

РЕЗЮМЕ

Л. В. Никанорова, В.В. Бугаенко. Взаимодействие циркония с ионными расплавами.

В статье освещены особенности высокотемпературной коррозии циркония в оксидно-солевых расплавах. Установлены основные причины коррозии. Найдено оптимальный расплав $\text{CaO} - \text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ для очистки циркония от примесей солей и оксидов катодного осадка. Исследовано растворимость Na_2ZrF_6 и ZrO_2 в расплаве $\text{CaO} - \text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$.

Ключевые слова: цирконий, коррозия, оксидно-солевой расплав, гексафторцирконат натрия, цирконий (IV) оксид.

SUMMARY

L.V. Nikanorova, V.V. Buhaenko. The interaction of zirconium with ionic melts.

The article deals with features of high-temperature corrosion of zirconium in oxide-salt melts. Installed the basic causes of corrosion. Founded the optimal melt $\text{CaO} - \text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ for cleaning zirconium from impurities salts and oxides cathode deposit. Investigated solubility of Na_2ZrF_6 and ZrO_2 in melt $\text{CaO} - \text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$.

Key words: zirconium, corrosion, oxide-salt melts, sodium fluorozirconate, zirconium oxide

УДК 66.087.2:[661.882+661.862]

О. Ю. Рик, З. М. Проценко

ФОРМУВАННЯ НАНО-ШАРІВ ТА НАНОМЕМБРАН НА ТИТАНІ ТА АЛЮМІНІЇ

Сумський державний педагогічний університет ім. А.С.Макаренка

Висвітлені особливості анодних процесів при електролізі титану і алюмінію у розчинах електролітів. Встановлено умови та механізм утворення анодних шарів при оксидуванні.

Ключові слова: електроліз, анодування, нано-покриття, титан, алюміній.

Вступ. В останні роки дослідження субмікронних, нано- та кластерних матеріалів отримало швидкий розвиток завдяки існуючому та потенційному застосуванню у багатьох технологічних областях, таких як електроніка, каталіз, магнітне збереження даних, структурні компоненти і т.д. [1].

Субмікронні, нано-кристалічні та керамічні матеріали в даний час широко застосовуються, як конструкційні елементи і функціональні шари у сучасних мікро-електронних пристроях, деталях авіакосмічної техніки, як тверді, зносостійкі покриття обробної промисловості. При зменшенні розмірів структурних елементів до нано-діапазону матеріали демонструють відмінні і нові фізико-механічні властивості, які відрізняються від масивних матеріалів. Нано-матеріали і нано-структури широко використовуються в комп'ютерній

техніці, при виготовленні мікропроцесорів і є перспективними матеріалами у біофізиці, біохімії та наноелектроніці, що і обумовлює актуальність вибраної теми дослідження [2].

Метою даної роботи є формування наношарів та наномембран на алюмінії та титані і встановлення оптимальних параметрів (складу електроліту, температури, густини струму тощо) процесу анодування.

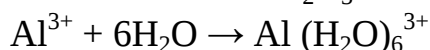
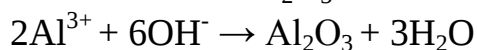
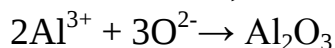
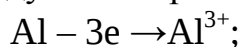
Матеріали і методи дослідження. Для отримання та дослідження нанопокриттів на титані та алюмінії застосовували такі методи, як гальваностатичний електроліз, гравіметрія, кондуктометрія, атомно-силового мікроскопія (АСМ).

Для проведення електролізу нами були обрані як анод метали - алюміній і титан, катод – свинець. Всі зразки металів перед нанесенням покриття піддавалися попередній механічній та хімічній обробці. Для електрохімічного оксидування алюмінію застосовували електроліти двох різних складів (г/л) [3]:
№1: $C_7H_6O_4SO_2$ (100-110), $H_2C_2O_4$ (25-35), H_3BO_3 (3-4), H_2SO_4 (2-4);
№2: H_2SO_4 (180-200) і $H_2C_2O_4$ (10-20), об'ємом 150 – 200 мл, а для анодування титану використовували електроліт на основі щавлевої кислоти (50-60 г/л). Як джерело постійного струму використовували випрямляч – Б5-50. Мікроструктуру досліджували за допомогою атомно-силового мікроскопу.

Результати та їх обговорення. Для встановлення оптимальних параметрів процесу оксидування та механізму формування оксидних шарів на алюмінії та титані було проведено дослідження кінетики процесу в різних електролітах і при різних умовах електролізу (різній густині анодного струму).

Для цього знімалися залежності напруги оксидування від часу при постійній заданій силі струму: 200 – 299 мА (для анодування алюмінію) та 100 – 300 мА (для анодування титану).

Формування оксиду на поверхні алюмінію відбувається за реакціями:



Аналізуючи залежності, отримані в електроліті №1 при анодуванні алюмінію, можна констатувати, що тонкий бар'єрний шар оксиду алюмінію формується вже в перші 2-3 хвилини, а потім відбувається збільшення оксидного шару більш чи менш рівномірно в залежності від сили струму процесу що підтверджується також даними роботи [4].

Тепер більш детально розглянемо залежності напруги на електролізері від часу анодування. Так при $I = 300$ мА процес оксидування алюмінію протікає рівномірно (рис. 1) без стрибків, в перші 30 хв. оксидування (ділянка 1 - 2), в

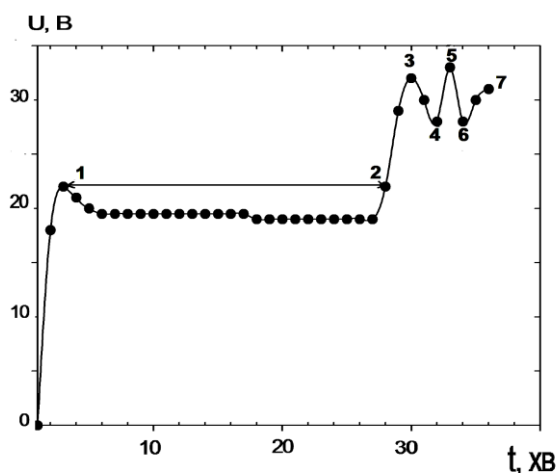


Рис. 1. Залежність зміни потенціалу оксидування від часу, $i = 299 \text{ mA}$, електроліт №2

той же час при $I = 200 \text{ mA}$ процес протікав нерівномірно, що відобразилось також на якості покриття. При збільшенні сили струму збільшується напруга на електролізері в незначному ступені (з 20 до 22 В) при зміні від 200 до 300 mA. В усіх випадках протягом 20 – 25 хвилин формується щільний оксидний шар із високими електро-ізоляційними властивостями.

Зі збільшенням часу процесу оксидування до 30-40 хвилин спостерігається різке стрибкоподібне підвищення напруги на електролізері, що супро-

воджувалось навіть спецефектами (потріскуванням, нагріванням) і частковим руйнуванням оксидного шару зразка (рис. 1. ділянки 3-7). Після рівномірного процесу росту оксидного шару (1 - 2) спостерігається значне підвищення напруги на електролізері (2 - 3) і після чого падіння напруги (3 - 4), тобто активний ріст і розчинення оксидної плівки. На можливу руйнацію та активне розчинення оксидного шару, вказується також в роботі [5].

Можна констатувати, що в електроліті №2 утворюється товщий і менш пористий оксидний шар, порівняно з електролітом №1, про що свідчать більші значення напруги на електролізері (38 – 40 В у порівнянні з 22 – 28 В).

В перші 2-3 хвилини оксидування утворюється щільний оксидний шар, про що свідчить різке зростання напруги на електролітичній комірці. Потім відбувається більш повільне зростання напруги, в перші 5-7 хв (рис. 2). Основна відмінність отриманих залежностей у двокомпонентному електроліті полягає в утворенні товстих оксидних шарів при більших значеннях напруги до 40 В, крім того навіть при збільшенні часу оксидування до 40 хв. відбувається ріст оксидного шару без його руйнування (рис. 2).

Досліджувались також електроізоляційні властивості оксидних шарів, для цього в усіх випадках вимірювались значення опору до та після оксидування.

Перспективним матеріалом на основі діоксиду титану для різного роду процесів є плівки пористого оксиду титану, які представляють собою масиви нанотрубок, які орієнтовані перпендикулярно поверхні металу, зовнішній і внутрішній діаметр яких визначається параметрами анодного оксидування.

Головними параметрами при синтезі анодних покриттів є склад електроліту, напруга, температура і тривалість процесу анодування, однак повне розуміння

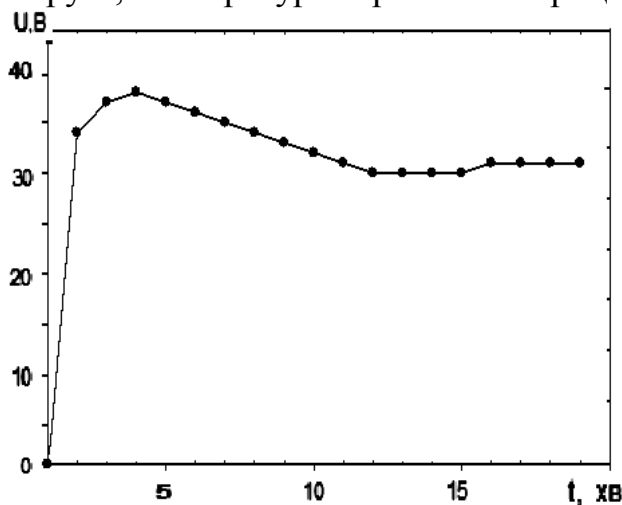


Рис. 2. Залежність зміни потенціалу окисдування від часу, $i = 250 \text{ mA}$, електроліт №1

впливу даних параметрів на структуру покриттів, які формуються на даний момент відсутнє. У зв'язку з цим в рамках роботи, був апробований метод синтезу покриттів пористого оксиду титану з контрольованим розміром пор методом анодного окиснення металічного титану. Була проведена оптимізація умов проведення анодного окисдування з метою отримання покриттів з достатньою механічною твердістю. Для цього був вивчений механізм формування

пористої оксидної структури, згідно роботи [6], а потім знайдені умови, при яких небажані процеси, які приводять до виникнення крихких структур припинялись.

На першому етапі анодного окиснення титану відбувається формування бар'єрного оксидного шару на поверхні металу (рис. 3).

Так як відносна густина оксиду вища відносної густини металу, в оксидному шарі виникає механічна напруга, і відбувається концентрація силових ліній електричного поля [7]. В місцях їх концентрації відбувається локальне підвищення температури і розчинення оксиду, що призводить до формування пористого шару. При довготривалому окисненні відбувається

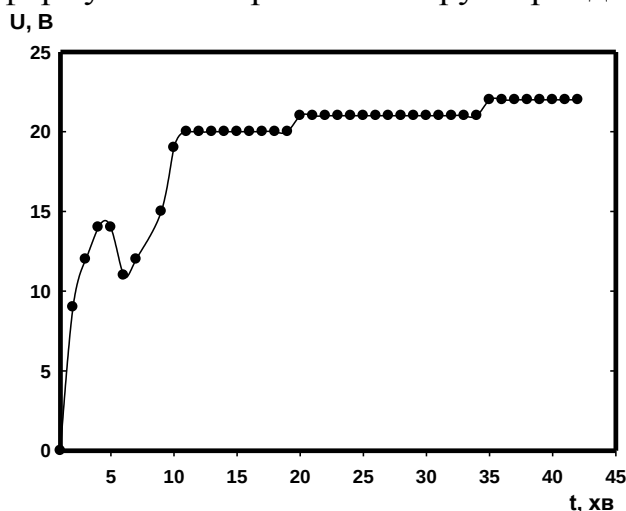
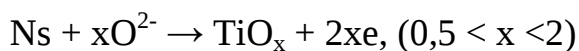
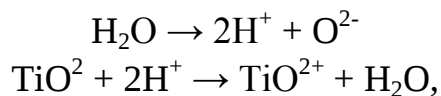


Рис. 3. Залежність напруги процесу анодування від часу (режим з перемішуванням електроліту); $i = 1,3 \cdot 10^2 \text{ A/m}^2$

перерозподіл механічної напруги, і в оксидній плівці виникає впорядкована пориста структура. Процес утворення нанотрубок включає декілька стадій. Після утворення первинного оксидного шару на поверхні металу в ході подальшого окиснення відбувається дифузія іонів O і OH^- від границі оксид-електроліт в середину оксидного шару, і утворення проміжних оксидів титану:



При цьому відбувається одночасне розчинення оксидного шару на межі оксид-електроліт:



Потрібно відмітити, що міграція іонів титану у бар'єрному шарі в напрямку інтерфейсу оксид-електроліт є повільним процесом, який обмежується надлишком титану в плівці.

Таким чином, механізм анодного окиснення визначається дифузією O^{2-} - аніонів в бар'єрному шарі. Цей факт також підтверджується схожими швидкостями росту анодних плівок алюмінію і титану. Згідно запропонованої моделі утворення оксидів титану супроводжується генерацією і накопиченням протонів на інтерфейсі бар'єрний шар-електроліт, що приводить до локального розігрівання і розчинення оксидного покриття.

Механізм процесу утворення анодного оксиду на титані в щавлевому електроліті подібний до механізму процесу в електроліті на основі флуоридної кислота (рис. 4).

Роль аніонів щавлевої кислоти заключається, головним чином, в координації іонів титану на поверхні оксидного шару у форматі розчинних комплексів. Таким чином, швидкість розчинення плівки і внутрішній діаметр пори в основному визначається рН в середини пори, швидкістю росту плівки, і потенціалом анодного окиснення.

Таким чином, встановлено оптимальні умови електролізу (густина струму, температура) для одержання оксидних покриттів на титані та алюмінії.

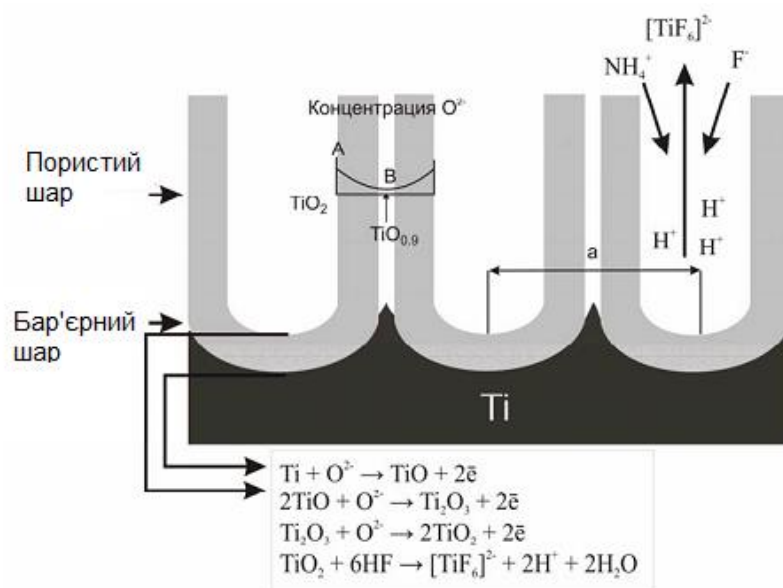


Рис. 4. Механізм утворення анодного оксиду в процесі електролізу титану

Досліджено залежності напруги на електролізері від часу електролізу в гальваностатичних умовах. Встановлено оптимальні умови окисдування алюмінію. Для двокомпонентного електроліту оптимальні параметри процесу: $i = 0,1 - 0,2 \text{ А/см}^2$, $U = 34 - 40 \text{ В}$, $T = 15 - 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 20 - 40 \text{ хв.}$; для чотирьохкомпонентного електроліту параметри процесу: $i = 0,2 - 0,8 \text{ А/см}^2$, $U = 22 - 27 \text{ В}$, $T = 15 - 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 20 - 25 \text{ хв.}$ Для титану - $i = 0,15 - 0,23 \text{ А/см}^2$, $U = 12 - 80 \text{ В}$, $T = 15 - 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 15 - 45 \text{ хв.}$

Оскільки процеси анодування алюмінію та титану ще не повністю досліджені, то отримані результати мають певний теоретичний і практичний інтерес і можуть бути використані для вдосконалення методики отримання нано-шарів та нано-мембран на алюмінії та титані.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Мухин В. С. Наноструктурированные защитные покрытия и технология их получения [Текст] / В. С. Мухин, В. В. Будилов, С. Р. Шехтман и др. // Харьковская нанотехнологическая ассамблея «Вакуумные нанотехнологии и оборудование». – 2006. – Т. 1. – С. 205-209.
2. Бугаченко А. Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века [Текст] / А. Л. Бугаченко // Успехи химии – 2003. – Т. 72 - №5. – С. 419 – 437.
3. Юнг Л. Анодные окисные пленки [Текст] / Л. Юнг. - Л: Энергия, 1967. – 232 с.
4. Вихарев А.В. Состав и строение анодных оксидов алюминия [Текст] / А.В. Вихарев, А.А. Вихарев, И.Н.Заезжаева, Л.Ю. Макаренко // Ползуновский вестник. – 2004. – №4. – С. 14–18.
5. Аверьянов Е.Е. О механизме анодного окисления металлов [Текст] / Е.Е. Аверьянов // Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47. – №3. – С. 34 – 38.
6. Миронюк Ф. С. Методы одержання діоксиду титану / Ф. С. Миронюк, В.Л. Челядин // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11. – № 4. – С. 815-831.
7. Иванов М.В., Горбунова К.М. Получение покрытий диоксида титана анодным окислением [Текст] // Современные методы нанесения гальванических и химических покрытий: Материалы семинара. – М., 1979. – С. 147-150.

РЕЮМЕ

А. Ю. Рык, З. Н. Проценко. Формирование нанослоев и наномембран на титане и алюминии.

Исследованы особенности анодных процессов при электролизе титана и алюминия в растворах электролитов. Установлены условия и механизм образования анодных слоев при оксидировании.

Ключевые слова: электролиз, анодирование, нано-покрытие, титан, алюминий.

SUMMARY

A. Y. Ryk. Z. M. Prozenko. Formation of nano-layers and nanomembranes on titanium and aluminum.

The features of the anodic processes in the electrolysis of titanium and aluminum in electrolyte solutions. Established the conditions and mechanism of anodic oxidation of the layers at. **Keywords:** electrolysis, anodizing, nano-coating, titanium, aluminum.