

**ПОЛУЧЕНИЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ,
ПРИГОДНОГО ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ
НА ОКСИДИРОВАННУЮ ПОВЕРХНОСТЬ
МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ**

Диэлектрические свойства анодной оксидной пленки на алюминии в значительной степени зависят от количества и природы содержащейся в ней воды, так как присутствие в пленке воды снижает ее электроизоляционные свойства при последующем электроосаждении на оксидированную поверхность алюминия различных металлических покрытий.

В пористых оксидных пленках основное сопротивление прохождению электрического тока составляет барьерный слой. Вместе с тем, электросопротивление анодных покрытий в значительной степени зависит и от параметров пористой части пленки, а также определяется составом и гидратацией оксида. Параметры пористой части оксидного слоя определяют такие его свойства как эластичность и твердость, которые могут снижаться в результате появления трещин электросопротивление пленок.

Введение в серноокислый электролит оксидирования диизопропилнафталинсульфоната натрия (ДНС) при анодировании алюминия в этом электролите приводит к улучшению электроизоляционных свойств анодной оксидной пленки на алюминии.

В данной работе изучено влияние добавки ДНС на такие параметры анодных оксидных пленок на алюминии как ее состав, степень гидратации, твердость и эластичность пленки.

Количественное содержание химически связанной воды в анодном оксиде алюминия определялось методом дифференциального термогравиметрического анализа (ДТА) с помощью дилатометра марки OD-102. Состав и содержание структурных анионов в пленке изучалось с использованием ИК-спектроскопии поглощения на спектрометре Вексман – 4260. Эластичность оксидных покрытий оценивалась количеством трещин, образовавшихся в результате воздействия резких перепадов температур. Микротвердость оксидного слоя определялась на поперечных шлифах путем вдавливания алмазной пирамидки с помощью прибора ПМТ-3.

Вода, входящая в состав анодных пленок на алюминии, может находиться в следующих состояниях: свободная капиллярная вода, адсорбционная вода и химически связанная вода.

Так как капиллярная и адсорбированная вода может быть удалена в результате термообработки при сравнительно невысоких температурах, представляло особый интерес изучить влияние добавки диизопропилнафталинсульфоната натрия на количество в оксидной пленке связанной воды.

Достоверные данные о количестве содержащейся в анодной пленке связанной воды можно получить методом дифференциального термогравиметрического анализа. Для проведения эксперимента образцы из алюминиевого сплава АМг2 оксидировались в 2М растворе серной кислоты без добавки и с добавкой диизопропилнафталинсульфоната натрия при температуре 20 °С и плотности тока 0,03 А/см² в течение трех часов. Толщина оксидной пленки проверялась с помощью профилометра-профилографа. Нагрев образцов при снятии дериватограммы проводился до 500 °С в инертной атмосфере аргона по заданному режиму со скоростью 2,5 °С.

Наличие экзотермических и эндотермических пиков на кривых дифференциального термогравиметрического анализа свидетельствует о происходящих в оксидной пленке энергетических изменениях. Эндотермические пики на этих кривых говорят об удалении из состава оксидной пленки связанной воды. Полученные результаты показывают, что при нагревании выделяется большое количество связанной воды из пленок, полученных в чистом электролите. На кривых дифференциального термогравиметрического анализа для пленок, сформированных в электролитах с добавкой диизопропилнафталинсульфоната натрия, эндотермические пики выделения связанной воды выражены более слабо, чем эндотермические эффекты для пленок, полученных в электролите без добавки ДНС. Об этом же свидетельствуют и кривые убыли веса. На кривых ДТА, полученных для образцов без анодного оксида, отсутствуют эндотермические пики удаления воды, что дополнительно подтверждает связь энергетических эффектов с процессами, происходящими в оксидной пленке.

Для определения количества связанной воды в анодном оксиде алюминия были проведены количественные расчеты изменения энтальпии эндотермического эффекта и веса потерянной воды. Расчетные данные получены на основании трех измерений. Относительная ошибка составляла 10%. Проведенные расчеты показали, что изменение энтальпии эндотермического эффекта дегидратации химически связанной воды уменьшается по сравнению с фоновым в серноокислом

электролите с ДНС с 164 до 98,9 Дж/г, вес потерянной воды с 3,2 до 2,6 мг, а процентное содержание связанной воды в анодном оксиде алюминия с 0,9 до 0,6%.

Оксид алюминия, получаемый анодным окислением металла в растворах электролитов, представляет собой сложное образование, включающее в качестве неотъемлемой составной части, помимо воды, анионы электролита, которые внедряются в оксид в процессе его электрохимического образования. Содержание структурных анионов в оксидных пленках на алюминии проявляется при эксплуатации анодированного изделия и определяется как природой электролита анодирования так и условиями окисления металлов.

При наличии пористого слоя, после удаления в процессе термообработки адсорбированной воды, электрический ток будет проходить по стенкам пор и через барьерный слой. В этой связи химический состав оксидных покрытий является важным параметром, определяющим его сопротивление. Присутствие в составе покрытия анионов электролита в качестве примеси должно оказывать неблагоприятное влияние на диэлектрические характеристики оксида.

Изменение состава оксидной пленки, обусловленного присутствием в электролите органической добавки диизопропилнафталинсульфоната натрия, изучалось с использованием метода ИК-спектроскопии поглощения. Были получены и сопоставлены ИК-спектры анодного оксида алюминия, сформированного в чистом электролите анодирования и в электролите с добавками ДНС. Оксиды были получены методом сквозного анодирования алюминиевой фольги толщиной 30 мкм при плотности тока 0,02 А/см², температуре электролита 20 °С. Образцы для снятия ИК-спектров готовили методом прессования оксида в таблетки с наполнителем из КВг.

ИК-спектры, полученные в фоновом электролите и в электролите с добавкой ДНС в области волновых чисел от 3600 см⁻¹ до 400 см⁻¹, характеризуются наличием полос поглощения в областях 1000-4000 см⁻¹ (проявление валентных колебаний Al-O), 3200-3500 см⁻¹ (асимметричные и симметричные валентные колебания O-H) и 1600-1640 см⁻¹ (деформационные колебания H-OH). Полученные спектры подтверждают присутствие в оксиде алюминия анионов электролита, которые проявляются при 1130-1140 см⁻¹.

Однако интенсивности этих полос не одинаковы, что свидетельствует о различиях в количественном содержании указанных компонентов в составе анодного оксида алюминия, полученного в разных электролитах. Следует подчеркнуть, что интенсивности полос поглощения, характеризующие наличие в составе оксида анионов SO₄²⁻, при

трехкратной проверке однозначно свидетельствуют о снижении их концентрации в составе пленки, полученной в электролите с органической добавкой.

Снижение концентрации анионов в составе анодного оксида, вероятно, обусловлено предпочтительной адсорбцией добавки ДНС на поверхности оксидной пленки, которая создает дополнительный барьер на пути внедрения анионов SO_4^{2-} . Факт внедрения ПАВ в состав пленки подтверждается данными ИК-спектра, которые содержат полосы поглощения $\nu_{\text{AS}}\text{CH}_3$ и $\nu_{\text{S}}\text{CH}_3$ при волновых числах 2840-2920 cm^{-1} .

Эластичность оксидных покрытий на алюминии оценивалась количеством трещин, образовавшихся в результате воздействия резких перепадов температур. С этой целью образцы с оксидным покрытием сначала нагревались до температуры 300 °С, при которой выдерживались в течение 30 мин., а затем погружались в холодную воду.

Указанным испытаниям подвергались анодные пленки, сформированные при одинаковых условиях и одинаковой толщине. Результаты таких испытаний показали уменьшение числа трещин на анодных пленках, полученных в электролите с добавкой ДНС по сравнению с фоновым электролитом. Это свидетельствует об увеличении эластичности оксидных покрытий, полученных в электролитах в присутствии поверхностно-активных веществ.

С результатами исследования влияния поверхностно-активных веществ на эластичность оксидных покрытий хорошо согласуются данные по измерению микротвердости анодных пленок. Как показали результаты измерений, микротвердость анодных пленок, полученных в электролитах с добавкой ДНС, снижается в среднем с 550 кг/мм^2 до 362 кг/мм^2 .

УДК 621.793

А.В. Пянко, асп.; А.А. Черник, доц., канд. хим. наук
БГТУ, г. Минск

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ Sn-Ni-TiO₂

Антибактериальные свойства поверхностей общего доступа в местах массового скопления людей, таких как больницы, школы, гостиницы, общественный транспорт и т.д. имеют решающее значение при распространении вирусных заболеваний или эпидемий, передаю-