

УДК 536.242; 536.491

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЖОУЛЕВА РАЗОГРЕВА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНОДИРОВАНИЯ

С.К. ЛАЗАРУК, В.В. ДУДИЧ, Д.Н. ЗАВАЛЬНЫЙ, Д.А. ЦИРКУНОВ, А.А. ЛЕШОК,
А.В. АНДРЕЕНКО, В.Б. ВЫСОЦКИЙ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь*

Поступила в редакцию 8 июня 2016

Проведено исследование распределения температуры внутри оксида алюминия вследствие выделения джоулева тепла во время электрохимического анодирования. Обнаружено, что температура растущего оксида может достигать 300 °С в зависимости от мощности выделяемого джоулева тепла. Определен ряд параметров (коэффициент теплопередачи, удельное изменение температуры) и значения критериев подобия процесса теплопередачи. Проведено численное моделирование распределения температуры внутри исследуемых систем при заданной потребляемой мощности электрохимического анодирования.

Ключевые слова: анодный оксид алюминия, теплопередача, джоулево тепло.

Введение

Электрохимическое анодное окисление вентильных металлов в последние годы интенсивно исследуется с целью использования этого процесса при формировании наноразмерных материалов [1]. Уникальность электрохимического анодирования заключается в простоте его реализации при одновременном широком диапазоне возможностей, в частности, за счет выбора состава электролита и электрических режимов процесса, а именно анодного напряжения и плотности анодного тока, можно формировать наноструктуры с размером элементов от единиц до сотен и более нанометров. Кроме вышеперечисленных параметров, влияющих на протекание анодного процесса, следует учитывать температуру электролита и температуру внутри растущей пленки. Если контроль температуры электролита легко может быть осуществлен обычным термометром, то измерение температуры анодной пленки реализовать сложно. Более того, не существует прямых методов контроля температуры внутри формирующихся наноструктур. Для измерения температуры в таких случаях использовались не прямые методы, такие как инфракрасная эмиссия [2, 3], использование терморезистора [3, 4] либо термопары, расположенной рядом с растущей пленкой [5]. Очевидно, что достоверность данных методов относительно из-за отсутствия непосредственного контакта с исследуемой структурой. При этом, известно лишь несколько работ, в которых были предприняты попытки оценить температуру внутри растущих оксидов [3–5].

В данной работе предложен метод контроля температуры оксида алюминия, основанный на *in situ* измерении электрического сопротивления алюминиевой фольги, подвергаемой электрохимическому анодированию. Непосредственный контакт алюминия и его оксида имеет место вдоль всего фронта анодного процесса, что обеспечивает высокую точность при определении средней температуры растущей пленки. Также проведено моделирование распределения температуры внутри растущего оксида алюминия при заданной потребляемой мощности анодного процесса.

Методика эксперимента

В качестве исходных образцов использовали алюминиевую фольгу толщиной 10 мкм. Фольгу разрезали для получения лент длиной 30 см и шириной 0,3 см. Алюминиевую ленту в электрохимической ячейке располагали в форме буквы «W», как это показано на рис. 1.

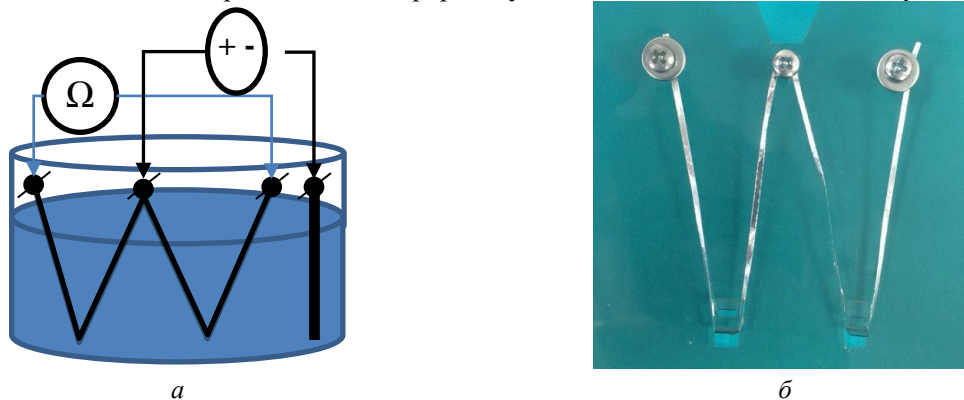


Рис. 1. Экспериментальная ячейка для исследования температуры анодного оксида:
а – схема ячейки; б – фотография анода

Контакт анода располагался в середине алюминиевой ленты между контактами омметра, которые располагались по краям исследуемых образцов. Благодаря такому расположению контактов влияние анодного напряжения на схему измерения сопротивления исследуемого алюминиевого анода практически отсутствует. В качестве электролитов использовали 2 % растворы лимонной кислоты в воде либо в этаноле. Процесс проводили в гальваностатическом режиме при плотности анодного тока 50 мА/см². В процессе анодирования измеряли сопротивление алюминиевого анода, а также фиксировали соответствующее ему значение анодного напряжения. Необходимо отметить, что измерение сопротивления в процессе анодирования проводилось в динамике и процесс повторялся несколько раз, чтобы оценить статистическую погрешность измерений. Изменение температуры алюминиевых проводников оценивали исходя из измеренных значений сопротивления по формуле [4]:

$$\Delta T = T_i - T_0 = \frac{R_{T_i} - R_{T_0}}{R_{T_0}} \cdot \frac{1}{\alpha}, \quad (1)$$

где T_i – температура алюминиевого проводника во время анодирования, К; T_0 – температура алюминиевого проводника в начале анодирования, К; R_{T_i} – сопротивление алюминиевого проводника во время анодирования, Ом; R_{T_0} – сопротивление алюминиевого проводника в начале анодирования, Ом; α – коэффициент температурного изменения сопротивления алюминия ($4,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$).

Исходя из того, что алюминиевый проводник в процессе анодирования окружен растущим оксидом и находится в непосредственном контакте с ним, можно заключить, что его температура соответствует средней температуре анодного оксида. Данное предположение основывается на том, что в нашем случае имеются кондуктивный в металл и конвекционный в электролит процессы теплопередачи от растущего и потому разогретого анодного оксида алюминия, причем конвекционная теплопередача в значительной степени превышает кондуктивную из-за ограниченного объема металла. Температуру электролита в процессе анодирования измеряли ртутным термометром, а также при помощи термопары.

Результаты и их обсуждение

Сопротивление полосок алюминиевой фольги до анодирования составляло от 0,8 до 1,2 Ом. Разброс этого параметра связан с тем, что геометрические размеры исследуемых образцов, в частности, значение ширины полосок варьировалась в диапазоне 20 % из-за

сложности ее точного воспроизведения. Поэтому изменение сопротивления полосок во время анодирования учитывалось в относительных единицах, а именно:

$$\Delta R_{\text{отн}} = (R_1 - R_0) / R_0, \quad (2)$$

где R_0 – исходное сопротивление алюминиевых полосок, Ом; R_1 – сопротивление алюминиевых полосок во время анодного процесса, Ом.

Измерения показали, что во время анодного процесса сопротивление исследуемых образцов может увеличиваться в несколько раз. При этом после остановки анодного процесса, сопротивление исследуемых образцов всегда возвращалось к исходной величине R_0 . На рис. 2 представлены зависимости изменения сопротивления исследуемых образцов во время анодного процесса от потребляемой электрической мощности, большая часть которой расходуется на нагрев структуры вследствие эффекта Джоуля. Представленные зависимости могут быть объяснены увеличением температуры исследуемых образцов во время анодного процесса. Увеличение разброса экспериментальных данных для высоких значений мощности объясняется погрешностью их регистрации. Поэтому эксперимент проводили многократно, а получаемые данные подвергали статистической обработке.

В то время, как увеличение температуры электролита в электрохимической ячейке во время процесса анодирования не превышало 1 градуса, увеличение температуры алюминиевой фольги, подвергаемой анодному окислению, достигало нескольких сотен градусов. На рис. 3 представлена зависимость температуры алюминиевой фольги, подвергаемой анодному окислению, от удельной мощности, потребляемой во время анодного процесса для различных электролитов.

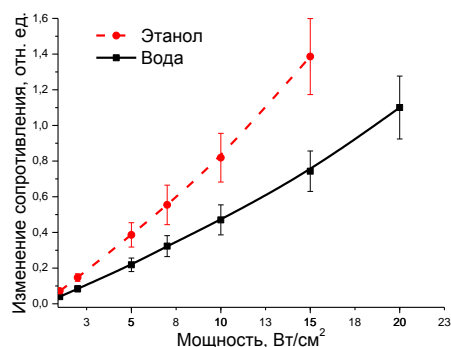


Рис. 2. Зависимость относительного изменения сопротивления алюминиевой фольги от удельной мощности, потребляемой во время анодирования в различных электролитах

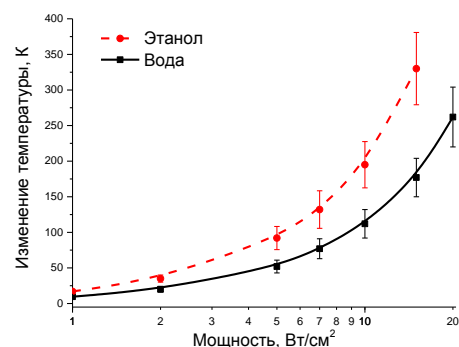


Рис. 3. Зависимость изменения температуры алюминиевой фольги от удельной мощности, потребляемой во время анодирования в различных электролитах

Из рис. 3 видно, что при увеличении количества тепла, выделяющегося во время анодного процесса в растущем оксиде, температура алюминия увеличивается первоначально линейно, но при высоких значениях мощности в дальнейшем имеет место отклонение от линейной зависимости. Аппроксимация экспериментальных данных показала, что полученные кривые могут характеризоваться показателем степени 1,2–1,3 для диапазона удельной мощности 10–30 Вт/см². Кроме того, исследования показали, что увеличение температуры алюминиевой фольги более значимо для электролита на основе этанола (рис. 3) по сравнению с водным электролитом.

Полученный результат можно объяснить более низким значением теплопроводности электролита на основе этанола по сравнению с водным электролитом, так как коэффициент теплопроводности этанола почти в два раза меньше коэффициента теплопроводности воды. Следует отметить, что коэффициент теплопроводности во всех органических растворах меньше аналогичного параметра водных растворов. Поэтому увеличение температуры во время анодного процесса имеет большее значение для органических электролитов, таких как электролиты на основе этиленгликоля, глицерина и т.д.

Известно, что энергия теплопередачи может быть оценена согласно [6]:

$$Q = \Delta T \cdot S \cdot t \cdot h, \quad (3)$$

где Q – передаваемая тепловая энергия, Дж; ΔT – перепад температур между нагретой и ненагретой поверхностями, К; S – площадь, которую пересекает тепловой поток, м²; t – время выделения тепла, с; h – коэффициент теплопередачи, Дж/(К·м²·с).

В исследованиях авторы учитывали энергию, передаваемую через единицу площади равную 1 см², так как для контроля процесса анодирования задавали плотность тока в единицах мА/см². Принимая во внимание то, что энергия, передаваемая в единицу времени через единицу площади, представляет собой мощность (P), выражение (3) может быть преобразовано:

$$P = Q/S \cdot t = \Delta T \cdot h. \quad (4)$$

Тогда коэффициент теплопередачи

$$h = P/\Delta T. \quad (5)$$

Еще одним важным параметром для оценки теплового процесса является величина удельного по мощности изменения температуры. Этот параметр равен обратной величине коэффициента теплопередачи. Он позволяет оценить разогрев анодного оксида в результате выделения джоулева тепла во время анодирования, что очень важно для контроля электрохимических процессов, чувствительных к изменению температурных режимов.

На рис. 4, 5 представлены зависимости коэффициента теплопередачи и удельного изменения температуры от тепловой мощности для различных электролитов. Важно отметить, что рост температуры анодного оксида интенсифицируется с увеличением выделяемой мощности, поэтому для электрохимических анодных процессов при мощности тепловыделения более 1 Вт/см² необходимо учитывать влияние роста температуры на такие параметры, как коэффициента объемного роста, скорость процесса и степень его анизотропии [3, 4].

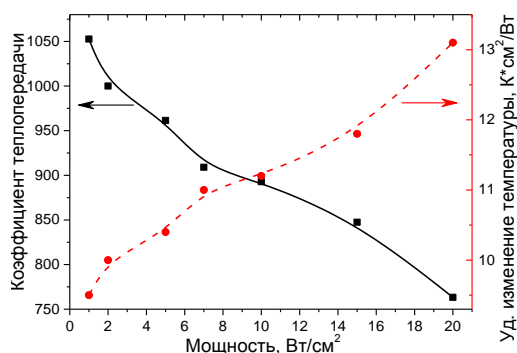


Рис. 4. Зависимости коэффициента теплопередачи и удельного изменения температуры от мощности для электролитов на основе воды

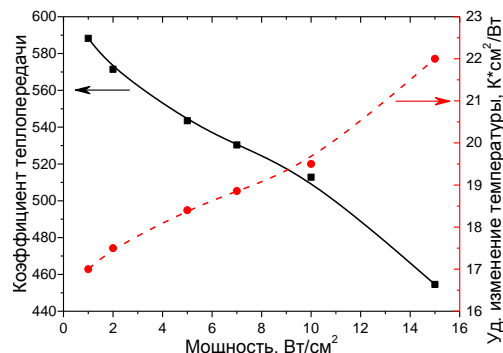


Рис. 5. Зависимости коэффициента теплопередачи и удельного изменения температуры от мощности для электролитов на основе этанола

Из теории подобия следует, что коэффициент теплопередачи для конвекции определяется следующим выражением [6]:

$$h = Nu \cdot Km/L, \quad (6)$$

где Nu – число Нуссельта; Km – коэффициент теплопроводности жидкости, Вт/(м·К); L – характерный линейный размер поверхности теплообмена, определяемый как отношение площади образца к его периметру. Характерный размер для используемого образца алюминиевой фольги шириной 3 мм и длиной 30 см получился равным 2,97 мм.

Число Нуссельта – один из основных критериев подобия тепловых процессов, характеризующий соотношение между интенсивностью теплообмена за счет конвекции и интенсивностью теплообмена за счет теплопроводности (в условиях неподвижной среды) [6]. Число Нуссельта всегда больше или равно 1, то есть тепловой поток за счет конвекции всегда превышает по своей величине тепловой поток за счет теплопроводности. Число Нуссельта для плоского образца (в нашем случае это лента алюминиевой фольги), размещенного вертикально относительно внешней поверхности электролита определяется следующей формулой [6]:

$$Nu = 0,68 + 0,67 \cdot (Gr \cdot Pr)^{1/4} \cdot \left[1 + (0,492/Pr)^{9/16} \right]^{-4/9}, \quad (7)$$

где Gr – число Грасгофа, а Pr – число Прандтля.

Число Грасгофа – безразмерная величина, определяющая процесс подобия теплообмена при конвекции в поле тяжести и является мерой соотношения архимедовой выталкивающей силы, вызванной неравномерным распределением плотности жидкости либо газа в неоднородном поле температур, и силами вязкости [6] и определяется по формуле:

$$Gr = g \cdot L^3 \cdot \beta \cdot (t_c - t_0) / \nu^2, \quad (8)$$

где g – ускорение свободного падения на поверхности Земли ($9,81 \text{ м/с}^2$); L – определяющий характерный линейный размер поверхности теплообмена, м; β – температурный коэффициент объемного расширения теплоносителя (ТКОРТ), К^{-1} ; t_c – температура поверхности теплообмена, $50 \text{ }^\circ\text{C}$; t_0 – температура теплоносителя, $20 \text{ }^\circ\text{C}$; ν – коэффициент кинематической вязкости, $\text{м}^2/\text{с}$.

Число Прандтля – один из критериев подобия тепловых процессов в жидкостях и газах, учитывающих влияние физических свойств теплоносителя на теплоотдачу [6]:

$$Pr = \nu / \delta, \quad (9)$$

где δ – коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$.

Для исследуемых образцов были рассчитаны числа Нуссельта, Прандтля, Грасгофа, что в конечном счете позволило оценить удельное изменение температуры для электролитов с различными электрофизическими характеристиками. В таблице представлены исходные величины, используемые для расчета и рассчитанные значения критериев подобия, коэффициентов теплопередачи и удельного изменения температуры. На основе полученных экспериментальных данных и теории подобия при теплопередаче авторами были рассчитаны параметры конвекционной теплопередачи для электролитов различных составов, представленные в таблице.

Электрофизические параметры, определяющие процесс теплопередачи от анодного оксида алюминия в электролит, при свободной конвекции на вертикальной пластине

Наименование параметра	Вода	Этанол	Серная кислота	Этиленгликоль	Глицерин
Плотность, кг/м^3	$1 \cdot 10^3$	$8 \cdot 10^2$	$1,84 \cdot 10^3$	$1,11 \cdot 10^3$	$1,26 \cdot 10^3$
Динамическая вязкость, Па·с	$8,94 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$2,42 \cdot 10^{-2}$	$1,61 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$
Температуропроводность, $\text{м}^2/\text{с}$	$1,43 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-8}$	$1,57 \cdot 10^{-7}$	$9,4 \cdot 10^{-8}$	$9,5 \cdot 10^{-8}$
Удельная теплоемкость, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	$4,19 \cdot 10^3$	$2,46 \cdot 10^3$	$1,39 \cdot 10^3$	$2,38 \cdot 10^3$	$2,39 \cdot 10^3$
Теплопроводность, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	0,6	0,17	0,4	0,2	0,29
Кинематическая вязкость, $\text{м}^2/\text{с}$	$8,94 \cdot 10^{-7}$	$1,34 \cdot 10^{-6}$	$1,32 \cdot 10^{-5}$	$1,45 \cdot 10^{-5}$	$1,43 \cdot 10^{-4}$
ТКОРТ, К^{-1}	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$
Число Прандтля	6,25	29,25	83,88	154,22	1 508,52
Число Грасгофа	$2,03 \cdot 10^6$	$4,62 \cdot 10^6$	$3,14 \cdot 10^3$	$2,88 \cdot 10^3$	22,4
Число Нуссельта	7,41	9,89	5,29	5,96	3,49
Коэффициент теплопередачи, $\text{Дж}/(\text{К} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с})$	1443	666	891	619	439
Удельное изменение температуры, $\text{К} \cdot \text{см}^2/\text{Вт}$	6,93	15,01	11,22	16,15	22,76

Как видно из таблицы, рост температуры анодного оксида при его формировании происходит интенсивнее в органических электролитах с низкими значениями теплопроводности и высокими значениями вязкости. В частности, в электролитах на основе этиленгликоля и глицерина увеличение температуры оксида алюминия в несколько раз превышает аналогичный параметр для водных электролитов. Расхождение экспериментальных данных (рис. 4 и 5) и результатов расчета составляет 20 %, что свидетельствует о достоверности предложенной модели.

Отдельный интерес представляет исследование распределения температуры в системе алюминий – анодный оксид – электролит. Результаты моделирования, выполненные при помощи пакета программ Comsol, представлены на рис. 6. В качестве исходных данных задавали удельную мощность тепловыделения, электрофизические параметры оксида и водного электролита. Как видно из рисунка, внутри оксида перепад температур составляет единицы градусов при равномерном выделении джоулеа тепла в оксидной пленке. В значительно большей мере перепад температуры имеет место в электролите. Это объясняется меньшей теплопроводностью водного раствора по сравнению с анодным оксидом алюминия, а также особенностями конвекционной теплопередачи. Важно отметить, что толщина слоя электролита, в котором имеет место основной перепад температуры, может достигать нескольких миллиметров.

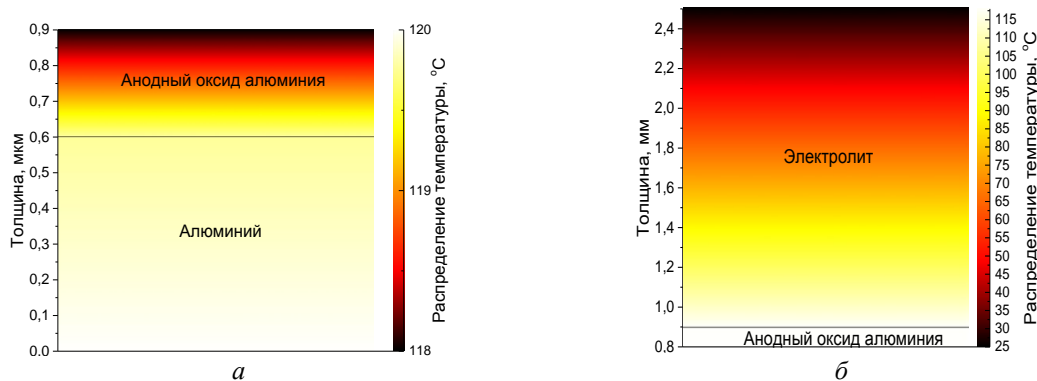


Рис. 6. Моделирование распределения температуры при мощности джоулева тепла 10 Вт/см^2 в системах: *a* – алюминий–анодный оксид алюминия; *б* – анодный оксид алюминия–электролит

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что увеличение температуры оксидных пленок во время анодирования может достигать сотен градусов. Особенно этот эффект заметен для органических электролитов, обладающих низкой теплопроводностью и высокой вязкостью. Полученные результаты позволяют оценить распределение температур в анодных оксидах при высоких значениях мощности тепловыделения. Именно при высоких значениях напряжения формовки, и, следовательно, высоких значениях мощности тепловыделения наблюдаются уникальные явления самоорганизации [7] и анизотропии [8]. Важно отметить, что для анодирования с использованием этих явлений все чаще используют электролиты на основе органических растворителей, где эффект увеличения температуры проявляется особенно интенсивно.

INVESTIGATION OF ALUMINA JOULE HEATING AT ELECTROCHEMICAL ANODIZATION

S.K. LAZAROUK, V.V. DUDICH, D.N. ZAVALNYI, D.A. TSIRKUNOV, A.A. LESHOK,
A.V. ANDREYENKA, V.B. VISOTSKYI

Abstract

The temperature distribution within the anodic alumina during the anodic process has been studied. The temperature increase can reach $300 \text{ }^\circ\text{C}$ at high lever of Joule heat. The parameters of the heat process such as the heat temperature coefficient, the specific temperature change and the number of thermal process similarity criteria have been determined. The simulation of the temperature distribution within the test system for the given parameters of anodizing has been performed.

Keywords: anodic alumina oxide, heat temperature, Joule heat.

Список литературы

1. *Sousa C.T., Leitao D.C., Proenca M.P., et al.* // Citation: Applied Physics Reviews. 2014. Vol. 1. P. 031102.
2. *Юнг Л.* Анодные оксидные пленки. Л., 1967.
3. *Lazarouk S.K., Sasinovich D.A., Borisenko V.E. et al.* // Journal of Applied Physics. Vol. 107. 2010. P. 033527.
4. *Leshok A.A., Katsuba P.S., Vysotski V.B.* // Physics, chemistry and applications of nanostructures. 2011. P. 475–478.
5. *Aerts T., De Graeve I., Terryn H.* // Electrochimica Acta. Vol. 5(4). 2008. P. 270–279.
6. *Мухеев М.А., Мухеева И.М.* Основы теплопередачи. М., 2010.
7. *Chu S., Wada K., Inoue S. et. al.* // Adv. Mater. Vol. 17. 2005. P. 2115.
8. *Лазарук С.К., Каууба П.С., Лешок А.А. и др.* // Журнал технической физики. 2015. Том 85, вып. 9. С. 86–90.