

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 5

ТВЕРЬ 2013

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики
Тверского государственного технического университета

А.Н. Болотов

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо-
и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета

Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики
ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);

Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной
техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;

Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики
Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора,
ответственный секретарь);

Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;

Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;

Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;

Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и
наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией
В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. – Вып. 5. –
440 с.

ISBN 978-5-7609-0877-3

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ
ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и
экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области
изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и
наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник
предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей
вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической
физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0877-3

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2013

© Тверской государственный
университет, 2013

УДК 541.135

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В СЕРНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Э.С. Маркарян

Воронежский государственный университет
394006, Воронеж, Университетская пл., 1
seledkva@mail.ru

Аннотация: В работе исследовалась кинетика процесса роста пористого оксида алюминия при анодировании в водном растворе серной кислоты. Кинетические зависимости, полученные в результате анодного процесса, чрезвычайно информативны с точки зрения построения общей теории порообразования в алюминии. Указывается на существование «точки бифуркации». Определено ее положение для оксидов, сформированных при разных значениях тока.

Ключевые слова: анодный оксид алюминия, кинетика роста, точка бифуркации.

В последние десятилетия интерес к анодному оксиду алюминия, формируемому электрохимическим анодированием, значительно возрос в связи с перспективами использования этого материала в современных областях науки и техники: приборостроении, микро- и нанoeлектронике, интегральной оптике [1,2].

Исследования оксидных пленок, образованных при анодной поляризации алюминия, проведенные ранее, показали их регулярную сотовую наноструктуру и установили основные закономерности их роста.

Анодный оксид алюминия обладает специфической наноразмерной ячеисто – пористой структурой. Морфологические параметры анодной пленки (размер оксидной ячейки, диаметр поры, толщина стенки поры, толщина барьерного слоя, толщина пористого слоя) зависят от природы электролита, его концентрации, температуры и плотности анодного тока.

В процессе исследования механизмов окисления алюминия, было установлено, что образование этого оксида проходит строго определенным образом, а именно происходит формирование шестигранных призм, в центре которых находится пора [3]. Систематичность образования оксида алюминия дает нам возможность использовать теорию бифуркации для объяснения процессов образования оксидов. Она занимается изучением основных закономерностей, негрубых систем с возможностью самоорганизации при изменении внешних параметров.

Высокая степень упорядоченности и маломасштабная размерность ячеек оксида представляет интерес не только с точки зрения практического применения, но и в значительной степени с целью возможности управления и контроля получаемых пленок, однако механизм и кинетика процесса их образования остаются не выясненными.

В работе исследовались процессы анодного оксидирования

алюминия чистоты 99,99%. Для исключения влияния зарядных токов, рабочая поверхность бралась сравнительно небольшой. Образцы размером 1×1 см вырезались из алюминиевой фольги толщиной 100 мкм. Суммарная площадь поверхности образца составляет 2 см^2 . Образец имеет сложную форму для удобного крепления к штативу. В электролит погружается квадратная часть. Перед процессом формовки каждый образец тщательно промывался в дистиллированной воде, затем в бензине, затем снова в дистиллированной воде. Электрохимическое оксидирование проводилось в гальваностатическом режиме при комнатной температуре в растворе серной кислоты на установке, позволяющей синхронно контролировать силу тока и напряжение в ячейке. На рис. 1 представлена типичная кинетика процесса анодирования алюминия в растворе серной кислоты.

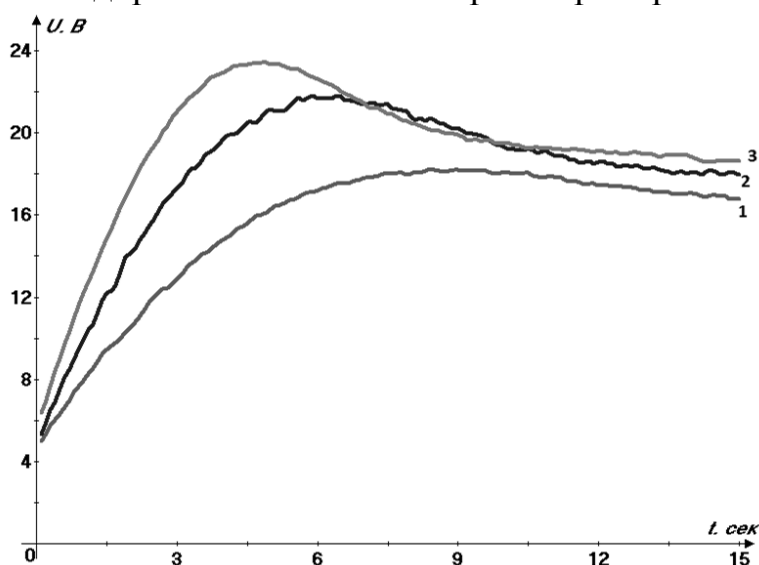


Рис. 1. Зависимость напряжения формовки оксида от времени при оксидировании алюминия в растворе серной кислоты: 1– 10 мА/см^2 , 2– 15 мА/см^2 , 3– 20 мА/см^2 .

На протяжении всего процесса анодирования наблюдается непрерывное изменение напряжения и морфологии пленки, связанное с изменением плотности тока. При регистрации изменения потенциала во времени на электрохимической ячейке анодирования в условиях постоянства тока через нее, первоначально наблюдается его линейный рост в соответствии с законами электролиза Фарадея, а затем происходит характерный перегиб на кривой «потенциал – время», после которого устанавливается стационарное значение. Такой характер изменения специфичен для образования пористой пленки [4].

В первые секунды анодирования происходит увеличение толщины барьерного анодного слоя, создающего значительное сопротивление, что приводит к росту потенциала. Когда барьерный слой становится достаточно толстым, электрическое поле ослабляется, потенциал достигает

максимального значения. Переход от увеличения потенциала к уменьшению характеризует начало образования пористого слоя анодной пленки. Напряжение линейно увеличивается и достигает максимума. На этом этапе завершается формирование морфологии пористой пленки. В зоне постоянства напряжения формовки структура сохраняется, а толщина пористой части пленки растет.

Наличие характерного перегиба на хронопотенциограмме нельзя объяснить наличием локального максимума, так как экспериментальные данные показывают, что именно в этот момент происходит зарождение регулярных микропор [5]. Вполне логично предположить, что здесь имеет место «смена режима», а, возможно, и механизма формирования оксида. Т.о. данная точка на хронопотенциограмме может быть охарактеризована как «точка бифуркации», а соответствующее этому значению напряжение – потенциалом бифуркации.

При получении оксида алюминия в растворе серной кислоты с ростом плотности тока анодирования амплитуда напряжения в точке бифуркации увеличиваются. Время достижения точек бифуркаций для разных плотностей тока разное. Так при формировании оксидной пленки в серном электролите, при изменении плотности тока анодирования Анализ электронно-микроскопических снимков полученных пленок показывает, что геометрия и размеры диссипативных ячеек, из которых оксид состоит, целиком определяется плотностью тока и, в конечном счете, напряжением бифуркации, при котором протекает процесс.

Для определения толщины анодного оксида был применен гравиметрический метод. Метод основан на определении массы покрытия после анодирования и после травли анодной пленки. Относительная погрешность гравиметрического метода составляет $\pm 10\%$. Увеличение массы образца при анодном окислении можно рассматривать как результат процесса анодного электрохимического образования пленки. Если считать, что при анодировании кислород ассимилируется в виде окиси алюминия на поверхности алюминиевого образца, то результатом будет являться увеличение массы образца.

После анодирования образцы промывали водой, высушивали и взвешивали. После этого анодную пленку селективно травливали. Травитель подбирался таким образом, чтобы, травливая оксид, он не затрагивал алюминиевое основание: раствор, содержащий 1,5 мл ортофосфорной кислоты H_3PO_4 и 3 мг хромового ангидрида Cr_2O_3 в 50 мл воды. Удаление оксида проводили при температуре $90^\circ C$ в течение 15 мин. После удаления анодного слоя образцы промывали водой, высушивали и взвешивали повторно.

Среднюю толщину покрытия d_{coat} (мкм) вычисляли по формуле (1):

$$d_{coat} = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 10^4}{S \cdot \rho} \quad (1)$$

где m_1, m_2 – массы образца после анодирования и стравливания анодного слоя соответственно, S – площадь анодного оксида, ρ – плотность анодного оксида. В Таблице 1 представлены рассчитанные значения толщины анодного оксида, полученные при различных режимах анодирования пленок алюминия. Расчеты проведены по результатам пяти измерений. Время анодирования – 20 мин.

Таблица 1. Толщина пленок анодного оксида алюминия при разных режимах анодирования.

Тип электролита	Ток формовки, mA/cm^2	Толщина пленки анодного оксида алюминия, μm
20% раствор серной кислоты	10	$3,0 \pm 0,1$
	15	$3,8 \pm 0,1$
	20	$4,9 \pm 0,1$

Проанализировав полученные данные, можно сделать вывод. Самые толстые пленки образуются при оксидировании в одних и тех же условиях в щавелевом электролите, самые тонкие – в серном. Толщина пленки возрастает пропорционально росту тока формовки. Необходимо подчеркнуть, что требуются дальнейшие, более детальные исследования изложенной выше проблемы, в частности исследование характера и вида бифуркаций и перехода из одного режима анодирования в другой для данной системы при изменении параметров анодирования.

Библиографический список:

1. Юнг, Л.Л. Анодные оксидные пленки / Л.Л. Юнг. – Л: Энергия, 1967. – 232 с.
2. Томашов, Н.Д. Коррозия металлов и сплавов / Н.Д. Томашов, Ф.П. Заливалов. – М.: Metallurgizdat, 1963. – 194 с.
3. Sulka, G.D. Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing / Nanostructured Materials in Electrochemistry/ Edited by Ali Eftekhari. – Weinheim: WILEY – VCH, 2008. – P. 1-116.
4. Mardilovich, P.P. New and modified anodic alumina membranes Part I. Thermotreatment of anodic alumina membranes / P.P. Mardilovich, A.N. Govyadinov, N.I. Mukhurov et al. // Journal Membrane Science. – 1995. – V. 98. – I. 1-2. – P. 131-142.
5. Бучин, Э.Ю. Характер динамики системы электролит–кремний n -типа при анодировании в растворах плавиковой кислоты / Э.Ю. Бучин, А.В. Проказников. Письма в ЖТФ. – 1997. – Т. 23. – № 5. – С. 1-7.