

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ (КПІ)

На правах рукопису

УДК 621.357.7

АЛЕКСАНДРОВСЬКИЙ ОЛЕКСАНДР МИКОЛАЙОВИЧ

**ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ МІДНИХ КАПІЛЯРНО-
ПОРИСТИХ ПОКРИТТІВ, ПРИЗНАЧЕНИХ ДЛЯ
ТЕПЛООБМІННОГО ОБЛАДНАННЯ**

05.17.03 - Технічна електрохімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ - 1995

621.35



00340089 (O)

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі технології електрохімічних виробництв Національного технічного університету України (КПІ).

Науковий керівник: кандидат хімічних наук.
ст.наук.співробітник
Донченко М.І.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Кублановський В.С.

кандидат технічних наук,
ст. наук.співробітник
Прудніков Є.Л.

Провідна організація: Інститут колоїдної хімії та хімії води АН України.

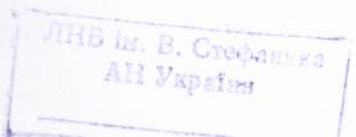
Захист відбудеться 15 листопада 1995 р. на засіданні спеціалізованої ради Д 01.02.02. в Національному технічному університеті України (КПІ) за адресою: 252056, м.Київ, просп. Перемоги, 37, корпус 4, велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету України (КПІ).

Автореферат розісланий 12^{го} листопада 1995 року

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
к.т.н., доцент

 **Мотронюк Т.І.**



ДВ-33.293

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи.

Створення нового найбільш ефективного теплообмінного обладнання, що використовує принцип теплової труби (ТТ), потребує вирішення складних завдань, пов'язаних з виготовленням капілярно-пористих структур (КПС) – основного елемента ТТ. Методи порошкової металургії, механічної обробки та інші є металомісткими, трудомісткими та не забезпечують потрібних властивостей КПС. Технології іноземних фірм запатентовані, не наводяться в технічній літературі та являються "ноу-хау".

Перспективним методом виготовлення тонких металевих капілярно-пористих структур є електрохімічний спосіб, що дає можливість з високою точністю керувати товщиною, морфологією та властивостями покриттів. В цій роботі розвивається новий напрямок гальваностегії – електроосадження капілярно-пористих покриттів, що виконують роль КПС. Актуальність проведених досліджень обумовлена відсутністю теоретичних розробок та надійних технологій електроосадження КПП, а також вимог до них.

Метою дисертаційної роботи є дослідження закономірностей та розробка технології електроосадження мідних капілярно-пористих покриттів (КПП) для застосування в теплообмінному обладнанні.

В роботі вирішені такі завдання:

1. Запропонована геометрична модель утворення КПП, яка дозволяє прогнозувати форму та направленість пор, а також математична модель, котра зв'язує діаметр капіляра та поверхневу пористість покриття з основними струмовими параметрами електролізу; показано, що, використовуючи різні види підкладок та різні режими електролізу, можливо сформулювати капіляр складної геометрії.

2. Проведені теоретичні та експериментальні дослідження процесу електроосадження міді, які дозволили вибрати за КПП дендритні осадки; вивчений механізм формування та визначені основні закономірності утворення КПП.

3. Сформульовані вимоги до КПП, отриманих електрохімічним способом, виявлені властивості ПАР, що дозволяють осаджувати КПП; визначена природа сповільненої стадії електроосадження КПП.

4. Розроблено сульфатний та нітратний електроліти, режими

осадження, що дозволяють виготовляти мідні КПП з широким діапазоном капілярних характеристик, котрі можуть використовуватись як гноти ТТ для різних процесів тепло- та масообміну.

5. Розроблена технологія електроосадження КПП на внутрішню поверхню валка валкових машин для переробки полімерних матеріалів.

Наукова новизна.

Запропоноване та обгрунтоване нове функціональне покриття з метою використання в ТТ теплообмінних систем. Вперше дана геометрична модель утворення КПП, що дозволяє прогнозувати форму та напрямки росту пор. Розроблена математична модель, що зв'язує діаметр капіляра та поверхневу пористість покриття з основними струмовими параметрами процесу електроосадження. Запропоновані принципи формування капілярів складних геометричних форм завдяки використанню різних видів підкладок та режимів електролізу.

Вивчено механізм формування та встановлено основні закономірності утворення КПП в сульфатних та нітратних електролітах мідніння. Виявлені властивості ПАР, необхідні для осадження КПП. Показано, що в сульфатних електролітах обов'язковою умовою утворення КПП є наявність значних дифузійних обмежень процесу електроосадження; в нітратних електролітах КПП можливо одержати у відсутності дифузійних обмежень; механізми формування КПП в цих випадках різні. Розроблена нова конструкція валка для валкових машин (патент №1822391), основним елементом якого є електроосаджене КПП.

Практична цінність.

Розроблені сульфатний та нітратний електроліти мідніння, режими осадження, що дозволяють виготовляти КПП з широким діапазоном капілярних характеристик та використовувати їх у гнотах ТТ для різних процесів тепло- та масообміну. Розроблена технологія електроосадження КПП на внутрішню поверхню валка валкових машин для переробки полімерних матеріалів.

Запропоновані технологія виготовлення гнотів теплових труб та конструкція валкових машин нового покоління. Таке обладнання дозволяє економити електроенергію, поліпшити якість полімерних виробів, усунути забруднення технологічної зони токсичними речовинами, зменшити витрати на обслуговування. Запровадження розроб-

леної технології в процес виробництва полімерпереробних ліній призведе до економії конструкційних сталей, зниження затрат на їх виготовлення.

Запропоновано спосіб виготовлення мідних композиційних покриттів з високим вмістом неорганічних речовин.

Реалізація результатів роботи.

На основі випробувань теплових труб з мідним капілярно-пористим покриттям розроблено та запроваджено на виробничих площах МП "МИКО" технологічний процес електроосадження КПП на ТТ для валкового та черв'ячного обладнання. Виготовлені та пройшли дослідно-промислові випробування в УкрНДІПластмаші и КПІ дві партії теплових труб: діаметром 18 мм, довжиною 350 мм та діаметром 17 мм, довжиною 1100 мм. Розроблені КПП були закладені в технічну документацію на виготовлення черв'яків черв'ячних пресів індексів 597606-02.00.003, 597606-03.00.001, 597653-01.01.002, 597653-01.02.001. Виготовлені зразки мідних композиційних покриттів з вмістом неорганічних речовин більше 60 %.

Декларація особистого внеску. В цій роботі дисертантом особисто:

- проведені експериментальні дослідження процесу електроосадження міді, котрі дозволили запропонувати та вибрати в якості КПП дендритні осадки; вивчено механізм формування і встановлені основні закономірності утворення КПП;

- визначені склади сульфатного і нітратного електролітів мідніння, які містять вибрану добавку ПАР, режими електролізу і геометричні форми підкладок, які дозволяють отримати КПП з потрібними капілярними характеристиками;

- запропоновані методики кількісного обрахунку основних показників КПП: об'ємної пористості і діаметра пор;

- розроблені технологічні процеси електроосадження мідних капілярно-пористих покриттів на валки і черв'яки машин для переробки полімерних матеріалів;

- запропонований принцип створення композиційних покриттів з високим вмістом компонентів, що вводяться.

Автор захищає:

1. Теоретичні закономірності формування капілярної структури в процесі електроосадження покриттів, геометричну та математичну

моделі утворення КПП.

2. Склад сульфатного та нітратного електролітів мідніння, що містять вибрану добавку ПАР, режими електролізу та геометричні форми підкладок, які дозволяють отримувати КПП з потрібними капілярними характеристиками.

3. Методи кількісних розрахунків основних показників КПП: об'ємної пористості та діаметра пор.

4. Технологічний процес електроосадження мідних капілярно-пористих покриттів на валки (черв'яки) машин для переробки полімерних матеріалів.

5. Принцип утворення композиційних покриттів з високим вмістом додаткових компонентів.

Апробація роботи.

Основні положення і результати роботи доповідались та обговорювались на: Міжреспубліканській науково-технічній конференції "Прогресивні технології електрохімічної обробки металу та екологія гальванічного виробництва" (м. Вологоград, 1990 р.), Всесоюзній конференції "Полімермаш-91" (м. Київ, 1991 р.), 8-й Всесоюзній нараді "Удосконалення технології гальванічних покриттів" (м. Кіров, 1991 р.), Міжреспубліканській конференції "Екологічні проблеми в галузі гальванотехніки" (м. Київ, 1991 р.), 15-му Менделєєвському з'їзді з загальної та прикладної хімії (м. Мінск, 1993 р.), 4-ї Міжнародної секції "Дослідження та застосування теплового насоса: енергія, економія та довкілля" 11-го Міжнародного Конгресу з проектування, розрахунків хімічних машин та автоматики (м. Прага, Чехія, 1993 р.), 185-му Симпозиумі Електрохімічного Товариства (м. Сан-Франциско, США, 1994 р.).

Публікації.

Основні результати досліджень представлені в 9 публікаціях та захищені Патентом.

Структура та обсяг роботи.

Дисертація складається з вступу, п'яти розділів і заключної частини, які викладені на 119 сторінках машинописного тексту, 45 малюнках, 16 таблицях та 3 додатках. Бібліографія містить 121 працю вітчизняних та зарубіжних авторів. Загальний обсяг роботи 166 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність тематики, сформульовані задачі та мета дослідження та наведені основні результати окремих частин дисертаційної роботи.

У першому розділі дано огляд існуючих типів капілярно-пористих структур, освітлено сучасний стан проблеми виготовлення та експлуатації КПС, показані можливі способи формування пористих і дендритних електролітичних осадів, вибрані конструкційні та технологічні характеристики КПП, матеріал покриття та тип електроліту. На основі призначення КПС та вимог до них, аналізу всіх факторів, що дозволяють ТТ надійно працювати, та особливостей гальванічних покриттів сформульовані такі вимоги до капілярно-пористих покриттів: 1) висока міцність зчеплення покриття з основою по всій поверхні теплової труби; 2) висока корозійна стійкість покриття в середовищі теплоносія; 3) наявність проміжного безпористого шару або шарів між покриттям та стінкою ТТ, які запобігають утворенню корозійної пари; 4) з'єднання капілярів в об'ємну капілярну систему; 5) рівномірність розподілу покриття по поверхні ТТ, що забезпечує рівномірний рух теплоносія по системі капілярів.

У другому розділі міститься обґрунтування та вибір способів досліджень. Описані методики поляризаційних та електрокапілярних вимірювань, металографічних досліджень, визначення вирівнюючих властивостей електроліту, показників якості КПП, капілярних та транспортних характеристик покриттів. Запропоновані методи визначення величин об'ємної пористості та діаметра пор.

Об'ємну пористість розраховували згідно з рівнянням :

$$P_o = 1 - 1/(1 + 8,93M_b/M_{пор}), \quad (1)$$

де 8,93 - коефіцієнт для мідного КПП, заповненого водою; M_b - маса води, що міститься в КПП; $M_{пор}$ - маса капілярно-пористого покриття. Величини M_b та $M_{пор}$ знаходили згідно з рівняннями:

$$M_{пор} = M_2 - M_1 \quad (2)$$

$$M_b = M_3 - M_2, \quad (3)$$

де M_1 - маса знежиреного та висушеного зразка перед електроосадженням; M_2 - маса висушеного зразка з КПП; M_3 - маса зразка з КПП, заповненого водою.

Запропонований в роботі метод розрахунків значень середнього

діаметра поверхневих пор такий. Використовуючи програмне середовище АСАD, по фотографіях фрактограм поверхні капілярно-пористого покриття знаходили середнє значення діаметра дендрита. Величини коефіцієнтів заповнення (K_z) визначали попередньо для кожного конкретного складу електроліту, використовуючи статистичні методи, як відношення середнього діаметра пори до середнього діаметра дендрита:

$$K_z = \left(\sum_{i=1}^k d_{n_i} * n_i / \sum_{i=1}^k n_i \right) / \left(\sum_{i=1}^k d_i * m_i / \sum_{i=1}^k m_i \right), \quad (4)$$

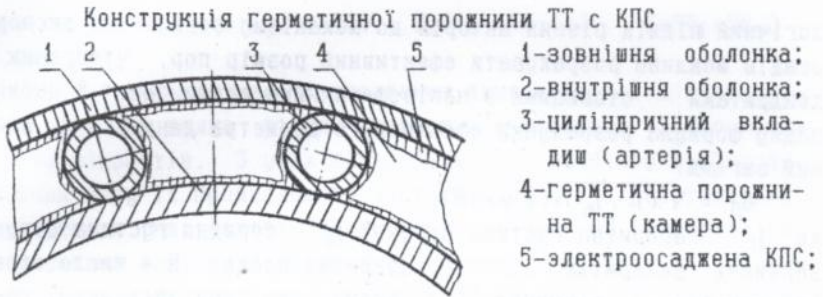
де: d_{n_i} - діаметр кола, вписаного в порове середовище між дендритами на фотографії фрактограми поверхні КПП; n_i - число вписаних кіл; d_i - діаметр дендрита; m_i - число дендритів.

Методика визначення середнього діаметра поверхневих пор включає виготовлення фотографій фрактограм поверхні КПП, машинні розрахунки величини діаметра дендритів із врахуванням відповідного табличного значення коефіцієнта заповнення. Методика призначена для цехового контролю середнього діаметра поверхневих пор.

У третьому розділі показана перспективність електрохімічного способу нанесення капілярно-пористого покриття, розроблені геометрична та математична моделі його утворення.

До сьогодні системи теплопостачання валкового обладнання, що виробляються підприємствами України та закордонними фірмами, мають ряд недоліків: 1) нерівномірність температурного поля по поверхні робочого обладнання, яка приводить до перевитрат сировини; 2) великі витрати електроенергії за рахунок роботи насосного агрегату; 3) велика металомісткість за рахунок використання теплової станції; 4) присутність дорогого високотемпературного теплоносія (наприклад, кремнійорганічного масла), котрий виділяє токсичні речовини та вимагає додаткового розміщення вентиляційної установки, збільшення споживання електроенергії, а також розширення виробничої площі; 5) значні експлуатаційні витрати на обслуговування теплової станції; 6) витрати тепла з розвинутої поверхні теплової станції та за рахунок транспортування теплоносія до валка.

З усіх відомих способів виготовлення тонких КПС електрохімічний є найбільш перспективним, бо дозволяє: 1) отримати надійний тепловий контакт тонкого гнота з внутрішньою стінкою ТТ при меншій енерго- та трудомісткості процесу виготовлення; 2) ви-



Мал.1

готовити капілярний канал заданої геометрично складної форми; 3) повністю автоматизувати процес виготовлення гнота; 4) значно спростити конструкцію технологічного обладнання при виготовленні КПС.

Розробка нових покриттів - капілярно-пористих - та надійної технології отримання тонких гнотів на внутрішніх стінках ТТ малого діаметра дає можливість конструювати та виготовляти нові види машин. Розроблено екологічно чистий промисловий валок (патент N 1822391), що працює на принципі теплової труби та дозволяє забезпечити рівномірний розподіл температурного поля вздовж валка $+1^{\circ}$. Такий валок має: герметичну порожнину ТТ, утворену зовнішньою, внутрішньою оболонками і розташованими вздовж осі валка артеріями, що примикають до оболонок, з електроосадженим нерозривним шаром КПС (мал.1).

Одним з основних елементів конструкції промислового валка є електроосаджена КПС. Запропоновані дві моделі, які дозволяють прогнозувати розміри і форми пор капілярної структури. Геометрична модель утворення КПП ґрунтується на тому, що зародження і формування капіляра здійснюється на межі двох поверхонь, що ростуть назустріч одна до одної. Припинення росту кристалічної фази при наближенні двох поверхонь покриттів обумовлено зміною розподілу силових ліній електричного поля, виснаженням приелектродного шару по іонах металу, що осаджується, розклинюючою дією тонких шарів електроліту та іншими причинами. На основі геометричної моделі вдалося отримати пори "трапецієвидної" та "пляшковидної" форми, а також запропонувати дендритні покриття як основу КПП.

Використовуючи геометричну модель утворення КПП та методо-

логічний підхід різних авторів до механізму формування дисперсних осадів можливо розрахувати ефективний розмір пор, утворених між дендритами - стовпцями з напівсферичними вершинами. В цьому випадку формула розрахунку ефективного діаметра дендрита d_d має такий вигляд:

$$d_d = \sqrt{(j_r / j_b) * (2S_r / \pi N)}, \quad (5)$$

де j_r - габаритна густина струму; j_b - середня густина струму на вершинах дендритів; S - габаритна площа; N - число стовпців (дендритів). З рівняння (5) видно, що при збільшенні густини струму на вершинах дендритів, що можливо у випадку уповільненої дифузії іонів металу, що розряджаються, або екранування окремих ділянок осаду, і числа вершин N діаметр дендритів зменшується.

В залежності від заповнення дендритами поверхні діаметр пор d_p буде знаходитися як:

$$d_p = K \varepsilon d. \quad (6)$$

Дендритні осадки мають визначене розташування дендритів до площини підложки. Рух теплоносія по каналах гнота проходить в різних напрямках між дендритами. Ефективний діаметр капіляра для зовнішніх пор, що виходять на поверхню та забезпечують процес випаровування/конденсації, визначається як:

$$d_p = K \varepsilon \sqrt{(j_r / j_b) * (2S_r / \pi N)}. \quad (7)$$

Залежність пористості поверхні, яка знаходиться як площа, не зайнята дендритами, від струмових параметрів електролізу визначається як:

$$P_p = 1 - j_r / 2j_b. \quad (8)$$

Якщо в якості моделі дендритного покриття використати стовпці з плоскою вершиною, то тоді рівняння (8) має вигляд:

$$P_p = 1 - j_r / j_b. \quad (9)$$

Взагалі рівняння (8) і (9) можна записати:

$$P_p = 1 - j_r / K j_b. \quad (10)$$

де: K - коефіцієнт, що враховує форму поверхні дендрита.

Наведені моделі дозволяють прогнозувати капілярні властивості електроосадженої КПС та оцінити транспортні та тепло-масообмінні характеристики ТТ, виходячи зі значень пористості і діаметра пор.

У четвертому розділі приведені основні експериментальні та теоретичні дослідження електроосадження капілярно-пористих покриттів із сульфатних електролітів мідніння 1 та 2. Електроліт 1

вміщував (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 200, H_2SO_4 - 50, 2 : $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 100, H_2SO_4 - 175.

Для виявлення можливості осадження дендритних осадів в роботі було вивчено вплив різних поверхнево-активних речовин на морфологію покриттів. З усіх перевірених ПАР найбільш прийнятними, з точки зору їх промислового застосування, є оксіетиловані моноалкілфеноли на основі тримерів пропілену - НЛ. Вибрана ПАР має гідрофобний алкільний радикал та полярну групу, що сильно гідратується - ланку поліоксиетилену $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$.

Отримані поляризаційні криві свідчать, що введення ПАР призводить до зміщення потенціалу в більш від'ємну область, що спричиняє до адсорбції добавки та гальмування катодного процесу. Досягнення граничної густини струму не залежить від концентрації добавки. Область оптимальної концентрації ПАР, завдяки якій утворюються дендритні осади зі стабільними капілярними характеристиками, знаходиться в межах 0,4 - 4,0 г/л.

Отримання КПП можливе тільки в разі концентрування густини струму на окремих ділянках, а саме - на вершинах дендритів (рівняння (5) - (10)). Аналізуючи модельні уявлення формування КПП та дані проведених досліджень, можна припустити, що на гладкій поверхні електроліз повинен проходити в умовах від'ємного вирівнювання мікрорельєфу поверхні, коли швидкість росту осаду на виступі або дендриті більше, ніж у западині. Для перевірки цього припущення досліджено вплив густини струму та часу осадження на ступінь зарощування поверхні з механічно нанесеною рискою.

Знайдено, що при визначеній густині струму та тривалості електролізу здійснюється перехід від позитивного вирівнювання до негативного. Час переходу від позитивного до негативного вирівнювання зменшується при збільшенні густині струму. На основі наведених даних були знайдені області утворення дендритних осадів, які мають капілярні властивості, та компактних покриттів.

Виконані поляризаційні та електрокапілярні дослідження та їх співставлення в φ - шкалі потенціалів Антропова виявили такі умови утворення дендритних осадів, що є основою КПП. Це робоча густина струму, близька до граничної, висока адсорбційна здатність та дифільна будова молекул ПАР, можливість їх різної орієнтації на поверхні в залежності від концентрації та по-

тенціалу осадження і міцелоутворення. Такі особливості процесу та органічної добавки, імовірно, уможливають блокування деяких ділянок та граней росту адсорбентом і утворення окремих зон зародження кристалів. Встановлюючи робочу густину струму, близьку до граничної, можна забезпечити та підтримувати направлений ріст дендритів.

Зміна умов електролізу, і, як наслідок, умов орієнтації та блокування ПАР поверхні, може привести до зміни геометричної форми вирощених дендритів та розподілу їх по катоду. Виходячи з припущення, що зміна полярності струму приводить до короткочасної зміни потенціалу катода та знака заряду поверхні, що в свою чергу, припиняє ріст дендритів та змінює умови адсорбції молекули ПАР на поверхні, були перевірені різні реверсні режими електролізу. Дослідження виявили, що використання реверсного струму в співвідношенні 10 сек : 1 сек призводить до поліпшення капілярних характеристик в 1,1 - 1,3 раза порівняно зі стаціонарним режимом. Згідно з вимогами, викладеними в главі 1, для запобігання утворенню корозійної системи між покриттям та стінкою теплової труби необхідна наявність проміжного шару або шарів. Враховуючи вплив величини густини струму та тривалості осадження на схильність до утворення дендритного осаду, електроліз можна розділити на два основних процеси. Попереднє осадження компактного покриття необхідно вести в електроліті 2 з кращими розсіючими властивостями концентрації ПАР 0,5 - 2,0 г/л, густині струму 0,5 - 1,0 А/дм² та тривалості 0,5 - 1,5 годин, а нанесення КПП в тому ж розчині-приплавному підвищенні густині струму до 2,0 - 2,5 А/дм². Така технологія не потребує наявності додаткових процесів і, відповідно, обладнання для попереднього мідніння, промивки та активації, що значно спрощує і зменшує витрати на виготовлення КПП. Для розширення можливостей отримання КПП з більш високим значенням капілярного підйому теплоносія можна використати режими реверсного струму $t_{пр} = 10$ сек, $t_{об} = 1$ сек при густині 2,5 - 3,0 А/дм², а також різні технічні прийоми, застосовуючи підкладки з ускладненою геометрією поверхні. В роботі було досягнуто поліпшення транспортних характеристик сіток та зразків з канавками завдяки електроосадженню КПП.

Проведені теплові дослідження дозволяють рекомендувати роз-

роблені покриття для використання в режимі термосифона (коли випарник знизу, а конденсатор зверху) при питомих теплових потоках від 8,8 до 70,8 кВт/м² та кутах нахилу від 5 до 90 градусів. Це дає можливість застосовувати КПП в конічних і циліндричних черв'яках одно- та двохчерв'ячних пресах полімеропереробного обладнання.

В п'ятому розділі наведені основні експериментальні та теоретичні дослідження електроосадження КПС з нітратного електроліту мідніння, (г/л): $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - 300, NaCl - 0,3 и HNO_3 до рН 1. Експериментальні дослідження процесу осадження дендритних покриттів з електроліту з різною концентрацією ПАР при стаціонарному, імпульсному та реверсному режимах електролізу і густині струму 3 - 6 А/дм² показали таке. Покриття, осаджені при концентрації Ni 0,02 - 0,03 г/л з реверсуванням струму, мають максимальну кількість дендритів на одиницю поверхні та найбільший капілярний під'йом робочих рідин. Істотним показником покриття є стабільна кущоподібна форма дендритів. Вона допомагає утворювати невеликі поверхневі пори, що забезпечують високий капілярний тиск, та крупні внутрішні пори для мінімального опору рухові рідини. Для вивчення основних закономірностей формування дендритних осадів були проведені поляризаційні та електрокапілярні вимірювання. Потенціодинамічні поляризаційні криві показали, що граничний струм складає 14 - 16 А/дм². Ріст дендритів при стаціонарній густині струму 4 - 6 А/дм², що складає лише третю частину граничної густині струму, неможливо пояснити дифузійними обмеженнями. Дослідження, проведені на обертовому дисковому електроді, підтверджують вище сказане. При густині струму 3 - 6 А/дм² поляризаційні катодні криві співпадають незалежно від числа обертів диска.

Застосування реверсного струму при режимах: час катодного періоду 5 сек, а анодного 1 сек децю зміщує потенціал катода в позитивну сторону порівняно зі значенням потенціала в стаціонарних умовах. Характер ходу катодної кривої істотно не змінюється. Робоча область отримання дендритних осадів знаходиться далеко від граничних значень густини струму. В період анодного імпульсу не відбувається пасивація міді. Таким чином, дендритоутворення при введених добавках ПАР та при реверсуванні струму, що посилює цей

ефект, не пояснюється з точки зору наявності граничних дифузійних обмежень або пасивацією поверхні в період анодного імпульсу.

Електрокапілярні дослідження на ртуті в азотній кислоті з добавками НІ концентрацією 0,015 - 0,03 г/л і неорганічних речовин виявили високі поверхнево-активні властивості ПАР та наявність двох максимумів в областях +0,40...+0,30 В і +0,10...-0,15 В за φ - шкалою. Отримані дані можна пояснити переорієнтацією дифільної молекули НІ при зміні потенціала поверхні ртуті. Знайдені залежності величини поверхневої концентрації ПАР від її об'ємної концентрації при різних потенціалах поверхні показали таке. При потенціалі +0,40 В (зона першого максимуму) і концентрації НІ 0,020 - 0,030 г/л поверхнева концентрація збільшується на порядок порівняно з іншими потенціалами. Це, імовірно, пояснюється схильністю ПАР до утворення шару більш щільної упаковки, наприклад, полімолекулярного.

Можливі умови формування дендритних осадів з використанням дифільної молекули ПАР при відсутності дифузійних обмежень досягаються при таких концентраціях НІ та густині струму, які зміщують потенціал осадження металу в область з найбільш щільним розташуванням адсорбованих молекул. На основі висунутих припущень можна запропонувати такий механізм утворення дендритних осадів, не обумовлених дифузійними обмеженнями. Введення дифільної ПАР та досягнення потенціалу осадження міді в області максимальної адсорбції приводить до утворення ділянок поверхні, зайнятих щільним шаром органічних частинок. Найбільш імовірно, що це або полімолекулярний шар, або шар щільної упаковки, який має складну конфігурацію молекул. В зонах, зайнятих ПАР, утруднений розряд іонів металу. Потенціал катода зміщується в від'ємну сторону. Ріст металічної фази у вигляді дендритів йде в місцях найбільш вільних від ПАР. Застосування реверсного струму дозволяє змінити умови адсорбції ПАР і, відповідно, зон екранування, що спричиняє до збільшення числа зародків на початку кристалізації. При подальшому формуванні дендритів зміна положення молекул ПАР приводить до росту бокових граней, забезпечуючи кущоподібну будову дендритів.

В роботі був визначений вплив технологічних параметрів електроосадження на капілярні властивості покриттів. Максимальне

значення пористості (0,70 і вище) відповідає концентрації ПАР 0,020 – 0,030 г/л. Максимальне значення пористості при реверсному струмі відповідає катодному періоду 4 – 5 сек і анодному 1 сек. Найбільш оптимальні значення катодного і анодного періодів, які дозволяють отримати структуру з кращими транспортними характеристиками відповідають відношенню (сек) 5:1 і 5:0,5. Робочий діапазон густини струму лежить в межах 3,0 – 6,0 А/дм². Геометрично складна поверхня куцоподібних дендритів дає можливість сформувати капіляр пляшковидної та трапецієвидної форм.

Проведені дослідження теплових характеристик показали, що працездатність труби складає 8,8 кВт/м² в вертикальному положенні (випарувач зверху) і збільшується до 62,0 кВт/м² при горизонтальному положенні. Це дає можливість використати розроблені КПП на внутрішній поверхні ТТ валкового полімерпереробного обладнання: в валках гладильних каландрів, охолоджуючих валках та поливальних барабанах, густина теплового потоку котрих складає 15 – 20 кВт/м².

В роботі пропонується спосіб виготовлення композиційних покриттів з високим вмістом композиту (50 % і вище). Він полягає в наповненні, наприклад, насиченням або напилюванням, капілярно-пористого покриття.

ВИСНОВКИ

1. На основі електрохімічних закономірностей запропоновані геометрична модель утворення КПП, яка дозволяє прогнозувати форму і направленість пор, та математична модель, що зв'язує зовнішній діаметр капіляра, який забезпечує процес випаровування/конденсації, а також поверхневу пористість покриття з основними струмовими параметрами електролізу.

2. Сформульовані вимоги до КПП. Вивчено механізм електрокристалізації із сульфатного та нітратного електролітів мідних капілярно-пористих покриттів, в основі яких лежать дендритні осадки. Встановлено, що механізми дендритоутворення із сульфатного та нітратного електролітів різні.

3. Виявлені основні властивості ПАР, необхідні для осадження КПП: високі поверхнево-активні властивості та дифільна структура молекули, можливість її різної орієнтації в залежності від потенціалу осадження і концентрації ПАР.

4. Показано, що формування КПП із сульфатного електроліту проходить при густині струму, близькій до граничної в умовах негативного вирівнювання мікрорельєфу поверхні, коли швидкість росту осаду на виступі або дендриті більш, ніж у западині.

5. Для нітратного електроліту запропоновано механізм дендритоутворення при густинах струму нижчих, ніж граничні. Умови формування дендритних осадів з використанням дифільної молекули ПАВ досягаються при таких концентраціях ПАВ і густинах струму, котрі зміцують потенціал осадження металу в область з найбільш щільним розташуванням адсорбованих молекул: або полімолекулярним шаром або зі складною конфігурацією. Застосування реверсивного струму забезпечує кущоподібний ріст дендритів в результаті періодичного перерозподілу адсорбованих молекул.

6. На базі розроблених КПП запропонована та запатентована конструкція екологічно чистого промислового валка полімерпереробного обладнання, яке забезпечує рівномірний розподіл температурного поля вздовж валка $\pm 1^{\circ}$.

7. Визначені режими електролізу, розроблені та впроваджені два технологічних процеси нанесення мідних КПП з різними транспортними характеристиками для виготовлення валкового і черв'ячного обладнання. Показано, що компактне і пористе покриття із сульфатного електроліту осаджують з електроліту одного складу, регулюючи величину густині струму.

8. Запропонована технологія електроосадження з нітратного електроліту КПП, утворених з кущоподібних дендритів, дозволяє сформувати капіляри пляшковидної та трапецієвидної форм. Показана можливість управління формою капіляра в процесі електролізу.

9. Пропонуються методи розрахунків величин об'ємної пористості і зовнішнього діаметра пор для оперативного контролю капілярних властивостей осадів.

10. Пропонується спосіб виготовлення композиційних покриттів з високим вмістом (50% і вище) композиту.

Основний зміст дисертації викладено в таких роботах:

1. Александровский А.Н., Донченко М.И., Бондаренко Л.И. Особенности катодного осаждения капиллярно-пористых покрытий из сернокислотного электролита меднения с добавкой ПАВ // Химическое и

нефтяное машиностроение, 1990, №12, с.31-32.

2. Александровский А.Н., Донченко М.И., Бондаренко Л.И., Клишкин Е.В. Электроосаждение медных покрытий для создания капиллярно-пористой структуры тепловой трубы. Тез. докл. Межреспубликанской научно-технической конференции "Прогрессивные технологии электрохимической обработки металла и экология гальванического производства". -Волгоград, 1990, с.44-46.

3. Клишкин Е.В., Александровский А.Н., Скачков Е.Д., Бондаренко Л.И. Новая технология изготовления валкового и червячного оборудования, использующего принцип работы тепловой трубы. Тез. докл. Всесоюзной конференции "Полимермаш -91". -Киев, 1991, с.105-108.

4. Александровский А.Н., Донченко М.И., Бондаренко Л.И. Применение реверсного тока при электроосаждении медных капиллярно-пористых покрытий. Тез. докл. Межреспубликанской конференции "Экологические проблемы в области гальванотехники". -Киев, 1991, с.36

5. Александровский А.Н., Донченко М.И. Новая технология электроосаждения медных капиллярно-пористых структур. Тез. докл. к VIII Всесоюзному совещанию "Совершенствование технологии гальванических покрытий". -Киров, 1991, с.64.

6. Александровский А.Н., Бондаренко Л.И., Клишкин Е.В., Пахаренко А.В. Влияние чистоты обработки поверхности формующего барабана на качество ПЭТФ-плёнки // Химическая технология, 1992, №3, с.31-34.

7. Патент 1822391 (СССР). Валок к валковым машинам для переработки полимерных материалов/ А.Н.Александровский, Е.В. Клишкин, М.И.Донченко и др.- Рег. 12.10.92. Оpubл. в Б.И., 1993, бшл.22.

8. Александровский А.Н., Донченко М.И., Бондаренко Л.И., Клишкин Е.В. Электроосаждение капиллярно-пористых покрытий // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология, 1993, т.36, №1, с.77-79.

9. Александровский А.Н., Донченко М.И., Саверченко Е.А. и др. Применение электрохимической технологии при создании нового экологически чистого теплообменного оборудования. Тез. докл. XV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. -Минск, 1993, т.1, с.16-17.

10. Aleksandrovsky A., Bondarenko L., Donchenco M. Electro-

chemical method of producing a capillar-pore structure of the heat pipe. In: the 11th International Congress of Chemical Engineering, Chemical Equipment Design and Automation CHISA 93. -Czech. Republik, Praha, 1993, p.65.

SUMMARY

Aleksandrovsky A.N. Electrodeposition copper capillary-porous coatings for the heat exchange equipment.

Dissertation for the degree of candidate of technical science by speciality 05.17.03. - technical electrochemistry National Technical University of Ukraine (KPI), Kiev, 1995.

The dissertation is devoted to the elaboration technology of electrodeposition copper capillary-porous coatings the heat exchange equipment. The developed investigation can find application in the construction and the production of effective ecological pure polymer-processing machines and lines, as well as in the production of similar systems in petrochemical machine building industry, paper-making industry, municipal services and in other fields.

АННОТАЦИЯ

Александровский А.Н. Электроосаждение медных капиллярно-пористых покрытий, предназначенных для теплообменного оборудования.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03. - техническая электрохимия, Национальный технический университет Украины (КПИ), Киев, 1995.

Защищается диссертация, которая посвящена разработке технологии электроосаждения медных капиллярно-пористых покрытий, предназначенных для теплообменного оборудования. Проведенные исследования позволяют конструировать и изготавливать эффективные экологически чистые полимерперерабатывающие машины и линии, а также подобные системы в нефтехимическом машиностроении, бумагоделательной промышленности, коммунальном хозяйстве и других областях.

Ключевые слова: тепловая труба, электроосаждение капиллярно-пористых покрытий, поверхностно-активное вещество, сульфатный и нитратный электролиты, нестационарный режим электролиза.

ЛНБ им. В. Стефанива
АН Украины



AB 33.293

AB 33.293