

Як видно з результатів досліджень, найменша розчинність сульфурилхлориду у концентрованій сульфатній кислоті є за концентрації кислоти 85 мас. %. Подальше зростання концентрації кислоти приводить до різкого збільшення розчинності. Так, за температури 293 К розчинність  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  у 85 %-й кислоті становить 0,84 %, а за тієї ж температури у 99,9 %-й – 6,4 %, тобто розчинність зростає майже у 8 разів. З підвищенням температури розчинність сульфурилхлориду у концентрованій сульфатній кислоті дещо зменшується. Так, у 98,6 %-й кислоті за 293 К розчинність становить 5,25 %, а за 323 К – тільки 3,48 %. Подібна картина спостерігається і за інших концентрацій.

Отримані результати дають підстави стверджувати, що сульфурилхлорид і сульфатна кислота – це рідини з обмеженою взаємною розчинністю, яка падає з підвищенням температури. Цей факт встановлений вперше, а результати досліджень використані нами для розробки технологічної схеми і технологічного режиму очищення і осушення хлоргазу на ВАТ “Оріана”.

1. Слюзар А.В., Калимон Я.А. Вдосконалення методики визначення сірковмісних сполук в газоподібному хлорі // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. – 1996. – № 316. – С. 104–106.
2. Химический энциклопедический словарь / И.Я.Кнунянц (гл. ред.). – М., 1983.
3. Яворський В.Т., Слюзар А.В. Дослідження сорбції хлористого сульфурилу водними розчинами сульфатної кислоти // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. – 1996. – № 316. – С. 187–188.

УДК 620.197:621.357

**В.Т. Яворський, І.П. Мерцало, М.Д. Клапків\*, Д.О. Березюк**  
 Національний університет “Львівська політехніка”,  
 кафедра хімії і технології неорганічних речовин,  
 \*Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України

## **ПАРАМЕТРИ МІКРОДУГОВОГО ФОРМУВАННЯ І ДЕЯКІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ, ОДЕРЖАНИХ НА СПЛАВАХ АЛЮМІНІЮ**

© Яворський В.Т., Мерцало І.П., Клапків М.Д., Березюк Д.О., 2001

**Вивчено вплив електричних параметрів мікродугового анодування на товщину, напругу пробою і поруватість МДА-покривів.**

**Effects of electrical parameters of microarc oxidation (MAO) on the thickness and porosity of MAO-coatings have been investigated.**

Електричні параметри режимів мікродугового анодування (МДА) сильно впливають на структуру, фазовий склад і фізико-хімічні властивості МДА-покривів. Відомо, що властивості оксидних покривів, одержаних за одних і тих же умов на різних алюмінієвих сплавах, і навпаки, сильно відрізняються [1, 2]. Дані комплексного дослідження впливу різних факторів на фізико-хімічні властивості анодних покривів, одержаних на різних алюмінієвих сплавах мето-

дом мікродугового анодування, дуже мало. Це обмежує застосування як методу мікродугового анодування зокрема, так і алюмінієвих сплавів у цілому.

Мета даної роботи – вивчення залежності фізико-хімічних характеристик анодних покриттів, одержаних мікродуговим анодуванням в анодно-катодному режимі, від густини струму, співвідношення  $I_k/I_a$ , а також виявлення їх взаємозв'язку з фазовим складом.

**Методика і матеріали.** Дослідження впливу співвідношення  $I_k/I_a$  та густини струму при мікродуговому анодуванні в анодно-катодному режимі на напругу формування, фазовий склад та фізико-хімічні властивості проводили на сплавах АМг-2, АМг-3, 1420. Зразки зачищали від механічних забруднень, знежирювали, промивали проточною і дистильованою водою, сушили, зважували і анодували в анодно-катодному режимі протягом однієї години. Мікродугове окиснення здійснювали в електроліті складу (г/л): КОН – 3; рідке скло – 2, при його перемішуванні та охолодженні. Після закінчення процесу зразки промивали проточною і дистильованою водою, сушили 1 год при 110 °С і аналізували.

Формування анодних оксидів досліджували на установці, яка складалась з робочої ванни, джерела струму і контрольно-вимірювального пульта. Джерело струму забезпечувало підйом амплітудної напруги для анодного півперіоду до 800 В, а для катодного 400 В при фіксованих у конкретному процесі середніх анодному ( $I_a$ ) і катодному ( $I_k$ ) струмах. Катодом служила ванна з нержавіючої сталі.

При МДА густина струму становила 20 А/дм<sup>2</sup>, а величина співвідношення катодного і анодного струмів змінювалось у діапазоні від 0 до 2. В експериментах із зміною густини струму співвідношення  $I_k/I_a$  становило 1. За допомогою вольтметрів і амперметрів реєстрували залежність від часу амплітудних значень анодної ( $U_a$ ) і катодної ( $U_k$ ) напруги і значення струмів. Під час процесу за світлінням якісно контролювали вид розрядів.

Структуру МДА-покриттів досліджували мікроструктурним методом (мікроскоп “Carlzeis” виробництва НДР). Їх фазовий склад визначали рентгенофазовим аналізом за допомогою дифрактометра ДРОН 2,0 (CuK $\alpha$  випромінення), а зовнішню товщину оксидних покриттів вимірювали мікрометром.

Пробивну напругу анодного покриття визначали згідно з ГОСТом 9.302–79. При цьому один електрод контактував з металом основи, а інший був на покритті. На кожному зразку напругу пробою знаходили як середнє значення з п'яти окремих вимірів.

Наскрізну поруватість оксидів оцінювали за виходом водню із зразків з покриттям і без нього. Газ виділяється при взаємодії металу підкладки (в наскрізних порах) з 2 %-м розчином НСІ за реакцією:  $2 Al + 6 HCl = 2 AlCl_3 + 3 H_2 \uparrow$ . Об'єм газу визначали за відомою методикою.

**Результати і їх обговорення.** В електролітичній системі, де формуються оксиди, важливе значення має наявність не тільки кисню, але й водню, який підвищує властивості останніх. Тому для оптимізації анодного окиснення необхідно забезпечити почергове проходження окисних і відновних реакцій на робочому електроді, тобто почергову подачу анодних і катодних імпульсів у систему метал – електроліт. При проходженні катодного струму відновлюється певна кількість протонів, знижується кислотність приелектродного шару і створюються умови для формування рівномірних і безпористих покриттів. При зміні заряду електрода міняються дифузійні обмеження в приелектродному шарі і підвищується

концентрація носіїв кисню, що призводить до інтенсифікації окислення. При наступному проходженні катодного імпульсу протони, що є в надлишку, залишають подвійний електричний шар, натомість підходять молекули води і заповнюють його. А черговий імпульс анодного струму розряджає молекули води, які знаходяться ближче до анода. Такий режим забезпечує першочергове подання в розрядний канал кисню і води. Тобто саме при анодно-катодному режимі створюються кращі умови для доставки кисню в зону реакцій і тим самим для утворення якісного покриття [3]. Велике значення при тому має також величина співвідношення  $I_k/I_a$  [4].

Криві формування оксидних покриттів при МДА можна розглядати як відображення змін ефективного опору покриття під час анодування. Даний опір значною мірою залежить від провідності двох частин його поверхні – тієї, на якій не горять розряди, і частини, яка покрита розрядами. Друга частина поверхні забезпечує можливість одержання рівномірного покриття.

На всіх кривих формування оксиду в анодно-катодному режимі спостерігається стадійність. Зразу після подання напруги є ділянка класичного електрохімічного формування анодної плівки при відсутності розрядів. Потім іде стадія іскрових розрядів та мікродугового анодування. Наступну стадію – режим дугових розрядів, при гальваностатичному режимі уникаємо (рис. 1).

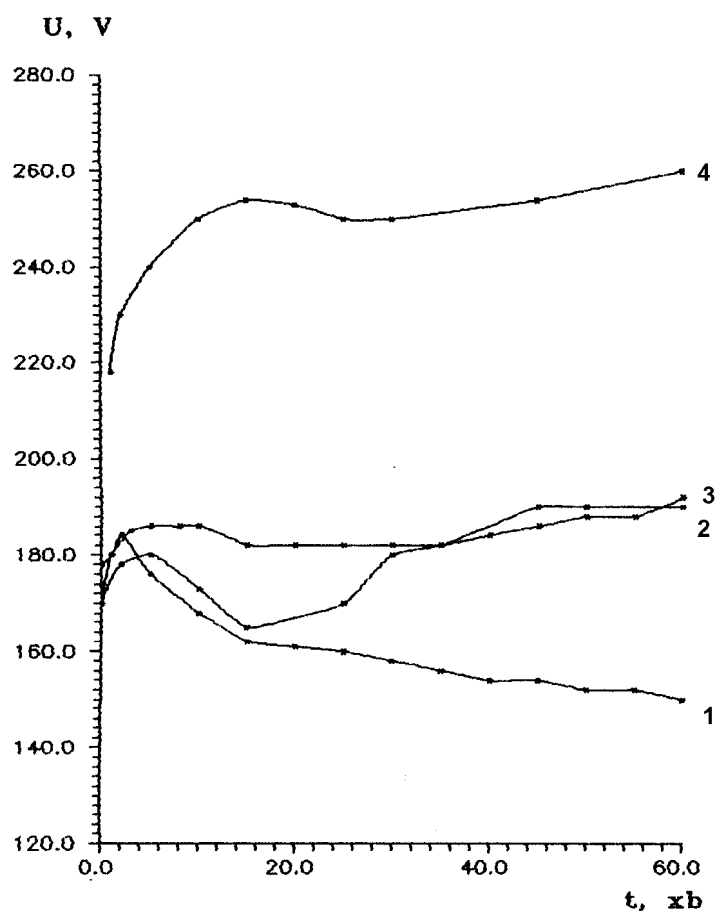


Рис. 1. Анодні криві формування оксиду на сплаві АМг-3 при різних співвідношеннях струмів  $I_k/I_a$ :  
1 – 1,5; 2 – 1; 3 – 0,5; 4 – 0

Перехід від першої стадії до другої пов'язаний з переходом системи в певний момент часу в стан, при якому виникає мікропробій доіскрової діелектричної плівки, що сформувалась. В цей час по всій поверхні видно багато розрядів, що переміщуються. Візуально вони фіксуються як сукупність іскорок, їх спалах і погасання, яке супроводжується легким потріскуванням.

Швидкість переходу до другої стадії, тобто до іскріння на різних сплавах, досить різна. Швидке припинення процесу класичного анодування і початок мікропробою та іскріння на сплавах типу Al-Mg можуть бути зумовлені здатністю магнію швидко розчинятися в лужному електроліті і створювати умови для утворення поруватої класичної оксидної плівки.

Стадія іскріння візуально проглядається як утворення великих білих іскор. При цьому різко зростає швидкість зростання напруги. Вся поверхня сплаву покривається оксидною плівкою.

При дугових розрядах температура в розрядних каналах перевищує 3 000 °С, що спричиняє руйнування чи зміну оксидного покриття.

Ведення процесу МДА в анодно-катодному режимі за змінених співвідношень катодних і анодних струмів та їх густини підтверджує його стадійність (рис. 1). Однак, дослідження фазового складу та фізико-хімічних властивостей оксидів, одержаних при МДА за різних режимів, показує їх відмінність (табл. 1). Окрім того, за зміни режимів характеристики покриттів значною мірою залежать і від природи сплаву.

Таблиця 1

**Сплави та характеристики оксидів, утворених на їх поверхні МДА при  $I_k/I_a = 1,5$**

№ з/п	Назва сплаву	Утворені фази	Наскрізна поруватість $P_n$ , %	Напруга пробою, В
1	АМГ2	$\alpha$ - $Al_2O_3$ - $\gamma$ - $Al_2O_3$	3	850
2	АмГ3	$\alpha$ - $Al_2O_3$ $\gamma$ - $Al_2O_3$	4	840
3	1420	$\alpha$ - $Al_2O_3$ $\gamma$ - $Al_2O_3$	5	800

Результати рентгенодифрактометричних досліджень анодних покриттів, нанесених МДА на сплав АМГ-2, наведені на рис. 2 та в табл. 2, дають можливість стверджувати таке. Оксидний шар, одержаний на різних алюмінієвих сплавах методом мікродугового анодування при  $I_k/I_a = 1,5$  має кристалічну будову.

Таблиця 2

**Розрахунок дифрактограми сплаву АМГ-2**

2V	$I_{\text{ПРАКТ}}$	$\gamma$ - $Al_2O_3$		$\alpha$ - $Al_2O_3$	
		HKL	$I_{\text{ТЕОР}}$	HKL	$I_{\text{ТЕОР}}$
1	2	3	4	5	6
25,60	5,30			012	63,85
32,05	11,03	[220]	67,60		
35,20	15,03			014	100,00
37,65	42,55	113	100,00	110	46,16
39,50	9,08	222	9,65		
43,15	13,62			113	97,27
45,85	49,00	004	1,70		

1	2	3	4	5	6
52,55	5,31			024	48,13
57,50	16,03	224	19,70	116	93,23
60,75	22,25	115, 333	16,31		
66,80	100,00	044	14,28	124	35,88
68,27	11,13			030	54,55

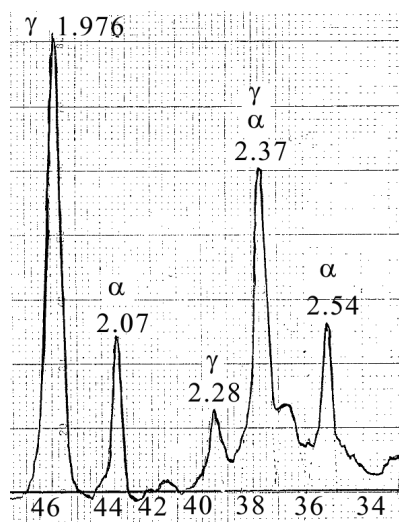


Рис. 2. Фрагмент дифрактограми оксидного шару сплаву АМг-2

Період ґратки для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  фази (прост. гр.  $\text{Fd}\bar{3}m$ ) дорівнює  $a = 0,7912(5)$  нм, а для  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  фази (пр. гр.  $\text{R}\bar{6}_3mc$ ) –  $a = 0,4780(1)$  нм,  $c = 1,299(1)$  нм.

В оксидних шарах, що сформовані на сплавах АМг-2, АМг-3 та 1420, до складу яких входить магній в значній кількості (1,8 та 5,5%), виявлено  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  і  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  фази.

Зміна співвідношення анодних і катодних струмів також впливає на фазовий склад. При аналізі анодованого АМг-3 в анодно-катодному режимі виявилось таке. Дифрактограма оксидного покриття, одержаного при співвідношенні струмів  $I_k / I_a = 1$ , і її розрахунок вказали на наявність  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Дана фаза кристалізується в кубічній ґратці (структурний тип  $\text{Al}_2\text{MnO}_4$  просторова група  $\text{Fd}\bar{3}m$ ). Період ґратки дорівнює  $a = 0,7924$  нм. Дифрактограма оксидного шару, утвореного при  $I_k / I_a = 1,5$ , вказує на утворення  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  і  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  фаз.

Аналогічна дифрактограма поверхні оксиду, сформованого при МДА у тому ж співвідношенні катодних і анодних струмів, але при густині струму  $40 \text{ А/дм}^2$ . Та зміна густини струму призводить до зміни інтенсивностей на дифрактограмі. Інтенсивність для площин 311 та 400 зростає, що, можливо, пов'язане з нарощенням оксидної плівки по тих площинах. Період ґратки  $a_{\text{ср}} = 0,7921$  нм.

Дифрактограма ж поверхні оксидного шару, одержаного при МДА за  $I_k / I_a = 0,5$ , показала наявність не лише  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  та незначної кількості  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а й малих інтенсивностей

рефлексів  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  та алюмінію. Наявність ліній алюмінію може свідчити про малу товщину оксидного шару або про розчинність кисню в алюмінію.

Аналогічну дифрактограму оксидного шару одержано при його формуванні в анодному режимі. Спостерігається наявність чотирьох фаз:  $\gamma$ -,  $\alpha$ -,  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  фаз і Al. Така різноманітність фаз оксиду алюмінію при проведенні процесу в анодному режимі вказує на сильний спряжений вплив різних чинників при його формуванні.

На кривій залежності зовнішньої товщини МДА-покриття від співвідношення струмів є мінімум (рис. 3). В діапазоні співвідношення струмів від 0 до 1 покриття були неякісними: шершавість, нерівномірність, крихкість верхнього шару (для  $I_k/I_a = 0$ ), мала товщина. Найбільша товщина (110 мкм) була одержана при  $I_k/I_a = 1,5$ . При збільшенні співвідношення струмів вище ніж 1,5 також одержали неякісне покриття.

Крива пористості показує, що співвідношення  $I_k/I_a = 1,0$  сприяє скоріше всього оплавленню речовини покриття і термолізу компонентів електроліту, а також заповненню пор його продуктами. Це явище призводить до пониження наскрізної поруватості (рис. 3) і підвищення напруги пробою.

#### Висновки:

1. Мікродугове анодування має стадійний характер.
2. Анодний оксид алюмінієвих сплавів АМГ-2 АМГ-3 та 1420 складається з  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  фаз.
3. Фазовий склад МДА покриття на АМГ-3 сплаві залежить від співвідношення анодного і катодного  $I_k/I_a$  струмів. Зовнішній шар оксиду є гомофазний ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) при співвідношенні  $I_k/I_a = 1$ . При  $I_k/I_a = 1,5$  в оксиді, крім  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  є і  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що може свідчити про високі механічні властивості.
4. При МДА сплаву АМГ-3 оксидні покриття з високою пробивною напругою і низькою поруватістю можна одержати при співвідношенні  $I_k/I_a = 1,0$  та 1,5 за густини струму  $20 \text{ А/дм}^2$ .

1. Одынец Л.Л., Орлов В.М. Анодные оксидные пленки. – Л., 1990. – 200 с. 2. Снежко Л.А., Черненко В.И., Папанова И.И. Получение покрытия анодно-искровым электро-

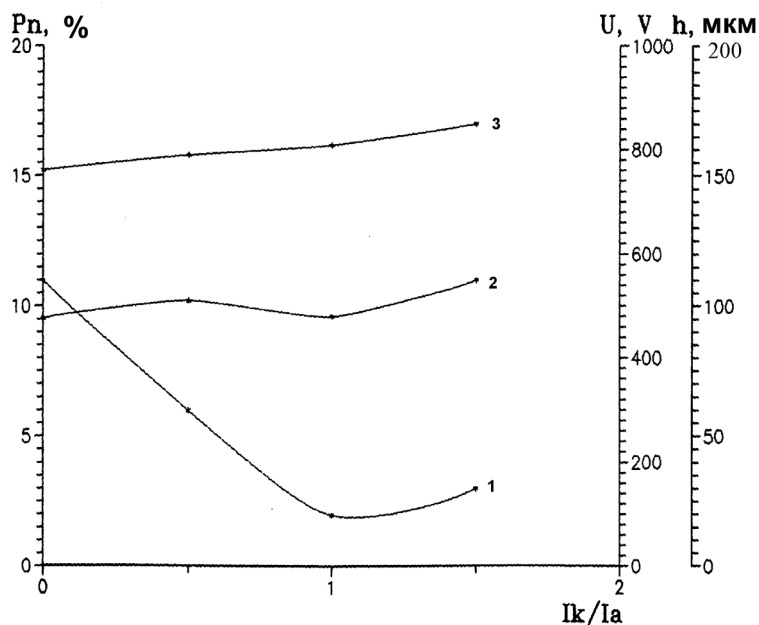


Рис. 3. Криві залежності зовнішньої товщини (2), напруги пробою (3) і наскрізної поруватості (1) від співвідношення  $I_k/I_a$  на сплаві АМГ-3

лизом. – Л., 1991. – 128 с. 3. Клапків М.Д. Моделювання синтезу оксидокерамічних покриттів у розрядних каналах системи “метал-електроліт” // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 1999. – № 2. – С. 111. 4. Федоров В.А., Белозёров В.В., Великосельская Н.Д. Формирование упрочненных поверхностных слоёв методом микродугового оксидирования в различных электролитах и при изменении токовых режимов // Физика и химия обработки материалов. – 1991. – № 1. – С. 87.

УДК 66.047

Д.П. Кіндзера, Я.М. Ханик, В.М. Атаманюк  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної інженерії та промислової екології

## ГІДРОДИНАМІКА ФІЛЬТРАЦІЙНОГО СУШІННЯ ТОРФУ

© Кіндзера Д.П., Ханик Я.М., Атаманюк В.М., 2001

**Досліджено гідродинаміку руху теплоносія через пористу структуру шару торфу при його фільтраційному сушінні.**

**There are investigations of hydrodynamic movement of hot air through the layer of peat during filtration drying.**

Найбільш енергоємним процесом хімічної технології дуже часто є сушіння готового продукту або сировини, яке широко застосовується на завершальній стадії виробництва. Торф – природне утворення органічного походження, що застосовується у народному господарстві як паливо, органічні добрива, природні сорбенти, а також сировина, для виготовлення барвників, виробів побутової хімії, пінополіуретану, різного роду фільтрів, будівельних виробів тощо. Для промислового застосування торф попередньо подрібнюють, грохочуть і сушать.

Першим етапом дослідження фільтраційного сушіння торфу є експериментальне дослідження закономірностей зміни втрат напору у шарі сухого матеріалу від швидкості руху теплоносія. Вивчення закономірностей зміни втрат напору від швидкості дасть можливість оптимізувати фільтраційне сушіння і прогнозувати енергетичні затрати.

Точного розрахунку втрат напору при русі крізь зернистий шар газового або рідинного потоку не існує. Однак багаточисельні дослідження показують, що основний вплив на величину втрат напору має швидкість руху потоку між зернами шару, висота, еквівалентний діаметр шару, а також фізичні властивості середовища (в'язкість і густина). На практиці для визначення втрат напору у шарі зернистого матеріалу найчастіше застосовують відому формулу Дарсі-Вейсбаха [2]:

$$\Delta P = \lambda \cdot \frac{H}{d_e} \cdot \frac{\rho \cdot \omega^2}{2}, \quad (1)$$