

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОПОРИСТЫХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ АНОДНОГО Al_2O_3 ПРИ ДВУХСТОРОННЕМ СКВОЗНОМ АНОДИРОВАНИИ

Д.Л. ШИМАНОВИЧ, В.А. СОКОЛ, Д.И. ЧУШКОВА

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
ул. П. Бровки, 6, г. Минск, 220013, Республика Беларусь
ShDL@tut.by*

Разработаны технологические способы и особенности формирования пористых наноразмерных матриц на основе двухслойных Al_2O_3 мембран толщиной 73-216 мкм с диаметром пор ~55 нм с использованием двухстороннего сквозного анодирования в электролите щавелевой кислоты и последующего биполярного анодирования. Получена высокая формо- и трещиностойкость бимембран при высокотемпературных воздействиях, коэффициент объемного роста при превращении Al в Al_2O_3 составил ~1,44-1,46.

Ключевые слова: алюминий, электрохимическое анодирование, пористый оксид алюминия, барьерный слой, биполярное анодирование, бимембрана, наноструктурированный материал.

Объект исследований – наноструктурированные бимембранные матрицы на основе свободных двухслойных пленок пористого Al_2O_3 , сформированные методом двухстороннего сквозного анодирования и последующей обработкой биполярным анодированием. Перспективность их использования определяется высокоупорядоченным наноструктурным характером их ячеисто-пористой морфологии, которая может контролироваться электрохимическими и температурными режимами при проведении электрохимического процесса анодирования. Мембраны на основе свободных пленок Al_2O_3 , полученные двухстадийным, но односторонним анодированием Al фольги и химическим удалением остаточного Al, широко освещены в научных изданиях [1, 2]. Однако такая методика обладает недостатками, связанными с необходимостью маскирования одной из сторон Al, необходимостью химического травления непроанодированного Al, получением неплоскостных с признаками коробления Al_2O_3 мембранных структур из-за механических напряжений на границе роста Al- Al_2O_3 , отсутствием формоустойчивости таких мембран при высокотемпературных испытаниях и эксплуатации, наличием у широкоформатных мембран разброса по толщине. В настоящей работе представлены технологические приемы формирования бимембранных матриц на основе Al_2O_3 с использованием двухстадийного двухстороннего анодирования до полного сквозного прокисления исходных Al пластин. Однако основная проблема при таком подходе связана с высокими требованиями к степени шероховатости и качеству обработки поверхности исходного Al материала, иначе на заключительной стадии глубокого сквозного двухстороннего анодирования возникает эффект отсечки подвода потенциала, приводящий к появлению локальных недоанодированных Al включений внутри свободных Al_2O_3 бипластин в области стыка двух встречных барьерных слоев. Ликвидация Al вкраплений осуществлялась применением биполярного анодирования после основной стадии глубокого сквозного анодирования.

В качестве исходного материала использовалась Al фольга (99,99 %) толщиной ~60, 110, 160 мкм. После многократной прокатки через полированные валики осуществлялась ее терморихтовка для снятия механических напряжений, увеличения параметров пластичности и далее штамповкой формировались образцы размером 60×48 мм.

Для сглаживания и устранения микронеровностей проводилась электрохимическая полировка Al в электролите на основе хлорной и уксусной кислот (22 % : 78 %) при $T \sim 7-9^\circ\text{C}$ при $U \sim 25-27\text{ В}$ в течение 1 мин. После проведенных операций толщина Al пластин составляла $\sim 50, 100, 150\text{ мкм}$. Процесс двухстороннего анодирования проводился в две стадии в 7 % электролите $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при $T \sim 16-18^\circ\text{C}$ при постоянном напряжении $\sim 55\text{ В}$. Предварительная стадия анодирования длилась ~ 10 мин с последующим селективным химическим травлением сформированного Al_2O_3 в растворе $\text{CrO}_3:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}$ при 85°C в течение 5 мин, в результате чего поверхность Al наследовала упорядоченную матрицу рельефных наноточек пористого Al_2O_3 . Последующая стадия анодирования Al с таким текстурированием приводила к формированию Al_2O_3 с высокой степенью упорядоченности. Процесс глубокого двухстороннего сквозного пористого анодирования проводили до падения силы тока в электрохимической ванне практически до нуля при смыкании двух встречнорастущих оксидных слоев. В результате были сформированы свободные анодные наноструктурированные бипластины с толщиной двухслойного $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 73, 145, 216\text{ мкм}$, диаметром симметрично расположенных двухсторонних пор $\sim 55\text{ нм}$, общей толщиной барьерных слоев $\sim 140\text{ нм}$, но с наличием дефектных локальных Al включений произвольной формы и разной величины (рис. 1, а). Коэффициент объемного роста при превращении Al в Al_2O_3 составил $\sim 1,44-1,46$. На рис. 1, б продемонстрировано СЭМ фото, характеризующее упорядоченную матрицу входных отверстий нанопор одной из поверхностей свободной Al_2O_3 бипластины.

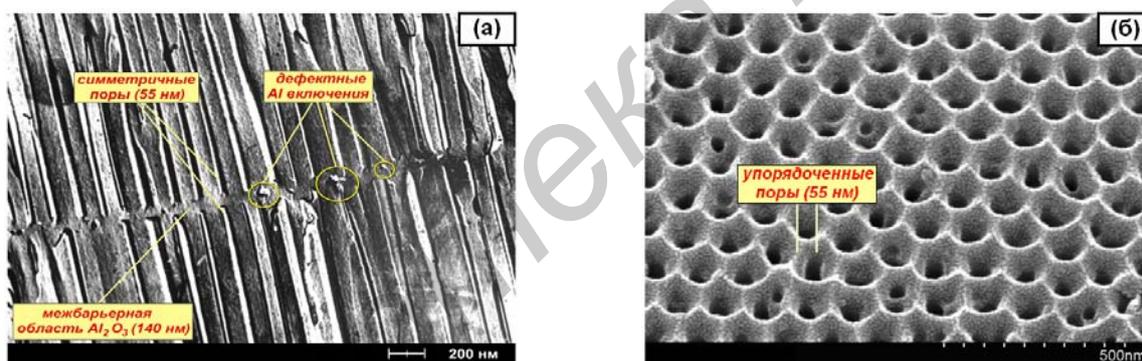


Рис. 1. СЭМ фото свободной Al_2O_3 бимембранной матрицы толщиной $\sim 145\text{ мкм}$, полученной двухсторонним сквозным анодированием: а – поперечное сечение; б – вид сверху

Основная идея метода биполярного анодирования заключалась в использовании двухкамерной электролитической ванны, где образец свободной Al_2O_3 биструктуры, но с дефектными зонами токопроводящих Al вкраплений внутри нее, помещался как изолирующая перегородка, с одной стороны которой использовался электролит анодирования (7 % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), а с другой стороны – буферный электролит (10 % CuSO_4). В первую из камер помещался катод (-), во вторую – анод (+). При включении тока ($U \sim 55\text{ В}$) на одной стороне бипластины напротив Al включений появлялся положительный заряд, она становилась анодом, и проходил процесс анодного доокисления (анодирования) этих включений.

Список литературы

1. Шиманович Д.Л., Чушкова Д.И., Сокол В.А. // Матер. Всерос. молодежн. конф. «Химия поверхности и нанотехнология». Казань, 10-11 октября 2012 г. С. 59-61.
2. Сокол В.А., Яковцева В.А., Шиманович Д.Л. // Докл. БГУИР. 2012. № 2 (64). С. 21-27.