

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АНОДНЫХ ОКСИДОВ НА АЛЮМИНИИ С ВЫСОКОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТЬЮ

© 2005 В.В. Чернышев, В.И. Кукуев, Л.Н. Кораблин

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию: 18.10.04

Представлены данные по структуре, толщинам и строению анодных оксидных пленок на алюминии. Рассмотрены вопросы стабильности анодных оксидных пленок при нагревании. Определен оптимальный состав электролитов ванны оксидирования. Показано влияние температуры на скорости роста и растворения растущей пленки. Светопоглощающая способность наноструктурированных оксидов увеличивается при внедрении в поры ионов тяжелых металлов (меди, никеля, олова)

ВВЕДЕНИЕ

Процессы получения анодных оксидных пленок предполагают конкретное использование таких покрытий в приборах и устройствах. В соответствии с этим технологии их получения основываются на требованиях, предъявляемых к анодным оксидным пленкам: толщина, оптические, электрические и теплофизические характеристики, стойкость к воздействию внешней среды и т.п. [1].

Анодные оксидные пленки на металлах, относящихся к группе т.н. «вентильных», ввиду специфики механизма их образования могут быть сплошными и иметь толщины, измеряемые в лучшем случае микрометрами (оксидные пленки т.н. «барьерного типа»). Однако, для некоторых металлов (алюминий, бериллий, титан) существуют методы получения более толстых оксидных пленок — до сотен микрометров — основывающиеся на электрохимическом окислении [1]. При этом не существует единых принципов подбора режимов получения пленок для различных металлов и даже для одного металла. Варьируя параметры процесса, можно менять характеристики оксидной пленки.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И МЕТОДИКА

Анодные оксиды алюминия, полученные в результате электрохимического окисления, обладают целым рядом ценных физико-химических

свойств. Помимо значительного сопротивления изоляции ($\rho \approx 10^{11} \div 10^{15}$ Омсм) оксидные пленки Al_2O_3 обладают хорошими диэлектрическими свойствами ($\epsilon = 10$) при работе до температуры порядка 2000 °С.

Значительная теплоизлучательная способность анодных оксидных пленок на алюминии, возрастающая с увеличением толщины оксида, делает их перспективными с точки зрения терморегулирующих покрытий. При этом сами оксидные пленки оказываются весьма стойкими к воздействию электромагнитного излучения в широком диапазоне вплоть до вакуумного ультрафиолета и ядерного γ -излучения, а также к большим потокам α -частиц и протонов (до 10^{16} частиц/см²).

Характерной особенностью этих оксидов является возможность их получения в виде наноструктур, представляющих собой упорядоченные одинаковые ячейки, расположенные перпендикулярно поверхности металла и имеющие в центре микропору, размер которой порядка 70÷150 Å [1].

Получение таких структур традиционно связывалось с растворяющим действием таких сильных кислот, как серная, щавелевая, фосфорная и др., а также влиянием температуры. Однако, последние исследования процессов образования подобных оксидов позволяют сделать вывод о преобладании в данном случае синергетических процессов [2].

В этой связи проблема получения наноструктурированных анодных оксидов алюминия достаточно большой толщины связана с комплексным

Результаты расчета рентгенограмм оксидов алюминия, полученных в растворе сульфосалициловой кислоты

Отжиг при 860 °С			Отжиг при 900 °С			Справочные данные для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [3]	
I	Θ	d	I	Θ	d	I	d
о.с.	6,25	7,03					
сл.	10,75	4,12	сл.	12,25	3,94		
сл.	12,75	3,48	сл.	19,00	2,36	19	2,39
			сл.	20,75	2,20	13	2,27
			сл.	30,25	1,97	72	1,97
			сл.	31,25	1,525	6	1,52
			о.с.	33,90	1,38	100	1,39
			сл.	42,75	1,14	13	1,14
			сл.	51,00	0,983	6	0,937
			сл.	60,50	0,883	6	0,882
			с.	73,00	0,806	6	0,806

Примечание: I — интенсивность отражения, отн.ед; Θ — угол отражения, град; d — межплоскостное расстояние, Å; сл. — слабая, с. — сильная, о.с. — очень сильная линия

изучением как химических (подбор электролитов), так и физических факторов (температура, плотность тока и др.).

В работе проведено исследование влияния анионов ванны оксидирования на поведение анодных оксидов при нагреве. Изменения в составе и строении анодных оксидов исследовали методами дериватографии и рентгенографии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты дериватографического исследования свидетельствуют о том, что содержание воды в оксидах, полученных в растворах электролитов на основе щавелевой и сульфосалициловой кислот меньше, чем в сернокислотном электролите (кривые потери массы ТГ) и что сульфат-анион удаляется из оксида при температуре 920 °С (кривые ДТА и ДТГ), оксалат-ион — при 860 °С с двумя перекрывающимися экзотермическими эффектами (рис.1). При этом рентгенографический анализ оксидов после нагрева в дериватографе до различных температур показывает, что все исследуемые оксиды сохраняют аморфную структуру вплоть до температур удаления анионов.

При температуре нагрева, близкой к температуре удаления анионов (900 °С для оксида из серной кислоты, 840 °С — из щавелевой, 860 °С — из сульфосалициловой кислоты), на рентгенограммах появляются несколько очень слабых отражений, не принадлежащих ни одной из модификаций оксида алюминия. Эти слабые отражения различны у разных оксидов и исчезают после удаления анионов. Рентгенограммы всех оксидов при температуре нагрева на 20 °С выше температуры удаления анионов представляют собой дифракционную картину, отвечающую низкотемпературной $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (таблица).

По результатам рентгенографического и дериватографического исследований можно сделать заключение о том, что кристаллизация анодных оксидов происходит при температурах удаления структурных анионов. Исходная структура с регулярной пористостью в анодных пленках сохраняется до тех пор, пока анионы не удаляются из оксида. Потеря воды приводит лишь к увеличению размера регулярных пор, наиболее выраженному в тех оксидах, в которых содержится большее количество адсорбированной воды.

Так, в оксиде из сернокислотного электролита наивероятнейший размер пор при отжиге увеличивается от 140 Å до 200 Å, в то время как в оксиде из сульфосалициловой кислоты он составляет 450 Å и не изменяется при отжиге. Дериватографические исследования показывают, что в таком оксиде почти не содержится воды, так как почти нет потери веса при нагреве вплоть до удаления анионов (рис. 1).

Все оксиды независимо от электролита и режимов анодного окисления рентгенографически аморфны. На всех рентгенограммах присутствует только одно размытое отражение — диффузное гало. Положение его для всех образцов в среднем одинаково и соответствует межплоскостному расстоянию 4,75 Å. Отражение с таким межплоскостным расстоянием является наиболее сильным отражением тригидрата оксида алюминия $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ [3].

Таким образом, высокая стабильность оксидов алюминия к термическим воздействиям обусловлена анионами электролита из ванны оксидирования, которые внедряются в оксидную пленку в

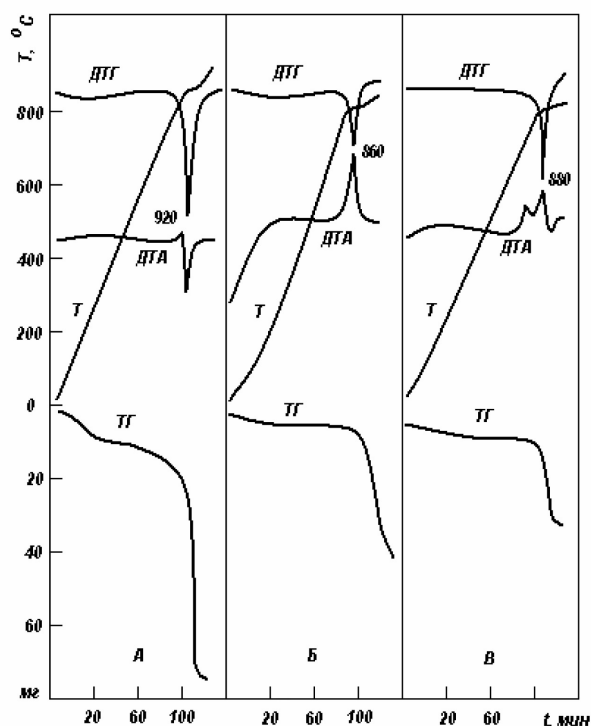


Рис. 1. Дериватограммы анодных оксидов, полученных в растворах различных электролитов: А — 20 % раствор серной кислоты, 20 °С, 10 мА/см²; Б — 3 % раствор щавелевой кислоты, 30 °С, 20 мА/см²; В — 10 % раствор сульфосалициловой кислоты, 20 °С, 10 мА/см²

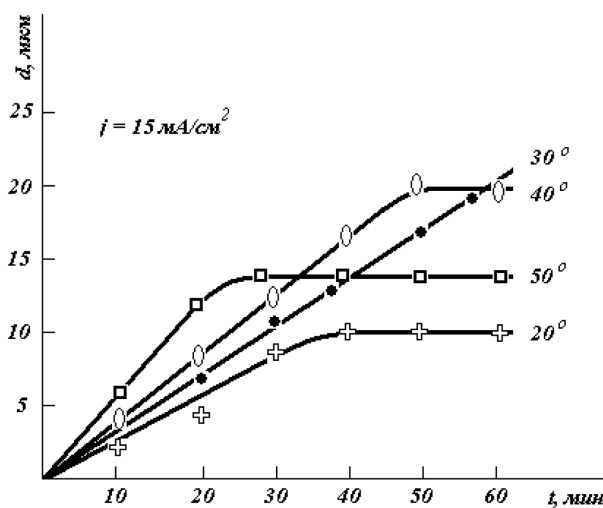


Рис. 2. Зависимость роста оксидной пленки от времени оксидирования при фиксированной температуре

процессе ее формирования. Разрушение регулярной исходной пористой структуры пленок, сопровождающееся кристаллизацией вещества оксида, происходит при удалении структурно связанных анионов.

Путем систематических исследований удалось получить оптимальные характеристики оксидов в электролитах на основе смеси серной, щавелевой и сульфосалициловой кислот, т.н. СШС-электролиты.

На рис. 2 приведены зависимости роста оксидной пленки на алюминии марки А-99 в СШС электролите при различной температуре. Оксидирование проводили в условиях термостатирования, толщину пленки измеряли оптиметром с точностью $\pm 0,5$ мкм в диапазоне измерений до 200 мкм. Плотность тока оксидирования составляла 15 мА/см².

Как видно, с повышением температуры вначале наблюдается увеличение скорости роста оксида и увеличение его толщины. Однако свыше 50 °С максимальная толщина оксида начинает уменьшаться, очевидно, вследствие увеличения скорости растворения пленки и при 50 °С оказывается соизмеримой со скоростью формирования при 20 °С.

Таким образом, оптимальный режим обусловлен 30÷40 °С. В этом случае скорость роста оксида составляет 0,2÷0,3 мкм/мин.

Для увеличения светопоглощающей способности наноструктурированных оксидов проводили внедрение в поры ионов тяжелых металлов (меди, никеля, олова). Процесс окрашивания осуществляли электрохимически на переменном

токе в водных растворах солей указанных металлов. Исследования показали, что в положительный полупериод усиливается и стабилизируется барьерный слой, между тем как в отрицательный полупериод происходит доставка на дно пор ионов окрашивающего металла.

Пленки с коэффициентом светопоглощения 90 % и выше получены в окрашивающем электролите следующего состава: медь сернокислая — 35 г/л; магний сернокислый — 20 г/л; серная кислота — 5 г/л.

Противоэлектрод — нержавеющая сталь, температура процесса — 20 °С, напряжение переменного тока — 10÷15 В, время проведения процесса — 10÷15 мин. Образующиеся пленки черного

цвета устойчивы к воздействию температуры, в том числе к лазерному импульсному излучению и могут найти широкое применение в изделиях, связанных с теплофизикой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анодные окисные покрытия на легких металлах и сплавах. Под ред. И.Н. Францевича. Киев: Наукова Думка. 1977. 259 с.
2. Чернышев В.В. Автоволновые процессы при анодном окислении алюминия // Электрохимия. 1990. Т. 26. В. 7. С.847—850.
3. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматгиз. 1966. 863 с.