

РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРЫ АНОДНОГО НАГРЕВА

*Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова,
ул. 1 Мая, 14, г. Кострома, 156001, Россия*

Введение

Нагрев электрода с малой поверхностью при прохождении тока через электрохимическую ячейку обусловлен локализацией выделения энергии источника питания в окрестности этого электрода. Для анода источником тепла является парогазовая оболочка, в которой сосредоточена большая часть электрического сопротивления системы [1]. Длина свободного пробега ионов, эмитированных из кипящего электролита, гораздо меньше, чем толщина слоя пара при атмосферном давлении, поэтому их энергия рассеивается именно в парогазовой оболочке с последующей передачей тепла аноду и электролиту. Устойчивость поверхности раздела между паром и электролитом обусловлена теми же причинами, что и при пленочном кипении, то есть достаточно высоким тепловым потоком.

Известна модель прианодной зоны, содержащая покрытие толщиной 100–700 мкм, которое отделяет металлический анод от парогазовой оболочки [2]. На основе этой модели рассчитано распределение температуры в покрытии при условиях постоянства температуры на границе с металлическим анодом и наличием конвективного теплообмена на границе с оболочкой [3]. Коэффициент теплоотдачи представлял собой переменную величину из-за пульсаций парогазовой оболочки. Численное решение уравнения теплопроводности позволило оценить влияние амплитуды и частоты пульсаций оболочки на распределение температуры в анодном покрытии. Расчет не предусматривал определения температуры нагреваемой детали и ее зависимости от режимов обработки и свойств электролита. Кроме того, в условиях реального нагрева столь толстые покрытия образуются лишь при нагреве в электролитах, содержащих вольфрам, молибден, титан или ванадий [4]. Для реализуемых на практике вариантов химико-термической обработки эта модель недостаточно реалистична, однако лишь в ней рассматриваются зарегистрированные ранее пульсации оболочки и их влияние на параметры теплообмена.

Более плодотворным оказался расчет температуры нагреваемого анода путем решения уравнения теплопроводности в тонком паровом слое [5], реализованный в виде различных моделей. Рассматривается тонкий слой пара, заключенный между раствором электролита и металлическим анодом и нагреваемый проходящим через него электрическим током. Конвективными потоками пара пренебрегают из-за небольшой толщины парогазового слоя, оцениваемого в десятки микрометров. Выделение тепла в металлическом аноде и растворе электролита из-за прохождения через них электрического тока не учитывается, поскольку характерные для анодного нагрева плотности тока до 1 А/см^2 не способны обеспечить наблюдаемые темпы разогрева металлов и растворов сильных электролитов с электропроводностью $0,1 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Также пренебрегается потерями тепла на испарение пара в атмосферу. По экспериментальным данным они не превышают нескольких процентов.

Известные решения уравнения теплопроводности в тонком парогазовом слое позволяют достичь качественного соответствия с экспериментальными данными. Получены падающие вольт-амперные (ВАХ) и возрастающие вольт-температурные (ВТХ) характеристики анодного нагрева, отражающие расширение парогазовой оболочки с увеличением напряжения и температуры нагрева [6, 7]. Упомянутые методики расчета температуры не учитывают важных параметров процесса нагрева и не дают количественного согласия с экспериментом. Совершенствование этих методик представляется актуальным для количественного моделирования нагрева реальных деталей.

Состояние вопроса

Модели расчета температуры анода отличаются, прежде всего, граничными условиями. Представляется целесообразным рассмотреть их отдельно. Теплообмен на границе металлического анода и парогазовой оболочки описывают уравнением Ньютона – Рихмана [7], или пренебрегают тепловыми потоками в анод [6]. Измерения теплового баланса в стационарном состоянии показывают, что

эти потоки составляют несколько процентов от действующих в оболочке [8]. Для первого случая в литературе имеются две оценки коэффициента теплоотдачи, полученные различными методами: 1370 Вт/(м² К) [8] или 2500 Вт/(м² К) [9]. Вопрос о предпочтительности того или иного значения остается открытым.

Тепловой поток, действующий на границе оболочка – раствор электролита, также описывается неодинаково. В простейшем случае он предполагается просто постоянным, величиной не менее второго критического [7]. Расчетная оценка дает значение 1,16 МВт/м² [10] по стандартной формуле первого критического теплового потока с коэффициентом 0,2 и учетом недогрева жидкости [11]. Согласно измерениям критический тепловой поток, соответствующий минимальному тепловыделению, которое обеспечивает наличие сплошной парогазовой оболочки, составляет (1,5 ± 0,7) МВт/м² для 10% водного раствора нитрата аммония и (0,6 ± 0,2) МВт/м² – для 30% раствора [10]. Наконец, в методике [6] используется экспоненциальная зависимость теплового потока из оболочки в раствор от температуры анода, рекомендованная для пленочного кипения [12].

Имеются расхождения и в оценке выделения энергии в парогазовой оболочке. Прохождение тока может описываться законом Ома [7], в этом случае удельная электропроводность парогазового слоя считается постоянной и используется в качестве подгоночного параметра за неимением достоверных оценок. Используется также упрощенная ВАХ парогазовой оболочки, в которой учтена роль пространственного заряда [6]. В системе СИ эта зависимость имеет следующий вид:

$$j = \frac{9\varepsilon\varepsilon_0\mu U^2}{8\delta^3}, \quad (1)$$

где j – плотность тока; ε – диэлектрическая проницаемость среды; ε_0 – электрическая постоянная; μ – подвижность ионов; U – напряжение; δ – толщина парогазовой оболочки. Формула (1) получена в предположении линейной зависимости плотности тока от напряженности электрического поля E , то есть $j = \mu\rho E$, где ρ – плотность зарядов. Наконец, в другом расчете, также учитывающем роль пространственного заряда, использована зависимость $j = c\rho\sqrt{E}$. Это дает ВАХ типа Богуславского – Ленгмюра [7] (также упрощенную):

$$j = \frac{10\sqrt{5} c\varepsilon\varepsilon_0 U^{3/2}}{9\sqrt{3} \delta^{5/2}}, \quad (2)$$

где $c = \text{const}$.

Отметим еще одно различие в расчетах температуры анода, помимо тепловых потоков из оболочки и выделения в ней энергии. В модели [7] используется среднее значение коэффициента теплопроводности водяного пара, составляющего основу прианодной оболочки. Методика [6] учитывает его температурную зависимость.

В данной работе будут анализироваться ВАХ парогазовой оболочки и тепловые потоки в раствор электролита.

Проводимость парогазовой оболочки

Приведем точные результаты расчетов вместо опубликованных упрощенных зависимостей (1) и (2). Линейная зависимость плотности тока от напряженности поля в оболочке приводит к следующей ВАХ в неявном виде:

$$U = \frac{\mu\varepsilon_0 E_0^3}{3j} \left[\left(1 + \frac{2j\delta}{\mu\varepsilon_0 E_0^2} \right)^{3/2} - 1 \right], \quad (3)$$

где E_0 – критическая напряженность поля, обеспечивающего эмиссию ионов раствора. Нелинейной зависимости плотности тока от напряженности поля соответствует другая ВАХ:

$$U = \frac{2c\varepsilon_0 E_0^{5/2}}{5j} \left[\left(1 + \frac{3j\delta}{2c\varepsilon_0 E_0^{3/2}} \right)^{5/3} - 1 \right]. \quad (4)$$

Сравнение (3) и (4) с экспериментальными ВАХ требует численной оценки всех параметров процесса. Подвижность иона μ_i определяется из уравнения движения в электрическом поле при давлении P [атм.] в газе, состоящем из молекул массы M , согласно [13]:

$$\mu_i = \frac{36\sqrt{1+M/m_i}}{P\sqrt{(\alpha/a_0^3)A}} \text{ [см}^2\text{/В}\cdot\text{с]}, \quad (5)$$

где A – молярная масса газа, m_i – масса иона, α – поляризуемость молекулы, приводимая в [13], $a_0 = h^2/4\pi^2 m_e e^2$ – боровский радиус. Такой расчет дает следующие численные оценки подвижности наиболее распространенных при анодном нагреве анионов в парах воды при атмосферном давлении: $\mu [\text{Cl}^-] = 3 \text{ см}^2\text{/В}\cdot\text{с}$, $\mu [\text{OH}^-] = 3,9 \text{ см}^2\text{/В}\cdot\text{с}$, $\mu [\text{NO}_3^-] = 3,08 \text{ см}^2\text{/В}\cdot\text{с}$.

Пороговое значение напряженности поля E_0 определяется из условия аperiodической неустойчивости Тонкса – Френкеля и составляет [14]:

$$E_0 = \sqrt[4]{64\pi^2 g \gamma \sigma}. \quad (6)$$

Здесь $g = 9,8 \text{ м/с}^2$ – ускорение силы тяжести, $\gamma = 1,1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ – плотность 20% раствора нитрата аммония, $\sigma = 58,85 \text{ мН/м}$ – коэффициент поверхностного натяжения раствора при 100°C . В этом случае $E_0 = 79,6 \text{ ед. CGS} = 2,39 \cdot 10^6 \text{ В/м}$.

Коэффициент c в (4) можно оценить из следующих соображений. Плотность тока, различно зависящая от напряженности поля, представляет собой одну и ту же физическую величину. Из этого следует, что $c \approx \mu \sqrt{E_m}$, где E_m – средняя напряженность поля в парогазовой оболочке. Анодное напряжение на экспериментальных ВАХ [15] изменяется от 40–50 В до 170–200 В, то есть примерно в четыре раза. Ввиду того, что в процессе упомянутых измерений [15] толщина парогазовой оболочки стабилизировалась, можно предположить, что и напряженность поля увеличивалась в четыре раза. Минимальное, то есть пороговое значение напряженности поля $E_0 = 2,4 \cdot 10^6 \text{ В/м}$, максимальное составляет $9,6 \cdot 10^6 \text{ В/м}$, откуда $E_m = 6 \cdot 10^6 \text{ В/м}$. При нагревании в растворах нитрата аммония проводимость парогазовой оболочки обусловлена эмиссией ионов NO_3^- с подвижностью $\mu = 3,08 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2\text{/В}\cdot\text{с}$, откуда $c = 0,755 \text{ м}^{3/2}\text{/В}^{1/2}\cdot\text{с}$.

Толщина парогазовой оболочки находится по экспериментальным значениям порогового напряжения, если предположить, что электрическое поле в оболочке не слишком сильно отличалось от однородного. В таком случае $\delta = U_0 / E_0$. На рис. 1 представлены вольт-амперные характеристики, рассчитанные по формулам (3) и (4), а также экспериментально измеренные в условиях стабилизации толщины парогазовой оболочки [15]. Пороговому напряжению 51 В в 26% растворе нитрата аммония соответствует толщина оболочки 20,9 мкм, напряжению 70 В (экстраполяция) в 10% растворе – 29,7 мкм.

Расчетные зависимости довольно близки к экспериментальным для 10% раствора нитрата аммония. Однако даже здесь учет роли пространственного заряда не имеет преимуществ. Экспериментальные ВАХ вполне удовлетворительно могут быть описаны линейными зависимостями в интервале средних напряжений, примерно от 70 до 130 В. Отметим, что область более высоких напряжений не подлежит сравнению по следующей причине. Явное наличие предельного тока на экспериментальных ВАХ, по нашему мнению связанное с ограниченной эмиссионной способностью раствора, в принципе не учитывалось в расчетных моделях. Вообще эмиссионная способность раствора, природа возможных ее ограничений, кинетика доставки ионов к поверхности раздела и др. остаются практически неизученными до настоящего времени.

В области минимальных напряжений ВАХ несколько отклоняются от линейных при исследовании растворов относительно высоких концентраций (свыше 15%). В более разбавленных растворах начальные участки ВАХ записаны не вполне корректно, по невыявленным причинам перо самописца срабатывало с запаздыванием. Именно по этой причине потребовалась экстраполяция критического напряжения в 10% растворе. Тем не менее, учет пространственного заряда и здесь не улучшает согласия расчетных данных с результатами измерений, что позволяет считать электропроводность оболочки неизменной в рамках достигнутой точности. По результатам измерений удельная электропроводность парогазовой оболочки составляет $0,5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ для 26% раствора нитрата аммония и $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ – для 10% раствора.

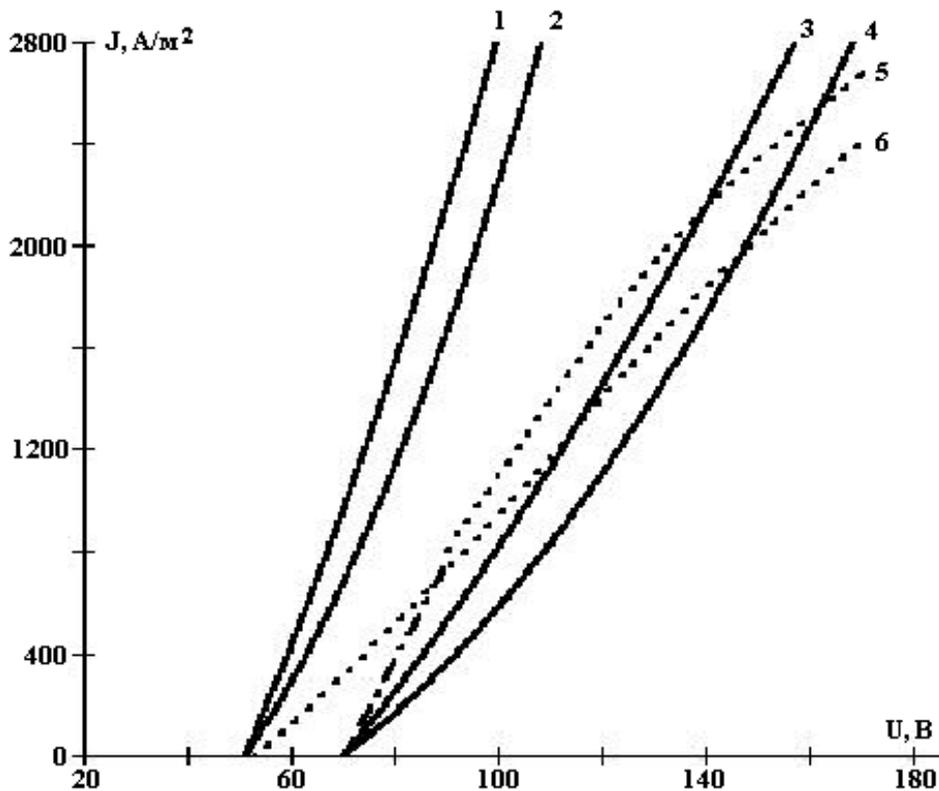


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики парогазовой оболочки постоянной толщины. Кривые 2, 4 рассчитаны по формуле (3); 1, 3 – по формуле (4); 5, 6 – экспериментальные. Концентрации растворов нитрата аммония (%): 1, 2, 6 – 26; 3, 4, 5 – 10.

Тепловые потоки из парогазовой оболочки в раствор электролита

Экспериментальные данные, полученные при нагреве образца диаметром 8 мм и длиной 90 мм в 15% растворе хлорида аммония, показывают, что плотность теплового потока из оболочки в раствор удовлетворительно описывается следующей функцией [10]:

$$q = q_0 + (\beta + \gamma v) U, \quad (7)$$

где $q_0 = 0,9 \text{ МВт/м}^2$, $\beta = 3 \text{ кА/м}^2$, $\gamma = 1,26 \cdot 10^5 \text{ Кл/м}^3$, U – напряжение нагрева, v – скорость продольного течения раствора. Аппроксимация выполнена в интервале напряжений от 140 до 270 В, что соответствует практически важному диапазону температур от 600 до 910°C. В зависимости от напряжения нагрева и скорости течения электролита стационарные плотности тепловых потоков изменяются от 1,3 до 2,4 МВт/м². При этом увеличение напряжения в указанном диапазоне повышает тепловой поток в раствор на 25% при минимальной скорости продольного течения раствора – 0,34 см/с, или на 50% при максимальной скорости 1,42 см/с. Следовательно, усреднение плотности теплового потока при расчете ВАХ или ВТХ допустимо лишь в рамках указанной точности.

Экспоненциальная зависимость плотности теплового потока из оболочки в раствор, использованная при расчетах ВАХ и ВТХ [6], качественно соответствует наблюдаемой (рис. 2). В эту зависимость входит температура жидкости на достаточном удалении от зоны нагрева. Стабилизация температуры электролита при анодном нагреве осуществлялась следующим образом. Раствор поступал в цилиндрическое нагревательное устройство из теплообменника, охлажденный до 22°C, после чего переливался через край ячейки в поддон. Оттуда с помощью насоса он снова поступал в теплообменник. В промежутке между анодом и катодом раствор уже был достаточно нагрет, поэтому температура жидкости, определяющая степень ее недогрева до насыщения, была заметно выше. На рис. 2 представлены расчетные зависимости плотности теплового потока из оболочки в раствор для различных температур раствора. По нашему мнению, именно этот параметр – эффективная температура движущегося раствора – определяется скоростью его течения, от которой зависит плотность теплового потока.

Зависимость теплопроводности пара от его температуры

Коэффициент теплопроводности пара, необходимый для расчетов ВАХ и ВТХ, зависит от температуры приблизительно по линейному закону:

$$\lambda(T) = \lambda_0 [1 + \gamma(T - T_s)], \quad (8)$$

где $\lambda_0 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ Вт/м·К и $\gamma = 1,82 \cdot 10^{-2}$ К⁻¹ [16]. В расчете [7] использовалось среднее значение $7,5 \cdot 10^{-2}$ Вт/м·К. Замена постоянного коэффициента теплопроводности на зависимость (8) в том же расчете не приводит к значимому изменению ВАХ и ВТХ. Наоборот, использование средней теплопроводности пара вместо функциональной зависимости в расчете [6] приводит к существенному изменению ВАХ и ВТХ. Расчетные температуры нагрева снижаются на 150–200°C, а плотности тока на 1,0–1,6 А/см², то есть на 50–80%.

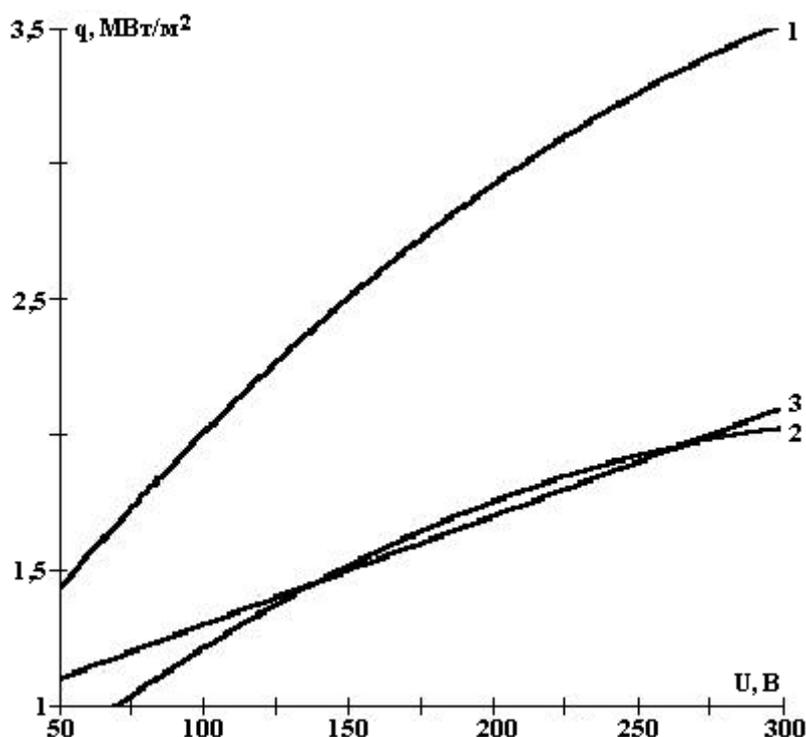


Рис. 2. Зависимости плотности теплового потока из оболочки в раствор от напряжения нагрева. 1 – расчетная экспоненциальная зависимость [6] с температурой раствора 20°C; 2 – то же для 60°C; 3 – экспериментальная зависимость при скорости течения электролита 0,79 см/с [10].

Выводы

1. Сопоставление расчетных вольт-амперных характеристик парогазовой оболочки постоянной толщины с экспериментальными данными не позволяет обнаружить влияние пространственных зарядов на электропроводность оболочки при данной точности эксперимента.

2. Экспериментальные значения плотностей тепловых потоков из оболочки в раствор увеличиваются с ростом напряжения и скорости продольного течения электролита. Для их описания экспоненциальной зависимостью необходимо найти взаимосвязь между эффективной температурой и скоростью течения жидкости.

3. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности водяного пара играет существенную роль в расчете температуры анода, если плотность теплового потока из оболочки в раствор экспоненциально зависит от температуры нагрева.

Работа выполнена при финансовой поддержке УНИД КГУ им. Н.А. Некрасова.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Belkin P.N., Ganchar V.I., Davydov A.D., Dikusar A.I., Pasinkovskii E.A.* Anodic heating in aqueous solutions of electrolytes and its use for treating metal surfaces // *Surfaces Engineering and Applied Electrochemistry*. 1997. No 2. P. 1–15.
2. *Лазаренко Б.Р., Дураджи В.Н., Брянцев И.В.* О структуре и сопротивлении приэлектродной зоны при нагреве металлов в электролитной плазме // *Электронная обработка материалов*. 1980. № 2. С. 50–55.
3. *Дураджи В.Н., Форня Г.А.* О распределении температуры в поверхностном слое на активном электроде при нагреве в электролитной плазме // *Электронная обработка материалов*. 1988. № 2. С. 54–57.
4. *Дураджи В.Н.* О многокомпонентном насыщении стали при нагреве в электролитной плазме. Молибдованадирование и молибдотитанирование // *Электронная обработка материалов*. 1995. № 2. С. 41–46.
5. *Белкин П.Н., Белкин С.Н.* Стабилизация парогазового слоя при анодном нагреве в растворах электролитов // *Инженерно-физический журнал*. 1989. Т. 57. № 1. С.159. Деп. в ВИНТИ 06.02.89, рег. № 781 – В 89.
6. *Ганчар В.И., Дмитриев Э.Г.* Вольт-амперные и вольт-температурные характеристики анодного электролитного нагрева // *Электронная обработка материалов*. 1989. № 2. С. 23–25.
7. *Белкин П.Н.* Анодный нагрев в водных растворах // *Вестник Костромского государственного педагогического университета*. 1997. № 4. С. 55–58.
8. *Белкин П.Н., Ганчар В.И., Товарков А.К.* Теплообмен между анодом и парогазовой оболочкой при электролитном нагреве // *Инженерно-физический журнал*. 1986. Т. 51. № 1. С. 154–155. Деп. в ВИНТИ 20.02.86, рег. № 1177 – В 86.
9. *Ганчар В.И.* Параметры теплообмена в процессе анодного электролитного нагрева // *Инженерно-физический журнал*. 1991. Т. 60. № 1. С. 92–95.
10. *Белкин П.Н., Товарков А.Н.* Тепловые потоки при нагреве анода в водных растворах // *Вестник КГУ им. Н.А. Некрасова*. 2001. № 3. С. 8–12.
11. *Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С.* Теплопередача. М., 1981. С. 278–279.
12. *Калинин Э.К., Дрейцер Г.А., Костюк В.В., Берлин И.И.* Методы решения сопряженных задач теплообмена. М., 1983. С. 166–169.
13. *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М., 1992.
14. *Габович М.Д.* Жидкометаллические эмиттеры ионов // *Успехи физических наук*. 1983. Т. 140. Вып. 1. С. 137–151.
15. *Белкин П.Н., Ганчар В.И.* Прохождение тока через парогазовую оболочку при анодном электролитном нагреве // *Электронная обработка материалов*. 1988. № 5. С. 59–62.
16. *Енохович А.С.* Справочник по физике и технике. М., 1983.

Поступила 24.12.01

Summary

Comparison is made of the experimental voltage-current characteristic of anode process with that calculated on the basis of a two physical models. The coefficient of the vapor-gas shell conductivity was estimated. It was concluded that the anode current is not affected by the space charge of the vapor-gas shell. The dependence of the heat flow density on the voltage was obtained.
