

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, изображенной на рис. 5b.

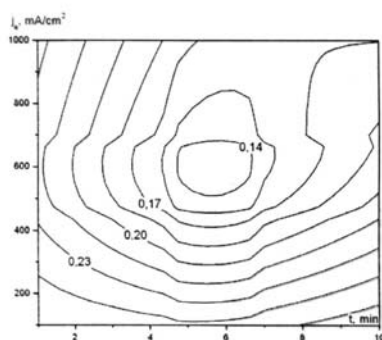


Рисунок 6 – Проекция изо- $\Delta_q=200$ на плоскость (j_a, t)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, применение мультифрактального подхода при исследовании неравновесной структуры анодных пористых окислов на алюминии позволяет параметризовать структурную 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 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, NaOCH_3 , KOH .

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 основа-

но 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.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ В ПРОЦЕССЕ ПОСЛЕАНОДНОЙ ОБРАБОТКИ АНОДНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК

В традиционной технологии получения анодных оксидов алюминия обязательным этапом является послеанодная обработка анодированных изделий. Золь-гель технология, по нашим данным, для этих целей до сих пор не использовалась. Учитывая хорошие результаты, получаемые исследователями для модификации разнообразных поверхностей в других областях, решено было воспользоваться этой технологией для послеанодной обработки анодированных изделий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оценка получаемых анодных пленок проводилась по коррозионной стойкости, отражательной способности и по данным оптической микроскопии. Термическое поведение пленок оценивалось по данным дериватограмм.

Коррозионные испытания анодных оксидных пленок проводились в растворе сульфата натрия (10 г/л) с добавлением уксусной кислоты до pH, равного 3,6 – 3,8 с последующей добавкой серной кислоты до pH раствора 2,5. Время эксперимента составило 20 минут при температуре коррозионного раствора 90°C. По изменению массы образца до коррозии и после нее рассчитывали показатель коррозии.

$$K = (m_0 - m_1) / S \cdot t, \text{ мг/м}^2 \cdot \text{мин},$$

где m_0 – масса образца до коррозии, мг,

m_1 – масса образца после коррозии, мг,

S – площадь образца, м^2 ,

t – время коррозионных испытаний, мин.

Определение отражательной способности образцов проводилось на спектрофотометре «Specol-10». За 100% был принят не анодированный образец, который имел максимальную отражательную способность по отношению к воздуху при длине волны 750 нм. Все дальнейшие измерения анодированных и окрашенных образцов проводились при данной длине волны.

Для фотографирования полученных анодных пленок использовался стандартный оптический микроскоп. В микроскопе использовалась приставка позволяющая производить съемку в заоккулярной плоскости.

Термогравиметрический анализ проведен по методу Паулик – Эрдей.

Прежде, чем непосредственно наносить на поверхность изопропилат алюминия, было решено провести исследование процесса гидролиза изопропила. Гидролиз проводили в колбе с абсолютизированным изопропиловым спиртом, к которому добавляли кон-

тролируемое количество воды от 1 до 30% (по массе). В результате этой операции, при любой из исследованных концентраций воды, оказалось, что при гидролизе образуются, судя по внешнему виду, три разных продукта. На дне колбы образовался твердый продукт зеленовато-синего оттенка, в объеме колбы – бесцветное прозрачное вещество, а на поверхности сформировались глянцевые кристаллы цвета слоновой кости. Для каждого из выделенных продуктов были сняты дериватограммы.

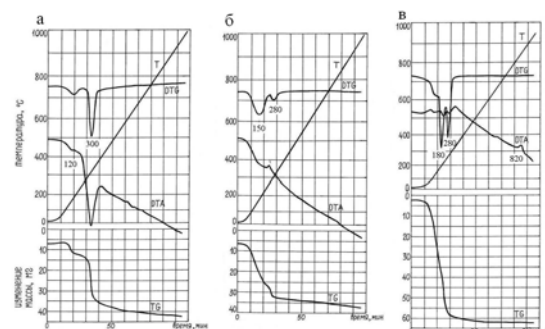


Рисунок 1 – Дериватограмма вещества образовавшегося по золь-гель методу, а) на дне колбы, б) на поверхности продукта, в) во внутреннем объеме продукта

Наиболее интересна, по количеству проявившихся термоэффектов, дериватограмма продукта, взятого из внутреннего объема вещества (рис. 1 а). На ней видны в низкотемпературной области три эндозффекта при 140, 220 и 290°C, и экзозффект при 750°C. Потеря массы практически прекращается около 300°C.

Таблица 1
Коррозионная стойкость и отражательная способность анодных оксидных пленок, полученных при силе тока 1 А/дм² и наполненных золь-гель методом

Электролит	Коэффициент коррозии, К г/м ² ·мин	Коррозионная стойкость 10/К	Отражательная способность, %
H ₂ SO ₄ 20%	0,143	69,9	45
NaOH 0,08M	0,119	84,0	28
NaOH 0,8M	0,145	70,0	62

На кривой ДТГ и ДТА, дериватограммы вещества, образовавшегося на дне колбы

(рис. 1 а), четко проявляются два эффекта – при 100 и 300°C. Основная потеря массы заканчивается при 560 С.

На первый взгляд, дериватограмма вещества, сформировавшегося на поверхности реакционной смеси (рис. 1 в), кажется похожей на предыдущую дериватограмму (рис. 1 б), но значительные количественные отличия не позволяют признать их тождественными. Да и потеря массы фактически прекращается при 340°C.

Дериватограммы показывают, что, как и предполагали, в разных частях колбы образовались разные продукты. Об этом свидетельствует их термостойкость: первый, из внутреннего объема реакционной смеси, частично гидролизированный изопропилат алюминия, полностью переходящий в Al_2O_3 уже при 300°C [2]. В отличие от остальных двух продуктов он псевдоаморфный и переходит в кристаллическую фазу лишь при 750°C. Об этом свидетельствует экзозэффект. В литературе [4] есть указание, что при температуре некоторые аморфные формы оксида алюминия переходят в $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Что касается вещества со дна колбы, то это, безусловно, тригидроксид алюминия (байерит). Его дериватограмма даже в деталях совпадает с таковой, описанной в литературе [4]. Проведя расчет брутто-формулы по потере массы исследованного образца, получили, что она отвечает составу: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,75\text{H}_2\text{O}$. В пределах точности метода, продукт почти полностью соответствует байериту. Совпали и данные по термостабильности – 540°C.

Вещество, образовавшееся на поверхности реакционной смеси, безусловно не байерит. На это указывает различие температур первого эндозэффекта. К тому же, их природа различна. У исследуемого вещества при первом эндозэффекте теряется масса в пределах 30%, тогда как у байерита около 5%. Да и состав его по брутто-формуле, вычисленной по потере массы – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, не соответствует ни одной из описанных гидратных форм. Как видно, он намного больше оводнен и термостабильность приобретает около 340°C, т.е. на 200°C раньше, чем байерит. Нельзя это вещество отнести и к бемиту. У последнего второй экзозэффект проявляется при 420°C, хотя первые совпадают (при 140°C) и по количеству воды, теряемой при этой температуре, они близки.

Вещество, образовавшееся на поверхности реакционной смеси, представляет собой, видимо, промежуточную гидратную

форму между байеритом и бемитом. Характер обоих эндозэффектов говорит о том, что в этом веществе одна часть воды связана с Al_2O_3 также, как в байерите, а другая – как в бемите, хотя общее количество воды в нем значительно больше, по сравнению с тем и другим. Возможно это так называемая «неустойчивая модификация бемита» [4]. Вышеуказанные результаты и литературные данные наводят на мысль, что в тонких пленках гидролиз изопропилата алюминия может пойти совершенно по другой схеме. Возможно, это и произошло реально.

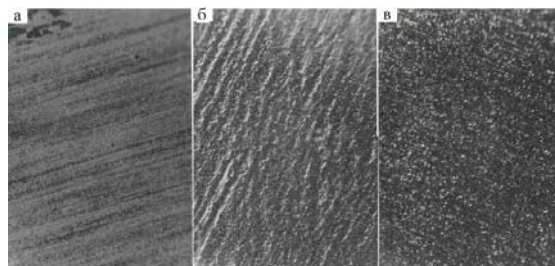


Рисунок 2 – Микрофотография при увеличении 64^х: а) пластины, анодированной в серной кислоте, не наполненной, б) пластины, анодированной в серной кислоте, наполненной золь-гель методом, в) пластины, анодированной в растворе гидроксида натрия, наполненной золь-гель методом

Изопропилат алюминия прекрасно наносился на поверхность ненаполненного анодного оксида (рис. 2 а) в виде ровного покрытия, но по мере протекания процессов гидролиза, пленка превращалась в белую пушистую массу. Первоначально адгезия была удовлетворительной, но затем образовавшийся гидроксид алюминия постепенно осыпался. Если бы не это обстоятельство, то по коррозионной стойкости указанные пленки вполне удовлетворяли запросам практики. Результаты по отражательной способности и коррозионной стойкости пленок обработанных золь-гель методом представлены в таблице. Микрофотографии анодированных пластин, наполненных золь-гель методом, приведены на рис. 2 (а, б). Они свидетельствуют о том, что независимо от природы анодных оксидных пленок, поверхности изделий после такого наполнения нивелируются, но не становятся идентичными. Коэффициент коррозии приблизительно одинаков, не выходит за пределы ошибки эксперимента, и в среднем равен 0,136 г/м²·мин, тем не менее, отражательная способность колебалась от 30 до 60%, т.е., хотя, золь-гель метод и нивелирует пленки, отражательная способность у них

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ В ПРОЦЕССЕ ПОСЛЕАНОДНОЙ ОБРАБОТКИ АНОДНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК

разная.

По-видимому сказывается различная степень дисперсности образовавшихся пленок, а она, несомненно, определялась различием дисперсности анодной подложки, зависящей от электролита анодирования.

Проанализировать продукт гидролиза изопропилата алюминия в тонком слое не удалось из-за его малого количества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Золь-гель метод применим для модификации анодных оксидных поверхностей. Применение оправдано лишь тогда, когда достигаемый результат дает некий сверхположительный эффект в улучшении качества покрытия, или придает ему какие-то новые уникальные функциональные свойства. В противном случае прибегать к золь-гель технологии не имеет смысла из-за дороговизны и многостадийности технологии, а также, нестабильности получаемых продуктов. Метод

требует углубленного изучения и усовершенствования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борило Л.П. Тонкопленочные неорганические наносистемы. – Томск: ТПУ, 2003. – 134 с.
2. Сычев М.М. Перспективы использования золь-гель метода в технологии неорганических материалов // Журнал прикладной химии – 1990. – Т. 63, №3. – С. 489-498.
3. Дудкин Б.Н., Канаева С.И., Мاستихин В.М., Плетнев Р.Н. Трансформация структуры малых частиц оксида алюминия, полученного золь-гель способом из различных прекурсоров, при термообработке // Журнал общей химии. – 2000. – Т. 70., вып. 12. – С. 1949-1955.
4. Захарченя Р.И., Василевская Т.Н. Влияние температур на фазовый состав и свойства продуктов гидролиза алюмооксидов алюминия // Журнал прикладной химии. – 1992. – Т. 65., вып. 12. – С. 2707.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНОДНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

А.В. Вихарев, Т.А. Хабас, А.А. Вихарев

Исследовано влияние добавления анодных оксидов алюминия в состав керамической шихты на основе Al_2O_3 -AlN. Показано, что с увеличением доли высокодисперсного анодного оксид спекание улучшается. Образцы приобретают прочность. Величина влияния зависит от того, в каком электролите получен анодный оксид.

ВВЕДЕНИЕ

Вещества, имеющие ультрадисперсные размеры частиц – микрокластеры, наночастицы, тонкие пленки, вызывают большой интерес у исследователей [1]. Они все шире стали использоваться в различных производствах. Одним из таких примеров является применение их в технологии керамических изделий. В технологии керамических материалов сложные системы находят широкое применение благодаря комплексу свойств, привносимых каждым из компонентов. Нитрид алюминия обладает высокой теплопроводностью, твердостью, износостойкостью, *ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2 2006*

оксид алюминия – жаропрочен. Композиционный материал, включающий эти компоненты, должен быть достаточно термостоек и обладать хорошими триботехническими характеристиками. Нитрид алюминия может иметь разное строение кристаллов и частиц, особенно ценным для получения упрочненных армированием керамических материалов является прекурсор, содержащий нитевидные или иглообразные частицы (рис.1).

Зачастую спекание таких систем затруднено. К ним относится смесь оксида и нитрида алюминия. В качестве активирующей спекание добавки предлагается использовать