

VII. ФІЗИЧНА ХІМІЯ РОЗПЛАВІВ ТА РОЗЧИНІВ

УДК 66.087.2:[661.862]

П. В. Боровик, З. М. Проценко

ОСАДЖЕННЯ НАНОСТРУКТУР АНОДНИМ ОКИСНЕННЯМ АЛЮМІНІЮ

Сумський державний педагогічний університет ім. А. С. Макаренка

Висвітлені особливості анодних процесів при електролізі алюмінію у розчинах електролітів. Встановлено умови утворення анодних шарів при окисдуванні.

Ключові слова: алюміній, електроліз, анодування, оксидний шар, наночар.

Вступ. Розвиток матеріалознавства в багатьох сферах визначає прогрес сучасного машинобудування. Створення матеріалів та розробка провідних технологій дозволяють не тільки зменшити масу машини, приладів, конструкцій, але й дають можливість створити нові, що не мають аналогів механізми. Розробка матеріалів стимулює створення нових технічних ідей та проектів. Революційну роль в електроніці та радіотехніці, в авіації та ракетобудуванні відіграли розроблені останніми роками наноматеріали і наночари та композиційні матеріали на їх основі [1].

В процесі конструювання виробів часто виникає необхідність захисту їх від шкідливого впливу факторів навколишнього середовища або надання поверхні певних властивостей, наприклад, підвищеної зносостійкості, твердості, електропровідності, декоративних властивостей. Саме для цього застосовуються окисдовані шари на поверхні металів, зокрема алюмінію [2]. У зв'язку з підвищеним попитом на наноматеріали і наноструктури та їх все більш широким впровадженням в технологічні процеси, електронну техніку, дослідження процесів осадження наноструктур на основі Al_2O_3 є актуальними.

Метою даної роботи є встановлення оптимальних параметрів процесу анодування алюмінію, одержання наноструктур на основі Al_2O_3 .

Матеріали та методи дослідження. Для отримання та дослідження нанопокриттів на алюмінії застосовували такі методи, як гальваностатичний електроліз, оптична мікроскопія. Для проведення електролізу ми обрали як анод – алюміній, та катод – нержавіючу сталь або свинець. Всі зразки металів перед нанесенням покриття піддавалися попередній механічній обробці.

Для електрохімічного окисдування алюмінію застосовували електроліти різних складів: електроліт №1: Хром (VI) оксид (CrO_3) (30-35 г/л),

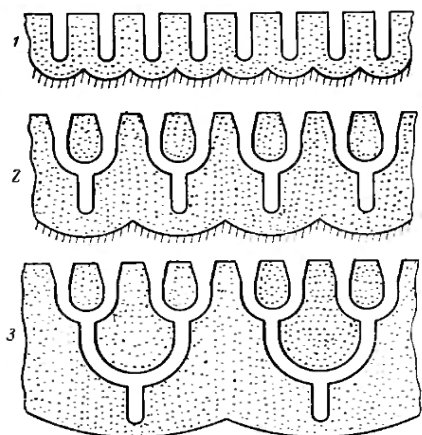


Рис. 1. Схема перебудови структури ематаль – плівки при збільшенні напруги в процесі оксидування. Структура отриманих плівок: 1 – при постійній нарузі; 2 – при двоступінчатому збільшенні напруги; 3 – при трьохступінчатому збільшенні напруги

ортоборатна кислота (H_3BO_3) (1-2 г/л) [4]; електроліт №2: сульфатна кислота (H_2SO_4) (200 г/л) [5] об'ємом 200-250 мл. Як джерело постійного струму використовували випрямляч Б5-50.

Результати та їх обговорення. Ематаль – плівки – це плівки, що повністю приховують структуру металу і можуть бути блискучими та матовими. Вони відрізняються високою зносостійкістю, термостійкістю, корозійною стійкістю як в атмосферних умовах, так і в середовищах спиртів, гасу, фарби, пральних порошків і жирів мінерального та рослинного походження.

Плівки відзначаються високою адгезією до металів і не відшаровуються за незначних деформацій. Пористість ематаль – плівок значно нижча за пористість оксидних плівок, отриманих іншими способами і в залежності від електроліту, що застосовується та режиму електролізу коливається в межах 1,3 – 4,8 %. Товщина бар'єрного шару 900 – 1200 Å.

При ступінчатій зміні напруги пори, які знаходяться поруч, зливаються в зоні утворення плівки в одну, з одночасним об'єднанням комірок, а кількість пор на поверхні залишається при цьому незмінна. Подальше збільшення напруги продовжує процес об'єднання пор та комірок в зоні осадження плівки [3]. Таким чином, виникає різка не відповідність між числом комірок і числом пор в зовнішній пористій частині плівки. Схематично цей процес представлений на рисунку 1.

Тепер більш детально розглянемо залежності напруги на електролізері від часу анодування в електроліті №1. Для виявлення характеру процесу анодування були встановлені залежності напруги від часу електролізу при постійній заданій силі струму. Густина струму підбирали експериментально, тобто проводили досліди при різних густинах струму (від 0,5 - 1 А/дм²) та довільних інтервалах часу (40 - 90 хв) для одержання якісних анодних покриттів.

Була побудована залежність U від τ для заданих значень густини струму (рис. 2). Слід зазначити, що бар'єрний шар утворився вже за перші 3 хвилини.

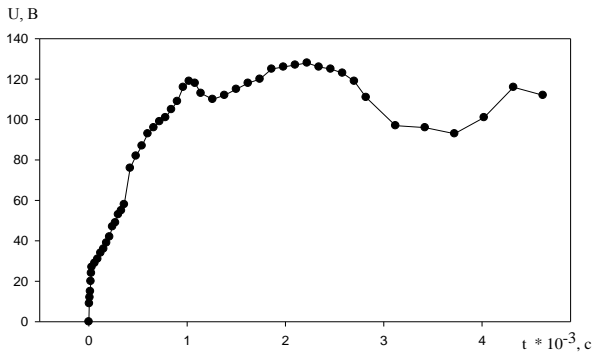
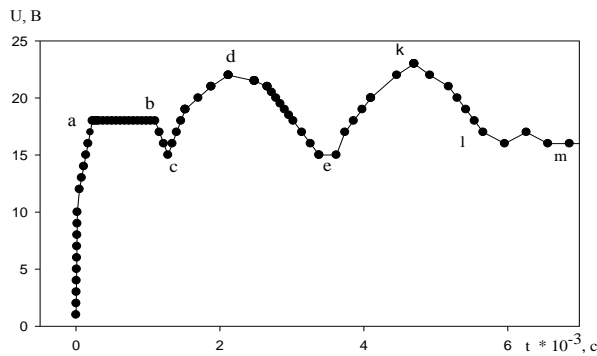
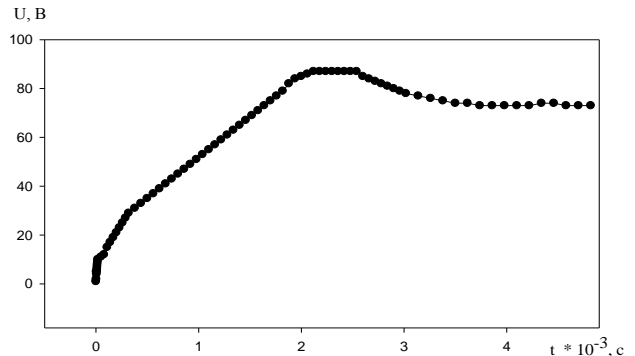


Рис. 2. Залежність напруги оксидування алюмінію від часу процесу ($T = 44 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\tau = 56 \text{ хв}$, $i = 1,07 \text{ А/дм}^2$, К. - нерж. сталь)



а



б

Рис 3. Залежність напруги оксидування алюмінію від часу процесу в розчині сульфатної кислоти: а - $T = 10\text{-}13 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\tau = 120 \text{ хв}$, $i = 2,50 \text{ А/дм}^2$, катод. - нержавіюча сталь; б - $T = 3\text{-}4 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\tau = 80 \text{ хв.}$, $i = 1,00 \text{ А/дм}^2$, катод – свинець

Після досягнення певної товщини оксидного шару спостерігається деяке його розчинення, що характеризується незначним зниженням напруги на електролізері. Потім процес оксидування протікає майже рівномірно. Таким чином, за даного температурного режиму ($T = 44 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$) і густини струму ($i = 1,07 \text{ А/дм}^2$) оксидний шар утворюється вже за перші 26 – 30 хвилин. Розглянемо результати експерименту з анодування алюмінію в розчині електроліту №2. Досліди проводилися за двох різних температур: $T_1 = 3 - 5^\circ\text{C}$, $T_2 = 10 - 13^\circ\text{C}$ з термостабілізацією та перемішуванням.

Залежності напруги від часу оксидування отримані із застосуванням катоду нержавіючої сталі представлені на на рис. 3 (а). На початку процесу електролізу вже в перші 1 – 2 хвилини напруга в електролізері швидко підвищується. Ділянка а – б характеризує рівномірний ріст оксидного шару протягом невеликого проміжку часу. Ділянки b – c, d – e, k – l вказують на незначне розчинення оксидного шару, а ділянки c – d, e – k, на ріст оксидної плівки.

Отже, можна сказати, що незважаючи на не зовсім рівномірний характер процесу електролізу оксидний шар утворюється доволі товстим, а виміряні

значення омичного опору ($R \geq 1000 \text{ Ом} \cdot \text{м}$) вказують на утворення діелектричного шару. Для порівняння та пошуку кращого матеріалу катоду були проведені аналогічні досліди, але з застосуванням свинцевого катоду. Дійсно, характер залежності напруги від часу електролізу з застосуванням даного катоду відрізняється. Залежність має значно рівномірніший, плавний характер (рис 3. (б)), максимальна напруга 95 В при $T = 3 - 4 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Якість покриття висока. Покриття матове, безбарвне, однорідне. Омичний опір $R \geq 1010 \text{ Ом} \cdot \text{м}$, що відповідає утворенню діелектрику. Товщину оксидного шару розраховували за співвідношенням $D_c = 1,7 + 2,8U_a$, D_c – розмір оксидної комірки (нм); U_a – анодна густина струму, В.

Встановлено параметри процесу анодування алюмінію в електроліті на основі CrO_3 : $i = 1,0-1,2 \text{ А/дм}^2$; $U = 128-147 \text{ В}$; $T=18-45 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Оптимальні умови анодування сталі в електроліті на основі H_2SO_4 : $i = 1,00-2,50 \text{ А/дм}^2$; $U = 30-35 \text{ В}$; $T = 3-13 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (катод – нерж. сталь); $i = 1,00-2,65 \text{ А/дм}^2$; $U = 60-95 \text{ В}$; $T = 3-15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (катод – свинець). Розраховано товщину оксидного шару на алюмінії в розчині електролітів на основі CrO_3 ($D_c = 113,7-407,7 \text{ нм}$) та H_2SO_4 ($D_c = 52,1-264,9 \text{ нм}$). Досліджено мікроструктуру поверхні оксидованого шару на алюмінії.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Нанотехнологии и специальные материалы: Учебное пособие для вузов / Ю. П. Солнцев, Е. И. Пряхин, С. А. Вологжанина, А. П. Петнова. – СПб. : ХИМИЗДАТ, 2009. – 336 с.
2. Ведь М. В. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей : Монографія / М. В. Ведь, М. Д. Сахненко. – Харків : НТУ «ХП», 2010. – 272 с.
3. Грачева М. П. Гальванотехника при изготовлении предметов бытового назначения / М. П. Грачева. – Изд-во «Легкая индустрия», 1970. – 304 с.
4. Каданер Л. И. Справочник по гальваностегии / Л. И. Каданер. – «Техніка», 1976. – 254 с.
5. Прикладная электрохимия / Н. И. Федотьев, А. Ф. Алабышев, А. Л. Рогинян, и др.; под ред. И. И. Федотьева. – Л. : Гос. научно-техн. изд-во хим. лит-ры, 1962. – 545 с.

РЕЗЮМЕ

П. В. Боровик, З. М. Проценко. Осаждение наноструктур анодным окислением алюминия.

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

Ключевые слова: алюминий, электролиз, анодирование, оксидный слой, нанопокрывтие.

SUMMARY

P. V. Borovik, Z. M. Prozenko. Sedimentation of nanostructure anodic oxidation aluminum.

The features of the anodic processes in the electrolysis of aluminum in electrolyte solution. Established the conditions of anodic oxidation of the layers at.

Keywords: aluminum, electrolysis, anodizing, oxide layer, nanolayer.