

6. Kinetics of nanoscale structure development during Mg-vapour reduction of tantalum oxide/ M. Bobeth., Brumm H. [et al.] // Int. J. of Materials Research. – 2007. – V. 98. – №11. – P. 1138–1145.
7. Орлов, В. М., Порошки тантала с мезопористой структурой В. М. Орлов, М. В. Крыжанов, А. И. Князева // Физикохимия пов. и защита матер. – 2016. – Т. 52. – №5. – С. 500–504.
8. Орлов, В. М. Влияние состава прекурсора и условий восстановления на характеристики магнетермических порошков ниобия/ В. М. Орлов, М. В. Крыжанов // Металлы. – 2016. – № 4. – С. – 20–26.
9. Sing, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems/ K. S. W. Sing., D. H., Everett, R. A. W. Haul // Pure and Appl. Chem. – 1985. – V. 57. – № 4. – P. 603–619.
10. Рентгенографическое исследование магнетермических танталовых порошков / В. М. Орлов, Р. Н. Осауленко, М. В. Крыжанов, Д. В. Лобов // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53. – № 4. – С. 386–391.

© А. А. Позняк, Г. Г. Горох, А. Г. Кароза, Г. Х. Кнёрншильд,
А. М. Мозалев

Особенности электрохимического анодирования алюминия в водных растворах малоновой и сульфосалициловой кислот

В результате анодного окисления алюминия в водных растворах многих органических и неорганических кислот возможно формировать высокоупорядоченные пористые оксидные слои. Ряд электролитов применяется для этих целей достаточно давно и как особенности процесса анодирования, так и морфология формируемых в них анодных оксидных пленок (АОП) достаточно хорошо изучены. В то же время есть малоизученные, «экзотические» электролиты, такие как растворы малоновой (МК) и сульфосалициловой кислот (ССК). Пористые АОП, получаемые, например, в растворах ССК по своим морфологическим параметрам занимают промежуточное положение между оксидами, получаемыми анодированием в серно- и щавелево-кислотном электролитах. Использование нетрадиционных электро-

литов позволяет расширять возможности формирования АОП с желаемыми параметрами.

Данный обзор посвящен исследованию растворения алюминия на начальных стадиях анодирования в растворах МК и ССК и детальному изучению кинетик растворения, окисления алюминия, коэффициента объемного роста при его продолжительном анодировании в упомянутых электролитах.

Методики экспериментов

Была изучено растворение алюминия на начальных стадиях его анодирования в потенциодинамическом (ПД) режиме, моделирующем линейный рост напряжения в самом начале гальваностатического (ГСт) анодирования. В качестве электролитов анодирования использовали разбавленные (0,1 М) водные растворы ССК и МК. Процесс растворения изучали путем анализа электролита анодирования на содержание ионов Al^{3+} после проведения анодного процесса до определенного момента времени. Измерение концентрации в этом и остальных экспериментах проводили на атомно-эмиссионном спектрофотометре «Plasma-100» с индуктивно связанной плазмой, определяя содержание Al^{3+} по интенсивности эмиссии на длине волны 396,15 нм с точностью $2 \cdot 10^{-2}$ мкг \times см $^{-3}$. Экспериментальные образцы представляли собой ситалловые подложки СТ-50-1 с нанесенным на них путем электронно-лучевого напыления в вакууме слоем Al (99,99 %) толщиной 1 мкм. Площадь анодируемой поверхности подложки составляла 21,0 см 2 ; для накопления достаточного для достоверного обнаружения количества алюминия в растворе анодирование осуществляли в специализированной электрохимической ячейке объемом 20 см 3 по двухэлектродной схеме с катодом из танталовой фольги площадью также около 21 см 2 . Электрический режим анодирования в этом и остальных экспериментах задавали с помощью потенциостата П-5827 М. Значения скоростей роста напряжения dU/dt варьировали в пределах от $2,0 \cdot 10^{-2}$ до $2,0$ В \times с $^{-1}$, контролируя значения тока и напряжения цифровыми измерительными приборами В7-27 и В7-21 и автоматически регистрируя кинетику анодного тока $I_a = f(t)$ с помощью самописца. При анодировании в указанных электролитах подъем анодного напряжения U_a осуществляли до 10 В. Исходя из концентрации алюминия, объема электролита и площади проанодированного металла рассчитывали количество металла, пе-

решедшего в раствор с единицы площади проанодированной поверхности (удельную массу растворенного алюминия) m_s , по следующей формуле:

$$m_s = \frac{C_{Al} \cdot V_3}{S_{ox}}, \quad (1)$$

где C_{Al} — концентрация алюминия в электролите, $\text{мкг} \times \text{см}^{-3}$;
 V_3 — объем электролита, см^3 ;
 S_{ox} — площадь проанодированного металла, см^2 .

Значения m_s затем были пересчитаны в «кажущийся» заряд, перешедший с 1 см^2 подложки в электролит в ходе анодирования в виде ионов Al^{3+} (формула (2)). По формуле (3) рассчитана также средняя тока растворения, фактически равная, с точностью до множителя, средней скорости растворения алюминия.

$$q_s = \frac{z \times F \times m_s \times 10^{-6}}{M_{Al}}, \quad (2)$$

где q_s — удельный заряд, перешедший с ионами Al^{3+} с поверхности АОП в электролит;
 z — число элементарных зарядов, соответствующих превращению одной молекулы вещества (для рассматриваемого случая равно 3);

F — постоянная Фарадея, равная $96484,56 \text{ Кл} \times \text{моль}^{-1}$;
 m_s — удельная масса растворенного алюминия, $\text{мкг} \times \text{см}^{-2}$;
 M_{Al} — молярная масса алюминия, равная $26,98154 \text{ г}$.

$$j_s = \frac{q_s \times 10^{-3}}{\tau}, \quad (3)$$

где j_s — плотность тока растворения, $\text{мА} \times \text{см}^{-2}$;
 q_s — удельный заряд, перешедший в ходе анодирования с единицы площади поверхности алюминия, $\text{Кл} \times \text{см}^{-2}$;
 τ — продолжительность анодирования, с.

Исследовали также процесс окисления металла и динамику появления ионов Al^{3+} в водном $0,6 \text{ М}$ растворе МК при анодировании в (ГСт) режиме при плотностях тока $6,0$ и $10,0 \text{ мА} \times \text{см}^{-2}$, а также зависимость растворения от плотности тока в широком интервале

($j_a = 1,0-1,6 \cdot 10^2$ мА×см⁻²) значений. В качестве образцов использовали слои алюминия (99,99%), нанесенные на ситалловые пластины СТ-50-1 путем напыления в вакууме. Толщина алюминия для изучения кинетических зависимостей окисления и растворения составляла 0,8 и 3 мкм соответственно, для исследования влияния плотности тока на растворение — 1,35 мкм, а 1,1 мкм — для электронно-микроскопических исследований).

Анодирование осуществляли в (ГСт) режиме с помощью потенциостата П-5827 М, контролируя значения анодного напряжения U_a и силы тока I_a и регистрируя кинетику анодирования с помощью самописца.

За глубину окисления (толщину окисленного алюминия) принимали убыль толщины неокисленного металла Δh , определяемую как:

$$\Delta h = h_0 - h_t, \quad (4)$$

где h_0 — толщина металла непроанодированного резистора, мкм;

h_t — толщина металла резистора, проанодированного в течение времени t .

Убыль толщины неокисленного металла Δh рассчитывали по изменению сопротивления проанодированных тестовых резисторов по следующей формуле:

$$\Delta h = h_0 \left(1 - \frac{R_0}{R_t} \right), \quad (5)$$

где Δh — толщина проанодированного алюминия, мкм;

h_0 — толщина металла непроанодированного резистора, мкм;

R_0 — сопротивление непроанодированного резистора, Ом;

R_t — сопротивление резистора, Ом, после анодирования в течение времени t .

Для исследования растворения алюминия в ходе анодирования в разные моменты времени отбирали пробы электролита и анализировали их на содержание иона Al^{3+} . Исходя из концентрации алюминия, объема электролита и площади проанодированного металла рассчитывали количество металла, перешедшего в раствор с единицы площади проанодированной поверхности (удельную массу растворенного алюминия) m_s (формула (1)).

А исходя из известной толщины окисленного металла и его плотности, равной $2,69 \text{ г} \times \text{см}^{-3}$, легко рассчитать массу проанодированного на единице площади поверхности алюминия m_{ox} и найти соотношение удельных масс растворенного и окисленного металла m_s/m_{ox} .

Были рассчитаны также средние скорости окисления для плотности тока $6,0 \text{ мА} \times \text{см}^{-2}$ и растворения Al для обоих значений j_a .

Значения m_s затем были пересчитаны в «кажущийся» заряд, перешедший с 1 см^2 подложки в электролит в ходе анодирования в виде ионов Al^{3+} (формула (2)). По формуле (3) рассчитана также средняя плотность тока растворения.

Было найдено количество электричества, фактически затраченное на окисление металла (формула (6)) и теоретически необходимый (без учета побочных процессов) для окисления 1 см^2 площади поверхности Al заряд q_0 , $\text{Кл} \times \text{см}^{-2}$, рассчитываемый по формуле, подобной (2), а также количество электричества, расходуемое на осуществление побочных процессов (формула (7)).

$$q_{ox} = j_a \times \tau \times 10^3, \quad (6)$$

где q_{ox} — количество электричества, фактически затраченное на полное окисление 1 см^2 алюминия, $\text{Кл} \times \text{см}^{-2}$;

j_a — плотность анодного тока, $\text{мА} \times \text{см}^{-2}$;

$$q_{п} = q_{ox} - q_0, \quad (7)$$

где $q_{п}$ — удельный заряд, израсходованный на осуществление побочных процессов, $\text{Кл} \times \text{см}^{-2}$.

С использованием экспериментальных данных был рассчитан коэффициент объемного роста K_p АОП по формуле:

$$K_p = \frac{h_{ox}}{h_{Al}}, \quad (8)$$

где h_{ox} — толщина АОП, мкм;

h_{Al} — толщина исходного алюминия, мкм.

При полном прокислении образцов на всю их толщину рассчитывали также среднюю скорость анодирования V_a , $\text{мкм} \times \text{с}^{-1}$.

$$V_a = \frac{h_{Al}}{\tau}. \quad (9)$$

Экспериментальные образцы для исследования особенностей ГСт анодирования в 0,6 и 1,0 М растворах ССК и 0,6 М МК в широком интервале плотностей анодного тока ($1,0-4,00 \cdot 10^2$ и $1,0-5,4 \cdot 10^2$ $\text{mA} \times \text{cm}^{-2}$ соответственно) готовили из Al фольги (99,95 %) толщиной $h_{Al} = 10,5$ мкм. Приконтактную область маскировали плотным АО, сформированным в 1 %-м растворе лимонной кислоты при постоянном напряжении U_a , равном 290 В. Площадь анодируемой поверхности составляла 4 cm^2 . В качестве электролита использовали водные 0,6 М растворы МК и ССК с концентрациями 0,6 и 1,0 М. Анодирование прекращали при полном окислении фольги в момент ускоренного возрастания U_a . Расчет доли непроанодированного алюминия с использованием результатов рентгенофазового анализа производили по формуле

$$n_{Al} = \frac{S_{Al(AOP)}}{S_{Al(Me)}} \times 100 \%, \quad (10)$$

где n_{Al} — доля непрореагировавшего (остаточного) алюминия, %;

$S_{Al(AOP)}$, $S_{Al(Me)}$ — площади пиков алюминия с максимумом 65,11 град образцов АОП и исходной фольги соответственно.

ИК спектроскопические исследования были выполнены на ИК-Фурье спектрометре *Nexus FT-IR* фирмы *Thermo Nicolet*, а для регистрации кинетик (временных зависимостей анодного напряжения U_a) в этой серии экспериментов служил цифровой вольтметр В7-54/2, соединенный с компьютером *GPiB*-интерфейсом посредством многофункциональной *PCI* карты фирмы *National Instruments*. Программное обеспечение позволяло регистрировать значения напряжения с временным интервалом в 1 с.

Остальные методики этой серии экспериментов и расчётов совпадают с изложенными выше.

Изучение растворения алюминия на начальных стадиях его анодирования в растворе сульфосалициловой кислоты (ПД режим)

В ходе экспериментальных исследований [1–3] было установлено, что в исследованном электролите анодирования растворенный Al в заметных количествах ($0,2\text{--}0,5 \text{ мкг}\times\text{см}^{-2}$) появляется практически сразу же после включения анодной поляризации. На рисунке 1 представлены экспериментальные зависимости $m_s = f(U_a)$ для трех скоростей роста анодного напряжения ($0,1, 0,25$ и $0,5 \text{ В}\times\text{с}^{-1}$).

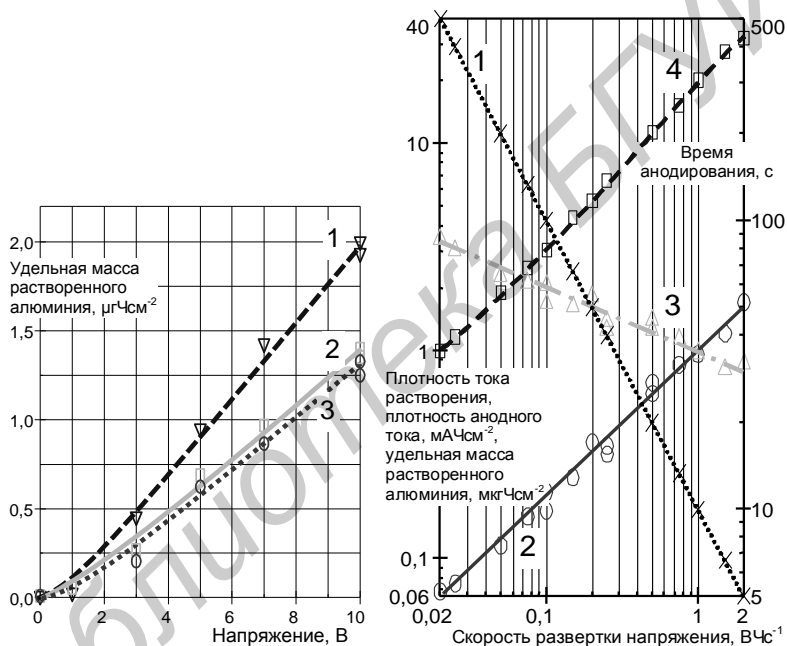


Рис. 1. Зависимость массы растворенного алюминия m_s , $\text{мкг}\times\text{см}^{-2}$ от анодного напряжения U_a , В. Скорость роста анодного напряжения: $0,1$ (1), $0,25$ (2), $0,5 \text{ В}\times\text{с}^{-1}$ (3); ССК

Рис. 2. Зависимость времени анодирования τ (1), плотности тока растворения Al j_s (2), удельной массы растворенного алюминия m_s (3) и плотности анодного тока j_a (4) от скорости роста анодного напряжения dU_a/dt ; ССК

Видно, что при постоянном значении dU_a/dt с ростом анодного напряжения (с течением времени) концентрация растворенного в электролите Al монотонно и линейно увеличивается. Учитывая этот факт, а также то, что АОП начинает образовываться при положительном потенциале на исследуемом образце [4–6], очевидно, что одновременно с образованием барьерного оксида начинается и ее электрохимическое растворение.

На рисунке 2 представлены зависимости массы алюминия, растворенного в ходе анодирования m_s , плотности анодного тока j_a , тока растворения алюминия j_s , и времени анодирования τ от скорости подъема анодного напряжения dU_a/dt при анодировании Al в растворе ССК. Видно, что зависимость $j_s = f(dU_a/dt)$ является степенной. Интересным представляется тот факт, что, несмотря на уменьшение общей массы растворенного алюминия с ростом скорости развертки анодного напряжения, скорость растворения все же заметно увеличивается. Это происходит, поскольку время анодирования снижается существенно быстрее, чем уменьшается m_s .

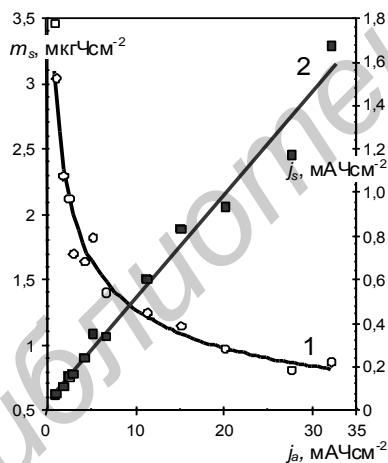


Рис. 3. Зависимость массы растворенного алюминия m_s , $\text{мкг}\cdot\text{см}^{-2}$ (1) и плотности тока растворения j_s , $\text{мА}\cdot\text{см}^{-2}$ (2) от плотности анодного тока j_a , $\text{мА}\cdot\text{см}^{-2}$; ССК

Обращают на себя особое внимание высокие значения плотности анодного тока, протекающего при анодировании в ССК. Это обусловило крайне незначительные относительно плотности анодного тока значения тока растворения. Расчеты показали, что отношение j_s/j_a

медленно снижается от 0,07 до 0,04 с ростом dU_a/dt . Это означает, что всего около 5 % окисленного металла переходит в раствор в процессе анодирования алюминия в ССК! Данный вывод основан на допущении, впрочем, достаточно обоснованном, что на осуществление побочных процессов расходуется незначительная доля электричества, прошедшего через электрохимическую ячейку. В противном случае, доля растворенного алюминия по отношению к окисленному в результате осуществления электрохимической реакции возрастает.

На рисунке 3 приведены зависимости массы растворенного алюминия и среднего тока растворения Al от плотности анодного тока. Зависимость $j_s = f(j_a)$ также является степенной, но близка к линейной.

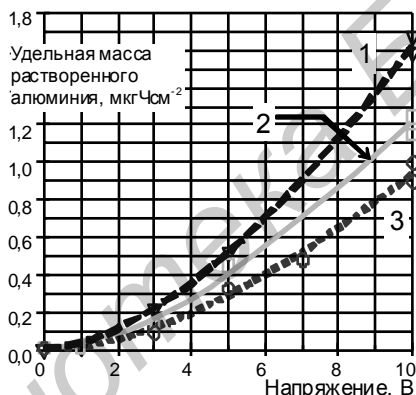


Рис. 4. Зависимость удельной массы растворенного алюминия m_s , $\text{мкг} \times \text{см}^{-2}$ от анодного напряжения U_a , В. Скорость подъема анодного напряжения: 0,1 (1), 0,25 (2), 0,5 $\text{В} \times \text{с}^{-1}$ (3); МК

На рисунке 5 представлены зависимости времени анодирования τ , плотности тока растворения j_s , плотности анодного тока j_a , массы растворенного алюминия m_s , от скорости роста анодного напряжения dU_a/dt . Как следует из представленных данных, и в МК j_s растет монотонно с увеличением dU_a/dt , хотя удельная масса растворенного алюминия уменьшается. Любопытно, что при малых значениях dU_a/dt алюминий растворяется в МК слабее, чем в ССК, но увеличение скорости развертки анодного напряжения заметно «активи-

рует» раствор МК и при dU_a/dt , равном $2,0 \text{ В} \times \text{с}^{-1}$, масса алюминия, растворенного в МК приблизительно на 10 % больше, чем в ССК. Рост скорости развертки анодного напряжения приводит в случае МК к увеличению числа диссоциированных частиц, что имеет свое выражение и в ускорении роста плотности анодного тока. Этот вывод о возможном активировании диссоциации МК пригодится в дальнейшем для объяснения экспериментальных результатов.

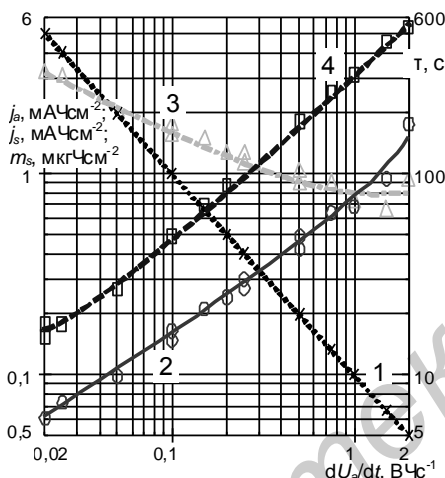


Рис. 5. Зависимость времени анодирования τ (1), плотности тока растворения Al j_s (2), удельной массы растворенного алюминия m_s (3) и плотности анодного тока j_a (4) от dU_a/dt ; МК

Масса растворенного алюминия и плотность тока растворения в зависимости от скорости развертки анодного напряжения удовлетворительно описываются степенной зависимостью, хотя из представленных на рисунке 5 данных обнаруживается феномен — в области скорости роста анодного напряжения свыше примерно $0,5 \text{ В} \times \text{с}^{-1}$ плотности анодного тока и тока растворения перестают подчиняться степенной зависимости.

Природа этого феномена, предположительно, связана со структурой прианодного слоя электролита, в частности, со структурой слоя Гельмгольца, которая зависит от природы электролита и во многом определяет характер протекания анодных процессов на окисленных поверхностях металлов [8]. Предполагается, что, поскольку при повышении dU_a/dt увеличивается количество продиссоциировавших молекул МК, то изменяется природа электролита и структура слоя

Гельмгольца путем повышения как концентрации протонов (т. е. снижением pH электролита), так и увеличением концентрации анионов. При достижении некоего критического значения dU_a/dt (для МК, как мы видим, равного приблизительно $0,5 \text{ В} \times \text{с}^{-1}$) эти изменения становятся существенными.

Соотношение плотностей токов анодного и растворения с ростом dU_a/dt от $2,0 \cdot 10^{-2}$ до $(5,0-7,5) \cdot 10^{-1} \text{ В} \times \text{с}^{-1}$ убывает от 0,38 до 0,20, а начиная с указанного значения скорости развертки анодного напряжения снова увеличивается приблизительно до 0,33. К сожалению, исследования в области значений dU_a/dt свыше $2,0 \text{ В} \times \text{с}^{-1}$ на имеющемся в распоряжении лабораторном оборудовании практически невозможно, а поэтому сказать определенно, получит ли предполагаемая тенденция свое продолжение в области еще более высоких значений dU_a/dt , пока также нет возможности.

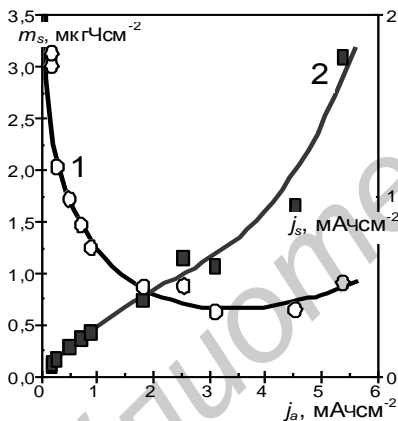


Рис. 6. Зависимость времени анодирования τ (1), плотности тока растворения Al j_s (2), удельной массы растворенного алюминия m_s (3) и плотности анодного тока j_a (4) от dU_a/dt , МК

На рисунке 6 показаны также зависимости удельной массы растворенного алюминия и тока растворения от плотности анодного тока. Наблюдается выраженная тенденция не только к росту плотности тока (скорости) растворения, но и к росту абсолютной массы растворенного алюминия, начиная с j_a около $3,0-3,5 \text{ МА} \times \text{см}^{-2}$. Вероятно, такое повышение плотности тока требует роста числа заряженных частиц, которое происходит за счет увеличения количества диссоциированных молекул МК.

Особенности анодирования тонких пленок алюминия в растворах малоновой кислоты (ГСт режим)

На рисунке 7 представлены результаты эксперимента [3, 9, 10] по изучению кинетики растворения и окисления алюминия в растворе МК. Характер кинетики $U_a = f(t)$ типичен для пористого анодирования в ГСт режиме, а совместное рассмотрение кинетик растворения $m_s = f(t)$ и окисления $\Delta h = f(t)$, как и временной зависимости анодного напряжения показывает, что их можно условно разделить на три участка (I, II и III), причем границы этих участков для всех кривых достаточно хорошо совпадают. Хорошо видно также, что растворение алюминия начинается сразу же после подачи анодного напряжения на образец, то есть при анодном окислении в малоновокисллом электролите растворение образующегося оксида идет не только в период стационарного роста пористого анодного оксида алюминия, как это было давно известно, но с самого начала процесса, когда, согласно классическим представлением, происходит образование и рост барьерного анодного оксида. Более того, скорость накопления алюминия в растворе на первой стадии выше, чем на стадии II и в период стационарного роста пористого анодного оксида (стадия III).

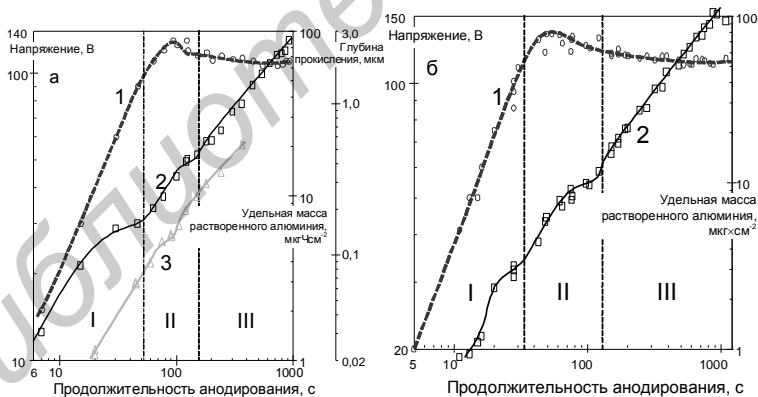


Рис. 7. Кинетические зависимости напряжения (1), удельной массы растворенного алюминия (2) и глубины окисления образца (3) при анодировании в 0,6 М МК для значений плотности анодного тока j_a 6,0 (а) и 10,0 (б) $\text{mA} \times \text{cm}^{-2}$

Средняя скорость растворения с повышением плотности тока с $6,0$ до $10 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$ (в $1,7$ раза) возрастает в $1,2$ раза. За время, соответствующее линейному изменению анодного напряжения (около 1 мин), происходит заметный переход ионов Al^{3+} в раствор. Значения поверхностной плотности растворенного алюминия m_s достигают при этом порядка $3\text{--}7 \text{ мкг} \times \text{см}^{-2}$.

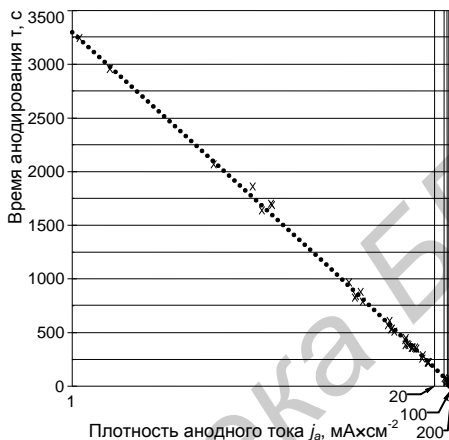


Рис. 8. Зависимость времени анодирования τ , с от плотности тока j_a , $\text{mA} \times \text{cm}^{-2}$ для $0,6 \text{ M MK}$

В экспериментах по изучению растворения алюминия при варьировании плотности тока [3, 11] анодирование осуществляли на всю толщину металла, прокисляя его до подложки и регистрируя время анодирования τ с точностью до 1 с. Полученные экспериментальные данные послужили основой для расчета ряда величин: средней скорости растворения m_s/τ , $\text{мкг} \times \text{см}^{-2} \times \text{с}^{-1}$, количества электричества q_s , $\text{Кл} \times \text{см}^{-2}$, перешедшего с ионами Al^{3+} в раствор в течение времени анодирования τ , с, среднего тока растворения алюминия j_s , $\text{mA} \times \text{см}^{-2}$, заряда, реально затраченного на полное окисление алюминия в ходе анодирования q_{ox} , $\text{Кл} \times \text{см}^{-2}$, заряда, теоретически необходимого для полного (сквозного) окисления алюминия q_0 , $\text{Кл} \times \text{см}^{-2}$.

На основе полученных экспериментальных и расчетных данных были построены зависимости $\tau = f(j_a)$, (рисунок 8) и $j_s = f(j_a)$ и $q_s = f(j_a)$, изображенные на рисунке 9. Очевидно, что во всем изу-

ченном интервале плотностей анодного тока время анодирования обратно пропорционально плотности тока.

Рассмотрение зависимостей, изображенных на рисунке 9, позволяет сделать вывод о том, что зависимость средней плотности тока растворения (или, с точностью до множителя, скорости растворения) от плотности анодного тока носит характер степенной (линия графика является прямой в билигарифмических координатах), причем, поскольку с ростом j_a происходит и рост j_s , то показатель степени больше нуля.

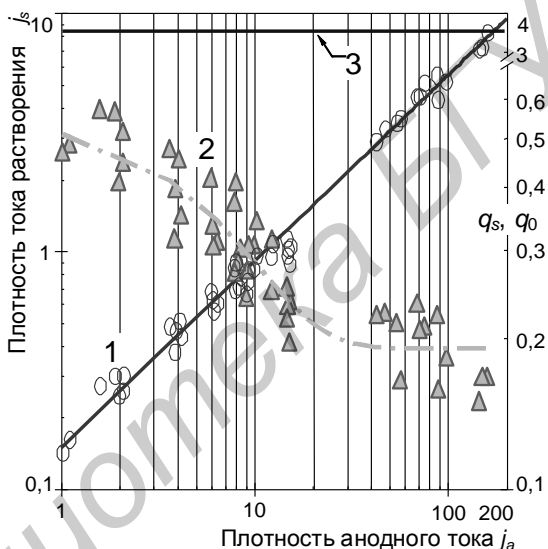


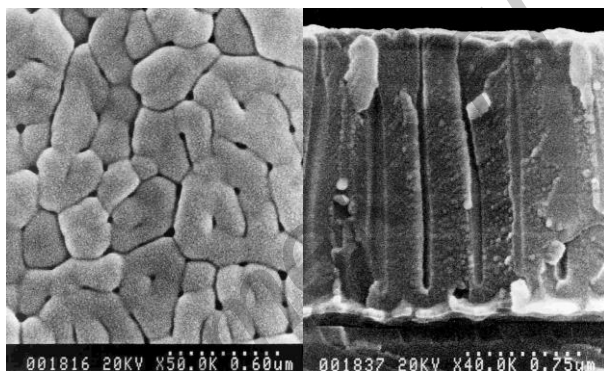
Рис. 9. Зависимость j_s (1), $\text{mA} \times \text{cm}^{-2}$ и q_s (2), $\text{Kl} \times \text{cm}^{-2}$ от j_a , $\text{mA} \times \text{cm}^{-2}$ для 0,6 М МК; прямая (3) соответствует q_0 , $\text{Kl} \times \text{cm}^{-2}$

Этот факт особенно интересен в свете того, что поверхностная плотность заряда, перешедшего в электролит в виде ионов Al^{3+} (или, также с точностью до множителя, масса растворенного алюминия) монотонно убывает с ростом j_a .

Это означает, что скорость убывания времени анодирования выше скорости уменьшения массы растворенного алюминия. Интересно также и то, что, по достижении j_a значения около $40 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$, q_s асимптотически стремится к некоей константе, близкой

к $2 \cdot 10^{-1}$ Кл \times см $^{-2}$. Можно предположить, что эта величина характеризует количество алюминия, которое при любых условиях должно раствориться для образования характерной ячеисто-пористой структуры. Очевидно, что в более общем случае эта константа должна зависеть от толщины исходного алюминия и от природы электролита. Понятно, что выражение $m_s = f(j_a)$ будет аналогично зависимости $q_s = f(j_a)$.

Как видно из рисунка 10, представляющего собой электронно-микроскопические фотографии поверхности и поперечного скола Al_2O_3 анодного, полученного при достаточно высокой ($1,15 \cdot 10^2$ мА \times см $^{-2}$) плотности анодного тока, морфология АОП изменяется при возрастании j_a несущественно.



а

б

Рис. 10. Микрофотография поверхности (а) и поперечного скола (б) образца, полученного анодированием Al толщиной 1,1 мкм в 0,6 М МК при плотности анодного тока $1,15 \cdot 10^2$ мА \times см $^{-2}$

Интересно, что поверхность этого полностью проанодированного образца мало отличается от поверхности исходного алюминия и практически соответствует таковой для начальных стадий анодирования при низких плотностях анодного тока (порядка единиц мА \times см $^{-2}$) во многих из ранее исследованных электролитах. В то же время у образцов, анодируемых при низких плотностях тока, отличия исходной поверхности и поверхности полностью проанодиро-

ванного образца существенны. Это можно объяснить тем, что при высоких плотностях тока, а значит, при очень малом времени анодирования (см. кинетику анодирования на рисунке 11), практически не происходит растворения АОП с поверхности, а интенсивно растворяется лишь барьерный слой на дне пор. Не исключена и прямая эжекция Al^{3+} -ионов в раствор. Отличие состоит также и в некотором увеличении (приблизительно в 1,5 раза) диаметра оксидных ячеек при увеличении плотности тока с $6,0 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$ до $1,15 \cdot 10^2 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$. При этом значения анодного напряжения на стадии стационарного анодирования $U_{a, \text{stat}}$ возрастают приблизительно лишь в 1,15 раза.

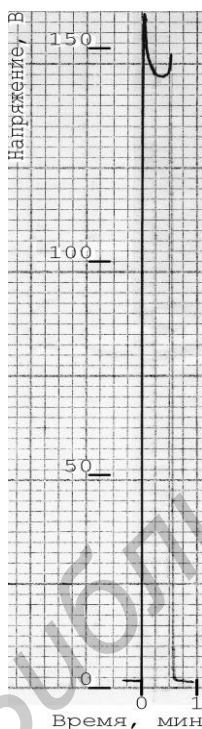


Рис. 11. Кинетика ГСт анодирования Al толщиной 1,1 мкм при $j_a 115 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$ в 0,6 М МК

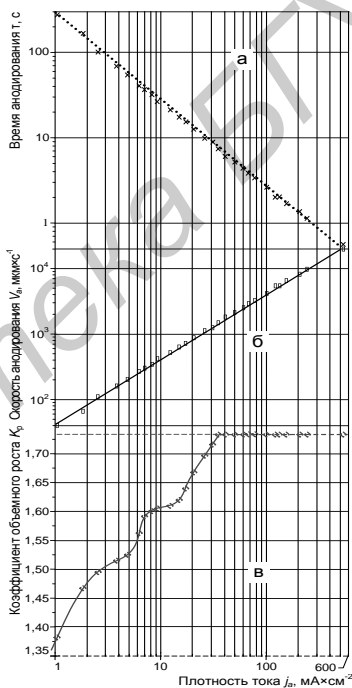


Рис. 12. Зависимость времени сквозного анодирования алюминия τ , с (а), скорости анодирования V_a , $\text{nm} \times \text{min}^{-1}$ (б) и коэффициента объемного роста K_p (в) от плотности анодного тока j_a , $\text{mA} \times \text{cm}^{-2}$

Результаты показывают, что увеличение анодного напряжения либо плотности анодного тока (или скорости развертки анодного напряжения) всегда приводит к увеличению скорости растворения (т. е. при пересчете массы растворенного алюминия на заряд — к возрастанию тока растворения).

При увеличении плотности анодного тока для ГСт режима происходит лишь некоторое снижение общей массы растворенного алюминия (заряда, перешедшего с ионами Al^{3+} в электролит), но существенно медленнее, чем времени анодирования, в результате чего скорость (ток) растворения все же растет.

Авторы рассматривают растворение как электрохимический процесс, причем появление ионов Al^{3+} в электролите обуславливается как растворением образующегося Al_2O_3 в результате взаимодействия на границе раздела оксид — раствор, так и непосредственной эжекцией Al^{3+} сквозь барьерную анодную оксидную плёнку в электролит. Находящиеся в растворе ионы Al^{3+} могут вновь частично включаться в структуру АОП, например, в виде анионных комплексных соединений, образуя так называемый внешний легированный слой. Одновременное протекание этих конкурирующих процессов и обуславливает такой характер экспериментальных зависимостей.

Можно предположить, что количество растворенного Al в основном определяется несколькими одновременно протекающими на аноде и в прианодной области электролита процессами:

- ускоренным в результате приложения электрического поля и протекания тока химическим растворением барьерного оксида (электрохимическим растворением);
- эжекцией ионов Al^{3+} , не встретивших в оксиде противоиона O^{2-} , с поверхности барьерного оксида в электролит;
- комплексообразованием находящихся в растворе ионов Al^{3+} с анионами электролита и/или их производными;
- встраиванием части этих комплексов в структуру анодного оксида.

Предположение о возможном встраивании анионов, их производных и комплексных соединений с участием анионов является важным для объяснения дальнейших результатов, полученных в результате изучения объемного роста АОП алюминия.

Особенности анодного окисления алюминиевой фольги в растворах малоновой кислоты (ГСт режим)

Исследование процессов анодирования алюминиевой фольги [3, 12–18] осуществляли в 0,6 М МК, варьируя плотность тока j_a в интервале значений $1,0\text{--}5,4 \cdot 10^2 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$. Процесс прекращался при полном (сквозном) электрохимическом окислении фольги в период ускоренного возрастания анодного напряжения U_a , В.

На рисунке 12 приведены экспериментальные зависимости времени сквозного анодирования алюминиевых образцов τ , скорости анодирования V_a и коэффициента объемного роста анодного оксида K_p от плотности тока. Обработка экспериментальных данных показала, что зависимость $\tau = f(j_a)$ может быть успешно аппроксимирована функцией обратной пропорциональности (рисунок 12, а). Как следует из приведенных зависимостей, максимальная скорость анодирования достигается при $j_a = 5,36 \cdot 10^2 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$ и в пересчете составляет $20 \text{ мкм} \times \text{мин}^{-1}$, т. е. 1 мкм алюминия может быть электрохимически окислен в 0,6 М растворе МК за 3 с.

Из кривой зависимости $K_p = f(j_a)$ (рисунок 12, в) видно, что повышение плотности тока до определенного предела способствует увеличению объемного роста АОП. Обращает на себя внимание наличие трех участков насыщения на полученной кривой. При этом начало первого участка соответствует плотности анодного тока около $3,0 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$. Второй участок начинается при плотности тока около $7 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$. Также отчетливо заметен участок насыщения при плотности тока свыше $35 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$.

На изменение объемного роста АОП могут влиять главным образом два фактора: адсорбция поверхностью оксида отрицательно заряженных примесных анионов из электролита и их частичное встраивание в структуру АОП (что приводит к ее «разбуханию»), а также химическое взаимодействие электролита с наружным слоем пористой пленки, которое приводит к ее частичному стравливанию. Соотношение вкладов обоих факторов и определяет итоговое значение K_p , характерное для тех или иных условий анодирования.

Наличие трех участков насыщения можно объяснить тем, что МК является слабой и двухосновной, причем по первой ступени она диссоциирует существенно лучше, чем по второй; при этом отщеп-

ление второго протона облегчается при дальнейшем повышении плотности тока. При этом наличие различных концентраций анионов с тем или иным зарядом влияет на объемный рост АОП. Появление третьего участка совпадает с изменением характера пористого анодирования при достижении плотностью тока значений, превышающих $30\text{--}40 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$. Начиная с указанного порогового значения плотности тока, кардинально изменяется характер анодного процесса. На рисунке 13 показаны ИК спектры пропускания образцов АОП, сформированных в рамках описываемого эксперимента [14]. Интересно, что спектры образцов, проанодированных вблизи упомянутых ранее критических значений плотностей тока (на рисунке отмечены стрелками), имеют заметные особенности. Они характеризуются, во-первых, меньшим пропусканием, во-вторых, отсутствием полосы поглощения в области около 3450 cm^{-1} , обусловленной наличием ОН-групп. Эти значения j_a соответствуют точкам снижения скорости изменения коэффициента объемного роста АОП или участкам насыщения на кривой $K_p = f(j_a)$.

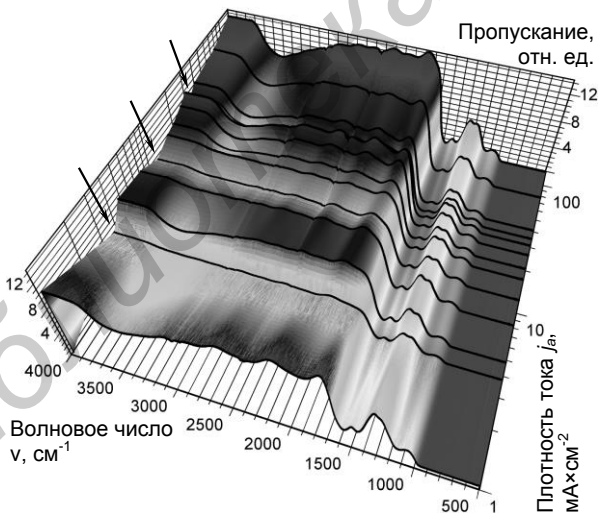


Рис. 13. ИК спектры пропускания образцов АОП, сформированных в 0,6 М МК

На основании полученных экспериментальных данных процесс легирования АОП примесями из электролита, объемный рост оксида и зависимость K_p АОП от плотности тока могут быть представлены следующим образом. При малых плотностях тока и соответственно низких U_a количество растворенных ионов Al^{3+} и концентрация гидромалонат-, а тем более малонат-ионов в прианодном слое электролита сравнительно невелики, причем количество вторых во много раз меньше первых, поэтому число анионов и комплексов, встраивающихся в структуру оксида, также незначительно и K_p имеет минимальную величину. Повышение плотности тока приводит к увеличению U_a и росту концентрации продуктов диссоциации МК по обеим ступеням, а также гидроксид-ионов в прианодной области. Наряду с этим растет и количество эжектированных в раствор ионов Al^{3+} , что способствует повышению в прианодном пространстве концентрации анионных комплексных соединений алюминия. Перечисленные факторы приводят к росту встраиваемых в оксид анионов МК и гидроксокомплексов, что влечет за собой ускоренное возрастание объема оксида. Некоторое замедление объемного роста объясняется, вероятно, тем, что процесс легирования АОП примесными ионами достигает насыщения при увеличении плотности тока более $2,0-2,5 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$, т. е. количество встраивающихся примесей с участием однозарядного иона $\text{COONCH}_2\text{COO}^-$ становится максимально возможным в данном электролите. Однако затем возрастание плотности тока приводит к существенному увеличению концентрации продуктов полной диссоциации МК (росту количества двухзарядных малонат-анионов $\text{COOCH}_2\text{COO}^{2-}$), что, в некотором смысле, приводит к изменению природы электролита; происходит резкий скачок на кривой зависимости $K_p = f(j_a)$, после чего, по достижении плотности тока значения около $10 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$, вновь наступает насыщение, что вполне согласуется с данными определения K_p анодного оксида, сформированного из тонкопленочного алюминия. Однако наличие третьего участка насыщения, приблизительно совпадающего с изменением характера процесса анодирования и возникновения «горящей точки», представляется интересной особенностью и связано, как было сказано ранее, с изменением характера анодного процесса. Это феномен известен, например, для анодирования алюминия в ортофосфорной кислоте. Природа этого явления потребовала

ла дополнительных исследований, касающихся кинетики анодного процесса, морфологии, фазового состава и особенностей кристаллической структуры пленок, получаемых при очень высоких плотностях анодного тока.

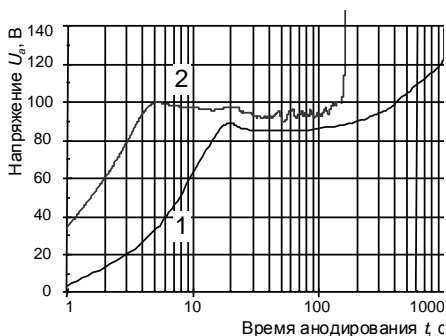


Рис. 14. Зависимость анодного напряжения U_a , В от времени анодирования t , с для образцов, проанодированных при 15 (1) и 100 $\text{mA} \times \text{cm}^{-2}$ (2)

На рисунке 14 в качестве примера в полулогарифмическом масштабе приведены кинетики процесса анодирования образцов, полученных при плотностях тока 15,0 и 100 $\text{mA} \times \text{cm}^{-2}$. Видно, что анодирование при высоких плотностях анодного тока, когда наблюдается феномен «горящей точки», сопровождается выраженными осцилляциями анодного напряжения.

Также были получены электронно-микроскопические снимки поверхности АОП и поперечных сколов образцов, полученных анодированием при плотностях токов, различающихся на порядок, а именно, при 6,0, 50 и $5,00 \cdot 10^2 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$ (рисунок 15, I, II и III соответственно). Сравнение микрофотографий поверхности, сделанных при различных увеличениях (рисунок 15, а, б), позволяет сделать вывод о том, что характер расположения устьев пор при плотностях анодного тока 6,0 и 50 $\text{mA} \times \text{cm}^{-2}$ практически не меняется. Они располагаются преимущественно вдоль достаточно ровных линий, представляющих собой следы проката. Электронно-микроскопические снимки поверхности исходного алюминия, полученные при различных увеличениях, с четко различимыми следами проката показаны на рисунке 16.

При увеличении плотности тока до значений порядка $5,00 \cdot 10^2 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$, наряду с участками «линейного» расположения пор, встречаются области, лишенные характерной линейчатой текстуры.

Возможно, это следы, образуемые передвигающейся по поверхности образца «горящей точкой». Рассмотрение множества поперечных срезов АОП, сформированных данным методом, показало, что формы пор данного типа АОП несколько отличаются от пор оксида, получаемого в растворах МК обычным анодированием (рисунок 15, в). Прежде всего поры оказываются свободными от традиционных приповерхностных ответвлений и имеют более упорядоченное строение. При любых плотностях токов устья пор имеют заметно меньший диаметр, чем сама пора в глубине оксида. Кроме того, по середине толщины АОП имеются хорошо видимые участки непроанодированного алюминия.

Был осуществлен также рентгеноструктурный анализ образцов АОП, полученных в данном эксперименте при плотностях тока 2,5, 60, $1,50 \cdot 10^2$ и $2,40 \cdot 10^2$ $\text{mA} \times \text{cm}^{-2}$. Дифрактограммы были получены с помощью установки ДРОН-3 М с использованием CuK_α -излучения и графитового фильтра. Образцы АОП и исходный алюминий клеим БФ-2 приклеивали к стеклянной пластинке, а затем ее закрепляли в держателе. При этом плотности тока $0 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$ соответствует рентгенодифракционный спектр образца исходного алюминия, также наклеенного на стекло. Результаты рентгеноструктурного анализа образцов, полученных при указанных значениях плотности анодного тока, показаны на рисунке 17. При этом плотности тока $0 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$ соответствует рентгенодифракционный спектр исходного алюминия. На дифрактограмме исходного образца алюминиевой фольги присутствуют четыре пика с максимумами, соответствующими 38,51, 44,79, 65,11 и 78,27 град. Широкий пик с максимумом в области приблизительно 23 град обусловлен стеклянной подложкой, фрагмент рентгенодифракционного спектра которой (с нанесенным на поверхность клеевым слоем) приведен на врезке к рисунку 17. Эти результаты хорошо согласуются с данными базы *International Centre for Diffraction Data* версии 2002 г. Видно, что получаемый при любых плотностях анодного тока оксид является, во-первых, рентгеноаморфным материалом, а во-вторых, в следовых количествах действительно содержит остатки непроанодированного алюминия.

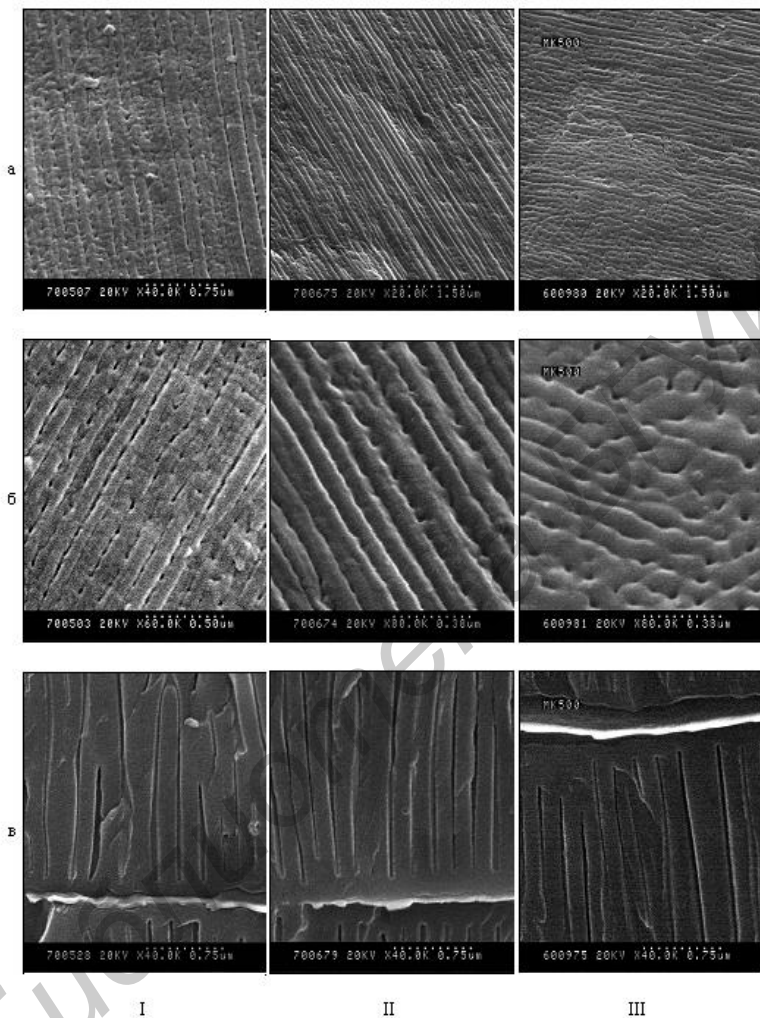


Рис.15. Микрофотографии поверхности (а) и (б) и сколов образцов АОП (в), полученных в МК при различных плотностях анодного тока

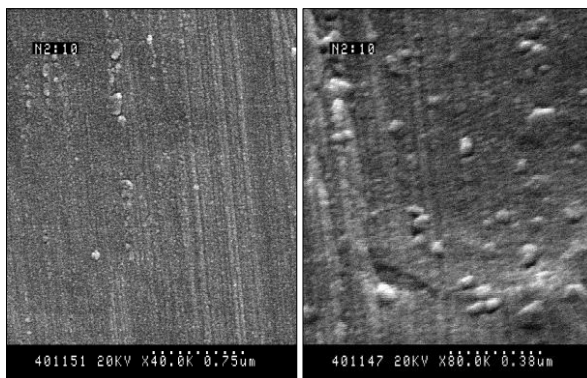


Рис. 16. Микрофотографии поверхности исходной алюминиевой 10,5 мкм фольги, полученные при различных увеличениях

Однако для окончательной и достоверной идентификации обнаруженного на микрофотографиях остаточного алюминия в пленке анодного оксида дополнительно был осуществлен рентгенофазовый анализ. Для этого выбрали три наиболее интенсивных пика с максимумами 38,51, 65,11 и 78,27 град и получили дифрактограммы участков в диапазонах 2Θ 37,7–39,3; 63,5–67,5 и 77,5–79,0 град. В результате Al был убедительно идентифицирован по пикам с максимумами, соответствующими углам 2Θ 38,51, 65,11 и 78,27 град. На рисунке 18 показаны результаты рентгенофазового анализа АОП алюминия, полученного в МК при различных плотностях анодного тока на присутствие остаточного непроанодированного алюминия. Оказалось, что количество непроанодированного алюминия убывает с ростом плотности тока. По площади наиболее интенсивного пика алюминия (65,11 град) на дифрактограммах было оценено количество непроанодированного алюминия, остающегося в толще образца АОП алюминия после прекращения анодирования, поскольку неполное прокисление материала приводит к занижению времени анодирования и ошибкам при расчете эффективности анодирования (выхода по току). Расчет доли непроанодированного алюминия производили по формуле (10). Оказалось, что количество остаточного металлического алюминия убывает с ростом плотности тока.

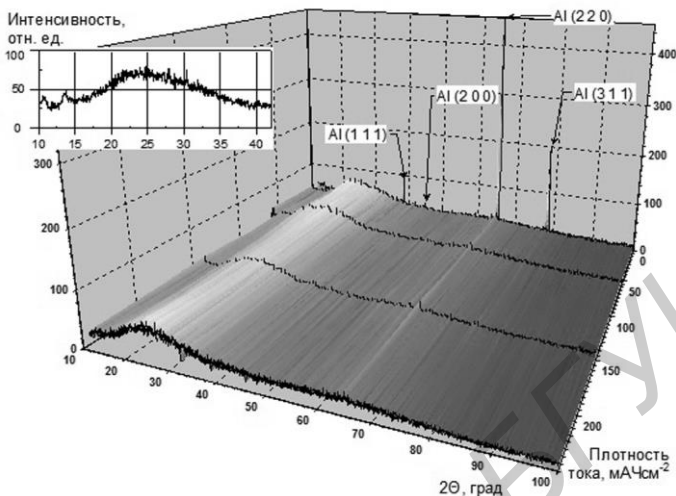


Рис. 17. Обзорный рентгенодифракционный спектр исходного алюминия и образцов АОП, полученных в 0,6 М МК и фрагмент рентгенодифракционного спектра стеклянной подложки с клеевым слоем (врезка)

Низкий реальный выход по току реакции анодирования алюминия (рисунок 19, а) наблюдается при значениях плотностей анодного тока $1\text{--}3 \text{ мА} \times \text{см}^{-2}$. Оценочное (по результатам рентгенофазового определения, рисунок 19, б) количество недоокисленного алюминия при указанных плотностях тока составляет до 2,3 %. То есть реальная эффективность анодирования при низких плотностях анодного тока оказывается еще ниже (около 85–85,2 %), чем следует из расчетов, сделанных на основании данных по продолжительности анодного процесса. С увеличением плотности тока до $4\text{--}5 \text{ мА} \times \text{см}^{-2}$ количество электричества, расходуемое на осуществление побочных процессов, падает; при увеличении j_a до значений $60 \text{ мА} \times \text{см}^{-2}$ до 1,7 % оценочно снижается и количество непроанодированного металла.

Кажущийся выход по току составляет в этом интервале плотностей тока до 100 % и выше. Однако с учетом остатков непроанодированного металла реальный выход по току не может превышать 98–98,3 %. Более полное окислирование (остаточное количество металла заметно уменьшается и составляет около 1,6–1,3 %) на фоне возрастающих потерь заряда на осуществление побочных процессов

при плотностях тока свыше $60 \text{ мА} \times \text{см}^{-2}$ приводит к росту продолжительности анодного процесса, что выражается в резком падении расчетной эффективности анодирования, реальный выход по току составляет снова около 85–85,2 %.

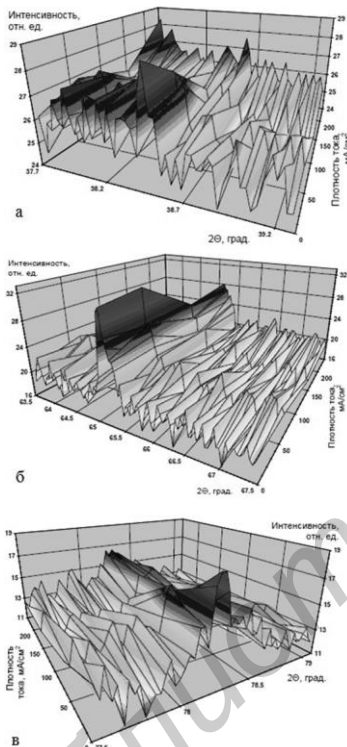


Рис. 18. Рентгенофазовое определение остаточного алюминия в образцах АОП; 0,6 М МК

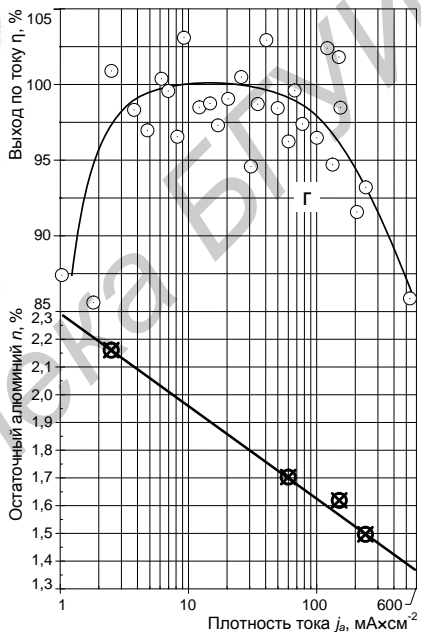


Рис. 19. Зависимость выхода по току электрохимического анодирования η , % (а) и доли остаточного алюминия η , % (б) от плотности тока (0,6 М МК)

Особенности анодного окисления алюминиевой фольги в растворах сульфосалициловой кислоты (ГСт режим)

В широком диапазоне плотностей тока были исследованы некоторые особенности процесса анодирования алюминиевой фольги в растворе ССК [3, 14, 19]. Зависимости $U_a = f(t)$ приведены на рисунке 20, остальные экспериментальные результаты — на рисунке 21. Визуальное наблюдение за процессом анодирования и анализ кинетик позволяют сделать вывод о том, что при увеличении плотности тока при анодировании в ССК ни возникновения микропробоев, как в серной [20], ни изменения природы анодного процесса с возникновением эффекта «горения» или «самолокализованного» анодирования («горящей точки»), как в ортофосфорной кислоте [21], не происходит. Интересно, что с увеличением плотности тока напряжение максимума $U_{a,max}$ на кинетике анодирования сначала возрастает, затем, начиная приблизительно с $30\text{--}40\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, уменьшается (рисунок 20). Видно также, что скорость анодирования V_a возрастает прямо пропорционально плотности анодного тока j_a (рисунок 21, а). Зависимость $K_p = f(j_a)$ (рисунок 21, б) при изменении плотности тока до определенного предела также является возрастающей. Следует отметить, что указанная зависимость отличается от описанной для МК, например. Существенная разница заключается в наличии слабо выраженного максимума, так же, как и для зависимости $U_{a,max} = f(j_a)$, соответствующего плотности тока около $30\text{--}40\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, и следующего за ним полого спадающего участка.

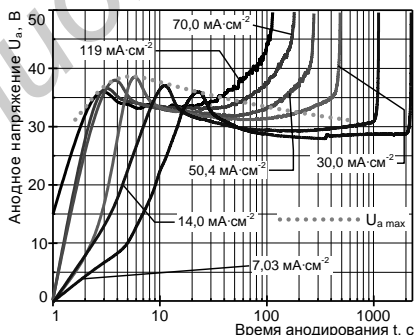


Рис. 20. Зависимость анодного напряжения U_a , В от времени анодирования t , с для 1,0 М ССК

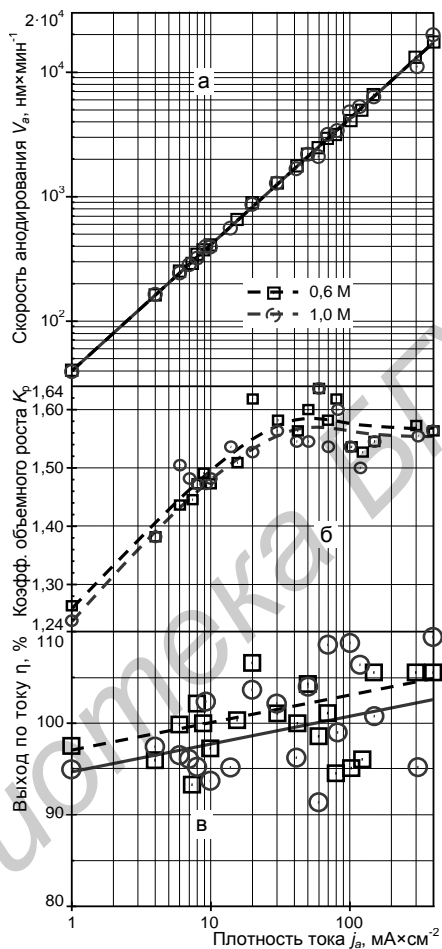


Рис. 21. Зависимость скорости анодирования V_a , $\text{nm} \times \text{мин}^{-1}$ (а), коэффициента объемного роста K_p (б) и выхода по току η , % (в) от плотности анодного тока j_a , $\text{mA} \times \text{см}^{-2}$; ССК

На изменение объемного роста АОП может влиять, главным образом, адсорбция поверхностью оксида анионов из электролита, их производных и анионных комплексов алюминия и их частичное

встраивание в структуру АОП, что приводит к «разбуханию» структуры оксида. Наличие максимума на кривой $K_p = f(j_a)$, совпадающего с таковым для кривой $U_{a\max} = f(j_a)$, может свидетельствовать о модификации слоя Гельмгольца и изменении чисел переноса ионов, участвующих в реакции образования АОП. Эффективность анодирования имеет тенденцию к увеличению с ростом плотности анодного тока (рисунок 21, в).

Выводы

1. Изучение начальных стадий ПД анодирования тонкопленочного алюминия в водных 0,1 М растворах ССК и МК показало, что во всем исследованном интервале скоростей развертки анодного напряжения ($2,0 \cdot 10^{-2}$ – $2,0 \text{ В} \times \text{с}^{-1}$) происходит переход алюминия с поверхности растущего барьерного оксида в раствор.

2. Для случая ГСт анодного окисления установлена корреляция между кинетическими зависимостями анодного напряжения, толщины проанодированного слоя металла и удельной массы растворенного в электролите Al. Установлено, что при анодировании Al в растворах МК растворение начинается сразу же при включении анодной поляризации и продолжается в течение всего процесса анодного окислирования. Оказалось, что скорость растворения Al во время роста барьерного оксида превышает скорость растворения в период стационарного роста. При упорядочении ячеистой структуры АОП, когда наблюдается незначительное снижение анодного напряжения, скорость растворения резко падает.

3. Изучено растворение тонкопленочного алюминия в процессе его анодирования в водном 0,6 М растворе МК в широком интервале плотностей анодного тока ($j_a = 1,0$ – $1,6 \cdot 10^2 \text{ мА} \times \text{см}^{-2}$). Получены экспериментальные зависимости времени анодирования алюминия τ , заряда q_s , перешедшего с ионами алюминия в электролит с единицы площади проанодированной поверхности и плотности тока растворения j_s от плотности анодного тока j_a . Установлено, что при увеличении плотности тока происходит уменьшение массы растворенного алюминия, величина которой стремится к константе, физический смысл которой — минимальное количество алюминия, которое должно раствориться из растущей АОП для образования пористого оксида на Al. Показано, что ячеисто-пористая струк-

тура АОП при изменении плотности тока в пределах $1,0\text{--}1,6 \cdot 10^2 \text{ мА} \times \text{см}^{-2}$ не претерпевает принципиальных изменений.

4. Скорость ГСт анодирования алюминиевой фольги в водном растворе МК возрастает пропорционально плотности анодного тока. Коэффициент объемного роста сложным «ступенчатым» образом возрастает с повышением плотности тока от 1,0 до $5,36 \cdot 10^2 \text{ мА} \times \text{см}^{-2}$ и принимает значения от 1,38 до 1,73. Для зависимости коэффициента объемного роста алюминия от плотности анодного тока характерны три участка насыщения; характерно, что третий участок насыщения сопряжен с изменением природы анодного процесса — появлением феномена «горящей точки», возникающим при плотностях анодного тока свыше $30\text{--}40 \text{ мА} \times \text{см}^{-2}$. Процесс анодирования в этих условиях сопровождается осцилляциями анодного напряжения, а АОП, полученная при высоких (порядка сотен $\text{мА} \times \text{см}^{-2}$) плотностях анодного тока, отличается более высокой степенью упорядоченности ячеисто-пористой структуры. АОП является при этом рентгеноаморфным материалом и содержит остатки непроанодированного алюминия, находящегося в середине образца. Количество неокисленного металла убывает от 2,5 % до 1,3 % с ростом плотности анодного тока от 1,0 до $5,36 \cdot 10^2 \text{ мА} \times \text{см}^{-2}$. Выход по току реакции электрохимического анодного оксидирования алюминия зависит от плотности тока, представляет собой кривую с широким максимумом в области $4\text{--}60 \text{ мА} \times \text{см}^{-2}$ и изменяется от 85–85,2 % в области низких значений плотностей анодного тока, достигает значений порядка 98–98,3 % в максимуме и вновь снижается до 85–85,2 % при высоких плотностях анодного тока.

5. Скорость ГСт анодирования алюминиевой фольги в водном растворе ССК возрастает пропорционально плотности анодного тока. Коэффициент объемного роста увеличивается с повышением плотности тока от 1,0 до $4,00 \cdot 10^2 \text{ мА} \times \text{см}^{-2}$, принимает значения от 1,26 до 1,63 и практически не зависит от концентрации кислоты. Коэффициент объемного роста имеет максимум при значениях j_a , равных приблизительно $30\text{--}40 \text{ мА} \times \text{см}^{-2}$. В исследованном диапазоне плотностей тока и концентраций электролита изменения характера анодного процесса не происходит.

Список литературы

1. Позняк, А. А. О растворении анодного оксида алюминия в процессе его анодирования в водных растворах органических и неорганических кислот / А. А. Позняк // Теория и практика анодного окисления алюминия (Анод-88): тез. докл. Респ. науч.-техн. семинара, Казань, апр. 1988 г. – Казань, 1988. – С. 53–58.
2. Сурганов, В. Ф. Растворение анодного оксида алюминия на начальной стадии анодирования в водных растворах винной и сульфосалициловой кислот / В. Ф. Сурганов, А. А. Позняк // Журн. прикл. химии. – 1998. – Т. 71, вып. 2. – С. 244–247.
3. Позняк, А. А. Модифицированный анодный оксид алюминия и композитные материалы на его основе: моногр. / А. А. Позняк. — Минск: Издательский центр БГУ, 2007. – 251 с.
4. Томашов, Н. Д. Толстослойное анодирование алюминия и его сплавов / Н. Д. Томашов, М. Н. Тюкина, Ф. П. Заливанов. – М., 1968. – 156 с.
5. Tajima, S. Anodic Oxidation of Aluminium / S. Tajima // Advances in Corrosion Science and Technology. – N. Y.: Plenum Press, 1970. – V. 1. – P. 229–362.
6. Wood, G. C. Porous anodic films on aluminium / G.C. Wood // Oxides and Oxide Films. Marcell Dekker, Inc. N.Y. – 1973. – V. 2. – P. 167–279.
7. Сурганов, В. Ф. Растворение анодного оксида на начальной стадии процесса анодирования алюминия в водных растворах органических кислот / В. Ф. Сурганов, А. А. Позняк, Г. Г. Горох // Журн. прикл. химии. — 1989. – Т. 62, № 12. – С. 2670–2673.
8. Morrison, S. R. Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes. — N. Y.: Plenum Press, 1980. – 401 p.
9. Горох, Г. Г. Изучение кинетики растворения, образования и роста анодного оксида алюминия при гальваностатическом анодировании в водных растворах ортофосфорной, щавелевой и малоновой кислот / Г. Г. Горох, А. А. Позняк, А. М. Мозалев // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по электрохимии. — Черновцы, 1988. – Т. 2. – С. 316–317.
10. Изучение начальных стадий анодирования алюминия в малоновокислом электролите с применением метода атомно-эмиссионной

- плазменной спектromетрии / В. Ф. Сурганов [и др.] // Журн. прикл. химии. – 1988. – Т. 61, № 9. – С. 2011–2014.
11. Сурганов, В. Ф. Исследование растворения алюминия при его анодировании в растворе малоновой кислоты / В. Ф. Сурганов, А. А. Позняк // Журн. прикл. химии. – 2000. – Т. 73, вып. 2. – С. 221–224.
 12. Головатая, С. В. Скорость электрохимического анодирования и объемный рост анодного оксида в водном растворе малоновой кислоты / С. В. Головатая, А. М. Мозалев, А. А. Позняк // Изв. Белорус. инженер. акад. – 2005. – № 1 (19)/5 – С. 49–52.
 13. Головатая, С. В. Особенности получения диэлектрика на основе анодного оксида алюминия в растворе малоновой кислоты / С. В. Головатая, А. М. Мозалев, А. А. Позняк // СВЧ-техника и коммуникационные технологии: материалы 16-й Междунар. Крымск. конф., Севастополь, Украина, 11–15 сент. 2006 г.: в 2 т. — М. [и др.], 2006. – Т. 2. – С. 606–607.
 14. Позняк, А. А. Модифицированные пленки анодного оксида алюминия и композитные материалы на его основе / А. А. Позняк // Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия (НСОПП-2007): сб. тез. докл. 1-й Междунар. школы-семинара, Петрозаводск, Российская Федерация, 24–27 окт. 2007 г. — Петрозаводск: изд-во КГПА, 2010. – С. 52–56.
 15. Влияние плотности тока и состава электролита на ИК спектроскопические свойства анодного оксида алюминия / С. В. Головатая [и др.] // Современные средства связи: материалы 14-й Междунар. науч.-техн. конф., 29 сент.–1 окт. 2009 г., Минск, Респ. Беларусь / редкол.: М. А. Баркун [и др.]. – Минск: ВГКС, 2009. – С. 104.
 16. Влияние электрических режимов анодирования и состава электролита на кристаллическую структуру анодного оксида алюминия // С. В. Головатая [и др.] / Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия (НСОПП-2010): сб. тез. докл. 2-й Междунар. школы-семинара, Петрозаводск, Россия, 6–9 апр. 2010 г. – г. Петрозаводск: изд-во КГПА, 2010. – С. 12–13.
 17. Головатая, С. В. Влияние состава электролита на структуру и ИК спектроскопические свойства пористого анодного оксида алюминия / С. В. Головатая^[и др.] // Микроэлектроника и информатика —

- 2010: тез. докл. 17-й Всеросс. межвузовской науч.-техн. конф. студентов и аспирантов, г. Зеленоград, Россия, 28–30 апр. 2010 г. — М.: МИЭТ, 2010. — С. 34.
18. Knörschild, G. Effect of the anodization conditions on the growth and volume expansion of porous alumina films in malonic acid electrolyte / G. Knörschild [et al.] // Surface and Coatings Technology. — 2015. — V. 275. — P. 17–25.
19. Клещенко, И. В. Особенности получения диэлектрика на основе анодного оксида алюминия в растворах сульфосалициловой кислоты / И. В. Клещенко, А. А. Позняк, М. О. Резванова // СВЧ-техника и коммуникационные технологии: материалы 16-й Международ. Крымск. конф., Севастополь, Украина, 11–15 сент. 2006 г.: в 2 т. — М. [и др.], 2006. — Т. 2. — С. 675–676.
20. Скорость и эффективность электрохимического анодирования алюминия и объемный рост его анодного оксида в сернокислотном электролите / С. В. Головатая [и др.] // Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: сб. материалов IV Междунар. науч.-техн. конф., Новополоцк, 25–26 мая 2006 г.: в 2 т. / Полоцк. гос. ун-т. — Новополоцк, 2006. — Т. 2. — С. 279–284.
21. Мозалев, А. М. Формирование пористых оксидных пленок в условиях самолокализации ионного тока при гальваностатическом анодировании алюминия в растворах фосфорной кислоты / А. М. Мозалев, И. И. Мозалева, А. А. Позняк // Докл. БГУИР. — 2006. — № 2 (14). — С. 127–133.

© В. С. Руднев, И. В. Малышев

Композиты ZrO_2+TiO_2/Ti , $ZrO_2+TiO_2+CeO_x/Ti$: получение, состав, строение и некоторые свойства

В последние годы заметное внимание уделяют получению и исследованию покрытий состава ZrO_2 , ZrO_2+TiO_2 , ZrO_2+CeO_x , $ZrO_2+CeO_x+TiO_2$ на титане и его сплавах. Данные композиции представляют интерес как фотокатализаторы, как химически инертные биосовместимые покрытия на титановых имплантатах, как защитные покрытия, как носители каталитически активных соединений или как катализаторы определенных реакций, как активные элементы