

Аналіз таблиці показує значну залежність результатів розрахунків методом БК СУП від обраного ПАП та базису. Наприклад, зміна енергії  $^3A_2 \leftarrow X^1A_1$  переходу відбувається від 1,1 до 1,9 еВ, проте відносні інтенсивності для S-T переходів до різних спінових підрівнів узгоджуються. Найбільш важливий момент  $^3A_2 \leftarrow X^1A_1$  переходу  $M_y$  до  $T^y$  спінового підрівня, що складає близько 0,0043 а.е. в ПАП-4 (табл.), а в ПАП-1 та ПАП-3 ця величина суттєво відрізняється. Розрахунки в ПАП-1 дещо зменшують, а в ПАП-3 значно збільшують значення моменту переходу.

На основі результатів квантово-хімічних розрахунків можна зробити висновок, що  $^3A_2 \leftarrow X^1A_1$  смуга поглинання є досить інтенсивною і система поглинання Вульфа може бути віднесена виключно до цього переходу.  $^3A_2 \leftarrow X^1A_1$  перехід дає вклад головним чином в довгохвильову область смуги поглинання Вульфа.

- 1) *Anderson S.M., Mauersber K.* // J. Geophys. Research. 1995. V.100. №2. P.3033.
- 2) *Minaev B.F., Bilan E.* // Bulletin of the Polish academy of sciences chemistry. 2001. V.49. №2. P.135.
- 3) *Bouvier A.J., Wannous G., Churassy S., Bacis R., Brion J., Malicet J., Judge R.H.* // Spectrochimica Acta Part A. 2001. V.57. P.561.
- 4) *Bouvier A.J., Inard D., Veyret V., Bussery B., Bacis R., Churassy S., Brion J., Malicet J., Judge R.H.* // J.Molecular Spectrosc.Acta. 1998. V.190. P.189.

## МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ АНОДНОГО ОКИСЛЕННЯ АЛЮМІНІЮ

Янко Т.Б., \*Фільченков А.С., Скачков В.О., Грицай В.П.

\*ВАТ „Запорізький механічний завод”

Запорізька державна інженерна академія, colourmet@zgia.zp.ua

Використання процесу анодного окислення в сучасній промисловості вимагає значної автоматизації та комп'ютеризації. Сьогодні виникає потреба у створенні багатофункціональному обладнанні для створення анодних плівок різного гатунку, товщини, електро- та теплопровідних властивостей на одному й тому ж устаткуванні. Для якнайкращого завдання програми на обладнання необхідно створити математичну модель процесу, яка всебічно описує процес утворення анодної плівки в загальному вигляді.

Процес анодування й пов'язані з ним електродні процеси супроводжуються інтенсивним масоперенесенням [1,2].

Масоперенос хімічно активних часток може бути описаний наступним рівнянням:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i + \left( \frac{z_i F D_i}{RT} \right) \nabla (C_i \Delta \varphi) - \vec{v} \nabla C_i, \quad (1)$$

де  $C_i$  – концентрація часток  $i$ -го сорту;  $D_i$  – коефіцієнт дифузії часток  $i$ -го сорту,  $\Delta \varphi$  – градієнт потенціалу,  $\vec{v}$  – швидкість руху гідродинамічного потоку,  $F$  – число Фарадея,  $Z_i$  – заряд часток  $i$ -го сорту,  $\nabla$  – знак дивергенції,  $t$ ,  $T$  – час і температура процесу.

Перший член у рівнянні (1) являє собою перенесення часток  $i$ -го сорту, шляхом дифузії. Другий член характеризує перенесення часток  $i$ -го сорту, під впливом градієнта потенціалу  $\Delta \varphi$ . Третій член відповідає перенесенню часток гідродинамічним потоком зі швидкістю  $v$ .

Загальне рівняння (1) можна спростити для кожної конкретної технологічної схеми. У випадку із пласкими анодом і катодом з відповідними площами поверхонь  $S_a$  і  $S_k$  і відстанню між електродами  $a$  рівняння (1) запишеться у вигляді для випадку коли процес здійснюється по нормалі до електродів:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \left( \frac{z_i F D_i}{RT} \right) \frac{\partial (C_i \Delta \varphi)}{\partial x} - \vec{v} \nabla C_i. \quad (2)$$

У випадку постійного значення градієнта потенціалу рівняння (2) запишеться у вигляді:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \left( \frac{z_i F D_i \Delta \varphi}{RT} - \vec{v} \right) \frac{\partial C_i}{\partial x}. \quad (3)$$

У правій частині (3) значення швидкості  $v$  повинне бути задане. У випадку відсутності зовнішнього перемішування електроліту й рівномірному розподілу температури по всьому обсязі швидкість  $v$  можна задати пропорційно швидкостям сплиття пухирців газів, що утворюються на електродах.

Величина швидкості сплиття пухирців визначається

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

де  $\delta$  - товщина дифузійного шару,  $K$  - константа.

З огляду на (4) швидкість перемішування електроліту може бути визначена

$$V = C \cdot V_n = K_n \cdot \delta^3. \quad (5)$$

У сталому режимі, коли концентрація не залежить, (3) запишеться у вигляді

$$\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \left( \frac{z_i F D_i \Delta \varphi}{RT} - \frac{\vec{v}}{D_i} \right) \frac{\partial C_i}{\partial x} = 0. \quad (6)$$

Значення концентрації в центрі електролізного осередку задовольняти

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

Рішення рівняння (6) з урахуванням (7) можна подати у вигляді:

$$C_i = C_i^0 \cdot e^{\left( \frac{\vec{v}}{D_i} - \frac{z_i F \Delta \varphi}{RT} \right) x}. \quad (8)$$

Розв'язання (8) розглядає процес переносу заряджених часток  $i$ -го сорту в обсязі електролізного осередку в стаціонарних умовах при постійному градієнті потенціалу.

Забезпечення стаціонарних умов припускає створення спеціальних технологічних методів, які відновлювали б склад електроліту.

В умовах зміни складу електроліту рівняння (3) запишеться у вигляді

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + B_i \frac{\partial C_i}{\partial x}, \quad (9)$$

$$\text{де } B_i = z_i \cdot F \cdot D_i \cdot \frac{\Delta \varphi}{RT} - \vec{v}.$$

Для рівняння (9) умова (7) має бути доповнена:

$$C_i \Big|_{\substack{x=0 \\ t=t_k}} = C_i^k, \quad (10)$$

де  $t_k$  – кінцевий час електролізу;  $C_i^k$  – кінцева концентрація іонів  $i$ -го сорту.

Рішення (9) з урахуванням (8) та (10) запишеться у вигляді:

$$C_i(x, t) = C_i \exp \left[ \left( Q_i - \sqrt{Q_i^2 + H/D_i} \right) x + H \cdot t \right], \quad (11)$$

$$\text{де } Q_i = \frac{B_i}{2D_i}; \quad H = \frac{1}{t_k} \ln \frac{C_i^k}{C_i^0}$$

Розв'язання (11) визначає перенесення маси в електролітові в умовах зміни складу електроліту по вмісту іонів  $i$ -го сорту.

- 1) В. И. Черненко, Л.А. Снежко, К.И. Литовченко. Теория и технология анодных процессов при высоких напряжениях. Киев: "Наукова думка", 1995.-198с.
- 2) Анодные оксидные покрытия на металлах и анодная защита / И.Н. Францевич, В.А. Лавренко. 2-е издание, перераб. и доп., Киев: «Наукова думка», 1985, - 240 с.

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Болотин А.В.

ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”,  
alexandr\_bolotin@mail.ru

Современные электрохимические технологии в значительной степени базируются на процессах, протекающих вдали от состояния термодинамического равновесия, когда в широко распространенных в электрохимии нелинейных системах может происходить потеря устойчивости. Потеря устойчивости в нелинейных системах на протяжении последних десятилетий интенсивно изучается специалистами в областях астрофизики, биологии, экономики, социологии и т.д. В электрохимии такие исследования малочисленны. Понимание условий возникновения и закономерностей неустойчивости различных типов может в одних случаях послужить основой для создания методов разработки режимов поведения электрохимических процессов без возникновения неустойчивости, а в других случаях использовать такие неустойчивости для разработки новых методов контроля, новых технологий.

Нами проведен комплекс экспериментальных исследований и компьютерное моделирование сложных, многостадийных электрохимических реакций, протекающих на электродах, покрытых анодными оксидными пленками при высоких анодных потенциалах [1–4]. Развита теория неустойчивости электрохимического поведения металла, покрытого анодной оксидной пленкой [2, 3]. Теоретически предсказаны и экспериментально обнаружены колебания тока нового типа [4]. Результаты математического моделирования и вычислительных экспериментов позволили найти методы стабилизации неустойчивого динамического поведения исследованных электрохимических систем и экспериментально их реализовать [2]. Математические модели колебательных процессов, предложенные для описания динамических свойств металл - оксидных систем типа  $\text{Me}, \text{MeO}_x / \text{HA}$ , могут быть использованы при теоретическом анализе неустойчивости процессов в других областях, например, при компьютерном моделировании процессов биологического окисления пищевых добавок в организме человека. Выводы теории могут быть применены для управления электрохимическими процессами, проводимыми в области высоких анодных потенциалов.