



ПРЕДПОСЫЛКИ К МАТЕМАТИЧЕСКОМУ МОДЕЛИРОВАНИЮ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ ПОР В МЕТАЛЛАХ

*И. Л. Батаронов², А. Л. Гусев³ ¹, Ю. В. Литвинов¹, Е. Л. Харченко²,
Ю. Н. Шалимов ^{II 1}*

 Editor-in-Chief

 Member of the International Editorial Board

¹ ФГУП НКТВ «Феррит»
Московский пр-т, 179, Воронеж, 394066, Россия
Тел./факс: (4732) 39-77-96, e-mail: shalimov_yn@mail.ru

² Воронежский государственный технический университет
Московский пр-т, 14, Воронеж, 394026, Россия
Тел./факс: (4732) 46-42-22

³ Научно-технический центр «ТАТА»
а/я 687, г. Саров Нижегородской обл., 607188, Россия
Тел: (83130) 6-31-07, 9-74-72; факс: (83130) 6-31-07; e-mail: gusev@hydrogen.ru

The paper tackles the problems of imaging the mathematical model, based on some specific peculiarities of current and potential distribution in separate elements of an electrode (foil surface, pore, cathode elements). The article offers statement of the problem, involved into the process of model designing.

Поскольку объект обработки (алюминиевый электрод) представляет собой геометрически неоднородную структуру в виде угловой конструкции, то условия обработки для каждой поверхности (внешней и внутренней) оказываются различными. По этой причине математическая модель должна учитывать особенности распределения тока и потенциала для каждого элементарного участка фольги при неравнозначных условиях формообразования с лицевой и тыльной стороны. Гидродинамика процесса образования пор на тыльной поверхности фольги осложняется блокированием части поверхности фольги выделяющимися пузырьками кислорода, образующимися вследствие электрохимического окисления воды.

Экспериментальными исследованиями установлено [1], что раздельное определение удель-

ной емкости по различным сторонам фольги составляет 5–7 %. Таким образом, в результате блокирования выделяющимся кислородом снижается эффективность анодного формообразования.

В работе [2] предложен способ формирования каналов с предварительным оксидированием определенных участков поверхности, в результате чего окисление металла происходит по поверхности, не защищенной оксидами. Недостатками способа является сложность технологической оснастки и необходимость применения дорогостоящего оборудования (высоковольтные источники, сканирующее устройство). Иные принципы заложены в методике, использующей неравномерность распределения плотности тока по глубине идеализированной поры. Известно [1], что чем меньшая плотность тока приходит-

ся на единицу поверхности электрода, тем равномернее распределяется количество электричества на единичный участок по глубине поры. Вследствие этого на поверхности электрода формируются сквозные туннели с малой плотностью распределения их по поверхности. Общие аналитические закономерности по расчету количества электричества, распределяемого по глубине поры для каждой плотности тока, приводятся в работах [3, 4]. Графическое представление этого распределения приведено на рис. 1.

Исходя из характера изменения кривых, можно сделать заключение, что изменение удельного распределения количества электричества по глубине поры носит экспоненциальный характер. Декремент затухания экспоненты зависит от плотности тока и максимален для наибольшего значения плотности анодного тока (i_a).

Математическая зависимость относительного распределения удельной плотности тока по глубине поры может быть выражена формулой:

$$\frac{di}{dx} = k \cdot \exp(i, \tau). \quad (1)$$

На основании этого можно сделать заключение, что профили образующихся на поверхности пор схематически могут быть представлены на рис. 2.

В реальных электрохимических системах получить профиль обработки по типу 1 (рис. 2) возможно только в случае, если поверхность травления, по мере увеличения продолжительности обработки, будет переходить в пассивное состояние. Следует отметить, что металлы высокой активности (Ti, Al, Mg) в условиях анодной обработки могут окисляться с отрицательным дифференц-эффектом вследствие химического

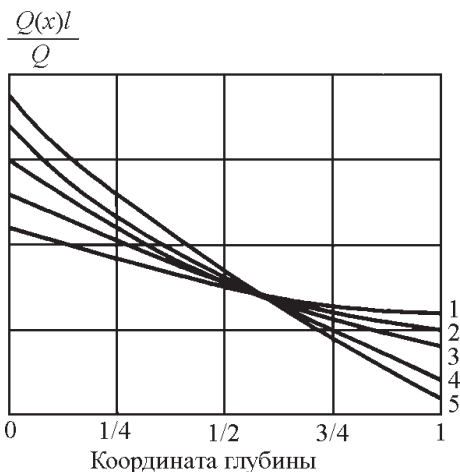


Рис. 1. Зависимость количества электричества, локализуемого по глубине поры, от плотности тока и величины удаления от поверхности (1-5 — значения плотности тока, A/dm^2)

Fig. 1. Dependence of an electric quantity localized on depth of a pore from current density and quantity of removal from a surface (1-5 — values of current density, A/dm^2)

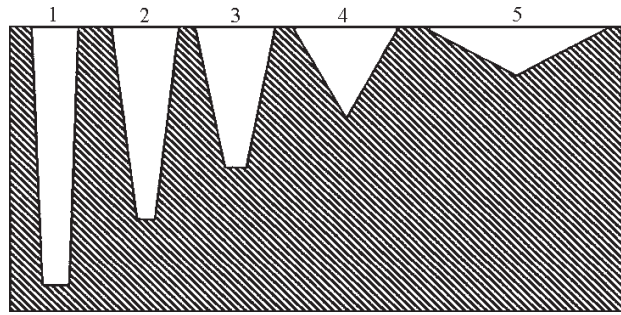


Рис. 2. Схематическое изображение формируемой поры в зависимости от плотности тока. Плотность тока: 1 — $1 A/dm^2$; 2 — $2 A/dm^2$; 3 — $3 A/dm^2$; 4 — $4 A/dm^2$; 5 — $5 A/dm^2$

Fig. 2. The diagrammatic representation of a shaped pore depending on current density. Current density: 1 — $1 A/dm^2$; 2 — $2 A/dm^2$; 3 — $3 A/dm^2$; 4 — $4 A/dm^2$; 5 — $5 A/dm^2$

взаимодействия этих металлов с ионами-окислителями. В этом случае кинетика суммарного процесса окисления металла будет зависеть от соотношения количества металла растворенного по химическому и электрохимическому механизму.

Для достижения более высокой степени управляемости процессом необходимо стремиться к увеличению доли растворения металла по электрохимическому механизму. При наличии в электролите компонентов, обеспечивающих переход металла из активного состояния в пассивное (например, анионов PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-}), степень пассивации должна увеличиваться с увеличением продолжительности электролиза.

В частности, для алюминия увеличение степени пассивации для различных анионов имеет конкретное значение константы пассивации (K_p). По данным авторов [5], время формирования оксидной пленки в растворах, содержащих анионы ортофосфорной кислоты, зависит от температуры, плотности анодного тока и концентрации кислоты. Поэтому, учитывая значение концентрации электролита и характер распределения температуры по глубине поры, можно подобрать такие режимы анодной обработки, которые обеспечивают получение морфологии поры по типу 1 (рис. 2).

Исходя из схематического изображения, можно установить закономерность распределения центров образования пор на единицу поверхности электрода. При малых токах формируются глубокие сквозные каналы, и их число определяется плотностью тока, ювенильностью поверхности (чем выше степень ювенильности, тем больше равномерность распределения пор) и температурой электролита. С увеличением плотности тока диаметр пор расширяется, в результате чего может произойти их взаимное перекрывание, что приводит к равномерному снятию металла по всей поверхности. На количе-

ство центров зарождения пор также оказывает влияние наличие примесей в структуре металла, которые могут иметь склонность к пассивации или активному саморастворению.

Наличие таких активных центров растворения при их малом количестве незначительно изменяет морфологию поверхности травления и не оказывает существенного влияния на величину удельной емкости фольги. При относительно малых геометрических размерах в дальнейшем они «заформовываются».

Характер макрораспределения плотности тока по поверхности фольги при выбранной конструкции электронной системы должен удовлетворять следующим условиям:

$$\frac{di}{dS} = f(E, \rho), \quad (2)$$

где $\frac{di}{dS}$ — распределение (локальной) плотности тока по элементарным участкам электрода, E — потенциал электродной системы, ρ — удельное сопротивление электролита.

Учитывая, что значение E и ρ зависит от координаты определяемого элементарного участка электрода, попытаемся решить эту задачу с некоторыми упрощениями. Конструкция принятого в производстве электролизера представлена на рис. 3. При такой конструкции электролизера можно с достаточно хорошим приближением принять, что потенциал фольги на выходе контактного ролика везде одинаков и равен E , но по мере удаления по длине фольги будет уменьшаться на величину, пропорциональную значению рабочего тока сопротивления фольги до точки определения.

Значение его можно найти по формуле:

$$E_x = E - R \cdot I, \quad (3)$$

где E_x — определяемый потенциал, R — сопротивление фольги до координаты определения потенциала, I — ток электролиза.

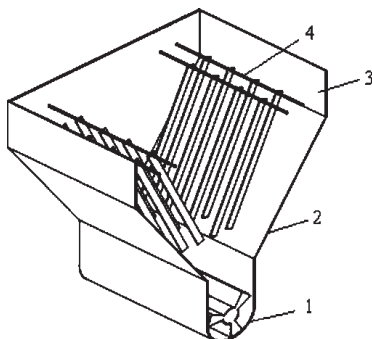


Рис. 3. Конструкция электролизера промышленного типа: 1 — выгрузной шнек; 2 — корпус ванны; 3 — уровень электролита; 4 — катоды

Fig. 3. A construction of an electrolytic cell of an industrial type: 1 — outswap screw; 2 — housing of a bath; 3 — level of electrolyte; 4 — cathodes

Для удобства аналитических расчетов и более наглядного представления общей картины распределения плотности тока по определенным участкам электрода запишем зависимость $i_a = f(x)$ в виде следующего выражения:

$$i(x) = A \sin(\omega t + \alpha), \quad (4)$$

где x — координата участка в направлении перпендикулярном перемещению фольги по объему электролизера, A — амплитуда тока, экспоненциально убывающая функция к центру (геометрическому) фольги:

$$A = i_{\max} \cdot \exp(x, i). \quad (5)$$

Кроме того, параметр ω представляет собой частоту, значение которой является также функцией координаты x . В относительных единицах она максимальна в точках (0) и (x) и минимальна в точке $(x/2)$.

Геометрические места точек, где амплитуда тока достигает максимального значения, можно представить следующей диаграммой, приведенной на рис. 4.

Что касается значения α (угла сдвига фаз), то физический смысл его сводится к определению вероятностного фактора образования центра растворения. Иными словами, вероятность образования нового центра растворения должна находиться в окрестности от теоретического центра на условном сдвиге фаз $\pm 180^\circ$.

Использование классического уравнения кинетики для оценки скорости процесса в реальной электрохимической системе, представленной на рис. 4, представляется не вполне правомочным. Выражение, представленное общей формулой вида:

$$i_a = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta_a}{j \cdot R \cdot T}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)z \cdot F \cdot \eta_a}{j \cdot R \cdot T}\right) \right], \quad (6)$$

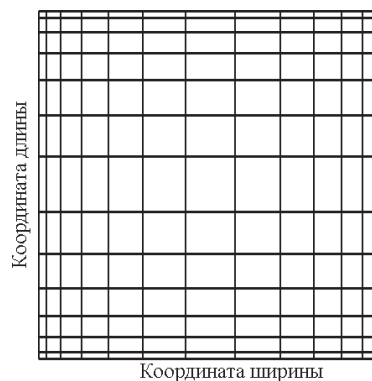


Рис. 4. Диаграмма геометрических мест точек с максимальной амплитудой плотности тока (максимум тока соответствует точке пересечения диагоналей образуемых квадратов)

Fig. 4. The diagram of geometrical places of points with maximal amplitude of current density (maximum of a current corresponds to crosspoint of diagonals of formed quadrates)

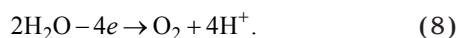
не может характеризовать кинетику анодного процесса.

Общее значение тока для всей электрохимической системы не дает представления о перераспределении по локальным участкам электрода, а именно, локальное перераспределение определяет морфологию образующейся поры. Поэтому в указанную формулу необходимо ввести некоторые функциональные зависимости, позволяющие перейти от интегрального тока электрохимической системы к локализованным участкам обрабатываемой фольги. Разбив площадь электрода на k условных площадок обработки, определим локальные значения плотности тока для произвольно взятой на поверхности электрода площадки:

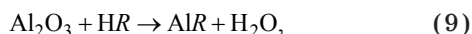
$$i_{л(к)} = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta_a}{j \cdot R \cdot T}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)z \cdot F \cdot \eta_a}{j \cdot R \cdot T}\right) \right] \times \times \text{Asin}(\omega t + \alpha). \quad (7)$$

В конечном итоге даже такое определение локальной плотности тока не позволяет дать точное математическое описание плотности распределения силовых линий тока в окрестности каждого центра образования поры. Туннельное формообразование предполагает дифференцированный выбор центров с наименьшим потенциальным барьером, обеспечивающим перенос электрона с минимальной энергией.

Зарождение «центра» растворения алюминия будет наиболее вероятно в точке поверхности, свободной от оксида алюминия. Коррозионно-электрохимическое поведение алюминия предполагает, что последний неустойчив как в кислых, так и в щелочных средах. При анодном растворении алюминия в присутствии раствора на электроде ионы водорода, находясь в виде иона гидроксония H_3O^+ , при подаче потенциала на электрохимическую систему мигрируют в объем электролита. Но в то же время на аноде осуществляется реакция:

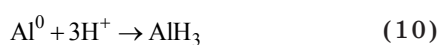


В результате этого при наличии тока ионы водорода, в конечном счете, участвуют в реакции разрушения оксида алюминия по схеме:



где R — радикал кислоты.

С другой стороны, образующиеся в ходе электрохимической реакции ионы водорода, не связанные с молекулами воды (негидратированные), могут взаимодействовать со свободными атомами металла по схеме:



с образованием промежуточной гидридной фазы алюминия.

Непосредственное взаимодействие алюминия с водой маловероятно, поэтому, скорее всего,

взаимодействие металла можно представить в виде моделей, изображенных на рис. 5.

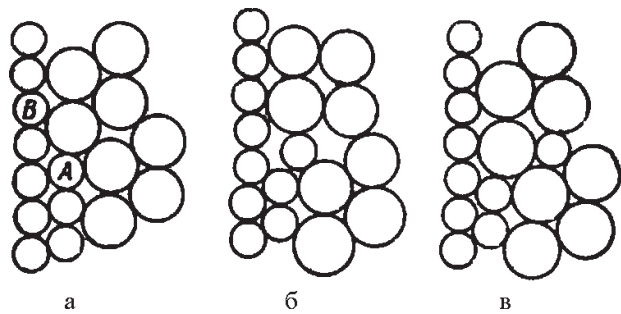


Рис. 5. Положение катиона: а) на активном поверхностном центре А в решетке; б) в переходном состоянии при растворении или осаждении; в) в потенциальной яме между молекулами растворителя. Катионы, расположенные в более плотно упакованных местах поверхности В, находятся в более глубоких потенциальных ямах

Fig. 5. A standing of cation: а) on fissile surface centre A and in a lattice; б) in a transient state at dissolution or precipitation; в) in potential trough between molecules of solvents. The cations located in more densely packaged places of a surface in, are in more penetrating potential troughs

На рис. 5,а изображен катион решетки, расположенный в положении А на ее поверхности. Плотной упаковки со всех сторон здесь нет. На рис. 5,в изображен катион, находящийся в потенциальной яме в промежутке между молекулами растворителя, ближайшей к поверхности раздела «металл – растворитель». На рис. 5,б катион показан в переходном состоянии в процессе растворения или осаждения на энергетическом барьере между потенциальными ямами в решетке и в растворителе. Вершина барьера представляется с катионом, расположенным со стороны решетки на плоскости, проведенной через центры молекул воды в первом слое, то есть не совсем в треугольном промежутке.

Можно ожидать, что катионы в плотноупакованных местах типа В на рис. 5 должны анодно растворяться по весьма сходному механизму, однако со значительно меньшей скоростью, ибо в этом случае имеется значительно более высокий энергетический барьер: катион В выходит из более глубокой потенциальной ямы.

Если катион дает растворимый комплекс в растворе, то он входит в полость, созданную не молекулами воды, а комплексантом, образующим более глубокую потенциальную яму. Процесс может быть прямым или включать ряд стадий с потенциальными ямами промежуточной глубины и, таким образом, усложняться.

На рис. 6,а представлена зависимость потенциальной энергии от расстояния для простого обратимого процесса (катион в решетке — растворенный катион), протекающего на изолированной поверхности раздела «металл – раствор».

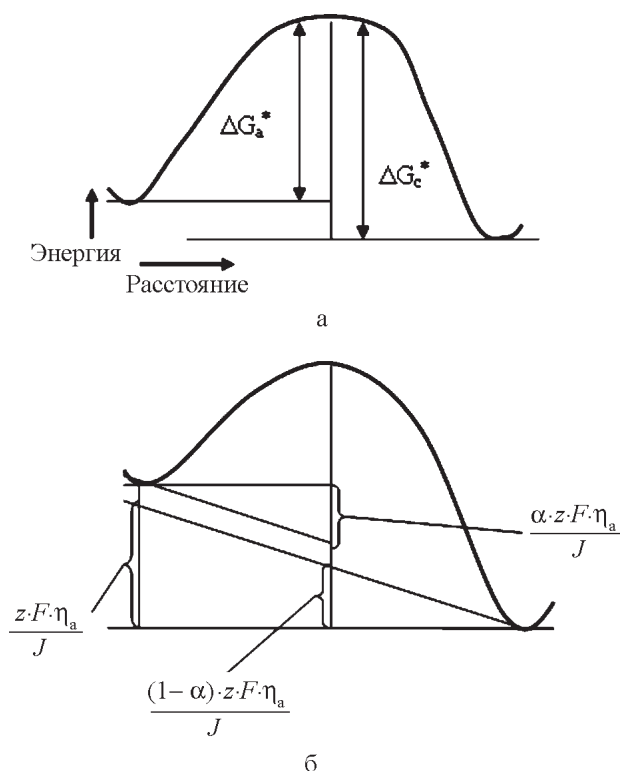


Рис. 6. Зависимость энергии от расстояния на границе раздела «металл – раствор»: а) равновесие; б) анодное растворение

Fig. 6. Dependence of energy on distance on a demarcation a metal-solution: a) equilibrium; b) anodic dissolution

Если через ΔG_a^* и ΔG_c^* обозначить, соответственно, стандартные свободные энергии образования (кал/г·моль) переходного комплекса из центров, расположенных в решетке и в растворе, а через i_0 — плотность тока обмена, то согласно классической теории скоростей, по [5]:

$$i_0 = L_a \exp\left(\frac{-\Delta G_a^*}{RT}\right) = L_c \exp\left(\frac{-\Delta G_c^*}{RT}\right). \quad (11)$$

Здесь L_a и L_c — параметры, характеризующие, соответственно, процессы анодного растворения и катодного осаждения и зависящие от активности реагирующих веществ, пространственных констант и величины RT/Nh .

Если под влиянием приложенной ЭДС скачок потенциала на границе раздела металл-раствор изменяется таким образом, что металл становится относительно более положительным, то имеет место только анодная реакция. Предполагается, что изменение скачка потенциала полностью локализовано между точками, отвечающими минимумам потенциальных ям в решетке и растворителе, и линейно изменяет энергию катиона на этом отрезке. Зависимость энергии от расстояния, изображенную на рис. 6,а для случая обратимого потенциала, необходимо заменить на зависимость, показанную на рис. 6,б. Если α — отношение расстояния переходного

комплекса от потенциальной ямы решетки к общему расстоянию между потенциальными ямами в растворителе и решетке и z — заряд катиона, то наблюдаемая плотность анодного тока i_a задается выражением:

$$i_a = L_a \exp\left(\frac{-\{\Delta G_a^* - (\alpha z F \eta_a / J)\}}{RT}\right) - L_c \exp\left(\frac{-\{\Delta G_c^* + [(1 - \alpha) z F \eta_a / J]\}}{RT}\right). \quad (12)$$

Конечное распределение плотности тока характеризуется двухуровневым масштабированием. Сущность его состоит в том, что участок электрода, на который приходится определенная плотность анодного тока, перераспределяет его по своей поверхности неравномерно, а разномасштабными уровнями. Основная доля тока сосредоточена на очень малой площадке (туннеле вертикального травления), а остальной ток (малая его доля) — на основной поверхности. Такая схема представлена на рис. 7. При оптимальном режиме обработки в глубине поры сосредоточено до 90 % общего значения плотности тока. При увеличении плотности тока выше

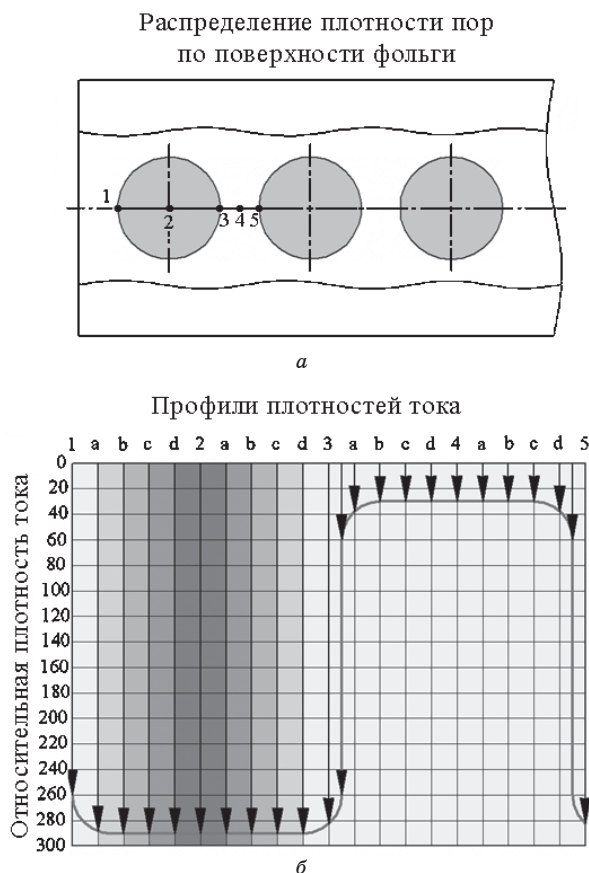


Рис. 7. Распределение плотности пор по поверхности фольги (а) и профили плотностей тока (б)

Fig. 7. Allocation of density of pores on a surface of a foil (a) and profiles of current densities (b)

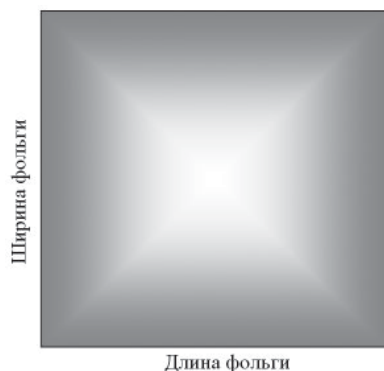


Рис. 8. Типичные фрагменты вероятности образования центров травления на отдельных участках фольги. Увеличение плотности фона соответствует увеличению плотности тока

Fig. 8. Typical fragments of probability of formation of centres of pickling on separate sites of a foil. The magnification of density of a phone corresponds to magnification of current density

оптимальной поверхностью фольги равномерно окисляется. Происходит равномерный съем металла по всей поверхности.

Таким образом, специфика распределения плотности тока по поверхности фольги обусловлена особенностями кинетики процесса растворения металлов с высокой степенью пассивации. Максимальная доля тока приходится на поверхность формируемого туннеля, так как в этой зоне сосредоточено наибольшее количество ионов H^+ , разрушающих оксидную пленку.

Механизм формирования туннелей определяется степенью ювенильности поверхности обрабатываемой фольги и общим токораспределением по геометрическому изображению электрода.

Можно считать, что формирование пор подчиняется закономерностям, характерным для идеальной электродной системы, представляющей собой коаксиальные цилиндры, расстояние между которыми и их длина эквивалентны физическим порам с различной морфологией.

Поскольку фольга представляет собой плоский электрод с относительно большим сопротивлением в сравнении с ее геометрическими размерами, то распределение тока в общем случае не будет равномерным для каждого участка фольги.

Более того, токосъемники осуществляют подвод энергии от источника питания с двух сторон, благодаря чему среднее значение тока будет минимальным на расстоянии, равном $1/2$ общей длины фольги за счет омического падения сопротивления. В соответствии с этим, общее токораспределение по отдельным участкам фольги является функцией от координаты пространства определяемой точки и степени пассивации участка поверхности.

В соответствии с вышесказанным, вся поверхность фольги разбита на различные по геометрии участки с неодинаковой степенью пассивности. Равномерность распределения плотности пор, таким образом, зависит от состояния поверхности, координаты точки и средней плотности тока. Общая картина формирования центров образования пор представлена на рис. 8.

Таким образом, рассмотрев основные предпосылки к созданию математической модели (особенности анодного растворения, механизм окисления атомов в поверхностном слое, а также специфические особенности токораспределения), можно приступить непосредственно к модели.

Список литературы

1. Шалимов Ю. Н., Мандрыкина И. М., Литвинов Ю. В. Оптимизация электрохимического процесса обработки алюминиевой фольги в производстве конденсаторов. Воронеж: ВГТУ, 2000.
2. Закгейм А. Л. Электролитические конденсаторы. М.: Госэнергоиздат, 1954.
3. Кукоз Ф. И., Кудрявцев Ю. Д., Галушко Н. Е. Распределение количества прошедшего электричества в пористом электроде при поляризации переменным током в отсутствии концентрационных затруднений // Электрохимия. 1989. Т. XXV, вып. 7. С. 887–893.
4. Галушко Н. Е., Кудрявцев Ю. Д. Влияние частоты внешнего тока на распределение количества прошедшего электричества по глубине поры // Электрохимия. 1993. Т. XXIX, вып. 10. С. 1192–1195.
5. Новые проблемы современной электрохимии / Под ред. Дж. Бокриса. М.: Иностран. лит-ра, 1962.



ПОДПИСКА – 2008 на январь-июнь по Объединенному каталогу

На почте с сентября 2007 г. проводится подписная кампания на

Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»

по Объединенному каталогу Пресса России «ПОДПИСКА-2008, первое полугодие».

Условия оформления подписки (аннотация, индекс(ы), стоимость) вы найдете в I томе каталога, на страницах, указанных в Тематическом и Алфавитном указателях.

ТРЕБУЙТЕ ОБЪЕДИНЕННЫЙ КАТАЛОГ НА ПОЧТЕ!

Контактный номер телефона специалиста по распространению (495) 661-20-30

