

УДК 621.295:669.2/8

С.А. Воденніков, зав. кафедрою, д.т.н., професор

В.О. Скачков, доцент, к.т.н.

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ПЕРЕНЕСЕННЯ МАСИ ЗА УМОВ ЕЛЕКТРОЛІЗУ ІОННИХ РОЗПЛАВІВ

Запорізька державна інженерна академія

Построена и решена система уравнений связанной задачи переноса заряженных частиц в ионном расплаве. Получены конечные формулы распределения ионов по объему расплава. Определены скорости восстановления ионов с образованием атомов и условия диффузии восстановленных атомов в объем катода. Установлены условия образования новой фазы и движения ее фронта. Описано распределение диффундирующих атомов за фронтом новой фазы.

Ключевые слова: ионный расплав, электролиз, перенос, связанная задача, фронт новой фазы

Побудовано та вирішено систему рівнянь пов'язаної задачі перенесення заряджених часток в іонному розплаві. Одержано кінцеві формули розподілу іонів за об'ємом розплаву. Визначено швидкості відновлення іонів з утворенням атомів та умови дифузії відновлених атомів до об'єму катода. Встановлено умови створення нової фази та руху її фронту. Описано розподіл дифундуючих атомів за фронтом нової фази.

Ключові слова: іонний розплав, електроліз, перенесення, пов'язана задача, фронт нової фази

The system of equations of the constrained task of transfer of the charged particles is built and it decided in ionic fusion. The eventual formulas of distribution of ions are got on volume fusion. Speeds of renewal of ions with formation of atoms and condition of diffusion of the recovered atoms in the volume of cathode are certain. The terms of formation of new phase and motion of her front are set. Distribution of diffusible atoms is described after front of new phase.

Keywords: ionic fusion, electrolysis, transfer, connected task, front of new phase

Вступ. Одним із способів вдосконалення структури та властивостей поверхні матеріалів є електроліз іонних розплавів, під час якого відновлені атоми дифундують до об'єма матеріалу катода, формують нову фазу, межа якої зміщується від поверхні катода в глиб матеріалу. Для реалізації такого процесу найбільш важливими є швидкість відновлення іонів і швидкість дифузії відновлених атомів в об'єм катода. Оптимальне співвідношення зазначених швидкостей забезпечує формування заданої структури та властивостей поверхневих і передповерхневих шарів катода.

Стан питання. Питання електролізу іонних розплавів розглядали в роботах [1-4]. Основна увага приділяється перенесенню маси в об'ємі іонного розплаву під дією електричного потенціалу та вимушеної конвекції. У роботі [5] запропоновано систему рівнянь, що описують розподіл концентрації заряджених часток за об'ємом розплаву в умовах несталого процесу електролізу. Найбільш складними є процеси, які відбуваються в областях, що безпосередньо прилягають до електродів, котрі розглянуто у роботі [6].

Під час формування покриття важливим є розподіл атомів, які створено на поверхні електродів за їх обсягом.

У розглянутих роботах вирішено частинні завдання, пов'язані із електролізом іонних розплавів.

Постановка завдання. Побудувати систему рівнянь пов'язаної задачі, що об'єднує в єдине ціле як перенесення маси за об'ємом розплаву, явища на межі «розплав-електрод», так і перенесення маси атомів за об'ємом електродів з можливістю створення нової фази та руху її фронту.

Основна частина досліджень. Перенесення маси електролітично активних часток в об'ємі іонного розплаву може бути описаним рівнянням [5]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = D_i \cdot \nabla^2 C_i + \frac{z_i \cdot F \cdot D_i}{R \cdot T} \cdot \nabla(C_i \cdot \Delta\phi) - \bar{\mathfrak{V}} \cdot \nabla C_i, \quad (1)$$

де C_i , D_i , – відповідно концентрація часток сорту i та коефіцієнт дифузії; z_i – заряд часток сорту i ; $\Delta\phi$ – градієнт потенціалу; $\bar{\mathfrak{V}}$ – швидкість руху гідродинамічного потоку; F – число Фарадея; ∇ – знак дивергенції; τ , T – тривалість і температура процесу електролізу.

Загальне рівняння (1) можна значно спростити для кожної конкретної технологічної схеми. Так, у разі плаского катода з площею S_k та плаского анода з площею S_a за відстані між електродами, яка дорівнює L , тобто при реалізації електролізу щодо нормалі до електродів, його можна представити як

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{z_i \cdot F \cdot D_i}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial(C_i \cdot \Delta\phi)}{\partial x} - \bar{\mathfrak{V}} \frac{\partial C_i}{\partial x}, \quad (2)$$

де x – координата, що є перпендикулярною до площини електродів з нульовим значенням у центрі електролізної комірки.

У разі, коли $\Delta\phi = \text{const}$ рівняння (1) матиме вигляд:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \left(\frac{z_i \cdot F \cdot D_i \cdot \Delta\phi}{R \cdot T} - \bar{\mathfrak{V}} \right) \frac{\partial C_i}{\partial x}. \quad (3)$$

За відсутності зовнішнього перемішування електроліту у комірці та наявності рівномірного розподілу температури за усім його обсягом швидкість $\bar{\mathfrak{V}}$ можна задати пропорційно швидкості спливання бульбашок газів, які створюються на електродах [6]:

$$\mathfrak{V}_n = \left(\frac{\delta}{K} \right)^3, \quad (4)$$

де δ – товщина дифузійного шару; K – константа.

Враховуючи співвідношення (4), швидкість руху гідродинамічного потоку може бути визначена згідно із співвідношенням

$$\bar{\mathfrak{V}} = C \cdot \mathfrak{V}_n = K_n \cdot \delta^3, \quad (5)$$

де C , K_n – константи пропорційності.

За сталим режимом, коли концентрація не залежить від тривалості електролізу, рівняння (3) має вигляд

$$\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \left(\frac{z_i \cdot F \cdot \Delta\varphi}{R \cdot T} - \frac{\bar{\vartheta}}{D_i} \right) \frac{\partial C_i}{\partial x} = 0 . \quad (6)$$

Значення концентрації у центрі електролізної комірки повинно задовольняти умові

$$C_i \Big|_{x=0} = C_i^0 , \quad (7)$$

де C_i^0 – концентрація часток сорту i в центрі електролізної комірки.

Вирішення рівняння (6) з урахуванням умови (7) представляється у вигляді

$$C_i = C_i^0 \cdot \exp \left[\left(\frac{\bar{\vartheta}}{D_i} - \frac{z_i \cdot F \cdot \Delta\varphi}{R \cdot T} \right) \cdot x \right] . \quad (8)$$

Вирішення (8) описує процес перенесення заряджених часток сорту i в об'ємі електролізної комірки за стаціонарних умов, коли $\Delta\varphi = \text{const}$.

При цьому на поверхні електродів реалізується утворення атомів сорту i із швидкістю

$$V_i^0 = \frac{\partial C_i}{\partial \tau} = k \cdot C_i^{0П} , \quad (9)$$

де k – константа швидкості розряду іонів сорту i ; $C_i^{0П}$ – концентрація атомів сорту i на поверхні електроду.

Атоми сорту i , які утворилися, дифундують до об'єму електроду, та після досягнення деякої граничної концентрації C_i^{i0} утворюється нова фаза сорту i .

В межах нової фази рівняння дифузійного перенесення маси для плаского електроду може бути записане у вигляді [7]

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = D_i \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} , \quad (10)$$

де D_i – коефіцієнт дифузії атомів сорту i в матеріалі електродів.

Крайові умови для рівняння (10) можна записати

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} \Big|_{\substack{x=0 \\ \tau=0}} = V_i^0 ; \quad (11)$$

$$C_i \Big|_{\substack{x=0 \\ \tau=0}} = C_i^{0П} ; \quad (12)$$

$$C_i \Big|_{\substack{x \rightarrow \infty \\ \tau=0}} = 0 , \quad (13)$$

де V_i^0 – швидкість утворення атомів сорту i на межі електроду; $C_i^{0П}$ – концентрація атомів сорту i на межі електроду.

За межею фазового переходу рівняння перенесення атомів сорту i має вигляд

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i^2 \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) , \quad (14)$$

де D_i^2 – коефіцієнт дифузії атомів сорту i в матеріалі електроду.

Коефіцієнт дифузії D_i^2 може бути записано у вигляді

$$D_i^2 = D_i^0 \cdot \left(\frac{C_i}{C_i^0} \right)^n, \quad (15)$$

де C_i, C_i^0 – поточне та базове значення концентрації атомів в об'ємі матеріалу електроду відповідно; n – дослідний коефіцієнт; D_i^0 – коефіцієнт дифузії, який визначають за концентрації C_i^0 .

Підставляючи співвідношення (15) до рівняння (14), одержують

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = \frac{n \cdot D_i^0}{(C_i^0)^n} \cdot C_i^{n-1} \frac{\partial C_i}{\partial x} + D_i^0 \cdot \frac{C_i^n}{(C_i^0)^n} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}. \quad (16)$$

За низьких значень концентрації нової фази $C_i^{I\delta}$ відношення C_i/C_i^0 буде досить близьким до одиниці та коефіцієнт дифузії D_i^2 можна прийняти постійною величиною. В цьому разі рівняння (14) відповідатиме запису рівняння (10).

Рішення рівняння (10) можна представити у виді

$$C_i = f(x) \cdot \exp(\alpha \cdot \tau), \quad (17)$$

де $f(x)$ – функція, яка залежить тільки від координати x ; α – невідомий параметр.

Підставляючи рішення (17) у рівняння (10), одержують

$$D \frac{d^2 f}{dx^2} - \alpha \cdot f = 0. \quad (18)$$

Вирішення рівняння (18) можна записати як

$$f = G_1 \cdot \exp\left[-(\alpha/D)^{0.5} \cdot x\right] + G_2 \cdot \exp\left[(\alpha/D)^{0.5} \cdot x\right], \quad (19)$$

де G_1, G_2 – постійні інтегрування.

З урахуванням співвідношення (19) загальне вирішення (17) матиме вигляд:

$$C_i = G_1 \cdot \exp\left[-(\alpha/D_i)^{0.5} \cdot x\right] + G_2 \cdot \exp\left[(\alpha/D_i)^{0.5} \cdot x\right] \cdot \exp(\alpha \cdot \tau). \quad (20)$$

Для визначення значень постійних інтегрування G_1 і G_2 у рівнянні (20) реалізуються крайові умови (11), (12) і (13).

З умови (13) виходить:

$$G_2 = 0. \quad (21)$$

Умова (12) забезпечує рівність

$$G_1 = C_i^{0II}. \quad (22)$$

Значення константи α визначають з умови (11) з урахуванням співвідношень (21) і (22):

$$\alpha = \frac{V_i^0}{C_i^{0II}}. \quad (23)$$

Загальне вирішення (20) можна записати у вигляді

$$C_i(x, \tau) = C_i^{0I} \cdot \exp\left[\frac{V_i^0 \cdot \tau}{C_i^{0I}} - \left(\frac{V_i^0}{C_i^0 \cdot D_i}\right)^{0.5} \cdot x\right]. \quad (24)$$

Для рівняння (16), що описує дифузію атомів сорту i за межею фазового переходу, крайові умови можна записати як

$$C_i \Big|_{\substack{x=\xi \\ \tau=\tau_\xi}} = C_i^{ПФ} ; \quad (25)$$

$$C_i \Big|_{\substack{x \rightarrow \infty \\ \tau=0}} = 0 ; \quad (26)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} \Big|_{\substack{x=\xi \\ \tau=\tau_\xi}} = \Delta C_{i,прим} , \quad (27)$$

де $C_i^{I\delta}$ – концентрація атомів сорту i , що забезпечує фазовий перехід на момент його створення τ_ξ у точці створення ξ ; $\Delta C_{i,прим}$ – припустимий градієнт концентрації атомів сорту i на межі фазового переходу.

Загальне рішення рівняння (16) з урахуванням крайових умов (25), (26) і (27) має вигляд:

$$C_i = \frac{(\Delta \tilde{N}_{i,r\delta\delta i})^2}{C_i^{I\delta}} \cdot \exp \left[\frac{C_i^{I\delta}}{\Delta C_{i,r\delta\delta i}} \cdot (x - \xi) + D_i \cdot \frac{(C_i^{I\delta})^2}{(\Delta \tilde{N}_{i,r\delta\delta i})^2} \cdot (\tau - \tau_\xi) \right] . \quad (28)$$

Вирішення (28) описує розподіл концентрації атомів сорту i за межею сформованої нової фази.

Висновки. Одержані вирішення описують перенесення маси іонів сорту i в об'ємі електроліту при дії градієнта потенціалу $\Delta\phi$ за температури T [рівняння (8)], перенесення атомів сорту i від межі електроду в його об'єм до межі фазового переходу $C_i^{I\delta}$ на відстані ξ від межі на час τ_ξ [рівняння (24)], а також перенесення атомів сорту i від межі фазового переходу в об'єм електроду [рівняння (28)].

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. Антипин, Л. Н. Электрохимия расплавленных солей [Текст] / Л. Н. Антипин, С. Ф. Вазжинин. – М. : Металлургия, 1964. – 376 с. – Библиогр. : с. 368-372.
2. Делимарский, Ю. К. Электрохимия ионных расплавов [Текст] / Ю. К. Делимарский. – М. : Металлургия, 1978. – 248 с. – Библиогр. : с. 238-245.
3. Лепинских, Б. М. Физическая химия оксидных и оксифторидных расплавов [Текст] / Б. М. Лепинских, А. И. Манаков. – М. : Наука, 1977. – 190 с. – Библиогр. : с. 177-188.
4. Барабошкин, А. Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей [Текст] / А. Н. Барабошкин. – М. : Наука, 1976. – 371 с. – Библиография в конце каждого раздела.
5. Ibl, N. About concentration for the charged particles in fusion at the unset electrolysis [Text] / N. Ibl // Chemical Engineering Technology. – 1971. – Bd. 43, No. 4. – P. 202-215.
6. Бегунов, А. И. Катодный выход по току при электролизе расплавленных солей с горизонтально расположенными электродами [Текст] / А. И. Бегунов, И. И. Скобеев // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1977. – № 1. – С. 76-81.
7. Карслоу, Г. Теплопроводность твердых тел [Текст] / Г. Карслоу, Д. Егер. ; под ред. А. А. Померанцева. – М. : Наука, 1964. – 487 с. – Библиография в конце каждого раздела.

Стаття надійшла до редакції 28.12.2013 р.
Рецензент, проф. О.В. Гресс

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>