

02.00.04
Л641

На правах рукописи



Литвинова Екатерина Валерьевна

**ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ АВТОКЛАВОВ,
ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА КВАРЦА**

Специальность 02.00.04. — «Физическая химия»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



Челябинск
2002

Работа выполнена на кафедре электротехники в Южно-Уральском государственном университете.

Научный руководитель — доктор физико-математических наук, профессор Крымский В.В.

Научный консультант — кандидат химических наук, профессор Животовская Г.П.

Официальные оппоненты: — доктор химических наук, профессор Лыкасов А.А.;
— доктор технических наук, профессор Лупин В.А.

Ведущая организация — Уральский научно-исследовательский теплофизический институт Урал-ВТИ (г. Челябинск).

Защита состоится 20 ноября 2002 г., в 14 ч, на заседании диссертационного совета Д212.298.04 при Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ, конференц-зал (ауд. 244).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЮУрГУ.

Автореферат разослан « 18 » октября 2002 г.

Отзыв на автореферат в одном экземпляре, заверенный печатью, просим высылать по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ. Ученый совет. Тел. (3512) 679-123, факс (3512) 655-950.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
профессор, доктор
физико-математических наук



Б.Р. Гельчинский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ. В настоящее время интенсивно проводятся исследования в области гидротермального синтеза, перекристаллизации, обогащения и обогачения кристаллических материалов. Технологические среды, применяемые при гидротермальном синтезе кварца, взаимодействуя при повышенных термобарических параметрах в той или иной мере с внутренней поверхностью автоклава, могут способствовать ее коррозии и загрязнению продуктов синтеза, что приводит к снижению качества готовой продукции. В связи с этим весьма актуальной является проблема создания надежных систем защиты автоклавного оборудования от коррозионного влияния гидротермальных сред.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ. Повышение коррозионной стойкости внутренней поверхности автоклавов, применяемых для гидротермального синтеза кварца. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи.

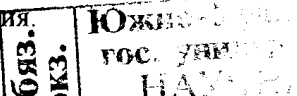
1. Провести анализ процессов, происходящих при гидротермальном синтезе кварца. Подобрать раствор для обработки автоклава, соответствующий элементному составу выращивания кварца.
2. Исследовать свойства воды после облучения наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ).
3. Исследовать влияние различных методов нанесения антикоррозионного покрытия на коррозионную стойкость сталей, которые применяются при выращивании кварца.
4. Разработать метод формирования антикоррозионного покрытия автоклава.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. Для решения поставленных задач использовались методы определения коррозионной стойкости металлов: весовой, потенциостатический; методы, определяющие состав пленок, их прочность, степень сцепления пассивирующей пленки с металлом и теория несинусоидальных электромагнитных волн.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА:

— определено влияние НЭМИ на систему металл-электролит. При облучении наносекундными электромагнитными импульсами повышается коррозионная стойкость стали 08КП и стали 38ХНЗФМА в исследованных растворах электролитов;

— определено влияние облучения НЭМИ на свойства воды и водных растворов электролитов. При облучении НЭМИ происходит активация воды и водных растворов электролитов, что в последующем приводит к более быстрому формированию защитного антикоррозионного покрытия.



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ. Результаты исследований послужили научной основой для разработки новых методов антикоррозионной обработки автоклавов для гидротермального синтеза кварца.

Разработана технология ускоренной гидротермальной обработки автоклава. Эта технология позволяет снизить время на подготовку автоклава к рабочему циклу выращивания кристаллов кварца в 2 раза. Полученные экспериментальные данные показывают, что повысилось качество выращенных кристаллов кварца.

Разработан новый способ нанесения антикоррозионного покрытия при облучении защищаемого образца в растворе электролита наносекундными электромагнитными импульсами.

Разработанная технология антикоррозионной обработки внутренней поверхности и оснастки автоклава внедрена на ОАО «Южноуральский завод Кристалл».

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных научно-технических конференциях «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах», г. Томск 1998, 2000 гг.; на межотраслевой научно-практической конференции «Снежинск и наука», г. Снежинск, 2000 г.; на научно-практических конференциях ЮУрГУ в 1998–2000 гг.

ПУБЛИКАЦИИ. По материалам диссертации опубликовано 10 работ, в том числе 1 монография. Получен патент на изобретение.

СТРУКТУРА ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографии (75 наименований). Работа изложена на 105 страницах, включая 24 рисунка, 14 таблиц и 2 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы цель и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассматриваются вопросы технологии выращивания кварца. Искусственные монокристаллы кварца и других минералов синтезируют из гидротермальных растворов методом температурного перепада, который основан на температурной зависимости растворимости получаемого минерала в водных растворах.

На ОАО «Южноуральский завод Кристалл» выращивание кристаллов кварца осуществляется при температуре 360°C и давлении 70 – 120 МПа из растворов состава $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Выбор того или иного температурного режима для конкретной технологии связан в основном со спецификой роста и

требуемым качеством монокристаллов кварца. Соотношение требуемых уровней температуры и давления при гидротермальном синтезе кварца позволяет вести процесс в изохорических условиях при постоянной массе рабочего раствора в автоклаве — аппарате с герметично замкнутой рабочей полостью, который выдерживает высокие температуры и давления. В качестве материалов для автоклавов гидротермального синтеза кварца обычно используют высокопрочные низколегированные стали перлитного класса типа Cr-Ni, Cr-Ni-Mo, Cr-Mo-V, Cr-Ni-Mo-V марок 38ХНЗМФА, 22ХЗМ, 30ХМА, 25ХЗНМ, 09Г2С. В работе исследовались сталь 38ХНЗМФА и сталь 08КП, из которых выполнены автоклав и его оснастка на ОАО «Южноуральский завод Кристалл».

В технологических условиях гидротермального синтеза кварца рабочая среда в той или иной степени взаимодействует с материалом рабочей камеры автоклава. Это вызывает коррозию внутренней поверхности автоклава, следовательно, снижается надежность и долговечность его работы, кроме того, материалы синтеза кварца загрязняются продуктами коррозии, что приводит к снижению качества готовой продукции.

В практике применяются следующие методы антикоррозионной защиты автоклавов гидротермального синтеза кварца: исключение непосредственного контакта внутренней поверхности металла автоклава с рабочей средой электролита (покрытие и футерование); ингибирование; электрохимическая защита и пассивация.

Наибольшее применение при работе с агрессивными средами получили автоклавы с коррозионно-устойчивыми защитными футеровками из серебра, платины, меди, фторопласта.

Электрохимическая защита не используется из-за невозможности введения в автоклав дополнительных электродов. Создание на внутренней поверхности автоклава защитных покрытий не получило в гидротермальном синтезе кварца широкого распространения из-за недостаточной изученности физико-химических процессов в реакционной камере автоклава. Использование покрытий вызывает значительные трудности при обеспечении прочности покрытий затворных узлов и герметизации последних, отсутствует надежный контроль проникновения рабочей среды под давлением через покрытие, а сами покрытия могут отслаиваться и растрескиваться при высоких температурах, что может привести к дополнительному загрязнению продуктов синтеза.

При разработке растворов электролитов для пассивирующих покрытий внутренней поверхности автоклава необходимо использовать те химические реагенты, которые применяют при синтезе кварца.

При выращивании кристаллов кварца в системах $\text{Na}_2\text{O}+\text{SiO}_2+\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{SiO}_2+\text{H}_2\text{O}$ на внутренних стальных поверхностях автоклава образуется пленка или налет, состоящие в основном из акмита — натриево-железистого силиката $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$. Считается, что акмитная пленка, обладая хорошей прочностью и адгезией с металлом, предохраняет внутреннюю поверхность авто-

клава от коррозии и поэтому при выращивании кристаллов кварца в указанных системах нет необходимости применять специальные меры по защите стальных деталей автоклава. Косвенным свидетельством защитных свойств акмитной пленки являются результаты изучения скорости поверхностного растворения стальных образцов в условиях гидротермального синтеза.

Скорость поверхностного растворения образцов в растворах, содержащих ионы калия, выше скорости поверхностного растворения образцов в растворах, содержащих ионы натрия, в два-три раза. Но защитные пленки образуются не на всей поверхности автоклава, незащищенной остается область от 100 до 150 см до крышки и крышка автоклава. В незащищенной области автоклава, на начальном этапе синтеза образуется парогазовая среда, в которой нет непосредственного соприкосновения раствора электролита с металлом автоклава, поэтому в этом месте не образуется защитная акмитная пленка. В верхней части автоклава и на его крышке образуются продукты коррозии, которые загрязняют рабочий раствор и приводят к снижению качества готовой продукции.

В настоящее время отсутствуют достоверные данные о процессе образования акмитного налета и его состоянии во время рабочего цикла.

Во второй главе рассматриваются способы создания защитных покрытий на внутренней поверхности автоклава.

Для создания защитной пленки на внутренней поверхности автоклава можно использовать: гидротермальный метод, пассивирование постоянным током и создание защитного покрытия при помощи наносекундных электромагнитных импульсов.

На ОАО « Южноуральский завод Кристалл » используются два гидротермальных метода подготовки автоклава к циклу выращивания кристаллов кварца.

Первый метод (гидротермальный) состоит в том, что автоклав заливают водным раствором Na_2CO_3 , который содержит 5 % шихты. Шихта представляет собой природные дробленые кристаллы кварца. Автоклав нагревают до температуры 350°C , при этом в автоклаве создается давление 70 МПа. Этот процесс занимает 4 суток. Автоклав выдерживают при данной температуре и давлении еще 2 суток. Затем автоклав с раствором электролита охлаждают. Весь процесс подготовки автоклава к рабочему циклу занимает около 12 суток.

Второй метод (гидротермальный со стравливанием), состоит в следующем: водный раствор Na_2CO_3 , который содержит 5% шихты, заливают «под обрез» автоклава. Автоклав нагревают до температуры 350°C , при этом в автоклаве создается давление 70 МПа. В процессе нагревания, чтобы не произошло разгерметизации автоклава, часть раствора стравливают (сливают). Дальнейшая подготовка идет аналогично первому методу. Весь процесс также занимает около 12 суток.

Недостатки этих методов: длительное время подготовки автоклава; сложность реализации второго метода; остается незащищенной верхняя часть автоклава и его крышка, что приводит к дополнительному насыщению ионами железа рабочего раствора в процессе гидротермального синтеза кварца.

Достоинство этих методов: отработанный технологический процесс.

Защитное покрытие на внутренней поверхности автоклава можно создавать облучением наносекундными электромагнитными импульсами, пассивированием постоянным током и гидротермальным методом.

Для того чтобы оценить влияние наносекундных электромагнитных импульсов на коррозионные свойства стали 08КП, были проведены весовые испытания и электрохимические исследования образцов этой стали.

Облучение НЭМИ проводилось в 1 М водных растворах солей $ZnSO_4$, $FeSO_4$, $NiSO_4$. Защищаемый образец стали 08КП (толщиной 0,5 мм, средним весом 0,32 г, средней площадью рабочей поверхности $2,4 \text{ см}^2$), к которому подключалась центральная жила питающего кабеля от генератора НЭМИ и электрод, к которому присоединялась оплетка, погружались в раствор электролита. Время облучения составляло 20 мин. Весовые испытания коррозионной стойкости облученных образцов проводились в 3% -ном водном растворе $NaCl$ при выдержке их течение 5, 10, 20 и 30 суток.

Схема опыта показана на рис. 1.

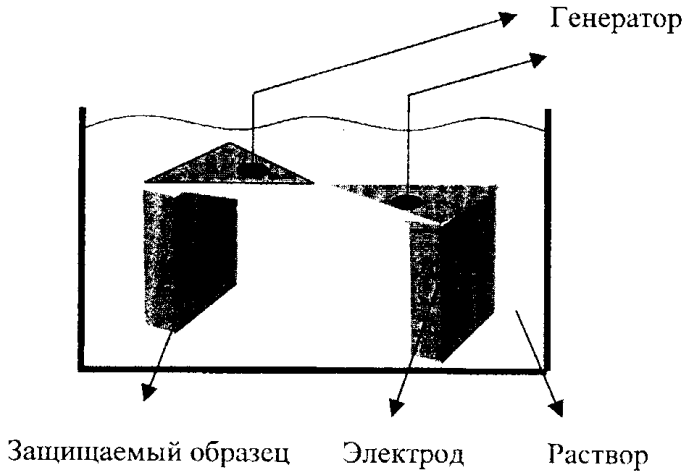


Рис. 1. Схема опыта

Средние значения весовых испытаний, переведенные в показатели коррозии (мм/год) приведены в табл. 1.

Изменение скорости коррозии исследуемых образцов

Время	Необлученный образец	Образцы облученные в 1М растворе		
		ZnSO ₄	FeSO ₄	NiSO ₄
5 суток, Кп мм/год	0,0201	0,01675	0,0156	0,0423
10 суток, Кп мм/год	0,0365	0,0176	0,0279	0,04525
20 суток, Кп мм/год	0,0587	0,0216	0,0433	0,0477
30 суток, Кп мм/год	0,0652	0,02795	0,0424	0,06775

Из таблицы видно, что

1. Скорость коррозии исследованных образцов как облученных, так и необлученных, изменяется в довольно широких пределах. Самая низкая скорость коррозии наблюдалась на облученных НЭМИ образцах в растворе сульфата цинка.
2. Для всех образцов отмечается увеличение скорости коррозии к окончанию времени проведения эксперимента. При этом, если скорость коррозии необлученных образцов за 10 суток выдержки в 3%-ном водном растворе NaCl была относительно небольшой, то на 20 и 30 сутки необлученные образцы вместе с образцами, облученными НЭМИ в растворе сульфата никеля, корродировали с заметно большей скоростью, чем образцы, обработанные в растворе сульфатов железа и цинка. Тем не менее, скорость коррозии образцов, облученных в водном растворе сульфата цинка примерно вдвое меньше, чем у необлученных образцов. Это обстоятельство позволяет полагать, что при облучении наносекундными электромагнитными импульсами можно заметно снизить скорость коррозии, используя для облучения 1М раствор сульфата цинка.

Электрохимические исследования проводились в щелочных растворах (NaOH, NaOH + LiNO₃, NaOH + LiNO₃ + SiO₂ + Na₂CO₃) и растворах солей (ZnSO₄, FeSO₄, NiSO₄).

На рис. 2 представлены поляризационные кривые образцов стали 08КП, облученных НЭМИ в 1М растворах ZnSO₄, FeSO₄, NiSO₄, снятые в необлученном 3%-ном растворе NaCl.

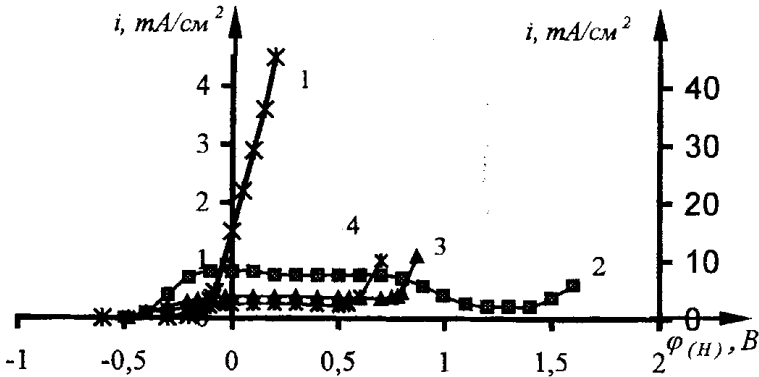


Рис. 2. Поляризационные кривые образцов стали 08КП, снятые в необлученном 3%-ном растворе NaCl.

1. Необлученный образец; 2. Образец, облученный в растворе NiSO₄; 3. Образец, облученный в растворе FeSO₄;
4. Образец, облученный в растворе ZnSO₄

Из рис. 2 видно, что облучение наносекундными электромагнитными импульсами значительно снижает скорость анодного растворения стали (кривые 2,3,4 левая шкала по току). Например, при потенциале +0,1 В ток растворения необлученного образца (кривая 1, правая шкала по току) составляет 29,5 мА/см², образца облученного в 1М растворе сульфата никеля — 0,70 мА/см², образца облученного в растворе сульфата железа — 0,4 мА/см², образца облученного в растворе сульфата цинка — 0,25 мА/см². Эти данные хорошо коррелируются с данными, полученными при весовых испытаниях (табл.1).

На рис. 3 представлены поляризационные кривые образцов стали 08КП облученных в растворах NaOH, NaOH+LiNO₃, NaOH +LiNO₃+SiO₂+Na₂CO₃, снятые в необлученном 3%-ном растворе хлорида натрия.

Из рис. 3 видно, что скорость анодного растворения необлученного образца (кривая 1) выше, чем скорость анодного растворения облученных образцов (кривые 2, 3 и 4). Например, при потенциале +0,1 В, ток растворения необлученного образца (кривая 1), составляет 29,5 мА/см², образца облученного в 1М растворе NaOH (кривая 2) — 19 мА/см², образца облученного в 1М растворе NaOH + 0,5 % LiNO₃ (кривая 3) — 12 мА/см², образца облученного в растворе NaOH+Na₂CO₃+ SiO₂ +LiNO₃, (кривая 4) — 3,9 мА/см². При облучении образцов в 1М растворе NaOH с добавлением соли LiNO₃ (кривая 3) скорость растворения образцов стали 08КП меньше, чем скорость растворения образцов этой стали облученных в растворе NaOH (кривая 2), то есть добавка ионов лития в раствор для облучения, способствует уменьшению скорости их растворения.

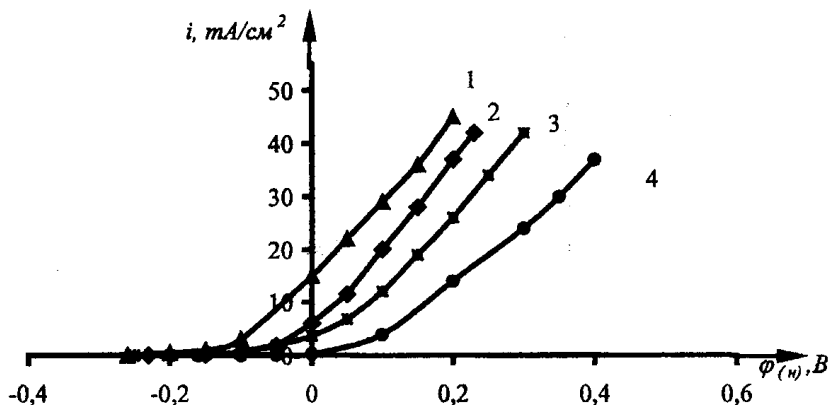


Рис. 3. Поляризационные кривые образцов стали 08КП, снятые в 3%-ном необлученном растворе NaCl: 1. Образец необлученный; 2. Образец, облученный в растворе NaOH; 3. Образец, облученный в растворе NaOH + LiNO₃; 4. Образец, облученный в растворе NaOH + LiNO₃ + SiO₂ + Na₂CO₃.

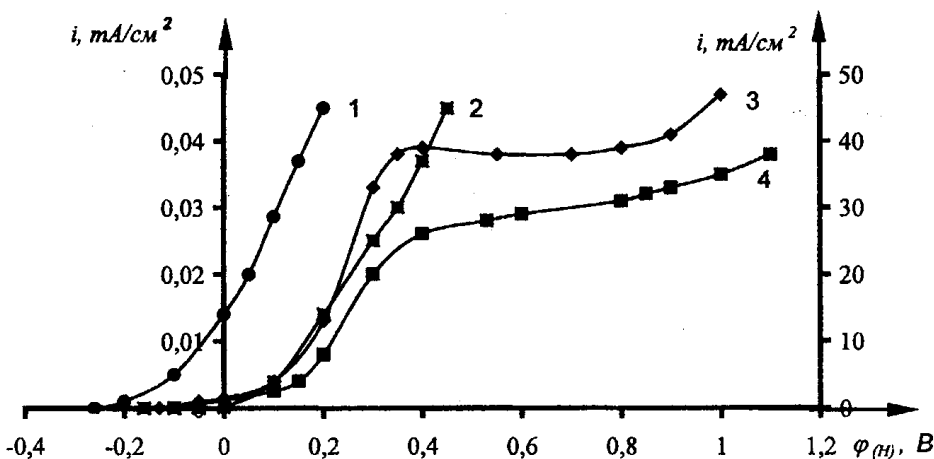


Рис. 4. Поляризационные кривые образцов стали 08КП: 1. Необлученный образец, 3%-ный раствор NaCl необлученный; 2. Образец, облученный в растворе NaOH + Na₂CO₃ + SiO₂ + LiNO₃, 3%-ный раствор NaCl необлученный; 3. Образец, облученный в растворе NaOH + Na₂CO₃ + SiO₂ + LiNO₃, раствор NaOH + Na₂CO₃ + SiO₂ + LiNO₃ необлученный; 4. Образец, облученный в растворе NaOH + Na₂CO₃ + SiO₂ + LiNO₃, раствор NaOH + Na₂CO₃ + SiO₂ + LiNO₃ облученный.

При увеличении налагаемого потенциала скорость анодного растворения всех образцов увеличивается. Тем не менее, скорость анодного растворения образцов, облученных в растворе $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{LiNO}_3$ (кривая 4), много ниже, чем у необлученных образцов. На поведение образцов стали 08КП облученных в растворе $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{LiNO}_3$ положительно влияют и ионы лития и ионы кремния.

На рис. 4 показаны поляризационные кривые образцов стали 08КП необлученных (кривая 1) и облученных (кривая 2) в растворе $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{LiNO}_3$, снятые в необлученном 3%-ном растворе NaCl .

Вид кривых одинаков, но ток анодного растворения облученного образца, $i_2 = 14 \text{ mA/cm}^2$ меньше, чем ток анодного растворения необлученного образца $i_1 = 45 \text{ mA/cm}^2$, например, при потенциале +0,2 В (правая шкала по току). На этом же рисунке показаны поляризационные кривые 3, 4 (левая шкала по току) образцов стали 08КП, облученных в растворе $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{LiNO}_3$, снятые в том же необлученном (кривая 3) и облученном (кривая 4) растворах. Токи анодного растворения этих образцов при том же потенциале +0,2 В составляют 0,014 и 0,008 mA/cm^2 соответственно. Таким образом, скорость анодного растворения образцов стали 08КП в растворе $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{LiNO}_3$ более чем в 1000 раз меньше, чем скорость растворения образцов стали 08КП в 3%-ном водном растворе NaCl . Такое состояние можно объяснить сильным пассивирующим действием раствора, так как в нем присутствуют ионы лития и ионы кремния.

По результатам экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Облучение образцов стали 08КП наносекундными электромагнитными импульсами повышает коррозионную стойкость металла.
2. Облучение образцов в растворе гидроксида натрия с добавлением ионов лития и ионов кремния более эффективно, чем облучение в растворе гидроксида натрия без добавок.

Образцы стали 38ХНЗМФА, из которой сделаны автоклавы, обрабатывались в растворе $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH} + \text{LiNO}_3 + \text{SiO}_2$ постоянным током, гидротермальным способом, облучались наносекундными электромагнитными импульсами.

Для обработки постоянным током и при облучении НЭМИ размеры образцов составили $30 \times 15 \times 5$ мм. Нерабочая поверхность экранировалась эпоксидной смолой. Перемешивание раствора осуществлялось магнитной мешалкой. Образцы обрабатывались в сосуде из органического стекла, размером $80 \times 80 \times 120$ мм. При обработке постоянным током в центре сосуда располагался угольный электрод диаметром 7 мм. На втором электроде, поверхность которого изолировалась от раствора лаковым покрытием, укреплялся исследуемый образец таким образом, что его торцевая поверхность находилась напротив угольного электрода. С исследуемым образцом соединялся плюс источника то-

ка, минус соединялся с угольным электродом. Обработку образцов постоянным током проводили в течении 30 мин, при напряжении 1,51 В и токе 1,5 мкА.

При облучении наносекундными электромагнитными импульсами на втором электроде, исследуемый образец укреплялся также как при обработке постоянным током. С исследуемым образцом соединялась центральная жила питающего кабеля, с угольным электродом его оплетка. Время обработки — 30 мин.

При гидротермальном способе образцы стали размером $30 \times 15 \times 5$ заворачивались в верхней части автоклава. Автоклав «под обрез» заполнялся раствором $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH} + \text{LiNO}_3 + \text{SiO}_2$ затем нагревался до температуры 120°C и выдерживался в течение 24 часов. После этого автоклав охлаждался в течение 2 суток.

На рис. 5 показаны, поляризационные кривые образцов стали 38ХНЗФМА, обработанные разными способами.

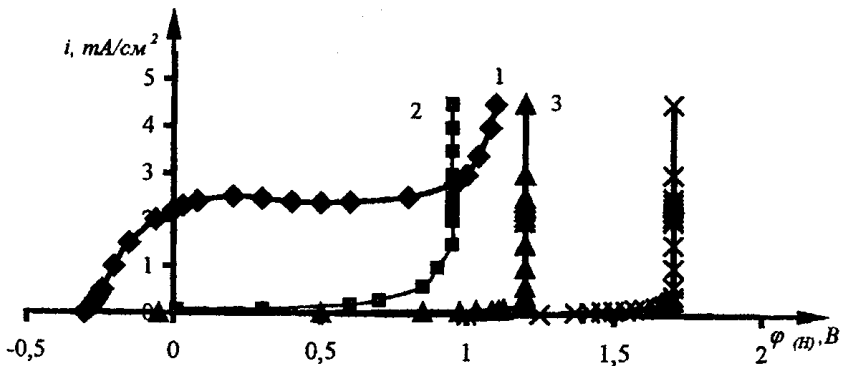


Рис 5. Поляризационные кривые стали 38ХНЗФМА, полученные при разных способах обработки образцов в растворе $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH} + \text{SiO}_2$, снятые в растворе $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH} + \text{SiO}_2$ 1. Необработанный образец; 2. Образец, обработанный постоянным током; 3. Образец, облученный наносекундными электромагнитными импульсами; 4. Образец, полученный при ускоренной гидротермальной обработке

Из рис. 5 видно, что для необработанного образца обнаруживается область активного растворения в пределах потенциалов от $-0,37 \text{ В}$ до $+0,2 \text{ В}$ (кривая 1). Активно-пассивная область находится в пределах от $+0,2 \text{ В}$ до $+0,9 \text{ В}$, в этой области наблюдается предельный ток анодного растворения. Для образцов 2, 3, 4 области активного и активно-пассивного состояния отсутствуют, и обработанный металл находится в пассивном состоянии до $+0,9 \text{ В}$ (кривая 2),

+1,2 В (кривая 3) и +1,7 В (кривая 4). Таким образом, металл, обработанный гидротермальным способом (кривая 4), имеет более широкий диапазон пассивного состояния, чем металл, обработанный постоянным током и облученный НЭМИ.

Из результатов проведенных электрохимических исследований видно, что для обработки внутренней поверхности автоклава можно использовать гидротермальный способ и метод пассивации металла облучением наносекундными электромагнитными импульсами.

На основании проведенных исследований был предложен новый способ ускоренной гидротермальной обработки. Он состоит в следующем, в автоклав «под обрез» заливают раствор $\text{NaOH} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{SiO}_2$. Затем автоклав нагревают до температуры $100^\circ - 120^\circ \text{C}$ в течении 12 часов и выдерживают при этой температуре 24 часа. После чего автоклав охлаждают. За время нагревания в верхней части автоклава и на крышке образуется защитная пленка, которая усиливается в процессе выращивания кварца. Весь процесс занимает 6 суток. Время подготовки автоклава к рабочему циклу предложенным способом сокращается в два раза.

В третьей главе приводится теория наносекундных электромагнитных импульсов, техника их генерирования и виды излучателей.

При наличии возбуждающего излучатель пространственно-временного импульса тока в виде некоторой функции $\vec{I}(p, t)$, поля E и H в точке наблюдения p , находящейся в свободном пространстве, в момент времени t определяются выражениями:

$$\vec{H}(p, t) = \frac{1}{\mu_0} \text{rot} \vec{A}(p, t), \quad (1)$$

$$\vec{E}(p, t) = c^2 \int_0^t \text{grad} \text{div} \vec{A}(p, t) - \frac{\partial \vec{A}(p, t)}{\partial t}, \quad (2)$$

в которых $\vec{A}(p, t)$ — векторный потенциал

$$\vec{A}(p, t) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_V \frac{\vec{I}(p', t - l/c)}{l} dV, \quad (3)$$

где $p' \in V, l = |p - p'|, V$ — объем излучателя.

Характерной особенностью несинусоидального электромагнитного поля является использование однополярных импульсов тока. Это приводит к отсутствию осциллирующих колебаний в излучаемом поле. Следствием этого является наличие характерного пространственно-временного направления действия силы за время одного импульса.

При проведении экспериментов был использован генератор с следующими характеристиками: длительность импульса по уровню половины амплитуды $\tau = 10^{-10}$ с, амплитуда импульсов 8 кВ, частота повторения импульсов до

1000 Гц. В расчете на нагрузку 50 Ом мощность одного импульса порядка 1 МВт, генерируемая энергия за 1 с порядка 0,1 Дж.

Из соотношений (3.1) и (3.2) следует, что напряженности полей пропорциональны временным и пространственным производным. Приближенный расчет напряженности дает величину $E \approx 10^6 \dots 10^7$ В/м вблизи излучателя.

Возможность работы излучателя в жидкой среде была рассмотрена теоретически и проверена экспериментально. Для расчета полей излучения можно использовать формулы (1) — (3) с заменой ε_r на ε (где ε — диэлектрическая проницаемость среды).

Для лабораторных экспериментальных исследований применялись следующие типы излучателей.

Излучатель 1 образован двумя медными пластинами размером 150×150 мм, расстояние между пластинами 25 мм. К одной из пластин для улучшения согласования с кабелем припаян равносторонний треугольник из медной фольги, основание которого 150 мм и высота 20 мм.

Излучатель 2 представляет собой рупор размером 90×120 мм длиной 240 мм, угол раскрытия рупора равен 60°. Рупор сделан из фольгированного стеклотекстолита. Облучаемые растворы в стеклянных емкостях помещаются внутрь излучателя 2. Излучатель 1 погружается в раствор электролита.

Для обработки автоклава в промышленных условиях сконструирован излучатель, который представляет собой трубу диаметром несколько меньше диаметра автоклава. Для исключения контакта с раствором труба покрыта эпоксидной смолой. В верхней части труба заканчивается конусом и на автоклав также надевается конус. Центральная жила генератора наносекундных электромагнитных импульсов присоединяется к трубе, его оплетка соединяется через конус с автоклавом. Таким образом, между стенкой автоклава и трубой возникает коаксиальная линия. Для улучшения согласования с генератором волновое сопротивление коаксиальной линии должно равняться 50 Ом. Тогда между внутренним диаметром a_1 автоклава и наружным диаметром трубы a_2 должно выполняться соотношение $\ln a_2/a_1 = 0,833$. Это же соотношение должно соблюдаться между диаметрами конусов на трубе и автоклаве.

В четвертой главе приводятся результаты исследования свойств воды при обработке наносекундными электромагнитными импульсами. Вода является основным компонентом раствора применяемого для гидротермального синтеза кварца. При воздействии на воду наносекундными электромагнитными импульсами удельное электрическое сопротивление (ρ) снижается в среднем на 20...22%. Это уменьшение сохраняется на свету в течение 24 часов.

В табл. 2 представлены экспериментальные данные изменения удельного электрического сопротивления (ρ) дистиллированной воды двойной перегонки после облучения НЭМИ в течении 20 минут.

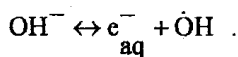
Изменение параметров воды

			Время после обработки				
			На свету			В темноте	
Параметры	Необлученная вода	Облученная вода	2 ч	24 ч	96 ч	96 ч	120 ч
			pH	6,6	6,7	6,7	6,75
$\rho, 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{м}$	1242	1019	997	1024	1219	740	787,36

Наблюдаемые изменения ρ вызваны, тем, что проводимость системы при облучении наносекундными электромагнитными импульсами увеличивается за счет образования гидратированных электронов и перекиси водорода. Справедливо заметить, что pH воды меняется незначительно.

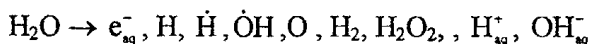
Влияние НЭМИ на свойства воды можно объяснить известными процессами, протекающими при радиоллизе воды. Вопросами радиолиза воды и водных растворов занимались российские и зарубежные ученые Пикасв А.К., Кабакчи С.А., Манаров Н.Е., Харт Э., Анбар М., Аллен А.О. и др.

Вода при воздействии света, нагревания диссоциирует с образованием ионов H^+ и OH^- , на этом диссоциация не прерывается и ион OH^- диссоциирует с образованием гидратированного электрона e_{aq}^- и свободного радикала $\dot{\text{O}}\text{H}$:



Таким образом, любые воздействия на воду вызывают ее активацию. Вопросы активации воды разрабатывались учеными Прилуцким В.И., Бахиrom В.М., Клоссом А. И., Классен В.И., Самойловым О.А., Мартыновой О.И. и др.

При радиоллизе в нейтральной воде образуется e_{aq}^- — гидратированный электрон, $\dot{\text{H}}$, $\dot{\text{O}}\text{H}$ — радикалы, H — атом водорода, O — атом кислорода, H_2 и H_2O_2 — молекулярные продукты, H_{aq}^+ , OH_{aq}^- — ионы. Процесс радиолиза воды можно выразить схематично:



Есть предположение, что при облучении наносекундными электромагнитными импульсами, так же как и при радиоллизе, в воде образуются гидратированные электроны и перекись водорода, которые активируют раствор электролитов.

В пятой главе описываются процессы, протекающие на внутренней поверхности стенок автоклава при гидротермальной обработке, и анализируется состав пленок, образующихся на внутренней поверхности автоклава.

Анализ пленок, возникающих на внутренней поверхности автоклава при гидротермальном синтезе кварца, проводили в нескольких направлениях. В табл.3 представлены результаты измерения среднего значения (весовые проценты) содержания кремния, железа и натрия на поперечном срезе образцов (пластина, трубка). Толщина пленок, полученных на образце-пластине составляет 35 мкм, на образце-трубке – 40 мкм.

Таблица 3

Количественный и качественный состав пленок, %

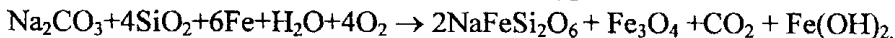
Образец	Место анализа	кремний	железо	натрий
Пластина	Основа	2,8	96,7	0,2
Пластина	Пленка	15,1	36,8	0,75
Трубка	Основа	0,4	99,2	0,2
Трубка	Пленка	18,3	69,6	1,7

Из таблицы видно, что изменение содержания кремния в пленке на образце-пластине от 19,72 до 10,55 %; на образце-трубке от 16,45 до 20,23 %. Также в пленке содержится натрий и железо. Это подтверждает, что при гидротермальном синтезе кварца на поверхности исследованных образцов стали образуется пленка, состоящая из акмита $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$.

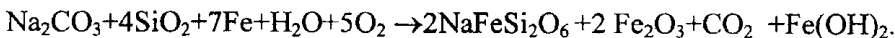
Пленка из акмита, полученная на внутренней поверхности автоклава и его крышке, состоит из столбчатых кристаллов размером $\approx 0,1 \dots 0,2$ мм. Средняя толщина пленки составляет ≈ 50 мкм. Пленка однородная не содержит пор. Ее средняя адгезионная прочность составляет 27 кг/см^2 .

Толщина пленки, полученной при облучении наносекундными электромагнитными импульсами составляет 5 – 10 мкм.

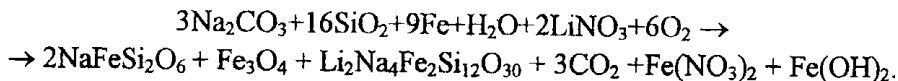
На внутренней поверхности автоклава при гидротермальном синтезе кварца образуются соединения: акмит – $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$, содержание которого составляет до 95%; эмелеузит — $\text{Li}_2\text{Na}_4\text{Fe}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ при использовании в рабочем растворе соли LiNO_3 ; магнетит — Fe_3O_4 в нижней части и гематит — Fe_2O_3 в верхней части автоклава. Окислительно-восстановительный процесс, протекающий в нижней части автоклава описывается уравнением



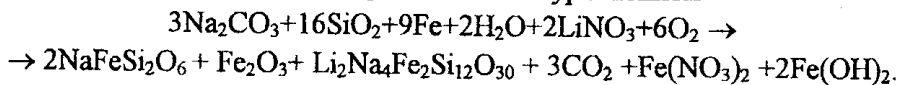
Окислительно-восстановительный процесс, протекающий в верхней части автоклава описывается уравнением



При добавлении к раствору гидротермального синтеза кварца соли LiNO_3 окислительно-восстановительный процесс, протекающий в нижней части автоклава описывается уравнением



Окислительно-восстановительный процесс, протекающий в верхней части автоклава в присутствии соли LiNO_3 описывается уравнением



Если соль лития в раствор не добавляется, образующаяся пленка имеет серо-зеленый цвет, что указывает на наличие соединений железа и акмита. При добавлении соли лития пленка приобретает серо-фиолетовый иногда черный цвет, который связан с присутствием эмелеузита. Оксиды железа имеют буро-коричневую окраску.

В работе исследовалось влияние времени, температуры, давления и других условий проведения ускоренного процесса гидротермальной обработки автоклава на качество выращенного кварца. Гидротермальная обработка проводилась следующим образом: автоклав заполняется "под обрез" раствором с различным содержанием NaOH , Na_2CO_3 , SiO_2 , то есть раствором после рабочего цикла (РЦ) выращивания кристаллов кварца и раствором после цикла гидротермальной обработки (ГТ). После цикла гидротермальной обработки раствор не насыщен ионами кремния. Такие исследования были проведены на 6 рабочих циклах, выращивания кварца. После рабочих циклов исследовалось процентное содержание выращенного кварца (М1 — 1 сорт, М2 — 2 сорт). М1=100% - эталон чистого кварца. Анализ стенок автоклава проводился органо-лепгическим методом после цикла выращивания кварца. Результаты этих исследований представлены в табл. 4.

Таблица 4

Влияние времени, температуры и давления "предцикловой" обработки автоклава на качество выращенного кварца

№	Раствор, Концентрации, г/л	Режим обработки	Анализ стенок автоклава после гидротермального цикла	Качество выращенного кварца, %
1	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 5\%$ шихты	96 ч, 360 °С, 76МПа	Тонкая прозрачная пленка, не мажет, сверху стенки темно-коричневые, крышка не обработана.	М1 — 70,8 М2 — 15,5
2	После рабочего цикла (РЦ)	117°С, 68МПа 20 ч	Тонкая прозрачная пленка, не мажет, крышка обработана	М1 — 97,9 М2 — 2,1

№	Раствор, концентрации, г/л	Режим обработки	Анализ стенок автоклава после гидротермального цикла	Качество выращенного кварца, %
3	После Гт, не содержит Si NaOH – 10	120°С 71МПа 12 ч	Тонкая прозрачная пленка, не мажет, сверху стенки темно-коричневые, крышка обработана	M1 – 48,8 M2 – 51,2
4	После РЦ Na ₂ CO ₃ –74 NaOH–50	134°С 70МПа 24 ч	Тонкая прозрачная пленка, не мажет, белесый налет, крышка обработана	M1– 100
5	После РЦ Na ₂ CO ₃ –37 NaOH–10	115°С 79МПа 12 ч	Тонкая прозрачная пленка, не мажет, белесого налета нет, крышка обработана	M1 - 90,6 M2 - 7,7
6	После РЦ Na ₂ CO ₃ –46 NaOH–10	12 ч	Тонкая прозрачная пленка, не мажет, белесого налета нет, крышка обработана	M1–82,1 M2–17,9

Из таблицы видно, что ускоренная гидротермальная обработка дает хорошие результаты №2,4,5,6. Качество выращенных кристаллов после ускоренной гидротермальной обработки не ухудшается. Для ускоренной гидротермальной обработки необходимо использовать раствор после рабочего цикла выращивания кварца, насыщенный ионами кремния с добавлением гидроксида натрия №4,5 в табл. 4. Этот метод позволяет обрабатывать крышку автоклава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен анализ химического состава и свойств пленок на поверхности автоклава для гидротермального синтеза кварца. Пленки содержат соединения: акмита – NaFeSi₂O₆, содержание которого составляет до 95%, эмелеузита — Li₂Na₄Fe₂Si₁₂O₃₀ при добавлении в рабочий раствор соли LiNO₃; магнетит — Fe₃O₄ в нижней части автоклава и гематит — Fe₂O₃ в его верхней части. Толщина пленки, полученной при ускоренном гидротермальном способе 50 мкм, при облучении наносекундными электромагнитными импульсами 5-10 мкм. Адгезионная прочность пленки 27 кг/см².

Проведены электрохимические исследования образцов стали 08КП и стали 38ХНЗФМА облученных НЭМИ в растворах солей сульфата цинка, сульфата железа, сульфата никеля, в растворе NaOH, в растворе NaOH + LiNO₃ и в растворе NaOH+Na₂CO₃+ SiO₂ +LiNO₃. Облучение НЭМИ повышает коррози-

онную стойкость образцов. Лучшими характеристиками обладают образцы, облученные НЭМИ в растворе $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{LiNO}_3$.

2. При облучении наносекундными электромагнитными импульсами изменяются свойства воды увеличивается диэлектрическая проницаемость, уменьшается удельное электрическое сопротивление. Предложена модель изменения физико-химических свойств воды и растворов электролитов при облучении НЭМИ. Эта модель основана на процессе радиолиза воды, при котором образуются активные частицы, ионы, радикалы и молекулярные продукты. Изменение свойств воды и растворов электролитов приводит к более быстрому формированию защитного антикоррозионного покрытия.

3. Проведено сравнение гидротермальной обработки, обработки постоянным током и облучение наносекундными электромагнитными импульсами образцов стали, из которых изготовлены автоклавы. Разработанные методы позволяют повысить коррозионную стойкость внутренней поверхности автоклава. Целесообразнее всего использовать для обработки внутренней поверхности автоклава и его оснастки гидротермальный метод и облучение НЭМИ.

4. Разработан способ обработки внутренней поверхности автоклава наносекундными электромагнитными импульсами. Для обработки внутренней поверхности автоклава НЭМИ сконструирован излучатель, который представляет собой трубу диаметром несколько меньше диаметра автоклава. Для исключения контакта с раствором труба покрыта эпоксидной смолой. В верхней части труба заканчивается конусом и на автоклав также надевается конус. Центральная жила генератора наносекундных электромагнитных импульсов присоединяется к трубе, его оплетка соединяется через конус с автоклавом. Время облучения автоклава 4-6 часов. Это позволяет снизить время на предцикловую подготовку автоклава до суток.

5. Разработан метод ускоренной гидротермальной обработки. Он заключается в следующем: в автоклав «под обрез» заливается раствор после рабочего цикла выращивания кристаллов с содержанием (5–10 %) NaOH . Затем автоклав нагревают до температуры 120–135 °С, выдерживают 12 часов при этой температуре и охлаждают. На стенках автоклава образуется защитное покрытие, в основном состоящее из акмита, при этом одновременно обрабатывается крышка автоклава. Полученная пленка наращивается и упрочняется при выращивании кварца. Разработанный метод позволяет снизить время на подготовку автоклава к рабочему циклу в 2 раза. Полученные экспериментальные данные показывают, что качество выращенных кристаллов не ухудшается.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Крымский В. В., Литвинова Е. В. Свойства веществ при облучении их электромагнитными импульсами: Препринт. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 1997. – 17 с.
2. Крымский В. В., Литвинова Е. В., Сергеев С. Н. Влияние наносекундных электромагнитных импульсов на коррозионную стойкость стали: Препринт. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 1999. – 25 с.
3. Смолко В.А., Крымский В.В., Литвинова Е.В. Активация воды наносекундными электромагнитными импульсами.// Тез. докл. Межд. конф. «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах». Томск. 1998. – С. 78 –79.
4. Патент на изобретение РФ N 2145647 «Способ создания антикоррозионного покрытия». Крымский В. В., Строганов А. И., Плитман В. Л., Литвинова Е. В. зарегистрирован 20 февраля 2000 г.
5. Крымский В. В., Литвинова Е. В., Сергеев С. Н., Животовская Г.П. Влияние наносекундных электромагнитных импульсов на коррозионную стойкость стали // Тез. докл. межотраслевой научно-практической конференции. Снежинск. 2000.– С. 102 – 103.
6. Крымский В.В., Литвинова Е.В. Технология нанесения антикоррозионных покрытий. // Тез. докл. 2 межд. конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах». – Томск. 2000. – С. 175 – 176.
7. Наносекундные электромагнитные импульсы и их применение. / Крымский В.В., Бухарин В.А., Литвинова Е.В. и др. / Под. ред. Крымского В.В. – Челябинск. 2001. – 110 с.
8. Крымский В.В., Строганов А.И., Плитман В.Л., Литвинова Е.В. Способ создания антикоррозионного покрытия.// Труды Международного Форума по проблемам науки, техники и образования. / Под. ред.: Савиных В.П., Вишневого В.В. – М.: Академия наук о Земле. 2000. Т. 1. – С. 86 – 87.
9. Разработка теории и исследование возможностей создания технических устройств на основе взаимодействия электромагнитного поля и сред с зарядными кластерами // Отчет по НИР гос. рег. № 1.01.970003320, инв. № 02.990003307. – Челябинск: ЮУрГУ, 1998.
10. Теория и технология воздействия импульсного электромагнитного поля на поверхностные свойства веществ // Отчет по НИР гос. рег. № 01.990007576, инв. № 02.20.0002468. – Челябинск: ЮУрГУ, 1999.