

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ ПОВЫШЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ТОЛСТОСЛОЙНЫХ НАНОПОРИСТЫХ АНОДНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

Д. Л. Шиманович, Д. И. Чушкова, В. А. Сокол

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
E-mail: ShDL@tut.by*

В работе представлены результаты исследований по повышению термической устойчивости к трещинообразованию нанопористых анодных Al_2O_3 .

Известно, что анодный Al_2O_3 формируется на поверхности алюминия и его сплавов с использованием процесса электрохимического окисления (анодирования) и обладает чрезвычайно развитой пористой упорядоченной наноячеистой структурой. Важно, что процессом формирования Al_2O_3 можно целенаправленно управлять, достигая необходимых в получаемых наноструктурах структурно-морфологических и электрофизических эксплуатационных характеристик [1-2].

Из-за существенного различия температурных коэффициентов линейного расширения алюминия и его оксида Al_2O_3 (при комнатной температуре 23,5 и 6 соответственно) возникают механические напряжения на границе фазового перехода $Al-Al_2O_3$, что приводит при осуществлении ряда технологических операций (термоотжига, напыления пленок, травления и др.) при повышенных температурах к растрескиванию наноструктурированных пленок пористого анодного Al_2O_3 .

Использовались различные способы улучшения термостойкости Al_2O_3 , заключающиеся в выборе электрохимических режимов анодирования, в термообработке алюминиевых образцов до и после анодирования и др. Заметим, что на границе раздела (фазового перехода) $Al-Al_2O_3$ существуют 3 области, относящиеся к металлу: область пластической деформации Al , непосредственно примыкающая к Al_2O_3 , область упругой деформации Al и массив Al основания, а толщина пластически деформированного Al пропорциональна трем радиусам ячеек нанопор в их сферическом основании ($\sim 3R_{яч.пор.}$). Таким образом, варьируя электрохимическими и температурными режимами анодирования, можно изменять геометрические размеры нанопористой системы формируемого Al_2O_3 , а, следовательно, за счет изменения толщины деформированного слоя Al добиваться изменения механических напряжений на границе раздела $Al-Al_2O_3$, что, в свою очередь, позволяет изменять устойчивость Al_2O_3 к образованию трещин при термоударах.

Замечено, что как в процессе роста анодного Al_2O_3 , так и в его сформированном состоянии в системе $Al-Al_2O_3$ существуют внутренние механические напряжения, влияющие на процессы трещинообразований нанопористого Al_2O_3 , при этом в оксиде возникают сжимающие внутренние напряжения, а в Al - растягивающие. Величина этих внутренних напряжений зависит не только от режимов электрохимического процесса анодирования, а также от соотношения толщин Al_2O_3 и Al в их общей системе, от температуры предварительной термической обработки и т.д.

Был проведен анализ и исследовано влияние напряжения анодирования в 5% $H_2C_2O_4$ при $T=18^\circ C$ на внутренние напряжения в пористой пленке Al_2O_3 в системе с Al при его толщине $d=1000$ мкм, которые показали, что с увеличением напряжения формовки и с ростом толщины анодного Al_2O_3 внутренние напряжения снижаются. Проведена сравнительная оценка внутренних напряжений в Al_2O_3 при использовании

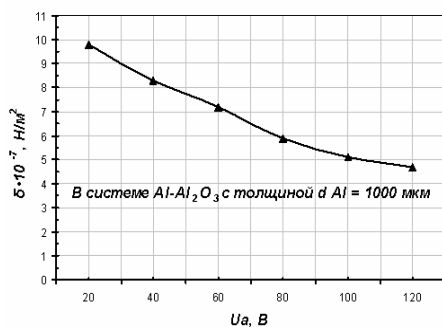


Рис. 1. Влияние напряжения анодирования (в 5% $H_2C_2O_4$) на величину внутренних напряжений в пористой пленке Al_2O_3

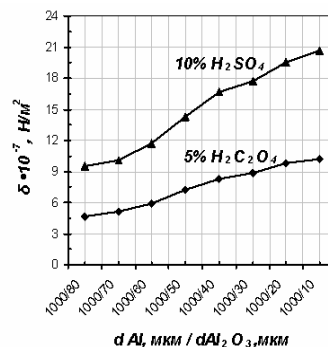


Рис. 2. Зависимость величины внутренних напряжений от соотношения толщин $d Al / d Al_2O_3$ в системе $Al-Al_2O_3$ при использовании 5% $H_2C_2O_4$ и 10% H_2SO_4 в процессе анодирования

5% $H_2C_2O_4$ и 10% H_2SO_4 . Результаты исследований представлены на рис. 1 и рис. 2.

Было проведено ряд сравнительных экспериментов по различным электрохимическим режимам анодирования Al и по оптимизации термоударов сформированных пленок наноструктурированного Al_2O_3 :

1. традиционное толстослойное анодирование Al в комбинированном (гальваностатическом (ГСП) ($I=const$) и потенциостатическом (ПСП) ($U=const$)) режиме в 5% $H_2C_2O_4$ при $T=18-20^\circ C$;
2. ступенчатое анодирование, когда напряжение формовки U задавалось постоянным на определенное время проведения анодирования, а затем принудительно скачкообразно изменялось до другого значения $U=const$ на определенное время, причем, это значение U могло быть ниже, либо выше предыдущего. На стационарной стадии роста нанопористого оксида Al геометрические размеры его ячеек пропорциональны напряжению анодирования. Следовательно, если в какой-то момент стационарного роста оксида скачкообразно изменить напряжение анодирования, то размеры ячеек изменяются в соответствии с его новым значением, т.е. в случае уменьшения напряжения количество пор на единице поверхности оксида должно увеличиться, а в случае увеличения напряжения их число должно уменьшиться. Таким образом, осуществлялась перестройка нанопористой структуры анодного оксида Al_2O_3 ;

3. режим анодирования, когда на завершающем этапе применялся тот же электролит (5% $H_2C_2O_4$), но при повышенной $T=35^\circ C$ в течение 5 мин.;

4. режим со сменой электролитов в процессе анодирования (10% H_2SO_4 ; 5% $H_2C_2O_4$; 10% CrO_3).

Для получения достоверных и корректных результатов и возможности их сравнения намеренно использовался материал - Al сплав марки 5085, анодный Al_2O_3 которого, сформированный при классическом толстослойном анодировании в комбинированном режиме в 5% $H_2C_2O_4$ при $T=18^\circ C$, по предварительным исследованиям, заведомо растрескивался после температурных испытаний. Кроме того, независимо от применяемых режимов анодирования, после предварительного расчета добивались формирования одинаковой, по возможности, толщины Al_2O_3 на сравниваемых образцах.

Для получения качественных наноструктурированных оксидных пленок использовался динамический режим анодирования Al т.е. применялось перемешивание электролитов с непрерывным движением образцов в процессе анодирования. Это позволяло избавиться от неравномерности распределения температуры и, главным образом, от вероятности появления локальных зон перегрева, что, в противном случае, приводило бы к разнотолщинности и растравливанию оксида и, в дальнейшем, к образованию трещин, как уже в процессе анодирования, так и при температурных воздействиях.

После процессов анодирования образцы подвергались термоудару, т.е. испытанию на механические изменения (деформации) нанопористого Al_2O_3 под действием высокой температуры, причем, как двойному, когда образцы помещались в печь при установившейся температуре $T=400^\circ C$ на 1 ч. и извлекались из печи сразу же после такого испытания, так и одиночному прямому термоудару (резкий перепад температуры только в сторону увеличения) с температурой $T=400^\circ C$ в течение 1 ч. и с постепенным уменьшением температуры до комнатной (остыванием образцов в печи).

Оптимальным оказалось использование следующего электрохимического и температурного режима анодирования Al толщиной 1000 мкм с предварительным его термоотжигом до анодирования при $T=400^\circ C$ в течение 30 мин. и с толщиной сформированного Al_2O_3 - 80 мкм:

1. первое анодирование в 10% H_2SO_4 при потенциале $U=const=10$ В в течение 40 мин. при $T=13^\circ C$ с целью формирования наноструктурированного Al_2O_3 с малыми геометрическими размерами (диаметром) пор;

2. основное толстослойное анодирование в 5% $H_2C_2O_4$ в ГСР при плотности тока $j=const=40$ мА/см², а затем в ПСР при $U=const=120$ В в течение 1 ч. 30 мин. при $T=18^\circ C$;

3. заключительный этап анодирования в 10% CrO_3 в течение 10 мин. при $U=70$ В и $T=30^\circ C$, что дает возможность получить эластичные оксидные пленки с более высоким температурным коэффициентом линейного расширения Al_2O_3 .

После такого режима образцы подвергались термоудару при $T=400^\circ C$ в течение 1 ч. с плавным понижением температуры до комнатной в течение 10 ч.

В результате проведения таких технологических решений со сменой электролитов (10% H_2SO_4 ; 5% $H_2C_2O_4$; 10% CrO_3) анодные нанопленки Al_2O_3 обладали повышенной термоустойчивостью к трещинообразованию после термоудара. Сравнительный анализ образцов показал, что это выражалось либо в отсутствии трещин, сколов, либо в их единичном характере по случайным дефектам обработки поверх-

ности, дефектам примесей в отличие от тех образцов, которые анодировались традиционным способом в одном 5% $H_2C_2O_4$ и где трещины Al_2O_3 после термоудара располагались в виде густой сетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сокол, В. А. Анодные оксиды алюминия. Мн.: Бестпринт. 2011. 431 с.
2. Сокол, В. А. Особенности применения пористых оксидов алюминия / В. А. Сокол, В. А. Яковцева, Д. Л. Шиманович // Доклады БГУИР. 2012. №2 (64). С. 21.