

УДК 544.65:544.4:661

**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АНОДНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ В ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЕ**

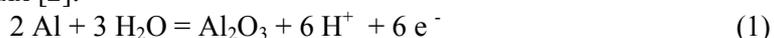
© 2010 Т. С. Лукащук, В. И. Ларин, С. В. Пшеничная

Исследованы закономерности получения наноструктурированных анодных оксидов алюминия, сформированных в щавелевой кислоте. Установлено, что изменение морфологии оксидной пленки связано с изменением плотности тока на  $j - \tau$  - кривых. Предложен механизм образования пористых анодных пленок на алюминии в щавелевой кислоте. Исследована зависимость толщины оксидной пленки от времени анодирования в гальваностатическом режиме. Рассчитаны соотношения температуры и плотности тока, обеспечивающие минимальное изменение геометрических параметров оксида алюминия. Предложена технология получения наноструктурированного анодного оксида алюминия в щавелевой кислоте.

**Ключевые слова:** алюминий, оксидирование, анодные оксидные пленки, наноструктура.

Анодное оксидирование алюминия и его сплавов применяется для придания изделиям широкого спектра функциональных свойств: высокой коррозионной стойкости, твердости, износостойкости, электроизоляционных свойств, декоративного вида и пр. Кроме того в последние годы повысилось внимание к изучению образования пористого оксида алюминия в связи с широким применением его в качестве исходного материала для получения наномембран и шаблонов для синтеза наноматериалов, так как характерной особенностью электрохимического оксидирования алюминия является возможность получения оксидов в виде структур, представляющих собой упорядоченные одинаковые ячейки, расположенные перпендикулярно поверхности металла и имеющие в центре микропору, размер которой порядка  $700 \div 1500$  нм [1].

Механизм пористого оксидирования до настоящего времени точно не установлен, однако, большинство ученых придерживается мнения, что основой образования как пористого, так и беспористого оксидирования алюминия является реакция взаимодействия алюминия с чистой водой, протекающая в сильных полях [2]:



При этом многие исследователи считают, что механизм образования обоих типов пленок одинаков, а пористые анодные оксидные пленки образуются только в особых случаях, когда происходит локальное растворение оксида под влиянием электрического поля [3 – 6].

Исходя из того, что одновременно с ростом толщины пленки с той же скоростью увеличивается и глубина пор, т. е. оставшийся нерастворенным барьерный слой постепенно переходит в стенки пор, авторы работы [7] утверждают, что оксид, из которого состоят стенки пор, имеет состав, аналогичный составу барьерного слоя с незначительными различиями в зоне пленка/раствор.

Следует отметить, что во всех, когда-либо предлагаемых теориях формирования пористых анодных оксидных пленок на алюминии, наиболее слабым местом является объяснение причин, приводящих к регулярному расположению пор. В последние годы появился ряд работ, в которых обсуждаются механизмы саморегуляции на стадии стационарного роста пор, а также возможность формирования малодефектной регулярной пористой структуры (названной самоупорядоченной или самоорганизованной) в электролитах на основе серной и щавелевой кислот в процессе длительного анодирования при избранных потенциалах [8 – 11]. Очевидно, что тщательный подбор условий анодирования уменьшает число дефектов в регулярном расположении пор, в особенности со стороны границы металл/пленка. Но во всех случаях происходит саморегуляция пористой структуры, в которой присутствуют дефекты в большей или меньшей степени. Механизм же такой саморегуляции в настоящее время остается самым неясным моментом в теории формирования пористых анодных оксидных пленок на алюминии.

Все это позволяет утверждать, что теория формирования пористых анодных пленок на алюминии далека от завершения.

Целью данной работы являлось исследование закономерностей получения наноструктурированных анодных оксидов алюминия, сформированных в щавелевой кислоте.

Оксидирование алюминиевых образцов на высокие напряжения осуществлялось с помощью потенциостата П-5827 М, к выходным клеммам которого подключался высокоомный делитель 100 : 1. Это позволяло расширить диапазон измерения высокоомного вольтметра и диапазон задаваемых напряжений потенциостата от 0 до 200 В по двухэлектродной схеме включения ячейки. Рабочие электроды изготавливались из алюминия марки А-00 (99,7% Al). Подготовка поверхности электродов перед каждым опытом включала в себя механическое полирование, травление в 5 моль/л растворе NaOH, обработку в разбавленном растворе HNO<sub>3</sub> с многократным промыванием дистиллированной водой после каждой операции. Вспомогательным электродом служили пластины из графитизированного каучука, площадь поверхности которых значительно превышала площадь рабочего электрода. Поляризационные измерения проводились в 0.01÷0.5 моль/л растворах щавелевой кислоты.

Толщину оксидной пленки барьерного типа определяли, исходя из соотношения:

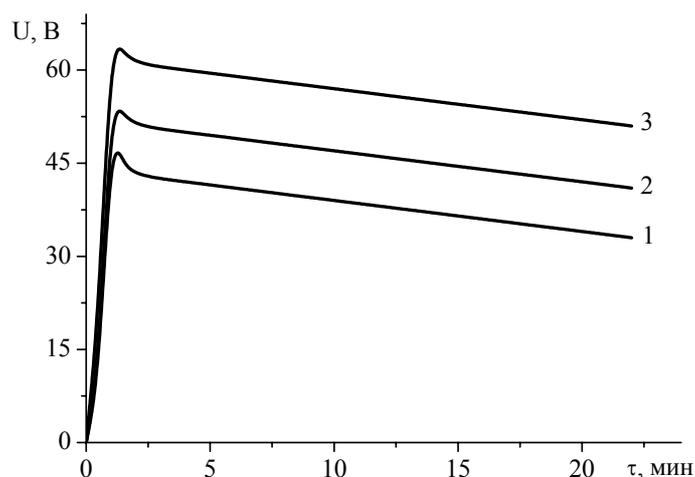
$$h = \alpha \cdot U_{\phi} \quad (2),$$

где  $h$  – толщина оксида, нм;  $U_{\phi}$  – напряжение формирования оксида, В;  $\alpha$  – константа роста оксида, для алюминия  $\alpha = 1.4$  нм/В [9].

Толщина пористых пленок определялась гравиметрически [11]. Исследование морфологии пленок осуществлялось методом растровой электронной микроскопии.

Оксидирование алюминия осуществлялось в гальваностатическом, потенциостатическом и комбинированных режимах.

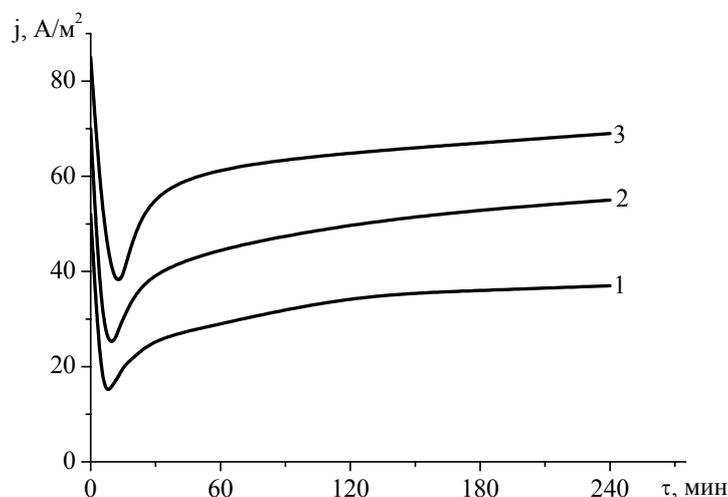
Из полученных данных было выявлено, что на протяжении всего процесса анодирования алюминия в гальваностатическом режиме (рис. 1) наблюдается непрерывное изменение напряжения, что приводит к непрерывному изменению периода структуры и размеров пор оксида алюминия, что, в свою очередь, вызывает разупорядочивание его структуры.



**Рис. 1.** Гальваностатические поляризационные кривые оксидирования алюминия в 0.5 моль/л щавелевой кислоте при  $j_a$  (А/м<sup>2</sup>): 1 – 100, 2 – 200, 3 – 500.

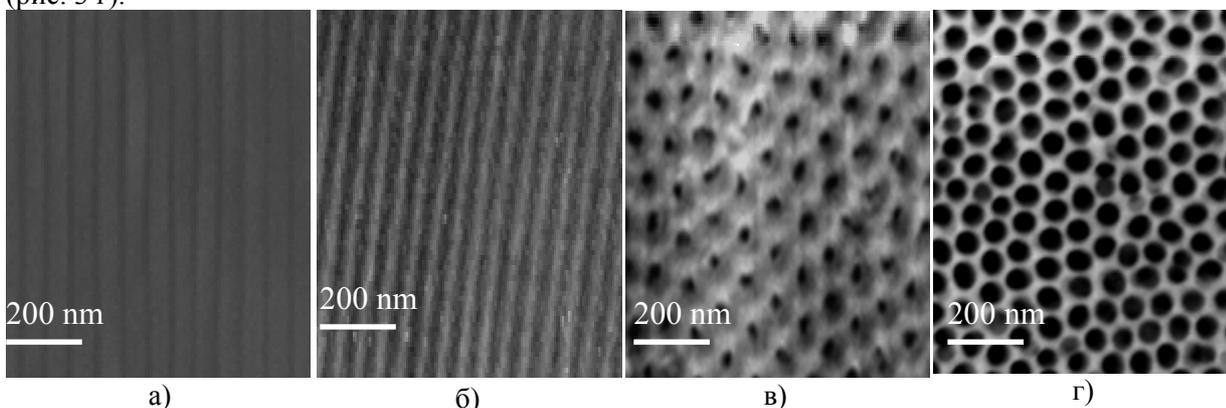
На рис. 2 приведены потенциостатические поляризационные кривые анодирования алюминия в щавелевой кислоте. Как видно из представленных зависимостей в момент включения напряжения сила тока в цепи имеет максимальное значение. Это обусловлено тем, что на поверхности алюминия еще нет пленки, и, следовательно, сопротивление в цепи незначительно. Сразу после включения напряжения начинается рост барьерного анодного слоя, создающего значительное сопротивление, что приводит к падению плотности тока в первые секунды анодирования. С увеличением толщины барьерного слоя увеличивается температура электролита в приэлектродном слое, что способствует повышению растворимости анодной пленки. Это приводит к тому, что сформированный барьерный слой начинает несколько растворяться, что приводит к уменьшению сопротивления и к некоторому увеличению плотности тока. Переход

от снижения плотности тока к увеличению характеризует начало образования пористого слоя анодной пленки.



**Рис. 2.** Потенциостатические поляризационные кривые оксидирования алюминия в 0.5 моль/л щавелевой кислоте при  $U_{\phi}$  (В): 1 – 20, 2 – 40, 3 – 60.

Электронно-микроскопическое исследование полученных пленок (рис. 3) показало, что изменение морфологии пленки тесно связано с изменением плотности тока. Так в области падения плотности тока происходит образование пленки барьерного типа (рис. 3 а), в области минимума тока ее поверхность становится волнистой (рис. 3 б), в области, где плотность тока начинает возрастать на всей поверхности возникают поры (рис. 3 в), в зоне постоянства анодной плотности тока такая структура сохраняется, а толщина пористой части пленки возрастает (рис. 3 г).



**Рис. 3.** Морфология пленок, полученных при анодировании алюминия в 0.5 моль/л щавелевой кислоте в потенциостатическом режиме ( $U_a=60$  В) в течение: 1 – 10 мин., 2 – 15 мин., 3 – 30 мин., 4 – 240 мин.

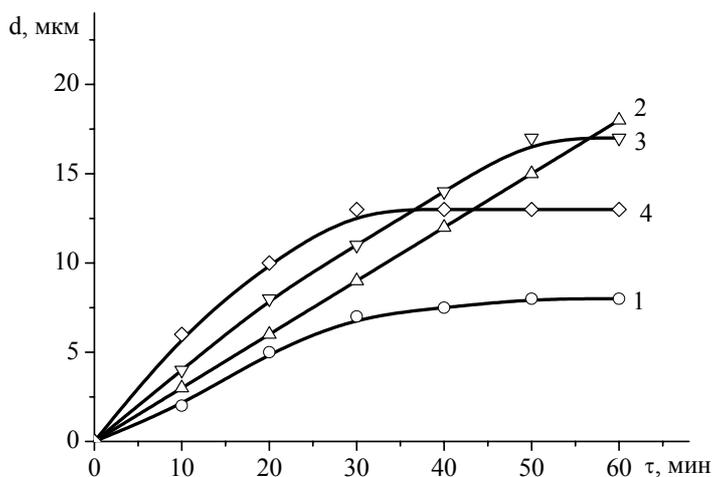
Как следует из вышеизложенного, уже по виду кинетических зависимостей плотности тока от времени анодирования, можно приблизительно судить о морфологических особенностях образующейся анодной пленки. Однако, прямая интерпретация весьма затруднительна, если происходят одновременно несколько процессов: рост оксида, растворение оксида и растворение металла.

На основе проведенного исследования кинетики роста и морфологии пленки можно предложить следующую качественную модель формирования пористых анодных оксидных пленок на алюминии. В самом начале стадии скорость образования анодной оксидной пленки велика,

поскольку толщина пленки мала, а ток велик. Из-за сильного электрического поля в слое раствора, примыкающем к пленке, ускоряется разложение  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ , концентрация  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  возрастает. Эти анионы реагируют с мигрирующими катионами  $\text{Al}^{3+}$ , образуя, например, комплексные ионы  $\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ , переходящие в раствор. На этой стадии растворение происходит очень легко, поэтому ионы  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  не попадают в пленку в виде ее компонента. При переходе к стадии, когда барьерный слой становится достаточно толстым, электрическое поле ослабляется, вместе с ним уменьшаются токи образования  $j_{\text{ок}}$  и растворения оксида  $j_{\text{р}}$ , что в какой-то мере облегчает попадание ионов  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  в пленку. В последующей стадии анодирования поле становится еще слабее, и наряду с  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  в наружный слой пленки начинают попадать также ионы  $\text{H}^+$ , в результате возрастают как  $j_{\text{ок}}$  так и  $j_{\text{р}}$ . Растворение происходит только на дне пор, где электрическое поле сохраняется. Увеличение тока на данной стадии обусловлено образованием полусферической формы дна пор и связанным с этим ростом площади поверхности, вследствие чего толщина барьерного слоя несколько уменьшается.

В процессе роста пористого оксида после зарождения пор и стабилизации толщины барьерного слоя процесс анодирования сводится к утолщению пористой части оксида. Толщина пористой части оксидного слоя обычно возрастает со временем сначала почти линейно, а затем постепенно выходит на насыщение (рис. 4).

Как видно из рис. 4, с повышением температуры вначале наблюдается увеличение скорости роста оксида и увеличение его толщины. Однако при температуре свыше  $50^\circ\text{C}$  максимальная толщина оксида начинает уменьшаться, очевидно, вследствие увеличения скорости растворения пленки и при  $50^\circ\text{C}$  оказывается соизмеримой со скоростью формирования при  $20^\circ\text{C}$ . Таким образом, оптимальный режим формирования оксидной пленки на алюминии в щавелевой кислоте обусловлен диапазоном температуры  $30 \div 40^\circ\text{C}$ . В этом случае скорость роста оксида составляет  $0.2 \div 0.3$  мкм/мин.



**Рис. 4.** Зависимость толщины оксидной пленки от времени оксидирования в гальваностатическом режиме ( $j_a = 100 \text{ А/м}^2$ ) при фиксированной температуре: 1 –  $20^\circ\text{C}$ , 2 –  $30^\circ\text{C}$ , 3 –  $40^\circ\text{C}$ , 4 –  $50^\circ\text{C}$ .

Можно предположить, что по мере удлинения пор происходит утоньшение перегородок между ними за счет химического растворения оксида. Несмотря на то, что скорость химического растворения оксида примерно на два порядка ниже скорости электрохимического растворения, в тех случаях, когда температура раствора высока, а длительность анодирования велика, за счет химического растворения к концу процесса стенки пор могут потерять механическую прочность и осыпаться, что приводит к изменению структуры и вызывает разупорядочивание структуры оксида. Следовательно, одной из главных задач получения наноструктур на алюминии в процессе анодирования является минимизация изменения геометрических характеристик структуры пористого анодного оксида алюминия.

Для решения этой задачи пользовались следующими соображениями. На геометрические параметры оксида наибольшее влияние оказывают состав электролита и режимы анодирования. На основании многочисленных экспериментальных результатов установлено, что между геометрическими размерами оксида и напряжением его формирования существует линейная зависимость [12]:

$$D_c = -1.7 + 2.8 U_\phi \quad (3),$$

где  $D_c$  – размер оксидной ячейки (нм),  $U_\phi$  – напряжение формирования оксида (В).

Диаметр пор зависит от режимов анодирования более сложным образом. Известна эмпирическая зависимость для диаметра поры [13]:

$$nD_n = 2.6413 \cdot 10^{17} \cdot j^{-0.3189} \cdot T^{6.6632} \quad (4),$$

где  $n$  – число пор на  $\text{см}^2$ ,  $D_n$  – диаметр поры ( $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$ ),  $T$  – температура электролита (К).

Число пор на единице площади зависит от плотности тока анодирования [14]:

$$n = n_0 \cdot j^\alpha \quad (5),$$

где  $n_0$  составляет  $5.79 \cdot 10^9$ ,  $112 \cdot 10^9$ ,  $176 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ , а  $\alpha$  составляет 0.68, 0.72, и 0.335 для электролитов на основе ортофосфорной, щавелевой и серной кислот соответственно.

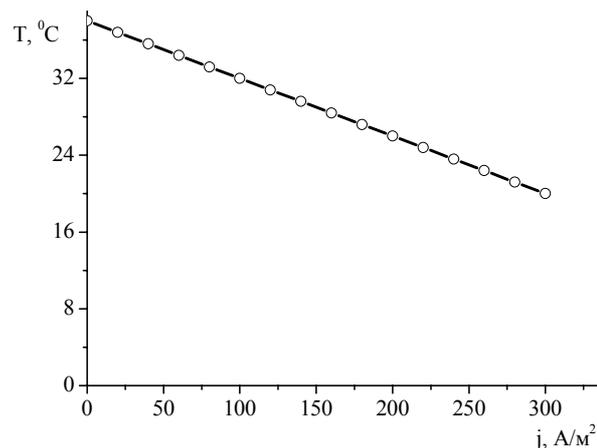
Из формулы (3) следует, что диаметр оксидной ячейки линейно зависит от напряжения формирования пористого оксида алюминия. Следовательно, для получения упорядоченного пористого оксида целесообразно использовать потенциостатический режим анодирования, что предотвратит изменение периода структуры с течением времени анодного окисления.

Как видно из формулы (4), диаметр поры зависит от плотности тока и температуры. Можно предположить, что наиболее эффективное упорядочение оксида будет происходить при фиксированном во времени размере пор. Это условие авторами [15] представлено в виде:

$$\frac{dD_n}{dt} = \frac{\partial D_n}{\partial j} \cdot \frac{dj}{dt} + \frac{\partial D_n}{\partial T} \cdot \frac{dT}{dt} = a \cdot b \cdot j^{b-1} \cdot T^c \cdot \beta + a \cdot c \cdot j^b \cdot T^{c-1} \cdot \gamma = 0 \quad (6),$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  – эмпирические коэффициенты.

Как следует из выражения (6), имеет место линейная зависимость температуры в зоне реакции от плотности электрического тока в электрохимической ячейке. Следовательно, можно предположить, что, сохраняя оптимальное соотношение между температурой  $T$  и плотностью тока  $j$ , можно обеспечить минимальное изменение диаметра поры при постоянном периоде структуры оксида, тем самым создать условия для образования анодного оксида с упорядоченной структурой.



**Рис. 5.** Соотношения температуры и плотности тока, обеспечивающие минимальное изменение геометрических параметров оксида при окислении алюминия в щавелевой кислоте.

Режимы, обеспечивающие минимальное изменение геометрических параметров оксида алюминия, представлены на рис. 5 в виде расчетных зависимостей необходимого изменения температуры с изменением плотности анодного тока процесса анодирования алюминия.

Таким образом, при динамическом изменении во времени температуры в зоне электрохимической реакции, согласованном с изменением плотности анодного тока, возможно получать пленки пористого оксида алюминия с упорядоченной наноструктурой путем анодирования алюминия в щавелевой кислоте в потенциостатическом режиме. Однако, на практике осуществлять изменение температуры в соответствии с изменением плотности тока оказалось задачей трудновыполнимой. Поэтому для получения наноструктурированного анодного оксида алюминия его оксидирование производилось в две стадии. На первой стадии оксидирование проводили в гальваностатическом режиме при фиксированной плотности тока и поддержании соответствующей согласно рис. 5 температуре до выхода на  $U_{\phi} = 40$  В. В результате на поверхности алюминия происходило образование упорядоченной пористой структуры. На второй стадии структурированную поверхность алюминия окисляли в потенциостатическом режиме при напряжении 40 В в течение 6 часов. Полученные пленки обладали упорядоченной структурой пор, с достаточно узким распределением по размерам, ориентированных перпендикулярно по отношению к плоскости пленки. Толщину пленки, полученную таким способом, можно контролировать варьируя в зависимости от режимов анодирования.

### Литература:

1. Анодные окисные покрытия на легких металлах и сплавах / Под ред. И. Н. Францевича. – К.: Наукова думка, 1977. – 259 с.
2. Батаронов И. Л., Гусев А. П., Литвинов Ю. В., Харченко Е. Л., Шалимов Ю. Н. О механизме анодного окисления алюминия в водных растворах электролитов // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – № 11. – С. 118 – 126.
3. Никифорова Е. Ю., Килимник А. Б. Закономерности электрохимического поведения металлов при наложении переменного тока // Вестник ТГТУ. – 2009. – Т. 15. – № 3. – С. 604 – 614.
4. Хенли В. Ф. Анодное оксидирование алюминия и его сплавов. – М.: Металлургия, 1986. – 152 с.
5. Голубев А. И. Анодное окисление алюминиевых сплавов. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 200 с.
6. Чернышев В. В. Автоволновые процессы при анодном окислении алюминия // Электрохимия. – 1990. – Т. 26. – Вып. 7. – С. 847 – 850.
7. Савельева Е. А., Попова С. С., Бойнева И. В., Титоренко О. В. Влияние способа оксидирования на состав и структуру оксидных слоев на алюминии и его сплавах // Современные электрохимические технологии. – Саратов, 1996. – С. 117.
8. Чернышев В. В., Кукуев В. И., Кораблин Л. Н. Формирование наноструктурированных анодных оксидов на алюминии с высокой оптической плотностью // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2005. – Т. 7. – № 2. – С. 200 – 203.
9. Чернышев В. В., Чернышев А. В., Гриднев А. Е., Зайцев С. В. Влияние аниона электролита на формирование наноструктурированного анодного оксида алюминия // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Физика. Математика. – 2009. – № 2. – С. 13 – 15.
10. Воробьева А. И., Уткина Е. А. Получение тонких пористых оксидов алюминия с регулярной упорядоченной структурой // Микроэлектроника. – 2005. – Т. 34. – № 3. – С. 181 – 189.
11. Воробьева А. И., Уткина Е. А., Ходин А. А. Исследование механизма самоорганизации при формировании самоупорядоченной структуры пористого анодного оксида алюминия // Микроэлектроника. – 2007. – Т. 36. – № 6. – С. 437 – 445.
12. Li A.-P., Müller F., Birner A., Nielsch K., Gösele U. Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina // Journal of Applied Physics. – 2002. – V. 92. – № 11. – P. 6023 – 6026.
13. Patermarakis G., Moussoutzanis K. Interpretation of the promoting effect of sulphate salt additives on the development of non-uniform pitted porous anodic  $Al_2O_3$  films in  $H_2SO_4$  electrolyte by a transport phenomenon analysis theory // Corrosion science. – 2002. – V. 44. – № 8. – P. 1737 – 1749.

14. Спиридонов Б. А., Юрьев А. В., Муратова Н. А., Кондратьева Н. А., Токарева И. А. Влияние режимов анодирования на порообразование оксида алюминия // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2003. – Т. 3. – № 11. – С. 112 – 114.
15. Белов А. Н., Гаврилов С. А., Шевяков В. И. Особенности получения наноструктурированного анодного оксида алюминия // Российские нанотехнологии. – 2006. – Т. 1. – № 1 – 2. – С. 223 – 227.

*Поступила в редакцию 17 августа 2010 г.*

Т. С. Лукашук, В. И. Ларин, С. В. Пшенична. Формування наноструктурованих анодних оксидів алюмінію в щавлевій кислоті

Досліджено закономірності одержання наноструктурованих анодних оксидів алюмінію, сформованих у щавлевій кислоті. Встановлено, що зміна морфології оксидної плівки зв'язана зі зміною щільності струму на  $j - \tau$  - кривих. Запропоновано механізм утворення пористих анодних плівок на алюмінії в щавлевій кислоті. Досліджено залежність товщини оксидної плівки від часу анодування в гальваностатичному режимі. Розраховано співвідношення температури і щільності струму, що забезпечують мінімальну зміну геометричних параметрів оксиду алюмінію. Запропоновано технологію одержання наноструктуризованого анодного оксиду алюмінію в щавлевій кислоті.

**Ключові слова:** алюміній, оксидування, анодні оксидні плівки, наноструктура.

T. S. Lukashchuk, V. I. Larin, S. V. Pshenichnaya. Formation of nanostructured anodic oxides of aluminium in oxalic acid.

The mechanism of nanostructured anodic oxides synthesis in oxalic acid was investigated. It was determined that the change of morphology of oxide film is connected with the change of a current density on  $j - \tau$  curves. The mechanism of formation of porous anodic films on aluminium in oxalic acid was offered. The dependence of thickness of oxide film on the anodize time in galvanostatic mode was investigated. The correlation of temperature and a current density ensuring the minimal change of geometrical parameters of oxide of aluminium were calculated. The technology of obtaining of nanostructured anodic oxides of aluminium in oxalic acid was offered.

**Key words:** aluminium, oxidize, anodic oxidized films, nanostructure.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 932. Chemical Series. Issue 19(42).