

УДК 621.357.5

*С. О. САМОЙЛЕНКО, Ю. М. ШМИГАРЬОВ, О. Ю. БРОВІН, В. Й. ТИЧИНА***ДОСЛІДЖЕННЯ МОРФОЛОГІЇ ОКСИДНИХ ПЛІВОК СФОРМОВАНИХ ДВОХСТАДІЙНИМ АНОДУВАННЯМ АЛЮМІНІЮ В ОКСАЛАТНОМУ ТА ЦИТРАТНОМУ ЕЛЕКТРОЛІТАХ**

Встановлено, що у розчині щавелевої кислоти формуються пористі анодні оксидні плівки завтовшки 150 нм, які наслідують комірчасту оксидну структуру, яка залишається на поверхні алюмінію після електрохімічного полірування. Зростання плівки при наступному анодуванні в розчині лимонної кислоти відбувається переважно у центрі комірок (місцях розташування мікропор), де утворюються стовбоподібні виступи у вигляді гексагональних призм. При цьому на границях комірок через розчинення оксиду утворюються вузькі канали. Розподіл оксидних комірок за розміром наближується до нормального закону розподілу за Гаусом.

Ключові слова: алюміній, анодна оксидна плівка, морфологія, щавелева кислота, лимонна кислота, нормальний закон розподілу.

Установлено, что в растворе щавелевой кислоты формируются пористые АОП, которые при толщине до 150 нм наследуют ячеистую оксидную структуру, оставшуюся на поверхности алюминия после электрохимического полирования. При последующем анодировании в растворе лимонной кислоты рост пленки происходит преимущественно в центре ячеек (местах расположения микропор), где образуются столбообразные выступы в виде гексагональных призм, при этом на границах ячеек вследствие растворения оксида образуются узкие каналы. Распределение оксидных ячеек по размерам приближается к нормальному закону распределения Гаусса.

Ключевые слова: алюминий, анодная оксидная пленка, морфология, щавелевая кислота, лимонная кислота, нормальный закон распределения.

Porous AOF formed on the aluminum surface during the anodizing in oxalic acid solution is found. These films with a thickness less than 150 nm inherit the cellular structure remaining on the surface of aluminum after electrochemical polishing. Film growth is mostly in the center of the cell (the locations of micropores) during the subsequent anodizing in citric acid solution. The pillar-like protrusions in the form of hexagonal prisms at the same time are formed. At the cell boundaries are formed narrow channels due to the oxide dissolution. Forming of such unusual AOF structure is caused introduction of anions of SO_4^{2-} and PO_4^{3-} in an oxide structure on the stage of the electrochemical metal polishing. These structural anions are disposed in a oxide film mainly on the cell walls. On results researches the histogram of distributing of oxide cells is built on sizes. Distribution of oxide cell size according to the normal law of Gaussian distribution is established.

Keywords: aluminum, anodic oxide film, morphology, oxalic acid, citric acid, normal law distribution.

Вступ. За своїми морфологічними ознаками анодні оксидні плівки (АОП) на алюмінії поділяють на два типи: безпористі бар'єрні плівки, що реплікують поверхню металу, та поруваті плівки, які складаються з оксидних комірок у формі гексагональних призм з каналом мікропори у центрі кожної з них. Бар'єрні АОП одержують анодуванням алюмінію в електролітах, які дуже слабо розчиняють оксид алюмінію, наприклад у розчинах лимонної або борної кислот та їх солей, рН яких коливається в інтервалі від 5 до 7. Максимальна товщина бар'єрних АОП, одержаних у водних розчинах не перевищує 1 мкм. Пористі оксидні плівки с товщиною до 100 мкм одержують на алюмінії в розчинах сульфатної, фосфатної, щавелевої та інших кислот, які здатні розчиняти оксид алюмінію.

Аналіз літератури. Існує можливість змінити структуру пористих АОП на поверхні алюмінію, якщо його піддати повторному анодуванню в електроліті, який не розчиняє оксид алюмінію. Так, автори в роботі [1] спостерігали перебудову пористих АОП на механічно полірованій поверхні алюмінію в розчинах лимонної кислоти. Було встановлено, що при анодуванні дуже тонких АОП відбувається повне заповнен-

ня мікропор оксидом алюмінію і вирівнювання границь поділу метал/оксид та метал/електроліт. Якщо ж вихідна пориста плівка мала товщину більше 260 нм і, відповідно, більш глибокі пори, то в об'ємі плівки спостерігалось утворення мікропорожнин розміром 0,2 – 0,3 мкм унаслідок інтенсивного розтравлення оксиду на дні найбільш глибоких мікропор та їх наступної коалесценції.

Існуючі методи розв'язання задачі. Відомо, що шляхом двохстадійного анодного окиснення алюмінію на його поверхні можна одержати пористі оксидні плівки з самовпорядкованою будовою. Композити на їх основі знайшли застосування як матриці для синтезу анізотропних наноструктур при виготовленні пристроїв зберігання інформації з надвисокою густиною записів [2].

Мета роботи та постановка задачі. Метою даної роботи було формування на поверхні алюмінію, яка піддавалася електрохімічному поліруванню, упорядкованих оксидних структур і дослідження морфології одержаних АОП.

Дослідження проводили на зразках алюмінію марок АДч з розмірами $10 \times 10 \times 1$ мм, поверхню яких

перед анодуванням піддавали електрохімічному поліруванню у розчині, що містив, мас. %: H_3PO_4 – 50, H_2SO_4 – 39, CrO_3 – 3, H_2O – 8. Процес здійснювався протягом 5 хв при густині струму $15 \text{ A}/\text{дм}^2$ і температурі $355 - 360 \text{ K}$. Формування вихідних пористих АОП проводили протягом $30 - 40 \text{ с}$ у $0,5 \text{ M}$ розчині щавлевої кислоти при температурі 293 K і густині струму $2 \text{ A}/\text{дм}^2$. Повторне анодування зразків здійснювали у $0,05 \text{ M}$ розчині лимонної кислоти при густині струму $0,05 \text{ A}/\text{дм}^2$ до різних значень напруги, не вищих за 250 В . Значення рН розчину лимонної кислоти підтримувалося в інтервалі $5,0 - 5,5$ додаванням до електроліту розчину NH_4OH .

Морфологія АОП після їх відділення від поверхні металу та мікрорельєф останньої досліджувалася в електронному мікроскопі ЕМВ-100 методом реплік. Відділення плівок від алюмінієвої основи здійснювалось електрохімічним методом у спиртовому розчині хлоратної кислоти [1].

Мас-спектральний елементний аналіз поверхні зразків здійснювався на лазерному енергомасаналізаторі ЕМАЛ-2, який дозволяв реєструвати вміст елементів, що знаходяться у поверхневому шарі товщиною до 500 нм .

Електрохімічне полірування дозволяє одержати на алюмінії недеформовану поверхню високої якості, покрити тонким шаром оксиду, утворення якого є обов'язковою умовою механізму полірування. Оксидна плівка, що залишалася на полірованій поверхні зразків мала упорядковану структуру з щільною гексагональною упаковкою комірок товщиною до 15 нм : діаметр пор в ній наближався до розмірів комірок – 75 нм , а товщина щільного бар'єрного шару не перевищувала 5 нм .

У процесі анодування алюмінію в розчині щавлевої кислоти на його поверхні формувалися традиційні пористі АОП, які на початковій стадії наслідують комірчасту структуру попередньої плівки, одержаної під час електрохімічного полірування (рис. 1). Параметри комірчастої АОП стабілізуються приблизно через 30 с після початку анодування, коли встановлюється стала величина напруги $\sim 46 - 48 \text{ В}$. Густина розподілу комірок по поверхні при цьому сягала $\sim 3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. Зі збільшенням часу анодування параметри комірок залишаються практично незмінними, зростає лише глибина мікропор за рахунок загального зростання товщини плівки.

Під час наступного анодування зразків в розчині лимонної кислоти плівки зростали переважно в центрі комірок (місцях розташування мікропор), де формувалися стовбуваті виступи у формі гексагональних призм. При цьому стінки комірок починали по-

ступово розчинятися, що призводило до утворення на їх місці вузьких каналів. Такі плівки формувалися тільки за умов, коли на поверхні алюмінію перед початком анодування зберігається плівка, утворена під час електрохімічного полірування.

Механізм формування таких незвичайних структур стає зрозумілим після дослідження елементного складу поверхні алюмінію. Тонка оксидна плівка, що утворилася на полірованому алюмінію, значною мірою «забруднена» сульфуром (іонами SO_4^{2-}) і фосфором (іонами PO_4^{3-}), які не просто адсорбуються на поверхні оксидної плівки, а стають її структурними складовими. До речі, хром у цій плівці не виявлений, що підтверджує висновок Томсона [3] про вибіркоковий механізм впровадження аніонів в оксидні шари. Розподілені структурні аніони в плівці вкрай нерівномірно, концентруючись на стінках комірок. Вочевидь, саме відмінність хімічного складу в центрі комірок і на їхніх границях спричиняє формування такої структури АОП, оскільки іонна провідність забруднених границь комірок менша, ніж електропровідність оксиду у центрі комірок.

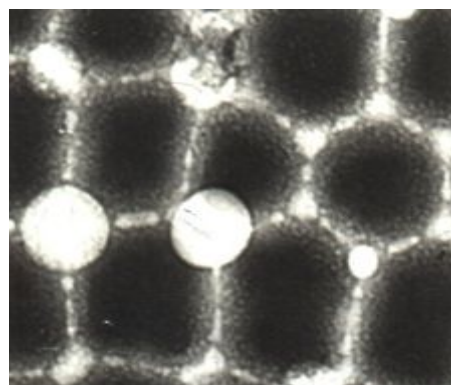


Рис. 1 – Морфологія АОП, сформованих на алюмінії анодуванням в розчинах щавлевої та лимонної кислот

У літературі свого часу повідомлялося про можливість формування двошарової оксидної структури з подібною морфологією на поверхні композиції «алюміній–тантал» [4]. У цій роботі після формування на алюмінії пористої АОП зразок піддавали повторному анодуванню в розчині лимонної кислоти, унаслідок чого мікропори первинної АОП заповнювалися оксидом танталу.

Шляхом хімічного травлення первинна плівка Al_2O_3 видалялася, а на поверхні танталового зразка залишалася структура, подібна описаній вище: на місцях розташування мікропор з'являлися стовбуваті виступи. Слід відмітити, що запропонована нами технологія дозволяє формувати подібні оксидні структури на чистому алюмінії без застосування танталових шарів.

За результатами електронно-мікроскопічних досліджень побудовано гістограму розподілу оксидних комірок сформованих АОП за їх розмірами.

Зовнішній вигляд гістограми наведений на рисунку 2: на координатних осях відзначені, як натуральні величини (N_i – кількість вимірювань в i -му інтервалі та D – діаметр оксидної комірки), так і нормовані (ω та D/\bar{D}):

$$\omega = \frac{N_i \cdot \bar{D}}{\sum N_i \cdot \Delta x}, \quad (1)$$

де $\sum N_i$ – загальне число вимірювань, у даному випадку дорівнювало 782; \bar{D} – середній діаметр комірки, нм; Δx – довжина інтервалу (крок гістограми), у даному випадку дорівнювала 11,5 нм.

Координати з нормальними величинами наведені на гістограмі для зручності порівняння кривих розподілу з різними значеннями діаметрів комірок. Одержаний розподіл комірок за розмірами мав такі характеристики:

- середній діаметр комірки, $\bar{D} = 70$ нм;
- дисперсія, $S^2 = 180$ нм²;
- коефіцієнт варіації, $\delta = \sqrt{S^2} / \bar{D}$;
- $\delta = \sqrt{S^2} / \bar{D} = 0,19$;
- коефіцієнт асиметрії, $A = 0,24$;
- ексцес, $E = 0,32$.

Дисперсія та ексцес були розраховані з поправками Шепарда на групування даних. Було встановлено, що одержана оксидна структура відрізнялася надзвичайно малим відхиленням розмірів оксидних комірок від середнього значення ($\delta = 0,19$). Для порівняння на гістограмі наведено розподіл розмірів кристалграфічних зерен в алюмінії – так званий розподіл Релея, для якого характерним є $\delta \approx 0,5$. На гістограмі чітко видно, що в досліджуваній оксидній структурі розподіл комірок за розмірами значно вище і вужче, ніж зерен в алюмінії, що власно і є графічною ілюстрацією відповідного зменшення коефіцієнту варіації.

Встановлено, що досліджуваний розподіл розмірів оксидних комірок близький до нормального закону, для якого значення ексцесу та коефіцієнту асиметрії дорівнюють нулю, але має деяку правобічну асиметрію ($A > 0$) і більш гостру верхівку ($E > 0$). Така ситуація, коли A і E більше нуля, характерна для логарифмічно нормального розподілу, розповсюдженого для структурних параметрів матеріалів: розмірів зерен, включень, часток другої фази тощо.

На гістограмі приведені теоретичні розподіли для нормального і логарифмічно нормального законів. Криві побудовані з урахуванням раніше визначених величин \bar{D} і S за такими формулами:

$$f_n(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot S^2} \cdot \exp\left[-\frac{(D - \bar{D})^2}{2S^2}\right]; \quad (2)$$

$$f_{л.н}(D) = \frac{1}{D \cdot \sqrt{2\pi} \cdot S_{\ln}^2} \cdot \exp\left[-\frac{(\ln D - \ln \bar{D})^2}{2S_{\ln}^2}\right]; \quad (3)$$

де $f_n(D)$ і $f_{л.н}(D)$ – густини вірогідності для нормального та логарифмічно нормального законів відповідно.

Значення $\ln \bar{D}$ і S_{\ln}^2 визначалися за формулами:

$$\ln \bar{D} = \ln \bar{D} - 0,5S_{\ln}^2; \quad (4)$$

$$S_{\ln}^2 = \ln\left(1 + \frac{S^2}{\bar{D}^2}\right). \quad (5)$$

Як видно з рисунку 2, обидва теоретичні розподіли певною мірою узгоджуються з одержаними даними, але максимум гістограми розташований дещо вище та ліворуч, ніж максимумами теоретичних кривих розподілу.

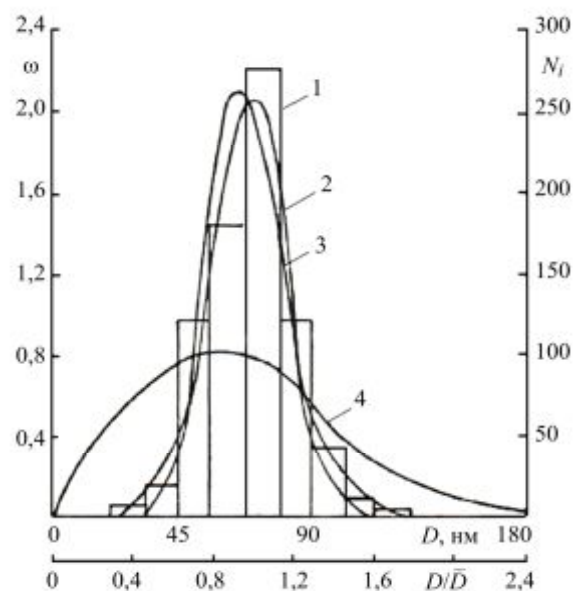


Рис. 2 – Гістограма розподілу розмірів комірок в АОП сформованих на алюмінії у розчинах щавлевої на лимонній кислоті: 1 – експериментальна гістограма; 2 – нормальний закон розподілу; 3 – логарифмічно нормальний закон розподілу; 4 – розподіл Релея.

При візуальному порівнянні кривих неможливо встановити який з двох законів краще узгоджується з

експериментальним розподілом, і загалом, чи можна вважати одержану відповідність задовільною. Таку задачу розв'язують за допомоги статистичного критерію узгодження Пірсона [5]. Розраховані значення критерію Пірсона – χ^2 дорівнювали для нормального закону – 23,6 і для логарифмічно нормального – 35,0. В обох випадках це більше, ніж критичне значення χ^2 для даної кількості інтервалів, яке повинно дорівнювати 9,5. Тобто, власне кажучи, досліджуваний розподіл повністю не задовольняє ні нормальному, ні логарифмічно нормальному законам розподілу.

Як відмічалось вище не відповідає він і розподілу Релея ($\chi^2 = 823,6$).

З трьох найбільш розповсюджених законів розподілу для параметрів структур матеріалів найбільш близьким до експериментального виявився нормальний закон (розподіл Гауса).

Цей закон є характерним для випадкової величини, формування якої обумовлюється перебігом не одного, а декількох механізмів процесів, внесок кожного з яких незначний по відношенню до суми всіх внесків. За наявності домінуючого механізму розподіл звичайно відрізняється від нормального.

Це підтверджує відомі висновки, про надзвичайну складність механізму формування АОП на алюмінії.

Вочевидь формування на алюмінії плівок з такої незвичайної морфології викликано певною комбінацією режимів підготовки поверхні алюмінію шляхом електрохімічного полірування та її анодного оксидування, а також особливостями процесу розчинення поверхні АОП під дією цитратно-амонійного електроліту.

Висновок.

При послідовному анодуванні алюмінію в розчинах щавлевої і лимонної кислот на його поверхні формується комірчаста оксидна плівка незвичайної структури.

Мікропори в центрі гексагональних комірок АОП відсутні, зате вони спостерігаються на їх границях в місцях трійних стиків.

У центрі комірок розташовуються стовбуваті виступи, розділені тонкими глибокими каналами.

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Дослідження морфології оксидних плівок сформованих двоохтадійним анодуванням алюмінію в оксалатному та цитратному електролітах / С. О. Самойленко, Ю. М. Шмигарьов, О. Ю. Бровін, В. І. Тичина // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – С. 85 – 89. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Середній діаметр комірок дорівнював 70 нм, а їх розподіл за розмірами виявився дуже близьким до нормального закону, що підтверджує відомі висновки про вплив багатьох факторів на формування структури АОП на алюмінії.

Одним з основних факторів, що впливає на формування такої морфології АОП, є впровадження аніонів SO_4^{2-} і PO_4^{3-} в оксидну структуру на стадії електрохімічного полірування поверхні металу.

Список літератури

1. Самойленко С. О. Зміна морфології пористих АОП на алюмінії при його реанодуванні в розчині лимонної кислоти / С. О. Самойленко // Вісник НТУ «ХПІ». – 2007. – № 15. – С. 135 – 138.
2. Masuda H., Fukuda K. *Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina*. Science, 1995, Vol. 268, pp. 1466 – 1468.
3. Thompson G. E. *Anodic oxidation of aluminium*. Philosophical Magazine, 1987, Vol. 5, No 6, pp. 651 – 665.
4. Лабунів В. А. Исследование процесса анодирования двухслойных структур с помощью электронной микроскопии / В. А. Лабунів, В. А. Сокол, А. И. Воробьева // Доклад АН БССР, 1989. – Т. 33, № 10. – С. 891 – 894.
5. Кремер Н. Ш. Теория вероятностей и математическая статистика / Н. Ш. Кремер – М.: Юнити, 2010. – 573 с.

References (transliterated)

1. Samoylenko S. O. *Zmina morfolohiyi porystykh AOP na alyuminiyi pry yoho reanoduvanni v rozchynakh limonnoyi kysloty* [The change of morphology of porous AOF on aluminum at anodized in citric acid solution]. Visnyk NTU "KhPI" [Bulletin of the National Technical University "KhPI"], Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2007, No 15, pp. 135 – 138.
2. Masuda H., Fukuda K. *Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina*. Science, 1995, Vol. 268, pp. 1466 – 1468.
3. Thompson G. E. *Anodic oxidation of aluminium*. Philosophical Magazine, 1987, Vol. 5, No 6, pp. 651 – 665.
4. Labunov V. A., Sokol V. A., Vorobyeva A. I. *Issledovanie processa anodirovaniya dvuslojnykh struktur s pomoshh'ju elektronnoj mikroskopii* [Research anodizing process double-layer structures using electron microscopy]. Bulletin of Sciences Academy of Belarus Soviet Socialist Republics, Minsk, Belarus Publ., 1989, Vol. 33, No. 10, pp. 891 – 894.
5. Kremer N. Sh. *Teorija veroyatnostej i matematicheskaja statistika* [Probability theory and mathematical statistics]. Moscow, Unity Publ., 2010, 573 p.

Надійшла (received) 30.11.16

Исследование морфологии оксидных пленок, сформированных двухстадийным анодированием алюминия в оксалатном и цитратном электролите / С. А. Самойленко, Ю. М. Шмыгарев, А. Ю. Бровин, В. И. Тычина // Вісник НТУ «ХП». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХП». – 2016. – № 85 (1207). – С. 85 – 89. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Research of Morphology of oxide films formed by a two-step anodizing aluminum in a oxalate and citrate electrolytes / S. A. Samoylenko, Y. M. Shmyharov, A. Y. Brovin, V. I. Tychna // Bulletin of NTU "KhPI". – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU "KhPI". – 2016. – No. 35 (1207). – P. 85 – 89. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Самойленко Сергій Олексійович – кандидат технічних наук, доцент, Харківський державний університет харчування та торгівлі, доцент кафедри хімії, мікробіології та гігієни харчування; тел.: (057) 349-45-66; e-mail: serg2sam@gmail.com

Самойленко Сергей Алексеевич – кандидат технических наук, доцент, Харьковский государственный университет питания и торговли, доцент кафедры химии, микробиологии и гигиены питания; тел.: (057) 349-45-66; e-mail: serg2sam@gmail.com

Samoylenko Sergey Alekseevych – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Kharkiv State University of Food Technology and Trade, Associate Professor at the Department chemistry, microbiology and hygiene of feed; tel.: (057) 171-69-29; e-mail: serg2sam@gmail.com

Шмыгарев Юрій Михайлович – кандидат фізико-математичних наук, ТОВ фірма «Софтсервіс», директор; тел.: (066) 055-14-04; e-mail: softs@sovam.kharkov.ua

Шмыгарёв Юрий Михайлович – кандидат физико-математических наук, ООО фирма «Софтсервис», директор; тел.: (066) 055-14-04; e-mail: softs@sovam.kharkov.ua

Shmyharov Yuriy Mikhajlovich – Candidate of Physical and Mathematical Sciences (Ph. D.), Limited Liability Company “Firma Softservice”; director; tel.: (066) 055-14-04; e-mail: softs@sovam.kharkov.ua

Бровин Олександр Юрійович – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технічної електрохімії; тел.: (050) 171-69-29; e-mail: postbox.brovin@gmail.com

Бровин Александр Юрьевич – кандидат технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры технической электрохимии; тел.: (050) 171-69-29; e-mail: postbox.brovin@gmail.com

Brovin Aleksandr Yurievych – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Associate Professor at the Department Technical Electrochemistry; tel.: (050) 171-69-29; e-mail: postbox.brovin@gmail.com

Тычина Валентин Йосипович – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент; тел.: (050) 171-69-29; e-mail: postbox.brovin@gmail.com

Тычина Валентин Иосифович – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», студент; тел.: (050) 171-69-29; e-mail: postbox.brovin@gmail.com

Tychna Valentyn Yosypovych – National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", student; tel.: (050) 171-69-29; e-mail: postbox.brovin@gmail.com