

ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ (АОА), СФОРМИРОВАННОГО В РАСТВОРАХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

А.В. Вихарев, А.А. Вихарев, Э.А. Вагина

Естественные оксидные пленки на металлах играют важнейшую роль при эксплуатации того или иного металла либо его сплавов. Особо значимы пленки на алюминии: только благодаря их существованию обеспечивается возможность использовать алюминий как конструкционный материал. Со временем человек научился утолщать эти пленки [1], варьировать их свойства с целью улучшения эксплуатационных качеств, использовать как самостоятельное образование.

В настоящее время ассортимент пленочных многофункциональных материалов и областей их применения весьма широк [2, 3, 4].

Разработано много методов их получения и нанесения на самые разнообразные поверхности. Интенсивно развивается технология давно известного, но получившего новый импульс развития, зольгель метода [5, 6].

Примечательно, что близкие по качественному составу вещества, но сформированные различными методами, различительно отличаются друг от друга по свойствам. Связано это с тем, что очень большое число факторов влияет на конечные характеристики образующихся материалов. Одним из таких своеобразных и специфических объектов является АОА.

Если первоначально основной целью анодирования было повышение коррозионной стойкости металла, то в дальнейшем цели анодирования значительно расширились. Сейчас АОА применяются в качестве анодозлектродов в конденсаторах, микрофонах. В компьютерах они используются в качестве изоляторов и в электронных устройствах памяти, а также в солнечных элементах. Применяются в теплообменных устройствах для поддержания температуры и влажности в помещениях, используются в качестве катализаторов и фильтров в химической промышленности [7]. Области применения этого уникального по составу и свойствам вещества, безусловно, будут расширяться. Например, новой областью технологической практики является изготовление печатных плат и гибридных интегральных схем, в которых диэлектрические свойства обеспечивает толстый, порядка 200 мкм,

слой из анодного оксида. В последние годы число работ по изучению анодных пленок за рубежом резко возросло, что говорит о важности объекта исследования для практики, тогда как в нашей стране количество таких работ в значительной степени сократилось.

Надо сказать, что проведенные на сегодня исследования анодного оксида алюминия не позволили найти прямых зависимостей между параметрами технологического процесса, составом электролитов и свойствами и составом получаемого анодного оксида. Да и выбор электролитов анодирования исследователями зачастую представляется случайным и бессистемным.

В данной работе приведены результаты исследований АОА системно не в случайно выбранных электролитах, а в определенном ряду однотипных закономерно связанных соединений. С этой целью АОА получали в водных растворах органических двухосновных карбоновых кислот гомологического ряда от щавелевой до адипиновой. Для сравнительного анализа отдельные образцы формировали в комбинированных электролитах и сравнивали с хорошо изученными пленками из серной и хромовой кислот. В этих двух электролитах образуются принципиально отличающиеся друг от друга пленки АОА. Причины таких различий подробно обсуждены ранее [8, 11, 12].

Термические и термогравиметрические исследования проведены по ранее описанным методикам [8, 9], коррозионные испытания – по методу Голубева А.И. [10]. Микроскопические исследования пленок проводились в отраженном свете на установке МБР-1 согласно заводской инструкции к прибору. Измерение интенсивности отражения света от поверхности образцов выполнено на приборе СПЕКОЛ 10.

Рентгенофазовый анализ пленок проведен на приборе ДРОН-2. Рентгенограммы получены фотометодом в стандартной камере РКД диаметром 57,3 мм на медном излучении с отфильтровыванием $\lambda_{Cu-K\beta}$ линии никелевым фильтром. На приборе, позволяющем сравнивать одновременно две рентгенограммы при

ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ (АОА), СФОРМИРОВАННОГО В РАСТВОРАХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

оптическом совмещении их средней линии, проведено сравнение всех рентгенограмм, сделан расчет межплоскостных расстояний и оценена относительная интенсивность дифракционных линий. Для рентгенофазового анализа использован справочник Л.И. Миркина [15].

На рис. 1 представлены кривые ДТА и TG пленок АОА, полученных в растворах вышеперечисленных карбоновых кислот. На кривой ДТА пленки из раствора щавелевой кислоты (1) присутствует экзоэффект при 830°C и нагрев ее сопровождается потерей массы (кривая TG). По характеру кривых можно заключить, что образец напоминает оксиды из серной кислоты [8], лишь кристаллизация (экзоэффект при 830°C) его идет при температуре примерно на 100°C ниже.

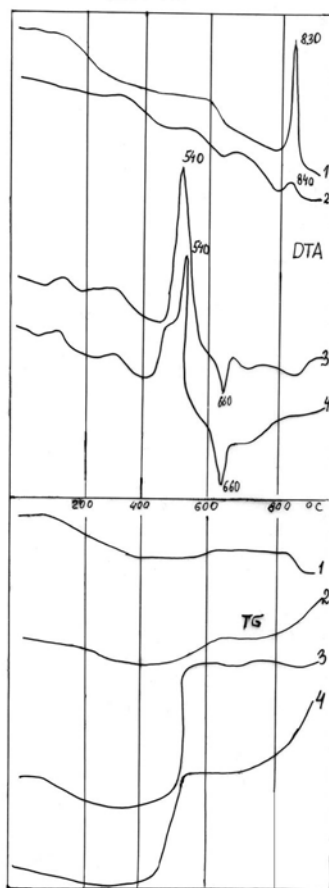


Рис. 1. Кривые ДТА и TG АОА, полученных в растворах щавелевой (1), малоновой (2), глутаровой (3) и адипиновой (4) кислот.

Пик экзоэффекта образца АОА, сформированного в растворе малоновой кислоты (кривые 2) приходится на 840°C , т.е. близок к экзоэффекту пленки из щавелевой

кислоты, однако он стал ниже и уширился, а начиная с 500°C идет увеличение массы образца.

Попытки получения анодных пленок в янтарной кислоте не дали результата: анодный оксид не образовывался при любых параметрах анодирования, использованных в работе. Вместо формирования пленки происходила сквозная, питтинговая коррозия алюминия.

Дериватограммы пленок сформированных в растворах глутаровой (кривые 3) и адипиновой (кривые 4) практически тождественны между собой, но резко отличаются от таковых для пленок из растворов щавелевой и малоновой кислот. Это выражается прежде всего в том, что экзопики у них проявляются в районе 540°C . Пленки почти безводны и начиная с 400°C они резко увеличивают массу. Можно с большой вероятностью утверждать, что эти АОА представляют собой оксиды иного типа, чем обычные хорошо известные оксиды. Специфичность полученных АОА подтверждает рентгеноструктурный анализ. Рентгенограммы четырех образцов представлены на рисунке 2. Расчет рентгенограмм для двух образцов и справочные данные по $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приведен в таблице.

Таблица. Расчет межплоскостных расстояний (d_{hke}/n) и оценка относительной интенсивности дифракционных линий.

Образец №2		Образец №4		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, низкотемп.	
$I_{\text{отн.}}$, эксп.	d_{hke}/n , эксп	$I_{\text{отн.}}$, эксп	d_{hke}/n , эксп	d_{hke}/n , табл	$I_{\text{отн.}}$, табл

сл.	5,94				
ср.	5,07				
ср.	4,74	ср.	4,64		
о.с.	4,17	с.	4,17		
с.	3,78	ср.	3,78		
с.	3,22	ср.	3,39		
с.	2,93	с.	2,77		
ср.	2,61				
о.сл.	2,51	о.с.	2,40	2,39	19
о.с.	2,34	с.	2,28	2,28	13
о.с.	2,01	о.с.	1,97	1,98	72
о.сл.	1,89				
о.сл.	1,75				
о.сл.	1,66				
о.сл.	1,59	с.	1,51	1,52	6
о.сл.	1,49				
о.с.	1,43	о.с.	1,39	1,40	100
о.сл.	1,28	о.сл.	1,24		
о.с.	1,21	сл.	1,21		
с.	1,16	ср.	1,13	1,14	13
ср.	1,01	сл.	1,02		
с.	0,92	ср.	0,98	0,99	6
о.сл.	0,91	о.сл.	0,93		
с.	0,90	о.сл.	0,91		
с.	0,83	о.сл.	0,90		
о.с.	0,78	ср.	0,88	0,88	6
		о.сл.	0,82		
		с.	0,81	0,81	6

Относительная интенсивность экспериментальная оценена визуально по плотности почернения линий. Условные обозначения: о.с. – очень сильная, с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая, о.сл. – очень слабая.

Сравнение экспериментальных значений межплоскостных расстояний (d_{nke}/n) и относительных интенсивностей, рассчитанных для исследуемого образца с соответствующими табличными данными, позволяет сделать вывод, что образцы 1, 2, 3 представляют собой механическую смесь по крайней мере двух кристаллических фаз, а именно: чистого алюминия и оксида алюминия, идентифицировать который не удалось, поскольку он не соответствует ни одной из известных модификаций алюминия.

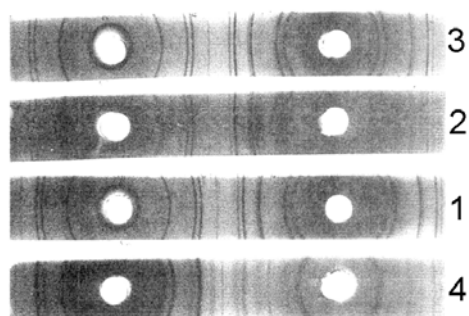


Рис. 2. Рентгенограммы анодных оксидов алюминия из адипиновой (1, 2, 3) и щавелевой (4) кислот после кристаллизации: 1 - нагрев 700⁰С, 2 – 920⁰С (в атмосфере CO₂), 3 – 920⁰С, 4 – 920⁰С.

Образец 4 не содержит чистого алюминия, а является смесью двух кристаллических фаз, одна из которых γ -Al₂O₃ низкотемпературная модификация, а другой оксид идентифицировать не удалось.

Системный подход к подбору электролитов, использованный в данной работе (выбор гомологического ряда двухосновных органических кислот), позволил выявить две группы оксидов, разных по структуре и свойствам. Как известно, большинство АОА изначально рентгеноаморфны, их кристаллизация происходит при нагреве выше 800 - 900⁰С, они превращаются в γ -Al₂O₃. Такими оказались оксиды, полученные в щавелевой и малоновой кислотах. В небольшом количестве в них присутствовал какой-то еще специфический оксид, параметры которого в полной мере не соответствуют ни одному из известных форм Al₂O₃.

Кристаллизация АОА из глутаровой и адипиновой кислот начинается уже при 540⁰С и приводит к образованию только одной неизвестной формы Al₂O₃. Кристаллизация этих оксидов идет с повышением массы, что безусловно свидетельствует о поглощении кислорода воздуха, и с образованием оксидов с более высокой координацией алюминия по кислороду. Попытки провести исследования АОА в безкислородной атмосфере (в частности в CO₂) не привели к определенному выводу, т.к. и CO₂ имел небольшие примеси кислорода, да и вероятность подсоса воздуха в условиях эксперимента нельзя исключать. Тем не менее интенсивность линий на рентгенограмме (рис.2, образец 2) оказалась в этом случае сниженной, да и повышение

ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ (АОА), СФОРМИРОВАННОГО В РАСТВОРАХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

массы пленки при нагреве было меньше, что говорит о меньшем количестве образовавшейся неуставленной кристаллической фазы.

Получение двух разных типов оксидов в гомологическом ряду кислот позволяет предположить, что на ход формирования оксида в электролите влияет длина цепи органической молекулы: при короткой цепи формируются оксиды, кристаллизующиеся при температурах выше 800°C, а при длинных цепях – кристаллизация сформированных оксидов идет при 540 - 600°C. В растворах янтарной кислоты формирование оксидов не идет: по ней как бы проходит граница. Повышение массы оксидов при нагреве из малоновой кислоты (и в незначительной степени даже в щавелевой, в районе 500 - 700°C, кривая TG) позволяет сделать предположение, что зачатки структур, приводящих к низкотемпературной кристаллизации (порядка 540 - 600°C) есть и в этих анодных оксидах алюминия, но реализуется другая схема процесса, приводящая к γ - Al_2O_3 .

Представляется, что приведенные экспериментальные данные имеют большую практическую перспективу, т.к. позволяют осознанно формировать АОА с заранее заданной конкретной структурой.

В дальнейшем представляло интерес сравнить полученные данные с характеристиками пленок из стандартных электролитов. Для этого были выбраны [16] два доступных промышленных электролита анодирования (ГОСТ 9.305-84) и полученные в них пленки проанализировали по тем же методикам. Первый электролит на основе щавелевой кислоты (50 г/л) содержал еще лимонную кислоту (40 г/л) и борную (10 г/л), а во второй, кроме указанных кислот (но в другой пропорции), входили в состав CrO_3 (8 г/л) и TiCl_3 (20 г/л).

Дериватограмма пленки из первого электролита (рис. 3, кривые 1) подтвердила сделанные ранее выводы о том, что в пленку, независимо от состава электролита, всегда входит лишь один структурный анион [9]. Несмотря на трехкомпонентность системы в состав пленки вошел лишь оксалат ион и дериватограмма представляет собой типичную дериватограмму пленки из щавелевой кислоты.

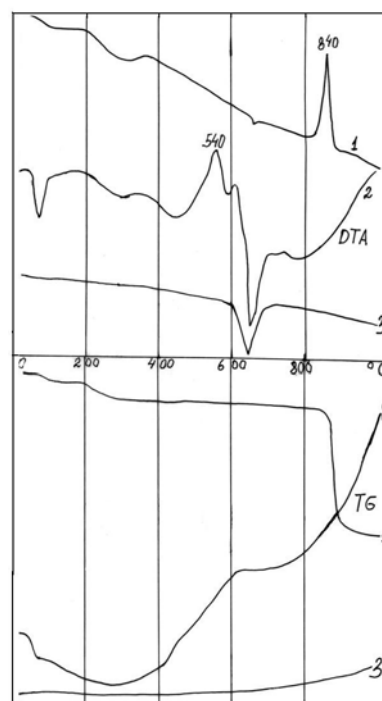


Рис. 3. Кривые ДТА и TG АОА, сформированного в промышленных электролитах (1, 2) и порошка алюминия (3).

Наибольший интерес вызвал АОА из второго электролита, полной неожиданностью было то, что его дериватограмма (кривые 2) даже в мелких деталях похожа на дериватограмму пленки из глутаровой кислоты. Это дает основание говорить о том, что в данном электролите сформировался оксид с такой же структурой, что и оксид из глутаровой и адипиновой кислот. Получается, что характер формирующейся матрицы (в терминах клатратной теории – «хозяина» [17]) не зависит от состава электролита, а определяется совокупностью каких-то факторов, не последнюю роль, вероятно, играют стерические.

Поскольку в анодных пленках после формирования оставалось небольшое количество металлического алюминия (об этом свидетельствуют рентгенография и термография – эндозффекты плавления алюминия на ДТА в районе 640-660°C) возник вопрос, не принадлежат ли выявленные в работе эффекты самому металлу? Чтобы рассеять эти сомнения, была снята дериватограмма порошка алюминия (рис. 3, кривая 3). На кривой ДТА проявился четкий эндозффект при 660°C и отсутствовали другие. Небольшой привес массы, что свидетельствует об окислении алюминия

кислородом воздуха, происходит выше 700 – 800⁰С и по масштабу несравним с возрастанием массы анодных пленок.

Что касается конкретных эксплуатационных свойств анодных пленок из промышленных электролитов, то можно отметить, что пленки из второго электролита корродировали сильнее, когда снижалась их отражательная способность и чем однороднее становилась поверхность, согласно микроскопии. Этот, на первый взгляд, неожиданный результат легко объясняется тем, что титан, вошедший в состав пленки, хорошо растворяется в минеральных кислотах, а коррозионные испытания проводились в кислой среде и, по-видимому, потеря массы шла не за счет растворения оксида, а за счет титана. При замене в этом электролите титановой соли на медную показатель коррозии снизился от 0,112 до 0,013, т.е. на порядок. Наивысшую отражательную способность имеют пленки, полученные из электролитов, в состав которых входит борная кислота, хотя микрофотографии выявляют явную пористость оксидов при зеркальной микроповерхности. Эти же образцы имеют наивысшую кислотостойкость.

Результаты исследований, приведенные в данной работе, расширяют представления об анодных оксидах алюминия и открывают новые возможности по формированию оксидов с определенной структурой и необходимыми свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богоявленский А.Ф., Аверьянов Е.Е. Николай Петрович Слугинов. – Казань.: Изд-во Казанского университета, 1981. - 70 с.
2. Верещагин В.И., Козик В.В., Сырямкин В.И. и др. Полифункциональные неорганические материалы на основе природных и искусственных соединений. – Томск.: Изд-во Томского университета, 2002. -358 с.
3. Третьяков Ю.Д., Лепис Х. Химия и технология твердофазных материалов. М.: Наука, 1985. – 198 с.
4. Сайфулин Р.С. Композиционные покрытия и материалы. М.: Химия, 1977. – 272 с.
5. Сергеев А.Н., Верещагин В.И., Бородин Ю.В., Вихарев А.А. Получение золь-гель методом Al₂O₃ для микрокомпозиционной керамики. // Стекло и керамика, 1998. №9. - С. 21-22.
6. Семченко Г.Д. Золь-гель процесс в керамической технологии. – Харьков, 1997. – 143 с.
7. Белов В.Т. Анодное окисление алюминия и его анодный оксид. – Казань, 1995. – 122 с.
8. Компанеец Е.Ю., Вихарев А.В. Влияние условий наполнения анодного оксида алюминия на характер его связи с водой. // Защита металлов, 1978. №4. - С. 441-444.
9. Вихарев А.В., Бочкарева Н.Н., Дозорцева Н.С. О составе анодных пленок на алюминии. // Защита металлов, 1982. №1. - С. 125-128.
10. Голубев А.И. Анодное окисление алюминиевых сплавов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. – С. 199.
11. Вихарев А.В., Черных М.А., Вагина Э.А. Исследование анодного оксида алюминия, сформированного в хромовой кислоте. // Защита металлов, 1985. №4. - С. 601-604.
12. Черных М.А., Вихарев А.В., Овсянникова Н.Г. О влиянии структурных анионов на процесс кристаллизации анодных оксидов алюминия при нагреве. // Журнал прикладной химии, 1981. №10. - С. 2301-2303.
13. Вихарев А.В., Компанеец Е.Ю., Соловьева Н.А. Состав и термостабильность анодных оксидов алюминия. // Журнал прикладной химии, 1994. №7. - С. 1100-1104.
14. Лихтенберг Э. Исследование механизма анодного оксидирования алюминия и структуры оксида. // Журнал прикладной химии, 1961. №6. - С. 1286-1288.
15. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физмат, 1961. - 341 с.
16. Аверьянов Е.Е. Справочник по анодированию. М.: Машиностроение, 1988. - 224 с.
17. Компанеец Е.Ю., Вихарев А.В. О кватратной природе пористых анодных окисных пленок. // Тезисы докладов Всесоюзной научно-практической конференции. Теория и практика электрохимических процессов. - Барнаул, 1990. - С. 136.