

алюминия [14] по мере увеличения толщины оксидной пленки на поверхности алюминия [15] независимо от знака заряда и причины заряжения наружной поверхности адсорбционная способность оксидной пленки по отношению к акцепторному газу (кислороду воздуха) возрастает.

В результате анализа кинетических зависимостей степени превращения, изменения массы оксидного слоя установлено, что при термической обработке пленок алюминия толщиной  $L=2-200$  нм в атмосферных условиях в интервале температур (373-600 К) в течение 1-140 мин. кинетические кривые окисления пленок алюминия удовлетворительно описываются в рамках логарифмического закона. Таким образом, на поверхности пленок алюминия в результате химической коррозии формируются сплошные оксидные пленки. Процесс коррозии будет тормозиться диффузией ионов алюминия через оксидную пленку (лимитирующей стадией процесса коррозии является диффузия ионов алюминия к границе поверхности оксидного слоя с окружающей средой), дальнейший рост которой будет постепенно замедляться при увеличении толщины оксидной пленки [12, 13]. Эффективные константы скорости лимитирующей стадии процесса коррозии, оцененные для пленок алюминия разной толщины составляют  $k=(2-8) \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майссела, Р. Гленга. – М.: Советское радио, 1977., с. 664.
2. Стриха В.И., Бузанева Е.В. Физические основы надежности контактов металл-полупроводник в интегральной электронике. – М.: Радио и связь, 1987., с. 254.
3. Суевой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Строительные материалы. – 1998. – № 7. – С. 4-6.
4. Борисова Н.В., Суевой Э.П. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. – 2008. – Т. 51, № 1. – С. 65-68.
5. Борисова Н.В. Термопревращения в наноразмерных слоях алюминия, оксида молибдена (VI) и системах на их основе: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Кемерово: КемГУ, 2007., с. 25.
6. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. – М.: Наука, 1983., с. 239.
7. Гуревич М.М. Фотометрия. – Л.: Энергоатомиздат, 1983., с. 272.
8. Афанасьев В.А. Оптические измерения. – М.: Высшая школа, 1981., с. 229.
9. Эпштейн М.И. Измерения оптического излучения в электронике. – Л.: Энергоатомиздат, 1990., с. 256.
10. Краткая химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1961., с. 1263.
11. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии. Диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. – М.: Мир, 1975., с. 399.
12. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1960., с. 592.
13. Бахвалов Г.Т. Защита металлов от коррозии. – М.: Металлургия, 1964., с. 288.
14. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. – Киев: Наукова думка, 1981., с. 340.
15. Волькенштейн Ф.Ф. Физико - химия поверхности полупроводников. – М.: Наука, 1972., с. 399.

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АНОДНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

А.В. Вихарев, А.А. Вихарев

*Установлено, что в процессе работы электролит анодирования на основе щавелевой кислоты проходит три стадии. Приводятся результаты анализа анодных пленок алюминия, полученных в сернокислотных электролитах. Показано, что содержание воды в пленках и структурных анионов взаимосвязанные величины. Приведены электронные снимки некоторых анодных пленок.*

#### ВВЕДЕНИЕ

Сфера применения анодных оксидов алюминия (АОА) постоянно расширяется. В последние годы большое распространение

получили мембраны на основе этого материала [1], объекты электронной техники и другие.

Возможностей модификации состава и свойств анодных оксидов очень много. Можно

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АНОДНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

легко сформировать анодный оксид «под заказ», согласно пожеланиям потребителя.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все использованные в работе анодные оксидные пленки (АОП) сформированы методом сквозного анодирования [2] алюминиевой фольги А5ФЛ, содержащей 99,6% основного металла.

Для анализа анодных оксидных пленок использовалась стандартная методика работы на дериватографе [3].

Для определения pH растворов использовался метод прямой потенциометрии.

Анализ отдельных проб на содержание сульфат иона в анодной пленке осуществляли гравиметрически, путем растворения пленки в хлорной кислоте и осаждении сульфата в виде  $BaSO_4$ .

Определение микроструктурных характеристик проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-840 фирмы Jeol (Япония).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Практика анодирования в различных электролитах показала, что в каждом из них процесс анодирования имеет особенности. Так, например, при анодировании образцов в растворе щавелевой кислоты по мере истощения электролита для поддержания необходимой плотности тока приходится повышать формирующее напряжение с 10 В до 50 В, тогда как в серной кислоте этого делать не надо.

Чтобы понять причину различий, по мере анодирования, замеряли концентрацию электролита и pH. Зависимость представлена на рисунке 1.

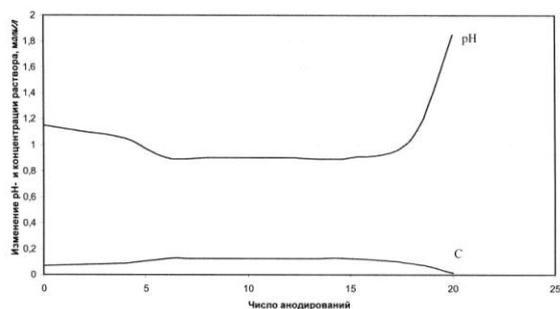


Рисунок 1. Изменения pH раствора и концентрации протонов в электролите от времени анодирования

На кривой можно выделить три участка, условно названных: период прирабатывания

электролита, период устойчивой работы и период истощения электролита.

В практическом плане представлял интерес вопрос: «Меняется ли состав анодных пленок и их свойства по мере выработки электролита?». В щавелевой кислоте такое исследование провести сложно, из-за узости интервала концентрации, поэтому получали пленки в серной кислоте, концентрацию которой можно менять в широких пределах. Параллельно формировали пленки на постоянном и переменном токе. Результаты представлены на рисунке 2.

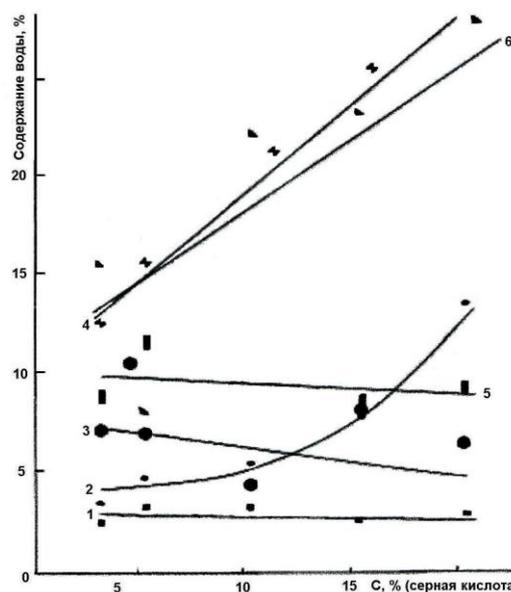


Рисунок 2. Содержание воды в анодных пленках: 1 – ненаполненная (нативная), получена на постоянном токе; 2 – нативная, на переменном токе; 3 – на постоянном токе, наполнена при  $95^{\circ}C$ ; 4 – на переменном токе, наполнена при  $95^{\circ}C$ ; 5 – на постоянном токе, наполнена при  $20^{\circ}C$  в течение трех суток; 6 – на переменном токе, наполнена при  $20^{\circ}C$  в течение трех суток

Видно, что содержание воды в ненаполненных (нативных) пленках, полученных на постоянном токе практически не зависит от концентрации кислоты, колеблется в районе 3% (крив. 1) и значительно меньше, чем содержание воды в таких же пленках, сформированных на переменном токе (крив. 2). Содержание воды в последних в сильной степени зависит от концентрации кислоты и возрастает от 3,5% до 13,5%.

Характер зависимости фактически сохраняется и после наполнения пленок водой при  $95^{\circ}C$  в течение 30 мин., но количественные различия становятся более значительными. Так, содержание воды в пленке, сфор-

мированной на постоянном токе, возросло до 6 – 8 % и также почти не зависит от концентрации кислоты (кривая 3). В аналогичной пленке полученной на переменном токе содержание воды увеличилось от 12% до 27% (крив. 4). Характер зависимостей для пленок, наполненных в воде при 20<sup>0</sup>С в течение трех суток (кривая 5, 6) фактически сохраняет отмеченные особенности.

Содержание структурных анионов в пленках анодного оксида (в пересчете на безводную массу) представлена на рисунке 3.

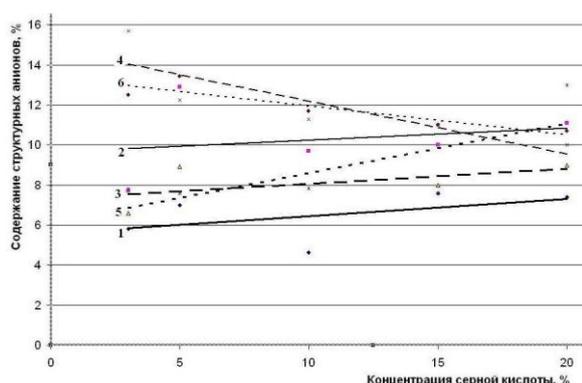


Рисунок 3. Содержание структурных анионов в анодных пленках: 1 – нативная, на переменном токе; 2 – нативная, на постоянном токе; 3 – наполнена в воде при 20<sup>0</sup>С в течение трех суток, на переменном токе; 4 – наполнена в воде при 20<sup>0</sup>С в течение трех суток, на постоянном токе; 5 – наполнена в воде при 95<sup>0</sup>С в течение 30 мин., на переменном токе; 6 – наполнена в воде при 95<sup>0</sup>С в течение 30 мин., на постоянном токе

Можно отметить, по крайней мере, три факта: 1) в АОП полученных на постоянном токе (крив. 2, 4, 6) структурных анионов содержится в среднем на 4% больше, чем в аналогичных, сформированных на переменном токе (крив. 1, 3, 5), 2) повышение концентрации электролита от 3% до 20%, т.е. более, чем в 6 раз (в 7,75 раза в моль/л), не приводит к такому же по масштабам увеличению содержания структурных анионов. Пленка встраивает в себя столько анионов, сколько ей требуется для построения структуры, вероятно, удовлетворяющей требованиям термодинамики. Возможно, по этой причине серная кислота самый стабильный электролит анодирования и работает до полного истощения, т.е. в широком интервале концентраций, 3) пленки, выдержанные при комнатной температуре в воде трое суток или 30 мин. при 95<sup>0</sup>С содержат больше структурных анионов, чем ненаполненные. Появиться дополнительному количеству анионов неоткуда.

А вот то, что выдержка в воде ослабила связи структурных анионов с основной матрицей («хозяином» в терминах клатратных представлений) анодного оксида не вызывает сомнений. Это привело к тому, что при прокаливании в печи дериватографа таких оксидов потеря массы, соответствующая структурным анионам оказалась выше.

Надо сказать, что ранее проведено специальное исследование [4] по соответствию данным дериватографии и химического анализа. Показано, что содержание в анодной пленке сульфатного иона по данным дериватографии занижается по сравнению с данными химического анализа на 2 – 3%, но это не мешает сравнивать изменения относительных количеств анионов. Структурные анионы по данным химического анализа сохраняются в пленках даже после прокалывания при 1000<sup>0</sup>С (то же в количестве 2 – 3%).

Рисунки 2 и 3 однозначно указывают на взаимосвязь количеств воды и структурных анионов, содержащихся в АОА. Чем меньше в соответствующих образцах структурных анионов, тем больше в них воды.

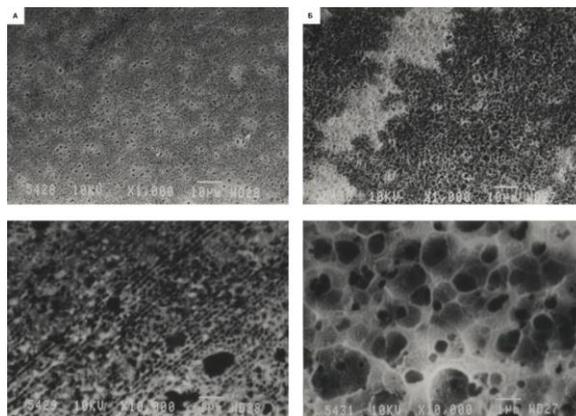


Рисунок 4. Электронные снимки АОП полученных на переменном токе в щавелевой кислоте: А – в истощенном электролите, Б – в свежеприготовленном, при увеличении в 1000<sup>x</sup> (верхние снимки) и 10000<sup>x</sup> (нижние снимки)

АОП из раствора щавелевой кислоты, полученные на переменном токе вообще не содержат структурных анионов [5]. Они легко гидратируются и переходят в кристаллические гидроксиды при комнатной температуре.

Если вновь обратится к пленкам, полученным в разные периоды работы электролита (рисунок 1) из щавелевой кислоты, то наблюдается существенная разница, по крайней мере, в пористой структуре (рисунки 4а и 4б).

Пленка (рисунок 4а) представляет собой пористую поверхность с размером пор около

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АНОДНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

1 мкм, тогда как образец (рисунок 4б) имеет мозаичную структуру. Размер мозаики 1 – 3 мкм.

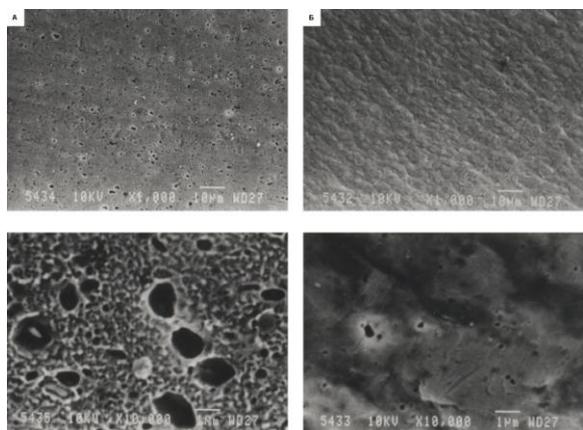


Рисунок 5. Электронные снимки АОП полученных на постоянном токе в щавелевой кислоте: А – при плотности тока  $1 \text{ A/дм}^2$ , Б –  $2 \text{ A/дм}^2$  и увеличениях в  $1000^{\times}$  (верхние снимки) и  $10000^{\times}$  (нижние снимки)

На рисунке 5а и 5б представлены электронные снимки пленок, сформированных в свежеприготовленном растворе  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  на постоянном токе при разных плотностях, равных  $1 \text{ A/дм}^2$  и  $2 \text{ A/дм}^2$ . Оба образца характеризуются однородной шероховатой поверхностью, но различаются размером включений непроанодированного алюминия: у первого они достигают размеров 1 мкм, а у второго ~

0,01 – 0,1 мкм. Сказывается влияние величины плотности тока анодирования.

На пленках, полученных на постоянном токе явно выражена анизотропность поверхности, тогда как у пленок сформированных на переменном токе она незначительна.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Состав, структура и свойства анодных оксидов алюминия отличаются друг от друга и определяются многими факторами. Это обстоятельство должно учитываться при использовании данного материала на практике.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang S.G., et al. // Phys. Lett. A. 2003. 318, № 4–5
2. Ведерников А.П. Изоляция оксидных пленок алюминия – Казань: ЦБТИ, 1959. – С. 91-93.
3. F. Paulik, J. Paulic, L. Erdey // Z. anal. Chem., 1958. – V. 160. – P. 241.
4. Компанец Е.Ю. Взаимодействие с водой анодного оксида. Диссерт. канд. хим. наук. – Барнаул. - 1980. – 190 с.
5. А.В. Вихарев, В.И. Верещагин, А.А. Вихарев, И.Н. Заезжаева, Л.Ю. Макаренко // Ползуновский вестник. – Барнаул, 2004. - №4. – С. 104-107.

## КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ , $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ и $\text{Mn}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3$ В СЕРНОКИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

А. Б. Шеин

*В работе изложены результаты исследования коррозионно-электрохимического поведения  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ , а также соединений типа  $\text{Mn}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3$  в сернокислом электролите. Показано, что анодная стойкость германида марганца в сернокислом электролите существенно ниже, чем силицида марганца, что связано с меньшей стойкостью Ge в сравнении с Si, и лучшей растворимостью оксидов германия. Соединения  $\text{Mn}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3$  характеризуются сложным электрохимическим поведением, при анализе которого следует учитывать такие внутренние факторы процесса, как состав поверхностных слоев и появление связи Ge-Si в соединениях.*

Поиск и разработка новых коррозионно-стойких материалов приводит к необходимости исследования ранее не изученных в коррозионном аспекте сплавов и, в частности, интерметаллических и металлоподобных соединений. Отсутствие единых теоретических

концепций, позволяющих прогнозировать электрохимические характеристики таких материалов, исходя из их качественного и количественного состава, серьезно сдерживает быстрое развитие данной области электрохимического материаловедения.