцов после испытаний на копре повторного удара подтверждают эффективность предварительного электроэрозионного упрочнения подложки. Поперечные срезы, изготовленные на образцах после 2500 ударов, свидетельствуют о наличии трещин, прорастающих через хромовое покрытие в неупрочненную стальную матрицу на глубину 100 – 120 мкм.

В образцах, упрочненных по режиму 2, наблюдаются трещины, распространяющиеся из хромового покрытия на глубину 20 – 30 мкм и в отдельных случаях прорастающие из упрочненного слоя в матрицу. При обработке по режиму 1 на данной базе испытаний разрушения хромового покрытия и растрескивания стальной матрицы практически не наблюдается.

Комбинированные электроэрозионные методы, способствующие повышению и стабилизации долговечности деталей машин, которые функционируют в условиях эрозионно-механического, термо-эрозионного, ударно-абразивного изнашивания и циклического знакопеременного нагружения, широко применяются вследствие создания в поверхностном слое оптимальных значений параметров качества (макро- и микрогеометрическая точность; распределение твердости; эпюра внутренних остаточных напряжений; структурный и фазовый состав поверхностного слоя и др.) Полученные результаты приводят к необходимости рассмотреть в целом изменения металлофизических параметров поверхностей деталей машин, подвергаемых воздействию комбинированных параллельно-последовательных электротехнологических методов, таких как лазерное термоупрочнение (ЛТО) и ультразвуковое выглаживание (УЗВ); электроискровое легирование (ЭИЛ) и УЗВ [7, 8].

Параллельными называются комбинированные сочетания, когда воздействия объединены в единый энергетический центр, а последовательными – комбинированные сочетания, когда воздействия располагаются в последовательную цепь. Параллельно-последовательными называются комбинированные сочетания, включающие сформированную последовательную цепь с наличием единых энергетических центров воздействий.

Исследование оптимизации параметров качества поверхностного слоя сочетаний осуществлялось в условиях экспериментальных исследований, стендовых и натурных испытаний. Рассмотрим характер взаимосвязи параметров качества с достигаемыми эффектами прироста долговечности.

Установлены следующие прямые связи:

– ЛТО и УЗВ – ударно-абразивный износ макро- и микрогеометрическая точность; распределение твердости, эпюры внутренних остаточных напряжений; структурно-фазовый состав поверхностного слоя;

– ЭИЛ и УЗВ – ударно-абразивный износ макро- и микрогеометрическая точность; распределение твердости, эпюры внутренних остаточных напряжений; структурно-фазовый состав поверхностного слоя.

Обеспечение долговечности в условиях ударно-абразивного изнашивания при использовании последовательных комбинаций (ЛТО + УЗВ; ЭИЛ + УЗВ) реализуется при направленном изменении твердости, эпюры внутренних остаточных напряжений, структуры и фазового состава поверхностного слоя. Улучшение макро- и микрогеометрической точности при установленных оптимальных режимах незначительно и составляет 5 – 6%, в то же время изменение величин, характеризующих распределение твердости, для последовательных методов (ЛТО + УЗВ; ЭИЛ + УЗВ) составляет 45 – 50 и 30 – 45% соответственно. В поверхностном слое осуществляется образование сжимающей эпюры напряжений, обеспечивающей прирост последних на 30 – 45%. Все это способствует повышению долговечности в условиях циклического нагружения на 5 – 8%.

Трибологическая апробация комбинированных последовательных сочетаний (реализуя принципы исключения, совмещения) создает 1,5 – 2-кратный запас долговечности в условиях ударно-абразивного изнашивания. Эти результаты объясняются трансформацией структуры поверхностного слоя (принцип совмещения) в условиях УЗВ, которая снижает содержание аустенитных составляющих с 35 – 40 до 2 – 5%. Подобный эффект приводит к повышению поверхностной твердости, формированию эпюры внутренних остаточных напряжений. В условиях изнашивания когезивно-адгезионный механизм, сопровождаемый макро- и микродефектами поверхностного слоя, трансформируется в граничный трибохимический, формируя 1,5 – 2-кратный прирост долговечности.

Электроискровое легирование (ЭИЛ) является эффективным методом повышения поверхностной твердости и износостойкости, однако ему присущ ряд недостатков, сдерживающих применение метода для упрочнения деталей машин, работающих в условиях циклического ударного нагружения и вибраций. Вредные остаточные напряжения, микротрещины, неоднородность слоя по толщине и механическим свойствам приводят к снижению характеристик усталостной прочности и ограниченной долговечности на 40% и более.

Повышение эффективности поверхностного упрочнения достигается применением комплексных технологических процессов. В целях рационального проведения таких процессов используется концепция независимости удельной энергии разрушения от формы подводимой энергии, позволяющая использовать термодинамические константы твердого тела для оценки интенсивности воздействий. Выбор конкретных операций основывается на анализе механизма структурных превращений в поверхностном слое.

Независимо от формы энергии внешнего воздействия при поверхностном упрочнении предельный уровень ее накопления в искажениях кристаллической решетки не может повышать удельной теплоты плавления. Поскольку для уменьшения возможности схватывания при образовании пятен контакта в процессе трения необходимо иметь возможно большие искажения кристаллической решетки, то с данной точки зрения эффективность упрочняющих операций оценивается путем сравнения уровня накопленной энергии с удельной теплотой плавления материала поверхностного слоя.

Анализ вклада различных типов дефектов кристаллической решетки в избыточную свободную энергию кристалла свидетельствует о том, что она более чем на 90% заключена в энергии дислокационных скоплений. Поэтому для характеристики эффективности поверхностного упрочнения при том или ином методе поверхностного упрочнения необходимо определить плотность дислокаций в исследуемом материале. Качественные различия в поглощении энергии в зависимости от ее формы и дозировки при различных видах внешних воздействий проявляются в том, что предельный уровень в локальных микрообъемах достигается при разных значениях средней концентрации избыточной свободной энергии.

В результате этого повышение ограниченной долговечности не сопровождается повышением износостойкости. Таким образом, принципу компенсации вредных воздействий не сопутствует при этом усиление упрочняющего действия предшествующей операции. Ультразвуковая обработка вызывает процесс динамического возврата в результате эффективного подвода энергии внешнего воздействия к заторможенным дислокациям, накопленным при ЭИЛ. Перемещение и аннигиляция дислокаций разного знака способствуют не только снижению пиковых искажений, но и стимуляции мар-

тенситного превращения в остаточном аустените без снижения прочности мартенситной основы, сформированной в процессе ЭИЛ. Выполнение принципов компенсации вредного влияния и усиления положительных свойств предшествующей операции способствует одновременному повышению характеристик усталостной износостойкости и ограниченной ударной долговечности упрочненных таким способом деталей. Объемные изменения, сопровождающие мартенситное превращение в остаточном аустените, приводят к формированию сжимающих напряжений в поверхностном слое, величина которых не уступает формируемому при дробеструйном и ультразвуковом упрочнении. Поэтому упрочненные таким способом образцы превосходят по ограниченной долговечности шлифованные, несмотря на более грубую шероховатость поверхности.

Металлофизические исследования свидетельствуют о том, что легирующее покрытие на закаленных образцах не разрушается при УЗВ, а его шероховатость существенно снижается. На отожженных образцах наблюдаются локальное разрушение и продавливание слоя, а также наволакивание материала на легируемый слой, снижающие характеристики износостойкости и ограниченной долговечности. Следовательно, для достижения максимальной эффективности упрочнения образцы в исходном состоянии должны иметь твердость не ниже НВ 300 – 350.

Испытания упрочненных образцов на износ и ограниченную ударную долговечность показали преимущества комбинированных процессов упрочнения по сравнению с ЭИЛ. Они позволяют одновременно повысить обе характеристики в отличие от применения составляющих их отдельных операций.

Наиболее существенное повышение износостойкости (почти в два раза по сравнению с ЭИЛ) достигнуто при комбинации ЭИЛ с УЗВ. Одновременное повышение ограниченной долговечности образцов открывает перспективу успешного использования данного процесса для повышения эффективности поверхностного упрочнения деталей машин, работающих в условиях контактного износа и циклических ударных нагрузок.

С учетом вышеизложенного необходимо отметить огромное влияние работы Бориса Романовича и Натальи Иосафовны Лазаренко на развитие научно-технического прогресса на предприятиях Тулы. Профессор, д.т.н. Федор Владимирович Седыкин, наш учитель, также способствовал тому, чтобы гениальные идеи супругов Лазаренко применялись в промышленности Тулы. Необходимо подтвердить и воздействие идей, опыта, интеллекта еще одного сподвижника академика Бориса Романовича Лазаренко – профессора, д.т.н. Бориса Никифоровича Золотых. Технология, внесенная в реальную коммерческую сферу производства, включает эрозионные технологии, комбинации на основе эрозионных методов, лазерные технологии. В контексте последних работ академика Б.Р. Лазаренко будет подготовлена научно-техническая основа для последующего промышленного применения. И сейчас АК «Туламашзавод» выпускает приборы и оборудование в области лазерной техники и поставляет их во многие страны мира: США, Китай, Германию, Швецию, Швейцарию, Финляндию, Болгарию, Россию и другие во многом благодаря громадной научно-технической деятельности первооткрывателей эрозионных методов – супругов Б.Р. Лазаренко и Н.И. Лазаренко.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Лазаренко Б.Р.* Некоторые научные проблемы электрической эрозии материалов // *Электронная обработка материалов.* 1969. № 2. С. 7 – 11.
2. *Лазаренко Н.И., Лазаренко Б.Р.* Электроискровое легирование металлических поверхностей // *Электронная обработка материалов.* 1977. № 3. С. 12 – 17.
3. *Лазаренко Б.Р.* Лазерное воздействие на покрытие, полученное методом электроискрового легирования // *Электронная обработка материалов.* 1978. № 3. С. 10 – 14.
4. *Золотых Б.Н.* Физические основы электрофизических и электрохимических методов обработки. М., 1975.
5. *Лукичев Б.Н., Белобрагин Ю.А., Усов С.В., Щербина В.И.* Повышение эффективности поверхностного упрочнения при электроискровом легировании деталей машин // *Электронная обработка материалов.* 1987. № 4. С. 22 – 25.
6. *Усов С.В.* Повышение долговечности деталей с помощью комбинированных методов обработки // *Сверхтвердые материалы.* 1988. № 2. С. 52 – 56.
7. *Усов С.В.* Разработка комбинированных электротехнологических методов, повышающих ограниченную долговечность деталей машин // *Проблемы прочности.* 1988. № 3. С. 108 – 114.

8. Усов С.В., Дроздов Ю.Н., Белобрагин Ю.А., Щербина В.И., Лукичев Б.Н. Комбинированные процессы электроэрозионного упрочнения для повышения ограниченной долговечности деталей машин // Вестник машиностроения. 1986. № 7. С. 59 –63.

Поступила 10.01.03

Summary

The article gives the information and data about application of electrical discharge machining technologies at the enterprises of the town of Tula. Simultaneously with this, noted are those scientific and technological tendencies and trends of electrical discharge machining process that characterize both its forming and hardening issues, and also combinations on its basis. Data presented in the article demonstrate capabilities of EDM in view of engineering parts forming and in view of parts quality improvement and their service life increase, enhancement of parts operational characteristics when EDM is combined with another machining processes.

Б.П. Саушкин, А.Г. Атанасянц, Г.А. Сычков

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ИМПУЛЬСНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РАЗМЕРНОЙ ОБРАБОТКИ

*Российский государственный технологический университет (МАТИ-РГТУ),
Берниковская наб., г. Москва, 109240, Россия*
*Российский государственный химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Миусская пл. 9, г. Москва, 125047, Россия*
*Московское машиностроительное производственное предприятие “Салют”,
пр. Буденного, 16, г. Москва, 105118, Россия*

Импульсная электрохимическая размерная обработка привлекает внимание исследователей и технологов в связи с необходимостью решения основной задачи электрохимического формообразования – достижения заданной точности обработки [1]. Начиная с пионерских работ, выполненных в конце 60-х годов [2], проведены многочисленные исследования, которые привели к разработке высокоэффективных технологий и соответствующего оборудования [3–6].

Основополагающая идея, заложенная, в большинстве опубликованных по этому вопросу работ, иллюстрируется следующими рассуждениями. При ЭХРО в результате конвективного переноса продуктов электролиза и тепла в межэлектродном промежутке (МЭП) формируются скалярные поля газосодержания, температуры, концентрации реагентов вблизи поверхности электродов, изменяются гидродинамические характеристики потока многофазной среды. Все это приводит к изменению локальных условий электролиза и выражается в том, что эпюры локальных плотностей тока и скоростей растворения сильно отличаются от распределений этих величин, обусловленных геометрическим фактором и описываемых моделью “идеального” формообразования [7]. В связи со сказанным существенно затрудняется решение технологических задач достижения заданной точности и получения поверхности, изотропной в отношении параметров качества поверхностного слоя. Использование дискретных параметров режима электролиза является радикальным путем решения таких задач [8, 9].

Кроме того, процессы, протекающие на поверхности электродов и в приэлектродных слоях при пропускании через электрохимическую систему электрического тока, существенно нестационарны и характеризуются соответствующими значениями переходного времени. К ним относятся, например, процессы активации и пассивирования поверхности, генерации и разрушения поверхностных новообразований, выделения твердофазных и газообразных продуктов из пересыщенных растворов вблизи поверхности электродов, переходные процессы в электрической цепи с учетом емкостных и резистивных свойств границы раздела фаз, процессы переноса как в жидкой, так и в

твердой фазах, процессы нагрева, подкисления и подщелачивания анолита и католита и другие. Эти процессы оказывают влияние на кинетические параметры отдельных стадий суммарного электродного процесса и могут быть использованы как средство управления при решении задач формообразования и формирования качества поверхностного слоя.

Две основные технологические проблемы решаются при переходе к импульсным режимам электролиза. Первая из них заключается в обосновании инженерной методики выбора амплитудно-частотных параметров импульсного тока. Ее решение осуществляется как на основании теоретических моделей, описывающих различные аспекты нестационарного электролиза, так и путем обобщения экспериментального материала [10–14]. Вторая проблема связана с созданием специальных импульсных источников питания, пригодных для промышленного использования [15–17].

Многочисленными исследованиями установлено, что наиболее приемлемой с технологической точки зрения является форма импульса, близкая к прямоугольной с длительностью переднего фронта не более 10^2 мкс. Амплитудное значение плотности тока может достигать 10^3 А/см² и выше. Эта величина определяется главным образом требованиями к производительности, параметрам качества поверхностного слоя, жесткостью обрабатываемой заготовки и элементов оснастки.

Важным результатом, сформулированным в работе [10], является тот факт, что импульсная обработка не позволяет повысить производительность по отношению к обработке на постоянном токе. Более того, в ряде случаев производительность импульсной ЭХРО несколько ниже [13]. В общем случае отношение масс материала, растворенного при прочих равных условиях с использованием квазипрямоугольного импульсного и постоянного тока, оценивают по выражению

$$\frac{m_{\text{И}}}{m_{\text{п}}} = \frac{\eta_a i_a \tau_{\text{и}} n_n}{\eta_n i_n T n_a} \quad (1)$$

где индексы a и n относятся к амплитудному значению импульсного и среднему значению постоянного тока соответственно, η – выход по току основной анодной реакции, i – плотность тока, n – степень окисления ионов металла, переходящих в раствор, $\tau_{\text{и}}$, T – длительность и период следования импульсов.

Из выражения (1) видно, что при сопоставлении производительности обработки на импульсном и постоянном токе необходимо принимать во внимание не только соотношение соответствующих количеств пропущенного электричества, но и возможное изменение выхода по току и степени окисления ионов металла, переходящих в раствор, в условиях нестационарного и стационарного электролиза.

Выбирая длительности импульса тока $\tau_{\text{и}}$ и паузы между импульсами $\tau_{\text{п}}$ при заданных форме импульса и среднем значении плотности тока исходят из следующих соображений.

При обработке импульсами тока в период паузы между импульсами на реакционной поверхности и вблизи нее протекают различные релаксационные процессы. Степень завершенности таких процессов определяет состояние системы перед подачей на электроды очередного импульса. Очевидно, для того, чтобы протекание суммарной электродной реакции при наложении каждого импульса не зависело от предистории электрохимической системы, необходимо, чтобы длительность паузы была больше или равна длительности $\tau_{\text{мр}}$ самого медленного релаксационного процесса. В связи со сказанным при выборе длительности импульса декларируют необходимость выполнения следующих условий:

- в течение $\tau_{\text{и}}$ эпюра локальных скоростей растворения не должна зависеть от гидродинамических параметров;
- не изменяется характер анодной поляризации;
- не достигаются условия фазового запираания МЭП.

Таким образом, выбор временных параметров импульсного тока осуществляется по выражениям:

$$\tau_{\text{и}} \leq \min \{ \tau_{\text{кп}}, \tau_{\text{пл}}, \tau_{\text{фз}} \}, \quad (2)$$

$$\tau_{\text{п}} \geq \tau_{\text{мр}},$$

где $\tau_{\text{кл}}$ – промежуток времени, в течение которого конвективным переносом продуктов электролиза и тепла в МЭП можно пренебречь, $\tau_{\text{пл}}$ – время, в течение которого не изменяется характер поляризации электродов, $\tau_{\text{фз}}$ – характерное время фазового запираания МЭП парогазовой средой.

Сделаем важное замечание по поводу того, что вышеприведенная система ограничений, накладываемых на длительность импульса, является открытой и предполагает возможность рассмотрения иных факторов [14], что не умаляет общности выражения (2).

Осуществляя выбор паузы между импульсами, обычно исходят из того, что лимитирующим релаксационным процессом является восстановление исходных физико-химических свойств рабочей среды, что приводит к следующему простому выражению для оценки длительности паузы

$$\tau_n \geq L/V, \quad (3)$$

где L – длина МЭП, V – средняя скорость прокачки электролита.

При выполнении сформулированных выше условий реализуются основные технологические преимущества импульсной обработки – повышается точность формообразования и качество поверхностного слоя. Действительно, при указанных условиях, входящие в выражение (1) величины не зависят от координат точек анодной поверхности и являются функциями времени. Кроме, того, появляется возможность уменьшения минимального рабочего зазора с соответствующим повышением точности копирования формы ЭИ и снижением величины минимально необходимого припуска. Качество поверхностного слоя улучшается в результате обработки при высоких (амплитудных) плотностях тока. Это приводит к снижению шероховатости поверхности, в том числе специфической шероховатости [18], уменьшению газонасыщения поверхностного слоя [19].

Выше отмечалось, что процессы, протекающие вблизи реакционной поверхности в период паузы между импульсами, оказывают существенное влияние как на кинетику электродных реакций, так и на технологические показатели импульсной ЭХРО. С целью управления такими процессами предложено производить импульсную ЭХРО с контролем тока или потенциала в период паузы. Для иллюстрации возможностей управления процессом электролиза за счет контроля тока (потенциала) в период паузы рассмотрим экспериментальные данные, представленные на рис. 1. Они получены на вращающемся дисковом электроде при скорости развертки тока $0,7 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{с}$.

Видно, что при $i_n=0$ потенциалы пробоя оксидной пленки на титане достигают значений $\varphi_{\text{пр}} = 12 \text{ В}$. Потенциал, соответствующий паузе между импульсами, возрастает в течение паузы и перед наложением очередного импульса тока равен $5,5 - 6 \text{ В}$. Это подтверждает имеющиеся данные об усилении диэлектрических свойств поверхностной пленки на титане по окончании поляризации электрода. При небольших положительных значениях постоянной составляющей тока потенциал, соответствующий паузе, также возрастает, но его значение, достигаемое перед очередным импульсом тока, примерно на 1 В меньше. Напряжение пробоя $\varphi_{\text{пр}}$ существенно ниже и равно $6 - 6,5 \text{ В}$. Дальнейшее увеличение постоянной составляющей тока (более $0,5 \text{ A/cm}^2$) приводит к тому, что поверхность электрода остается в активированном состоянии вне зависимости от длительности паузы, и растворение осуществляется при величине потенциала около 3 В .

При наложении отрицательной составляющей тока ($-0,2 \text{ A/cm}^2$) потенциалы пробоя равны $10 - 12 \text{ В}$ независимо от длительности паузы. Потенциал электрода, соответствующий паузе, равен $-1,2 \text{ В}$. Увеличение катодной составляющей тока до -1 A/cm^2 при достаточной длительности паузы приводит к снижению потенциалов пробоя $\varphi_{\text{пр}}$ до $6 - 6,5 \text{ В}$. Однако уменьшение длительности паузы сопровождается возрастанием значений $\varphi_{\text{пр}}$ до $10 - 12 \text{ В}$. Все эти факты указывают на то, что катодное восстановление поверхностных оксидов на титане протекает достаточно медленно и заметно проявляется лишь при достаточно высоких катодных потенциалах. Отсюда следует, что при обработке титановых сплавов целесообразно использовать импульсные токи с постоянной составляющей, величина которой выше $0,5 \text{ A/cm}^2$. Сделанный вывод справедлив для случаев растворения титана в хлоридных, нитратных и перхлоратных водных растворах и для широкого диапазона скоростей наложения поляризующего тока. Аналогичные результаты получены при обработке титановых сплавов импульсами тока прямоугольной формы [20].

Рассмотренные выше экспериментальные данные указывают на то, что влияние параметров импульсного тока на анодное поведение титановых сплавов в водных средах сказывается на кинетике процессов роста и разрушения поверхностных пленок. В неводных средах, как это показано в [21], лимитирующей стадией суммарного электродного процесса в широком диапазоне потенциалов является ионный массоперенос в приэлектродных слоях. В этом случае, так же, как при растворении же-

леза, никеля и сплавов на их основе в водных электролитах, увеличение скорости наложения поляризующего тока приводит к возрастанию значений предельного диффузионного тока. В [6] приводится эмпирическое выражение, полученное при анодном растворении железа в водном хлоридном растворе и связывающее величину предельного тока диффузии $i_{пр}$ со скоростью наложения поляризующего тока $V_{п}$ соотношением вида

$$i_{пр} = m_1 \cdot V_{п}^P, \quad (4)$$

где m_1 и P – эмпирические коэффициенты. Это выражение дает возможность оценить амплитудное значение плотности тока в импульсе, вплоть до которого при заданной скорости нарастания переднего фронта растворение протекает в режиме электрохимической кинетики.

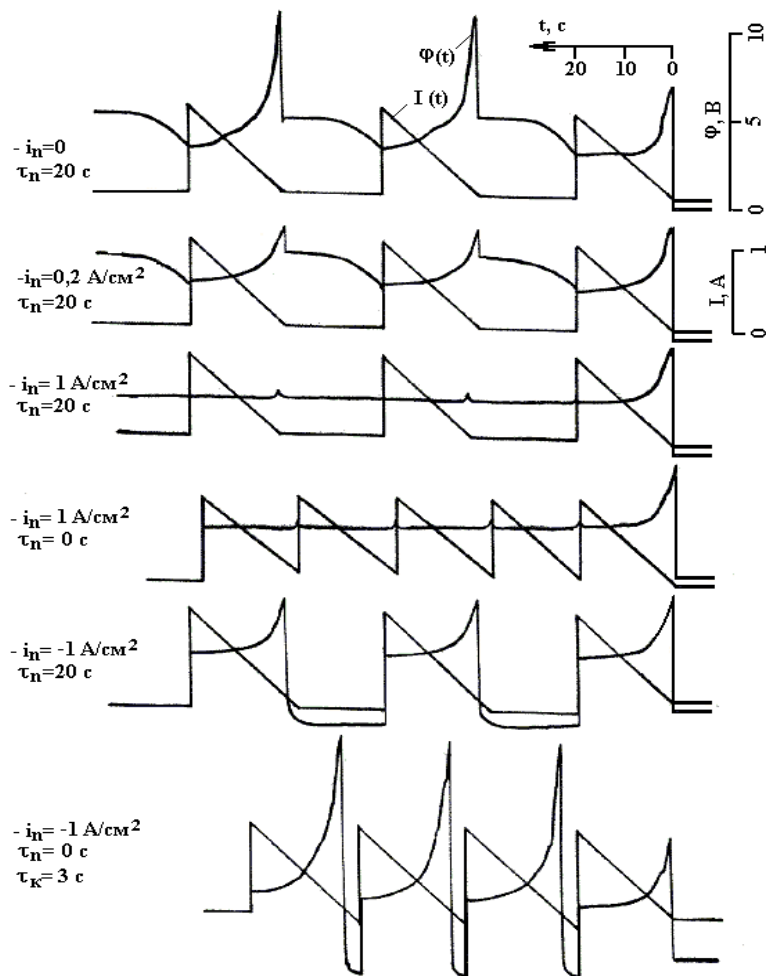


Рис. 1. Влияние постоянной составляющей тока и длительности паузы на потенциалы растворения сплава VT3-1 в водном растворе 150 г/л NaCl

Выбор достаточно малой длительности прямоугольного импульса тока позволяет исключить из рассмотрения относительно медленные диффузионные процессы и производить обработку в кинетической области активного растворения материалов. Так, при амплитудной плотности тока 25 А/см² обработка железа прямоугольными импульсами тока длительностью до 10 мс обеспечивает растворение в режиме электрохимической кинетики даже в высококонцентрированном растворе хлоридного электролита.

В [22] рассматривалось явление временной активации процесса анодного растворения, характерное для хромоникелевых сталей и сплавов. Очевидно, в данном случае также возможно осуществить ЭХРО в области активированного растворения при соответствующем выборе параметров импульсного тока.

Обсудим результаты гравиметрических измерений, полученные при импульсной обработке титановых сплавов в различных электролитах. Показано, что в водных растворах хлорида и нитрата

натрия и в неводных растворах перхлората натрия удельная скорость растворения титановых сплавов не зависит от длительности импульса ($\tau_{и} = 10^{-4} - 10^{-1}$ с) и скважности ($q = 1 - 5$). В отличие от этого в водных перхлоратных растворах увеличение скважности приводит к возрастанию $V_{уд}$ в тем большей степени, чем длительнее импульс тока (рис. 2). Так, при скважности 1 (постоянный ток) $V_{уд} = 0,66$ г/А·ч, а при скважности 3 удельная скорость растворения равна 0,8 ($\tau_{и} = 10^{-4}$ с) и 0,9 ($\tau_{и} = 10^{-1}$ с) г/А·ч. Это объясняется наличием в суммарной электродной реакции растворения титана в данной среде стадии химического доокисления промежуточной низковалентной частицы, скорость которой зависит от концентрации перхлорат-ионов вблизи анодной поверхности.

В этом случае в течение паузы между импульсами концентрация окислительного реагента увеличивается по диффузионному механизму, и скорость химической ветви суммарной электродной реакции возрастает [23]. В хлоридных и нитратных средах в отсутствие достаточно сильного окислителя при всех параметрах импульсного тока осуществляется электрохимическое окисление титана до высшей степени окисления, и масса растворенного металла определяется только количеством пропущенного электричества.

В бисолевых водных растворах с оптимальным соотношением анионов увеличение длительности паузы приводит к снижению величины $V_{уд}$ (рис. 2, 3). Вероятно, это связано с изменением соотношения приэлектродных концентраций анионов в период паузы. Действительно, как следует из представленных данных, при длительности паузы 10^{-4} с и менее значения $V_{уд}$ соответствуют полученным на постоянном токе.

Приведенные данные подтверждают сделанное ранее предположение о возможном влиянии выхода по току и степени окисления ионов металла, переходящих в раствор, на производительность импульсной электрохимической обработки. Экспериментально показано, что в перхлоратном водном растворе при $\tau_{и} = 10^{-1}$ с и 10^{-4} с и скважности 3 производительность импульсной обработки при одинаковом количестве пропущенного электричества соответственно на 36 и 21% выше, чем при обработке на постоянном токе.

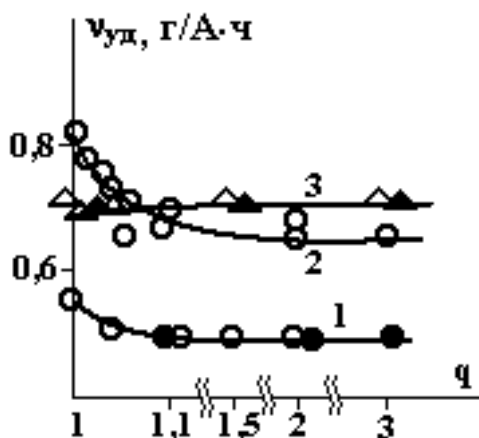


Рис. 2. Влияние скважности на удельную скорость растворения в хлорид-перхлоратном (2, 3) и хлорид-нитратном (1) водных растворах. Плотность тока, А/см²: 1, 2 – 20; 3 – 30

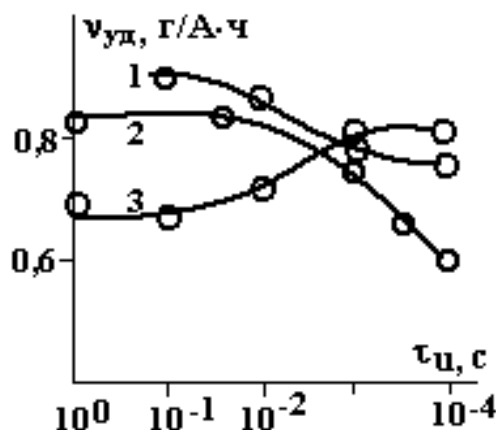


Рис. 3. Влияние длительности импульса при $q = 1,1$ на $V_{уд}$ в перхлоратном (1, 2) и хлорид-перхлоратном (3) водных растворах при $i = 20$ (1) и 10 (2, 3) А/см²

Таким образом, параметры дискретного режима электролиза существенно влияют как на кинетику, так и на стехиометрию анодного растворения материалов. Такое влияние проявляется различным образом в зависимости от состава раствора, материала анода, диапазона изменения параметров импульсов.

Обсудим имеющиеся данные, характеризующие влияние параметров импульсного тока на процессы газо- и тепловыделения в МЭП. Установлено, что при характерных для ЭХРО параметрах режима в течение определенного промежутка времени газожидкостный фронт перемещается преимущественно по нормали к катоду, и конвективным переносом газовых включений можно пренебречь. При средней плотности тока 20 – 30 А/см² величина этого интервала времени равна $(1 - 3) \cdot 10^{-3}$ с. Экспериментально установлен быстрый рост газосодержания электролита после вклю-

чения тока и необходимость его учета при описании процесса импульсной ЭХРО. Построена физическая модель нестационарного газосодержания и рассмотрено ее математическое описание. Получены аналитические выражения для описания изменения газосодержания во времени и по координате (одномерная задача) [1]. Выполнен анализ задачи нестационарной теплопроводности и получены аналитические выражения для расчета температуры электролита [10]. Эти результаты позволили приближенно описать зависимость удельной электропроводности рабочей многофазной среды от координаты и времени и получить модели, отображающие динамику анодной поверхности при импульсном электролизе.

Расчеты показывают, что при параметрах режима электролиза, характерных для обработки лопаток ГТД, определяющее влияние на эффективную электропроводность оказывает изменение газосодержания. Однако при достаточно высоких напряжениях и соответствующих длительностях импульса может быть достигнута температура кипения электролита в МЭП. Очевидно, в таких случаях температурный фактор становится доминирующим и может привести к фазовому “запиранию” МЭП. Это явление характеризуется резким увеличением электрического сопротивления МЭП в результате вскипания электролитных мостиков между газовыми пузырьками и последующим электрическим пробоем межэлектродной среды. Показано, что характерное время $\tau_{фз}$ тем меньше, чем выше плотность потока мощности, вводимой в МЭП (между названными величинами существует гиперболическая зависимость). Экспериментально установлено, что для заданных условий электролиза величина удельной энергии, вводимой в МЭП, есть величина постоянная

$$W_{уд} = i U \tau_{фз} = \text{const}, \quad (5)$$

в то время как количество электричества, пропущенного через электролитную ячейку до “запирания”, снижается по мере возрастания уровня вводимой мощности. Это подтверждает роль тепловыделения при описании фазового “запирания” МЭП.

Выражение (4) накладывает ограничение на выбор параметров импульсов. Из него следует, что при достаточно коротких импульсах могут быть достигнуты весьма высокие амплитудные плотности тока. Можно сказать также, что представленное выражение естественным образом ограничивает область применения ЭХРО: при введении в МЭП большей энергии изменяется механизм разрушения материала электродов.

Из сказанного ясно, что если за время паузы между импульсами не произойдет эвакуация выделившегося тепла (температурная релаксация МЭП), то технологические показатели импульсной ЭХРО понизятся. Обычно выполнение условия (3) достаточно для температурной релаксации. Однако в ряде случаев необходимо учитывать не только нагрев рабочей среды, но и электродов.

Таким образом, экспериментальные и теоретические исследования позволили установить, что при характерных для ЭХРО значениях физических величин (зазор 0,3 мм, плотность тока 20 – 30 А/см²) конвективный перенос продуктов электролиза и тепла становится заметным при $t = 10^{-2}$ с. При $t = 10^{-3}$ с этим переносом можно пренебречь и считать, что при таких длительностях импульсного тока распределение тока по обрабатываемой поверхности зависит преимущественно от геометрии МЭП. Как показано ранее, это существенно повлияет на точность электрохимической обработки.

Выше рассмотрены различные аспекты влияния импульсного тока на процесс электрохимической обработки. Полученные результаты позволили обосновать подход к выбору параметров импульсного тока, сформулировать ожидаемые технологические преимущества импульсной обработки. Для оценки технологических показателей импульсной ЭХРО проводились специальные эксперименты, условия которых соответствовали возможностям станка ЭХС-10Б с источником питания ИПИ-500. На рис. 4,а представлены данные, иллюстрирующие влияние длительности импульса на показатели производительности (средняя скорость растворения), точности (погрешность Δ_l , вызванная неравномерностью эпюры скорости растворения по длине плоскопараллельного исходного зазора), качества поверхности (R_a). На рис. 4,б представлены профилограммы поверхности образца, обработанного в течение 10 с.

Как видно, в данных условиях увеличение длительности импульса от 0,5 до 2 мс сопровождается заметным возрастанием погрешности формы Δ_l от 5 – 8 мкм до 80 – 90 мкм. Существенным образом изменяется профиль обработанной поверхности. При обработке хромистых сталей при тех же условиях электролиза погрешность Δ_l не превышала 10 мкм. Это означает, что в рассматриваемом случае распределение локальных скоростей растворения формируется под воздействием некоторого неучтенного фактора. Действительно, анализ обработанной поверхности титанового образца показал,

что при $\tau_{и} = 2$ мс, начиная с 25 – 30 мм от входа в зазор, эта поверхность покрыта толстой рыхлой пленкой продуктов электролиза, что не наблюдается при $\tau_{и} = 0,5$ мс. Очевидно, в данных условиях неравномерность съема металла, наблюдаемая при $\tau_{и} = 2$ мс, формируется на титановом образце не за счет газонасыщения МЭП или тепловыделения в нем, а в результате образования поверхностной резистивной пленки продуктов электролиза, приводящей к перераспределению локальных плотностей тока.

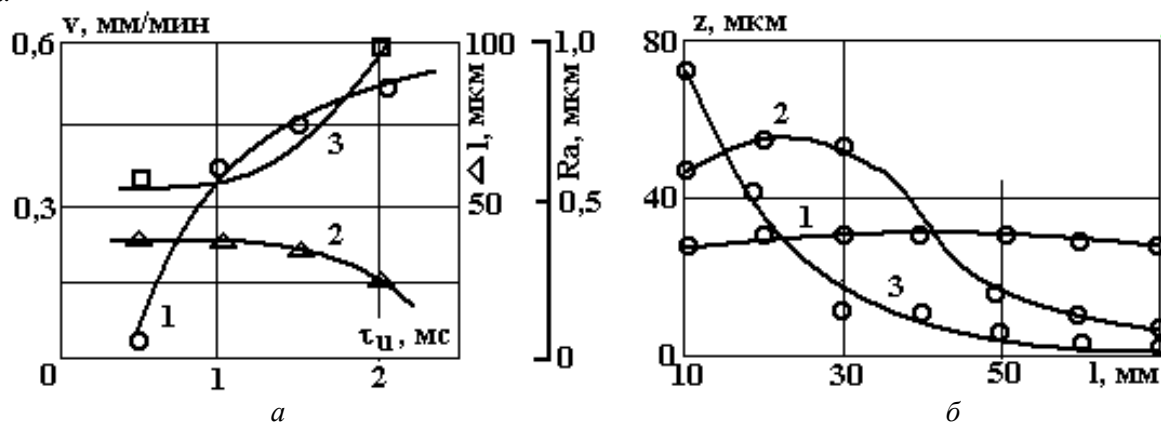


Рис. 4. Влияние длительности импульса на технологические показатели ЭХРО (1 – погрешность формы Δl , 2 – средняя скорость растворения, 3 – R_a) (а) и на макрогеометрию поверхности (б) при обработке сплава ВТ8 в растворе 100 г/л NaCl и следующих условиях): $U_a = 20$ В, $q = 5$, $a = 0,2$ мм, $P_0 = 0,4$ МПа, $i_a = 50$ А/см², $\tau_{и}$, мс: 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 2,0

Отметим тот факт, что при импульсе 0,5 мс длительность паузы составляла 2 мс, что существенно меньше величины 10 мс, определяемой по выражению (3). Тем не менее, судя по профилю обработанной поверхности, затруднений с выносом газа и тепла из МЭП в данном случае не возникало. Отсюда следует, что выражение (3) дает несколько завышенную величину паузы между импульсами и должно быть откорректировано введением коэффициента-сомножителя $k = 0,2 - 1$ в зависимости от условий обработки. Описанный эффект, вероятно, связан со скачкообразным изменением давления рабочей среды при наложении и прекращении действия импульса тока [24]. Результаты скоростной киносъемки указывают на то, что при завершении токового импульса давление в МЭП резко падает, наблюдается рост размеров и агрегатирование мелких газовых пузырьков вплоть до образования пробок, что облегчает эвакуацию массы газа из МЭП в период паузы. Действительно, данные, представленные на рис. 5, показывают, что как в хлоридном, так и в перхлоратном растворах, уже при скважности 5 погрешность Δl не превышает 10 мкм. Наличие выраженного максимума на кривой, описывающей зависимость скорости растворения от скважности в перхлоратном электролите, связано с рассмотренным ранее влиянием паузы на величину $V_{уд}$ (рис. 5,б). Отметим монотонное снижение шероховатости в перхлоратном растворе с увеличением скважности, что не наблюдается в хлоридном электролите.

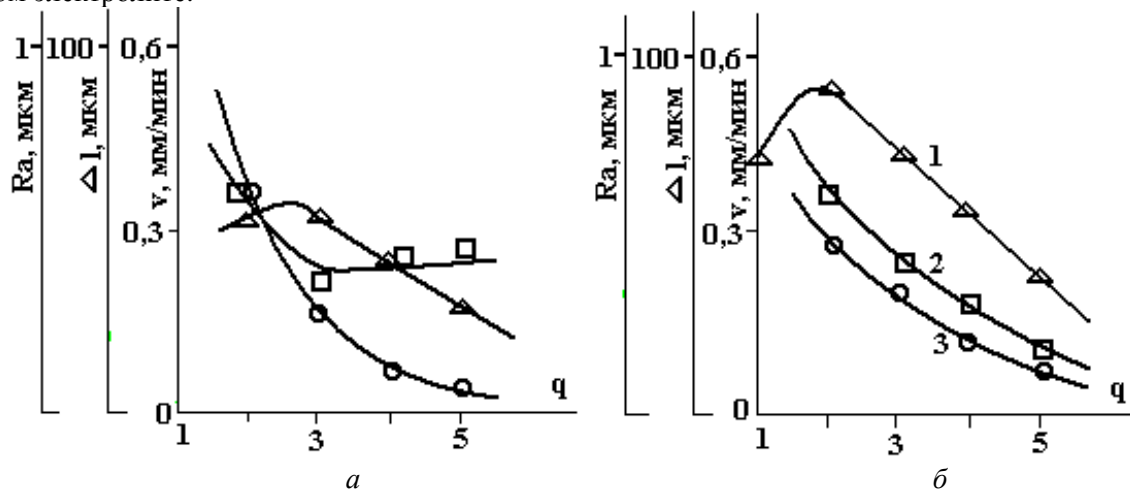


Рис. 5. Влияние скважности на среднюю скорость растворения (1), параметр шероховатости поверхности (2), погрешность формы (3) при обработке сплава ВТ8 в 1,7 М NaCl (а) и 1,7 NaClO₄ (б) при времени обработки 10 с, $\tau_{и} = 500$ мкс, $U_a = 20$ В, $a = 0,2$ мм, $P_0 = 0,4$ МПа

Представленные выше экспериментальные данные указывают на хорошие технологические результаты, достигаемые в описанных выше условиях при обработке титановых сплавов импульсами тока длительностью 0,5 мс и скважностью 5. С целью оценки энергоемкости и производительности импульсной ЭХРО при данных временных параметрах импульсного тока получены вольт-амперные характеристики и зависимости скорости растворения от величины среднего тока. Показано, что ВАХ представляют собой прямые линии вплоть до амплитудных значений тока 200 А (плотность тока 150 А/см²), углы наклона которых хорошо согласуются с расчетными значениями омического сопротивления МЭП. Экстраполяция ВАХ на ось ординат позволяет оценить сумму электродных потенциалов $\Delta\phi \cong 8$ В ($\phi_k = 1,5 - 2$ В, $\phi_a = 6 - 6,5$ В), что соответствует данным поляризационных измерений. Средняя скорость растворения титанового сплава линейно зависит от величины среднего тока. Это означает, что выход по току (или эффективная валентность $n_{эф}$) незначительно изменяются в изученном диапазоне плотностей тока. Расчет $n_{эф}$ по наклону экспериментальных прямых позволяет сопоставить данные, полученные в ячейке с плоскопараллельным зазором и на вращающемся дисковом электроде (табл. 1). Значения $n_{эф}$, полученные в различных электрохимических системах, хорошо согласуются между собой. При прочих равных условиях, в том числе при одинаковом количестве пропущенного электричества, импульсная ЭХРО титановых сплавов в перхлоратных электролитах позволяет почти в два раза повысить производительность обработки по отношению к хлоридному и нитратному растворам.

Таблица 1. Значения эффективной валентности при импульсном электролизе в различных электролитах

Электролит	Длинномерный канал, плоскопараллельный МЭП	Вращающийся дисковый электрод
120 – 240 г/л NaClO ₄	2,05 ± 0,05	2,1 ± 0,05
100 – 150 г/л NaCl	4,0 ± 0,1	4,0 ± 0,1
85 – 170 г/л NaNO ₃	3,9 ± 0,1	4,0 ± 0,1
120 г/л NaClO ₄ +40 г/л NaCl	2,6 ± 0,1	2,7 ± 0,1
150 г/л NaClO ₄ +60 г/л NaCl	2,8 ± 0,1	2,8 ± 0,1

Линейный рост средней скорости растворения сопровождается, как показали эксперименты, перераспределением локальных плотностей тока по поверхности образца. Так, при средней плотности тока выше 20 – 25 А/см² во всех исследованных электролитах поверхность приобретает вогнутую форму с максимальной величиной съема вблизи середины образца. Указанное изменение макропрофиля обработанной поверхности при увеличении тока приводит к возрастанию погрешности Δ_l . Анализируя данные, представленные на рис. 6 и полученные в различных электролитах, можно заметить, что, несмотря на некоторые различия соответствующих профилограмм, зависимости $\Delta_l = \Delta(I)$ идентичны и с достаточной для инженерных расчетов точностью аппроксимируются параболическим уравнением вида

$$\Delta_l = k_{\Delta} \cdot I^m, \quad (7)$$

где k_{Δ} , m – числовые коэффициенты, определяемые условиями обработки (в нашем случае $k_{\Delta} = 0,3 - 0,6$; $m = 2,3 - 2,8$), Δ_l , I – безразмерные значения погрешности и тока.

Важное значение при ЭХРО лопаток ГТД приобретает процесс выравнивания исходной неравномерности припуска. Проведенные эксперименты (исходный минимальный зазор 0,15 – 0,2 мм, исходная неравномерность припуска 1 – 1,2 мм) подтвердили тот факт, что переход к импульсному режиму электролиза способствует “идеализации” процесса ЭХРО и обеспечивает распределение тока в МЭП, близкое к первичному. Это существенно упрощает технологические расчеты, связанные с определением минимально необходимого припуска.

Качество поверхностного слоя при ЭХРО обычно оценивают высотным параметром шероховатости, величиной наводороживания и наличием специфических дефектов поверхности, вызванных ее структурно-фазовой неоднородностью. Важным фактором является равномерное распределение перечисленных показателей качества поверхностного слоя по обработанной поверхности. Эксперименты показали, что при импульсной обработке титановых сплавов эти показатели зависят от состава раствора и параметров импульсного тока. Так, на рис. 7 показаны значения R_a , достигаемые при про-

чих равных условиях в следующих электролитах, г/л: 1 – 100 NaCl, 2 – 120 NaClO₄ + 40 NaCl, 3 – 200 NaClO₄, 4 – 40 NaCl + 60 NaNO₃, 5 – 150 NaClO₄ + 60 NaNO₃, 6 – 120 NaClO₄ + 75 NaClO₃, 7 – 150 NaNO₃.

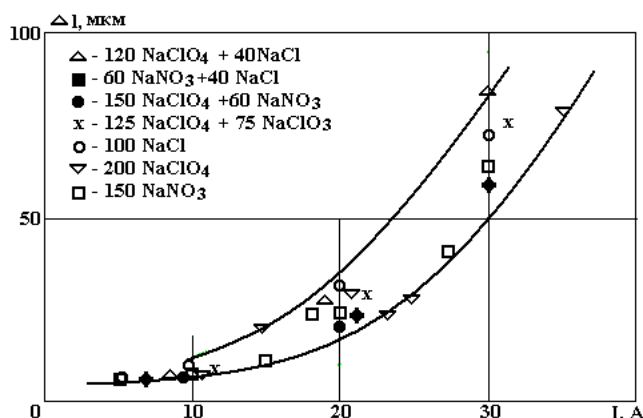


Рис. 6. Влияние величины тока на погрешность формы при обработке сплава ВТ9 в различных электролитах и следующих условиях: $q = 5$, $t = 10$ с, $\tau_u = 500$ мкс, $a = 0,2$ мм, $P_0 = 0,4$ МПа

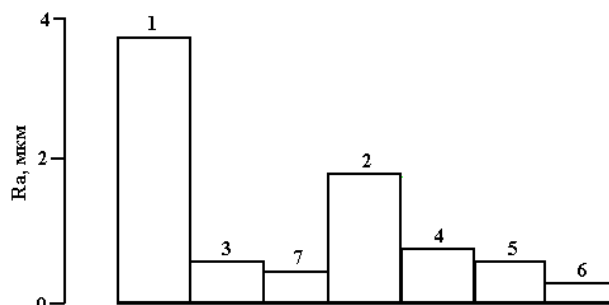


Рис. 7. Влияние состава электролита на R_a при обработке сплава ВТ8 в следующих условиях: $q = 5$, $t = 10$ с, $\tau_u = 500$ мкс, $a = 0,2$ мм, $P_0 = 0,4$ МПа

Следует отметить качественную корреляцию полученных данных с результатами оценки шероховатости образцов, обработанных на постоянном токе (выполнялось условие равенства количества пропущенного электричества). Наибольшая шероховатость соответствует обработке в хлоридных растворах, а наименьшая – в электролитах на основе кислородсодержащих солей.

Отмечается, что импульсная обработка сплавов ВТ8, ВТ9 в нитратных водных растворах, в отличие от обработки на постоянном токе, обеспечивает в определенных условиях не только низкие значения R_a , но и высокую отражательную способность обработанной поверхности. Этот эффект подробно исследован в работах [25, 26], где показано, что ухудшение шероховатости поверхности при обработке титановых сплавов в значительной степени определяется осаждением на поверхности электрода твердых продуктов электролиза. Сделано предположение о том, что эффект полировки при импульсной обработке в нитратном растворе наблюдается при тех параметрах импульсов и условиях электролиза, при которых не достигается концентрация насыщения по растворимым продуктам анодной реакции и не выпадает твердая фаза таких продуктов.

Наводороживание поверхности изучалось на цилиндрических образцах диаметром 10 мм, торец которых обрабатывался на постоянном и импульсном токах в различных электролитах. Результаты сведены в табл. 2. Из представленных данных видно, что переход к импульсному режиму электролиза во всех случаях способствует снижению наводороживания.

Этот результат хорошо объясняется на основе диффузионной модели газонасыщения поверхностного слоя, развитой в [27]. Показано, что характерное время установления стационарного профиля распределения концентрации водорода имеет порядок ≈ 1 с. Следовательно, при достаточно коротких импульсах процессы диффузионного насыщения поверхности водородом и связывания последнего в решетке металла существенно нестационарны.

Таблица 2. Наводороживание поверхности при ЭХРО сплава ВТ3-1, мас. %

Состав электролита	Постоянный ток	Импульсный ток: $\tau_u = 0,5$ мс, $q = 5$
60 г/л NaCl	0,03 – 0,04	0,02
85 г/л NaNO ₃	0,03 – 0,04	0,02
120 г/л NaClO ₄	0,06 – 0,08	–
90 г/л NaClO ₄ + 20 г/л NaNO ₃	0,06	0,02
40 г/л NaCl + 25 г/л NaNO ₃	0,05	0,02
80 г/л NaClO ₄ + 20 г/л NaCl	0,05	–

Примечание: $a_0 = 0,2$ мм, $P_0 = 0,4$ МПа, $i_{cp} = 20$ А/см², суммарная концентрация солей в растворе 1 моль/л

Таким образом, импульсная ЭХРО титановых сплавов при $\tau_n = 0,5$ мс, скважности 5 и амплитудной плотности тока до 150 А/см^2 обеспечивает при обработке поверхностей длиной до 70 мм высокую производительность и качество поверхностного слоя при значительном снижении погрешности формы по отношению к обработке на постоянном токе. При этом наивысшая производительность в водных средах достигается в хлорнокислых растворах ($n_{\text{эф}} \cong 2$), наибольшая локализация съема металла – в бисолевых растворах предложенного состава, наилучшее качество поверхности ($R_a \leq 0,2$ мкм, наводороживание 0,02 мас.%) – в нитратных и нитрат-перхлоратных электролитах.

В последние годы появились работы, в которых исследуется возможность проведения ЭХРО короткими импульсами тока с длительностью порядка 10 мкс [12, 28 – 30]. Сообщается, что в водных растворах минеральных солей при относительно низких давлениях электролита (0,1 – 5 МПа), зазорах 0,02 – 0,04 мм достигаются значения плотности тока порядка 10^4 А/см^2 . Подтверждается определяющая роль температурного фактора в изменении физико-химических свойств межэлектродной среды при столь высоких плотностях потока мощности. В таких условиях удается существенно локализовать процесс анодного растворения материалов и повысить качество поверхностного слоя при сохранении приемлемой производительности. Однако анализ показывает, что обработка короткими импульсами тока целесообразна лишь при получении поверхностей прецизионных изделий [31, 32] площадью не выше $1 - 2 \text{ см}^2$ с использованием, как правило, кинематических схем с вибрацией электродов. При этом существенно повышаются требования к эксплуатационным и технологическим характеристикам источников питания. Следует также отметить, что при использовании коротких импульсов тока значительно большую роль начинают играть релаксационные процессы, связанные с индуктивно-емкостными свойствами электролитной нагрузки.

Ранее при обосновании процедуры выбора временных параметров импульсного тока мы исходили из необходимости полного завершения релаксационных процессов в МЭП за период паузы между импульсами. Однако, как было показано выше, паузу можно целенаправленно использовать для подготовки поверхности электрода перед наложением очередного импульса тока. Эта идея лежит в основе множества предложенных способов импульсной электрохимической обработки. В частности, авторами предложен и апробирован способ импульсной химико-электрохимической обработки, сущность которого заключается в химическом воздействии на поверхность электрода реагентами рабочей среды в период паузы.

Наибольшее развитие сформулированная выше идея нашла при разработке способов ЭХРО, предполагающих использование ступенчатых импульсов в импульсно-потенциостатическом или импульсно-гальваностатическом режиме. Величина и знак напряжения или тока, накладываемого в период паузы, а также длительность паузы определяются в этом случае характером решаемых задач.

Обсудим в связи со сказанным наиболее интересные результаты исследований в этой области. Выше на примере обработки титанового сплава показана возможность целенаправленного влияния таким путем на свойства оксидной пленки, формируемой на поверхности образца в период паузы. В работах [33, 34] при растворении железа и низкоуглеродистой стали в нитратном и хлоратном водных растворах, установлено взаимное влияние процессов, протекающих при анодном и катодном импульсах потенциала.

Показано, что область потенциалов катодного импульса ограничена сверху областью пассивности, а снизу – скоростью реакции восстановления кислородсодержащего аниона. Область потенциалов анодного импульса ограничена сверху количеством пропущенного электричества, требуемого для пассивации анода, а снизу – максимально возможной величиной подкисления анолита. Это приводит к достаточно сложной зависимости скорости растворения анода от параметров анодного и катодного импульсов, которая описывается кривой с выраженным максимумом (рис. 8). В хлоратных электролитах существенное влияние на анодный процесс оказывают активирующие хлорид-ионы, генерируемые при восстановлении хлорат-ионов в период протекания катодного импульса.

Отмечается, что анодно-катодная обработка может рассматриваться как один из методов интенсификации анодного растворения в системах с пассивацией, который при определенных условиях обеспечивает также повышенную локализацию растворения. Недостатком указанных работ является то, что протекание перечисленных выше процессов активации – пассивации поверхности рассмотрено лишь при достаточно длительных импульсах (более 100 мс). Сильное влияние на эти процессы оказывает гидродинамический фактор. Все это сужает область целесообразного практического применения результатов исследований [35].

Особенности поляризации анодной поверхности короткими ступенчатыми импульсами тока (10 – 100 мкс) исследованы в работе [36]. Показано, что при биполярной ЭХРО характерное время

установления потенциала анода при наложении основного импульса тока существенно зависит от параметров дополнительного импульса тока обратной полярности (рис. 9). Это подтверждается данными работы [37], свидетельствующими об усилении степени неэквипотенциальности анодной поверхности при обработке биполярными импульсами, что, по мнению авторов, служит причиной повышенной локализации процесса растворения в рассматриваемом случае. Заметим, что характерное время, о котором идет речь, по данным [36] – порядка 10 мкс, что необходимо иметь в виду при практическом использовании описанного эффекта.

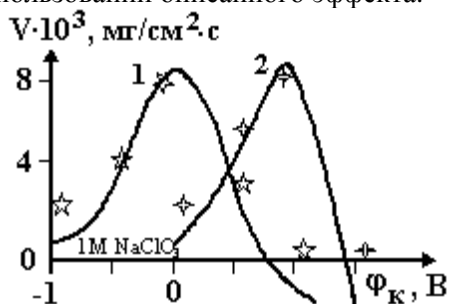


Рис. 8. Влияние потенциала катодного импульса на скорость растворения при $\phi_a = 2,5$ В, $\tau_a = 0,5$ с, $\tau_k = 0,1$ (1) и $0,5$ с (2)

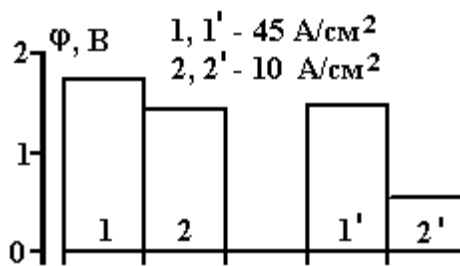


Рис. 9. Соотношения анодных потенциалов, измеренных через 10 мкс после включения, при $U_k = 0$ (1, 2) и $U_k = 3$ В, $\tau_k = 100$ мкс (1', 2')

Интересный пример функционального использования паузы между импульсами технологического тока приведен в работе [38]. Показано, что применение биполярного тока может служить эффективным средством борьбы с катодными отложениями. В основе механизма удаления катодных отложений лежит анодная реакция выделения кислорода, в результате которой происходит разрыхление и отслаивание поверхностных новообразований пузырьками газа и подкисление анолита. В кислой среде, рН которой достигает 1 – 2, осуществляется химическое растворение оксидов. Таким образом при соответствующем выборе параметров противоимпульсов в период паузы между импульсами технологического тока осуществляется очистка стального электрода-инструмента без изменения его размеров.

Суммируя приведенные сведения, можно заключить, что исследования в области импульсной электрохимической обработки привели к созданию достаточно развитой теоретической модели, в которой учитываются различные нестационарные процессы в МЭП при наложении и прерывании технологического тока. Результаты таких исследований используются при разработке современных технологий ЭХРО [39, 40]. Вместе с тем физико-химическую модель процесса импульсной ЭХРО нельзя считать завершенной, поскольку существует целый перечень вопросов, остающихся на сегодняшний день открытыми [41]. Кроме того, несмотря на то, что история развития этого направления ЭХРО в нашей стране насчитывает около сорока лет, до сих пор отсутствует промышленный широкодиапазонный и достаточно мощный импульсный источник питания, обладающий высокой надежностью и отвечающий существующим санитарно-гигиеническим требованиям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров Ю.Н., Корчагин Г.Н., Зайдман Г.Н., Саушкин Б.П. Основы повышения точности электрохимического формообразования. Кишинев, 1978.
2. Алтынбаев А.К., Орлов В.Ф. Влияние импульсного тока на параметры процесса ЭХРО. М., 1968.
3. Герасимов В.Ф., Филимонов В.Г. ЭХРО как окончательный метод формирования профиля пера малых лопаток компрессора ГТД // Сб. тр. ВНТК "Электрохимическая размерная обработка деталей машин". Тула, 1986. С. 125 – 127.
4. Саушкин Б.П., Сычков Г.А. Опыт разработки технологии импульсной ЭХРО титановых лопаток // Сб. тр. "Вопросы авиационной науки и техники". Сер. "Технология авиационного двигателестроения". 1988. Вып. 4. С. 22 – 24.
5. Karasew B., Altynbaiyev A. Pulse Current ECM Facilities // Proc. Intern. Symp. Electromach. (ISEM-X). Magdeburg. 1992. P. 430 – 437.
6. Физико-химические методы обработки в производстве авиационных двигателей / Под ред. Б.П. Саушкина. М., Изд. Дрофа. 2002. 656 с.
7. Давыдов А.Д., Козак Е. Высокоскоростное электрохимическое формообразование. М., 1990.

8. Саушкин Б.П. Разработка средств и методов повышения эффективности электрохимической обработки изделий из титановых сплавов: Автореф. дис. докт. техн. наук. М., 1989.
9. Рыбалко А.В. Разработка процессов ЭХРО микросекундными импульсами тока и оборудования для их реализации: Автореф. дис. докт. техн. наук. Воронеж, 1997.
10. Зайдман Г.Н., Петров Ю.Н. Формообразование при электрохимической размерной обработке. Кишинев, 1990.
11. Атанасянц А.Г. Электрохимическое изготовление деталей машин // Электрохимия. Т. 22. М., 1985. С. 204 – 226.
12. Rybalko A.V., Dikusar A.I. ECM with microsecond pulses // Proc. Intern. Symp. Electromach. (ISEM-XI). Switzerland. 1995. P. 491 – 504.
13. Давыдов А.Д. Электрохимическое растворение металлов в импульсных режимах // Сб. тр. ВНТК “Своевременная электротехнология в машиностроении”. Тула, 1997. С. 6 – 11.
14. Давыдов А.Д. Механизм импульсной электрохимической размерной обработки // Электрохимия. 1979. Т. XV. № 2. С. 266 – 269.
15. Рыбалко А.В., Галанин С.И., Сычков Г.А. и др. Биполярный источник питания для импульсной ЭХРО // Электронная обработка материалов. 1990. № 6. С. 73 – 74.
16. Бурков В.М., Румянцев Е.М. Источник импульсного технологического тока для ЭХРО // Сб. тр. ВНТК “Своевременная электротехнология в машиностроении”. Тула, 1997. С. 150 – 151.
17. Wollenberg G., Schulze H., Lauter M. Process Energy Supply for Unconventional Machining // Proc. Intern. Symp. Electromachining (ISEM-XIII). Spain, 2001. P. 220 – 232.
18. Sauschkin B.P., Maslov A.W. Konkurrenzfähigkeit der electrochemist-chen Metallbearbeitung verbessern // Metall Oberfläche. 1992. № 8. P. 364 – 365.
19. Проничев Н.Д., Смирнов Г.В., Фадеев А.Ю. Комплексное исследование механизмов наводороживания поверхности при ЭХРО деталей из титановых сплавов на постоянном и импульсном токе // Сб. тр. ВНИК “Перспективные технологии физико-химической размерной обработки и формирования эксплуатационных свойств металлов и сплавов”. Уфа, 2001. С. 99 – 102.
20. Саушкин Б.П. Анодное растворение хромистых сталей при импульсных режимах электролиза // Теория и практика электрохимической обработки металлов. Кишинев, 1976. С. 19 – 28.
21. Саушкин Б.П. Электрохимическая отделочная обработка материалов // Металлообработка. 2001. № 1. С. 27 – 30.
22. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Петренко В.И., Петров Ю.Н. Электродные процессы и процессы переноса при электрохимической размерной обработке металлов. Кишинев, 1983.
23. Atanasyants A., Saushkin B. Problems of ECM of metals in non traditional electrolytes // Proc. Intern. Symp. Electromach. (ISEM-X). Magdeburg. 1992. P. 438 – 450.
24. Саушкин Б.П., Плаксин В.А. Информационное обеспечение процесса управления ЭХРО // В сб. тр. “Информационно-технические системы”. Под ред. В.В. Сысоева. Воронеж, 1996. № 1. С. 99 – 101.
25. Саушкин Б.П., Сычков Г.А., Нистрян А.З. Об эффекте электрополировки при импульсной ЭХРО титановых сплавов // Тез. докл. ВНТК “Электрохимическая анодная обработка металлов”. Иваново, 1988.
26. Саушкин Б.П., Сычков Г.А., Харитонов В.Н. Импульсная электрохимическая обработка титановых сплавов в водных растворах нитрата натрия // Изв. вузов: Авиационная техника. 2003. № 3. С. 32 – 39.
27. Проничев Н.Д., Богданович В.И., Шитарев И.Л. Математическое моделирование и экспериментальные исследования процесса наводороживания титановых сплавов при электрохимической обработке // Сб. тр. ВНТК “Своевременная электротехнология в машиностроении”. Тула, 1997. С. 69 – 73.
28. Ruszaj A., Czekał I., Chuchro M. ECM with short interelectrode voltage pulses // Proc. Intern. Symp. Electromach. (ISEM-XII). Spain, 2001. P. 334 – 342.
29. Smirnov M.S., Zaitsev A.N., Agafonov L.L. and other. Electrochemical Dimensional Machinin by Microsecond Duration Pulses // Proc. Intern. Symp. Electromach. (ISEM-XIII). Spain, 2001.
30. Идрисов Т.Р., Зайцев А.Н., Житников В.П. Построение эмпирических зависимостей анодного потенциала от плотности и длительности импульса тока // Сб. тр. ВНТК “Перспективные технологии физико-химической размерной обработки и формирования эксплуатационных свойств металлов и сплавов”. Уфа, 2001. С. 20 – 23.
31. Uhlmann E., Doll V., Forster R. High Precision Manufacturing Using PEM // Proc. Intern. Symp. Electromachining (ISEM-XIII). Spain, 2001. P. 324 – 332.
32. Zhitnikov V.P., Zaitsev A.N. Mathematical modeling of electrochemical copying of small size geometrical objects // The same publ. P. 302 – 312.

33. Дикусар А.И., Салтановская Л.В., Ющенко С.П. и др. Импульсно-потенциостатическое растворение железа в нейтральных нитратных растворах // Электронная обработка материалов. 2000. № 5. С. 53 – 63.
34. Яхова Е.А., Ющенко С.П., Дикусар А.И. и др. Анодное растворение железа и стали в нейтральных хлоратных растворах при импульсной обработке поверхности // Электронная обработка материалов. 2001. № 5. С. 9 – 20.
35. Редкозубова О.О., Келоглу О.Ю., Ющенко С.П. и др. Локализация растворения при больших толщинах изолирующих масок в условиях электрохимической микрообработки меди в нитратных растворах // Электронная обработка материалов. 1999. № 5. С. 4 – 19.
36. Идрисов Т.Р., Зайцев А.Н., Амирханова Н.А. Исследование приэлектродных потенциалов в нестационарных условиях при биполярной ЭХРО // Электронная обработка материалов. 2001. № 1. С. 4 – 8.
37. Рыбалко А.В., Галанин С.И., Атанасянц А.Г. Импульсная электрохимическая обработка биполярным током // Электронная обработка материалов. 1993. № 3. С. 3 – 6.
38. Амирханова Н.А., Гимаев Н.З., Зайцев А.Н. и др. Исследование катодных отложений при импульсной ЭХРО сталей вибрирующим электродом-инструментом // Электронная обработка материалов. 2001. № 2. С. 4 – 12.
39. Лебедев Ю.А., Фирсов А.Г., Абдрашитов А.А. и др. Внедрение технологии ЭХРО трапцевых поверхностей малогабаритных лопаток компрессора повышенной точности // Сб. тр. ВНТК “Современная электротехнология в машиностроении”. Тула, 1997. С. 140 – 141.
40. Хабибуллин М.Г., Фирсов А.Г. Проблемы технологии изготовления малоразмерных сложнопрофильных лопаток компрессора ГТД нового поколения // Изв. вузов. Сер. “Авиационная технология”. 1998. № 4. С. 113 – 115.
41. Rajurkar K., Zhu D., McGeough J. and other. New Developments in ECM // Annals of the CIRP. 1999, V. 48/2. P. 1 – 13.

Поступила 29.10.02

Summary

Analysis of theoretical and practical results of the study of electrochemical machining process with current pulses is done. General approach to the procedure of the pulse parameters choice is considered. Modern conception touching on the use of pause time for effective influence on the electrode surface and on the properties of electrolyte gap is discussed. Some results of manufacturing experiments with industrial pulse energy source are presented.

В.Г. Звонкий ^{*}, С.П. Ющенко ^{**}, А.И. Дикусар ^{*,**}

РАВНОМЕРНОСТЬ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ХРОМА ПРИ ОБРАБОТКЕ ДЛИННОМЕРНЫХ ДЕТАЛЕЙ ПОСТОЯННЫМ И ИМПУЛЬСНЫМ ТОКАМИ

** Приднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,
ул. 25 октября, 128, г. Тирасполь, Молдова
** Институт прикладной физики АН РМ
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Молдова*

Специфические особенности процесса электроосаждения хрома – низкие значения выхода по току и возрастающая зависимость выхода по току от плотности тока – являются основными причинами низких рассеивающей и кроющей способностей электролитического хромирования [1, 2]. Применительно к обработке (хромированию) длинномерных деталей больших габаритов эти особенности могут приводить к существенной неравномерности электроосаждения и значительному удорожанию технологического процесса. Это связано с необходимостью дополнительной механической обработки, обеспечивающей равномерность толщины покрытия; нерациональным расходом реактивов; существенным повышением энергоемкости.

Неравномерность толщины покрытия плоских длинномерных деталей, хромирование которых осуществляется в «шахтных» ваннах в отсутствие перемешивания, обусловлена неравномерностью распределения локальных плотностей тока, усугубленной возрастающей зависимостью выхода по току от плотности тока. Неравномерность же распределения локальных плотностей тока в таких условиях обусловлена прежде всего газовыделением (водорода на катоде и кислорода на аноде). Вследствие этого локальная плотность тока в верхней части обрабатываемой поверхности существенно ниже, чем в нижней, что и обуславливает наблюдаемую неравномерность.

Следует отметить также, что в реальных условиях неравномерность толщины покрытия наблюдается не только в продольном, но и поперечном направлениях, что связано с особенностями первичного распределения тока и неравномерным распределением его локальных плотностей.

Совершенствование технологических процессов хромирования крупногабаритных длинномерных деталей требует разработки методов управления равномерностью электроосаждения. Среди них наибольшее применение нашли использование различного рода экранов и импульсное электроосаждение [1, 2]. В настоящей работе описаны результаты экспериментального исследования равномерности покрытий при хромировании длинномерных деталей из стали 45 в условиях использования электроосаждения постоянным и импульсным током.

Экспериментальная часть

Экспериментальное моделирование при обработке постоянным током. Основной задачей было определение оптимальных (с точки зрения равномерности электроосаждения) условий импульсной обработки. Эксперименты при постоянном токе использовались для сравнения; более детальное исследование электроосаждения при постоянном токе необходимо для выяснения таких особенностей хромирования, которые могут оказаться важными при разработке импульсных методов.

Электроосаждение проводили из стандартной ванны хромирования (250 г/л CrO_3 + 2,5 г/л H_2SO_4) при $T = 55^\circ\text{C}$. Образцы из стали 45 высотой 160, шириной $b = 15$ и толщиной

2 мм погружали в электролит на глубину $h = 150$ мм; боковые поверхности и тыльная сторона образца изолировались. Ванна хромирования представляла собой стеклянный сосуд объемом ~ 5 л (высотой 200 мм и диаметром 150 мм). Анод из сплава свинца с сурьмой (92 % Pb + 8 % Sb) располагался на расстоянии ~ 10 мм от катода. Термостатирование ванны осуществлялось с помощью змеевика, расположенного в нижней части ванны и через который протекала термостатирующая жидкость. Специальные измерения показали отсутствие перепадов объемной температуры в процессе осаждения.

После электролиза осуществляли контроль толщины покрытия с использованием магнитного толщиномера (МТ-30 Н). Замеры проводили по схеме, приведенной на рис. 1, в одиннадцати точках в центре и по краям образца. Расстояние между точкой 1 и верхним краем составляло 5 мм, расстояние между точками 10 и 11 – 10 мм, а между точками 1 – 10 по 15 мм (рис. 1). Измерение толщин осуществляли в центре и на краях образца (позиции Ц и К рис. 1). Приведенные ниже величины μ_k (для измерений на краях) представляют собой средние значения для левой и правой позиции.

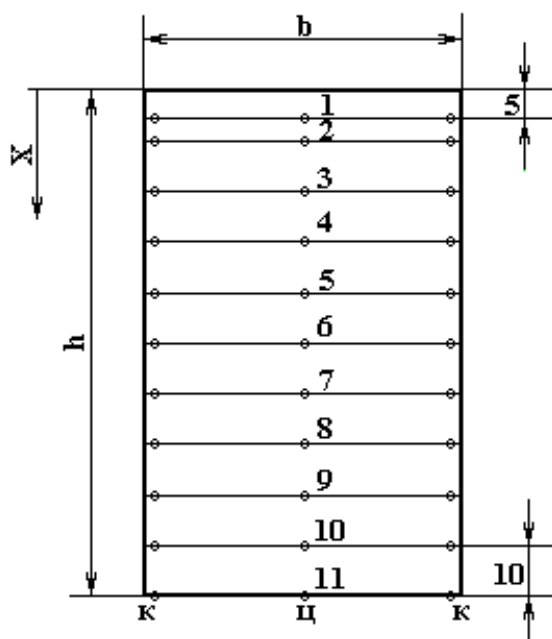


Рис. 1. Схема измерений толщин электроосажденного хрома

В некоторых случаях осуществляли изоляцию катодной поверхности (слоем изолятора, либо металла (фальш-катод, рис. 2). В этих случаях ширина обрабатываемой поверхности b' составляла 9 мм. Измерения на краях электродов проводили на расстоянии 1,5 мм от края.

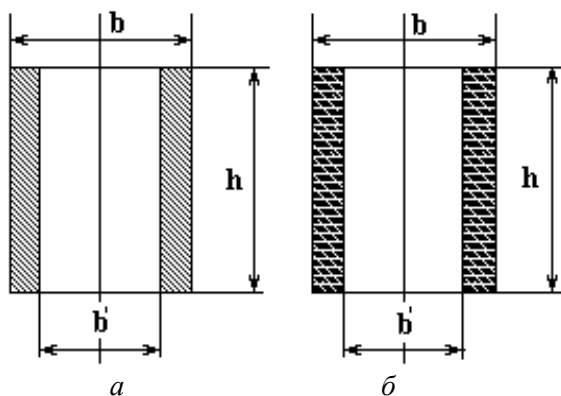


Рис. 2. Схема образцов с частичной изоляцией: а – катодной поверхности; б – частичной металлической изоляцией (фальш-катод)

В ряде измерений величина b' составляла $\sim 1,7$ мм; в этом случае распределение толщин исследовали только в продольном направлении.

Полученные результаты представлены в виде безразмерных зависимостей μ_x/μ_{cp} от x/h , где μ_{cp} определялось как среднее по длине образца, а x отсчитывалось от верхнего края образца, контактирующего с электролитом.

В соответствии с законом Фарадея

$$\mu_x = \frac{\varepsilon_x C \tau}{\rho} i_x, \quad (1)$$

где μ_x – локальное значение толщины покрытия, ε_x – локальное значение выхода металла по току, C – электрохимический эквивалент хрома (0,324 г/А ч), ρ – плотность хрома (7,19 г/см³), τ – время обработки, i_x – локальная плотность тока.

Из (1) может быть рассчитана (или определена экспериментально) скорость обработки V_x (мкм/ч):

$$V_x = \frac{\mu_x}{\tau} = \frac{\varepsilon C}{\rho} i_x \quad (2)$$

которая позволяет рассчитать i_x или ε_x , если известен выход по току (или i). Поскольку i , μ и ε могут изменяться как по обрабатываемой поверхности, так и во времени (с величиной пропущенного заряда), величина V_x также изменяется во времени и по обрабатываемой поверхности.

Моделирование при использовании импульсного тока. Применение импульсных режимов электроосаждения хрома осуществлялось практически в тех же условиях (состав ванны, температура, расположение электродов, отсутствие перемешивания), что и при обработке постоянным током. Исключение составили размеры обрабатываемой поверхности. При использовании импульсного тока ширина обрабатываемой поверхности b равнялась 1,7 мм, а ее общая площадь 2,5 см².

Как показано ниже, эксперименты на постоянном токе позволили заключить, что одним из основных условий повышения равномерности хромирования является увеличение скорости электроосаждения. Импульсное электроосаждение осуществляли при средней плотности тока i_{cp} , определяемой как:

$$i_{cp} = \frac{i_p \tau_p}{\tau_p + \tau_0} = \frac{i_p}{q}, \quad (3)$$

где i_p – плотность тока в импульсе, τ_p – длительность импульса, τ_0 – длительность паузы, $q = \frac{\tau_p + \tau_0}{\tau_p}$ – скважность.

В экспериментах использовали прямоугольные импульсы при $\tau_p = \tau_0$, ($q = 2$). Величина i_{cp} поддерживалась равной 1 А/см² ($\tau_p = \tau_0 = 20$ с). Использование более высоких плотностей тока вряд ли было возможным. Учитывая, что рост поверхностной температуры T_s по сравнению с объемной T_0 определяется как [3]:

$$\Delta T = T_s - T_0 = \frac{i(\eta + \pi)}{\alpha} \quad (4)$$

где η – перенапряжение, π – коэффициент Пельтье, α – коэффициент теплоотдачи). Приняв для оценочных расчетов $\alpha \sim 0,1$ Вт/см²·град, $i = 1$ А/см² и $\eta + \pi \approx 2$ В, получим $\Delta T = 20$ °С. Очевидно, эта оценка дает нижнюю границу повышения поверхностной температуры без учета джоулева разогрева в газожидкостном слое и неравномерности распределения плотностей тока.

Применение достаточно высоких длительностей импульсов (20 с) обусловлено результатами исследований [4 – 6], показавших, что существует принципиальная возможность наличия при импульсном электроосаждении падающей зависимости выхода по току от плотности тока в определенных условиях; максимальное значение ε при импульсном электролизе находится в секундном диапазоне длительностей.

Результаты и их обсуждение

Распределение локальных скоростей осаждения при постоянном токе. Обычно используемые плотности тока, при которых производится электроосаждение хрома из стандартного электролита, с целью получения защитных и износостойких покрытий 20 – 80 А/дм² (0,2 – 0,8 А/см²) при температуре 40 – 65°С [1, 2, 7]. Очевидно, что в соответствии с (1) в условиях увеличения ε_x с плотностью тока при росте средней плотности тока скорость осаждения будет увеличиваться (см. также уравнение (2)).

Неравномерность хромирования уменьшается с ростом скорости осаждения (рис. 3), причем в большей степени для краевых участков поверхности, где плотность тока повышена. Неравномерность электроосаждения оценивалась отношением μ_{\max} (максимальной толщины осадка) к $\mu_{\text{ср}}$ (средней толщине в продольном направлении (при изменении x/h)). Результаты, приведенные на рис. 3, получены при средних плотностях тока $0,15 - 0,3 \text{ А/см}^2$.

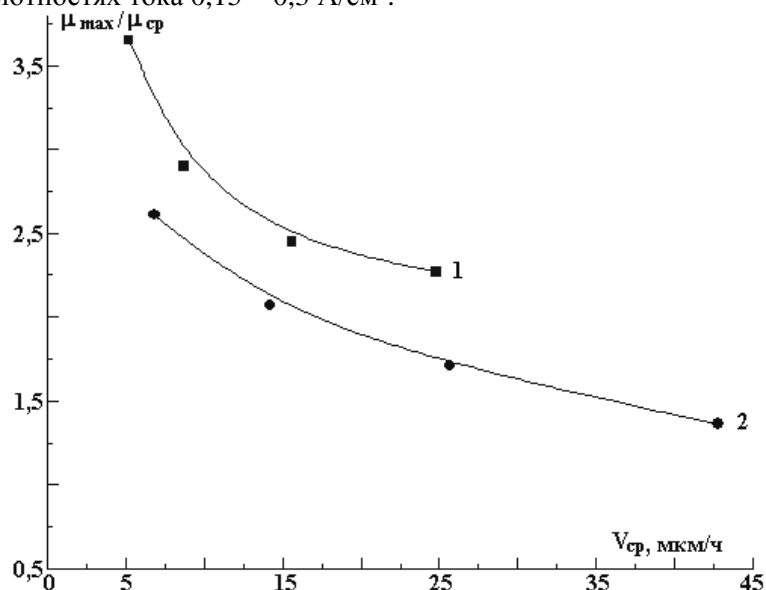


Рис. 3. Влияние скорости электроосаждения постоянным током на равномерность покрытия в центре (1) и по краям (2) обработанной поверхности

Следует отметить, что неоднородность осаждения имеет место, как в продольном (рис. 4,а), так и в поперечном направлениях (рис. 4,б) (неоднородность в поперечном направлении оценивалась отношением $\mu_{\kappa} / \mu_{\eta}$ (то есть отношение локальной толщины осадка в позиции K (рис. 1) к локальной толщине осадка в центре образца). Данные рис. 4 также показывают, что неравномерность электроосаждения в первую очередь определяется его скоростью и уменьшается с увеличением последней (увеличение толщины осадка при росте x/h (рис. 4,а), что приводит к уменьшению неравномерности в продольном направлении (рис. 4,б) для случая изоляции, представленной на рис. 2,а. Использование металлического экрана (рис. 2,б) приводит к выравниванию электроосаждения в поперечном направлении (рис. 4,б, кривая 2) (вследствие выравнивания распределения локальных плотностей тока), но практически не сказывается на равномерности в продольном (рис. 4,а, кривая 2).

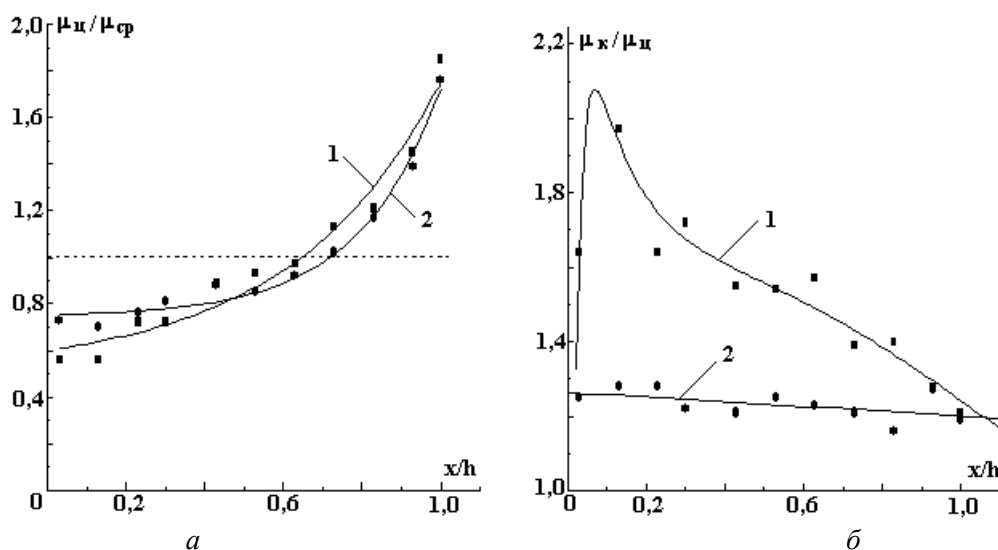


Рис. 4. Распределение скоростей электроосаждения в продольном (а) и поперечном (б) направлениях при использовании постоянного тока плотностью $0,3 \text{ А/см}^2$, изолирующего (1) и металлического (2) экранов; $\mu_{\text{ср}}^{\eta} = 62 \text{ мкм}$, $\mu_{\text{ср}}^{\kappa} = 91 \text{ мкм}$ (а); $\mu_{\text{ср}}^{\eta} = 68 \text{ мкм}$, $\mu_{\text{ср}}^{\kappa} = 84 \text{ мкм}$ (б)

Очевидно, что при обработке длинномерных деталей неравномерность электроосаждения в поперечном направлении может быть существенно снижена использованием металлической изоляции (фальш-катода), однако для ее устранения (или снижения) в продольном направлении необходимы иные методы.

Распределение локальных скоростей электроосаждения при использовании импульсного тока. Сравнение результатов распределения скоростей электроосаждения в продольном направлении показывает, что использование импульсного тока относительно больших длительностей (20 с) в сочетании с высокой скоростью осаждения (высокой средней анодной плотностью тока) позволяет эффективно управлять распределением скоростей (рис. 5). На рис. 5 приведены распределения толщин осадка при практически одинаковой средней толщине (53 ± 1 мкм). Использование импульсного тока приводит к существенному увеличению равномерности, однако рост толщины осадка (величины пропущенного заряда) сопровождается повышением неравномерности (рис. 6). На рис. 7 представлены зависимости среднеквадратичного отклонения σ и $\mu_{\max} / \mu_{\text{ср}}$ от величины пропущенного заряда, из которых видно как возрастает неравномерность в процессе роста толщины осадка.

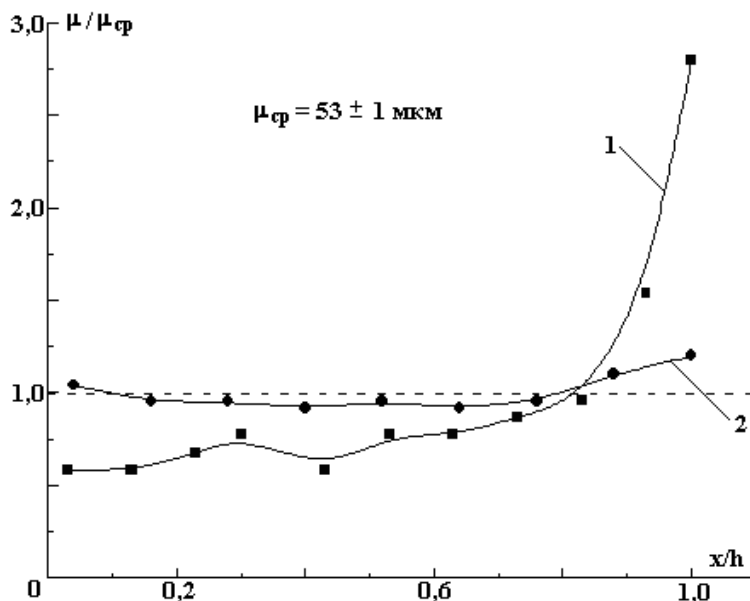


Рис. 5. Распределение толщин электроосажденного хрома в продольном направлении при использовании постоянного тока ($i_{\text{ср}} = 0,24 \text{ A/cm}^2$) (1) и импульсного в сочетании с высокой плотностью тока ($i_{\text{ср}} = 1 \text{ A/cm}^2$, $\tau_p = \tau_0 = 20 \text{ с}$, $q = 2$) (2)

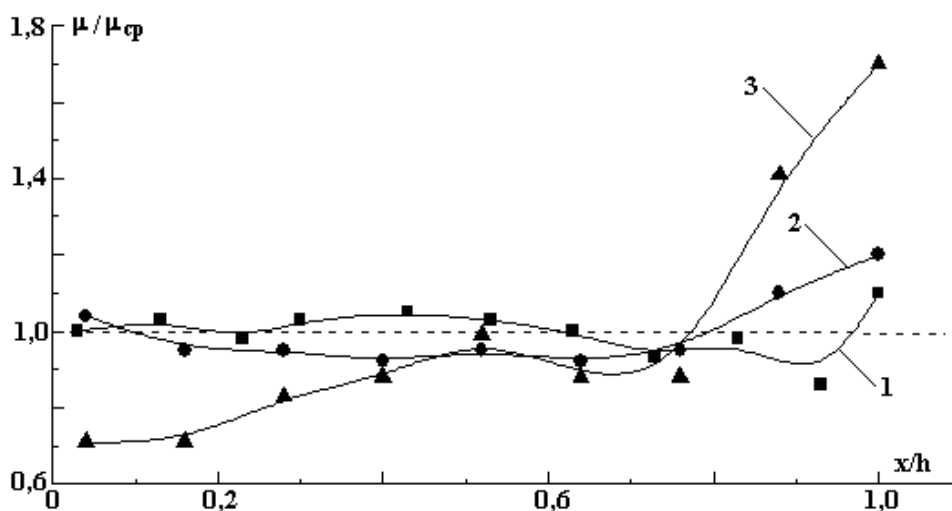


Рис. 6. Распределение толщин электроосажденного хрома в зависимости от величины пропущенного заряда при импульсной обработке; $Q_{\text{в}}$, А·час/см²: 1 (1), 2 (2), 3 (3); $\mu_{\text{ср}}$, мкм: 40 (1), 55 (2), 57 (3)

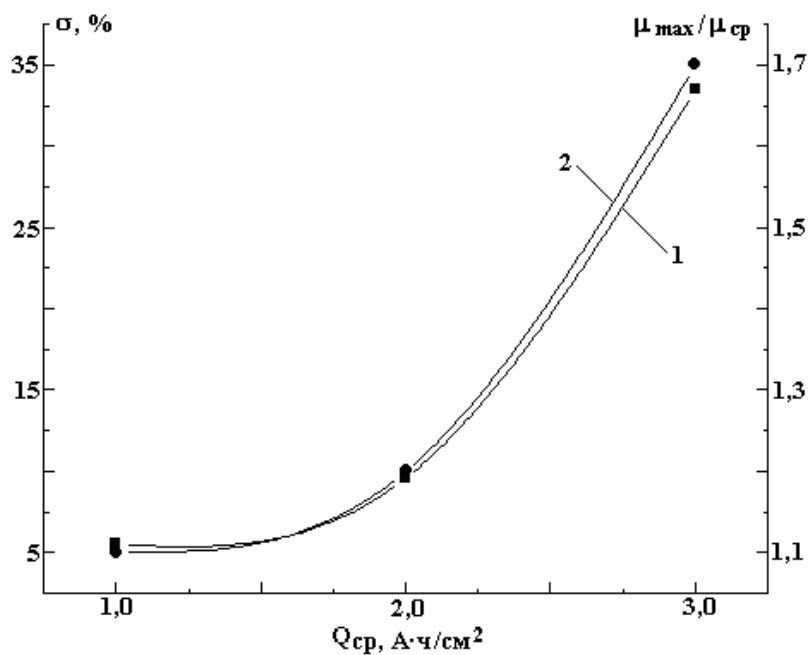


Рис. 7. Зависимость среднеквадратичного отклонения (1) и распределения толщин электроосажденного хрома (2) от величины пропущенного заряда при импульсном электроосаждении

Причиной увеличения неравномерности является снижение средней скорости электроосаждения во времени (рис. 8). Значения $V_{ср}$ соответствуют рассчитанным по (2) за все время обработки (τ); при этом в качестве μ_x бралось $\mu_{ср}$ в продольном направлении (кривая 1 рис. 8), либо отношение $\Delta\mu_{ср} / \Delta\tau$ ($V'_{ср}$) в котором $\Delta\mu_{ср}$ и $\Delta\tau$ брались за каждый последующий час обработки. В процессе осаждения скорость падает более чем на порядок (кривая 2 рис. 8).

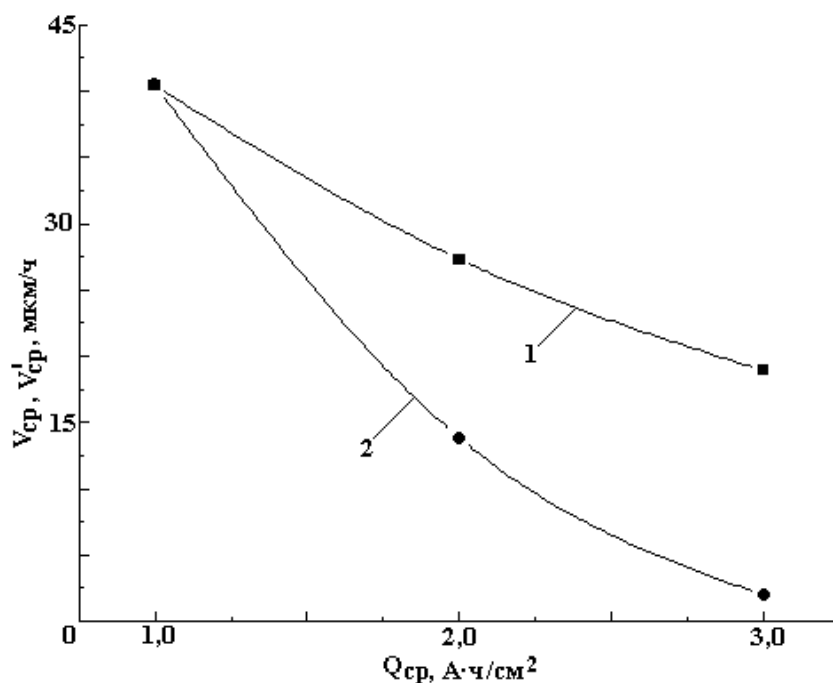


Рис. 8. Изменение скорости электроосаждения хрома при импульсной обработке в зависимости от величины пропущенного заряда при определении интегральной средней (1) и дифференциальной скорости осаждения (2)

Трудно дать однозначную трактовку наблюдаемому эффекту – снижению скорости электроосаждения во времени в импульсных условиях при использовании высоких средних плотностей тока. Однако наиболее вероятным, по нашему мнению, является отсутствие контроля и управления по-

верхностной температурой в этих условиях (при отсутствии перемешивания или потока электролита). Известно, что высокоскоростное осаждение хрома осуществляется, как правило, при наличии перемешивания или потока электролита (см., например, [8]). Наличие искусственной конвекции существенно снижает поверхностное выделение тепла и, как следствие, неравномерность распределения локальных плотностей тока и скоростей электроосаждения.

Заключение

Показано, что повышение равномерности скоростей электроосаждения хрома при электрохимической обработке длинномерных поверхностей из стандартного электролита в отсутствие перемешивания может быть достигнуто сочетанием использования высоких плотностей тока и его импульсного наложения. Предполагается, что наблюдаемое увеличение неравномерности электроосаждения во времени при использовании импульсных токов связано с особенностями поверхностного тепловыделения в этих условиях.

Авторы выражают благодарность профессору Ю.Д. Гамбургу за полезные обсуждения, а также студентам А.А. Багрию и Д.А. Иордану за помощь при выполнении экспериментальной части работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гриликес С.Я., Тихонов К.И.* Электролитические и химические покрытия // Теория и практика. Л., 1990.
2. *Mandich N.V.* Practical. Considerations in Bright and Hard Chromium Plating. Part IV. // Metal Finishing. 1999. V. 97. № 9. P. 79.
3. *Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Молин А.Н.* Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах. Кишинев, 1989.
4. *Chin D.T., Zhang H.A.* Study of Pulse Plating of Chromium. // Electrochim. Acta. 1986. V. 31. P. 299.
5. *Bobanova J.I., Tsintsaru N.I., Javgureanu V.N., Dikusar A.I.* Pulse Plating of Chromium // Buletinul Institutului Politehnic din Iași. 2002. T. XLVIII (LII) Supl. II. P. 139.
6. *Цынцару Н.И.* Импульсное электроосаждение хрома // Электронная обработка материалов. 2002. № 5. С. 18 – 21.
7. *Богорад Л.Я.* Хромирование. Л., 1984.
8. *Давыдов А.Д., Козак Е.* Высокоскоростное электрохимическое формообразование. М., 1990.

Поступила 1.08.02

Summary

Uniformity of chromium electroplating of details with lengthy plate surfaces at relation height / width 10:1 from standard chromium bath without mixing was investigated. The possibility of considerable uniformity in longitudinal direction rise by use pulse plating (duration pulse 20 s, duty cycle 0,5) and high current densities ($i_{avg} = 1 \text{ A/cm}^2$) it is shown.

УПРОЧНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫМ ЛЕГИРОВАНИЕМ ПОРОШКОВЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

*Институт материаловедения Хабаровского научного центра
Дальневосточного отделения Российской Академии наук,
ул. Тихоокеанская, 153, 680042, г. Хабаровск, Россия*

Введение

Получение материалов и покрытий непосредственно из минерального сырья является актуальной задачей, связанной с решением программ его комплексного использования и обеспечения экологических условий производства. Особый интерес для обеспечения упрочнения представляют материалы, содержащие вольфрам, цирконий, бор. Использование шеелитового, датолитового, бадделеитового концентратов в виде порошков при электроискровом легировании является одним из возможных вариантов прямого превращения минерального сырья в покрытие. Перспектива существенного снижения затрат на формирование упрочненного поверхностного слоя, значительного сокращения цикла подготовки электродных материалов и эффективного использования затрачиваемой энергии является важной задачей.

Целью выполняемой работы является определение взаимосвязи состава порошковых материалов из минерального сырья, энергетических и технологических параметров процесса электроискрового легирования (ЭИЛ) с некоторыми физико-механическими и эксплуатационными свойствами образующихся покрытий.

Методика эксперимента

Для исследований использовали механизированную установку ЭИЛ модели Разряд – 3М производства Опытного завода Института прикладной физики АН РМ, позволяющую обеспечить процесс формирования покрытия из порошковых материалов минерального сырья при производительности до 20 см² в минуту на цилиндрической поверхности [1].

На рис. 1 приведена действующая схема установки [2]. Обрабатываемая заготовка устанавливается в трех кулачковом патроне. Низковольтные сильноточные импульсы, получаемые с помощью РС-генератора, подаются на рабочий электрод – анод и катод–заготовку, которые вращаются. Для инициирования рабочих разрядов в межэлектродном промежутке используется импульсное напряжение до 15 кВ, в результате формируется поток низкотемпературной плазмы. Засыпанный в бункер порошок с заданным расходом подается в межэлектродный промежуток. При повышении напряженности электрического поля до величины большей, чем диэлектрическая прочность промежутка, обеспечивается образование импульсного разряда. При взаимодействии с ним порошок плавится, испаряется и наносится на обрабатываемую поверхность катода-заготовки.

По данным минералогического анализа используемые порошки концентратов имеют следующий состав:

– шеелитовый концентрат (мас. %): шеелит (CaWO_4) – 60,8; эпидот – 8,1; апатит – 6,7; рутил – 0,2; гидроокислы железа – 0,7; карбонаты – 6,0; сульфиды – 8,6; вольфрамит – 5,4; кварц – 2,4; слюда – 1,1.

– датолитовый концентрат (мас. %): датолит ($\text{CaB}[\text{SiO}_4]$) – 85,0; пироксен – 4,0; гранит – 1,0; кварц – 1,0; карбонат и кальцит – 3,0; сульфиды – 6,0.

– бадделеитовый концентрат (мас. %): бадделеит (ZrO_2) – 99,6; пирит – 0,1; рутил – 0,06; лимонит – 0,03; апатит – 0,03; геметит – 0,05; слюда – 0,04; кварц – 0,02; циркон – 0,06.

Размер фракций порошковых концентратов при выполнении работы не превышал 0,08 мм. Априорно определена необходимость добавки в используемые порошковые материалы до 20% углерода.

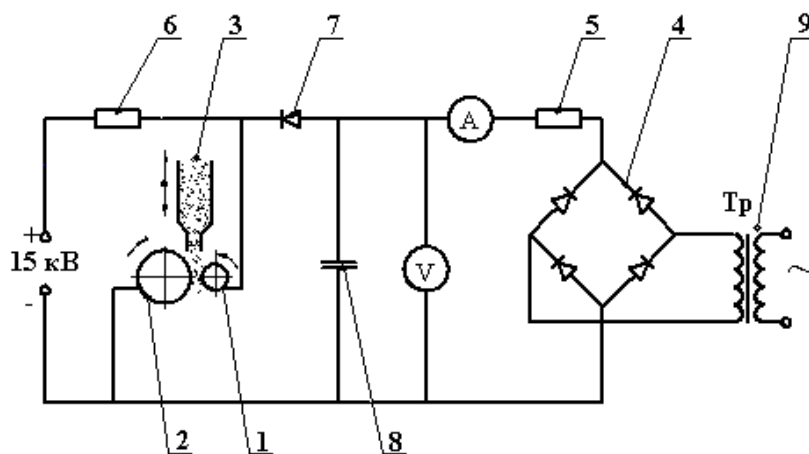


Рис.1. Схема образования покрытий методом ЭИЛ из порошкового электродного материала в электрическом поле: 1 – электрод-анод; 2 – катод-заготовка; 3 – бункер с порошком; 4 – выпрямитель; 5 – балластное сопротивление; 6 – токоограничивающее сопротивление; 7 – разделительный вентиль; 8 – емкостной накопитель; 9 – трансформатор

Для получения комплексных зависимостей, связывающих энергетические, технологические параметры процесса и химический состав порошкового материала с толщиной упрочненного слоя (T_n), микротвердостью покрытия (H_μ), износом поверхности при трении без смазки (U) и коэффициентом трения (f), использовался статистический метод планирования эксперимента [3]. В качестве переменных рассматривались следующие факторы: выделившуюся в межэлектродном промежутке приведенную энергию (W_n), частоту вращения заготовки (n_3), расход порошка (q). Остальные технологические параметры приняты постоянными, как обеспечивающие устойчивость процесса и не оказывающие значительного влияния на результаты экспериментов для используемых заготовок из стали Ст3 диаметром 45 мм: частота вращения электрода – анода $n_3 = 45$ об/мин, скорость продольного перемещения $S_m = 10$ мм/мин, величина межэлектродного промежутка 1,0 мм, частота следования импульсов $f_n = 100$ Гц. В течение 1 мин обрабатывалась поверхность площадью $F_m = 14,1$ см². Шероховатость поверхности определялась с использованием профилографа-профилометра модели Калибр–201. Исследования фазового состава полученных покрытий выполнены на дифрактометре ДРОН–3М.

Установлено следующее соотношение между фиксированными значениями напряжения холостого хода и величиной, выделившейся в межэлектродном промежутке приведенной энергии при заданных частотах следования импульсов $f_n = 100$ Гц: $U_{xx} = 260$ В, $W_n = 7,7$ кДж/см²; $U_{xx} = 215$ В, $W_n = 5,5$ кДж/см²; $U_{xx} = 170$ В, $W_n = 3,3$ кДж/см².

Сравнительные испытания на износ выполнялись на машине трения МТ-22П по схеме "вал-штулка" без смазки под нагрузкой 300 Н при скорости скольжения 0,4 м/с. Контртело выполнено в виде сегмента из закаленной стали Х12Ф1 (HRC 56 – 58). Величина износа оценивалась по изменению линейных размеров с помощью микрометра фирмы "Mitutoyo" с точностью 1 мкм по 6 замерам и расчетам среднего значения на каждый 1 км пути трения. Длительность испытания составляла 10 км пути трения. Коэффициент трения определялся по отношению силы трения к величине нормальной нагрузки по результатам замеров, выполненных после периода приработки.

Результаты исследований и обсуждения

Результаты выполненных исследований показывают, что наибольшую толщину покрытия до 100 мкм обеспечивает применение бадделеитового концентрата, а при использовании шеелитового концентрата толщина покрытия достигает 90 мкм. Наименьшая толщина покрытия (до 40 мкм) образуется при применении датолитового концентрата. Наибольшая микротвердость и шероховатость получены при применении шеелитового концентрата.

Рентгенофазовый анализ образуемых покрытий показал, что их основой является материал подложки, легированный элементами, входящими в состав концентратов. При этом наблюдается незначительное восстановление вольфрама и циркония из концентратов. Остальные характеристики покрытий приведены в табл. 1.

Полученная зависимость микротвердости образуемых покрытий для используемых концентратов в зависимости от приведенной энергии искровых разрядов W_n при фиксированных значениях

частот вращения заготовки приведена на рис. 2. Зависимость имеет нелинейный характер. Наибольшие значения микротвердости получены при использовании приведенной энергии искровых разрядов $W_n \approx 7 \text{ кДж/см}^2$.

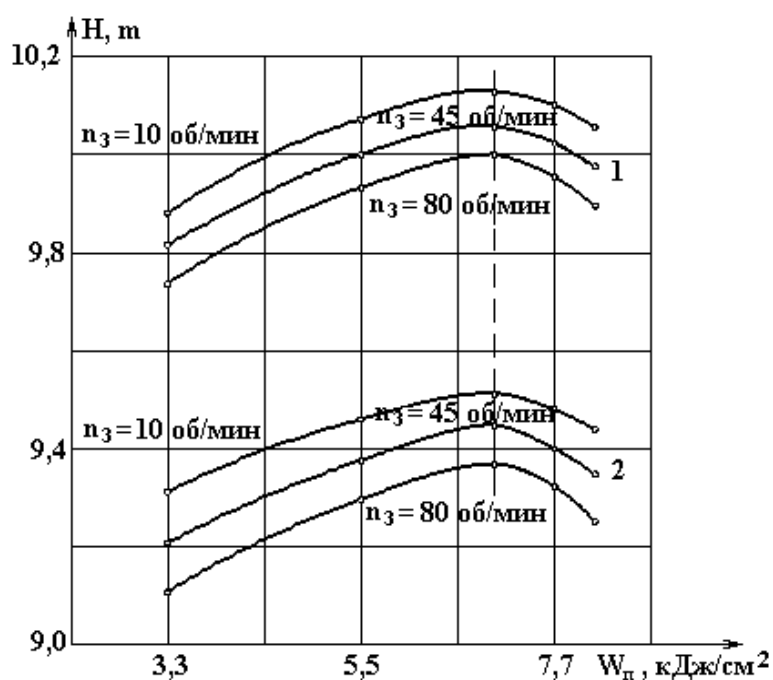


Рис. 2. Зависимости микротвердости покрытий H_μ от приведенной энергии искровых разрядов W_n при фиксированных значениях частоты вращения заготовки n_3 для шеелитового (1), бадделеитового и датолитового (2) концентратов

Таблица 1. Характеристики образуемых покрытий

Концентрат	Толщина покрытия T_n , мкм	Микротвердость покрытия H_μ , ГПа	Толщина переходной зоны, мкм	Шероховатость поверхности, R_z , мкм	Фазовый состав покрытий
Шеелитовый	20 – 90	9,7 – 10,1	25 – 60	6,0 – 10,0	Fe; WO_3 ; FeW; WFe_2 ; W
Датолитовый	10 – 40	9,1 – 9,5	10 – 30	5,0 – 9,5	Fe; $B(SiO_4)$; FeB; BO_2
Бадделеитовый	30 – 100	9,2 – 9,5	30 – 60	5,0 – 9,5	Fe; ZrO_2 ; $ZrFe_2$; Zr

Использование статистического метода планирования эксперимента, математическая обработка его результатов позволили получить уравнения регрессии для расчетов толщины упрочненного слоя, микротвердости поверхности и коэффициента трения при испытании без подвода смазки в зависимости от технологических параметров процесса электроискрового легирования. Указанные зависимости приведены в табл. 2 и свидетельствуют о нелинейности закономерностей в двухмерном пространстве.

Таблица 2. Зависимости толщины, микротвердости и триботехнических характеристик покрытий от технологических параметров процесса

Уравнение регрессии	Свободный член уравнения для концентратов (a)		
	шеелитовый	бадделеитовый	датолитовый
$T_n = a + 0,190 W_n - 0,112 n_3 + 0,177 W_n^2$	12,410	18,058	18,924
$H_\mu = a + 0,196 W_n - 1,55 \cdot 10^{-3} n_3 + 1,99 \cdot 10^{-2} W_n^2$	9,377	8,797	
$U = a - 0,784 W_n + 9,29 \cdot 10^{-3} n_3 + 5,99 \cdot 10^{-2} W_n^2$	3,557	4,144	
$f = a - 0,149 W_n + 1,55 \cdot 10^{-3} n_3 + 1,18 \cdot 10^{-2} W_n^2$	0,967	1,077	

Результаты исследования износа показали повышение износостойкости по сравнению с образцами без покрытия при применении шеелитового концентрата в 1,1 – 1,3 раза, а датолитового и бадделеитового концентрата в 1,2 – 1,5 раза.

Полученная информация о толщине образуемых покрытий и величинах износа позволяет в первом приближении определить ресурс работы используемых покрытий и назначить соответствующие режимы процесса. Так, покрытия, образуемые при использовании шеелитового концентрата, имеют ресурс работы 5,56 км при $T_n = 10$ мкм, $H_\mu = 9,9$ ГПа и ресурс 16,67 км при $T_n = 20$ мкм, $H_\mu = 10,0$ ГПа; при использовании бадделеитового и датолитового концентратов ресурс работы покрытия составляет 5,77 км при $T_n = 15$ мкм, $H_\mu = 9,3$ ГПа и 14,7 км при $T_n = 25$ мкм, $H_\mu = 9,94$ ГПа.

Выводы

1. Установлена возможность использования порошкового электродного материала из минерального сырья (шеелитовый, датолитовый, бадделеитовый концентраты) для формирования покрытий на металлической подложке.

2. Определены зависимости толщины сформированного покрытия, его микротвердости, величины износа, коэффициентов трения от состава порошкового материала и режимов процесса ЭИЛ.

3. Получены экспериментальные зависимости, позволяющие определить ресурс работы сформированных покрытий и выбрать необходимые режимы обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Врублевский А.А., Мулин Ю.И. Использование порошковых материалов из минерального сырья в процессах упрочняющей обработки // Исследования Института материаловедения в области создания материалов и покрытий. Владивосток, 2001. С. 89 – 91.
2. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Кишинев, 1985.
3. Петрович М.А., Давидович М.И. Статистическое оценивание и проверка гипотез на ЭВМ // Финансы и статистика. М., 1969.

Поступила 3.07.02

Summary

In the work results of researches of a metal surfaces hardening by electrospark alloying with powder materials consisted of sheelite, datolite, and baddelite concentrates have been presented.

Ж.И. Бобанова, Д.М. Кроитору, Г.В. Гурьянов

ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ НА ПРОЦЕССЫ СООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И НЕМЕТАЛЛОВ

*Институт прикладной физики Академии наук Молдовы,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD–2028, Республика Молдова*

Соосаждение металлов и неметаллов лежит в основе получения композиционных электрохимических покрытий (КЭП), обладающих уникальными свойствами, например, экономичностью, и представляющих в связи с этим значительный практический интерес для машиностроения и ремонтного производства.

Управление структурой и составом КЭП в процессе электроосаждения позволяет получать покрытия с заданными комплексами свойств. Выбор упрочняющей дисперсной фазы и состава электролита, установление зависимости состава покрытий от параметров электролиза, физико-

© Бобанова Ж.И., Кроитору Д.М., Гурьянов Г.В., Электронная обработка материалов, 2003, № 2, С. 33–41.

химических свойств компонентов электролита и характеристик дисперсной фазы имеют большое значение для получения и практического использования композиционных электрохимических покрытий.

Эффективным путем воздействия на формирование КЭП [1] является использование неорганических ионов-стимуляторов. Однако недостаточно выявлена функциональная роль неорганических катионов в процессах получения покрытий и не изучен механизм их воздействия на соосаждение дисперсных частиц и металлов, что не позволяет проводить обоснованный выбор стимуляторов для конкретных условий электролиза и составов композиций.

В качестве основной причины влияния стимуляторов на соосаждение дисперсных неорганических веществ и металлов по имеющимся литературным данным рассматривают изменение ими заряда частиц, структуры воды, выравнивающей способности электролитов и поляризации катода, адсорбции ионов на частицах [1]. В работе исследовали процессы соосаждения металла и дисперсных неметаллических частиц в электролитах железнения в присутствии неорганических катионов.

Методика эксперимента

Для осаждения КЭП использовали электролиты, содержащие одновалентные неорганические ионы больших размеров. Изучено влияние ионов Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , Ce^+ , и др. на концентрацию дисперсной фазы в покрытии, выравнивающую способность электролитов железнения, емкость двойного электрического слоя, величину дзета-потенциала частиц дисперсной фазы, pH_s прикатодного слоя, поляризацию разряда ионов железа. Соосаждение металлов и дисперсных неметаллических веществ проводили в хлористом электролите железнения (хлористое железо – 400 г/л, $pH = 0,8-1,0$) с добавками частиц Al_2O_3 и катионов Rb^+ , Cs^+ , Ce^+ , Tl^+ , которые вводили в электролит в виде солей $RbCl$, Cs_2SO_4 , Ce_2SO_4 , $TlCH_3COO$. Для получения КЭП применяли стеклянные электролизеры. Катодами служили образцы с рабочей поверхностью $0,5 \cdot 10^{-2} \text{ дм}^2$. Перемешивание электролита-суспензии обеспечивали с помощью магнитных мешалок.

Влияние ионов на катодные процессы при осаждении железа изучали с использованием метода регистрации потенциодинамических поляризационных кривых.

Выход по току металла определяли весовым методом с помощью кулометра [2]. Количество дисперсной фазы в покрытиях устанавливали весовым методом после растравливания металлической матрицы в растворе соляной кислоты [3]. Емкость двойного электрического слоя определяли импульсным методом [4].

Для определения pH прикатодного слоя (pH_s) применяли микростеклянный электрод. По форме электрод аналогичен капилляру Луггина, на торец которого нанесена пленка электродного стекла. Диаметр капилляра 0,2 мм [5]. Для измерений использовали pH метр – 340.

Выравнивающую способность электролитов железнения изучали профилографированием образцов с регулярным синусоидальным профилем, на который наносили слой КЭП толщиной 20, 50, 100, 150 мкм, и снятием поляризационных кривых на вращающемся электроде при различных скоростях вращения. Снятие кривых шероховатости проводили на профилографе. Мерой выравнивающей способности при измерении катодной поляризации на вращающемся дисковом электроде являлась разность потенциалов при скоростях вращения 360 и 1500 об/мин [6].

Перенапряжение выделения водорода определяли на основе катодных гальваностатических кривых, снятых на Fe электроде с электроосажденным железным покрытием в 0,1 N HCl в атмосфере водорода. Вспомогательным электродом служила Pt проволока. Потенциал измеряли относительно хлор-серебряного электрода [7].

Для определения величины и знака электрокинетического потенциала дисперсной фазы в электролите применяли метод электроосмоса в порошковых диафрагмах [8].

Адсорбцию ионов на частицах устанавливали методом эмиссионного спектрального анализа [9].

Результаты исследований

Образование КЭП и распределение дисперсных частиц в покрытии зависят от многих факторов: состава электролитов-суспензий, природы дисперсных частиц (их смачиваемости, электрокинетических свойств), а также от условий осаждения.

Включению дисперсных частиц в железные покрытия способствуют неорганические ионы, добавленные в электролиты железнения.

Исследования показали, что одновалентные ионы влияют на соосаждение частиц в покрытиях, причем таллий и цезий увеличивают содержание дисперсной фазы Al_2O_3 в металлической матрице, а рубидий и церий уменьшают его (табл. 1). Концентрация окиси алюминия в покрытии росла в зависимости от природы катионов добавки в следующей последовательности: $Tl^+ > Cs^+ > Fe^{2+} >$

$Rb^+ > Ce^+$. Подобная закономерность наблюдалась и для КЭП на основе никеля, серебра, меди, хрома [10]. Ионы таллия значительно увеличивают содержание Al_2O_3 в КЭП (в 1,5 – 2 раза).

Одновалентные крупные ионы способны влиять на содержание дисперсных частиц в покрытии за счет: изменения структуры адсорбированных молекул в двойном электрическом слое; структурной составляющей расклинивающего давления; изменения выравнивающей способности электролита; изменения условий образования и стабильности гидроокисных соединений в приэлектродном слое и влияния их на электрохимическое состояние поверхности катода.

Таблица 1. Влияние неорганических ионов на содержание дисперсных частиц Al_2O_3 в железных покрытиях

№	Состав электролита: $FeCl_2$ – 400 г/л, рН = 0,8 – 1,0	Количество включений Al_2O_3 в покрытии, %
1	$FeCl_2$ без добавок	7,86
2	$FeCl_2$ + 5 г/л церия сернокислого	4,66
3	$FeCl_2$ + 5 г/л рубидия хлористого	4,68
4	$FeCl_2$ + 5 г/л цезия сернокислого	10,72
5	$FeCl_2$ + 5 г/л таллия уксуснокислого	12,01

Дисперсные частицы, обладая высокой удельной поверхностью, подвергаясь обменным процессам в растворах электролитов, приобретают различный электрический потенциал. Добавки одновалентных неорганических ионов за счет адсорбции могут изменять заряд неметаллических частиц, при этом как увеличивать, так и уменьшать его [11, 12] и вследствие этого влиять на процесс захвата матрицей дисперсных частиц и их процентное содержание в покрытии.

Измерения электрокинетических потенциалов, проведенных для суспензии окиси алюминия, выявили, что заряд частиц в разбавленных растворах хлористого железа имеет небольшую величину и незначительно меняется при введении неорганических катионов. В электролитах железнения дзета-потенциал дисперсной фазы Al_2O_3 уменьшался в зависимости от природы катиона в следующей последовательности: $Fe^{2+} > Cs^+ > Tl^+ > Rb^+ > Ce^+$ (табл. 2).

Анализ результатов исследований свидетельствует о незначительной роли поверхностного заряда частиц дисперсной фазы при формировании КЭП в присутствии неорганических катионов, то есть влияние природы и концентрации неорганических катионов на величину и знак заряда дисперсной фазы не является определяющим фактором при соосаждении их с металлом.

Роль одновалентных неорганических ионов больших размеров в процессе соосаждения дисперсных веществ и металла наиболее эффективно должна проявляться на стадиях адсорбции и зарастивания дисперсной фазы. При адсорбции между частицей и катодом формируются кинетически равновесные частицы, создающие расклинивающее давление, препятствующее зарастиванию частиц. В этом случае затруднения в образовании КЭП могут быть обусловлены влиянием ионов на структуру фазовых слоев, поведение коллоидных частиц в приэлектродном слое и выравнивающую способность электролита.

Таблица 2. Зависимость дзета-потенциала от природы катиона добавки

№	Состав электролита: $FeCl_2$ – 400 г/л, рН = 0,8 – 1,0	ζ – потенциал, мВ	
		внутренний	наружный
1	$FeCl_2$ без добавок	14,35	13,81
2	$FeCl_2$ + 5 г/л Ce_2SO_4	0,45	2,70
3	$FeCl_2$ + 5 г/л $RbCl$	1,03	3,44
4	$FeCl_2$ + 5 г/л Cs_2SO_4	9,48	8,45
5	$FeCl_2$ + 5 г/л $TlCH_3COO$	4,075	4,85

О состоянии фазовых слоев на электроде судили по изменению емкости двойного электрического слоя катода. В зависимости от природы катиона емкость двойного электрического слоя снижалась в ряду: $Ce^+ < Fe^{2+} < Tl^+ < Rb^+ < Cs^+$ (табл. 3). Одновалентные ионы могут разрушать или упрочнять структуру молекул воды, адсорбированных в двойном электрическом слое. Малые ионы могут проникать в структурные пустоты воды и стабилизировать ее структуру, в то время как большие ио-

ны могут вызвать ее разрушение. Влияние ионов на структуру воды зависит от их зарядов и размеров. Оно изменяется в зависимости от величины отношения заряда к радиусу, теплоты гидратации и потенциала ионизации. Сопоставление радиусов ионов с теплотами и числами их гидратации, характеризующими способность изменять структуру воды, позволило расположить исследуемые катионы по способности разрушать структуру воды в следующем порядке: $Cs^+ > Rb^+ > Tl^+ > Ce^+ > Fe^{2+}$.

Таблица 3. Влияние неорганических ионов на емкость двойного электрического слоя железного катода

№	Электролит	Емкость, мкФ/см ²
1	FeCl ₂ без добавок	7,1
2	FeCl ₂ + 5 г/л Ce ₂ SO ₄	4,0
3	FeCl ₂ + 5 г/л RbCl	10,0
4	FeCl ₂ + 5 г/л Cs ₂ SO ₄	12,0
5	FeCl ₂ + 5 г/л TlCH ₃ COO	9,8

Включению дисперсных частиц в покрытие способствует адсорбция на них одновалентных ионов и ионов осаждаемого металла. Методом эмиссионного спектрального анализа обнаружена адсорбция на частицах дисперсной фазы только ионов таллия. Другие ионы (церий, цезий) не адсорбируются. Вместе с этим снижение емкости двойного электрического слоя и обнаруженная симбатность между изменением емкости и теплотами гидратации, а также размерами ионных радиусов может быть связано с разрушением структуры воды и возможной адсорбцией неорганических ионов на катоде по механизму «выжимания», предложенному Б.Б. Дамаскиным [13]. Поскольку рассматриваемые ионы обладают отрицательной гидратацией, они разрушают структуру воды и «выжимаются» на границу раздела подобно молекулам органических веществ.

Органические вещества, образуя водородные связи с молекулами воды, снижают энергию связи растворителя с поверхностью металла и вытесняют молекулы воды со значительной части поверхности катода.

По нашим данным, специфически адсорбирующиеся ионы Tl, Rb и Cs увеличивают емкость железного электрода, а укрепляющие структуру воды ионы церия ее уменьшают. Рубидий и цезий относительно мало отличаются по способности разрушать структуру воды и соответственно их влияние на емкость двойного слоя почти равнозначно.

В настоящей работе характеристикой выравнивающей способности (L) была разность потенциалов при двух скоростях вращения, а в качестве ингибирующего действия ($\Delta\eta$) – повышение катодной поляризации при введении неорганических ионов. За меру ингибирующего действия был принят сдвиг потенциала $\Delta\eta = \varphi_1 - \varphi_2$, где φ_1 и φ_2 – потенциалы катода в растворе без добавок и с добавкой при одинаковой скорости вращения и плотности тока; мерой выравнивающего действия в этом случае является разность значений: $L = \Delta\eta_{1500} - \Delta\eta_{300}$.

Изменение скорости вращения катода в сульфатно-хлоридном и хлористом электролите железнения без добавок практически не оказывало влияния на ход поляризационных кривых, электролиты имеют слабое положительное выравнивание. Изменение концентрации солей железа не повлияло существенно на выравнивающую способность электролитов. Электролиты железнения обладают слабо выраженной выравнивающей способностью. Влияние неорганических ионов на выравнивающие свойства электролитов железнения показано в табл. 4. Результаты испытаний в хлористом электролите указывают на отсутствие параллелизма между их ингибирующим и выравнивающим действием. Установлено, что добавки катионов таллия, цезия, рубидия обладают антивыравнивающей способностью. Выравнивающая способность электролитов железнения при введении ионов – в количестве 2 г/л уменьшается в последовательности $Cs^+ < Rb^+ < Tl^+ < Ce^+ < Fe^{2+}$.

Обнаружено, что ионы-стимуляторы незначительно изменяют выравнивающую способность электролитов и вследствие этого мало влияют на микрошероховатость осадков и включение дисперсных частиц в покрытия, так как именно наличие микровпадин в осадках облегчает задержку дисперсных частиц на поверхности катода. Влияние неорганических ионов на выравнивающую способность является менее значимым, чем их воздействие на структуру фазовых слоев и поляризацию катода.

В условиях, когда влияние ионов на величину структурной составляющей расклинивающего давления незначительно, роль одновалентных неорганических катионов в соосаждении металлов и неметаллических веществ определяется их влиянием на процесс разряда металла и водорода, измене-

нием скорости электродных реакций в присутствии ионов, а вследствие этого и изменениями в приэлектродном слое, связанными с образованием коллоидных гидроокисей промежуточных продуктов реакции, стабилизацией pH_s прикатодного слоя.

Таблица 4. Ингибирующее $\Delta\eta$ и выравнивающее L действие добавок в хлористом электролите ($pH = 0,8, t = 20^\circ C$)

Плотность тока, А/дм ²	$\Delta\eta$, мВ	L , мВ	$\Delta\eta$, мВ	L , мВ
	При концентрации добавки, г/л			
	2		5	
	Рубидий хлористый			
1	0	0	1	0
2	7	3	8	5
3	10	2	5	10
	Цезий серноокислый			
1	-3	-1	10	5
2	-1	-1	20	10
3	-1	-2	50	15
	Церий серноокислый			
1	10	5	30	10
2	20	15	40	18
3	25	10	50	28
	Таллий уксуснокислый			
1	8	6	4	10
2	5	7	2	7
3	5	4	4	10

Влияние неорганических ионов на поляризационные кривые, перенапряжение водорода, pH_s прикатодного слоя, буферную емкость показано на рис. 1 – 5.

Хорошо видно различие во влиянии ионов на величину стационарного потенциала железного электрода и катодную поляризацию: церий, рубидий, цезий сдвигают стационарный потенциал электрода в положительную область в большей степени, чем таллий (табл. 5).

Сдвиг поляризации катода в отрицательную сторону наибольший в присутствии ионов цезия. Рубидий смещает поляризацию выделения железа в область положительных потенциалов (рис. 1).

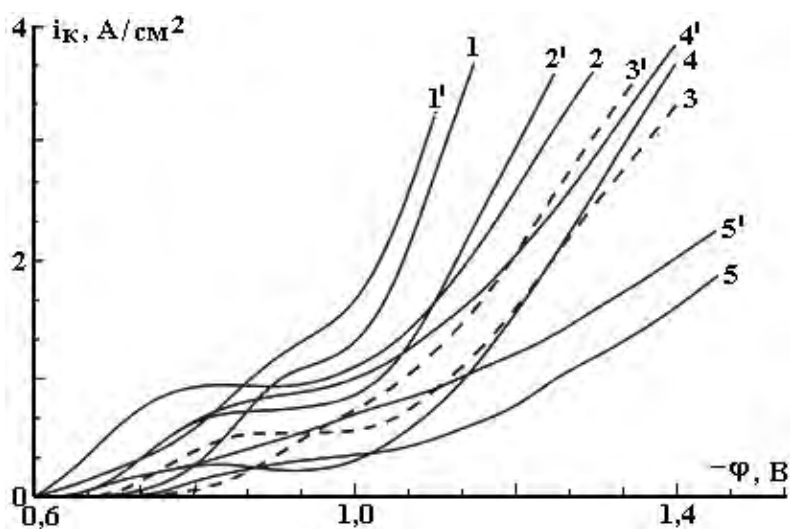


Рис. 1. Поляризационные кривые, полученные в хлористом электролите железнения с добавками неорганических катионов на вращающемся дисковом электроде в отсутствии добавок (2, 2') и их наличии (концентрации 5 г/л): $RbCl$ (1, 1'), $TlCH_3COO$ (3, 3'), Ce_2SO_4 (4, 4'); Cs_2SO_4 (5, 5'). Скорость вращения электрода 300 об/мин (1 – 5) и 1500 об/мин (1' – 5')

Сравнение кривых перенапряжения водорода и выходов по току железа показало, что цезий и таллий увеличивают перенапряжение водорода на железе, а рубидий уменьшает его по сравнению с электролитами без добавок (рис. 2). Это коррелирует с измерениями выхода по току. Максимальное его снижение наблюдается в растворе, содержащем добавку соли рубидия (рис. 3).

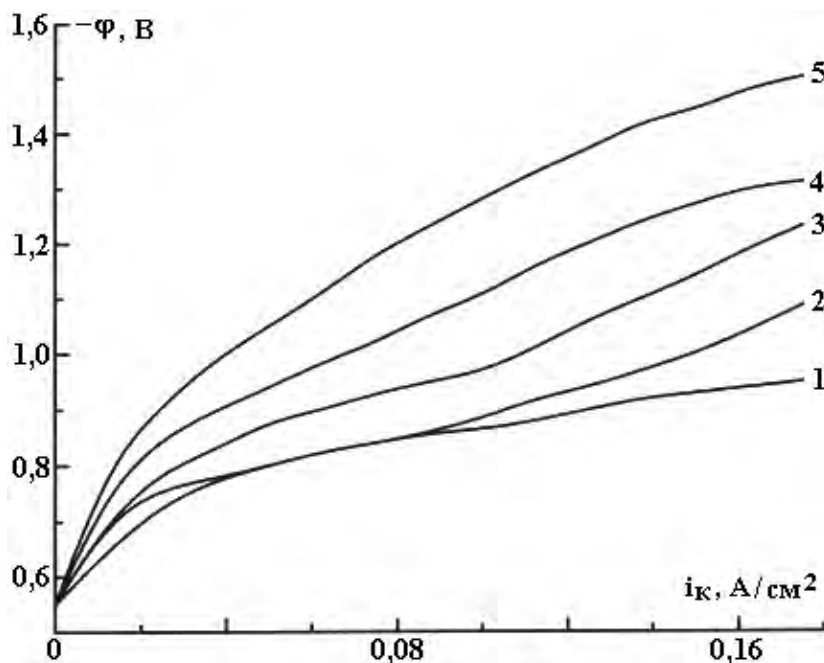


Рис. 2. Перенапряжение водорода на электролитическом железе в растворе 0,1М HCl в отсутствии добавок (2) и с добавками неорганических ионов (концентрация 5 г/л): RbCl (1), Se_2SO_4 (3), CS_2SO_4 (4), $TlCH_3COO$ (5)

Экспериментальные данные определения pH_s прикатодного слоя показали, что в интервале катодных плотностей тока от 0,05 до 0,25 А/см² в электролите железнения в присутствии неорганических ионов наблюдается уменьшение pH_s (рис. 4), по сравнению с pH_s в электролите без добавок.

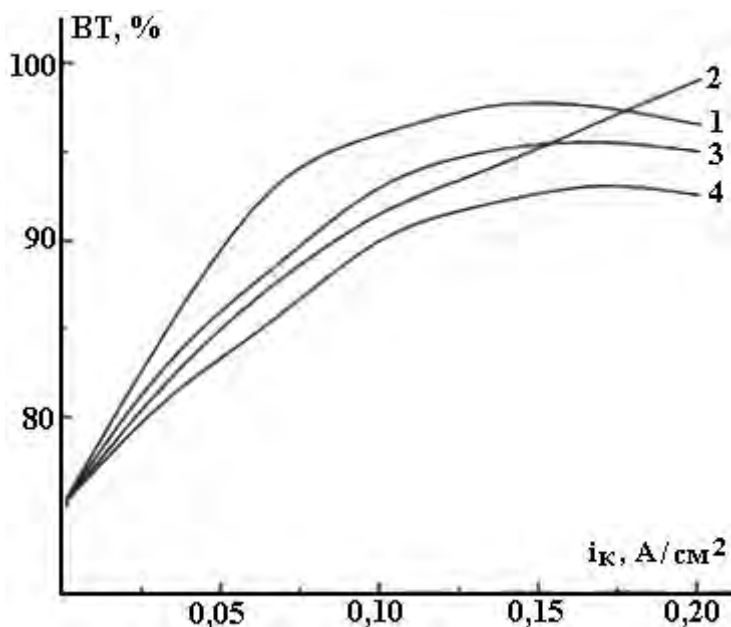


Рис. 3. Влияние неорганических ионов на выход по току железа в хлористом электролите железнения в отсутствие добавок (2) и с добавками (концентрация добавок – 5 г/л): 1 – Se_2SO_4 , 3 – $TlCH_3COO$, 4 – RbCl

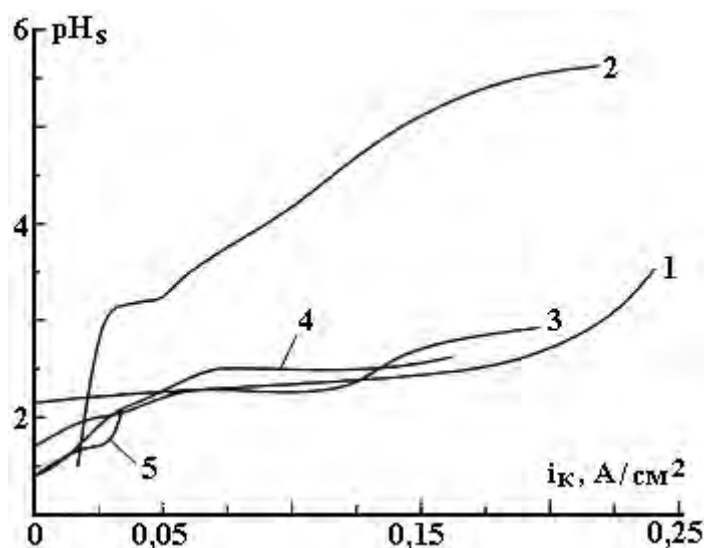


Рис. 4. Влияние неорганических ионов на pH_s прикатодного слоя железного электрода в хлористом электролите в отсутствие добавок (2) и при их наличии: 1 – $RbCl$, 3 – $TiCH_3COO$, 4 – Cs_2SO_4 , 5 – Ce_2SO_4 . Концентрация добавок составляет 5 г/л

Таблица 5. Влияние неорганических катионов на $\phi_{стац.}$, мВ

Электролит	$\phi_{стац.}$, мВ
$FeCl_2$ без добавок	660
$FeCl_2 + 5$ г/л $TiCH_3COO$	620
$FeCl_2 + 5$ г/л Cs_2SO_4	590
$FeCl_2 + 5$ г/л Ce_2SO_4	590
$FeCl_2 + 5$ г/л $RbCl$	590

Присутствие церия сильно влияет на буферную емкость электролита, в то время как остальные ионы ее мало меняют (рис. 5).

Эти факторы предопределяют изменение условий образования и поведения основных соединений железа в прикатодной области и объясняют различное влияние ионов на соосаждение металлов и дисперсной фазы.

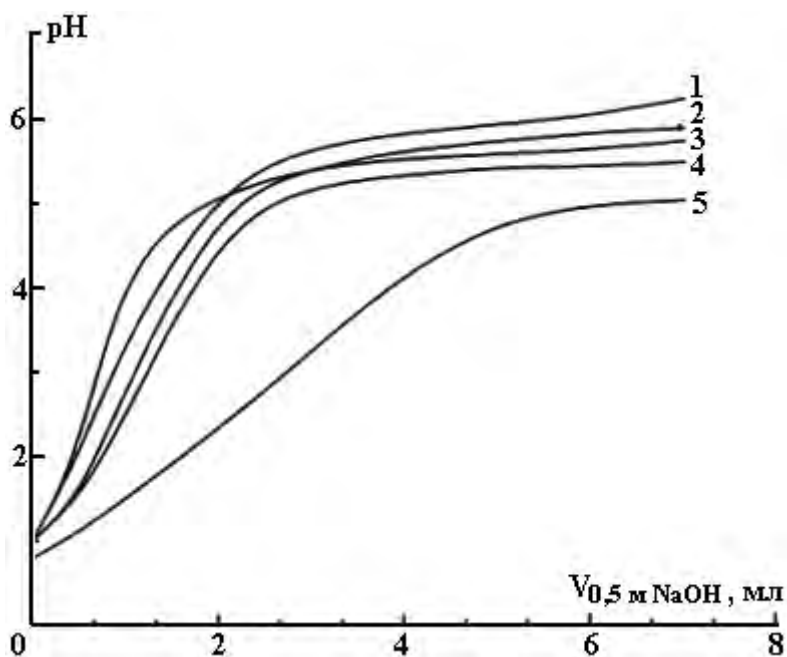


Рис. 5. Кривые потенциометрического титрования растворов хлористого железа в отсутствие (2) и в присутствии неорганических ионов: 1 – Cs_2SO_4 , 3 – $TiCH_3COO$, 4 – $RbCl$, 5 – Ce_2SO_4 . Концентрация добавок составляет 5 г/л

Данные по влиянию неорганических ионов на процессы в электролитах – суспензиях суммированы в табл. 6.

Таблица 6. Влияние неорганических ионов на процессы в электролитах – суспензиях

Показатель	Изменение влияния в ряду
Содержание ДФ в КЭП	$Tl^+ > Cs^+ > Fe^{2+} > Rb^+ > Ce^+$
Величина ζ – потенциала частиц дисперсной фазы в растворе	$Fe^{2+} > Cs^+ > Tl^+ > Rb^+ > Ce^+$
Емкость двойного электрического слоя железного электрода	$Cs^+ > Rb^+ > Tl^+ > Fe^{2+} > Ce^+$
Способность разрушать структуру воды	$Cs^+ > Rb^+ > Tl^+ > Ce^+ > Fe^{2+}$
Выравнивающая способность	$Cs^+ < Rb^+ < Tl^+ < Ce^+ < Fe^{2+}$
Перенапряжение водорода на железном электроде в растворе хлористого железа	$Tl^+ > Cs^+ > Ce^+ > Fe^{2+} > Rb^+$

Обсуждение результатов

Влияние одновалентных ионов больших размеров на процесс соосаждения дисперсных неметаллических веществ при формировании КЭП наиболее эффективно, когда процесс гетероадагуляции протекает при наличии расклинивающего давления, обусловленного прослойкой электролита и граничными фазами между частицей и поверхностью катода.

Роль ионов-стимуляторов может заключаться в изменении структуры слоев воды, адсорбированных в двойном электрическом поле, и величины структурной составляющей расклинивающего давления за счет разрушения прослойки фазовых слоев, разделяющих электрод и частицу. Если различия в действии ионов на структурную составляющую расклинивающего давления незначительны, роль ионов определяется влиянием их на катодную поляризацию, на скорость электродных реакций в присутствии этих ионов и, вследствие этого, на изменения в процессах образования промежуточных продуктов электрохимических реакций и их поведении.

Ионы-стимуляторы изменяют выравнивающую способность электролитов, что также может определить их влияние на состав КЭП. Однако этот фактор менее значим в сравнении с влиянием ионов на структуру фазовых слоев и поляризацию катода.

Исследование кинетики образования КЭП позволили выделить три основные стадии процесса: 1) подвод дисперсных частиц из объема раствора к катоду; 2) фиксация дисперсных частиц на катодной поверхности; 3) гетероадагуляция и зарастание дисперсных частиц металлом.

Подвод частиц в основном реализуется за счет перемешивания. В концентрированных электролитах электрофоретический перенос не может играть существенной роли вследствие низких градиентов электрических полей и малых величин электрокинетических потенциалов.

Вероятность электрофоретического переноса частиц в диффузионной части двойного электрического слоя за счет создаваемых там высоких градиентов потенциалов не отрицается, однако она слишком мала, поскольку толщина этого слоя в условиях перемешивания соизмерима с размером обычно применяемых дисперсных частиц (1 – 10 мкм). Это может иметь место только для ультрадисперсных частиц диаметром 10^{-2} – 10^{-3} мкм.

На второй стадии образования КЭП заряд частиц может играть существенную роль. При положительном заряде дисперсные частицы удерживаются на катоде за счет электростатического притяжения, а также адгезионной связи с металлом и попадания их в поры и микронеровности электрода.

На третьей стадии процесса играет роль выравнивающая способность электролита, при наличии которой частица может вытесняться растущим под ней покрытием. Процесс зарастания частиц зависит от их проводимости. Включение электропроводящих частиц приводит к заметной деполаризации электрода, менее проводящие частицы практически не влияют на потенциал катода. Из основных форм движения (миграции, турбулентной диффузии, электрофореза, седиментации, броуновской диффузии) преобладающая определяется скоростью и направлением потоков электролитов-суспензий, размером и зарядом частиц, положением катода. Доставка дисперсной фазы на катод и электролит-суспензию ограничена кинетической стабильностью электролитов-суспензий и возможностью задержки дисперсной фазы у катода. Задержка определяется соотношением отрывающих сил потока и сил прижимающих частицу к катоду, электроосмотических, тяжести, электрических и др.

Гетероадагуляция дисперсной фазы характеризуется ростом адгезии за счет выдавливания среды между частицей и поверхностью КЭП. Толщина кинетически равновесной прослойки, препятствующей адгезии, определяется структурной составляющей расклинивающего давления. Контакт частицы и покрытия возможен при разрушении прослойки за счет изменения структуры молекул воды адсорбированных в двойном слое и ступенчатого роста поверхности покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сайфулин Р.С. Композиционные покрытия и материалы. М., 1997.
2. Левин А.И., Помосов А.И. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии. М., 1966.
3. Антропов Л.И., Быкова М.И., Шкляная И.В. Композиционные электрохимические покрытия с включениями частиц карбида титана и нитрида бора // Защита металлов. 1974. Т.10. С. 382 – 385.
4. Методы измерения в электрохимии // Под ред. Э.И. Егера, А. М. Залкинд, 1977.
5. Овчинникова Т.М., Равдель Б.А., Тихонов К.И., Ротинян А.Л. Методы и результаты исследования кислотности в зоне реакции. Горький, 1977.
6. Kardas O., Foulka D.G. Electrode position on small-scale profiles // Adv.in Electrochem and Electrochem. End. 1962. V. 2. P. 146 – 192.
7. Фрумкин Ф.Н. Избранные труды: Перенапряжение водорода. М., 1988.
8. Духин С.С., Дерягин В.В. Электрофорез. М., 1976.
9. Физические методы анализа следов элементов / Под ред. К.П.Алимарина, М., 1967.
10. Земцова Е.П., Сайфулин Р.С., Кондратьева В.И. Роль ионов-стимуляторов при образовании композиционных электрохимических покрытий на основе серебра // Электрохимия. 1980. Т. 16. № 9. С. 1389 –1391.
11. Антропов Л.И., Быкова М.И., Шкляная И.В. О некоторых особенностях процессов электроосаждения покрытий на основе никеля // Защита металлов. 1981. Т. 17. № 4. С. 420 – 424.
12. Быкова М.И., Шкляная И.В., Забалуева Г.А., Белинский В.Н. Электроосаждение композиций никель твердая смазка в присутствии ПАВ // Теория и практика применения ПАВ при электрокристаллизации металлов. Днепропетровск, 1983. С. 136 – 138.
13. Дамаскин Б.Б. Теория адсорбции органических соединений // Успехи органических соединений. М., 1966. С. 3 – 21.

Поступила 14.08.02

Summary

It is considered formation of the composition electro-chemical coverings from electrolyte-suspension with supplement mono-valence non-organic ions of Rubidium, Cesium, Cerium and Thallium. It is investigated the regularities of the influence of ions on the particle interaction with cathode surface, the electrochemical characteristics and the potential of dispersion phase and electrode, the structure of the double electrical layer, covering power, polarization, pH near-cathode layer, hydrogen overpotential. It is established that mechanism of the influence of non-organic ions worles on the stage of the hetero-adaugulation and healing of the dispersion phase and it is stipulated by the influence of the ions on the phase layer structure, condition of formation and behavior of the main iron combination in the near-electrode region.

V.I. Dimitrov

GAS CLEANING OF ELECTROCHEMICAL EXHAUST AS APPLIED TO ECOLOGY*

*Faculty of Natural Sciences, Department of Geophysics and Planetary Sciences,
Tel-Aviv University, Tel-Aviv, Israel*

Introduction

Non – catalytic sorption/chemisorption as a whole, including gas–liquid interaction in particular, is conceptually a phenomenon of a physico–chemical nature. It consists of the physical process of gas dilution in the liquid phase followed by a chemical interaction. These processes are well understood¹⁻⁵. Theory and design principles permit rate (efficiency) and limits of the sorption depending on both physico–chemical parameters of the process and engineering design to be quickly and reliably estimated. In engineering, these processes are usually done in units known as wet-scrubbers (or absorbers), the scrubbing process (i.e., gas – liquid interaction) proceeding as either a counter–flow or co–flow regime.

In addition to the conventional co/counter–flow technologies, Low Speed Scrubbing Technology (LSST) is intended for the purification of industrial exhausts from both gaseous and solid (dust) pollutants^{6,7}. It does not belong to either a counter–flow or co–flow system, but is based on the idea of regime change⁸⁻¹². For practical embodiment, a scrubber of special design known as Low Speed Absorber (LSA) is required. To gain an insight into both the theoretical basis and to design features of this technology, it is useful to follow a process in the simplest one–stage LSA.

General

One–stage LSA conceptually consists of the contacting chamber, separation chamber, fixed (immovable) centrifugal separator, and various hydraulic units (Fig. 1) and functions as follows.

The initial contaminated gas enters the contacting chamber from the bottom upward and starts to ascend. At this stage it meets a liquid jet descending via back–pipes from the separation chamber joined from above. Initially, the discharge liquid jet is compact. Then it simultaneously starts to fall under gravity and break down into smaller fragments (regular and irregular drops) on exposure to the ascending gas. As this takes place, the small drops (i.e., with weights smaller than the dynamic pressure of the ascending gas) are instantly picked up by the ascending gas and start to ascend jointly with the gas. The heavier drops continue to descent and split concurrently, thus re-generating both small and large drops. Eventually, spontaneous self–fragmentation terminates. Aerosols result from this process and continue to fall until retarding forces become initially equal to gravity and then more than gravity for any liquid fragment. From this point on, the dispersed liquid phase starts to ascend.

This aerosol leaves the contacting chamber and enters the fixed centrifugal separator of the separation chamber located above. Welded curvilinear blades of the fixed centrifugal separator direct haze onto the wall of the separation chamber. Here actual phase separation occurs: the gas exits into the atmosphere as the cleaned exhaust, while the liquid flows down the wall and accumulates at the bottom of the separation chamber. Then the densest portion (i.e., lower layers of the liquid) is drained via a drainage outlet, while the most aerated portion (i.e., upper layers) is partially recycled under gravity via back–pipes to the contacting chamber.

* Доклад на заседании Международной школы – семинара по прикладной электрохимии и электрическим методам обработки материалов “Петровские чтения”, 11 октября 2002 г – (секция “Электрохимия и экология” 2-й Международной конференции по экологической химии, Кишинев, 11 – 12 октября 2002 г.)

In this way, there is an inner automatic recycling of the liquid phase between the contacting and separation chambers. Its special feature lies in the fact that the times of phase contact relative to gas and liquid are dependent on different factors and hence can be controlled independently. Contact time on the gas side is completely predetermined by the gas speed, while contact time on the liquid side depends on the gas speed and the regime of liquid phase renewal (i.e. ratio of the feed and drained liquid fluxes). The latter, in turn, is a function of the current physico-chemical properties of the liquid and dispatch state. Contact time on the liquid side is evidently unlimited and should be set accordingly to the efficiency of mass exchange by means of the variation of liquid phase renewal. Hence, control valves of feed liquid and drainage can vary the contact time from the liquid side independently and simply. By and large, this provides high flexibility of the practical control of LSA operation.

A point of any scrubbing technology is to mix the gas and liquid phases as well as possible. Diverse conventional devices (e.g., packing, mechanical agitators, or mixers, as well as injectors, nozzles, etc.) are designed for suitable solution of the mixing problem. LSST has no need for any man-made mixing device because it is the counteraction between inertia forces of the ascending gas and the gravity forces of the descending liquid that triggers self-fragmentation and acts as a natural stirrer. This "stirrer" is uniformly distributed over the whole volume; it affects all spatial points of the contacting chamber. Therefore, the back-pipes connecting the separation and contacting chambers are standard tubes rather than some specific injectors. The mode of operation (continuous, periodical, etc.) of drainage and supply of feed liquid, as well as the amount of the recycling liquid, are dictated by both sorption features and liquid properties. It facilitates easy remote control through the control valves. In this way, the low speed scrubbing process begins as a counter-flow while it terminates as a co-flow.

Essentials

The most general equation of unsteady heat/mass exchange between the gas and dispersed liquid phase is of the form¹

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{1}{\text{Pe}_d} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\sqrt{g_s}} \cdot \frac{\partial(c, \omega)}{\partial(\xi, \eta)}. \quad (1)$$

Here ξ , η , ω are dimensionless co-ordinates, $g_s = \{g_{\xi\xi}, g_{\eta\eta}, g_{\omega\omega}\}_{\xi=\xi_0}$ is the metric tensor. Leaving aside any details of formal transformation, Eq. (1) can be eventually reduced^{1,13,14} to the well-known equation of unsteady diffusion as follows:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(d \frac{\partial c}{\partial x} \right). \quad (2)$$

The solution of Eq. (2) depends on the nature of transfer processes, reciprocity of transfer phenomena and chemical processes, as well as initial and boundary conditions. In the approximation of the diffusion boundary layer, these items are usually considered with the help of similarity criteria in the following way:

$$\text{Nu}_d = F(\text{Re}, \text{Pe}_d, \text{Sc}, \text{Fr}), \quad (3)$$

$$\text{Re} = \frac{\rho Lu}{\eta}, \quad \text{Pe}_d = \frac{Lu}{d}, \quad \text{Pr}_d(\text{Sc}) = \frac{\nu}{d}, \quad \text{Fr} = \frac{u^2}{gL}.$$

Physically, these determining criteria consider the nature of gas flow (Reynolds number Re), the interdependence of convection and diffusion transfer (Peclet number Pe_d), the similarity of the speed and concentration fields (either Schmidt number Sc or Prandtl number for diffusion Pr_d), and scale factor (Froude number Fr). The most comprehensive theoretical analysis of various specific cases (e.g., Stokes regime/potential flow, laminar/turbulent motion, small/large Pe-criteria, surface/volume chemical reaction) can be found in Gupalo et al⁶. Practical use of similarity theory requires knowledge of both hydro/gas-dynamics essentials and numerical values of parameters as initial and boundary conditions (i.e., design features). The former can be revealed by pure analysis, while the latter are only experimentally determined.

Hydro/Gas-dynamics

As can be seen from above, LSST possesses specific hydro/gas-dynamics. Compared to conventional co/counter-flow systems, the essentials of LSST hydro/gas-dynamics can be explained as follows. To provide a stable LSST regime, the counteraction between inertial forces of the ascending gas and gravity forces F_N of the descending liquid takes place under prevalence of the former relative to the drop of any R -size. The fall rate of the very large drops $R_\infty > R > R_{sf}$ (compact liquid jet R_∞ and the boundary of

self-fragmentation R_{sf} are the limits) is independent of the drop weight and size while solely is dependent on gravity

$$F_N \sim (mg)_l \sim (4/3)\pi\rho gR^3. \quad (4)$$

At the same time, the fall rate of the smaller drops $R < R_{sf}$ is essentially dependent on their size. Any R -drop maintains its integrity until consolidating forces (surface tension F_s)

$$F_s \sim \sigma R, \quad (5)$$

exceed breaking forces of resistance to the motion, the latter being a function of the motion regime and size of drop

$$\text{Re} = \frac{\rho u L}{\eta} = \begin{cases} \leq \text{Re}_{cr} - \text{laminar flow} \\ \geq \text{Re}_{cr} - \text{turbulent flow} \end{cases}. \quad (6)$$

For the turbulent flow around a small sphere $R \sim 10^{-6}$ m, local $\text{Re}_{cr} \sim 10$, while resistance forces F_t are proportional to the drag force of the gas and the drop size

$$F_t \sim (\rho u^2)_{\text{gas}} R^2. \quad (7)$$

The comparison of F_s and F_t (Eq. 5, 7) shows that the upper limit of fragmentation is non-existent, i.e., the breaking forces prevail over the consolidating ones under all conditions, including the limit R_∞ of compact liquid jet. Physically, this means that any free-falling compact liquid jet disintegrates inevitably sooner or later. Spontaneous self-fragmentation terminates at the point when the velocity head of the ascending gas becomes equal to the forces that determine both the scale and integrity of the drop (i.e., surface tension). Thus, the lower limit of self-fragmentation is dictated by their equality $F_s \sim F_t$

$$R_{sf} \approx \frac{\sigma}{\rho u^2}. \quad (8)$$

Hence, R_{sf} is dependent on the gas speed. It is easy to see that for pure water ($\rho \approx 1000 \text{ kg/m}^3$, $\sigma_{75} \approx 65 \text{ kg/s}^2$, $\eta_{75} \approx 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m}\cdot\text{s}$) and typical LSST regimes $u \sim (10 - 20) \text{ m/s}$, the average size distribution lies mainly within the range $R_{sf} \sim (100 - 500) \cdot 10^{-6} \text{ m}$. Redistribution of size grading in the domain located below the level of the back-pipes is governed by the scrubbing speed and properties of the liquid phase. Specifically, the surviving drops $R_{sf} > R > R_1$ maintain their integrity and continue to fall in the turbulent regime as long as the condition $\text{Re} > \text{Re}_{cr}$ of Eq. (6) remains valid. Finer drops $R_l > R > R_2$ fit the condition $\text{Re} < \text{Re}_{cr}$ of Eq. (6) and fall in the laminar regime. They are exposed to the breaking forces of the conventional gas-dynamic (Stokes) nature

$$F_{st} = \frac{6\pi R u \eta}{(1 + \lambda/R)} \approx 6\pi R u \eta. \quad (9)$$

As follows from Eq. (4, 9), limiting R_l -values fall in the range $R_1 \sim (50 - 100) \cdot 10^{-6} \text{ m}$ for typical LSST gas speeds $u \sim (10 - 20) \text{ m/s}$. Finally, the finest drops $R < R_2$ maintain their integrity while never falling. Once generated, they are immediately carried by the ascending gas into the separation chamber. The main feature of their motion lies in the fact that their absolute velocity is equal to the velocity of the gas carrier. In other words, the relative velocity of their motion equals zero. Thus, collisions rarely occur and this finest fraction survives up to the final exhaust (unless special measures are implemented).

The upper limit R_2 is dependent on scale height of the medium $H = kT/mg$ and for the limiting case of free fall, it can be estimated as

$$R_2 \approx \left(\frac{kT\eta^2}{\rho_l^3 g^2} \right)^{1/7} \approx 10^{-6} \text{ m}.$$

Thus, the hydro/gas-dynamic pattern of disintegration can be generalised as follows:

$R_\infty > R > R_{sf}$ – free (Newton) fall, progressive self-fragmentation, settling rate is independent of drop size, $R_{sf} > R > R_1$ – turbulent motion, partial fragmentation of the coarsest portion of aerosols is admissible, settling rate depends on drop size as $u \sim R^{1/2}$, $R_1 > R > R_2$ – laminar (Stokes) motion, no fragmentation, settling rate depends on drop size as $u \sim R^2$, $R_2 > R$ – forced ascent (no fall), neither fragmentation nor drop growth occurs.

The zone of self-fragmentation (domain between the level of the back-pipes and lower spatial boundary of aerosol) contains a very wide spectrum of drops $R_2 < R < R_x$. At the same time, the domain located above the level of the back-pipes contains finer aerosol $R_2 < R < R_{sf}$ (thin haze), i.e., this zone is far more uniform in the sense of size distribution.

So far only destruction has been considered. Various transfer effects (e.g., gravity, diffusion, convection) lead to collisions followed by coagulation of drops resulting in their growth¹⁵. Physically, the upper limit of this growth is evident, since any newly formed drop R_{new} to be smaller than the limiting values R_{sf} , R_1 , R_2 along the whole associated range of physical conditions. Otherwise, if such drop $R_{new} > R_{sf}$, R_1 , R_2 is generated, then it will be destroyed again.

The growth of any drop $R(\tau)$ along the fall distance $dZ = u d\tau$ depends on both number of collisions and liquid-water content G_l kg/m³. For free fall, the relation between current mass dm of some R -drop and motion parameters

$$dm \sim (4/3)\pi\rho_{mi}R^2dR \sim G_l\pi R^2dZ \sim G_l\pi R^2ud\tau \sim G_l \frac{2\pi g\rho_l R^4}{9\eta} d\tau \quad (10)$$

allows for simple estimation of both dynamics of drop growth (terms 2 and 3)

$$\frac{dR}{dZ} \sim \frac{G_l}{4\rho_l} \quad (11)$$

and fall time considers this growth (terms 2 and 5 of Eq. (10))

$$\tau_f \approx \frac{18\eta}{gG_l R_{mi}}. \quad (12)$$

Eq. (11) shows that the drop growth is independent of the motion regime, while Eq. (12) demonstrates that the fall time is independent of the final drop size (since the latter does not appear in Eq. (12)), being dependent only on the initial size R_{mi} . Eventually, the gravity force acting on any drop becomes less than the force of tractive resistance resulting in the termination of the fall. From this point on, the ascending gas selects and includes all liquid drops. The bottom spatial boundary of the fall distance represents the separation line between the domain of the incoming gas and the self-fragmentation zone, while the top boundary (i.e., back-pipes level) is the separation line between the self-fragmentation zone and the fine aerosols. Above the level of the back-pipes, any small object $R_2 \leq R \leq R_{sf}$ (no matter whether liquid or solid) acquires the velocity of the gas carrier.

Thus, the consideration of coagulation has a marginal effect on the general pattern. At the same time, it is relevant in relation to the current value of the interfacial area and intensity of heat/mass exchange between the gas carrier and the dispersed liquid phase. The collision of drops results in size redistribution during counter-way traffic of large (falling) drops and small (ascending) droplets, i.e., along the entire length of fall distance Z . Interaction of the ascending and descending dispersed objects is extremely favourable. In gas dynamics terms¹⁵, it increases residence time τ_{life} . But more significantly, it enforces the sorption because of the continuous renewal of the interfacial area.

Both of these factors considerably improve the mass exchange coefficient β , the latter being the most important generalized index^{1,3,4,13,16} of the sorption efficiency.

As is evident, self-fragmentation time, fall time, residence time and fall distance lie in averaged ranges $\tau_{sf} \sim [(2/10^4)\rho_l R_{mi} R_f]^{1/2} \sim (0,05 - 0,20)$ s, $\tau_f \sim (0,3 - 1,0)$ s, $\tau_{life} \sim (1,0 - 2,5)$ s and $Z \sim (0,5 - 1,2)$ m, respectively. The specific interfacial surface S is the interfacial area per unit volume [m²/m³]. It is one of the most important indices among others. With the assumptions of normal (Gauss) size distribution and spherical shape of the drops, it can be approximated as $S \sim 3 \cdot 10^3/R \sim (400 - 800)$ m²/m³ depending on gas speed $u \sim (10 - 20)$ m/s and volumetric flux of water $\delta \sim (0,02 - 0,10)$ m³/m²s. These estimates are in good agreement with the direct experimental data¹⁷ (fig. 2).

To generalise, it should be stated that in deciding on scrubbing speed, the dominance of gas momentum over liquid momentum

$$(\rho u)_g > (\rho u)_l \quad (13)$$

is the single crucial constraint of LSST applicability.

Experiment

To suit the similarity theory, the experimental apparatus for LSST investigation was designed as a transparent 1:10 reduced scale model of a typical cylinder-shape full-scale scrubber of 50000 nm³/h gas load (fig. 1). Values of the main criteria $Re_{model} = Re_{nature}$, $Pe_{d,model} = Pe_{d,nature}$, $Sc_{model} = Sc_{nature}$ were satisfied. Other criteria, including Fr and thermal, were held constant whenever possible. Measurements of the contacting and separation chambers were equal to $D = 0,4$ m, $L = 1,1$ m and $D = 1,0$ m, $L = 0,7$ m, respectively. Total gas load, gas speed and volumetric flux of water varied within the limits $V_g \sim (1,0 - 3,0)$ m³/s, $u \sim (8 - 25)$ m/s, and $\delta \sim (0,02 - 0,10)$ m³/m²s, respectively. Polluted primary gas contains various admixtures (e.g., phenol, ammonia, hydrochloric acid) that are typical for some electrochemistry exhaust. Below are given data regarding primary gas polluted with the mixture $\{(2-8)\% SO_2 + (1-4)\% SO_3\}$.

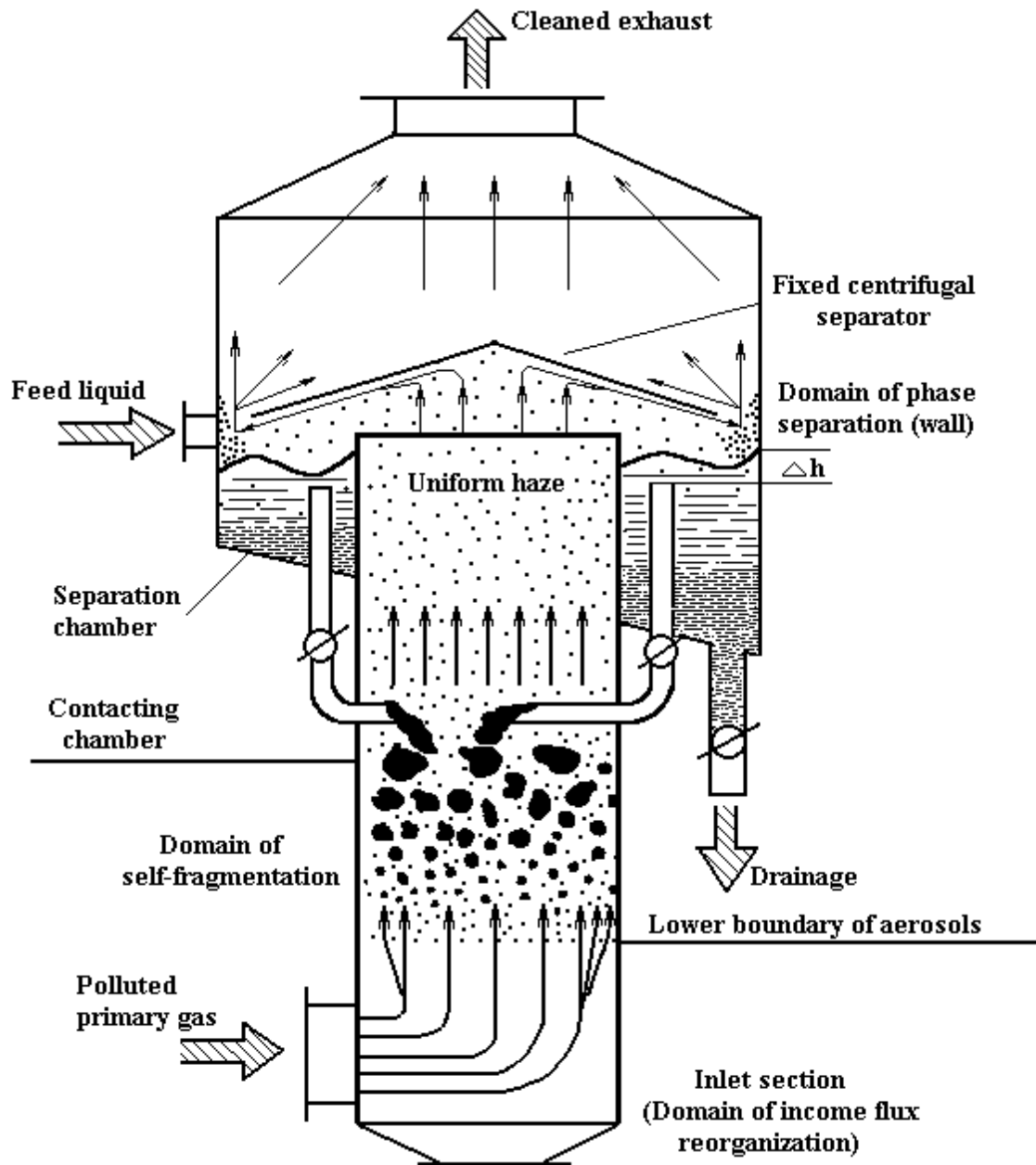


Fig. 1. Schematic diagram of one-stage Low Speed Absorber (LSA)

With the control system, high-speed (up to 5000 shots/s) photography and on-line measurement of the main process characteristics were possible. Other details can be found elsewhere^{10,17,18}.

The prime object lies in the direct experimental determination of the main technological (residence time, fall time and distance, interfacial area, size distribution and zoning of the dispersed phase) and sorption indices (heat/mass-exchange coefficients β), which are dependent on LSST operating parameters (gas load,

scrubbing rate and volumetric flux of water) and LSA design features (geometric and aspect ratios, positional relationship of various units and hydraulic resistance). Experimental data combined with the essentials of dimensional analysis provide adequate LSST description to yield simple analytical quantities for practical LSA design. Relevant data^{17,18} are shown in figures 2–4 and table 1 and can be briefly summarized.

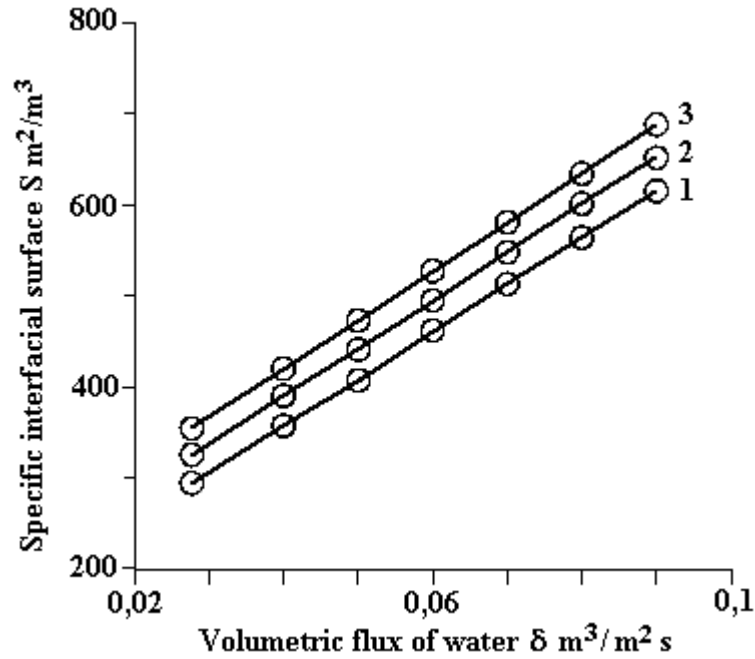


Fig. 2. Specific interfacial surface S versus volumetric flux of water δ , 1– $u = 10$ m/s, 2– $u = 15$ m/s, 3– $u = 20$ m/s

Specific interfacial surface S was determined experimentally by a known chemical method¹⁹. S is almost independent of the gas speed, while it is strongly dependent on volumetric flux of water (fig. 2). This dependence can be approximated with an accuracy of 12% in the form

$$S = 1775 \cdot u^{0,2} \delta^{0,63}. \quad (14)$$

Fig. 2 and Eq. (14) conceptually confirm the validity of the above presented theoretical approximation. At the same time, the weakened S – u correlation seems to be the result of some liquid loss from the contacting chamber as the gas speed increases.

Both mass holdup of liquid g_l

$$g_l = G_l / V = 0,209 \cdot u^{-0,79} \delta^{0,92} \quad (15)$$

and its residence time τ_{life} in the contacting chamber

$$\tau_{\text{life}} = L_{\text{cont}} / \delta \quad (16)$$

are strongly dependent on volumetric flux of water δ . The volumetric holdup of gas in the contacting chamber v_g is defined as the difference between the volume of contacting chamber V and volumetric holdup of liquid $v_l = g_l / \rho_l$

$$v_g = V - v_l. \quad (17)$$

Usually, volumetric fraction of gas $\varphi_g = v_g / v_l$ falls in the range (0,90 – 0,98).

The main interest was focused on the direct experimental determination of mass exchange efficiency and search for opportunity of its intensification in the context of the unsteady phase interaction. Some of the generalised results are briefly as follows.

Mass–exchange efficiency of LSST was estimated with the help of the following transfer coefficients. The coefficient of the liquid mass exchange $\beta_{v,l}$ represents volumetric gas flux from the gas phase to the liquid phase with respect to the whole gas–liquid volume. It was determined experimentally by the ex-

ample of carbon dioxide CO₂ desorption from its aqueous solution. $\beta_{v,l}$ – values are dependent on the gas speed and volumetric flux of water (fig. 3); the semi-empirical average approximation is in the form

$$\beta_{v,l} = 0,457 \cdot u^{0,25} \delta^{0,86} \quad (18)$$

with an accuracy of 10%.

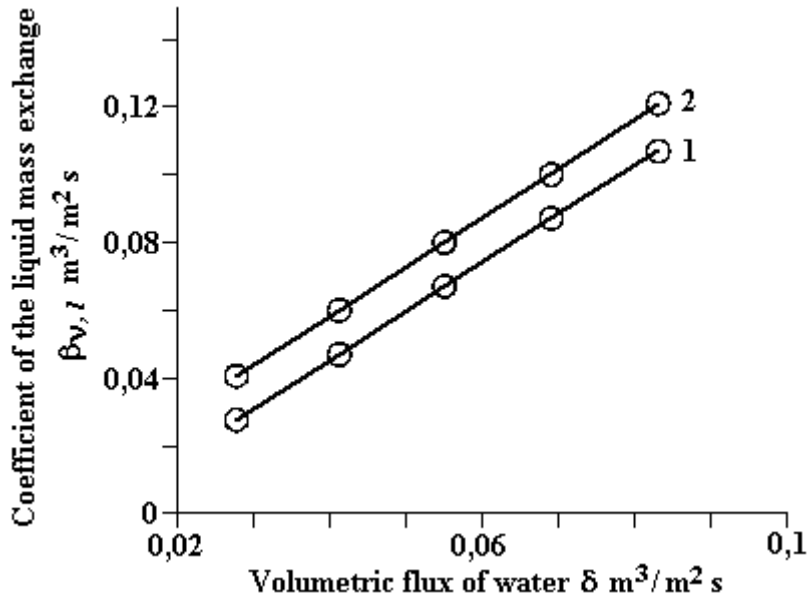


Fig. 3. Coefficient of the liquid mass exchange $\beta_{v,l}$ versus volumetric flux of water δ , 1 – $u = 10$ m/s, 2 – $u = 20$ m/s.

A comparison of Eq. (14) and (18) shows that the gas speed affects both $\beta_{v,l}$ and S equally. As a result, the coefficient of the surface mass exchange $\beta_{v,S}$, i.e., volumetric gas flux from the gas phase to the liquid phase with reference to the specific interfacial surface S , seems to be practically independent of the gas speed. Both the direct experimental plot of $\beta_{v,S}$ against u (fig. 3) and semi-empirical analytic approximation

$$\beta_{v,S} = \beta_{v,l} / S = 0,0003 \cdot u^{0,05} \delta^{0,23} \quad (19)$$

prove this feature of mass exchange in LSA.

The coefficient of the gas mass exchange $\beta_{v,g}$, i.e., volumetric gas flux from the gas phase to the liquid phase with reference to the gas volume, was determined experimentally through the rate of adiabatic evaporation of water. The weaker the solution, the more valid is the method²⁰. Therefore its use is justified considering that the solution strength does not exceed $\sim 20\%$. The correlation of $\beta_{v,g}$ with the length of the contacting chamber for a different gas speed u and volumetric flux of water δ is displayed in fig. 4. The coefficient of the gas mass exchange $\beta_{v,g}$ represents (by definition) the average product of some local index $(\beta_{v,g})_{loc}$ and local interfacial surface S_{loc} . Therefore, its decrease along the contacting chamber length is attributed to the decrease of either $(\beta_{v,g})_{loc}$ or S_{loc} . The former could occur if the diffusion on the gas side through the boundary layer quickly decays for any reason (e.g., fast equalisation of phase potentials). Otherwise, the governing factor is the duration of boundary layer formation. As to the possible decrease of S_{loc} , it may occur due to either coagulation (see above) or the effect of initial and boundary conditions. Any other admissible reason for $\beta_{v,g}$ variation is dismissed because of the high values of Re and Pe —criteria ($Re \sim 10^5$, i.e., it is turbulent regime, while $Pe \sim 10^3$, i.e., convection is the dominant process). The elbow (saturation) of the curve in fig. 4 marks the termination of the transitional unsteady period of two-phase flow formation and transition to the steady flow regime.

A specific feature of the transfer coefficient β lies in the fact that it is the most generalised index of scrubbing efficiency and hence it is a function of both the operating conditions $\beta = \beta(P, T, u, \delta)$ and design features $\beta = \beta(L, D, \tau, S)$. However, the former is more or less restricted and can not be widely varied, while the latter is completely dependent on hydro/gas-dynamics. This means that the mass exchange can be restrictively varied only by optimisation of the LSA design. Thus, from the specific point of view of the LSA designer, data in fig. 4 should be read as a practical recommendation for initial approximation of the

contacting chamber dimensions. Depending on the given flow sheet and customer demands, this quantity will be specified later in the project development.

The achieved values of index β can be found in figures 3 and 4 and table 1.

Table 1. The main LSST and LSA scrubbing variables

	Indices	Wet-bed	Venturi tube	One-stage LSA
1	Gas load (max), $V_g \text{ nm}^3/h$	~ 180 000	< 100 000	300 000
2	Number of stages in one set	1 – 2	1	Any
3	Operational regime	Co/counter	Only co-flow	Compound
4	Interfacial area, $S \text{ m}^2/m^3$	max 250	max 400	400 – 800
5	Gas speed, $u \text{ m/s}$	20 – 40	50 – 120	10 – 20
6	Contact time, $\tau \text{ s}$	0,05 – 0,30	0,02 – 0,10	0,20 – 2,50
7	Volumetric flux of water $\delta \text{ m}^3/m^2\text{s}$	0,04 – 0,10	0,40 – 1,10	0,02 – 0,10
8	Hydraulic resistance $H, \text{ Pa}$	2000 – 2500	3000 – 8000	< 1400
9	Coefficient of the gas mass exchange $\beta_{v,g} \text{ m}^3/m^3\text{s}$	5 – 8	7 – 12	20 – 30 (see text)
10	Cleaning efficiency* (dust)%	< 85	< 95	> 98
11	Cleaning efficiency (oxides)	~ (50 – 90)%	~ (60 – 95)%	~ (70 – 99)%
12	Dimensions (averaged), m	~ 5,0 / 100	~ 3,0 / 6,0	~ 3,5/10,0
13	Dry mass (averaged), kg	~ 10000	~ 6000	~ 9000

Note : * Strongly depends on size distribution $R = R(u)$.

The simplified entry of the overall purification efficiency can be presented in the form⁵ :

$$\Delta G \sim \beta \tau \delta S \quad (20)$$

Here ΔG is total amount of captured and fixed impurity (whether it be gas, liquid or solid), δ is volumetric flux of liquid, τ is residence time, S is specific interfacial surface, while β represents mass exchange coefficient.

The average values of these quantities for LSST typical regimes fall within the following ranges. Volumetric flux of water is predetermined by gas momentum $(\rho u)_g$ and lies in the range $\delta \sim (0,02 - 0,10) \text{ m}^3/m^2\text{s}$. The residence time is the sum of the fall time and one of the ascending co-flow along the contacting chamber $\tau_1 = L/u$, being equal to $\tau_{\text{life}} = \tau_f + \tau_1 \sim (0,2 - 2,5) \text{ s}$. It should be stressed that increase of the gas speed from u_1 to $u_2 = nu_1$, $n > 1$ implies not only the growth of the interfacial area, but also quadratic increase in the hydraulic resistance $\Delta H = H_2/H_1 \sim \rho(u_2)^2/\rho(u_1)^2 \sim \rho(nu_1)^2/\rho(u_1)^2 \equiv n^2$, enforced carrying away of the dispersed phase from the contacting chamber and non-linear decrease of contact time

$\tau \sim (\rho u)^{-1}$. In doing so, the product ($S\tau$) is correlated in such a way that it is a non-monotonous extremal function. Location of its extremum is dependent on the sorption efficiency and can not be estimated *a priori*.

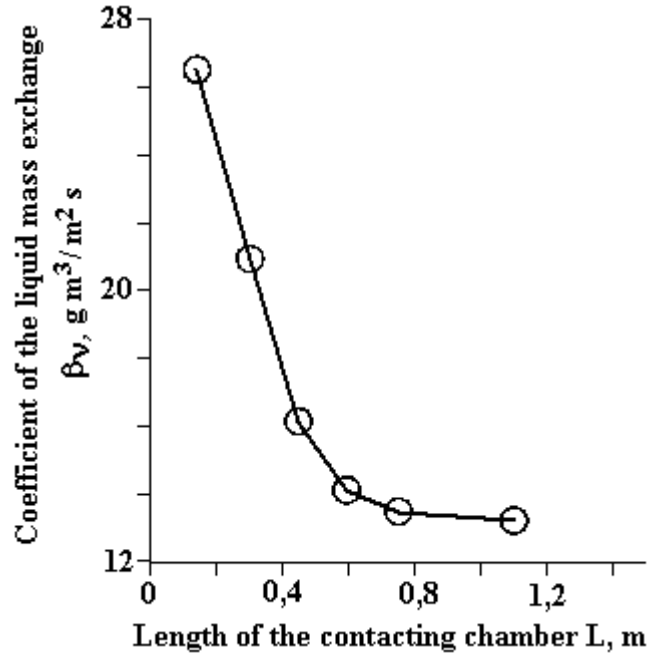


Fig. 4. Coefficient of the gas mass exchange $\beta_{v,g}$ versus height of the contacting chamber L_{cont}

Design Features

LSA units must provide both the main and some subsidiary technological operations. The inlet section is the domain of the incoming gas flux reorganization (fig. 1). It is designed for gas input and (should the need arise) the cooling of the gas by water injection. These operations can be separated; however, the combined design offers definite advantages. A contacting chamber of typical length/diameter ratio $(L/D)_{\text{cont}} \sim (1,0 - 1,5)$ serves for mixing and sorption, as well as regime stabilisation in cases of wide gas load variation or frequent (spontaneous) input/output operations. For this purpose, it can be arranged with a stabilising circular collar. The latter is installed so as to divide the inlet and contact zones. Usually, this collar is the split ring, the details (shape, number of segments and coefficient of wetted passage $\varepsilon = S_{\text{free}}/S_{\text{cont}}$) being completely determined by the flow sheet. The height of the liquid bulk in the separation chamber h_{level} is usually chosen in such a way as to provide a hydrostatic head on the recycling back-pipes $\Delta h = h_{\text{level}} - h_{\text{pipes}} \sim (0,1 - 0,3)$ m. In turn, both the overall cross-section of back-pipes $S_{\text{pipes}} \sim 0,785d^2(\Delta h)^{1/2}/\alpha(2g)^{1/2}$ (here $\alpha = 1,8 \cdot (\Delta h)^{0,92} \delta^{-0,61}$ is the coefficient of liquid discharge) and their total number $m \sim S_{\text{pipes}}/0,785d^2$ are dictated by volumetric flux of water δ and gas speed u . The fixed centrifugal separator also has some special features, particularly the efficiency of phase separation, which is very sensitive with respect to the separator geometry, including number, height, and curvature of curvilinear blades. The dimensions of the separation chamber are dictated primarily by the demands of the total precipitable water (including water vapors and droplets) in the final exhaust, being dependent as well as on the dryness factor of the primary polluted air. For this demand to be fulfilled, the gas speed along the separation chamber $u_{\text{sep}} = F(u, R)_{\text{air}}$ should be smaller than the deposition rate $u_{\text{air}}(R_{\text{air}})$ of airborne water droplets of some definite $R_{\text{air}} - \text{drop}$. Usually, the ratio $(L/D)_{\text{sep}} \sim (0,6 - 0,8)$ provides a reasonable solution to this problem. In this case, the ratio between the diameters of the contacting and separation chambers falls in the region $D_{\text{sep}}/D_{\text{cont}} \sim (u_{\text{cont}}/u_{\text{sep}})^{1/2} \sim (2 - 2,5)$.

In its turn, any LSA can be arranged as a multi-stage unit enclosed in a common shell, any stage in a series being independently optimised along any parameter^{9,10}. As this occurs, the next stage is either an identical copy of the preceding stage (so-called cascade LSA) or distinctive in any respect (combined LSA). A cascade LSA is applied for fine cleaning, since the output of the previous stage is simultaneously the input relative to the following one. A combined LSA is used when each taken separately stage is optimized along another parameter.

One Remark of Material Significance

In current engineering practice, the customer demands are a point in any real design. These demands are usually well known. They include efficiency of purification, minimisation of budget investment and/or

operational cost, minimal water consumption, dryness of the exhaust, optimal dimensions, fool-proof design (i.e., safe maintenance achievable with low-skilled operator) and sometimes unforeseen demands. The order of preference (priority) of these demands, together with the given flow sheet, could result not only in simple changes of some details (e.g., dimensions) or even radical ones in design (one, two or three-stage LSA), but often predetermine the possibility of using scrubbing technology. Generally, this priority sequence is unpredictable, hence it should be posed and approved *a priori*.

Unpredictable priority sequence of customer demands, specificity of LSST hydro/gas-dynamics, variable combination of physico-chemical parameters, character of the particular industrial site, as well as the very essence of scrubbing, lead to the point that LSA manufacturing is not repetitious work. There are sometimes apparent similarities (e.g., the same scale, impurities, physical conditions and degree of purification), which, in fact, are embodied into drastically different real plants. As is evident, to implement particular LSA, both standard design and intuitive engineering solutions (know-how) need to be used. In other words, each real case is unique and requires its own engineering design^{8,10-12}.

Conclusion

Comparison of relevant sorption and technology LSST ability factors with those of some conventional technologies, such as wet-bed^{3,5} and Venturi tube techniques^{21,22} can be found in table 1. They show that LSST combines the main merits of conventional co/counter-flow technologies, while being free of their defects.

Two key points that provide the main LSST advantages (primarily high mass-exchange efficiency) are the low absolute gas speed and spontaneous change of the counter-current regime to the co-current one. The decrease of typical gas speeds of conventional co/counter-flow technologies $u \sim (20 - 40)$ m/s down to the typical LSST – speeds $u \sim (10 - 20)$ m/s does not cause deterioration of the process on the whole; on the contrary, it enhances scrubbing efficiency while reduces control requirements. The main LSST merits and demerits can be generalised.

As indicated, both the process as a whole and some of its stages in particular (e.g., mixing, self-fragmentation and phase separation) are very sensitive to the LSA geometric proportions. Hence, more sophisticated and careful study of the engineering design (at the stage of the project development) and manufacturing (at the stage of LSA implementation) are necessary. Design errors or inaccurate manufacturing results in dramatic deterioration of scrubbing efficiency.

It may be concluded that LSST as a whole presents a successful and effective combination of well-known co-current and counter current technologies. It provides for a stable scrubbing operation and allows for reasonably simple control and monitoring of the latter. The process is conducted by using scrubbers of special design LSA.

Thus, the most specific features of LSA can be summarised as follows:

1. LSA is free of any (e.g., mechanical and/or pressure) load; hence it is safe in operation.
2. LSA has no unreliable structural units (e.g., injectors and/or any moving elements) that need careful maintenance; hence a highly skilled operator is not needed. It is a foolproof and serviceable structure.
3. LSA does not need any auxiliary facilities (e.g., re-circulation pumps).
4. LSA has low hydraulic resistance.

NOMENCLATURE

Design indices

L [m], D [m] and V [m³] – length, diameter and volume, respectively, *Physico-chemical indices*, ρ [kg/m³] – density, σ [kg/s²] – surface tension, η [kg/m·s] – dynamic viscosity.

Hydro/gas-dynamic indices

d [m²/s] – diffusion constant (Eq. 1, 2), H [Pa] – hydraulic resistance, u [m/s] – speed, V_g [m³/s] – total gas load, G_l [kg/m³] – liquid-water content, g_l [kg], v_l [m³] – mass and volumetric holdup of liquid, respectively, g_g [kg], v_g [m³] – mass and volumetric holdup of gas, respectively, δ [m³/m²·s] – volumetric flux of liquid (current water content).

Heat/mass exchange indices

$\beta_{v,g}$ [m³/m³·s] – coefficient of the gas mass exchange (volumetric flux from the gas phase to the liquid phase in relation to the gas volume), $\beta_{v,l}$ [m³/m³·s] – coefficient of the liquid mass exchange (volumetric flux from the gas phase to the liquid phase in relation to the whole gas-liquid volume), $\beta_{v,s}$ [m³/m²·s] – coefficient of the surface mass exchange (volumetric flux from the gas phase to the liquid phase in relation to the specific interfacial surface), S [m²/m³] – specific interfacial surface (interfacial area per unit volume).

Subscripts and abridgements

cont – contact, *f* – fall, *g* – gas, *ini* – initial, *l* – liquid, *loc* – local, *s* – surface, *sep* – separation, *sf* – self-fragmentation.

REFERENCES

1. List and codes of air pollutants, 1991, USSR State Department on Environment Protection, Moscow.
2. Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft), General Administrative Regulation Pertaining the Federal Emission Control Law (Technical instruction on air quality control), 1986, Germany.
3. *Chao B.T.* Transient heat and mass transfer to a translating droplet. № 91 (2). P. 273 – 281. 1969.
4. *Levenspiel O.* Chemical reaction engineering. John Willey and sons, Inc., New York-London-Sydney. 1972.
5. *Todes, O. M.* Wet-bed absorbers (Rus), L., 1983.
6. *Gupalo, Y.P., Polianin, A.D., and Riazantzev Y. S.* 1985, Heat/mass-exchange between the flow and reacting particles (Rus), Nauka, Moscow.
7. *Hesketh, K. C., Howard, E.* 1996, Wet scrubbers, Willey, N-Y.
8. *Evgrashenko V.V., et al.* Low-speed foam absorber. USSR a.c. 748940, *ibid.* 1982, USSR a.c. 839094.
9. *Evgrashenko V.V.*, Design and industrial installation of co-flow scrubber. Ph. D. Thesis, Institute of Chemical Fertilizers and Poisons, M., 1983.
10. *Ivanov V.V.* Fast heat/mass-exchange in LSA. Ph. D. Thesis, Institute of Chemical Fertilizers and Poisons. M., 1988
11. *Dimitrov V.I., Krainev G., Evgrashenko V.V., Slinko M., Ivanov, V.V.* Device for the intensive mass-change. USSR, 1990.
12. *Dimitrov, V. I., Ivanov, V. V., Krainev, G., and Evgrashenko, V. V.* Low – speed foam absorber. Israel license 102192. 1992,
13. *Ruckenstein, E.* Unsteady mass transfer near fluid-liquid interfaces // *Chem. Eng. Sci.* 1970. № 25. P. 1699– 1708.
14. *Ruckenstein, E. Muntean, O.* Mass transfer between a bubble and an oscillating liquid // *Chem. Eng. Sci.* 1970. № 25. P. 1159 – 1166.
15. *Dimitrov, V. I., Bar-Nun A.* A model of energy dependent agglomeration of hydrocarbon aerosol particles // *J. of Aer. Sci.* 1999. № 30. P. 35 – 49.
16. *Johnson A.I., Hamielec A.E., Haighton W.T.* Mass transfer with chemical reaction from single gas bubbles // *AIChE J.* 1967. № 13. P. 379 – 383.
17. *Evgrashenko V.V., Kernerman V.A., Ivanov V.V., Krainev G., Slinko M., Holpanov L.P., Dimitrov V. I.* Phase contact in a foam scrubber with the ascending single-pass flow // *Chemical Industry.* 1987. № 4. P. 43 – 47.
18. *Krainev G., Evgrashenko V.V., Slinko M., Dimitrov V.I. Ivanov V.V.* Estimation of mass-change in two-phase flow // *Chemical Industry.* 1987. № 1. P. 36 – 38.
19. *Linek V., Mayrhoferova J.* The chemical method for the determination of the interfacial area // *Chem. Eng. Sci.* 1969. № 24. P. 481 – 496.
20. *Calderbank P.H.* Mass-exchange in water and aqueous solution of two-phase systems // *Trans. Inst. Chem. Eng.* 1959. V. 37. № 3. P.173 – 184.
21. *Vatanuk W.* Estimating size and cost of Venture scrubbers // *Chemical Engineering.* 1981. P. 93 – 96.
22. *Ollero P.* Program calculates Venture-scrubber efficiency // *Chemical Engineering.* 1984.

Received 4.12.02

Summary

Fundamentals of Low Speed Scrubbing Technology (LSST) are reported. LSST belongs to neither co-flow nor counter flow conventional production strategy. It uses low gas speed ~ (10–20) m/s and spontaneous sequential modification of counter – flow into co-flow. These features provide intensive mass exchange resulting in high scrubbing efficiency (coefficient of the gas mass exchange measures up $\beta_{v,g} \sim (20–30) \text{ m}^3/\text{m}^3\text{s}$). This allows for suitable solution of some technological and environmental problems, including industrial exhaust cleaning. LSST embodies scrubbers of special design known as Low Speed Absorbers (LSA). It consists of contacting chamber in series with separation chamber, the former being intended for mixing and interaction of gas and liquid, while the latter provides phase separation. LSA is free of any mechanical or pressure loads, has low hydraulic resistance, has no unreliable structural units and needs no auxiliary facilities. It is a foolproof and serviceable construction.

ОБОБЩЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ОЧИСТКЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ В ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

*Институт прикладной физики АН РМ,

ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова

**Государственный аграрный университет Молдовы,

ул. Мирчешть, г. Кишинев, MD-2049, Республика Молдова

1. Введение. К настоящему времени накоплен достаточно богатый экспериментальный материал по изучению процессов электроочистки (ЭО) диэлектрических жидкостей от различных примесей с помощью электростатических полей. Методики и технологии отдельных процессов известны сравнительно давно [1–3], однако широта спектра практических возможностей рассматриваемых методов электроочистки делает их актуальными и на перспективу. Работы ведутся в различных направлениях: усовершенствования применяемых на практике электрофильтров (ЭФ), расширения разновидности жидкостей и примесей, достижения максимальной степени очистки в зависимости от электрофизических и механических свойств среды и требований стандартов.

Авторами выполнены экспериментальные [4 – 6] и теоретические [8] исследования по электроочистке подсолнечного масла от восков для различных конструктивных вариантов электрофильтров [5]; изучен процесс ЭО трансформаторного масла от твердых полупроводящих и проводящих примесей [6] при вынужденной прокачке жидкостей; получены формулы для зависимостей остаточной концентрации частиц примеси от времени $\varphi(t)$ и определяющих параметров процесса [7, 8]. Рассматривался режим отсутствия вынужденного движения жидкости [6], то есть расход жидкости Q через электрофильтр принимался равным нулю, затем результаты [7] расширены на случай очистки жидкости в условиях прокачки [8] и была получена формула для $\varphi^*(t) = \varphi(t)/\varphi_0$

$$\varphi^* = 1 - h^* \cdot \frac{e^{\lambda t} - 1}{e^{\lambda t} - \nu} \quad (1)$$

где

$$h^* \equiv \frac{h}{H} = \begin{cases} 1 & \text{при } \nu_0^* \leq 1, \\ \frac{Lu}{H\nu_0} & \text{при } \nu_0^* > 1. \end{cases} \quad (2)$$

Величина

$$\nu_0^* = \frac{\nu_0}{\nu_{окр}} = \frac{H}{L} \cdot \frac{\nu_0}{u}, \quad \nu_{окр}^* = \frac{L}{H} \cdot u \quad (3)$$

– безразмерная скорость вынужденного движения; L, H – эффективные длина и высота рабочей ячейки, в виде параллелепипеда; u – поперечная составляющая скорости примесных частиц, равная в общем случае

$$u = u_E + \nu_j + \nu_1, \quad (4)$$

где

$$u_E = \kappa E_0; \quad \nu_j = c \cdot \frac{\nu}{l} \left(\frac{j l^3}{k \gamma \nu^2} \right)^m; \quad \nu_{\perp} = c_0 \cdot \text{Re}^{-\frac{1}{2}} \nu_0 \quad (5)$$

– дрейфовая, конвективно-электрическая и конвективно-вынужденная поперечные составляющие скорости, соответственно.

Выражение для v_j заимствовано из работ по гидродинамике “электрического ветра” [9]. Показатель степени $1 \geq m > 0,5$, причем убывает от 1 до 0,5 с усилением электроконвективного перемешивания жидкости (или газа). В нашем случае режим электроконвекции можно считать ламинарным, то есть принять $m = 1$. Тогда, учитывая что $\nu = \eta$ – динамическая вязкость среды, для v_j получим:

$$v_j = c \frac{j l^2}{k \eta}; \quad (6)$$

где коэффициент пропорциональности $c \sim 1$, j – характерная плотность тока сквозной проводимости, k – подвижность заряженных частиц, ответственных за объемный заряд, обуславливающий электроконвекцию, l – характерный размер течения. В формуле (5) $E_0 \approx U/l_E$ – характерная напряженность поля, U – разность потенциалов между электродами, l_E – характерный масштаб изменения поля. При этом следует иметь в виду, что определение простейшей формулой E_0 оправдано лишь в случае плоскопараллельной системы электродов. В применяемых нами электрофильтрах [5] поля создаются между высоковольтным электродом в виде проволоки – 1, покрытой эмалевой изоляцией и параллельным заземленным плоским электродом – 5 (рис. 1).

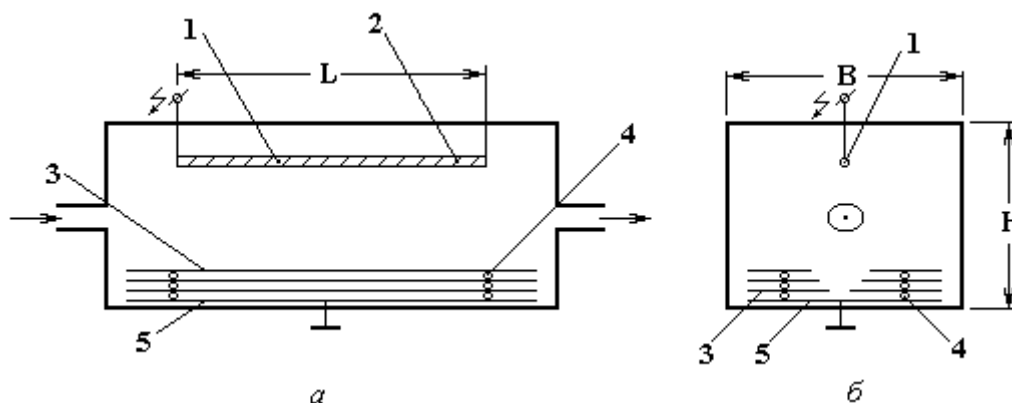


Рис. 1. Схема электрофильтра: а – вид сбоку, б – вид с торца.

1 – высоковольтный электрод ($d = 2$ мм); 2 – насечки на эмалевом покрытии;
3 – электроды с плавающим потенциалом (“ловушки”); 4 – изоляторы, 5 – противозлектрод

В электрофильтре накладываются два течения – вынужденное за счет прокачки жидкости через электрофильтр и электроконвективное, обусловленное “электрическим ветром” (ЭВ), исходящим от насечки изоляции на проволоке – 2. В качестве ловушек загрязнений, помимо электрода – 5, используются электроды – 3, приобретающие потенциалы окружающей среды (“плавающие” потенциалы) и укрепленные на изоляторах – 4. Из сказанного следует, что вопрос о выборе характерных размеров при поиске ответов на те или иные вопросы решаемой задачи ЭО не являются тривиальными. Например, характерные скорости ЭВ будут определяться размерами насечек (“перфорации”), в то время как усредненные скорости по поверхности проволоки (в ее окрестностях), очевидно, будут зависеть от диаметра проволоки, размера завихренностей по поперечному сечению электрофильтра и так далее.

Тем самым видно насколько формулы (1) – (6), полученные в [8], могут оказаться далекими от адекватного описания ими истинной картины электроочистки, поэтому эта модель может служить лишь основой для расчетных формул, учитывающих конструктивные особенности ЭФ и процесса в целом. Путем введения поправочных коэффициентов пропорциональности и модификации степеней определяющих критериев подобия можно рассчитывать на получение приемлемых для практики обобщающих расчетных зависимостей, к чему мы и переходим.

2. Представление зависимости для остаточной концентрации, как функцию времени и параметров задачи. Такое представление приведено в [8] и имеет вид:

$$\varphi^* = 1 - \frac{Lu}{Hv_0} + \frac{Lu}{Hv_0} \cdot \frac{1 - \frac{3\gamma_1\varphi_0 l_E Lu}{\gamma_0 R_0^2 v_0}}{\exp\left[\frac{kE_0 v_0}{Lu} \left(1 - \frac{3\gamma_1\varphi_0 l_E Lu}{\gamma_0 R_0^2 v_0}\right) t\right] - \frac{3\gamma_1\varphi_0 l_E Lu}{\gamma_0 R_0^2 v_0}}; \quad (7)$$

В дальнейшем предстоит упростить и конкретизировать эту зависимость с учетом экспериментальных данных.

Конструктивные особенности электрофильтра учитываются прежде всего симплексом L/H – перед которым в (7) должен быть некий эмпирический коэффициент пропорциональности, ввиду эффективной длины L и высоты H электрофильтра. В качестве l_E можно принять высоту H ячейки ($l_E = H$). Далее, физические параметры дисперсной среды приняты во внимание отношением плотностей осаждаемого слоя γ_1 и жидкости γ_0 . В случае воска в подсолнечном масле $\gamma_1/\gamma_0 \sim 1$; R_0 – учитывает размеры частиц. Если известна функция распределения (плотность вероятности) по размерам, то (7) следовало бы усреднить по этим размерам, что значительно усложнило бы задачу в целом. Поэтому такое усреднение проводить не будем. Как видно из (7) φ^* явно зависит и от начальной концентрации – φ_0 . Вынужденный поток сказывается на процесс посредством скорости v_0 , которую следует выразить через расход Q

$$v_0 = \frac{Q}{S}, \quad (8)$$

где S – эффективное поперечное сечение фильтрующей кюветы.

Заметим, что при $t \rightarrow \infty$ из (1), (4), (5), (7) следует

$$\varphi_\infty^* = \left(1 - \frac{Lv_E}{Hv_0}\right) - c_0 \frac{L}{H} Re_l^{-\frac{1}{2}} = (1 - \eta_{00}^*) - \frac{Lv_E}{Hv_0}, \quad (9)$$

где

$$v_E = u_E + v_j = kE_0 + c \frac{j l^2}{k\eta} \quad (10)$$

– электрическая часть поперечной скорости. Далее, обозначено

$$\eta_{00}^* \equiv c_0 \cdot \frac{L}{H} \cdot Re^{-\frac{1}{2}} = c_0 \cdot \frac{L}{H} \sqrt{\frac{\nu B}{Q}} \quad (11)$$

– коэффициент степени механической очистки в отсутствии поля за счет механической фильтрации жидкости, то есть из-за частичного осаждения частиц примеси на твердые стенки фильтра. Как показывают опыты [6], эта величина может достигнуть $\eta_{00} \cong 0,1 = 10\%$. Учет этого обстоятельства в первом приближении можно осуществить сдвигом начала отсчета начальной концентрации от

$$\varphi_0^* = 1 \text{ до } \varphi_{00}^* \cong 1 - \eta_{00}^* \cong 0,9. \quad (12)$$

Плотность тока можно считать прямо пропорциональной напряженности поля $j = \sigma E_0$. Тогда электрическую часть скорости можно представить в виде:

$$v_E = k_1 E_0, \quad (13)$$

где обозначено

$$k_1 \equiv k + c \frac{\sigma l^2}{k\eta} \quad (14)$$

– эффективный коэффициент подвижности, включающий в себя вторую – конвективную составляющую.

С учетом сказанного для концентрации примеси в стационарном режиме ($t \rightarrow \infty$) получим

$$\varphi_{\infty}^* = \varphi_{00}^* - A\theta, \quad (15)$$

где

$$\theta \equiv \frac{U}{Q}; \quad A \equiv \text{const} \cdot \frac{BLk_1}{H} \quad (16)$$

здесь U – разность потенциалов, A – безразмерная константа ~ 1 , подлежащая определению опытным путем.

3. Обобщение экспериментальных данных по остаточной концентрации при $t \rightarrow \infty$. Как отмечалось [8] маловероятно ожидать линейности по U/Q в формуле (15), поэтому будем искать степенную зависимость, а именно ($A^m \rightarrow A$)

$$\varphi_{00}^* - \varphi_{\infty}^* = A \cdot \theta^m. \quad (17)$$

Логарифмируя это равенство, найдем:

$$m \ln \theta + \ln A = \ln(\varphi_{00}^* - \varphi_{\infty}^*). \quad (18)$$

Обозначив

$$\ln \theta \equiv k; \quad \ln A \equiv n; \quad \ln(\varphi_{00}^* - \varphi_{\infty}^*) \equiv N, \quad (19)$$

по методу наименьших квадратов ищем \min

$$\overline{(mk + n - N)^2} = \min(m, n).$$

Приравнявая производные по n и m нулю, получим систему уравнений

$$\begin{cases} m\bar{k} + n = \bar{N} \\ m\bar{k}^2 + n\bar{k} = \overline{Nk} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} m = \frac{\overline{Nk} - \bar{N} \cdot \bar{k}}{\sigma_k^2}; \quad \sigma_k^2 \equiv \overline{k^2} - \bar{k}^2. \\ n = \bar{N} - m \cdot \bar{k} \end{cases} \quad (20)$$

Составим таблицу для определения средних значений.

Расчет конечной степени очистки (по данным [6])

№	Рисунок [6]	Кривая	U , кВ	Q , мл/мин	φ_{∞}^*	$\varphi_{00}^* - \varphi_{\infty}^*$ эксп.	$\varphi_{00}^* - \varphi_{\infty}^*$ теорет.	$ \Delta $ ошибка
1	1	1	6	7,0	0,16	0,74	0,81	0,05
2		2	9	7,0	0,07	0,83	0,84	0,01
3		3	15	10,0	0,02	0,88	0,86	0,02
4	2	1	9	20,0	0,10	0,80	0,75	0,05
5		2	9	10,0	0,06	0,84	0,81	0,03
6		3	9	4,0	0,01	0,89	0,90	0,01
7	3	1	12	11,3	0,08	0,82	0,83	0,01
8		2	12	6,7	0,02	0,88	0,88	0,00
9	4	1	15	7,7	0,02	0,88	0,89	0,01
10		2	15	5,0	0,01	0,89	0,93	0,04
11	5	1	5	19,0	0,32	0,58	0,71	0,13
12		2	5	10,0	0,07	0,83	0,76	0,07
13		3	5	3,0	0,01	0,89	0,87	0,02
14	6	1	7	17,0	0,12	0,78	0,75	0,03
15		2	7	8,0	0,04	0,86	0,81	0,05
16		3	7	3,0	0,01	0,89	0,91	0,02
17	7	1	5	10,0	0,09	0,81	0,76	0,05
18		2	7	8,0	0,06	0,84	0,81	0,03
Σ/n среднее			8,33	9,26	0,07	0,83	0,83	0,04

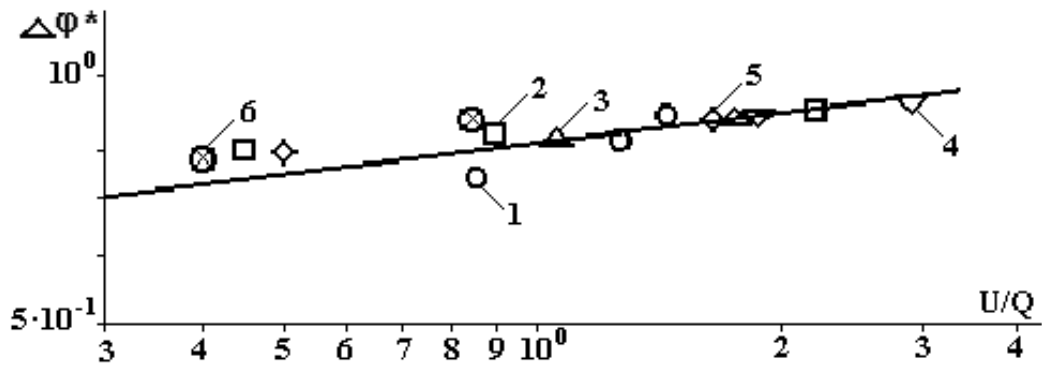


Рис. 2. Обобщающая зависимость $\Delta\varphi_{\infty}^*$ от отношения $\theta \equiv U/Q$.

Обозначения согласно таблице – другие точки совпадают с приведенными на графике. Прямая линия – расчет по формуле (21)

Расчеты приводят к следующей формуле

$$\Delta\varphi_{\infty}^* \cong 0,824 \cdot \left(\frac{U}{Q}\right)^{0,113} \quad (21)$$

или

$$\varphi_{\infty}^* \cong 0,9 - 0,824 \cdot \left(\frac{U}{Q}\right)^{0,113} \quad (22)$$

В приведенной, построенной по результатам [6] таблице, представлены экспериментальные и расчетные данные, соответствующие зависимостям (21) и (22), а также величина абсолютной ошибки между экспериментом и расчетом. Кроме того, на рис. 2 приведен график зависимости (21). Из графика и таблицы следует, что расчетные формулы (21), (22) удовлетворительно аппроксимируют экспериментальные данные.

В заключение заметим, что формулы (21) и (22) носят числовой характер в смысле, что некорректно возводить размерную величину $\theta \equiv U/Q$ в степень, поэтому она должна быть безразмерна. Корректная зависимость должна иметь вид:

$$\Delta\varphi_{\infty}^* = \text{const} \cdot \left(\frac{BLk_1}{H} \cdot \frac{U}{Q}\right)^m = \text{const} \cdot \left(\frac{BLk_1}{H}\right)^m \cdot \left(\frac{U}{Q}\right)^m$$

С другой стороны, из (21) следует

$$\text{const} = \frac{0,824}{\left(\frac{BLk_1}{H}\right)^{0,113}}$$

Приняв во внимание квадратное сечение ячейки [6], то есть $B = H$, а также $L = 1,2 \cdot 10^{-1}$ м при $k \sim q/6\pi\eta a \sim \frac{10 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{6 \cdot 3,1 \cdot 10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-6}} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с} \sim 8,6 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ ($a \sim 5 \cdot 10^{-6}$ м; $\eta = 2 \cdot 10^{-2}$ кг/м·с), вместо (21) получим безразмерную зависимость

$$\Delta\varphi_{\infty}^* \cong 24,262 \left(\frac{BLk_1 U}{HQ}\right)^{0,113},$$

более корректную с физической точки зрения.

Представляет интерес обобщение нестационарной зависимости $\Delta\varphi^*(t)$. Однако, как показывают приведенные формулы, это весьма сложная задача, требующая знания многих параметров, и такое обобщение составит предмет дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кочанов Е.С., Кочанов И.С., Скалков А.Е. Электрические методы очистки и контроля судовых котлов. Л., 1990.
2. Никитин Г.А., Никитин А.Г., Данилов В.М. Экономия нефтепродуктов используемых в технологических целях. К., 1984.
3. Коноплев В.П. и др. О применении электрических полей при рафинации подсолнечного масла в мицелле. Масложировая промышленность. 1975. № 10. С. 17 – 18.
4. Болога М.К., Потемкина П.А., Берилл И.И. Электрогидратация эмульсий вода – подсолнечное масло // Электронная обработка материалов. 1986. № 2. С. 63 – 66.
5. Болога М.К., Кожухарь И.А., Гросу Ф.П., Леу В.И. Экспериментальное исследование процесса очистки диэлектрических жидкостей от механической примеси в электрическом поле // Электронная обработка материалов. 2001. № 5. С. 34 – 39.
6. Леу В.И. Электроочистка трансформаторного масла от механической примеси в постоянном электрическом поле // Электронная обработка материалов. 2002. № 5. С. 55 – 59.
7. Гросу Ф.П., Болога М.К., Кожухарь И.А., Леу В.И. К теории очистки диэлектрических жидкостей от механической примеси в постоянном электрическом поле // Электронная обработка материалов. 2001. № 6. С. 35 – 41.
8. Гросу Ф.П., Болога М.К., Кожухарь И.А., Леу В.И. Электроосаждение механической примеси из диэлектрической жидкости при вынужденном движении в постоянном электрическом поле // Электронная обработка материалов. 2002. № 6. С. 33 – 38.
9. Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А. Электроконвекция и теплообмен. Кишинев, 1977. Штиинца, С. 320.

Поступила 11.11.02

Summary

Results of investigations on dielectric liquids purification from mechanical particles in an electric field at pumping are presented. Formulae for residual concentration in dependence on flow rate of pumping are proposed. Experimental data are generalized.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ С ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА В ЖИДКОСТИ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский 43-А, г. Николаев, 54018, Украина*

**Николаевский государственный педагогический университет Украины,
ул. Никольская, 24, г. Николаев, 54030, Украина*

В работе [1] авторами исследовались возможности существенного усиления электрического взрыва в экзотермических жидкостях за счет введения солей железа. Соли металла добавлялись к основному раствору перхлората натрия в воде и этиленгликоле. Увеличение периода пульсации объяснялось каталитическим ускорением горения за счет комплексообразования вида $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$. Вода, входя в комплекс при постоянной общей концентрации в растворе, создает участки со своей пониженной концентрацией. Эти участки оказываются более реакционно-способными.

В настоящей работе представлены более систематические данные о влиянии количества добавки катализатора на период пульсации T_p парогазовой полости. В качестве катализаторов нами предложены соли (перхлораты, хлораты, нитраты) металлов с переменной валентностью [2–4].

К этой группе относится так называемая группа железа, начиная с Sc и заканчивая Ni. Для большинства атомов рассматриваемой группы основной конфигурацией является $nd^{k+1}(n+1)s$, им соответствуют сравнительно близкие уровни энергий [2–4]. Электронным конфигурациям, содержащим несколько d -электронов, соответствует большое число термов, часть которых имеет высокую мультиплетность. Вследствие этого спектры рассматриваемых элементов характеризуются чрезвычайным богатством линий.

Поскольку уровни первых возбужденных конфигураций и основной – сравнительно близки в спектрах элементов с d оптическими электронами, обнаруживается интенсивное поглощение в видимой и ультрафиолетовой областях [2–4].

Исследования проводились на стенде с параметрами: напряжение $U = 20$ кВ, индуктивность контура $L = 1,1$ мкГ, емкость конденсатора $C = 3$ мкФ, запасенная энергия $E = 600$ Дж. Испытывались 12 экзотермических составов, теплота взрыва Q_v , которых варьировалась от 1 до 4,5 кДж/г. Составы можно разделить на две группы: растворы с $Q_v > 3,5$ кДж/г и растворы с $Q_v < 3,5$ кДж/г. Состав с $Q_v > 3,5$ кДж/г детонирует в режиме низкоскоростной детонации, скорость горения и величина выделившейся энергии составляет значительную величину как при иницировании провололочкой, так и коронным разрядом.

Группа экзотермических составов с $Q_v < 3,5$ кДж/г не детонирует, получить энергетическую добавку для таких составов удается только с помощью коронного разряда. Особенно подробно исследовался состав, в дальнейшем именуемый базовым: перхлорат натрия, этиленгликоль, вода. Такой раствор содержит минимальное количество воды, обеспечивающее отсутствие детонации. В табл. 1 представлены некоторые результаты исследований этого раствора. Содержание воды варьировалось при стехиометрическом соотношении перхлората натрия и этиленгликоля. Энергетические добавки ΔE вычислялись по соотношению к разряду в воде $\Delta E = E - 34$ Дж для разрядного промежутка $l = 5 \cdot 10^{-3}$ м, $E = E - 44$ Дж для $l = 10^{-2}$ м. Средняя энергия пульсирующей полости в воде при $l = 5 \cdot 10^{-3}$ м составляет 34 Дж, при $l = 10^{-2}$ м составляет 44 Дж. Данные табл. 1 показывают существенное увеличение энергии пульсирующей полости по сравнению с оптимальным взрывом проволоочки в воде. Более значительный рост энергии можно получить за счет использования составов более высокого теплосодержания, однако такие растворы способны детонировать в низкоскоростном режиме. Такой путь наращивания мощности связан со значительными трудностями обеспечения

безопасности работ [5]. Более приемлемым является увеличение скорости горения с помощью катализаторов.

Таблица 1. Результаты исследования базового состава

Раствор	Содержание воды, %	l , 10^{-3} м	T_n , мс	E , Дж	ΔE , Дж
Вода	100	5	8,0	35	
		10	8,5	42	
Базовый	22	5	20,8	616	572
		10	10,2	73	39
Базовый	25	5	18,0	389	365
		10	10,8	86	42
Базовый	28,4	5	15,8	270	236
Базовый	32,2	5	12,8	143	109
Базовый	37,3	5	12,0	118	84

1. Влияние количества добавки катализатора на энергию парогазовой полости

Для получения более систематических данных о влиянии добавки катализатора изучена зависимость периода пульсации T_n от концентрации в растворе катализатора, содержания воды, электропроводности и параметров разрядного контура.

В табл. 2 представлены результаты измерений энергии пульсации парогазовой полости для составов, полученных добавлением к базовому раствору с 34% содержанием воды солей кобальта: перхлората $Co(ClO_4)_2$ и хлорида $CoCl_2$ в количестве 0,53 – 0,54 моль/л при двух значениях разрядного промежутка.

Таблица 2. Увеличение энергии парогазовой полости при электрохимическом взрыве базового раствора с добавками катализатора

Катализатор	l , 10^{-3} м	ПАА, %	E_n , Дж
$CoCl_2$	5	–	515
$Co(ClO_4)_2$	5	–	494
$CoCl_2$	5	3	510
$Co(ClO_4)_2$	5	3	612
$CoCl_2$	10	–	162
$Co(ClO_4)_2$	10	–	121
$CoCl_2$	10	3	149
$Co(ClO_4)_2$	10	3	208
Базовый	5	–	120
Базовый	10	–	55

Из данных табл. 2 видно, что введение в базовый раствор $CoCl_2$ и $Co(ClO_4)_2$ обеспечивает рост энергии парогазовой полости электрохимического взрыва в ~ 4 раза.

Загущение раствора полиакриламидом (ПАА) в соотношении 3 весовые части на 100 весовых частей раствора приводит к дополнительному росту энергии для катализатора $Co(ClO_4)_2$ при $l = 5 \cdot 10^{-3}$ м. Вероятно, сказывается увеличение вязкости раствора, что приводит к уменьшению предпробойных потерь за счет падения электропроводности [6]. Желатинизация увеличивает КПД преобразования электрической энергии в механическую.

На рис.1 представлена зависимость периода пульсации парогазовой полости от концентрации в базовом растворе перхлората никеля. Кривые 1–3 соответствуют разрядным промежуткам $l = 5 \cdot 10^{-3}$; $8 \cdot 10^{-3}$; 10^{-2} м.

Концентрацию $Ni(ClO_4)_2$ изменяем за счет перхлората натрия, соблюдая, однако, нулевой кислородный баланс раствора. Содержание воды поддерживалось равным 26%. Зависимость периода пульсации для $l = 5 \cdot 10^{-3}$ м представляет собой насыщающуюся кривую, причем насыщение наступает

при концентрациях перхлората никеля 0,5 – 2%. При $l = 10^{-2}$ м кривая также стремится к насыщению, однако это достигается значительно позже. Для этой кривой характерна слабая зависимость периода пульсации от количества перхлората никеля при малых концентрациях. Все кривые имеют точку перегиба, которая сдвигается в сторону роста концентрации $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ с увеличением l и, следовательно, с падением напряженности поля U/l . Наличие точки перегиба показывает, что существуют два периода некоторой независимости скорости горения от концентрации катализатора, между которыми меняется механизм реакции. Смена этого механизма определяется не только составом раствора, но и характеристиками поля U/l .

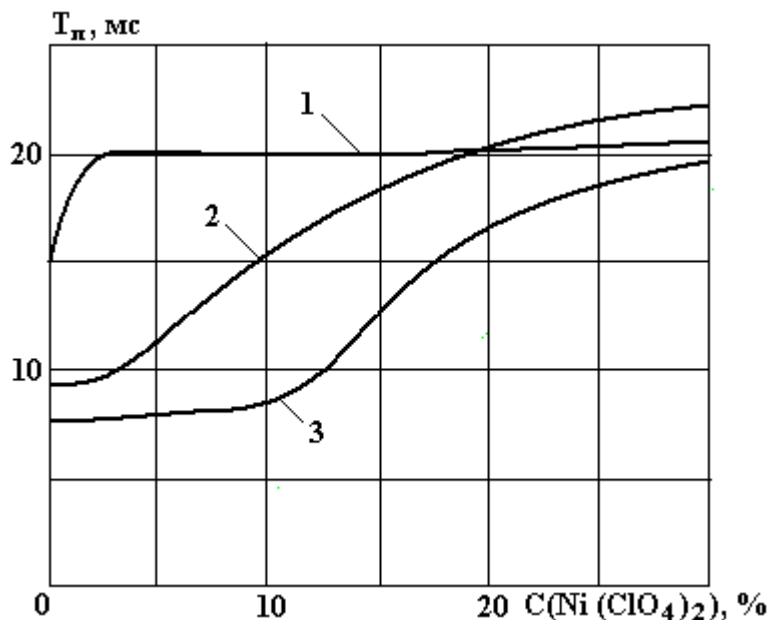


Рис.1. Зависимость периода пульсации парогазовой полости от концентрации перхлората никеля. l , м: 1 – $5 \cdot 10^{-3}$; 2 – $8 \cdot 10^{-3}$; 3 – 10^{-2}

Аналогичные зависимости получены для раствора с добавкой нитрата железа (рис.2), содержащего 26% воды. Некоторые различия имеются в концентрациях катализатора, при которых достигается насыщение зависимости $T_n = f(C)$, в случае нитрата железа насыщение наступает несколько позже при $l = 5 \cdot 10^{-3}$ м, $C = (1,5 - 3)\%$. Для обоих растворов наблюдаются примерно одинаковые зависимости периода пульсации от количества добавки катализатора как в характере кривых, так и в значении увеличения периода пульсирующей полости.

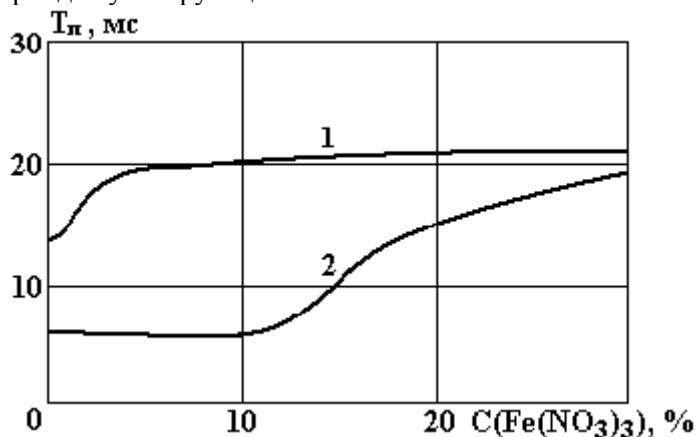


Рис.2. Зависимость периода пульсации парогазовой полости от концентрации нитрата железа. l , м: 1 – $5 \cdot 10^{-3}$; 2 – 10^{-2}

При $l = 5 \cdot 10^{-3}$ м период пульсации быстро растет до некоторого значения, которое в дальнейшем практически не изменяется. При $l = 10^{-2}$ м увеличение начинается при значительно большей

концентрации добавки катализатора, причем во всем изученном диапазоне изменения концентрации насыщение не достигнуто.

2. Влияние содержания воды в экзотермических жидкостях на каталитические свойства солей металлов

Для экзотермического состава с добавкой перхлората кобальта (11,4%) исследована зависимость периода пульсации от содержания воды при разрядном промежутке, равном $5 \cdot 10^{-3}$ и 10^{-2} м (рис.3). Из рис. 3 следует, что относительно быстрое уменьшение периода пульсации для $l = 5 \cdot 10^{-3}$ м (кривая 1) начинается при содержании 50% воды в составе, то есть при гораздо большем разбавлении, чем у базового раствора (кривая 2). Для разрядного промежутка $l = 10^{-2}$ м быстрое уменьшение периода пульсации начинается при меньших значениях концентрации воды (1' и 2'). Для концентрации кобальта (6,3%) уменьшение периода пульсации начинается при меньшем содержании воды, чем в предыдущем случае (рис. 4, кривые 1, 2).

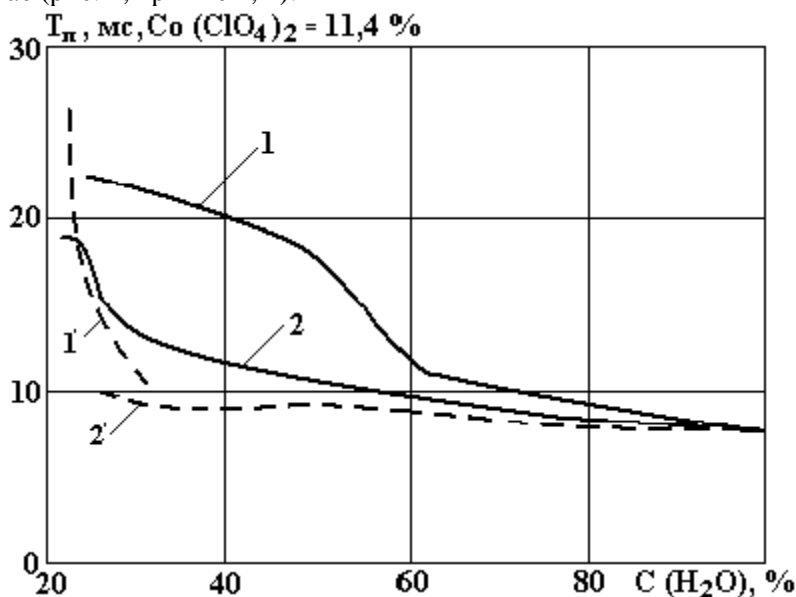


Рис.3. Период пульсации парогазовой полости в растворе перхлората кобальта.

1 – раствор с кобальтом; 2 – базовый раствор;

$l, м: 1, 2 - 5 \cdot 10^{-3}$ – сплошные линии, 1', 2' – 10^{-2}

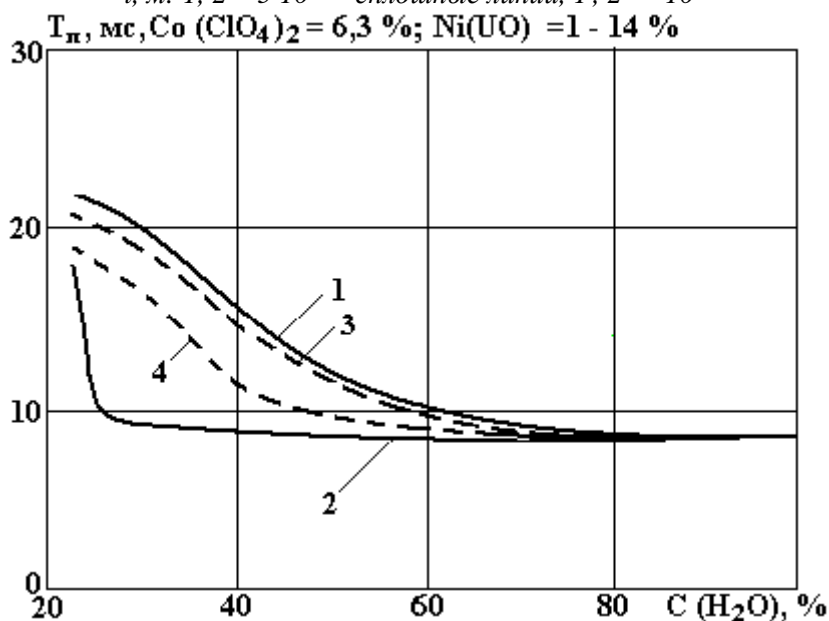


Рис. 4. Период пульсации парогазовой полости в растворах перхлората кобальта (6,3 %) и перхлората никеля (1 и 14%). $Co(ClO_4)_2$, 6,3%, 1 – $l = 5 \cdot 10^{-3}$ м; 2 – $l = 10^{-2}$ м; $Ni(ClO_4)_2$, 1%, 3 – $l = 5 \cdot 10^{-3}$ м; 14% 4 – $l = 5 \cdot 10^{-3}$ м

Влияние концентрации воды на период пульсации парогазовой полости при взрыве экзотермических составов, содержащих перхлорат железа (15 – 70%), показано на рис. 5. Сравнение периода пульсации для экзотермических растворов с катализаторами $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ (кривая 1), перхлората кобальта с концентрациями 11,4% (кривая 2) и 6,3% (кривая 3) для $l = 10^{-2}$ м представлено на рис.6. Из рисунка следует, что у перхлората железа более высокая активность.

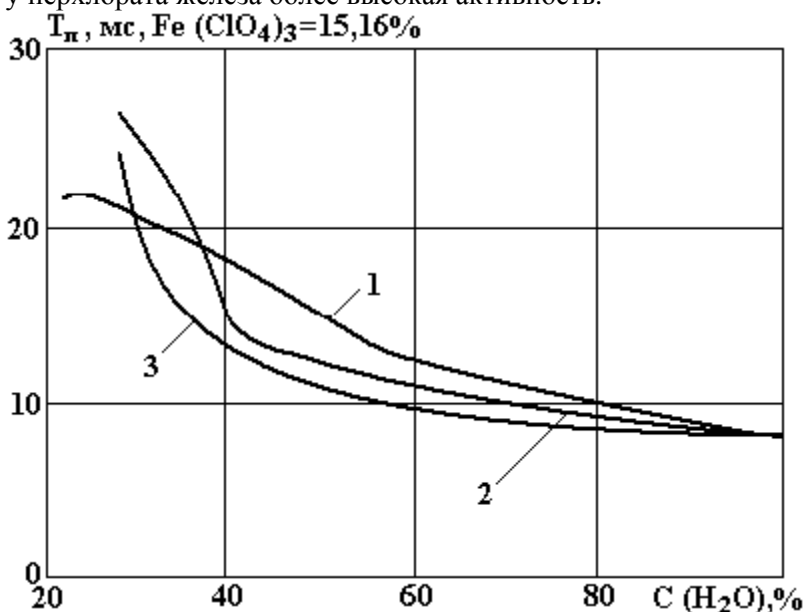


Рис.5. Период пульсации парогазовой полости в растворе перхлората железа (15,76%).

$l, \text{ м: } 1 - 5 \cdot 10^{-3}; 2 - 8 \cdot 10^{-3}; 3 - 10^{-2}$

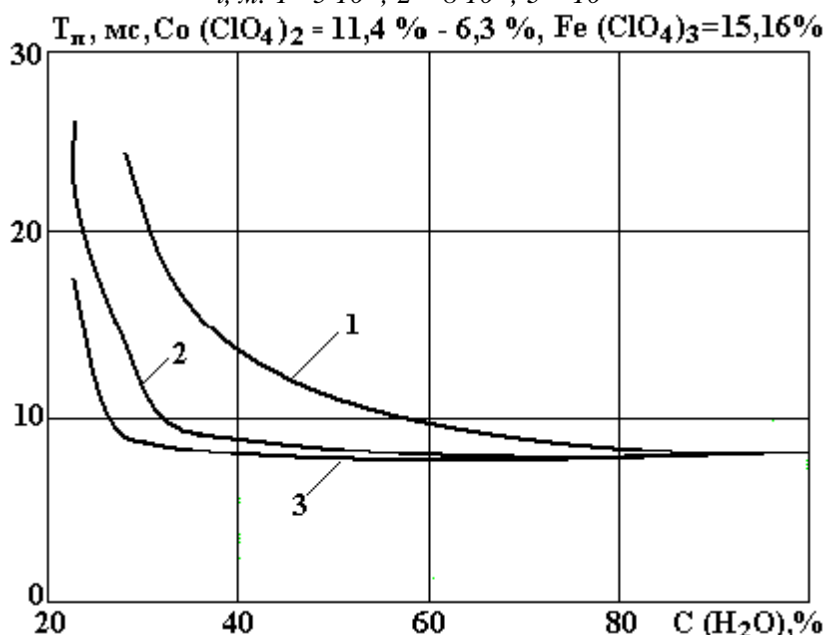


Рис.6. Период пульсации парогазовой полости в растворах перхлората железа и перхлората кобальта ($l = 10^{-2}$ м). 1 – $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, 15,76%; 2 – $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$, 11,4%; 3 – $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$, 6,3%

Для $l = 5 \cdot 10^{-3}$ м активность кобальта при концентрации 11,4% практически совпадает с активностью железа. Растворы, содержащие 6,3% $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ и (1 – 14)% $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, дают более низкие значения периода пульсации парогазовой полости.

3. Влияние электропроводности экзотермических жидкостей на период пульсации парогазовой полости

Существенное влияние на возможность и особенности взрыва экзотермической жидкости оказывает ее электропроводность. В свою очередь, характер пробоя во многом определяет энергетические параметры электрохимического взрыва.

Результаты измерений низковольтной электропроводности базового раствора и растворов с содержанием 15,76% $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ и 11,4% $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ представлены на рис.7 (кривые 1 – 3 соответственно) в виде зависимости от содержания воды в системе.

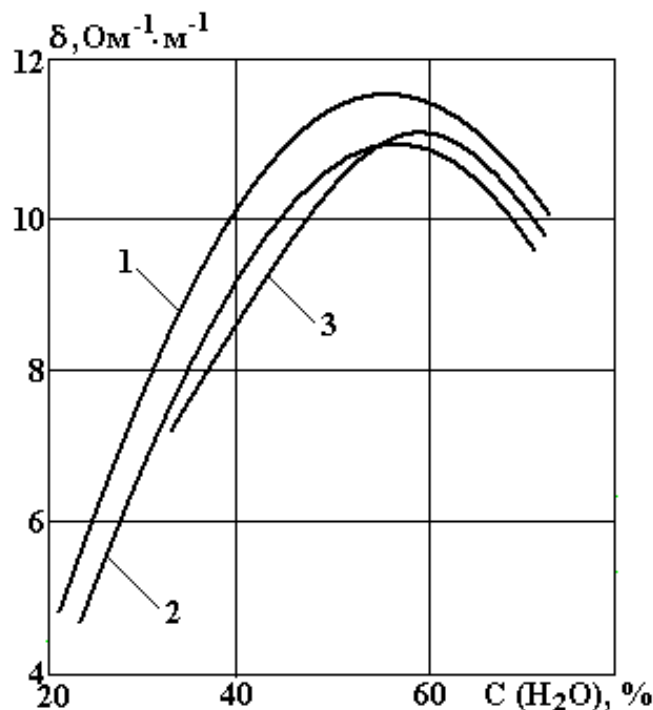


Рис. 7. Электропроводность базового раствора при добавлении различных перхлоратов.
1 – базовый раствор; 2 – $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, 15,76%; 3 – $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$, 11,4%

Соотношения остальных компонентов между собой поддерживались постоянными. Все три зависимости имеют вид кривых с максимумом значения электропроводности в области (55 – 60)% содержания воды. Объяснение появления максимума состоит в следующем. При разбавлении концентрированного раствора увеличивается степень его диссоциации. При достижении степени диссоциации, близкой к единице, электропроводность раствора начинает уменьшаться вследствие снижения концентрации растворенных солей.

При увеличении содержания перхлората никеля или нитрата железа электропроводность раствора слабо уменьшается. Введение в состав 0,5% перхлората никеля меняет электропроводность менее чем на $0,05 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$. Такое же изменение электропроводности может дать уменьшение воды в растворе на 0,06%.

Тем не менее, период пульсации при введении этого количества $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ увеличивается с 13 до 18 мс, а энергия пульсирующей полости – от 150 до 420 Дж, то есть почти в три раза. При изменении электропроводности базового состава на указанную величину за счет уменьшения воды период пульсации практически не изменяется. Аналогичные результаты дают опыты с нитратами железа.

Сопоставления данных зависимости электропроводности от концентрации воды с кривыми $T_{\text{п}} = f[C(\text{H}_2\text{O})]$ не позволяют сделать однозначного вывода о характере связи низковольтной электропроводности и энергии пульсирующей полости. Так, одинаковую ($7,8 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$) электропроводность имеют базовый раствор с 32% воды и составы с катализаторами, имеющие 37,2 и 35,5% воды. Однако базовый раствор при $l = 5 \cdot 10^{-3}$ м дает $T_{\text{п}} = 12,4$ мс, а два остальные – соответственно 20,2 и 20,0 мс, хотя теплота взрывчатого превращения у базового раствора несколько выше.

4. Влияние параметров разрядного контура

В воде характеристики разряда определяются в основном четырьмя параметрами разрядного контура: U , C , L и l . В случае экзотермических составов зависимости более сложные, однако зависимость характеристик электрохимического взрыва от этих параметров должна сохраняться.

В зависимости $T_n = f(l)$ для разряда с параметрами: $U = 20$ кВ, $L = 1,1$ мкГ, $C = 6$ мкФ характерным является наличие максимума при некотором значении l . Как показали систематические исследования, значение l тем больше, чем больше концентрация катализатора в растворе при постоянном содержании воды. Так, наибольшее значение $T_n = 21,7$ мс состава, содержащего 14% перхлората никеля и 26% воды, получено при $l = 7 \cdot 10^{-3}$ м. Наибольшее значение $T_n = 23$ мс для состава, содержащего 30% $Ni(ClO_4)_2$ и 26% воды, зафиксировано при $l = 8 \cdot 10^{-3}$ м. По-видимому, возрастающая ветвь кривых $T_n = f(l)$ объясняется увеличением количества активного вещества, попадающего в зону разряда.

Уменьшение T_n при дальнейшем увеличении l происходит, вероятнее всего, вследствие растекания энергии электрического разряда на больший объем, который данное количество энергии не способно эффективно активировать [7].

Определение зависимости периода пульсации парогазовой полости от напряжения на батарее конденсатора проводилось при поддержании постоянным (600 Дж) количества запасенной в накопителе энергии.

При увеличении напряжения от 20 до 35 кВ период пульсации при электрическом взрыве базового раствора с добавкой 0,1% перхлората никеля (26% воды, $l = 10^{-2}$ м) не увеличился, но уменьшился с 8 до 5,4 мс. При уменьшении напряжения от 20 до 14 кВ период пульсации увеличился с 10,6 до 13,8 мс.

Для этого же раствора при $l = 5 \cdot 10^{-3}$ м уменьшение напряжения от 34,5 до 14 кВ приводит к возрастанию периода пульсации с 11 до 17 мс. Зависимость периода пульсации для базового раствора с добавкой 14,3% $Ni(ClO_4)_2$ имеет максимум при 30 кВ, $T_n = 18,6$ мс.

Таким образом, прямой корреляции между напряжением, периодом пульсации и концентрацией катализатора получить не удалось.

Выводы

Каталитические свойства солей переходных металлов связаны со способностью создания большого числа активных комплексов. Под комплексами переходных металлов понимают устойчивый заряженный или незаряженный агрегат, образованный ионом металла или атомом, непосредственно связанным с группой ионов или нейтральных молекул. Связь между устойчивым атомом и лигандом напоминает ковалентную, но образуется за счет перекрытия не одноэлектронных, а двухэлектронной орбитали лиганда и вакантной орбитали центрального атома. В образовании связи принимают участие заполненные d -орбитали атома переходного металла и разрыхляющей орбитали лиганда [8 – 11].

Известно большое число комплексов переходных металлов, но только их незначительная часть проявляет каталитическую активность. Комплексы могут обладать каталитической активностью в том случае, если они содержат хотя бы одно свободное место в координирующей сфере.

Попытки установить детальный механизм каталитического действия комплексов переходных металлов, осуществляемые на протяжении многих десятилетий, хотя и позволяют предполагать в общих чертах схему процесса, но, тем не менее, остаются невыясненными многие существенные детали.

Обычно удается выделить четыре основные стадии каталитического действия комплексов переходных металлов [8 – 11]: 1. Образование соединений со свободным координационным местом; 2. Координация реагентов; 3. Реакция между координированными молекулами; 4. Регенерация исходных комплексов.

Роль катализатора сводится к снижению энергии активации за счет образования связей между атомами, входящими в состав активного центра, и реагентом. Суммарная скорость реакции может быть выражена в виде [8 – 11]

$$k = A \exp\left(\frac{E^*}{RT}\right),$$

где A – частотный фактор, E^* – энергия активации.

Малые скорости реакции часто связаны с высокими энергиями активации, реакция может протекать только в том случае, если энергия реагентов достаточна для преодоления этого барьера. Присутствие катализатора создает возможность другого пути реакции с иным переходным состоянием.

ем, для которого A может быть больше, а E^* меньше. На центральном атоме комплекса происходит одновременное активирование двух реагентов.

Для выявления механизма увеличения скорости горения и периода пульсации парогазовой полости исследовано влияние содержания воды и электропроводности экзотермических составов, концентрации катализатора, параметров разрядного контура на каталитические свойства солей металлов с переменной валентностью.

Вода, входящая в состав экзотермических растворов, оказывает ингибирующее действие. Это видно из результатов исследования базового раствора (табл. 1). Каталитическое свойство солей металлов связано с понижением активности воды вследствие образования комплексов. Вода, входя в комплекс при постоянной общей концентрации в растворе, создает участки со своей пониженной концентрацией. Эти участки оказываются наиболее реакционно-способными. Если электрическая энергия, вводимая в экзотермический состав, достаточно велика, то даже небольшие добавки катализатора приводят к резкому увеличению скорости реакции и периода пульсации полости. Если электрическая энергия мала, то требуется значительное количество катализатора для того, чтобы связать воду в комплексах и создать большое количество активных “безводных” участков.

Зависимости периода пульсации парогазовой полости от концентрации в растворе катализатора представляют собой насыщающиеся кривые. Они имеют точку перегиба, которая сдвигается в сторону роста концентрации катализатора при увеличении l . Наличие точки перегиба показывает, что существуют два периода некоторой независимости скорости горения от концентрации катализатора, между которыми меняется механизм реакции. Смена этого механизма определяется не только составом раствора, но и характеристиками поля U/l .

Сравнение кривых $T_n = f(Ci)$ для различных концентраций солей металлов показывает более высокую активность перхлората железа. Добавление в базовый раствор 0,53 моль/л солей кобальта $Co(ClO_4)_2$ и $CoCl_2$ обеспечивает рост энергии парогазовой полости электрохимического взрыва приблизительно в 4 раза. Загущение раствора поликриламидом приводит к дополнительному росту энергии пульсирующей полости за счет уменьшения предпробивных потерь [6].

Введение в экзотермический состав перхлората никеля или нитрата железа слабо меняет ее низковольтную электропроводность. Тем не менее, при введении 0,06% $Ni(ClO_4)_2$ период пульсации увеличивается с 13 до 18 мс, а энергия парогазовой полости почти в 3 раза. Исследования позволяют утверждать, что резкое увеличение периода пульсации и энергии парогазовой полости при введении в экзотермический состав солей кобальта, никеля или железа вызвано не только изменением низковольтной проводимости, но, по всей видимости, изменениями, произошедшими в результате формирования высоковольтной проводимости и самого механизма химической реакции. Сопоставление данных зависимости электропроводности от концентрации воды с кривыми $T_n = f[C(H_2O)]$ не позволяет сделать однозначный вывод о характере связи низковольтной электропроводности и энергии пульсирующей полости.

В зависимости $T_n = f(l)$ характерным является наличие максимума при некотором значении l . Значение l тем больше, чем выше концентрация катализатора в растворе при постоянном содержании воды. Возрастающая ветвь кривых $T_n = f(l)$, по-видимому, объясняется увеличением количества активного вещества, попадающего в зону разряда. Уменьшение T_n при дальнейшем увеличении l происходит, вероятнее всего, вследствие растекания энергии электрического разряда на больший объем, который данное количество энергии не способно эффективно активизировать.

Исследования зависимости периода пульсации парогазовой полости от напряжения и индуктивности разрядной цепи проводились при поддержании постоянным (600 Дж) количества запасенной в накопителе энергии. Прямой корреляции между напряжением, индуктивностью, периодом пульсации и концентрацией катализатора получить не удалось.

Таким образом, данные исследований позволяют для конкретного технологического процесса подбором величин l , концентрации воды, катализаторов в экзотермической жидкости получить необходимые величины T_n и энергии парогазовой полости при электрохимическом взрыве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов В.В., Щербак А.Н. Каталитические свойства солей железа // Физика импульсных разрядов в конденсированных средах: Тез. Докл. VIII научной школы (сентябрь, 1997 г.). Николаев, 1997.

2. *Собельман И.И.* Введение в теорию атомных спектров. М., 1963.
3. *Спайс Дж.* Химическая связь и строения. М., 1966.
4. *Кондратьев В.Н.* Структура атомов и молекул. М., 1959.
5. *Кутузов Б.Н., Скоробогатов В.М., Ерофеев И.Е. и др.* Справочник взрывника. М., 1988.
6. *Иванов В.В., Щербак А.Н., Иванов А.В.* Влияние структурной перестройки воды на условия формирования высоковольтного электровзрыва // *Электронная обработка материалов.* 1999. № 2. С. 40 – 41.
7. *Ерыгин А.Т.* Воспламенение взрывчатых смесей от электрического разряда и обеспечения искробезопасности электрических цепей. М., 1980.
8. *Гейтс Б., Кейцир Дж., Шуйт Г.* Химия каталитических процессов. М., 1981.
9. *Денисов Е.Т.* Кинетика гомогенных химических реакций. М., 1988.
10. *Желиговская Н.Н., Черняев И.И.* Химия комплексных соединений. М., 1966.
11. *Лисичкин Г.В., Юффа А.Я.* Гетерогенные металло-комплексные катализаторы. М., 1981.

Поступила 28.05.02

Summary

The reasons for abrupt increase in combustion velocity and pulsation period of vapour-gas cavity development due to introduction of the salts of metals with variable valency into energy extracting compositions are studied. As catalysts such salts of metals as chlorates, perchlorates and nitrates were used. They are the salts of nickel, cobalt and ferrum. It is shown that the dependencies of the cavity pulsation period on the catalyst concentration are saturating curves with some overbending. The existence of the bending point shows that there are two zones of the combustion velocity which are independent on the catalyst concentration. The mechanism of the reaction changes in the region between the zones. Catalysis properties of the metal salts are connected with some decrease in the water activeness owing to the chemical complex formation. The volumes with low concentration of water turn out to be more capable for the reaction. The data of investigations allow to obtain necessary values of the pulsation period and energy for vapour-gas cavity under electric chemical explosions by adjusting the values of the discharge gap, concentration of water and the catalyst in the exothermal liquid for a definite technology.

СОВМЕЩЕНИЕ ПОДВОДНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА И СОБСТВЕННОГО ГИДРОАКУСТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧАТЕЛЯ. ЧАСТЬ 1 (Исследование физической эффективности генерирования импульсного акустического поля)

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
просп. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина*

Повышение эффективности электровзрывной обработки материалов при одновременном снижении энергозатрат процесса является актуальной задачей. Одним из направлений ее решения может стать совместное электровзрывное и ультразвуковое воздействие на объект обработки, причем энергией для возбуждения ультразвукового поля является последствие подводного электрического взрыва – генерируемый им гидропоток [1]. С технической точки зрения это попытка повысить энергонапряженность процесса при одновременном снижении расхода энергии на единицу меры процесса обработки.

Известно также, что в технологических целях подводный электрический взрыв осуществляют в среде, содержащей большое количество газовых пузырьков [2]. При этом для активизации пульсации пузырьков важно влияние на них упругих колебаний с частотой, близкой к резонансной, зависящей от размеров пузырька [3].

Явление возникновения акустического излучения при набегании гидропотока на специальные гидродинамические излучатели изучено и находит практическое применение, однако при этом используются стационарные потоки жидкости, набегающие на излучатель со скоростью 25 – 40 м/с [4]. Таким образом, в гидродинамических преобразователях образование звука происходит за счет механической энергии струи жидкости [5].

Наибольшее распространение получили преобразователи с пластинчатыми или стержневыми колебательными устройствами, а также вихревыми и роторными. Первые два типа работают по принципу резонансных колебаний пластин или стержней при воздействии на них струи жидкости, вытекающей под давлением из сопла. Пластины или стержни имеют клиновидную заточку. Струя жидкости, попадая на препятствие необтекаемой формы, срывается и образует вихри, следующие один за другим. Периодически изменяющееся давление в зоне вихревого движения влечет за собой возникновение акустических волн.

Если подобрать форму, размеры, свойства материала, способ крепления пластин так, чтобы резонансные частоты их изгибных колебаний совпадали с частотой следования вихрей, то интенсивность генерируемой звуковой волны резко увеличивается.

Таким образом, используя интенсивные гидропотоки, возникающие при подводном электрическом взрыве, и направляя их на гидродинамические излучатели, можно дополнительно к чисто электровзрывному воздействию получить мощные импульсные ультразвуковые поля, которые будут способствовать возникновению, развитию и интенсификации процессов электровзрывной кавитации. К сожалению, не известны результаты взаимодействия электровзрывных высокоскоростных струй жидкости с гидродинамическим излучателем.

Методика экспериментальных исследований

Исследования выполнялись в акустическом реакторе, конструктивная схема которого приведена на рис. 1. Обработка жидкости в реакторе производилась как при ее непрерывной прокачке, так и в дискретном режиме.

Генератор импульсных токов, к которому подключался реактор, позволял формировать импульсы тока при $U_0 = 50$ кВ и в соответствии с изменением величины емкости накопителя с энергией

в импульсе $W = 2,4; 1,25; 0,625$ кДж. Частота посылок импульсов была соответственно $f = 1; 2; 4$ Гц. Как показано на рис. 1, акустический реактор снабжался электродной системой направленного воздействия (см. рис. 1 (2, 3) тремя типоразмерами гидродинамических излучателей и устанавливаемыми в их плоскости гидрофонами.

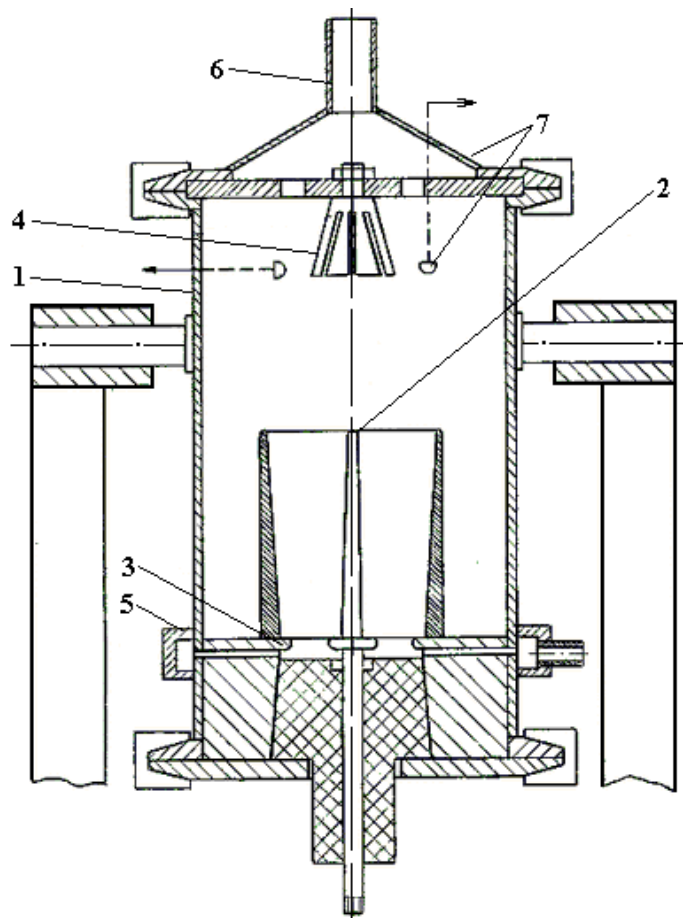


Рис. 1. Экспериментальная электроразрядная камера

*1 – корпус; 2 – электрод-анод; 3 – электрод-катод; 4 – гидродинамический излучатель;
5 – коллектор подачи жидкости; 6 – патрубок отводящий; 7 – гидрофон*

При проведении исследований использовались измерительные системы акустических параметров фирмы "Брюль и Кьер" (B&K). Перечень приборов приводится в табл. 1.

При проведении данных исследований постоянными принимались параметры: рабочее напряжение – $U_0 = 50 \pm 2,5$ кВ; индуктивность разрядного контура $L = 4 \pm 0,5$ мкГ;

Варьируемыми параметрами принимались: энергия единичного импульса – W ; частота следования импульсов – f ; типоразмер гидродинамического излучателя.

Была использована конструкция конического разрядного резонатора переменного сечения с консольным закреплением по оси разрядной камеры. Использовались три типоразмера с различной толщиной торцевой кромки (1; 2; 4 мм), что позволяло определить влияние конусности корпуса резонатора и толщины торцевой кромки на характер акустического возмущения, а также на результат его воздействия на объект обработки. Численные значения этих трех параметров приведены в табл. 2.

Для измерения генерируемых импульсов давлений использовался широкополосный датчик давления, чувствительный элемент которого представлял собой цилиндр из пьезокерамики ТВК-5 диаметром и высотой 8 мм. Перед проведением исследований измерительный датчик давления калибровался на установке для абсолютной градуировки гидрофонов типа УГГ, разработанной и аттестованной в качестве образцового средства измерений ВНИИФТРИ, в полосе частот от 1 Гц до 10 кГц. Неисключенная систематическая погрешность градуировки составляет менее 1дБ при доверительной вероятности 0,95.

Таблица 1. Перечень использованных приборов

Прибор	Тип	Пределы измерений	Погрешность, %; класс	Стандартные технические условия
1. Сосуд для измерения электропроводности растворов мостовым методом	X-38	$30 - 3 \cdot 10^4$ Ом	± 10 %	ТУ25.04.1089-73
2. Мост реохордный	P-38	$30 - 3 \cdot 10^4$ Ом	$\pm 1,5$ %	ТУ25.04.1099-73
3. Секундомер механический	СОСпр26	60 мин; 60 с	Кл.3	ГОСТ 5072-79
4. Осциллограф	C8-14	Не более 500 В	± 2 %	ТУ2.044.080
5. Счетчик импульсов	СИ206-1	0 – 999999	–	ТУ25.01.888-78
6. Штангенциркуль	ШЦ-160	0 – 100 мм	0,05 мм	ГОСТ 166-89
7. Киловольтметр	C 100	0 – 75 кВ	Кл.1,5	ТУ25.04.902-73
8. Цилиндр с пробкой		0 – 100 мл		ГОСТ 1770-74
9. Стакан лабораторный		0 – 100 мл		ГОСТ 10384-72
10. Весы лабораторные	T-5000		Кл.2	
11. Гидрофон	1П08	1 Гц – 40 кГц	± 1 дБ	V&K
12. Предусилитель	2650	3 Гц – 200 кГц	0,25 %	V&K
13. Анализатор спектра	2033	0 – 20 кГц	$\pm 0,2$ %	V&K
14. Цифровой магнитофон	7400		1ош на 10^9 отсчетов	V&K
15. Самописец	2308		0,2 %	
16. ЭВМ-анализатор	IN-110	0 – 50 кГц		"Интертекник"

Таблица 2. Варьируемые параметры

Энергия, кДж	Частота, Гц	Излучатель	Энергия, кДж	Частота, Гц	Излучатель	Энергия, кДж	Частота, Гц	Излучатель
0,625	4	1	1,25	2	1	2,5	1	1
0,625	4	2	1,25	2	2	2,5	1	2
0,625	4	3	1,25	2	3	2,5	1	3

Калибровка датчика давления проводилась в соответствии с методикой измерений МИ 2040–89 [6].

Частотная характеристика чувствительности используемого в эксперименте приемника давлений в полосе 1 Гц – 10 кГц приведена в табл. 3.

Градуировка датчика давления в диапазоне частот от 10 до 40 кГц проводилась на маятниковой установке для динамической калибровки широкополосных приемников [7]. Чувствительность гидрофона в этом диапазоне частот приведена в табл. 3. Среднеквадратичное значение погрешности калибровки на указанной установке составляет не более 2,5%.

Измерение спектрально-временных параметров волн давления, генерируемых электровзрывным устройством, осуществлялось при помощи спектроанализатора типа 2023 фирмы V&K, на который сигналы поступали через усилитель зарядов типа 2650 или непосредственно с измерительного гидрофона. Результаты регистрации заносились на цифровой магнитофон типа 7400 и в дальнейшем использовались для детальной статистической и спектральной обработки на ЭВМ IN-110 французской фирмы "Интертекник".

Регистрация и спектральный анализ временных параметров процесса проводилась в полосе от 0 до 20 кГц, что определялось заданной областью измерений и соответствующими техническими возможностями используемой аппаратуры. Характерный размер приемника давления d в наших ис-

следованиях принят 8 мм, следовательно, длину волны $\lambda_с$ в жидкости на верхней частоте рабочего диапазона $f_с = 20$ кГц можно определить по формуле $\lambda_с = C/f_с = 75$ мм.

Таблица 3. Частотная характеристика приемника давлений

Частота, Гц	Чувствительность, мкВ/Па	Частота, Гц	Чувствительность, мкВ/Па	Частота, Гц	Чувствительность, мкВ/Па	Частота, Гц	Чувствительность, мкВ/Па
1	7,5	16	7,7	250	7,9	4000	8,0
1,25	7,5	20	7,6	315	7,9	5000	7,9
1,6	7,5	25	7,6	400	7,8	6300	7,9
2	7,5	31,5	7,7	500	7,9	8000	7,9
2,5	7,5	40	7,6	630	8,0	10000	7,9
3,15	7,5	50	7,7	800	8,0	12500	7,8
4	7,5	63	7,8	1000	8,0	16000	7,7
5	7,5	80	7,9	1250	8,0	20000	7,8
6,3	7,6	100	7,9	1600	8,0	25000	7,7
8	7,6	125	7,8	2000	8,0	31600	7,5
10	7,7	160	7,8	2500	8,0	40000	7,4
12,5	7,7	200	7,8	3150	8,0		

Таким образом, для выбранного диапазона частот регистрации импульсов давления, генерируемых электроразрядным устройством, выполняется условие $d \ll \lambda_с$, что позволяет утверждать о корректности измерения спектрально-временных параметров исследуемого процесса в диапазоне частот до 20 кГц [8].

Размещение датчика давления показано на рис. 1. В процессе экспериментальных исследований датчик вводился в камеру как параллельно оси с расположением рабочей части датчика от среза лепестка гидродинамического излучателя на расстоянии 10 мм, так и перпендикулярно оси через корпус камеры на таком же расстоянии от ГДИ. Датчик был снабжен дополнительной диэлектрической втулкой для крепления на элементах конструкции разрядной камеры.

Результаты исследований

Основные исследования выполнялись на стенде с использованием гидродинамического излучателя ГДИ-3, частота собственных колебаний которого при обтекании стационарным потоком жидкости составляет 15 кГц [9]. Параметры разрядного контура выбраны по результатам прикладных исследований технологий, результаты которых изложены во второй части данной статьи.

На рис. 2 приведены характерные временные реализации импульсного давления, регистрируемого в исследуемой разрядной камере без ГДИ. Для них характерно наличие трех равноотстоящих пиков давления (А, В, С) в фазе сжатия. Их появление вызвано отражением первого импульса сжатия от граничных поверхностей камеры и опорной решетки с отверстиями

Необходимо отметить, что в форме регистрируемой волны давления нет интенсивного пика, вызванного первым схлопыванием пульсирующей после разрядной парогазовой полости, характерного для электрического взрыва в свободном объеме жидкости. Конструкция камеры и ее электродная система предусматривала именно обеспечение такого режима электрического взрыва.

На рис. 3 представлены зависимости давление-время, зарегистрированные измерительным гидрофоном при установке на предусмотренное место ГДИ. Кривые характеризуются наложением высокочастотных колебаний на экспоненциально затухающую часть положительной фазы давления, а также отсутствием пиков А и В, имеющихся в сигналах, генерируемых электрическим разрядом в камере без ГДИ. Высокочастотные пульсации давления (на рис. 3 указаны стрелками) имеют характерную длительность, равную приблизительно $70 \cdot 10^{-6}$ с, то есть частоту $f = 14,3$ кГц. Точность вычисления частоты колебаний определялась интервалом дискретизации Δt аналого-цифрового преобразователя (АЦП) анализатора на частоте 20 кГц, составляющем $19,53 \cdot 10^{-6}$ с. Отмечено также то, что в диапазоне малых амплитуд давлений проявляется пик давления, вызванный отражением от граничных поверхностей камеры, аналогичный такому же в волне давления, регистрируемой гидрофоном в разрядной камере без ГДИ.

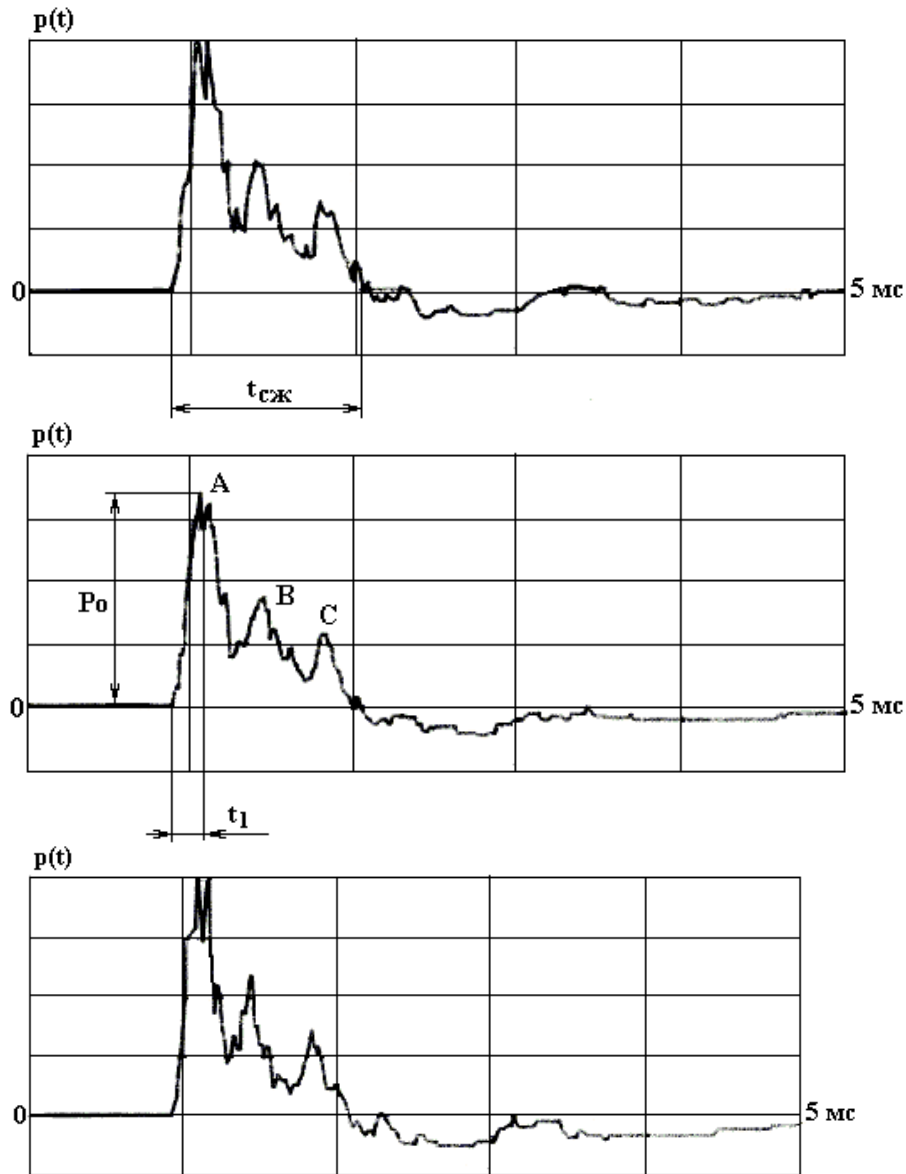


Рис. 2. Зависимость давления во времени для различных разрядов в камере без ГДИ

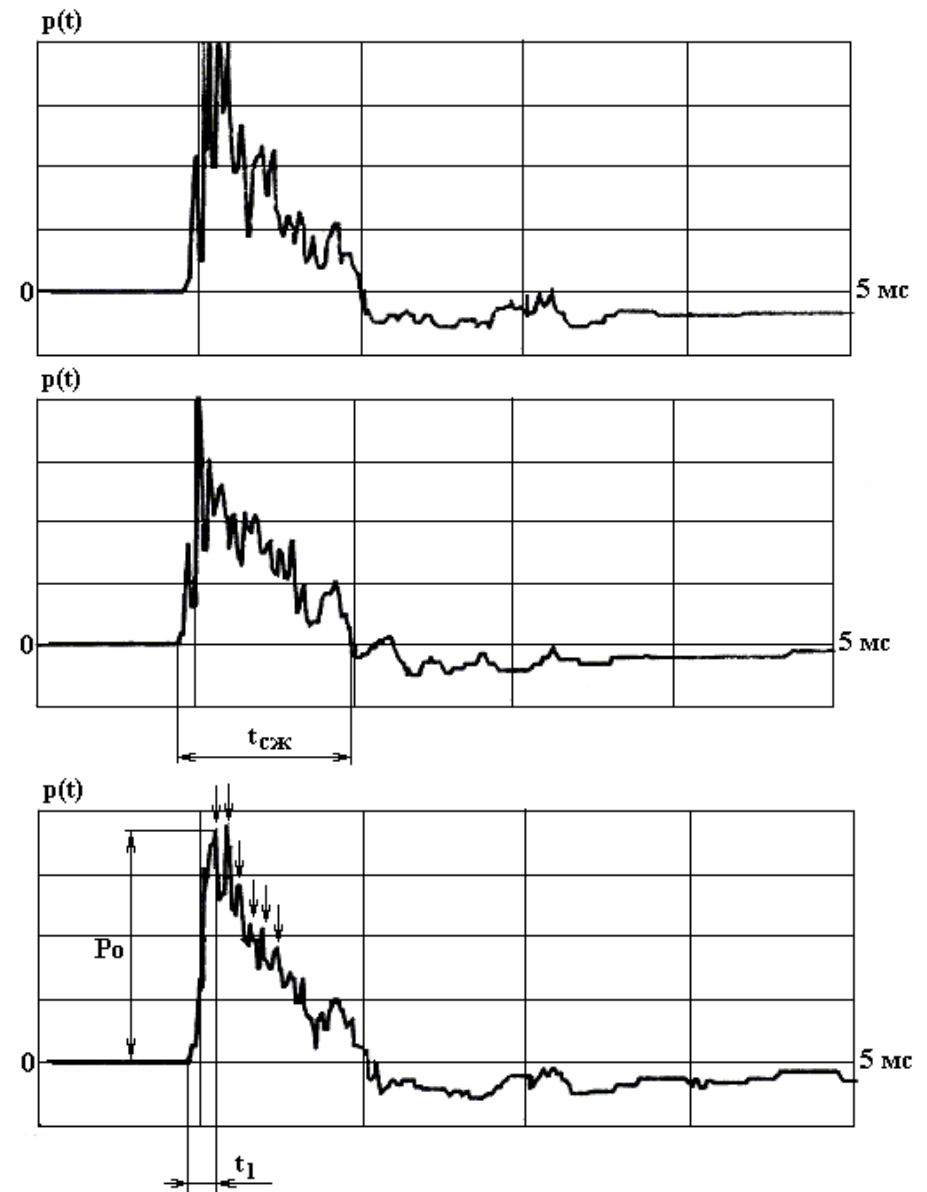


Рис. 3. Зависимость давления во времени для различных разрядов в камере с ГДИ

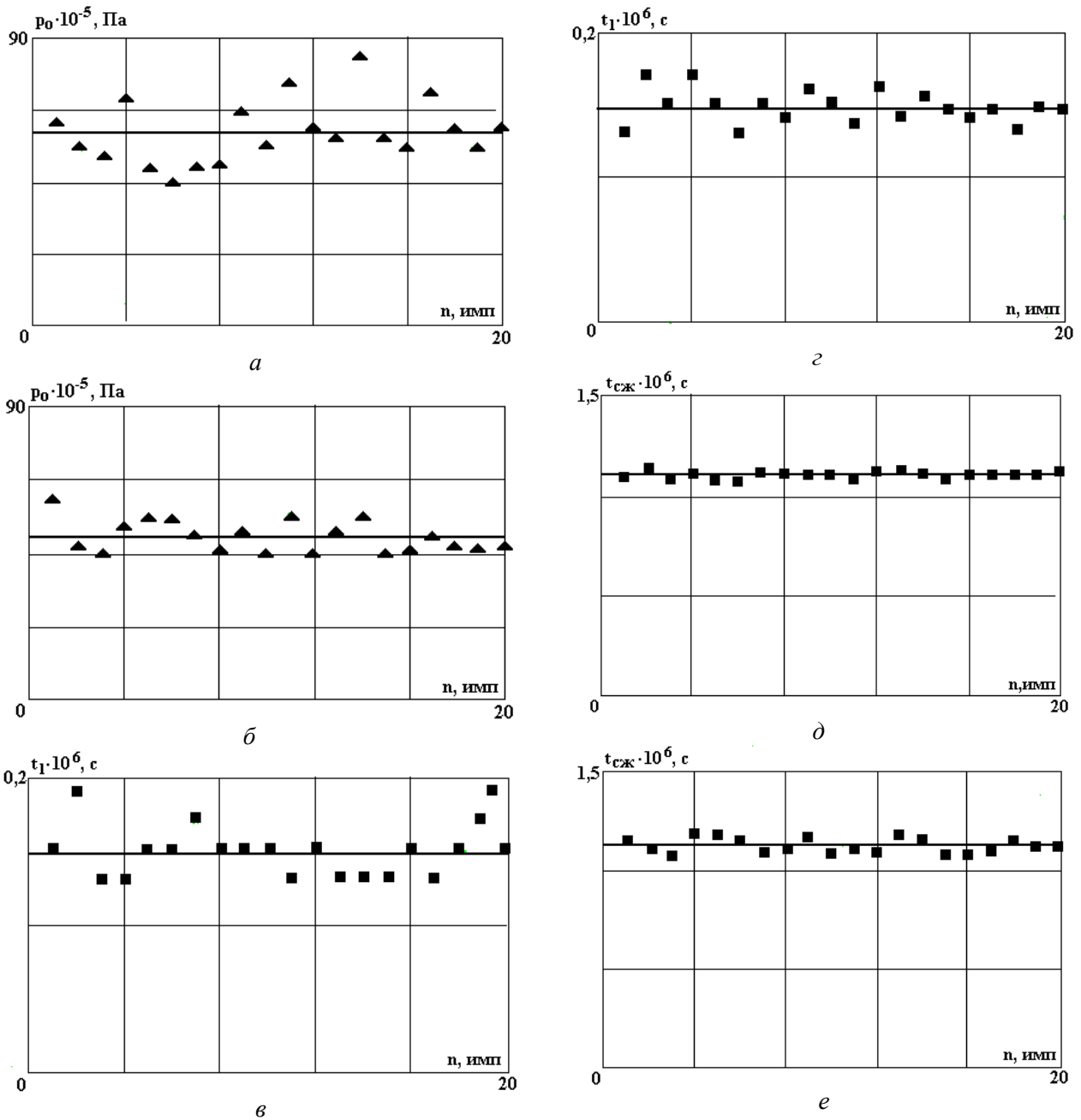


Рис. 4. Экспериментальные и среднестатистические значения: амплитуды давления p_0 ; времени нарастания давления от нуля до максимума t_1 ; длительности положительной фазы давления $t_{сж}$ (с ГДИ – а, в, д; без ГДИ – б, г, е)

На рис. 4, а, в, д и 4, б, г, е приведены экспериментальные и среднестатистические значения амплитуд давления p_0 , времени нарастания давления от нуля до максимума t_1 , времени положительной фазы давления $t_{сж}$ при наличии ГДИ в разрядной камере и его отсутствии соответственно. Здесь экспериментально полученные значения указанных параметров изображены треугольниками и квадратами, а их усредненные по 20 измерениям значения – сплошной линией. Усредненные значения t_1 и $t_{сж}$ практически в обоих случаях не отличаются, а значение амплитуды давления p_0 в случае использования ГДИ увеличивается с $50 \cdot 10^5$ до $60,2 \cdot 10^5$ Па.

На рис. 5, а–г приведены спектральные плотности амплитуд (СПА) характерных электрических сигналов, поступающих с датчика давления в децибеллах. Анализ спектрограмм показывает для данных параметров и конструкции ГДИ повышение звукового давления в диапазоне частот от 8 до 16 кГц с последующим снижением в области более высоких частот. Характерной особенностью полученных спектров сигналов является наличие узкополосного подъема в районе 14 кГц, что подтверждает данные анализа временных реализаций процесса – наличие пульсаций давления с частотой 14,3 кГц (см. рис. 3).

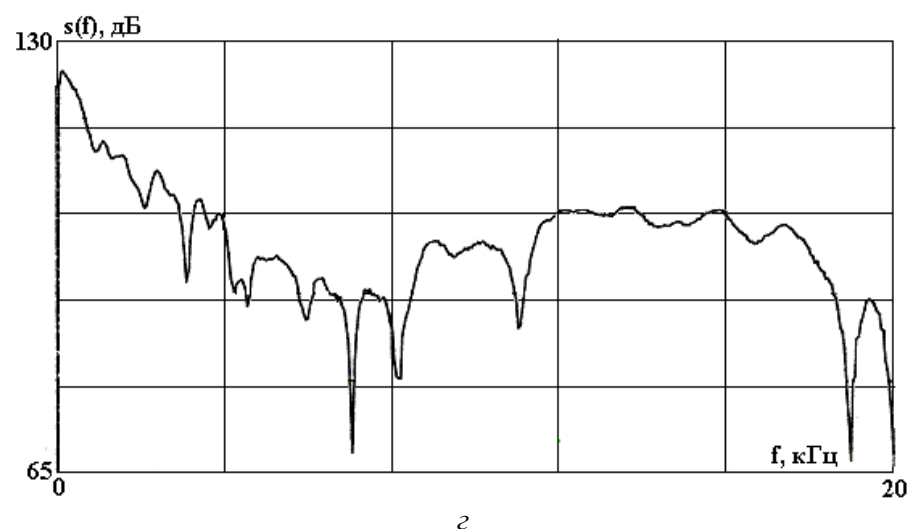
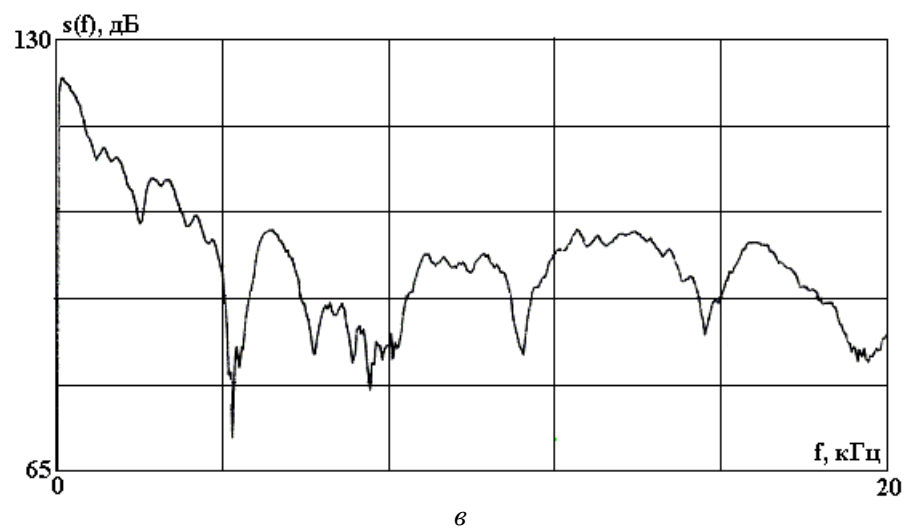
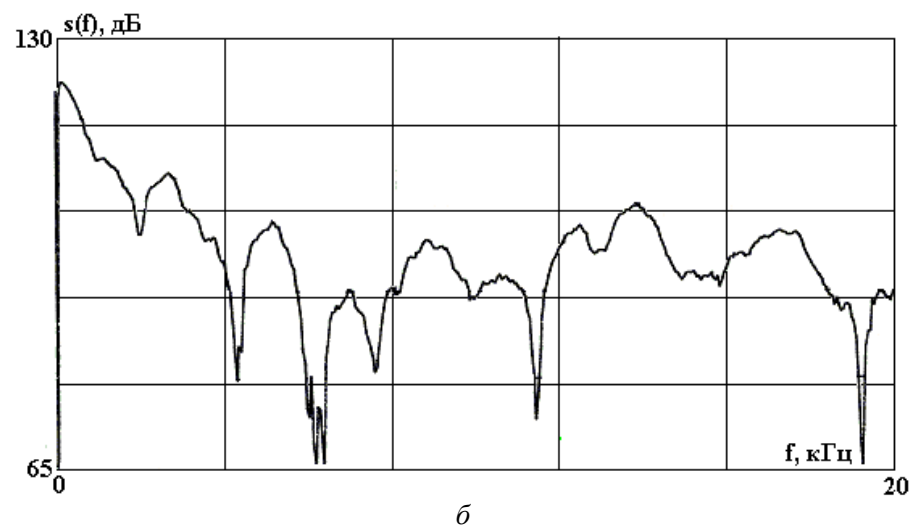
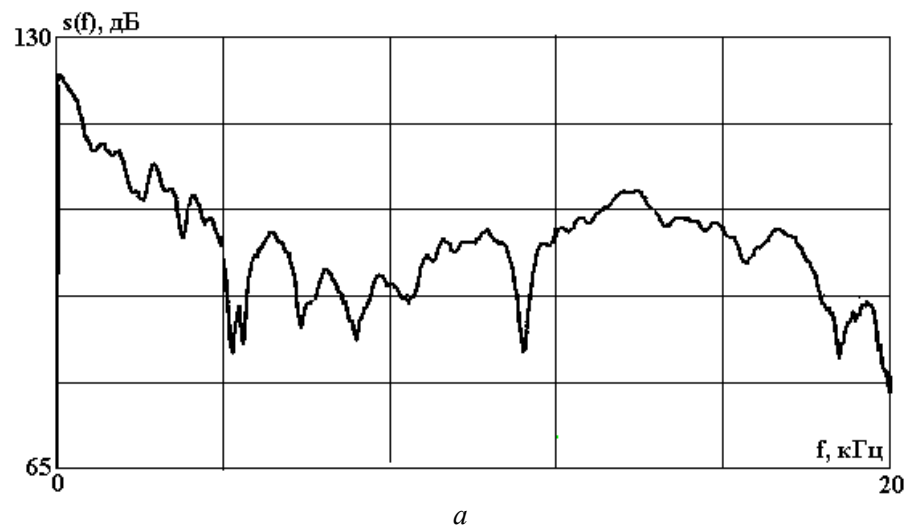


Рис. 5. Характерные спектрограммы импульса в камере с ГДИ для различных режимов разрядов

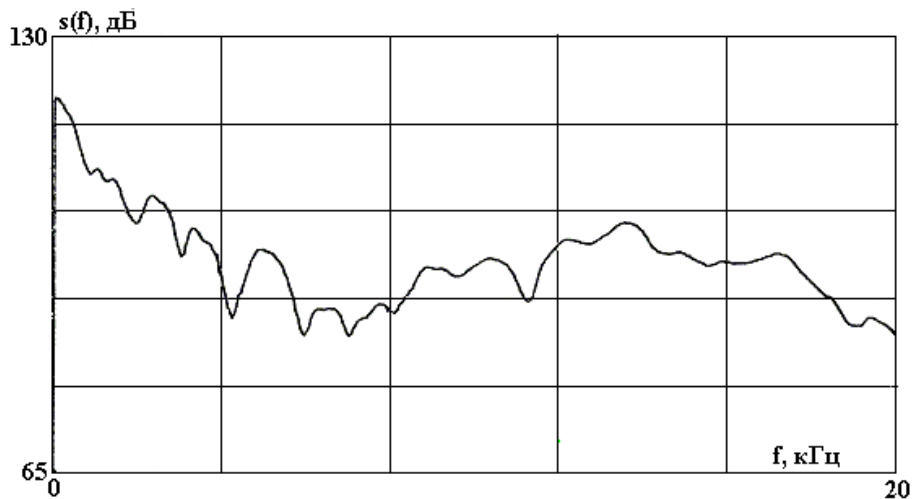


Рис. 6. Результаты статистического спектрального анализа импульса в камере с ГДИ

Нестабильность спектральных характеристик по форме и амплитуде вызвана флуктуациями амплитудно-временных параметров исследуемых импульсов от разряда к разряду.

С целью получения статистически достоверных данных о спектральных характеристиках процесса использовалось усреднение по 32 реализациям отдельно взятых импульсов. Результаты статистического спектрального анализа приведены на рис. 6. Как видно из представленного анализа, уровень звукового давления в полосе частот 14 кГц достигает вполне значительной величины порядка 100 децибел, снижаясь в область более высоких частот. Таковы результаты взаимодействия электро-взрывных импульсных высокоскоростных струй жидкости с гидродинамическим излучателем.

Таким образом, экспериментально доказано, что, используя интенсивные гидропотоки, возникающие при подводном электрическом взрыве, и направляя их на гидродинамические излучатели, можно дополнительно к чисто электровзрывному воздействию получить мощные импульсные ультразвуковые поля, которые будут способствовать возникновению, развитию и интенсификации процессов электровзрывной кавитации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малюшевский П.П. Источник генерируемых электрическим разрядом жидкостных струй // Электрический разряд в жидкости и его применение. Киев, 1977.
2. Малюшевский П.П., Федосеев В.И., Юцишина А.Н., Петриченко Л.А. Использование импульсного электрического пробоя в газожидкостной среде как нового способа обеззараживания воды // Электронная обработка материалов. 1999. № 3. С. 25 –29.
3. Малюшевский П.П., Катаев Н.М., Малюшевская А.П. Установление акустических характеристик подводных электрических разрядов и среды // Электронная обработка материалов. 1999. № 6. С. 31 – 34.
4. Назаренко А.Ф., Слиозберг Т.М., Касьяков А.Н., Краковский И.А. Об одном способе генерирования колебаний гидродинамической излучающей системой //Акустика и ультразвуковая техника. 1985. Вып.20. С. 3 – 7.
5. Гершгал Д.А., Фридман В.М. Ультразвуковая технологическая аппаратура. М., 1976.
6. Государственная система обеспечения единства измерений. Методика измерений МИ 2040-89. Установки образцовые для градуировки измерительных гидроакустических приемников. М., 1989.
7. Теляшев Л.Л. Установка для динамической калибровки широкополосных датчиков давления //Физические основы электрогидравлической обработки материалов. Киев, 1978.
8. Боббер Р.Дж. Гидроакустические измерения. М., 1974.
9. Назаренко А.Ф. Анализ акустических полей гидродинамических излучателей в замкнутых объемах // Акустика и ультразвуковая техника. 1985. Вып.20. С. 9 – 13.

Поступила 3.07.02

Summary

The concept, affirmed actual applied researches encompassing by volume is set up that at fulfilment of an electrode system of the electroexplosive installations working in liquids, by the way of underwater acoustic projector, in an acoustic spectrum of discharge, reproduced by her, there is a well-marked spike of acoustic radiation on frequency of this built-in radiator. The efficiency of conversion of energy entered into discharge, thus is essentially augmented.

ОЦЕНКА ИЗМЕНЕНИЙ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛА СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ЭЛЕКТРОГИДРОИМПУЛЬСНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ МЕТОДОМ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ

**Харьковская государственная академия городского хозяйства
ул. Революции, 12, 61002, г. Харьков, Украина
Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
просп. Октябрьский, 43А, 54018, г. Николаев, Украина*

Известно, что электрогидроимпульсная обработка (ЭГИО) сварных соединений, заключающаяся в многократном их нагружении импульсами давлений, генерируемыми в жидкости высоковольтными электрическими разрядами, способна положительно воздействовать на дислокационную структуру металла, в частности, изменять ее в направлении стабилизации [1]. При этом в зоне разрядов происходит образование внутренних границ в зернах (субграниц), имеющих разориентировки порядка 5–9 град. Вместе с тем изменения дислокационной структуры напряженного металла наблюдаются в относительно большом объеме металла [2]. Так, зафиксирована существенная стабилизация структуры на расстоянии 200–250 мм от места разрядов, причем по всей толщине исследуемых образцов, а некоторые признаки стабилизации обнаружены и на расстоянии 400 мм. Следует отметить, что приведенные результаты получены с помощью электронной микроскопии на просвет. Однако этот метод не позволяет получить достаточно определенных интегральных количественных данных, характеризующих изменение состояния дислокационной структуры в относительно пространственных участках металла сварных соединений.

В связи с этим перспективным для диагностики структурных изменений представляется универсальный физический метод исследования несовершенства кристаллического строения – метод внутреннего трения [3].

Цель настоящей работы заключалась в оценке изменений тонкой структуры металла в объеме сварных соединений при электрогидроимпульсном (ЭГИ) воздействии методом внутреннего трения. Оценка производилась на образцах сварных соединений из низколегированной стали 09Г2С размерами (600×200×40) мм. По длине образцов условно выделены три области исследований (рис. 1): участок I, включающий зону воздействия, и участки, удаленные от нее соответственно на 200 (участок II) и 400 мм (участок III). По толщине образцов для исследований выбраны участки металла, на глубине 3–7 и 33–37 мм от непосредственно обрабатываемой поверхности. Для исследований выбран один из самых новых – импульсный эхо-метод СВЧ–диапазона, основанный на посылке излучателем импульсов в исследуемый образец и их регистрации приемником. Метод позволяет производить оценку состояния дислокационной структуры по изменению скорости распространения V и коэффициента затухания упругих ультразвуковых волн α [4]. Высокая чувствительность указанных характеристик обусловлена существенной зависимостью $\alpha \sim L^4$ $V \sim L^2$, где L – длина дислокационного сегмента.

Электрогидродинамическая обработка (ЭГИО) сварных образцов производилась на двух режимах, приведенных в [2].

Темплеты для ультразвуковых исследований, вырезанные из вышеприведенных участков сварных соединений, имели размеры, отвечающие условию $l \approx V \cdot \tau$ [5, 6], где τ – длительность радиоимпульса, и представляли собой параллелепипед (15×15×24) мм. Для исключения искажения отражения ультразвуковых волн рабочие грани образцов изготавливали с высокой степенью чистоты и точности поверхностей с помощью тонкой шлифовки и оптической полировки. Непараллельность рабочих граней образцов согласно рекомендациям [4–6] была не выше 1 мкм/см.

Регистрация скоростей распространения и затухания ультразвуковых волн осуществлялась с помощью уникальной многоцелевой автоматизированной установки, созданной в Харьковской госу-

дарственной академии городского хозяйства (ХГАГХ), позволяющей вести исследования акустических параметров в различных кристаллах в широкой области частот, амплитуд, деформаций. В частности, исследования проводили в мегагерцевом диапазоне при частоте следования импульсов 7,5 МГц.

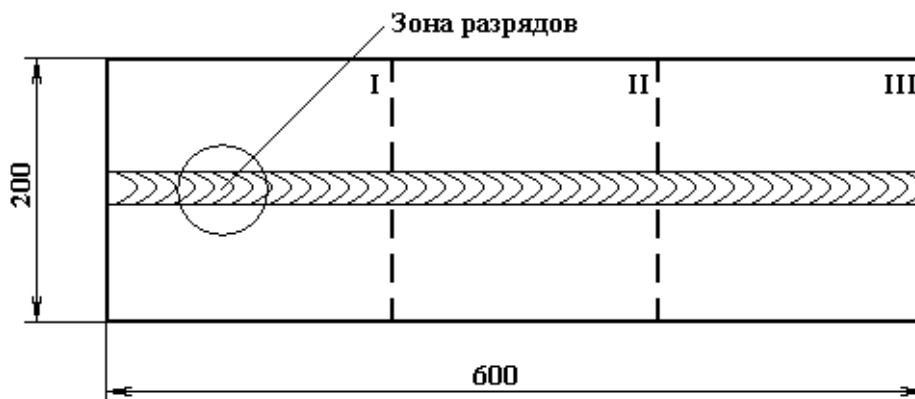


Рис. 1. Сварной образец из стали 09Г2С

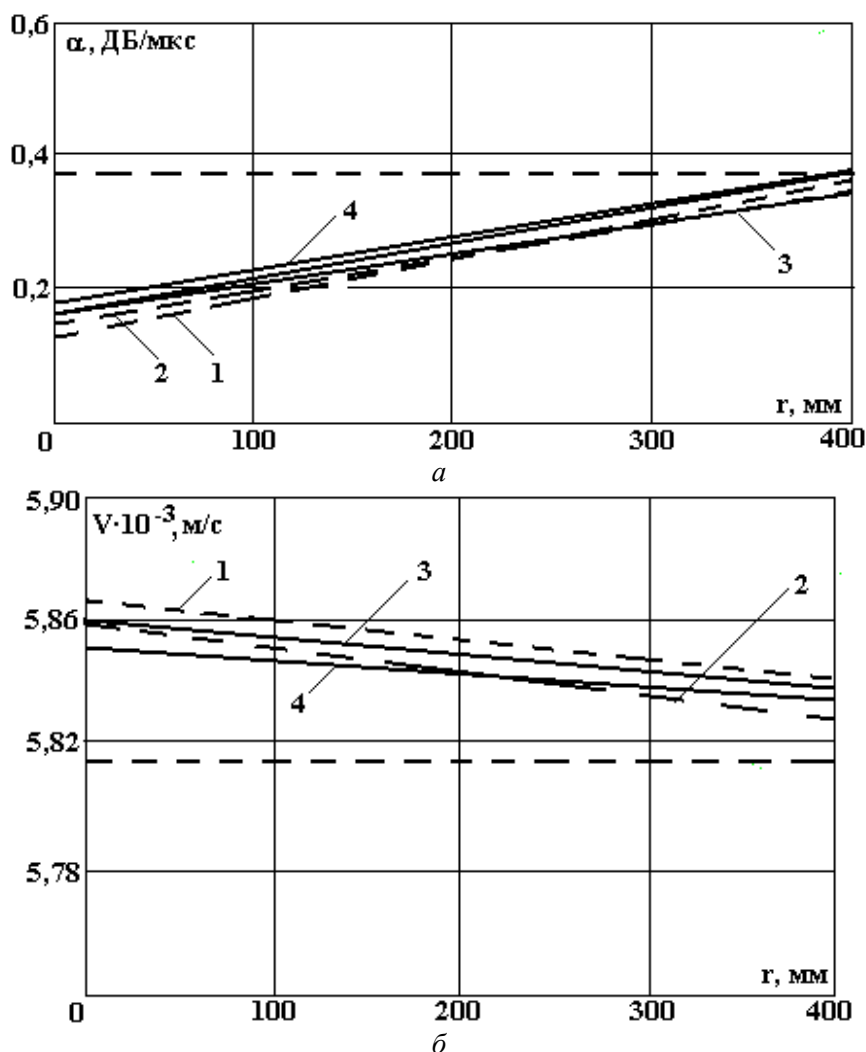


Рис. 2. Изменение акустических характеристик после ЭГИО в зависимости от расстояния до места разрядов. (а – коэффициент затухания ультразвука; б – скорость распространения ультразвука) на глубине 3–7 мм и 33–37 мм на режиме I (1, 2) и на режиме II (3, 4). Пунктиром обозначено исходное состояние

Изменения после ЭГИО оценивались путем сравнения с контрольными образцами в исходном состоянии, то есть после сварки. По результатам исследований построены графики (рис. 2), из кото-

рых видно, что степень затухания ультразвука существенно меняется по мере удаления от места разрядов. В частности, если для металла после сварки $\alpha = 0,37$ дБ/мкс (горизонтальная линия на рис. 2,а), то после ЭГИО на обоих режимах в месте разрядов на глубине 3–7 мм коэффициент затухания $\alpha = 0,13$ дБ/мкс для режима I (I) и $\alpha = 0,16$ дБ/мкс для режима II (II, рис. 2,а), то есть снижается на 65 и 56% соответственно. Сравнительно невысокие акустические потери в данном случае свойственны металлу со стабильной дислокационной структурой [7]. На расстоянии 200 мм от места разрядов на той же глубине акустические потери несколько возрастают и коэффициент затухания для обоих режимов принимает близкие значения: 0,24 дБ/мкс для I режима и 0,25 дБ/мкс для II режима (35 и 32% снижения соответственно). На расстоянии 400 мм значения α приближаются к их значению после сварки (рис. 2,а), то есть дислокационная структура слабо реагирует на обработку.

Аналогичная картина наблюдается в образцах, вырезанных с обратной стороны обрабатываемой пластины (на глубине 33–37 мм). Коэффициент затухания ультразвука под местом разрядов составляет 0,15 и 0,18 дБ/мкс для I и II режимов соответственно, то есть 60 и 51% его снижения по сравнению с исходным значением. На расстоянии 200 мм от места разрядов (участок II) значения α для обоих режимов тоже близки и составляют 0,27 дБ/мкс для I режима и 0,29 дБ/мкс для II режима (2 и 4 на рис. 2,а), что соответствует 27 и 21% его снижения по сравнению с исходным. На расстоянии 400 мм значения α , как и в I режиме, приближаются к его значению в исходном состоянии, что свидетельствует о слабом влиянии ЭГИО на тонкую структуру.

Изменение скорости распространения ультразвука вследствие изменения дислокационной структуры менее выражено, чем изменение коэффициента затухания (рис. 2,б), хотя тенденция сохраняется, то есть с увеличением расстояния от зоны разрядов скорость уменьшается. Отметим, что в зоне разрядов скорость распространения ультразвука у образцов, обработанных на режиме I, несколько выше, чем у обработанных на режиме II. Это согласуется и с результатами электронной микроскопии [2].

Измерив скорости распространения продольных V_I и поперечных V_{II} ультразвуковых волн в образцах, обработанных на I режиме, вырезанных на глубине 3–7 мм от поверхности сварного соединения на различных расстояниях от места ЭГИО, определили константы упругости: модуль Юнга (E), модуль сдвига (G) и коэффициент Пуассона (ν) по следующим зависимостям [7]:

$$\nu = \left[1 - 2(V_I / V_{II})^2 \right] / \left[2 - 2(V_I / V_{II})^2 \right]; \quad (1)$$

$$V_{II} = \left[\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)} \right]^{1/2}; \quad (2)$$

$$V_I = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

Результаты расчетов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Модули упругости металла сварных соединений стали 09Г2С после ЭГИО на различных расстояниях от места разрядов

Расстояние от места разрядов, мм	Коэффициент Пуассона ν	Модуль Юнга E , 10^{10} Па	Модуль сдвига G , 10^{10} Па
0	0,281	21,05	8,206
200	0,283	20,92	8,180
400	0,285	20,76	8,060

Анализ табл. 1 показывает, что упругие свойства металла по мере приближения к месту разряда заметно повышаются: модуль Юнга E и модуль сдвига G увеличиваются на 1,42 и 1,77% соответственно.

Используя данные ультразвуковых измерений, были определены параметры дислокационной структуры. Определение средней эффективной длины дислокационного сегмента L производилось согласно соотношению [8]

$$L = \frac{1}{2f} \left[\frac{10^6 \cdot C \cdot \alpha}{8,68 \cdot B \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)} \right]^{1/2}, \quad (4)$$

где f – частота ультразвука, равная 7,5 МГц; B – константа демпфирования, равная 10^5 Па·с; C – линейное натяжение, равное $C = 2G \cdot b^2 / \pi(1-\nu)$; b – вектор Бюргера дислокации, равный $2,028 \cdot 10^{-10}$ м. Результаты расчета представлены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры дислокационной структуры стали 09Г2С после ЭГИО

Расстояние от места разрядов, мм	Длина дислокационного сегмента, L , 10^{-6} м	Линейное натяжение, изогнутой дислокации C , 10^{-9} Па·м ²
0	4,26	2,94
200	4,40	2,95
400	5,35	2,96

Из табл. 2 следует, что ЭГИО приводит к заметной сегментации дислокационных линий (уменьшение L), что свидетельствует о существенном измельчении дислокационной сетки [8], характерном для насыщенных дислокационных структур типа ячеистых.

Выводы

1. Результаты исследований изменений тонкой структуры металла сварных соединений методом внутреннего трения хорошо коррелируют с полученными ранее результатами исследований методом электронной микроскопии: тонкая структура напряженного металла при ЭГИ воздействию претерпевает изменения как по длине, так и по толщине сварных соединений, то есть в относительно большом, прилегающем к месту разрядов, объеме.

2. Стабилизация дислокационной структуры напряженного металла сварных соединений сопровождается уменьшением дислокационных сегментов, что свидетельствует об образовании внутренних границ в зернах, то есть ячеистой структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маркашова Л.И., Опара В.С., Резникова Л.Я., Онацкая Н.А. Эволюция дислокационной структуры зоны термического влияния сварных соединений из стали 20 при электрогидроимпульсной обработке // Металлофизика и новейшие технологии. 2000. Т. 22. № 4. С. 67 – 70.
2. Маркашова Л.И., Опара В.С., Онацкая Н.А., Резникова Л.Я. Изменения дислокационной структуры в сварных соединениях в результате электрогидроимпульсного воздействия // Автоматическая сварка. 1995. № 11. С. 16–18.
3. Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. М., 1974.
4. Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике. М., 1957. С. 469 – 484.
5. Кристалл М.А., Головин С.А. Внутреннее трение и структура металлов. М., 1976.
6. Матаушек И. Ультразвуковая техника. М., 1962.
7. Бернштейн М.Л., Займовский В.А. Механические свойства металлов. М., 1979.
8. Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. М., 1972.
9. Гордиенко Л.К. Субструктурное упрочнение металлов. М., 1979.

Поступила 11.11.02

Summary

Results of investigations concerning the changes in thin structure of welding joint metal under electrohydropulse influence conducted by the method of internal friction are presented. Under this influence the thin structure of the stressed metal is shown to undergo changes in relatively big volume adjacent to the place of discharge. At that, the stabilization of the dislocation structure is accompanied by the decrease in dimensions of dislocation segments that testifies the creation of internal borders in grains.

А. В. Макарь

**РОЛЬ ОКИСЛИТЕЛЬНО–ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО
ПОТЕНЦИАЛА СРЕДЫ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ
L –АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ**

*Технический университет Молдовы,
ул. Штефан чел Маре, 168, Кишинев, MD–2004, Молдова*

Введение

При производстве и хранении консервированных продуктов из растительного сырья одним из основных путей разрушения аскорбиновой кислоты (АК) является процесс ее окисления. Окислительному разрушению АК посвящены работы [1–4], в которых исследована кинетика ее деградации. Установлено, что в обезвоженных продуктах константа скорости разрушения АК является малой величиной. В связи с этим один из способов стабилизации АК связан с понижением активности воды до $a_w = 0,3 - 0,4$.

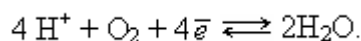
Однако задача стабилизации АК в продуктах с $a_w \approx 1$ практически не решена. Разрушение АК в этих средах, по-видимому, связано главным образом с достаточно высокой интенсивностью процесса окисления – восстановления.

Можно предположить, что в сложных поликомпонентных средах одним из факторов, определяющих интенсивность окислительно-восстановительных процессов, является величина окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) среды. В связи с этим нами проведены исследования по изучению влияния ОВП среды на окислительное разрушение АК.

Была поставлена задача изучения формирования ОВП в модельной среде, состоящей из дистиллированной воды и АК, а также изменения содержания АК в модельной среде в зависимости от ОВП, рН среды, содержания растворенного кислорода в среде в изотермических условиях.

Теоретический анализ

Для анализа равновесного состояния АК использовалась модельная система, представляющая собой водный раствор АК. Характеристика окислительно-восстановительных свойств воды очень важна для понимания многих окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных средах. Вычисление ОВП воды может быть выполнено с использованием уравнения Нернста. Предполагается, что помимо рН среды на его величину влияет концентрация растворенного кислорода. Реакция восстановления кислорода имеет следующий вид:



Соответственно закону Нернста, ОВП воды подчиняется уравнению:

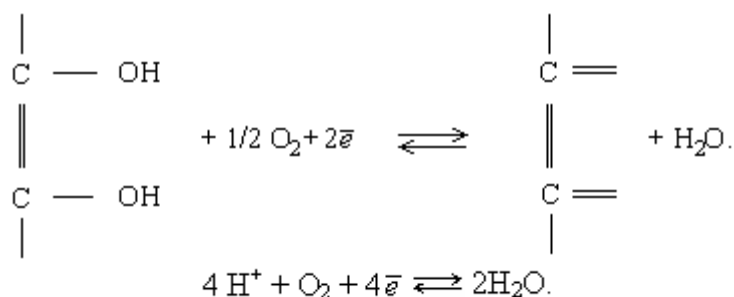
$$E = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{[\text{H}^+]^4 [\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}, \quad (1)$$

где E^0 – величина стандартного потенциала воды при 20°C, $E^0 = 815$ мВ; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,312 Дж/моль·К; T – абсолютная температура; F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл; $[\text{O}_2]$ – концентрация растворенного кислорода в воде, моль/л; $[\text{H}_2\text{O}]$ – концентрация воды, моль/л.

По нашим данным уравнение Нернста для расчета ОВП воды имеет следующий вид:

$$E = E^0 - 59,16 \text{pH} + 14,79 \lg[\text{O}_2]. \quad (2)$$

Учитывая сделанное предположение, можно следующим образом записать окислительно-восстановительные реакции с участием аскорбиновой кислоты и растворенного кислорода:



Уравнение Нернста двух окислительно-восстановительных процессов будет иметь вид:

$$E = E^{00} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{AK}_{\text{ок}}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{AK}_{\text{вос}}][\text{O}_2]^{0,5}}, \quad (3)$$

где $[\text{AK}_{\text{ок}}]$ – концентрации АК в окисленной форме, моль/л; $[\text{AK}_{\text{вос}}]$ – концентрации АК в восстановленной форме, моль/л; или (при 20°C):

$$E = E^{00} - 14,79 \lg[\text{O}_2] + 29,58 \lg \frac{[\text{AK}_{\text{ок}}]}{[\text{AK}_{\text{вос}}]} - 414,12, \quad (4)$$

где E^{00} – стандартная величина ОВП среды, мВ, зависящая от стандартных величин ОВП воды ($E_{\text{H}_2\text{O}}^0$) и L – аскорбиновой кислоты (E_{AK}^0), а также от величины pH, содержания растворенного кислорода, температуры среды.

Исходя из уравнений (2) и (3) и условия, что ($E_{\text{H}_2\text{O}}^0$) > (E_{AK}^0) для стандартных условий $\frac{[\text{AK}_{\text{ок}}]}{[\text{AK}_{\text{вос}}]} = 1$, получаем зависимость для определения стандартного потенциала среды:

$$E^{00} = E_{\text{H}_2\text{O}}^0 - E_{\text{AK}}^0 - 59,16 \text{pH} + 44,35 \lg[\text{O}_2] + 414,12, \quad (5)$$

где $[\text{AK}_{\text{ок}}]$, $[\text{AK}_{\text{вос}}]$ – концентрации дегидро- и L – аскорбиновой кислот, моль/л; $[\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{O}_2]$ – концентрации воды и растворенного кислорода в среде, моль/л.

Подставляя значение E^{00} в уравнение (4), было получено следующее уравнение для вычисления ОВП среды:

$$E = 460 - 34,16 \text{pH} + 29,58 \lg[\text{O}_2] + 29,58 \lg \frac{[\text{AK}_{\text{ок}}]}{[\text{AK}_{\text{вос}}]}. \quad (6)$$

Уравнение (6) является математической моделью, описывающей влияние содержания растворенного кислорода, pH среды на состояние равновесия АК в окисленной $[\text{AK}_{\text{ок}}]$ и в восстановленной форме $[\text{AK}_{\text{вос}}]$. Кроме этого, уравнение (6) характеризует зависимость соотношения $\frac{[\text{AK}_{\text{ок}}]}{[\text{AK}_{\text{вос}}]}$ от величины ОВП среды при активности воды $a_w = 1$.

Для проверки адекватности расчетов, полученных с использованием уравнения (5), проведены экспериментальные исследования.

Методика эксперимента

Для измерения ОВП воды и модельных сред (водного раствора аскорбиновой кислоты) применен потенциометрический метод. В качестве индикаторного электрода использовали платиновый электрод в виде пластинки, электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. Измерения проводили в термостатируемой герметической ячейке, в которую помещали электроды для измерения ОВП, pH и растворенного кислорода. Перемешивание жидкостей проводили магнитной мешалкой. Ячейка соединялась с приспособлением подачи азота для проведения измерений в отсутствие кислорода. Содержание растворенного кислорода определяли с помощью электрода Кларка. Измерения проводились при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Перед этим электроды для измерения ОВП калибровались в растворе Michaelis (в композиции содержится 0,329 г – $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$; 0,422 г – $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$; 0,149 г – KCl и воды до 1000 мл. При 20°C потенциал этого раствора составлял 406 ± 5 мВ. Однако следует учесть, что он изменяется во времени, поэтому продолжительность хранения растворов в темноте не должно превышать 15 дней.

Были приготовлены образцы модельных растворов АК в дистиллированной воде с начальной концентрацией 20 мг/100 г. Образцы хранились герметично в одинаковых условиях при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Через определенный промежуток времени определяли содержание АК и измеряли величину ОВП в каждом образце отдельно.

Результаты и обсуждения

Для проверки достоверности полученной модели проведена обработка экспериментальных данных при исследовании модельных растворов аскорбиновой кислоты в дистиллированной воде.

Результаты теоретических расчетов и экспериментальные данные представлены на рис. 1, 2.

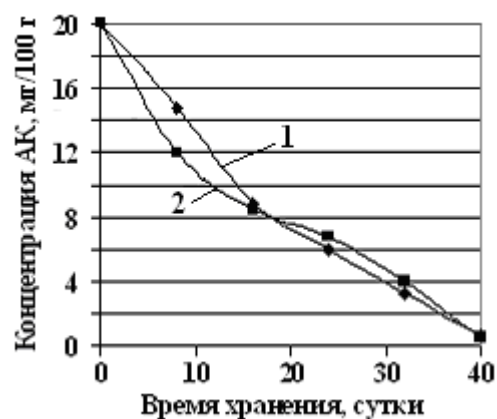
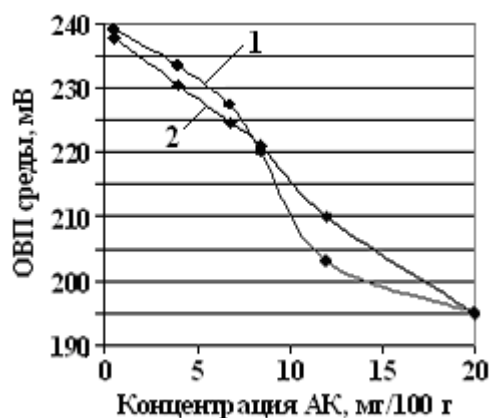


Рис. 1. Изменение содержания L – аскорбиновой кислоты и ОВП среды.

1 – расчетные данные; 2 – экспериментальные

Рис. 2. Кинетическая кривая изменения содержания L – аскорбиновой кислоты.

1 – расчетные данные; 2 – экспериментальные

Исходя из экспериментальных данных и расчетов по уравнению (6), установлено, что изменение ОВП среды связано с изменением равновесного состояния $AK_{ок.}$, $AK_{вос}$ (рис. 2). Также установлено, что основным фактором, влияющим на изменение ОВП среды и содержания $AK_{вос.}$, является содержание растворенного кислорода (рис. 3).

Полученные зависимости дают возможность судить об изменении содержания АК в восстановленной и окисленной форме по величине ОВП среды.

Данные экспериментов и теоретических расчетов, представленные на рис. 1, 2, были подвергнуты статистической обработке. Изучалась корреляционная зависимость между данными теоретических расчетов и полученными экспериментально. Корреляционное соотношение составляло 0,88, что свидетельствует о достаточно высокой функциональной достоверности теоретических вычислений. Относительная погрешность экспериментальных данных и теоретических расчетов для ОВП среды не превышает 3,3%.

В результате исследований была установлена линейная зависимость между ОВП модельной среды и соотношением $\frac{[AK_{ок.}]}{[AK_{вос.]}}$, которая подтверждена результатами корреляционного анализа (рис. 4).

Уравнение (6) не претендует на аналитическое определение АК в системах, но может служить достаточно эффективным методом прогнозирования изменения содержания или уровня стабильности АК по величине ОВП.

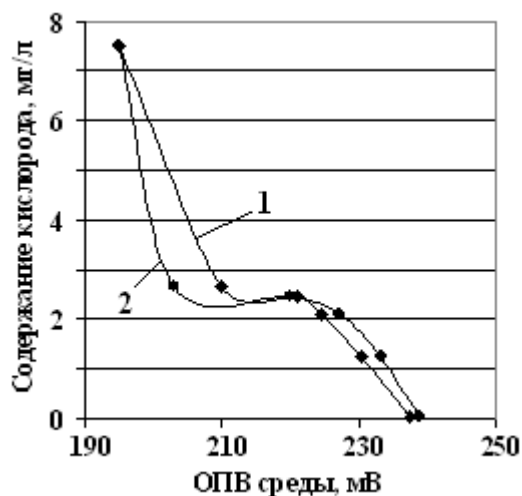


Рис.3.Изменение содержания растворенного кислорода в зависимости от ОВП среды.

1 – расчетные данные; 2 – экспериментальные данные

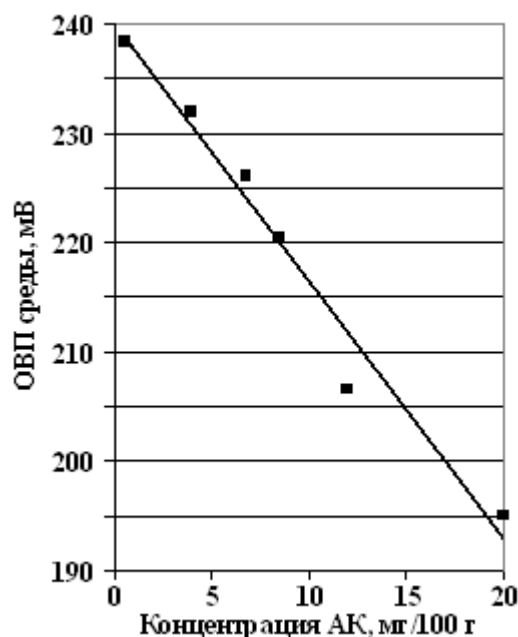


Рис. 4. Изменение содержания L-аскорбиновой кислоты от ОВП среды

Заключение

По результатам теоретических и экспериментальных исследований установлена зависимость изменения соотношения $\frac{[AK_{ок}]}{[AK_{вос}]}$ в модельных средах от величины их окислительно-восстановительного потенциала.

Были идентифицированы факторы, влияющие на изменение ОВП среды.

Данные статистической обработки позволяют расширить исследования ОВП среды с целью прогнозирования состояния L –аскорбиновой кислоты в жидких пищевых продуктах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sawamura M., Nakagawa T., Hamaguchi H., and Ukeda H. The effects of antioxidants on browning and degradation products caused by dehydroascorbic acid // Journal of food science. 2000. Vol. 65. No. 1. P. 20 – 23.
2. Handwerk R.L., Coleman R.L. Approaches to the citrus browning problem. A review. // J. Agric. Chem. 1988. No. 36. P. 231 – 236.
3. Hokan J., Hans H. Stabilizant av askorbinszra i drickfardigjuice // Var Foda. 1982. No. 34. P. 267 – 279.
4. Wanninger D.A. Mathematical model predicts stability of ascorbic acid in food products // Food Tehnology. 1972. No. 6. P. 42 – 45.

Поступила 27.09.02

Summary

The mathematical model of a modification of an oxidizing – reduction potential of process of oxidation – reduction of ascorbic acid in a model water medium at the presence of the dissolved oxygen is represented. The equilibrium condition of ascorbic acid is shown depending on pH of a medium, contents of oxygen in a medium. The relative error of experimental data and theoretical accounts for oxidation – reduction potential of a medium did not exceed 3,3%.

ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД

*Институт прикладной физики АН РМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

Одним из основных факторов, характеризующих электроплазмолиз растительных сред, является электропроводность [1]. С точки зрения электрофизической задачи органическая среда представляет собой макроскопическую смесь из фаз разной проводимости. Отметим, что существует глубокая аналогия у задач электро- и теплопроводности. В данном сообщении ограничимся только задачами электропроводности, отметив, что для экспериментального исследования проводимости органической материи эффективно использовать переменный ток достаточно высокой частоты (см. например, [2]).

Расчет проводимости органической среды существенно зависит от модели структуры. Согласно методике [3] нами получены формулы для проводимости органической ткани в модели “матричной системы” [4].

В [5] предложена формула, учитывающая форму частиц и реактивный характер связи, полученная в модели “хаотической смеси”. Согласно [3, 4] аналогичная формула для проводимости “матричной системы” имеет вид

$$\Sigma_{эф} = \Sigma_2 \left(1 + \frac{\nu_1}{\frac{1-\nu_1}{L} + \frac{\Sigma_2}{\Sigma_1 - \Sigma_2}} \right), \quad (1)$$

где $\Sigma_2 = 1/R_2$ – проводимость межклеточника, ν_1 – концентрация клеточной структуры: $\nu_1 + \nu_2 = 1$,

где ν_2 – концентрация межклеточника $\Sigma_1(\omega) = \frac{1 + \omega CR_3}{R_3(1 + \omega CR_1)}$, $\Sigma_1(\omega)$ – электропроводность элемен-

та фазы, которая в модели [3] представляет собой эффективную электропроводность клетки (R_3 , C – сопротивление и емкость мембраны, R_1 – сопротивление клеточной жидкости). Из экспериментальных результатов оценки параметров, входящих в формулу (1): $R_1 \sim 1 - 5$ кОм; $R_2 \sim 10 - 15$ кОм; $R_3 \sim 100 - 400$ кОм; $C \sim 1 - 0,1$ пФ.

Параметр L из результатов работы [5] определяется как некоторая размерность пространства. Так, для трехмерной системы (рассмотренной в [3]) $L = 3$. Если измерять электропроводность для случая очень тонких срезов (двухмерная система) $L = 2$. Случай $L = 4$ соответствует измерениям импеданса в случае очень высоких частот.

Согласно [5] оценим диапазон частот для случая, когда $L \geq 4$. Критерий для нашего случая имеет вид

$$R_{эф} \leq \frac{1}{C\omega}.$$

Если для оценки считать $R_{эф} \sim R_3$, то частота, при которой необходимо учитывать емкостную связь, попадает в килогерцевый диапазон, что становится актуально для измерений электрических параметров биологической клетки (см. [1]).

В качестве выводов приведем асимптотическое значение времени релаксации τ , которое отличается от результата [3], где $L = 2$:

$$\frac{1}{\tau} \approx \frac{1}{C} \frac{\nu_1 + L - 1}{1 - \nu_1}. \quad (2)$$

Как видно из формулы (2), возрастание L может экспериментально интерпретироваться как убывание емкости мембран.

Таким образом “кажущееся” экспериментальное уменьшение емкости мембран с увеличением частоты может быть связано с эффектом увеличения эффективной емкостной связи органической среды. Экспериментально этот эффект может наблюдаться, начиная с частот килогерцового диапазона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чебану В.Г. Повышение эффективности обработки растительного сырья электроплазмолизом: Автореф. канд. дис. Киев, 1988.
2. Щеглов Ю.А., Бордиян В.В., Баранов С.А. Электропроводность растительной ткани // Электронная обработка материалов. 1984. № 5. С. 74–77.
3. Чебану В.Г., Баранов С.А., Щеглов Ю.А. Роль клеточных структур в определении электропроводности растительной ткани // Электронная обработка материалов. 1983. № 5. С. 77–79.
4. Оделевский В.И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем // ЖТФ. 1951. Т. 21. Вып. 6. С. 667–685.
5. Баранов С.А. Обобщенная проводимость и оптимальное выделение энергии // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 7. С. 128–129.

Поступила 20.08.2001

Summary

The calculation for high-frequency conductivity are done. The conductivity for case of large electrocapacity is calculated.

ИЗ ОПЫТА РАБОТЫ

М.К. Мицкевич

ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭРОЗИИ В БЕЛАРУСИ

К 60-летию электроэрозионного способа обработки

*Физико – технический институт НАН Беларуси,
ул. Купревича, 10, г. Минск, 220141, Республика Беларусь*

Основополагающее изобретение Б.Р. Лазаренко и Н.И. Лазаренко было зарегистрировано в 1943 г. А уже в 1946 г. на кафедре резания металлов МАИ у профессора Кривоухова мне впервые довелось увидеть одну из первых установок, где искра резала металл. Но тогда я не мог и подозревать, что после окончания института буду заниматься изучением основ этого способа – явления электрической эрозии, разработкой технологических процессов, основанных на этом явлении. Спустя шесть лет после открытия этого способа новый директор Физико-технического института Академии наук Беларуси С.И. Губкин, весьма информированный и тесно связанный с научными кругами Москвы, командировал заведующего лабораторией электрофизики физ.–мат. наук И.Г. Некрашевича и старшего научного сотрудника канд. физ.–мат. наук Н.В. Афанасьева к Борису Романовичу Лазаренко. Они вернулись вдохновленными увиденным и, конечно, были очарованы самим автором этого способа, его кипучей энергией.

Эпохальное изобретение Б.Р.Лазаренко явилось детонатором к поиску разновидностей его, к реанимации прежних предложений. Среди них – электроконтактная, анодномеханическая, электрохимическая обработка, электролитный нагрев, электрогидравлическое воздействие, ультразвуковая, позже – электронно-лучевая, лазерная обработка. Это изобретение стимулировало поворот к нетрадиционным методам обработки, что вызвало необходимость проведения теоретических и экспериментальных исследований и конструкторско-технологических разработок. Тематика лаборатории электрофизики, определявшаяся проблемой физики электрических контактов, исследованиями явлений эмиссии материала контактов и его переноса была уточнена и расширена в область исследований физического явления электрической эрозии металлов, как основы принципиально новых методов обработки. А эти методы развивались в основном в двух направлениях – размерного формообразования и легирования поверхности деталей.

Лаборатория приняла посильное участие в исследованиях обоих направлений. Были установлены тесные связи с основоположниками этих методов. Координация тематики лаборатории осуществлялась ЦНИЛ ЭЛЕКТРОМ АН СССР (Б.Р. Лазаренко и Б.Н. Золотых). Научные исследования в лаборатории проводились под руководством И.Г. Некрашевича и Н.В., Афанасьева работавшими по совместительству заведующими кафедр физики в Университете и Политехническом институте. В 1949 г. С.И. Губкин направил двух дипломников – М.К. Мицкевича и С.П. Миткевича в лабораторию электрофизики. Сначала работа носила прикладной характер, устанавливались творческие связи с предприятиями Минска. В следующем году лаборатория пополнилась выпускником физфака университета И.А. Бакуто. Начинать исследования приходилось с нуля. Аппаратуры практически не было, кроме установки ЭИСК-03 для электроэрозионного прошивания и КЭП-1 для легирования. Необходимые средства отсутствовали, но была молодость, был энтузиазм, сотрудники лаборатории сами изготовили простейшие установки, самоделки, на которых получили первые сведения о многогранном, необыкновенно загадочном явлении – электрической эрозии металлов.

Хорошо сработавшийся небольшой коллектив лаборатории с первых лет стал вносить существенный вклад в изучение явления электрической эрозии. Четко определились два различающиеся по методике исследования направления. Одно из них было сосредоточено на изучении процессов в единичном сильноточном разряде (И.Г. Некрашевич, М.К. Мицкевич, И.А. Бакуто), другое – на изучении электроэрозионной стойкости материалов по серийной методике (Н.В. Афанасьев, С.П. Миткевич). Кроме того, первое направление дополнялось решением некоторых вопросов электроэрозионной обработки, а второе – исследованием электроискрового упрочнения. Начиная с 1952 г. с уходом Н.В. Афанасьева на кафедру БПИ, все работы в лаборатории проводились под руководством И.Г. Некрашевича.

Исследовались следующие вопросы: электрическая прочность чистых и загрязненных жидких диэлектриков; геометрические параметры эрозионных следов на электродах, оставляемых единичными импульсными разрядами; давление на электроды, развиваемое при разрядах в жидкости; связь величины эрозии с теплофизическими свойствами металлов; динамика спектральных линий; электроискровое упрочнение инструмента. Популярность новых методов обработки материалов привлекла внимание и других лабораторий института. Так, исследованиями структуры поверхности, образующейся после электроискрового упрочнения, занималась лаборатория металловедения под руководством академика К.В. Горева, а изготовлением гравюр ковочных штампов – лаборатория обработки металлов давлением под руководством академика С.И. Губкина. В Политехническом институте на кафедре физики Н.В. Афанасьев создал группу из преподавателей и изучались различные стороны электрической эрозии металлов. В Университете на кафедре физики И.Г. Некрашевич создал небольшой коллектив, исследовавший физику явления электрической эрозии. Использовались простейшие методики и измерительная аппаратура, хотя и удовлетворявшие уровень исследований того времени, но не позволявшие глубоко вскрыть природу исследуемых явлений. Для измерения давлений на электроды применялся простейший баллистический маятник, а для определения интенсивности эрозионного процесса использовалась весо-измерительная техника. Энергетические, интегральные параметры разрядов исследовались с помощью калориметрической методики и аппаратуры, изготовленной в лаборатории. Временная развертка спектральных линий изучалась с помощью высокооборотного механического устройства также лабораторного изготовления для вращения барабана с фотопленкой (Н.М. Алехнович).

В результате исследований был накоплен значительный объем информации о различных сторонах явления электрической эрозии и освоено несколько простейших технологических процессов, получивших внедрение на заводах Минска.

Исследованиями электрической прочности жидких диэлектриков при напряжениях на электродах до 300 В была выяснена реальная геометрическая сторона межэлектродного промежутка. Установлено бесконтактное начало разряда. Загрязнение продуктами эрозии диэлектрика приводило к изменению электрической прочности сложным образом. Так, величина межэлектродного промежутка в зависимости от концентрации загрязнения приобретает наибольшее значение при ее малых значениях. Этому дана теоретическая интерпретация на основе соотношения между двумя факторами: удлинением промежутка за счет заполнения проводящими металлическими частицами и увеличением прочности жидкой прослойки между частицами по мере ее утоньшения. Кроме того, вскрыта особенность статистического характера процесса пробоя. Изучение геометрии эрозионных следов импульсных разрядов показало, что размеры их значительно превышают величину межэлектродного расстояния. Это в первую очередь относится к диаметру эрозионного следа, глубина которого порядка межэлектродного расстояния. Этим было обращено внимание на серьезность проблемы удаления продуктов эрозии из зоны обработки при углублении электрода в заготовку. Изучение рельефа эрозионных следов указывало на наличие в них многих мелких кратеров. Временная развертка свечения спектральных линий при разряде в воздухе показывала своеобразную прерывистость в интенсивности свечения линий. При этом на осциллограммах тока и напряжения импульсного разряда не обнаруживалось прерывистости в временном изменении. Противоречивость наблюдений не поддавалась интерпретации с позиций существующих представлений о механизме явления. К этому времени стали появляться отдельные экспериментальные факты и других авторов, указывающие на совокупность точечных эрозионных следов на загрязненных электродах при разрядах с более высоким начальным напряжением. Накопление экспериментальных фактов обостряло их противоречивость и вызывало потребность в их обобщении и четкой интерпретации. Привлечение И.Г. Некрашевичем дипломников физфака БГУ (Б.Б. Бойко, Э.И. Точицкий, А.А. Лабуда и др.) в лабораторию электрофизики способствовало расширению поиска путей исследования явления электрической эрозии. Основная же работа проводилась сотрудниками лаборатории.

В 1955 г. была опубликована, а ранее предложена гипотеза о пространственно-временной дискретности электроэрозионного процесса на электродах (И.Г. Некрашевич, И.А. Бакуто). Первоначально ее суть заключалась в следующем. Тонкий плазменный канал разряда существует на одном месте поверхности электрода не постоянно, а только короткое время, достаточное для перегрева металла под пяткой канала и доведения его до взрыва за счет Ленц–Джоулева эффекта. Затем канал смещается на новое место и цикл многократно повторяется в течение разряда. В результате на электроде остается интегральный эрозионный след, состоящий из множества мелких кратеров. В дальнейшем эти представления были обобщены как в отношении видов источника тепла на электроде, так и множества разрядных каналов и получили название миграционной теории явления электрической эрозии металлов. Появление таких новых представлений оказало стимулирующее воздействие на интенсивность и характер исследований, особенно мест привязки разрядного канала (электродных пятен) на поверхности электродов. В настоящее время считается твердо установленным, что пространственно-временная дискретность электродных процессов является формой существования сильно-точного электрического разряда в вакууме, газообразной и жидкой средах. (Handbook of Vacuum Arc: Science and Technology/ Edited by R.L. Boxman, D.M. Sanders and Ph.J. Martin. New Jersey, 1995; Г.А. Месяц. Эктоны в вакуумном разряде: пробой, искра, дуга, М., Наука, 2000). Но до этого был длительный путь дискуссий, исследований, расчетов и т.п.

Измерения давления на электроды, развиваемого при разряде в жидкой диэлектрической среде, показали, что оно в сильной степени зависит от материала электрода и в слабой от рода диэлектрической жидкости. Величина давления при энергии разряда в несколько джоулей лежит в пределах от десятка до нескольких сотен атмосфер в зависимости от материала электродов. Этим определяется их важная роль в процессе удаления продуктов эрозии из образующихся лунок.

Исследования интенсивности эрозионного процесса на различных материалах показали, что с увеличением их теплоты плавления и испарения разрушение металлов уменьшается. Сделана попытка установить эрозионный ряд, исходя из представлений о явлении эрозии как процессе дискретном в пространстве и во времени. В приближении, учитывающем только Ленц–Джоулевский эффект в контакте металла с плазмой была дана качественная интерпретация известного эрозионного ряда Б.Р. Лазаренко. При этом ферромагнитные материалы выделились в самостоятельную группу и образовали ряд на уровне более высокой интенсивности эрозионного процесса.

Обширные исследования связи между интенсивностью эрозионного эффекта и параметрами разрядной RLC-цепи показали существенную зависимость от этих параметров не только величины эрозии электродов, но и величины относительного износа электрода.

Калориметрические измерения выделяемой в разрядном промежутке энергии позволили оценить не только ее абсолютное значение, но и такую важную величину, как коэффициент полезного действия разрядного контура при различных значениях параметров. Было показано, что с увеличением значений параметров контура, определяющих начальный уровень запасенной в нем энергии, КПД существенно уменьшается. В частности при изменении величины емкости конденсатора от 50 до 400 мкФ к.п.д. убывает от 0,6 до 0,2.

Наряду с научно-исследовательской работой лаборатория развивала творческие связи с промышленными предприятиями. Так, была выполнена совместная разработка технологического процесса электроискрового упрочнения большой номенклатуры режущего инструмента. В дальнейшем электроискровое упрочнение использовалось в направлении повышения долговечности деталей машин типа втулок для продольно-строгальных станков завода им. Октябрьской революции. Была разработана технология двухслойного электроискрового упрочнения и средство ее реализации – станки типа МВ (С.П. Миткевич, Б.Л. Павлюкевич и от завода И.И. Беяков, В.А. Волконовский и др.).

Эта работа получила дальнейшее развитие (О.И. Авсеевич) и явилась первой попыткой в стране механизировать процесс электроискрового упрочнения. В этот период были начаты исследования электроэрозионной обрабатываемости сталей стальными электродами с целью выяснения причин, препятствующих использованию их в качестве электродного материала. Выполненный комплекс исследований обрабатываемости металлов позволил сформулировать практически важные рекомендации применительно к изготовлению ковочных штампов. Обобщение этих материалов послужило основой для кандидатской диссертации С.П. Миткевича.

Детальное исследование электроэрозионного процесса при единичных импульсных разрядах позволило установить статистический характер явлений электрической эрозии и подтвердить линейную зависимость интегральной эрозии от числа разрядов. Кроме того, выяснено влияние формы электродов на величину эрозии и давления на электроды при разряде между коническими электродами с различным углом при вершине. Результаты получили удовлетворительную интерпретацию на

основе рассмотрения гидродинамических явлений при импульсном разряде в жидкости, из которого следует экстремальная зависимость давления от угла заострения электродов (И.Г. Некрашевич, И.А. Бакуто).

В дальнейшем исследования эрозионных характеристик при единичных разрядах развивались в направлении изучения разряда на линии раздела двух металлов (биметалла) с целью выяснения причины повышенной эрозионной стойкости композиционных электродных материалов. Это привело к обнаружению нового эффекта, названного авторами (И.Г. Некрашевич, И.А. Бакуто) «биметаллическим». Суть его заключается в том, что эрозионный след при разряде на линии раздела приобретает асимметричную форму, а участие в эрозионном процессе различных металлов приводит к неаддитивности относительно их свойств.

Исследования по серийной методике развивались в направлении изучения взаимной обрабатываемости инструментальных сталей стальными электродами при сообщении одному из электродов низкочастотных вибраций. В результате установлено, что причиной, препятствующей процессу обработки сталей стальными электродами, является сваривание их через продукты эрозии, находящиеся в жидкой фазе и образование металлического контакта между ними. С уменьшением длительности разряда, повышением плотности энергии резко уменьшается количество жидкой фазы в продуктах эрозии. При этих условиях сваривания электродов не происходит. Это открыло перспективы использования сталей в качестве электродов при разработке оригинальных технологий. При этом стабилизирующим фактором являются вибрации одного из электродов. Исследованиями показано, что вибрации электрода играют роль не поршневого эффекта, как об этом трактовалось в литературе, а роль перераспределения импульсов тока по энергии (при генераторах типа RC). Параметры вибраций существенно влияют на величину эрозии электрода, амплитуда их не должна превышать величину межэлектродного промежутка, быть соизмеримой с ней.

При исследовании влияния природы диэлектрика – рабочей жидкости – в различных условиях И.А. Бакуто был получен удивительный результат. При питании электродов от танкового преобразователя тока (напряжение порядка 400 В) со стабилизирующими ток конденсаторами в сотые доли микрофарады была обнаружена – после многочасового воздействия на электрод – абсолютно отполированная поверхность детали. В те годы не был оценен полученный результат, явившейся прообразом процесса электроэрозионного полирования, предложенного много лет спустя в Швейцарии.

В конце 50-х годов деятельность академических учреждений была ориентирована главным образом на фундаментальные исследования. В то же время промышленность начала выпуск современного оборудования и кое-чем удалось обогатиться. Это позволило лаборатории осуществить постановку экспериментов на более высоком методическом уровне на современной экспериментальной базе. Так появилась возможность «пробраться» внутрь канала разряда, приступить к исследованию динамики, выхода и миграции вещества электродов в межэлектродном пространстве с помощью фотоэлектрической методики с высоким временным и пространственным разрешением; селективности выхода и фазового состава продуктов эрозии с помощью методики, основанной на полярографическом анализе; характера воздействия ультразвука на процесс электроэрозионной обработки и др.; получили развитие теоретические методы исследования.

Так, на основе уравнения теплопроводности Фурье с добавлением к нему ионизационного члена при соответствующем преобразовании его при условии непрерывности электрического тока и дополнении начальными и граничными условиями сформулирована феноменологическая теория электрического пробоя диэлектрика в любом фазовом состоянии. Теория теплового пробоя и таунсендовская теория содержатся в ней в качестве частных случаев. Получены новые виды граничных условий на основе введения понятия переходного слоя на электродах, в котором происходит преобразование энергии одного вида в другой. Используя их и уравнение типа таунсендовского, получена полная вольт–амперная характеристика разрядного процесса от тлеющей до дуговой формы разряда с падающей характеристикой. Этот метод был обобщен на другие явления в силовом поле, такие как пластическое течение металла (И.Г. Некрашевич, И.А. Бакуто), получена связь между напряжением и деформацией, а также характеристики других процессов пластического течения материала.

Если низкочастотные вибрации электрода являлись внешним воздействием на процесс электроэрозионной обработки, то предположительно ультразвуковые колебания, особенно мегагерцевых частот, период которых соизмерим с длительностью разряда, могли стать фактором, воздействующим на «внутреннюю» сторону разряда. Поэтому в лаборатории были проведены обширные исследования воздействия ультразвука, как мощного фактора, в первую очередь на начальную стадию разряда – пробоем диэлектрика. В результате обнаружено такое явление, как упрочнение жидкого диэлектрика при напряжениях на электродах ниже Пашеновского минимума пробивного напряжения для газооб-

разных сред. Предположительно это явление объяснялось возникновением на поверхности электродов тонкого газообразного слоя, который не пробивается при этих напряжениях. Стойкость этого слоя обладает определенным последствием, которое сохраняется в течение суток. Получили дальнейшее развитие исследования воздействия низко- и высокочастотных колебаний непосредственно на процесс электроэрозионной обработки. Обобщение экспериментальных и теоретических исследований в этой области составило предмет кандидатской диссертации М.К. Мицкевича (1969).

Полярографические исследования механизма выхода вещества электродов при единичных разрядах в различных диэлектрических средах увенчались установлением ряда важных физических закономерностей селективного выхода вещества, а также фазового состояния продуктов эрозии. Комплекс результатов исследований в этом направлении обобщен в виде кандидатской работы О.И. Авсеевича (1968).

Получили развитие экспериментальные и теоретические исследования динамики электродных процессов на электродах с макронеоднородной поверхностью, проводимые с целью поиска путей повышения электроэрозионной стойкости металлокерамических и композиционных материалов. Для этого была привлечена методика сверхскоростной фоторегистрации быстропротекающих процессов с использованием камеры СФР-2М с дополнительной светосильной оптикой и набором оптических интерференционных фильтров. Во многих экспериментах дополнительно использовалась методика развертки разряда во времени с помощью внешнего магнитного поля, создаваемого разрядом. В результате получены богатейшие сведения о динамике электродных пятен при развитии разряда в катодном и анодном режимах на однородных и сложных электродах – биметаллических и композиционных. Так, показана избирательность возникновения и существования электродных пятен на одном из металлов при разряде на линии раздела двух металлов. Такая избирательность зависит не только от свойств соприкасающихся металлов, но и от полярности электродов. Установлена коррелятивная связь между распределением пятен при разряде на линии раздела металлов и свойствами этих металлов. Показано, что электродные пятна могут возникать также и путем инициации из объема плазменного облака, а также, что пятна могут развиваться как в направлении, так и против силы Ампера в магнитном поле. В теоретическом плане поставлена и решена нелинейная теплофизическая задача для анодного пятна на линии раздела двух металлов с учетом процесса испарения и движения границ фазовых превращений для ряда пар металлов. Совокупность полученной экспериментальной и теоретической информации позволила сформулировать практические рекомендации для разработки эрозионностойких композиционных материалов, а также существенно углубить представления о механизме возникновения и существования электродных пятен, об их свойствах и параметрах. По результатам этих исследований в 1973 г. защищена кандидатская диссертация А.И. Бушик.

Используя аппаратуру высокоскоростной регистрации процессов, исследована динамика импульсного разряда в керосине (А.И. Бушик, В.А. Шилов). Естественно, начальное напряжение и длительность разряда отличались от характеристик используемых разрядов в процессах электроэрозионной обработки. Возбуждение разряда инициировалось вспомогательным маломощным импульсом тока. В этих условиях подтверждено запаздывание основного разряда относительно поджигающего, при этом весьма значительное. Основной разряд возникает в газовой полости, образовавшейся от разряда поджига. При этом плазменное облако основного разряда увеличивается быстрее, чем газовая полость. После заполнения газовой полости разрядная плазма воздействует на жидкий диэлектрик, проникая в виде тонких густорасположенных струек. Граница плазма – жидкость принимает «ворсинчатый» вид. Постепенно яркость ворсинок угасает, вокруг них образуются газовые полости, которые с ростом округляются и создают на границе полости своеобразный рельеф. Одновременно фиксируемые осциллограммы разрядного тока позволили определить картину процесса. Размеры газоплазменной области увеличиваются монотонно, яркость плазменного облака пульсирует, наблюдается горение ярких пятен на электродах, как и при разрядах в воздухе. При сжатии газовой полости вокруг нее появляется кольцо с прерывистым контуром. По-видимому, это результат отставания унесенных продуктов эрозии. Разрушение полости происходит из-за вторжения в нее неравномерных струй жидкости. Из фотограмм следует, что выход материала из эрозионной лунки происходит в парокпельном состоянии в течение разряда. Этим подтверждается дискретный характер процесса эрозии. Длительность и инерционность гидродинамических явлений могут существенно влиять на характер следования разрядов, на восстановление состояния межэлектродной области.

К концу 60-х годов в лаборатории был накоплен солидный объем фундаментальных сведений о различных сторонах явления электрической эрозии, процесса электроэрозионной обработки. Это позволило интенсивно расширять и укреплять творческие связи с промышленными предприятиями на основе хозяйственных и с научно-исследовательскими институтами на базе договоров о сотрудни-

честве. Тематика начала приобретать более выраженный прикладной характер. В частности, в сотрудничестве с базовой лабораторией ультразвука МТЗ были выполнены две работы: одна в области технологии получения толстослойных покрытий из бронзы путем нанесения ее на деталь электроискровым способом, другая – в области использования ультразвука для повышения технологических свойств СОЖ на основе эмульсола.

Принципиально новый подход к проблеме нанесения покрытий с помощью электрических разрядов позволил решить проблему, отнесенную Б.Р.Лазаренко к числу трех важнейших, сдерживающих развитие инженерных разработок в этой области. Анализируя известные данные о характере изменения толщины покрытия во времени (приращение слоя до определенного предела и последующее непрерывное разрушение его и уменьшение толщины детали), определены два возможных фактора – физический и геометрический, препятствующих наращиванию слоя. Прежде всего – это геометрический, обусловленный контактным началом разряда по гребешкам поверхности и дальнейшим разрушением их. Вследствие того, что площадь электрода превышает площадь контактирующих выступов, а доступ к впадинам поверхности детали закрыт, происходит переработка образующихся выступов и образование новых. Поэтому здесь возможны два решения – использование упрочняющего электрода с сечением, равным площади выступов, что должно обеспечить высокую сплошность слоя при перемещении электрода вдоль поверхности. И второе – нанесение покрытий «заторможенным» электродом, обеспечивающем перенос материала на поверхность детали локально. Для получения толстослойных локальных покрытий необходимо обеспечить повышенную температуру контактирующей поверхности электрода, при которой обеспечивается перенос металла микрокаплями в жидкой фазе. Это достигалось использованием достаточно мощных импульсных разрядов, реализуемых с управляемой частотой следования их в 150 –180 Гц. Скорость нанесения слоя из бронзы составляла 0,5 г/мин. Структура слоя – литая.

В 1960 г. лаборатория была включена в состав лаборатории физических проблем во главе с академиком Н.С.Акуловым, прежняя тематика сохранилась. В 1964 г. эта лаборатория выделилась в самостоятельное научное подразделение, а группа сотрудников лаборатории электрофизики осталась в институте. В 1968 году ее руководителем был назначен М.К.Мицкевич, лаборатория, как подразделение института была восстановлена.

В эти годы были расширены исследования в направлении взаимной обрабатываемости инструментальных сталей, что позволило приступить к разработке оригинального технологического процесса изготовления рабочих элементов разделительных штампов применительно к потребностям Минского радиозавода, где на универсальном оборудовании были изготовлены первые штампы без слесарной доработки. Установлена связь эрозионных характеристик инструментальных сталей с их свойствами, теоретически изучена динамика теплофизических процессов на стальных электродах в условиях сильнооточного разряда. Этот этап работ завершился защитой Ж.А. Мрочком в 1973 г. кандидатской диссертации.

Перспективность научной тематики и плодотворность приложения результатов исследования в промышленности являлись основанием для расширения штатов лаборатории и изменения ее структуры. Были созданы тематические группы физических и технологических исследований (1975 г.) во главе с А.И. Бушиком и Ж.А. Мрочком. Для расширения разработок прикладного характера образован сектор СКТБ с ОП, который возглавил В.К. Малышкин.

Для выявления наиболее перспективных областей применения процессов электроэрозионной обработки проведено обследование около тридцати заводов республики, собрана информация об узких местах производств, главным образом инструментальных. Одним из них явилось изготовление вырубных штампов. Начались систематизированные разработки технологии и оборудования (В.К.Малышкин). Из анализа применяемых на заводах разделительных штампов была выявлена необходимость нового подхода к разработке технологии – создание типовых технологических процессов для различных групп штампов. Для этого разработана классификация штампов, в основу которой положена идея обеспечения требуемого зазора между пуансоном и матрицей без слесарной доработки. В качестве критерия классификации принята величина зазора, которую следует получить в результате электроэрозионной обработки. Обычная схема прямого копирования позволяет получать зазоры в узких пределах – для одной группы штампов. Для других, а их оказалось пять, потребовалась разработка способов, приемов, схем, обеспечивающих в целом управление величиной зазора. При этом достигается очень важное качество штампа – равномерность зазора по контуру пуансонов. Поставленные задачи потребовали решения целого комплекса принципиальных и конструкторско-технологических задач. Среди них вопросы точности, способы позиционирования электродов-пуансонов, пути снижения затрат времени на изготовление штампов, способы изготовления проме-

жуточных электродов, сравнение эффективности выполнения одних и тех же работ путем копирования и вырезания проволочным электродом и т.п.

Одним из важных вопросов в технологии обработки являлась связь скорости съема металла с величиной обрабатываемой площади. Экспериментально наблюдаемые зависимости получали в литературе неоднозначные объяснения. Причины, приводящие к снижению скорости съема металла, не были установлены. И.А. Бакуто теоретически обосновал эту связь, исходя из времени выхода газовых продуктов из-под торца электрода и создания возможности возбуждения разрядов в жидком диэлектрике. В дальнейшем это обоснование получило экспериментальное подтверждение. Так, разделение площади на части с той же суммарной величиной приводит к увеличению скорости съема. В предельном случае – площади электрода в виде узкой полоски – благодаря быстрому выходу газовых продуктов реализуется большинство импульсных разрядов.

Учитывая целесообразность использования минимального количества электродов – не более двух (для предварительной и окончательной обработки) проанализированы затраты времени на выполнение этих операций, исходя из соотношения скорости съема металла и величин удаляемых припусков. В связи с существенным различием в длительностях предварительной и чистовой обработки возникла идея создания технологических линий электрообработки на модульной основе – на базе специализированных установок для предварительной и окончательной обработки. Число таких установок в технологической линии определялось из затрат времени на выполнение соответствующих операций.

Проведено теоретическое обоснование структуры технологических линий обработки, создаваемых на базе одноконтурных установок, многоконтурных и смешанного типа в зависимости от размеров, числа полостей и т.д. (М.К. Мицкевич, И.А. Бакуто).

При разработке типовых технологий пришлось столкнуться с характерными погрешностями формы полостей – с бочкообразностью, возрастающей с увеличением интенсивности режима обработки. Предложено использование ряда технологических приемов, один из них – орбитальное движение электрода. Однако ранее проведенные экспериментальные данные не давали удовлетворительного ответа о причинах нарушения стабильности процесса при изменении параметров осцилляций – амплитуды и их частоты. Разработка математической модели этого процесса позволила понять причины его особенностей и определить диапазон рациональных значений параметров осцилляций. Это позволило существенно дополнить схемы технологических процессов, расширить возможности формообразования поверхности деталей. Используя оригинальные технологические схемы формообразования с орбитальным движением электрода, пришлось столкнуться с такими явлениями, как "зарубание" пуансоном матрицы в остроугольных элементах профиля. Изучение этого вопроса при выполнении операций, основанных на «обратном копировании» и «двойном копировании» с орбитальным движением, позволило рассчитать вероятные погрешности, связанные с величиной амплитуды осцилляций.

Из анализа возможных путей интенсификации процессов формообразования поверхности деталей предложен и научно обоснован способ одновременной предварительной и чистовой операции, то есть их совмещения. Этот способ можно реализовать при разнесенных электродах и при использовании одного блока электродов. Питание их следует производить от независимых друг от друга источников импульсов тока и только в некоторых случаях от одного, путем подключения электрода для чистовой обработки через развязывающее сопротивление.

При анализе формообразования поверхности сопрягаемых деталей обнаружено существование уникальной возможности электроэрозионного способа, названной «принципом технологической пары» (Мицкевич М.К.). Суть этого принципа заключается в возможности с помощью одной из сопрягаемых деталей непосредственно (или опосредованно с помощью промежуточной детали, изготовленной по задающему профилю) получить рабочую поверхность сопряженной детали. Все определяется характером сопряжения, величиной зазора или натяга. Как оказалось, в литературе отражены разработки, выполнявшиеся практически по этому принципу, – это взаимная приработка мукомольных валов, приработка шестерен. В обоих случаях деталям сообщалось принудительное движение. При изготовлении полости в матрицах стальными пуансонами обработка происходит при следящем режиме электрода.

Следует отметить, что при использовании электродов (пуансонов) для формообразования полости в матрице съем металла происходит по контуру электрода на малой площади – по узкому пояску в несколько десятых долей миллиметра. В этом случае возникают особые условия теплового состояния электрода. При небольших размерах его сечения наблюдается повышенный износ. Тепловое состояние таких электродов изучалось теоретически и экспериментально с помощью термпары.

Установлено, что длительность охлаждения стальных электродов в 4 – 5 раз больше, чем медных, что чаще приводит к нестабильности процесса и вызывает необходимость ограничения тепловой нагрузки.

Теоретически рассмотрены вопросы точности изготовления деталей штампов при использовании различных схем формообразования, основанных на прямом, обратном, «двойном копировании», при формообразовании полостей с лицевой и обратной стороны матрицы. Выполненный комплекс работ явился весомым вкладом в научные основы технологии электроэрозионной обработки металлов. По отдельным разработкам технологических процессов изготовления штампов защитили кандидатские диссертации В.К. Малышкин, Б.А. Эйзнер, И.Г. Девойно.

Научные основы технологии электроэрозионного формообразования деталей штампов явились основой докторской диссертации М.К. Мицкевича. За комплекс выполненных работ в 1980 г. коллектив в составе И.А. Бакуто, М.К. Мицкевича, В.К. Малышкина, Ж.А. Мрочка (ФТИ АН БССР), А.Ф. Бабицкого, Е.А. Ржановского был удостоен Государственной премии БССР.

В направлении повышения стойкости электрических контактов теоретически был рассмотрен вопрос развития электродных пятен на композиционных электродах, что позволило определить размеры зон теплового взаимодействия металлов, знание которых необходимо при выборе оптимальных размеров зерен или элементов каждого композиционного материала. В этом направлении совместно с Институтом проблем материаловедения АН УССР проведен ряд экспериментальных исследований процессов на армированных и композиционных электродах (А.И.Бушик). Так, анализ скоростных фотограмм развития разряда в воздухе в катодном режиме на электродах, армированных проволочками из тугоплавких материалов (вольфрам), и матрицы из меди, серебра, а также из стали и алюминия, показал, что после возникновения пятен первого типа (центров автоэлектронной эмиссии) пятна второго типа (центры термоэлектронной эмиссии) возникают в основном по периметру более тугоплавких проволочек и постепенно заполняют всю площадь сечения проволочек, переходя затем и на более легкоплавкую связку. С угасанием разряда пятна второго типа исчезают сперва со связки и из центра проволочек. Последними прекращают свое существование пятна, горящие по периметру проволочек.

Исследованиями динамики разряда на композиционных материалах на основе меди с эмиссионноактивными добавками (гексаборид лантана, карбид циркония) показано, что эти добавки способствуют более длительному существованию пятен первого типа. Пятна второго типа, ответственные за разрушение материала, существуют рассредоточено, снижая тепловую нагрузку на электрод. Эти пятна в первую очередь возникают на эмиссионноактивных включениях и существуют меньшее время, чем на меди, из-за взрывообразного разрушения. Это обеспечивает снижение эрозионного разрушения катода.

При разработке специальных электронно-вакуумных приборов потребовались сведения о катодных процессах в глубоком вакууме. В этом отношении проявился интерес сотрудников Центрального института электронной физики Академии наук ГДР (Б. Ютнер, Ж. Пурш). У них техника достижения глубокого вакуума была хорошо отработана, в Физтехе – благодаря А.И. Бушик была хорошо отработана техника и методика регистрации быстропротекающих процессов. В результате успешного сотрудничества двух коллективов получены новые сведения о характере пятен на чистых и окисленных поверхностях электродов в сверхвысоком вакууме в широком диапазоне режимов тока. Показано, что тип катодных пятен в основном определяется степенью чистоты поверхности электрода. На окисленной поверхности существуют пятна первого и второго типа, на очищенной – пятна только второго типа. Обнаружено, что в таких условиях (10^{-9} мм рт.ст.) в некоторый момент времени пятна второго типа взрываются и прекращают свое существование.

Плодотворное сотрудничество с ЦИЭФ АН ГДР в рамках академических планов продолжалось в течение пятнадцати лет. Осуществлялось также сотрудничество с научными сотрудниками Института высоких температур АН СССР (В.И. Раховский), ФТИ АН СССР (Ленинград, Г.В.Дюжев), Институт электрофизики АН СССР (Свердловск, Г.А. Месяц), Институт проблем материаловедения АН УССР (Г.В. Левченко) и др.

Результаты работ публиковались в журналах «Электронная обработка материалов», «Известия АН БССР» и др. Число публикаций – порядка трехсот, создано порядка сорока изобретений.

Результаты исследований и разработок докладывались на многих конференциях в стране и за рубежом (Австрия, ФРГ, США, Голландия, Франция, Англия, Италия и др.).

Исследования и разработки, проводившиеся в Физико-техническом институте в области электрофизических методов обработки, благоприятствовали подготовке и аттестации кадров в этой области. Сначала на объединенном совете отделения физико-технических наук, а впоследствии на совете

института был защищен ряд кандидатских и докторских диссертаций не только сотрудников института, но и других организаций. Среди них работы К.К. Намитокова (Харьков), Р.Е. Игудесмана, Е.В. Пасаха, Н.Д. Ахремчика (Минск, МТЗ), В.П. Чемисова, В.И. Абрамова (Полоцк), М.И. Бурды (Москва), В.Д. Дорофеева (Пенза), Л.М. Акуловича (Минск), В.А. Таскаева (Севастополь).

В оппонировании работ приняли участие авторитетные специалисты в этой области – М.Н. Улитин, Ф. Седыкин, Б.А. Агранат, Г.Н. Мещеряков, Е.В. Холоднов, В.С. Коваленко, Н.К. Фотеев и др.

В Университете защитили диссертационные работы: В.Е. Граков, А.А. Лабуда, В.А. Лапшин, А.В. Смирнов, в политехническом: А.Г. Головейко, Г.Н. Капельян, З.М. Юдовин, Л.П. Филлипов, А.Д. Худокормов (Минск), А.Я. Любчик (Кишинев).

На защиту докторской диссертации Н.В. Афанасьева в Минск приезжал Б.Р. Лазаренко. Оппонирующей организацией по докторской работе М.К. Мицкевича был Институт прикладной физики АН МССР. Общение с ведущими специалистами способствовало установлению контактов и расширению связей, взглядов, представлений, заключений о физике явления электрической эрозии, о разработках, основанных на основополагающих изобретениях Б.Р. Лазаренко и Н.И. Лазаренко.

Поступила 26.02.03

Summary

The paper presents the basic information about research and elaboration in the sphere of metals electro-eroaion in Belarus. The research has been directed to the problems of measured shaping and strengthening of surface. A great amount of questions connected with the influence of current impulse on the metals has been investigated. The hypothesis about time-space discreteness of erosion process which has been stated in 1955 was experimentally proved. Bimetallic effect on the border of two metals was discovered. Dynamics of discharge in air, liquid, vacuum and on composition electrodes has been studied. An important contribution to learning of scientific base of surface shaping technology was made. Big amount of original technological processes has been developed. Specialists in the sphere of electric discharge machining were prepared.

ИНФОРМАЦИЯ

Лю Цзин чун, Чен Цзэн цин, Ху Чун цзинь, Юь Цзя шань*

ПУСТЬ ИСКРЫ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОЙ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛА В КИТАЕ БУДУТ БОЛЕЕ ЯРКИМИ! В ПАМЯТЬ 60-ГО ЮБИЛЕЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОЙ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛА ПРОФЕССОРОМ Б. Р. ЛАЗАРЕНКО

10-е мая 1943 – день изобретения электроэрозионной обработки материалов профессором академиком Б.Р. Лазаренко в бывшем СССР. Мы, китайские ученые, инженеры, техники и рабочие, которые занимаются электроэрозионной обработкой материалов, всегда вспоминаем изобретателя – профессора Б.Р. Лазаренко в этот исторический день

Профессор Б.Р. Лазаренко приехал в Китай в 1955 году в качестве консультанта президента Академии наук Китая на два года и способствовал развитию электроэрозионной обработки в Китае. Он помогал китайскому государству разработать перспективный план в развитии науки и техники, наладил научно-техническое сотрудничество в области электроэрозионной обработки материала в Китае.

С 1959 по 1962 год китайское правительство направило стажеров Ху Чун цзинь из Академии наук Китая, Лю Цзин чун из Харбинского политехнического института (ХПИ) и Чен Цзэн цин из Шанхайского коммуникационного управления (всего 5 человек) в Центральную Научно-исследовательскую лабораторию электрической обработки материалов (ЦНИЛЭЛЕТРОМ) Академии наук СССР для того, чтобы научиться технике электроэрозионной обработки материалов.

Профессор Б.Р.Лазаренко лично составил для нас план учебы и практики. Благодаря правильной методике и помощи Н.И.Лазаренко, а также Б.Н.Золотых, Н.К.Фотеева, В.Н.Кондратенко и других ученых мы постепенно овладели техникой электроэрозионной обработки материалов. В результате мы стали пионерами в области электроэрозионной обработки материалов в Китае. Мы никогда не забудем годы проведенные рядом с профессором Б.Р.Лазаренко в России.

Теперь в Китае техника электроэрозионной обработки материалов получила широкое распространение. В Китае уже существуют около 200 специализированных заводов, изготавливающих различные электроэрозионные станки. Количество выпускаемых этих станков ежегодно увеличивается на 10 – 20 %.

В 2002 году у нас было изготовлено 3 тысячи копировально-прошивочных электроэрозионных станков, а станков электроэрозионного вырезания с числовым управлением выпущено более 15 тысяч. В Китае 200 тысяч промышленных рабочих в области электроэрозионной обработки материалов. Они играют большую роль в развитии отрасли авиа-космического строения, машинно-электронного строения и так далее.

В вузах Китая вводятся новые дисциплины – «Электроэрозионная обработка материалов», «Нетрадиционные методы обработки» и т.д. для обучения молодых специалистов. В нашей стране институты разных категорий (государственные, провинциальные, городские и вузовские) занимаются изучением, разработкой технологий и оборудования в области электрической обработки материалов. Наиболее известные из них Сучжоуский институт электрообработывающих станков, Пекинский институт по электрической обработке материалов, институт по нетрадиционной обработке при ХПИ. В 1979 году в Китае создано научное общество по электрообработке материалов.

О развитии революции Председатель Мао Цзэ дун говорил: «Искра может стать большим огнем». Теперь искра электроэрозионной обработки получила большое распространение в Китае. В китайском народе говорят: «Пей воду и не забывай о том, кто вырыл колодец». Мы, занимающиеся электрической обработкой материалов никогда не забудем об изобретателе электроэрозионной обработки материалов профессоре Б.Р.Лазаренко.

* Юь Цзя шань был переводчиком, когда профессор Б.Р. Лазаренко был в Китае.

**Международная школа-семинар в области прикладной электрохимии
и электрических методов обработки материалов
«Петровские чтения»**

Четвертое заседание Международной школы-семинара в области прикладной электрохимии и электрических методов обработки материалов «Петровские чтения» состоялось 26 декабря 2002 года в Институте прикладной физики АН РМ и было посвящено теме «Электрохимия полупроводников».

В заседании приняли участие более 50 человек из Института прикладной физики АН РМ, Молдавского госуниверситета, Молдавского технического университета, Аграрного университета Молдовы, отраслевых и негосударственных научных и научно-технических учреждений Республики.

Во вступительном слове «Электрохимия полупроводников: методы исследования, применение и их развитие в Молдове» проф. А.И. Дикусар обратил внимание на ряд существенных особенностей тематики семинара. Она весьма показательна, поскольку развитие теории и практических приложений физики полупроводников тесно связано с одной из важнейших задач для Республики Молдова – разработкой фотовольтаических и фотоэлектрохимических методов преобразования солнечной энергии в электрическую. Кроме того, являясь экологически чистым «топливом», вода (раствор электролита) при фотокаталитическом разложении может давать водород, а его получение основано на использовании материалов, обладающих полупроводниковыми свойствами. Отсюда очевидна необходимость совместных исследований и тесных контактов между электрохимиками и физиками. И хотя акад. Ю.Н. Петров не работал в области электрохимии полупроводников, благодаря созданному им направлению в области прикладной электрохимии, а также развитию физики полупроводников в Республике Молдова, такое взаимодействие в настоящее время оказывается возможным. Выделены 4 раздела электрохимии полупроводников: а) электрохимический синтез полупроводниковых соединений; б) фотоэлектрохимия (фотоэлектрохимические методы преобразования солнечной энергии в электрическую и фотокаталитическое разложение воды); в) методы электрохимической микрообработки и наноструктурирования поверхности полупроводников; г) полупроводники с неупорядоченной структурой (твердые электролиты). Показаны история и особенности развития этих направлений в Молдове.

В докладе акад. А.В. Симашкевича подробно рассмотрены различные фотовольтаические и фотоэлектрохимические методы преобразования солнечной энергии. Показана значимость этих исследований для Республики Молдова и возможности их развития и применения.

Электрохимическим методам наноструктурирования полупроводников был посвящен доклад проф. И.М. Тигиняну. Показано, что подобная обработка по существу приводит к созданию новых материалов, обладающих свойствами, принципиально отличными от исходных. Рассмотрены возможности применения этих материалов.

В докладе проф. А.И. Дикусара подробно обсуждены вопросы фотокоррозии и деградации фотогенерирующих границ. Приведен обзор различных методов подавления фотокоррозии и диагностики процессов фотодegradации вследствие ионного обмена.

Особенностям нового солнечного элемента на основе фотоэлектрохимической цепи с использованием жидкого стекла как электролита посвящен доклад д-ра И. Циуляну (ИПФ АН РМ). В докладе А. Кожокару (ИПФ АН РМ) были рассмотрены фотоэлектрохимические процессы на поверхности раздела электролит – многослойный полупроводник, а также методы управления этими процессами, обеспечивающими эффективность преобразования солнечной энергии. Интерес вызвало сообщение Е. Бобейко (ИПФ АН РМ) о получении текстурированного кремния методом анизотропного травления.

Последним достижениям в области электрохимии полупроводников было посвящено сообщение проф. А.И. Дикусара (по материалам 53 Конгресса Международного электрохимического общества «Электрохимия молекулярных и микроскопических размеров», Дюссельдорф, Германия, 2002 год).

В заключительном слове руководителем проекта были подведены итоги работы семинара «Петровские чтения» за 2002 год. Отмечено, что работа семинара, безусловно, привела не только к оживлению научной жизни в Республике Молдова в области прикладной электрохимии и электрических методов обработки материалов, но и способствовала установлению более тесных контактов между исследователями различных научных групп и коллективов, работающих как в Молдове, так и за ее пределами.

А.И. Дикусар

ВОСПОМИНАНИЯ СЛОВАЦКИХ МАШИНОСТРОИТЕЛЕЙ К 60-ЛЕТИЮ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

*JAGENBERG SLOVENSKO spol.sr.o. Rybarska 2165/3
sk-91501 Nove Mesto nad Vanom*

Чехословакия принадлежала к ведущим европейским государствам в области машиностроения, поэтому неудивительно, что такие крупные предприятия, как Шкода (Пльзень), Збройовка (Брно), СКД (Прага) быстро осваивали новые технологии обработки. Физический институт Чехословацкой Академии наук также работал в этой области.

В начале 50-х годов появились первые экспериментальные установки и стали развиваться новые технологии обработки твердых и тяжело поддающихся обработке материалов, которые внедрялись в практику. Однако серьезный прогресс был достигнут только после того, как инициативная группа разработчиков в Научно-исследовательском институте механизации и автоматизации (НИИМА) в Новом Месте над Вахом занялась этой проблемой.

Коллектив исследователей НИИМА получил мощную поддержку в лице доктора Станека, который закончил аспирантуру и получил научную степень кандидата технических наук в области искровой обработки материалов в Москве под руководством академика Б.Р. Лазаренко. В результате стали интенсивно развиваться технические и физические исследования, способствующие успешному развитию данной области. Дальнейшее развитие этого направления связано с участием в семинарах академика Б.Р. и Н.И. Лазаренко, а также Б.Н. Золотых, Ф.В. Седых, Б.Ю. Вермана и других ученых. Сотрудники НИИМА приобрели большой опыт в результате творческих поездок в Россию, на Украину и в Белоруссию. Примером плодотворного сотрудничества можно считать совместные работы с ЦНИЛ Электрон и ЭНИМС в Москве и с СПКТБЕО в Петербурге. Сегодня, оглядываясь назад, мы можем говорить о школе электрических технологий обработки материалов, которая формировалась в Научно-исследовательском институте механизации и автоматизации.

Значительный успех НИИМА определяется тем, что уже в 50-х годах было разработано и внедрено более 10 типов различных машин искровой эрозионной обработки. Уже в то время стали реализовываться другие применения эрозионной технологии, такие как поверхностное упрочнение деталей и инструментов, искровая эрозионная резка с проволочными электродами в технической воде и другие. Результаты исследований демонстрировались в других странах. Уже в 1955 году на выставке инструментальных станков OLYMPIA SHOW в Лондоне были представлены зенкерный станок искровой эрозионной обработки и сверлильный микростанок, разработанные в НИИМА. К крупным достижениям того периода принадлежит признание станка для искровой эрозионной резки с проволочными электродами с фотоэлектрическим управлением движения по заданным протяженным траекториям. Этот станок на Всемирной выставке ЕХРО 58 в Брюсселе завоевал Главный приз и золотую медаль. Искровые эрозионные станки нашли применение на многих предприятиях в Словакии, а также в Чехии. Уже в 60-х годах их число превысило тысячу. В этот период в НИИМА особое значение придавалось электрохимической обработке материалов. Был разработан эффективный метод шлифовки профилей твердой металлокерамики с использованием электролита с растворенным шлифовальным материалом. Два типа станков стали применяться и для финишной обработки. Была успешно реализована технология подготовки рабочей среды «воздух-электролит» непосредственно в головке электрохимического зенкерного станка, что позволило достичь высокой точности операции. Применение этого метода для прессового оборудования привело к многократному повышению производительности по сравнению с традиционными методами.

* Автор работал в 1956 – 1990 гг. в НИИМА (VUMA) ведущим научным сотрудником в области электрических методов обработки и до 1990 года представлял Чехословакию в Оргкомитете Международного симпозиума по электрическим технологиям обработки ISEM.

Международное сотрудничество – Симпозиум ISEM. Для прогресса в развитии электрических методов обработки большое значение имело международное сотрудничество. Несмотря на неблагоприятные политические международные отношения, все же удалось сохранить взаимные контакты специалистов во всем мире. Это стало возможным благодаря Симпозиуму по электрическим методам обработки ISEM, который впервые был организован в Чехословакии. Учредителями стали VUMA и фирма AGIE. Было договорено, что Симпозиум будет проводиться раз в три года, а его труды будут публиковаться в немецко-английской и русской версиях. Был учрежден оргкомитет, куда делегировались представители разных стран, работающие под руководством двух президентов. Эту функцию долгое время успешно осуществляли профессор Е. Маттиас (ETH Цюрих), доктор Ж. Станек (VUMA) и М. Шушка (Дом техники Братиславы). Первый симпозиум ISBM прошел в Праге в 1959 году. Специалисты из Великобритании, Германии, Франции, Венгрии, Польши, России, Украины, Китая, Японии, Голландии, Швейцарии, а также Чехии и Словакии представили на нем свои работы. Затем состоялись симпозиумы в Брно, Вене, Братиславе, Вольфсберге, Кракове, Москве, Нагое и в Магдебурге. Для их участников большой честью было личное участие во многих симпозиумах основателей электрических методов обработки Б.Р. и Н.И.Лазаренко.

Новый импульс развитию технологии машиностроения дает сотрудничество молодых ученых. Открытие электрических методов обработки и их практическое применение привлекло прежде всего молодых перспективных ученых, поскольку эта область открывала большое количество междисциплинарных тем для работы. В результате были защищены сотни диссертаций по техническим и педагогическим наукам в России, Великобритании, Германии, Польше, Японии и в других странах. Работы стали основанием для успешных исследований в различных областях науки и техники. Этой проблематикой занимались и вузы, например Технический университет в Аахене, МИЭМ в Москве. Выпускники этих вузов применяли полученные знания на практике и развивали их дальше.

Электроэрозионные станки – новые возможности в производстве строительных материалов. Влияние электрических методов обработки на развитие промышленности стало заметным при серийном производстве соответствующих станков. Общеизвестно, что теоретические основы электрических методов обработки были заложены в России, прежде всего в Академии наук и в ЭНИМС. Уровень технологических разработок в этой области поднимали также западноевропейские, японские и американские фирмы, которые многое заимствовали из работ русских ученых и создавали собственные разработки по производству высокоточных инструментальных станков. Благодаря тысячам станков, используемых в производстве, электрические методы обработки стали распространенным техпроцессом. В этом можно убедиться, посещая заводы и машиностроительные выставки.

Развитие технологии и станков для электроэрозионной обработки постоянно дает новые результаты. Реализованы кинематические принципы и интеллектуальные системы управления, которые совместно с высокопроизводительными генераторами импульсов обеспечили диапазон применения электроэрозионной обработки от производства микродеталей до многометровых изделий. Планетарные механизмы перемещения электродов, импульсная промывка, автоматическая смена инструментов, проволочная резка с управлением по нескольким осям, обработка в технической воде, обработка сформированными импульсами и другие принципы обеспечили электроэрозионной обработке незаменимую позицию в машиностроении. Методы искровой эрозионной технологии представляют собой существенный элемент при автоматизации промышленных технологий. Развитие указанных принципов имеет, тем не менее, определенные проблемы при производстве станков. Возросли требования к техническим параметрам и прежде всего к точности и надежности конструкций. Надежность эксплуатации является основным требованием к электронным системам управления.

Условия в Чехословакии в конце 70-х годов были крайне тяжелыми, что не позволяло внедрять лабораторные результаты в промышленность. Вследствие этого промышленные компьютерные и электронные системы, обычные в западных странах, невозможно было приобрести в Чехословакии. Они стали выпускаться, но неудовлетворительного качества. Вследствие этого понизилась надежность систем, а также доверие многих пользователей. Станки стали неконкурентоспособными, и развитие искровой эрозионной технологии в VUMA замедлилось. Выход не был найден также в сотрудничестве государств в рамках Совета экономической взаимопомощи.

После изменений, произошедших в Словакии в конце 80-х годов, стало возможным продолжить работы в области искровой эрозионной технологии даже для малых предприятий без помощи государства. Рынок в области станков для искровой эрозионной обработки открыт, и производители, выдержавшие конкуренцию, добьются успеха.

Поступила 20.02.03