оксида на алюминии. Он оказывается равным (6,47±0,32) В.

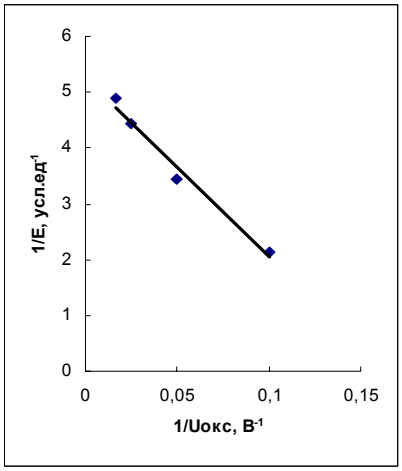

Рисунок 4 – Зависимость $E_{изм}^{-1}$ от $U_{окс}^{-1}$, полученная на основе экспериментальных данных

На осциллограмме гальваностатического режима (рис.1.) этот скачок $U_{окс}$ хорошо наблюдается в начальной стадии процесса и составляет (3,85±0,19) В.

ЛИТЕРАТУРА

1. Одынец Л.Л., Орлов В.М. Анодные оксидные пленки. – Л.: Наука, 1990. – 200с.

2. Чернышев В.В., Шрамченко Ю.С. Применение синхронного осциллографирования для анализа процессов анодного оксидирования// Конденсированные среды и межфазные границы. – 2005. – Т.7, вып. 4. – С. 454-457.

КИНЕТИКА РОСТА НАНОПОРИСТЫХ СЛОЕВ АНОДНЫХ ОКИСЛОВ АЛЮМИНИЯ В МУЛЬТИФРАКТАЛЬНОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ

И.А. Попова, А.П. Павин, Н.М. Яковлева

Произведена мультифрактальная параметризация (МФ-параметризация) структуры пористых анодно-окисных слоёв на алюминии, полученных в азотнокислом электролите. Рассчитан ряд мультифрактальных параметров (МФ-параметров): обобщённые энтропии и эффективные количественные характеристики однородности и упорядоченности структуры. Обнаружена корреляция МФ-параметров с некоторыми физико-химическими свойствами объекта. С помощью МФ-параметризации установлены оптимальные режимы формирования нанопористых слоёв оксидов алюминия.

ВВЕДЕНИЕ

С точки зрения фрактальных концепций в структуре неупорядоченных систем выделяются мезонеоднородности различной природы (например, сеточные, ячеистые структуры и т.д.), которые во многом определяют кинетику неравновесных систем. В нашей работе использована методика мультифрактального анализа (МФ-анализа) [1] структуры аморфных пористых пленок на алюминии, полученных электрохимическим окислением в азотнокислом электролите при различных режимах формирования пленок [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рельеф поверхностей оксидных пленок исследовался методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе РЭМ-200. Фрагменты поверхности структуры изображены на рис. 1 (a, b), а их компьютерная аппроксимация соответственно на рис. 1 (c, d). Обработка полученных аппроксимированных изображений поверхности структуры осуществлялась с помощью программы MFRDrom [3] на основе определенных способов генерации меры.

Исходное пространство разбивается на более мелкие ячейки различных масштабов, по которым затем рассчитывается мера носителя. Далее следует математическое моделирование взаимопроникающих множеств, с помощью которых описывается мультифрактальность исследуемой структуры. Результатом обработки является получение канонических спектров сингулярностей f(α) и спектров обобщённых энтропий (размерностей) Реньи D_q (по большим масштабам). Также рассчитаны соответствующие им «инвертированные» псевдоспектры (по малым масштабам) (рис. 2).

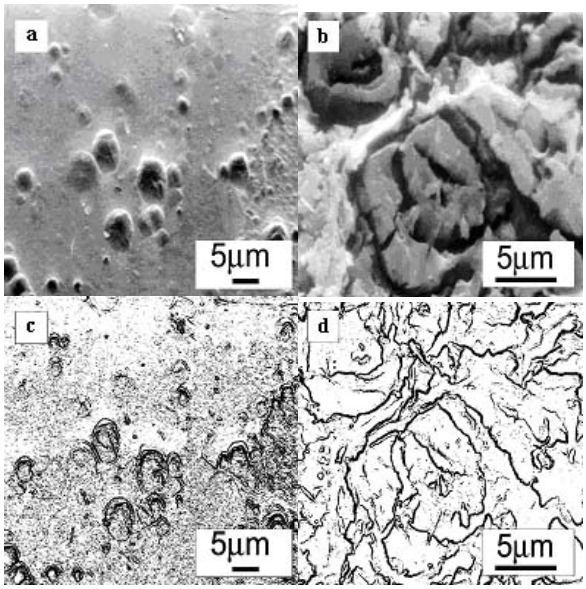

Рисунок 1 – РЭМ-изображения поверхности окисла алюминия при различных плотностях тока и временах анодирования: a) j_a = 100 А/м^2 в течение 1 мин, b) j_a = 1000 А/м^2 в течение 10 мин

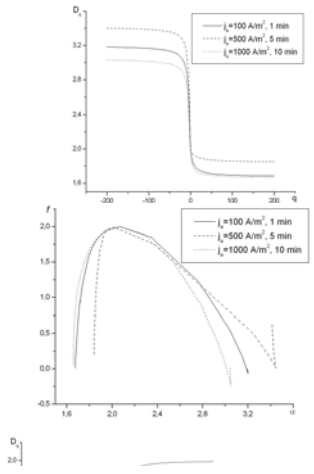

Рисунок 2 – Канонические спектры энтропий Реньи (a) и спектры сингулярностей f(α) (b); соответствующие им псевдоспектры (c,d)

По полученным спектрам определен ряд МФ-параметров при положительных q (в нашем случае q_{max}= 200): обобщенные энтропии (размерности)D_q, $K=D_{-200}–D_{200}$; эффективные количественные характеристики однородности и упорядоченности структуры, соответственно обозначаемые f_{200}, $\Delta_{200} = D_1 – D_{200}$.

Кратко охарактеризуем наиболее важные МФ-параметры D_q и Δ_q.

Характеристики D_q несут некоторую количественную информацию о термодинамических условиях формирования изучаемых структур. В частности, в данном случае можно сказать, что большие значения D_q (при q>>1) соответствуют большим значениям энтропии. С помощью D_q можно, с одной стороны, эффективно опознавать внешне неразличимые или слаборазличимые структуры, полученные в одних и тех же условиях, а с другой стороны, устанавливать взаимосвязь с условиями формирования структур.

Показатель Δ_q отражает степень упорядоченности и нарушения фрактальной симметрии для общей конфигурации исследуемой структуры в целом. Увеличение (по модулю) Δ_q для исследуемой серии структур показывает, что в структуре становится больше периодической составляющей, и в ней возрастает степень нарушения симметрии. Величины Δ_q, полученные из канонических и псевдоспектров, отражают несколько разную упорядоченность. Показатель Δ_q, полученный из канонических (canon) спектров отражает степень упорядоченности и нарушения симметрии для макроконфигурации исследуемой структуры. Для псевдомультифрактального (pseudo – от греч. «прилегающий») варианта расчёта показатель Δ_q отражает степень нарушения локальной симметрии изучаемой структуры по отношению к мультифрактальному преобразованию. Наличие псевдоспектров можно рассматривать как собственное свойство носителя меры связанное с нарушением симметрии его геометрической структуры [4].

Обратимся к рис. 3, на котором представлено поведение описанных МФ-параметров в зависимости от плотности тока и времени анодирования для двух вариантов расчёта: канонического – на уровне общей конфигурации структуры формирующейся плёнки – (рис. 3a,b) и псевдоварианта – на локальном уровне – (рис. 3c,d).

Анализ кривых, изображённых на рис. 3a,b показывает снижение соответствующих МФ-параметров до момента времени, равного 5 мин., а после этого времени характер их изменения меняется на противоположный.

На локальном уровне расчёта кривых также наблюдается наличие некоей точки перегиба.

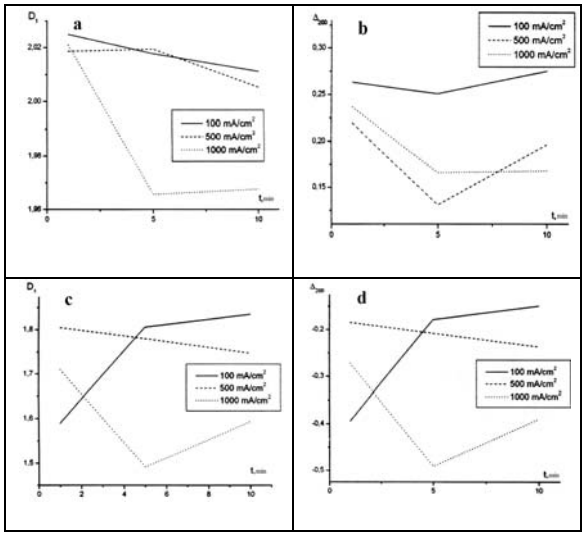

Рисунок 3 – Зависимости МФ-параметров от плотности тока и времени анодирования: a,b – canon-вариант расчёта, c,d – pseudo-вариант расчёта

Этот факт свидетельствует об имеющем место неравновесном фазовом переходе, что связано со сменой механизма процессов образования анодно-окисного пористого покрытия. В точке фазового перехода (точка бифуркации) поведение системы металл-оксид-электролит отличается повышенной нестабильностью, что отражается и на поведении обобщенных энтропий (размерностей) Реньи D_q (рис. 3a,c).

Кроме того, наблюдается корреляция поведения МФ-параметров с некоторыми физико-химическими характеристиками нанопористых покрытий окисла алюминия, например, с изменением коэффициента покрытия R, характеризующего эффективность процесса при анодировании алюминия [5].

Известно, что неравновесные среды в структурном плане представляют иерархию пространственных неоднородностей вплоть до макромасшабов. Поэтому в работе нами предпринята попытка описать мезоструктурную неоднородность анодных пористых слоев окислов алюминия с помощью пространственного представления МФ-параметров в некотором абстрактном пространстве P (j_a, t), где j_a – плотность анодного тока, а t - время анодирования. На рис. 5a представлено поведение параметра D_1, а на рис. 5b параметра Δ_{200} в пространстве P (j_a, t). Отметим необычное направление осей пространства P (j_a, t), выбранное нами из соображений максимальной наглядности.

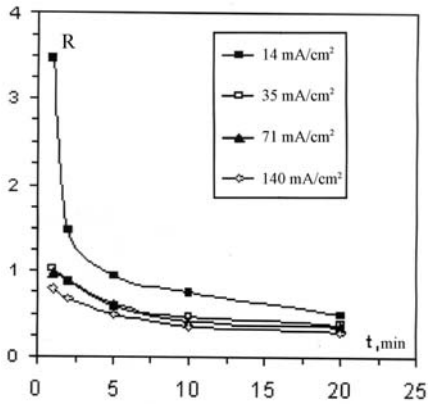

Рисунок 4 – Изменение коэффициента покрытия R со временем анодирования и плотности тока

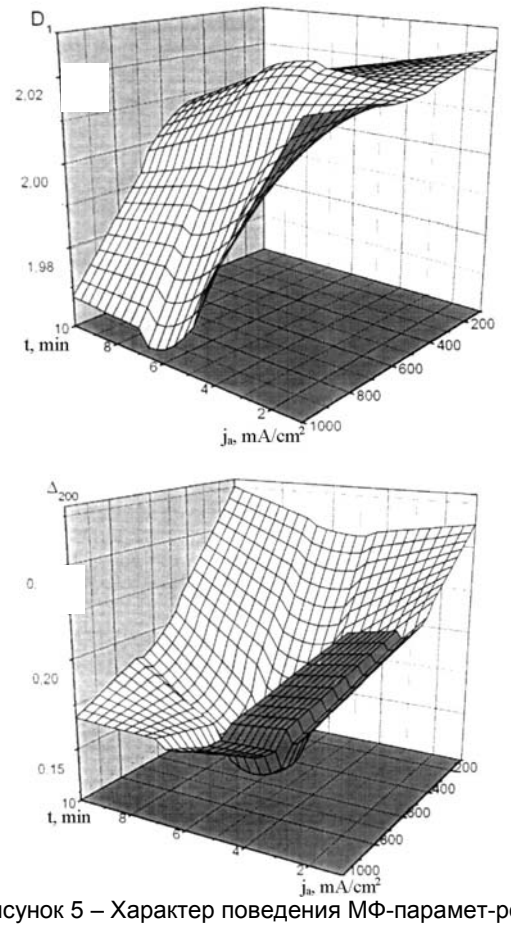

Рисунок 5 – Характер поведения МФ-парамет-ров D_1 (a) и Δ_{200} (b) в пространстве P (j_a, t)

Построение пространственных моделей поведения МФ-параметров наводит на мысль о возможности построения набора плоскостных сечений таких моделей, т.е. «изо-

проекций», на которых, например, параметр Δ_q является константой.

Использование таких проекций позволяет наглядно установить взаимосвязь состояния структуры с условиями ее формирования и сделать выводы об оптимальных тенденциях ее поведения, например, рис. 6 иллюстрирует набор сечений модели, изображённой на рис. 5b.

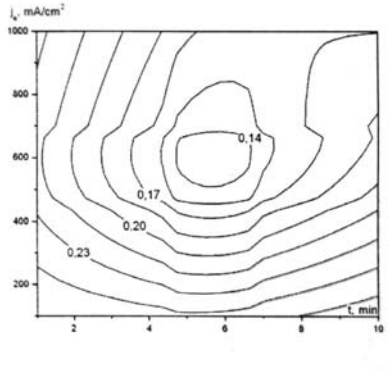

Рисунок 6 – Проекции изо-$\Delta_{q=200}$ на плоскость (j_a, t)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, применение мультифрактального подхода при исследовании неравновесной структуры анодных пористых окислов на алюминии позволяет параметризировать структуную неоднородность исследуемого материала и прогнозировать оптимальные тенденции их поведения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Встовский Г.В., Колмаков А.Г., Терентьев В.Ф. // Металлы. – 1993. – №4. – С. 164-178.

2. Yakovleva N.M., Yakovlev A.N., Chupakhina E.A. // Thin Solid Films. – 2000. – V.366. – P. 37-42.

3. Vstovsky G.V. Transform Information: A Symmetry Breaking Measure // Foundations of Physics. – 1997. – V.27, №10. – P.1413-1444.

4. Встовский Г.В., Колмаков А.Г., Бунин И.Ж. Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов. – М.-Иж.: Научно-издательский центр «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. – С.116.

5. Yakovleva N.M., Anicai L., Yakovlev A.N. // Thin Solid Films. – 2002. – V.416. – P. 16-23.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ В ПРОЦЕССЕ ПОСЛЕАНОДНОЙ ОБРАБОТКИ АНОДНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК

А.А. Вихарев, А.В. Вихарев, И.С. Мартыненко

Исследована возможность применения золь-гель технологии на стадии послеанодной обработки анодированных изделий из алюминия. Показано, что метод приемлем для этих целей, но требует более глубокой проработки и усовершенствования.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в области материаловедения при получении новых и улучшении свойств традиционных материалов широкое распространение получил золь-гель метод. [1, 2] Сам по себе этот метод не нов и впервые был предложен Роем [2]. Гелеобразование было исследовано при гидролизе этаноловых растворов $Si(OC_2H_5)_4$, $Al(OC_4H_9)_3$, $NaOCH_3$, $KOCH_3$.

В настоящее время золь-гель технология является одним из наиболее интенсивно развиваемых и перспективных методов получения стекол и тонкопленочных композиционных материалов.

Получение пленок этим методом основано на свойстве алкоксидов металлов подвергаться частичному или полному гидролизу с последующей поликонденсацией и образованием пространственных структур в виде гелей. Важным достоинством золь-гель метода является возможность получения материалов с разными свойствами при изменении ряда параметров на различных этапах технологического процесса за счет равномерного (на молекулярном уровне) распределения компонентов в исходном растворе. Этим методом возможно получать равномерные пленки сложного состава на основе твердых растворов, химических соединений, включений другой фазы. Возможно получение мелко- и крупнокристаллических пленок.