

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОТДАЧИ ОТ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНОДИРОВАНИЯ

С.К. Лазарук, Д.А. Циркунов, Г.Г. Рабатуев, Т.И. Ореховская,
В.В. Дудич, Д.Н. Завальный

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
г. Минск, Беларусь

Проведено исследование передачи Джоулева тепла от растущего оксида алюминия в электролит во время электрохимического анодирования. На основе теоретических и экспериментальных данных рассчитаны коэффициенты теплоотдачи в электролит на основе воды при различных температурах. Предложены объяснения полученных результатов и графические модели процессов, происходящих на разогретой поверхности анодируемого образца.

Ключевые слова: анодный оксид алюминия, теплоотдача, Джоулево тепло

INVESTIGATION OF HEAT TRANSFER COEFFICIENT FROM ANODIC ALUMINA TO ELECTROLYTE DURING ELECTROCHEMICAL ANODIZING

S.K. Lazarouk, D.A. Tsirkunov, G.G. Rabatuev, T.I. Orekhovskaya,
V.V. Dudich, D.N. Zavalny

Belarusian state University of Informatics and Radioelectronics,
Minsk, Belarus

There was investigated the heat transfer from growing alumina film to electrolyte during electrochemical anodizing. The heat transfer coefficient at different temperatures of aqueous electrolyte was calculated according to reference and experimental data. The explanation of obtained results and graphical models of process on heated surface of anodizing sample have been proposed.

Keywords: anodic alumina, heat transfer, Joule heating

E-mail: taisa-o@tut.by

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 относительна 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 процессе электрохимического анодирования алюминиевой фольги выделяемая тепловая энергия состоит из Джоулева тепла, теплоты образования пленки оксида и теплоты растворения пленки оксида. Теплота образования пленки оксида и теплота растворения пленки оксида были оценены в [6] и составляют соответственно 1 125,5 и –552,3 кДж/моль. При этом выделяющееся Джоулево тепло на два порядка превышает указанные величины, что позволяет пренебречь их влиянием на тепловой баланс и предположить, что Джоулево тепло расходуется на нагрев анода и электролита. По той же причине может не учитываться расход энергии на прикатодные процессы, так как падение напряжения на катоде на порядок меньше аналогичного значения на аноде. За счёт выделяемого в оксидной пленке Джоулева тепла происходит разогрев алюминия, что изменяет его сопротивление. 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. Для количественной оценки теплоотвода в работе приводится расчет коэффициента теплоотдачи в электролит.

В качестве исходных образцов использовали алюминиевую фольгу толщиной 10 мкм. Фольгу разрезали для получения лент длиной 30 см и шириной 0,2 см. Алюминиевую ленту в электрохимической ячейке располагали в форме буквы «W», как это показано на рис. 1.

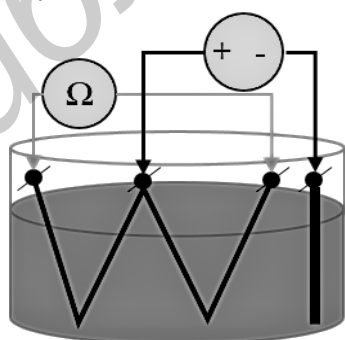


Рис. 1. Экспериментальная ячейка для исследования температуры анодного оксида: а — схема ячейки; б — фотография анода

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 % раствор лимонной кислоты в воде. Процесс проводили в гальваностатическом режиме при плотности анодного тока 20 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 многократно. 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 теплоотдачи от растущего и потому разогретого анодного оксида алюминия, причем конвекционная теплоотдача в значительной степени превышает кондуктивную из-за ограниченного объема металла. Температуру электролита в процессе анодирования измеряли ртутным термометром, а также при помощи термопары.

На изменение сопротивления образцов также оказывает влияние уменьшение площади поперечного сечения образца в связи с окислением приповерхностного слоя и ростом оксида. Однако, толщина образующегося оксида составляет примерно 200 нм, поэтому, исходная площадь поперечного сечения уменьшается на 4 %. В связи с тем, что в процессе анодирования сопротивление алюминиевой полоски увеличилось более чем в два раза, а в следствие уменьшения площади поперечного сечения — на несколько процентов, влияние уменьшения площади поперечного сечения не учитывалось.

1. Методика расчётов. Теоретическая зависимость коэффициента теплоотдачи от температуры

Для количественной оценки теплоотода через электролит используется коэффициент теплоотдачи (КТО). КТО показывает, какое количество теплоты переходит в единицу времени от более нагретого к менее нагретому теплоносителю через 1 м² теплообменной поверхности при разности температур между теплоносителями 1 К. Из теории подобия следует, что КТО для конвекции определяется следующим выражением [6]:

$$h = Nu \cdot Km/L, \quad (2)$$

где Nu — число Нуссельта; Km — коэффициент теплопроводности жидкости, Вт/(м·К); L — характерный линейный размер поверхности теплообмена, м (определяемый как отношение площади образца к его периметру). Важно отметить, что для воды,

являющейся основой состава электролита, характерно увеличение коэффициента теплопроводности при повышении температуры.

Число Нуссельта — один из основных критериев подобия тепловых процессов, характеризующий соотношение между интенсивностью теплообмена за счёт конвекции и интенсивностью теплообмена за счёт теплопроводности (в условиях неподвижной среды) [7]. Число Нуссельта всегда больше или равно 1, то есть тепловой поток за счёт конвекции всегда превышает по своей величине тепловой поток за счёт теплопроводности. Число Нуссельта для плоского образца (в нашем случае это лента алюминиевой фольги), размещенного вертикально относительно внешней поверхности электролита определяется следующей формулой [7]:

$$Nu = 0,68 + 0,67 \cdot (Gr \cdot Pr)^{1/4} \cdot \left[1 + (0,492/Pr)^{9/16} \right]^{-4/9}, \quad (3)$$

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:

$$Gr = g \cdot L^3 \cdot \beta \cdot (t_c - t_0) / \nu^2, \quad (4)$$

где g — ускорение свободного падения на поверхности Земли ($9,81 \text{ м/с}^2$); β — температурный коэффициент объёмного расширения теплоносителя, К^{-1} ; t_c — температура поверхности теплообмена, $^{\circ}\text{C}$; t_0 — температура теплоносителя, 20°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]:

$$Pr = \nu / \delta, \quad (5)$$

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

2. Обработка экспериментальных данных

Удельная электрическая мощность анодного процесса есть произведение напряжения формовки на плотность тока. Во время эксперимента фиксировалось изменение сопротивления образца при увеличении его температуры. Изменение температуры образца ΔT вычисляли по формуле (1). Известно, что энергия теплопередачи может быть оценена согласно [7]:

$$Q = \Delta T \cdot S \cdot t \cdot h, \quad (6)$$

где Q — передаваемая тепловая энергия, Дж; ΔT — перепад температур между нагретой и ненагретой поверхностями, $^{\circ}\text{C}$; S — площадь, которую пересекает тепловой поток, м^2 ; t — время выделения тепла, с; h — коэффициент теплоотдачи, $\text{Дж}/(^{\circ}\text{C} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с})$.

В наших исследованиях учитывали энергию, передаваемую через единицу площади равную 1 см^2 так как для контроля процесса анодирования задавали плотность тока в единицах $\text{мА}/\text{см}^2$. Принимая во внимание то, что энергия, передаваемая в единицу времени через единицу площади, представляет собой мощность (P), выражение (6) может быть преобразовано:

$$P = Q/S \cdot t = \Delta T \cdot h. \quad (7)$$

Тогда коэффициент теплоотдачи:

$$h = P/\Delta T. \quad (8)$$

3. Результаты и их обсуждение

Теоретическая зависимость КТО от температуры основана на формуле (2). При этом были учтены зависимости каждого параметра, входящего в формулу (2), от температуры. Экспериментальная зависимость КТО от температуры получена на основе формулы (8) при подстановке полученных значений удельной электрической мощности анодного процесса и соответствующей температуры разогрева образца, которая рассчитывалась согласно (1). На рис. 2 совмещены теоретическая и экспериментальная зависимости.

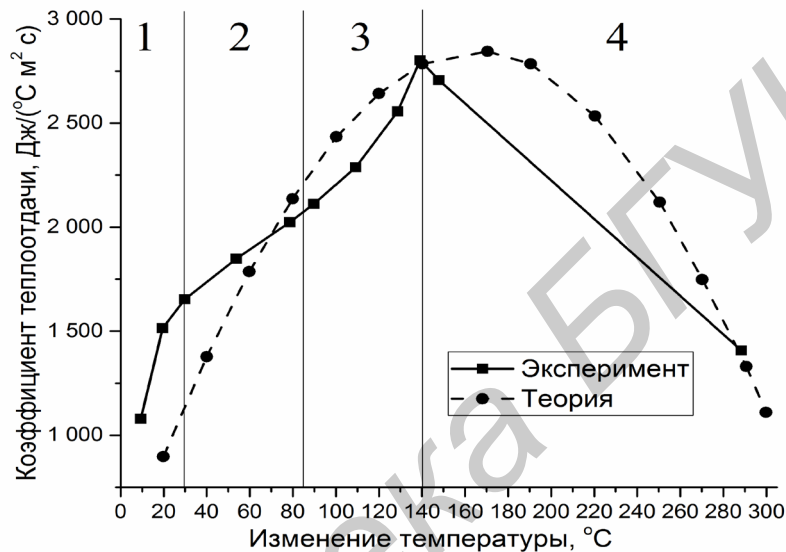


Рис. 2. График зависимостей коэффициента теплоотдачи от температуры разогрева образца

Предлагается объяснение вида зависимости КТО от температуры, полученной на основе опытных данных. Для этого график разбит на 4 участка (рис. 2), которые характеризуются определёнными условиями на границе образец-электролит. При разогреве поверхности образца, происходит нагрев тонкой прилегающей прослойки электролита. Это приводит к изменению интенсивности и механизма теплоотвода. При разогреве растущей плёнки оксида вплоть до температуры кипения электролита, теплообмен осуществляется за счёт свободной конвекции (рис. 3 а).

На первом участке рис. 2, при увеличении температуры образца до 30 °C относительно начальной (комнатной температуры), быстрый рост КТО обусловлен быстрым увеличением теплопроводности воды, снижением её вязкости и изменением других параметров, в результате которого улучшается интенсивность охлаждения растущей плёнки.

На втором участке рис. 2, при увеличении температуры образца от 30 до 85 °C относительно начальной, рост теплопроводности замедляется.

Третий участок рис. 2, при увеличении температуры образца от 85 до 140 °C относительно начальной, соответствует кипению приграничного электролита в т.н. пузырьковом режиме (рис. 3 б). При этом часть выделяемого тепла расходуется на парообразование, а сформированные пузырьки пара быстро удаляются от поверхности образца, перемешивая электролит. Это способствует повышению интенсивности теплообмена. Отвод теплоты в режиме пузырькового кипения является одним из наиболее совершенных методов охлаждения поверхности нагрева. Он находит широкое применение в атомных реакторах, при охлаждении реактивных двигателей, а также в ряде других технических устройств [7].

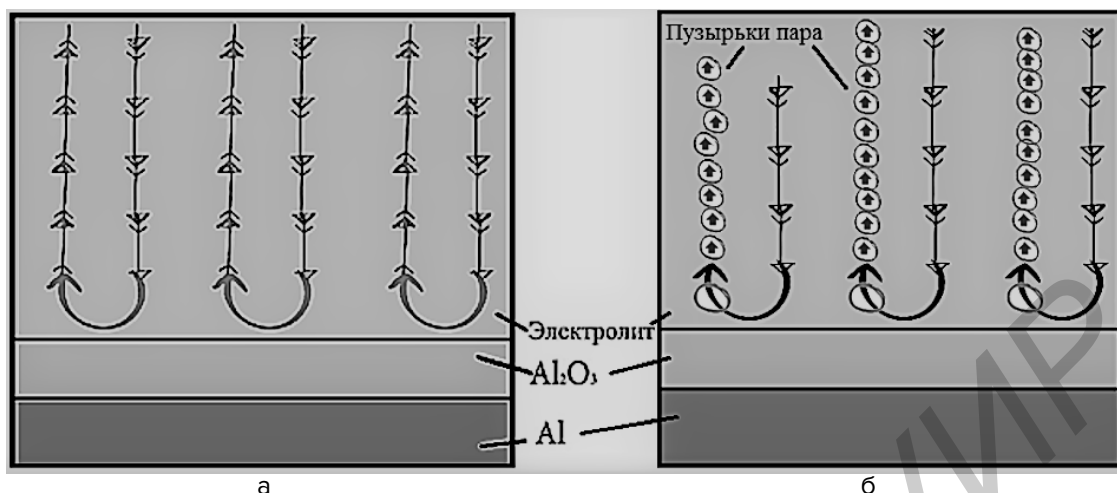


Рис. 3. Схематическое изображение теплоотдачи на границе электролит-оксид:
 а — движение теплоносителя при конвекции; б — движение теплоносителя при кипении

Четвёртый участок рис. 2, при увеличении температуры образца более 140 °С относительно начальной, — спад КТО с ростом температуры. Температура поверхности образца при этом около 160 °С. Предполагается, что кипение приграничного слоя электролита происходит так бурно, что, как на поверхности нагрева, так и над ней, пузырьки непрерывно сливаются между собой, образуя на некоторое время паровые полости. В отдельных местах поверхности образца возникают «сухие» пятна, тогда через «мокрые» участки резко увеличивается плотность теплового потока. В «сухих» участках имеет место теплопередача от нагретой поверхности образца в электролит через слой пара, что существенно уменьшает ее интенсивность теплопередачи, а нагрев таких участков ускоряется. Таким образом наступает кризис — разность между подводимым и отводимым количеством теплоты быстро нарастает во времени. За доли секунды температура поверхности нагрева возрастает на сотни градусов, и лишь при условии, что образовавшаяся тугоплавкая (температура плавления около 2050 °С) оксидная плёнка достаточно толстая, образец не разрушается. Во время наших экспериментов были случаи плавления алюминиевой ленты, о котором свидетельствовали резкое увеличение её сопротивления в среднем в 2 раза (образец не разрушался) или её обрыв. Температуру наступления кризиса можно изменять, например, регулируя интенсивность перемешиванием электролита.

4. Заключение

1. Проведенные исследования показали, что увеличение температуры оксидных пленок во время анодирования может достигать сотен градусов.

2. Максимальная мощность анодного процесса ограничена способностью электролита отводить тепло. Теплоотдача в электролиты на основе воды наиболее эффективна, её интенсивность растёт с увеличением температуры. Однако установлено, что существует критическая температура растущей плёнки, при которой наступает кризис — резкое снижение коэффициента теплоотдачи. В связи с этим рост температуры происходит скачком на сотни градусов, что зачастую приводит к плавлению алюминиевой фольги под оксидной плёнкой.

3. Коэффициент теплоотдачи в водный электролит принимает максимальные значения при превышении температуры растущей плёнки значения, соответствующего закипанию воды, приблизительно на 50 °С. Для анодирования на предельных удельных мощностях необходимо выработать режим, при котором возможно было бы

поддерживать температуру растущей плёнки около этого значения, избегая наступления вышеупомянутого кризиса. Важно учесть, что режим анодирования в этом случае будет определяться свойствами электролита в тонком приграничном слое, имеющем высокую температуру.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sousa C. T., Leitao D. C., Proenca M. P. et al. / Nanoporous alumina as templates for multifunctional applications // Citation: Applied Physics Reviews, vol. 1, 2014, p. 031102.
2. Юнг Л. Анодные оксидные пленки / Л. Юнг // Л. : Энергия, 1967 . — 232 с.
3. Lazarouk S. K., Sasinovich D. A., Borisenko V. E. et al./ Tubular alumina formed by anodization in the meniscal region // Journal of Applied Physics, vol. 107, 2010, p. 033527.
4. Leshok A. A., Katsuba P. S., Vysotski V.B. Heating effect during anodic fabrication of porous alumina at high current densities // Physics, chemistry and applications of nanostructures, 2011, pp. 475–478.
5. Aerts T., Graeve I. De, Terryn H. Study of initiation and development of local burning phenomena during anodizing of aluminium under controlled convection // Electrochimica Acta, vol. 5(4), 2008, pp. 270–279.
6. Nagayama M., Tamura K. On the mechanism of dissolution of porous oxide films on aluminium during anodizing // Electrochimica Acta, vol. 13, 1968, pp. 1773–1783.
7. Михеев, М. А. Основы теплопередачи / М.А. Михеев, И.М. Михеева — Учебное пособие для вузов 3-е изд., репринтное. — М.: ООО «ИД «БАСТЕТ», 2010 г. — 344 с.

REFERENCES

1. Sousa C. T., Leitao D. C., Proenca M. P. et al. Nanoporous alumina as templates for multifunctional applications // Citation: Applied Physics Reviews, vol. 1, 2014, p. 031102.
2. Jung L. Anodic oxide film // Leningrad, Energiya, 1967 , 232 p. (in Russian)
3. Lazarouk S. K., Sasinovich D. A., Borisenko V. E. et al./ Tubular alumina formed by anodization in the meniscal region // Journal of Applied Physics, vol. 107, 2010, p. 033527.
4. Leshok A. A., Katsuba P. S., Vysotski V.B. Heating effect during anodic fabrication of porous alumina at high current densities // Physics, chemistry and applications of nanostructures, 2011, pp. 475–478.
5. Aerts T., Graeve I. De, Terryn H. Study of initiation and development of local burning phenomena during anodizing of aluminium under controlled convection // Electrochimica Acta, vol. 5(4), 2008, pp. 270–279.
6. Nagayama M., Tamura K. On the mechanism of dissolution of porous oxide films on aluminium during anodizing // Electrochimica Acta, vol. 13, 1968, pp. 1773–1783.
7. Mikheev M. A. and Mikheeva I. M. Basics of heat transfer. Textbook for universities, 3rd ed., reprint. Moscow, ООО «ID «BASTET», 2010, 344 p. (in Russian)

Статья поступила в редакцию 21.04.17