

Таблица 4 – Химическая совместимость нанопорошков металлов со связующим

№	Металл	Объем газа, см <sup>3</sup> /г	Состав газа, %			
			NO	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
1	Al	0,267	40	4	24	52
2	Al (Окс)	0,486	47	5	1	47
6	Al (ГлВ)	0,516	36	11	2	51
7	Al (ГлС)	0,058	21	12	6	61

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gromov A., Ilyin A., Förter-Barth U., Teipel U. DTA-TG Study of Aluminum Nanopowders (ANP) Passivated by Reactive Coatings // *Energetic Materials 36<sup>th</sup> Inter. Annual Conf. of ICT. Karlsruhe.* – 2005. – P. 35 – 1 – 16.

2. Громов А.А., Строкова Ю.И., Дитц А.А. Пассивирующие покрытия на частицах взрывных порошков алюминия (обзор) // *Химическая физика.* – 2010. – Т. 29. – № 2. – С. 77 – 91.

3. Афанасьева Е.С., Милёхин Ю.М., Лотменцев Ю.М. и др. Сравнительные исследования активных связующих вулканизационного типа для ЭКС на основе линейных сложноэфируретановых, бутадиен-нитрильных и винилтетразольных полимеров // *Труды Всероссийской научно-УДК 544.77:532.584.22*

технической конференции «Успехи в специальной химии и химической технологии». Москва. – 2010. – С. 410 – 412.

4. Vorozhtsov A., Gromov A., Lerner M., Rodkevich N. Characterization and Analysis of Nanoparticles passivated with Organic Layers for Energetic Applications // *Energetic Materials 41<sup>th</sup> Inter. Annual Conf. of ICT. Karlsruhe.* – 2010. – P. 24 – 1 – 10.

5. Chen Y.K., Pisharath S., Ng S.C., Ang H.G. Organosilane assisted Encapsulation of Aluminum Particles with GAP Polymer // *Energetic Materials 41<sup>th</sup> Inter. Annual Conf. of ICT. Karlsruhe.* – 2010. – P. 23 – 1 – 12.

6. Dubois C., Roy C., Lafleur P., Brousseau P. In-Situ Polymer Grafting on Ultrafine Aluminum Powders // *Energetic Materials 35<sup>th</sup> Inter. Annual Conf. of ICT. Karlsruhe.* – 2004. – P. 12 – 1 – 9.

## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АНОДНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ПОСТОЯННОМ И ПЕРЕМЕННОМ ТОКАХ

А. А. Вихарев, А.В. Вихарев

*Изучены физико-химические свойства анодных оксидов алюминия (АОА). Показано, что они различаются по составу, строению и поведению при нагревании.*

*Ключевые слова: анодный оксид алюминия, анодирование, структурные анионы, клатраты.*

### ВВЕДЕНИЕ

Сфера применения АОА, как самостоятельного материала постоянно расширяется и интерес к нему исследователей не ослабевает. Изучаются светопоглощаемость, проводимости, анизотропия, электромагнетизм и другие свойства. АОА нашел применение при изготовлении плат гибридных интегральных схем, в микро- и оптоэлектронике и интегральной оптике.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как и ранее, исследование проводилось методами, описанными в статьях [1, 2]. Отдельные пробы изучены с использованием термогравиметрического дифференциально-

термического анализатора DTG-60 фирмы «Шимадзу» (Япония).

Обработка данных проводилась с помощью программного пакета TA-60WS. Для исследований использовались пленки, полученные методом сквозного анодирования алюминиевой фольги.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Было показано [2], что сквозные пленки АОА сформированные в серной кислоте при плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup> кристаллизуются при 920 – 940<sup>0</sup>С. Пленки из щавелевой кислоты, полученные в аналогичных условиях – при 850 - 860<sup>0</sup>С, а из хромовой – при 800 – 820<sup>0</sup>С.

Такое различие обуславливают структурные анионы, т.е. анионы электролита встроившиеся в анодную оксидную пленку (АОП). В АОП из хромовой кислоты их нет и поэтому температуры кристаллизации таких пленок можно принять за температуру кристаллизации самой беспримесной матрицы АOA (в нашей трактовке – «хозяйина», по аналогии с теорией клатратов).

Эти пленки легко переходят в кристаллический тригидроксид (байерит) при наполнении в воде [3].

Присутствие структурных анионов – «гостя» в первых двух из указанных пленок препятствует переходу АOA в известные гидратные формы алюминия при наполнении.

Таким образом, структурные анионы являются фактором стабилизирующим структуру АOA, что и приводит к возрастанию температуры разложения и кристаллизации.

У оксидов из щавелевой кислоты процессы кристаллизации и удаления анионов идут практически одновременно, а у оксидов из серной кислоты удаление структурных анионов растягивается в температурном интервале от 760°C до 940°C. По-видимому, эти анионы присутствуют в оксиде в 2-х формах с разной прочностью связи. Одни способны покидать АOA еще до его кристаллизации - это 30% анионов. Потом происходит кристаллизация и удаление остальной - основной массы анионов (70%). Удаление сопровождается эндоэффектом. Такое поведение образцов анодного оксида алюминия объясняется характером встраивания структурных анионов в оксидную матрицу при анодировании. Анионы электролита, имеющие отрицательный заряд, под действием электрического тока удерживаются у поверхности положительно заряженного анода, роль которого выполняет анодируемая алюминиевая пластинка. Нарастающий каркас анодного оксида окружает анионы электролита и капсулирует их, они становятся структурными. В этом случае плотность тока анодирования должна значительно влиять на количество структурных анионов. При малых токах, за счет теплового движения, часть анионов может вырваться из растущего каркаса анодного оксида. При больших плотностях тока анионы электролита настолько прочно «прижаты» к поверхности анода, что не могут этого сделать и практически все остаются в оксиде. Чтобы проверить это предположение, были получены анодные оксидные пленки при плотности тока от 0,3 А/дм<sup>2</sup> до 5 А/дм<sup>2</sup>. И определено количество структурных анионов в оксиде (рис. 1).

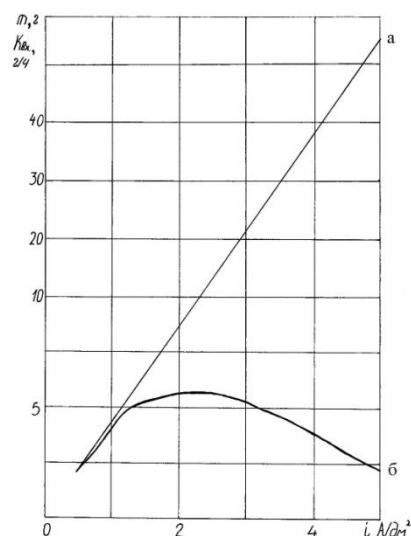


Рисунок 1 - Зависимость количества структурных анионов от плотности тока, а) на единицу времени анодирования, б) на единицу количества электричества

Действительно с повышением плотности тока содержание структурных анионов в оксиде возрастает. Если АOA клатрат, то не только величина тока, но и его характер должны значительно влиять на состав и структуру АОП. Предполагалось, что переменный ток из-за постоянной смены полярности не позволит анионам электролита концентрироваться у поверхности электродов и АОП получатся без структурных анионов.

Сделанное предположение полностью подтвердилось – структурных анионов в пленке нет, а температура кристаллизации снизилась до 800°C. Пленки из серной кислоты повели себя несколько иначе: структурные анионы в них все-таки вошли, но в совершенно иной функциональной форме.

Структурные анионы в пленках, сформированных на переменном токе, уже не являются фактором стабилизирующим структуру анодной пленки. Об этом свидетельствует количество воды, содержащейся в ненаполненной (нативной) анодной пленке. Ее масса составляла  $\omega=22-24\%$ . Такого большого количества воды никогда не содержали пленки, сформированные на постоянном токе и имеющие структурные анионы.

Стандартное наполнение полученных анодных оксидов в течение 30 минут при 95°C и течение трех суток при комнатной температуре довело содержание воды до  $\omega=27\%$ , т.е. до таких же количеств, как у пленок сформированных на постоянном токе из хромовой

кислоты и не содержащих структурных анионов. Отсутствие экзоэффектов на кривых ДТА, у полученных оксидов, говорит в пользу того, что они, по-видимому, относятся к различным кристаллическим разновидностям гидроксидов алюминия.

Для определения величины тепловых эффектов были сняты термограммы образцов оксидных пленок из серной кислоты, представленные на рис. 2 и 3.

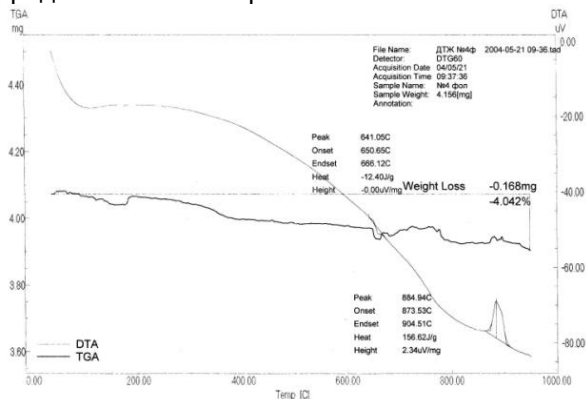


Рисунок 2 - Полученной на постоянном токе

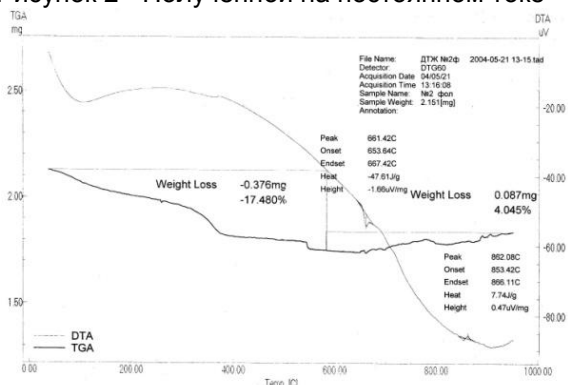


Рисунок 3 - Полученной на переменном токе

Это позволило количественно охарактеризовать имеющиеся отличия в пленках. Так, величина эндоэффекта при удалении воды из пленок, сформированных на постоянном токе равна 12,4 Дж/г, тогда как на переменном – 47,6 Дж/г. Действительно первые пленки почти не имеют склонности к гидратации и исходно рентгеноаморфны, тогда как вторые – прекрасно гидратируются и кристаллически [3]. Также, у этих пленок значительно отличаются величины экзоэффектов в районе 850°C. У первых они равны 156,6 Дж/г (сказывается стабилизирующее влияние структурных анионов), а у вторых – всего 7,74 Дж/г (в отсутствие структурного аниона). То, что прибор автоматически рассчитывает величины тепловых эффектов, позволило рассчитать количество остаточного алюминия

в сквозных анодных пленках. Эта величина всегда вызывала интерес, но химическим анализом определялась трудно и медленно, в единичных пробах. Определение обычно проводилось по количеству выделившегося водорода при растворении покрытий в кислых растворах. В данном случае, используя справочные даны по теплоте плавления алюминия, которая равна 397 кДж/кг, остаточный алюминий в анодной пленке рассчитывался по формуле:

$$\omega_{\text{ост}} = (\Delta H_{\text{пл}}/397 \cdot m) \cdot 100\%$$

где  $\Delta H_{\text{пл}}$  – величина эндоэффекта при 660°C на кривой ДТА, Дж/г,  $m$  – масса навески, мг. Так для вышеуказанных образцов содержание остаточного алюминия составляло соответственно: у пленок, сформированных на постоянном токе –  $\omega=5,6\%$ , а у пленок, полученных на переменном токе –  $\omega=0,75\%$ .

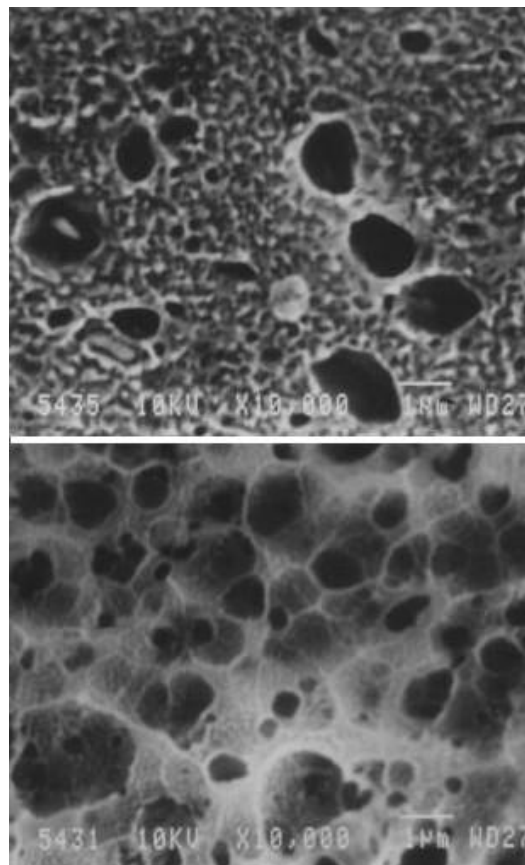


Рисунок 4 - Электронные снимки пленок полученных на постоянном (вверху) и переменном (внизу) токах

Несомненно, такие изменения в составе должны были повлиять на характер микроstructures пленок. Это подтверждают электронные снимки.

На рис. 4 приведен электронный снимок анодного оксида при  $10000\times$  увеличении.

Прежде всего видна анизотропность структуры анодных оксидов полученных на постоянном токе и изотропность – на переменном. В последних присутствует очень много частиц не проанодированного алюминия (черные точки), заблокированного образовавшимся гидроксидом алюминия. Величина зерен металлических включений от 0,1 до 1,5 мкм.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Характер тока и его плотность существенно влияет на состав и свойства анодных оксидов. Анодные оксиды алюминия, из щавелевой кислоты, сформированные переменным током, не содержат структурных анио-

нов, а в пленках из серной кислоты, они присутствуют, но не обладают свойствами стабилизаторов структуры. Такие пленки имеют повышенное содержание воды.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вихарев А.В., Верещагин В.И., Вихарев А.А., Заезжаева И.Н., Макаренко Л.Ю. Состав и строение анодных оксидов алюминия. // Ползуновский вестник. – Барнаул, 2004. - №4. – С. 104-107
2. Черных М.А., Вихарев А.В., Овсянникова Н.Г. О влиянии структурных анионов на процесс кристаллизации анодных оксидов алюминия при нагреве. // Журнал прикладной химии. - 1981. - №10 – С. 2301-2303.
3. Вихарев А.В., Черных М.А., Компанеев Е.Ю., Вагина Э.А. Исследование анодного оксида алюминия, сформированного в хромовой кислоте/ // Защита металлов. - 1985. - №4. – С. 601-604.

УДК 004.942:66.06

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛОЩАДИ ПРОХОДНОГО СЕЧЕНИЯ ПРЕРЫВАТЕЛЯ МНОГОСТУПЕНЧАТОГО РОТОРНО-ПУЛЬСАЦИОННОГО АППАРАТА

С.Е. Орлов, М.С. Василишин

*В статье приводится методика расчёта площади проходного сечения прерывателя многоступенчатого роторно-пульсационного аппарата и рассчитанные на её основе гидродинамические закономерности течения жидкости. Приведено сравнение теоретических и экспериментальных данных по расходу жидкости через различные конструкции роторно-пульсационных аппаратов.*

*Ключевые слова: роторно-пульсационный аппарат, математическое моделирование, площадь проходного сечения, гидродинамика.*

### Введение

Важнейшим направлением развития современной техники является повышение эффективности оборудования при проведении различных химико-технологических процессов. К числу наиболее перспективных путей интенсификации относится комбинированные методы активного физического воздействия на обрабатываемое сырьё.

К оборудованию, реализующему комплексное воздействие на обрабатываемое сырьё, в полной мере относятся роторно-пульсационные аппараты (РПА). В аппаратах такого класса обрабатываемые продукты подвергаются активному гидродинамическому воздействию, которое обеспечивается большими знакопеременными нагрузками, кавитацией, сдвиговыми напряжениями в радиальном зазоре между поверхностями рабочих органов аппарата и т.п. Кроме того, частицы обрабатываемого сырья при прохождении через прерыватель аппарата могут подвергаться дополнительному измельчению,

что приводит к увеличению межфазной поверхности и положительно отражается на скорости массообменных процессов.

Характер и параметры течения жидкости в прерывателе РПА играют важную роль при описании кинетики большинства химико-технологических процессов, проводимых с использованием аппаратов такого типа. Поэтому исследованию гидродинамики многие авторы уделяют большое внимание. Значительный вклад в развитие модели истечения газожидкостной среды через прерыватель РПА сделан в работах В.Ф. Юдаева [1-4]. Качественно новое развитие теории нестационарных гидромеханических процессов в моделировании течения жидкости через прерыватель РПА осуществлено в работах А.И. Зимина [5]. Часто применяемое для описания средней скорости течения жидкости в каналах уравнение Бернулли модернизировано к виду [5]: