

УДК 620.193.41

В.Є. ГАВРОНСЬКИЙ, О.І. ПОЛІКАРОВСЬКИХ

Хмельницький національний університет

**ТЕОРЕТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ДЛЯ РОЗРОБКИ ТЕХНОЛОГІЇ
ФОРМУВАННЯ ПОРИСТИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ АЛЮМІНІЮ**

На підставі проаналізованої інформації зроблено висновки про доцільність використання методу вакуумної конденсації алюмінію для розвитку поверхні алюмінієвої фольги, що дозволить виключити з технології виробництва анодної фольги багатостадійний і шкідливий для людини і екологічного середовища процес травлення алюмінієвої фольги, а також використовувати для виготовлення анодів більш тонку фольгу, наприклад, товщиною 20-30 мкм замість 50-100 мкм у разі електрохімічного травлення, тим самим підвищивши експлуатаційну ємність і економічну ефективність виробництва оксидно-електролітичних алюмінієвих конденсаторів.

Based on the observed data made conclusions about the feasibility of using the method of vacuum condensation of aluminum to the surface of aluminum foil that will exclude from the anode foil production technology and multistage harmful to human and ecological environment of the digestive process aluminum foil and used for making anodes a thin foil for example, a thickness of 20-30 microns instead of 50-100 microns in the case of electrochemical etching, thereby increasing the operational capacity and economic efficiency of production of oxide-aluminum electrolytic capacitors.

Ключові слова: алюмінієвий електролітичний конденсатор, алюмінієва фольга, середня довжина вільного пробігу молекул, методи збільшення площі поверхні.

Вступ

Розширення областей використання алюмінієвих електролітичних конденсаторів і підвищення вимог, яким вони повинні задовольняти, зумовили наукові дослідження, спрямовані на створення електродів з високорозвиненою поверхнею без застосування громіздких і шкідливих для людини операцій травлення алюмінієвої фольги. Інше, не менш важливе завдання, пов'язане з економією матеріалу передбачає використання тонкої (20-30 мкм) алюмінієвої фольги як металеві основи для електродів електролітичних конденсаторів.

Нанесення на гладку алюмінієву фольгу покриття у вигляді низьковакуумного конденсату (НВК) алюмінію дає можливість [1]:

- отримувати на алюмінієвій фользі механічно міцні шари з розвиненою поверхнею і відповідно високою питомою ємністю;
- виключити багатостадійний і екологічно шкідливий процес електрохімічного травлення фольги;
- використовувати для виготовлення катода тоншої фольги (товщиною 20-30 мкм), ніж у випадку електрохімічного травлення (товщина фольги 50-100 мкм).

Постановка завдання

Метою цієї роботи стало встановлення можливості створення на основі алюмінію механічно міцних плівкових пористих композицій метал-оксид з розвиненою поверхнею.

Вирішення завдання

Згідно кінетичної теорії газів, інтенсивність випаровування визначається тиском пара речовини з рівняння Ленгмюра:

$$W = 0.585 \sqrt{\frac{M}{T}} \cdot P \tag{1}$$

де W – інтенсивність випаровування з одиниці площі поверхні випарника, г см⁻² с⁻¹;

M – молекулярна вага речовини, г/моль;

T – температура речовини, °K;

P – тиск пари речовини при температурі T, мм.рт.ст.

Залежність тиску насиченої пари речовини, що знаходиться в рідкому або твердому стані, від температури описується законом Клаузіуса-Клапейрона [2]:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot (V_2 - V_1)} \tag{2}$$

де ΔH – прихована теплота випаровування грам-молекули речовини при даній температурі T;

V₁ – об'єм грам-молекули твердої або рідкої речовини;

V₂ – об'єм грам-молекули пари.

Залежності тиску насиченої пари від температури визначені експериментально майже для всіх хімічних елементів. Умовно прийнято вважати температурою випаровування таку температуру, при якій тиск власної пари речовини над поверхнею складає 10⁻² мм.рт.ст.

Відомо [2], що на розповсюдження потоку пари випаровуваної речовини в першу чергу впливає ступінь вакууму в робочій камері. Ступінь вакууму визначається середньою довжиною вільного пробігу

молекул залишкових газів.

Вакуум вважають низьким, якщо довжина вільного пробігу молекул залишкових газів l менше відстані H між випарником і підкладкою. Середня довжина вільного пробігу l обернено пропорційна тиску газу і згідно кінетичної теорії рівна:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}pd^2n} \quad (3)$$

де n - число молекул газу в 1 см^3 при даному тиску і температурі;
 d - ефективний діаметр молекул, см;

$$n = \frac{P \cdot N_A}{R \cdot T} \quad (4)$$

де P – тиск газу;
 N_A - число Авагадро;
 R – універсальна газова постійна.

У таблиці 1 приведені значення довжини вільного пробігу молекул залишкових газів при різному тиску. Оскільки, звичайно у вакуумних умовах відстань між випарником і підкладкою складає від декількох одиниць до декількох десятків сантиметрів, то з умови $l = H$ ступінь вакууму, при якому практично відсутні зіткнення частинок (атомів і молекул), що випарувалися, між собою і молекулами залишкових газів в камері, повинна бути не нижче 10^{-4} мм.рт.ст.

Значення середньої довжини вільного пробігу молекул залишкових газів при різному тиску [2] приведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Значення середньої довжини вільного пробігу молекул залишкових газів при різному тиску

Тиск, мм.рт.ст.	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
Середня довжина вільного пробігу, см	0,0547	0,547	5,47	54,7	547	5470

При випаровуванні речовини в замкнутому об'ємі, що має градієнт температури, залежно від умов препарування можна виділити три режими масопереносу пари від поверхні випаровування:

- молекулярний потік;
- перенесення пари як суцільного середовища (газодинамічний потік);
- проміжний режим масопереносу пари.

Критерієм реалізації того або іншого режиму є співвідношення середньої довжини вільного пробігу атомів (молекул) пари l і відстані H до конденсуючої поверхні. Довжина вільного пробігу атомів пари визначається тиском залишкових газів у вакуумній камері і щільністю пари випаровуваної речовини. Якщо залишковий атмосферний тиск менший 10^{-4} мм.рт.ст. і тиск пари не перевищує 1 мм.рт.ст., довжина вільного пробігу атомів випарованої речовини набагато більший відстані до конденсуючої поверхні, тобто $l \gg H$. Вважають, що масоперенос випарованої речовини в цьому випадку здійснюється в режимі молекулярного потоку.

При високому тиску залишкових газів і значних пружностях пари випаровуваної речовини середня довжина вільного пробігу l стає набагато меншою характерних розмірів камери, в результаті атоми випарованої речовини частіше стикаються один з одним і з молекулами залишкових газів, ніж з підкладкою. Величини, що характеризують стан пари (температура, щільність, швидкість потоку), помітно не змінюються впродовж однієї середньої довжини вільного пробігу, і пару розглядають як суцільне середовище. Режим масопереносу в цьому випадку описують і аналізують, виходячи з газодинамічних міркувань. При проміжному тиску залишкових газів у вакуумній камері можуть здійснюватися обидва типи зіткнень атомів (молекул) випарованої речовини, що впливають на характер масопереносу.

Співвідношення середньої довжини вільного пробігу атомів пари l і відстані до конденсуючої поверхні H виражають безрозмірним параметром – числом Кнудсена. Значення чисел Кнудсена, які відповідають різним процесам масопереносу, обчислені [3]:

- $\frac{l}{H} > 1,00$ – при молекулярному потоці;
- $\frac{l}{H} < 0,01$ – при газодинамічному потоці;
- $0,01 << 1,00 \frac{l}{H}$ - при проміжному режимі масопереносу.

Багато дослідників вважають, що кінетика конденсації атомів металу в газоподібних середовищах підкоряється загальним закономірностям, встановленим при дослідженні кінетики процесів утворення конденсуючої фази речовин з неметалічною структурою. Автори припускають, що компактні групи молекул

існують в рівновазі з паром і деякі з цих груп (названі зародками) можуть стати центрами зростання крапель рідини.

Істотне допущення теорії полягає в тому, що зміна вільної енергії ΔG , зумовлена появою зародків, може бути обчислена за умови, що краплі-зародки мають ту ж питому поверхневу енергію d і ту ж зміну питомої об'ємної вільної енергії ΔG по відношенню до пароподібної фази, що і макроскопічна рідка фаза. Для сферичних зародків радіусу r при даній температурі T і тиску P [4]:

$$\Delta G = 4pr^2d + \left(\frac{4}{3}pr^3\right) \cdot (\Delta G_4) \quad (5)$$

де d і ΔG не залежать від r .
У загальному випадку

$$\Delta G = adi^{2/3} + b\Delta G_4i \quad (6)$$

де i – кількість молекул в групі;
 a, b – коефіцієнти, що залежать від форми і щільності групи.

Друге припущення цієї теорії полягає в тому, що зародки виникають і стають центрами перетворення або зникають в результаті ряду бімолекулярних реакцій. Цей ряд бімолекулярних процесів можна представити в наступному вигляді:



де a – окрема молекула пари;
 b_i – зародок рідкої фази, що містить i молекул.

Вважаючи, що в об'ємі, що містить i молекул, при даному тиску P і температурі T в рівновазі з паром знаходиться n_i зародків, і, приймаючи в ідеальному змішуванні зародки всіх розмірів $n_1 \gg \sum_{i=2}^{\infty} n_i$ де n_i – число окремих молекул в одиниці об'єму, одержуємо:

$$n_1 = n_{1EXP} \left[-G^* / kT \right] \quad (8)$$

Коли $\Delta G_4 < 0$, то $\Delta G = f(r)$ і рівняння (8) має максимальне значення:

$$\Delta G^* = 16pr^3 / 3(\Delta G)^2 \quad (9)$$

при

$$r = r^* = -2d / \Delta G_4 \quad (10)$$

Зародки, що мають радіус менший, ніж ця критична величина, як правило, зникатимуть, а великі ростимуть, утворюючи краплі рідини. Зародки критичного радіусу є центром перетворення. Число зародків, які в одиницю часу і в одиниці об'єму стають центрами перетворення, називають частотою зародження. Величина частоти зародження і визначає частоту наступного бімолекулярного процесу в одиниці об'єму:

$$b_{i^*} + a \leftrightarrow b_{i^*} + 1 \quad (11)$$

де i^* – кількість молекул у зародку.

При рівномірному розподілі зародків всіх розмірів, кількість зародків в одиниці об'єму:

$$n_{i^*} = n_{iEXP} \left[-\Delta G^* / kT \right] \quad (12)$$

Виходячи із загальних положень фізико-хімічної кінетики, одержуємо вираз для кінетики утворення зародків через швидкість молекулярних зіткнень при даній рівномірній концентрації зародків критичних розмірів:

$$I = z \cdot s^* \cdot n_{i^*} \quad (13)$$

де s^* – площа поверхні зародка;

z – частота зіткнень молекул пари з поверхнею зародка на одиницю його площі і, згідно кінетичної

теорії газів $z = \frac{P}{\sqrt{2p m kT}}$, де m – маса молекули.

Після відповідних підстановок отримуємо:

$$I = \left[\frac{P}{2p m kT} \right]^{1/2} \cdot s^* \cdot n_{iEXP} \left[-G^* / kT \right] \quad (14)$$

При конденсації пари речовин, металів, що не володіють характерною структурою, зародки

конденсуючої фази виникають в результаті гетерогенних флуктуації в парах цих речовин і бувають вельми нестійкими. Сили взаємодії між молекулами, що створюють такі зародки, зумовлені, головним чином, взаємною їх поляризацією і недостатні для зберігання зародків від розпаду. Внаслідок незначного радіусу кривизни зародків, у них спостерігається порівняно висока рівноважна пружність пари. Зародки конденсації проростуть тільки в тому випадку, якщо тиск пари в газовій фазі більше, ніж рівноважний тиск над зародком.

Процес конденсації пари металу певною мірою подібний процесу утворення хімічної сполуки, оскільки сили зв'язку між атомами в металі за своєю природою багато в чому нагадують сили, що зв'язують атоми в молекулах гомеоплярних з'єднань. Коли атоми металу знаходяться в пароподібному стані, вони порівняно слабо впливають один на одного, і у фізичному відношенні така пара мало відрізняється від пари будь-яких інших речовин. При випадковому взаємному зближенні невеликої кількості атомів пара металу на відстань порядку розмірів орбіт зовнішніх валентних електронів, останні стають легко рухомими і загальними для групи атомів. Відбувається колективізація зовнішніх валентних електронів, внаслідок цього атоми металу зближуються та об'єднуються в певну групу, утворюючи зародки.

Зменшення повної енергії атомів металу, що створюють зародок, відповідає теплоті конденсації пари металу в рідкий або твердий стан і є енергією зв'язку між атомами, яка за величиною відповідна енергії утворення хімічної сполуки. Завдяки цьому конденсуючий метал в більшості випадків володіє незначною пружністю пари, яка порівняно мало змінюється із зміною величини металевих частинок, що утворюються. Внаслідок цього зародки конденсації металу стійкі і мають яскраво виражену тенденцію до подальшого зростання.

Таким чином, процес колективізації електронів аналогічний процесу утворення хімічної сполуки і є тією характерною особливістю, яка відрізняє механізм виникнення зародків твердої металеві фази в газоподібному середовищі від механізму утворення зародків інших неметалічних фаз. Разом з вказаними рисами, що характеризують процес конденсації атомів майже будь-якого металу, даний процес має ще деякі особливості, пов'язані з індивідуальними властивостями того або іншого металу і зумовлені структурою його зовнішньої електронної оболонки, а також величиною іонізаційного потенціалу. Останні визначають кількість електронів, що відділяються від кожного атома металу в результаті їх колективізації, і енергетику процесу. Природа газу, в якому відбувається конденсація пари металу і загальний тиск в системі також робить вплив на кінетику конденсації пари металу в газоподібних середовищах.

Висновки

Проаналізовано науково-технічну літературу з питань існуючих в технології виробництва електролітичних конденсаторів методів збільшення площі поверхні алюмінієвої фольги, що застосовується для виготовлення анодних електродів. Встановлено, що в даний час для розвитку поверхні алюмінієвої фольги в промисловості використовуються, головним чином різні види травлення, що збільшують ефект поверхні фольги, внаслідок неоднорідного розвитку процесів травлення.

При досить високій продуктивності в технології розвитку поверхні алюмінієвої фольги методом травлення є ряд проблем: травлення приводить до погіршення механічних властивостей фольги; товщина фольги повинна бути відносно великою (50-100 мкм), щоб компенсувати втрати матеріалу при травленні; процеси травлення важко керовані, вимагають складного обладнання та застосування агресивних розчинів. У зв'язку з цим ставиться питання про створення анода з високорозвиненою поверхнею без застосування операцій травлення.

На підставі проаналізованої інформації зроблено висновки про доцільність використання методу вакуумної конденсації алюмінію для розвитку поверхні алюмінієвої фольги, що дозволить виключити з технології виробництва анодного фольги багатостадійний і шкідливий для людини і екологічного середовища процес травлення алюмінієвої фольги, а також використовувати для виготовлення анодів більш тонку фольгу, наприклад, товщиною 20-30 мкм замість 50-100 мкм у разі електрохімічного травлення, тим самим підвищивши експлуатаційну ємність і економічну ефективність виробництва оксидно-електролітичних алюмінієвих конденсаторів.

Література

1. Гавронський В.Є., Гальпер Л.Г., Полікаровських О.І. Аналіз стану розвитку створення алюмінієвої конденсаторної фольги // Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. – 2008. – № 1. – С. 36 – 39.
2. Сивухин Д. В. Общий курс физики. – М.: Наука, 1990. – Т. II. Термодинамика и молекулярная физика. – 592 с.
3. Цветков Ф.Ф., Григорьев Б.А. Теплообмен. Учебное пособие для вузов. – М.: МЭИ, 2005. – 550 с.
4. Химическая энциклопедия // www.xumuk.ru/encyklopedia/

Надійшла до редакції
27.10.2011 р.