

УДК 537.528:539.232:621.7.047.7

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТРИЦ ИЗ АНОДИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ПОЛИРОВКИ АЛЮМИНИЯ

© 2022 г. Е. А. Грушевский¹ *, Н. Г. Савинский², В. И. Бачурин², Л. А. Мазалецкий¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Ярославский государственный университет имени П.Г. Демидова”, Ярославль, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технологический институт имени К.А. Валиева Российской академии наук, Ярославский филиал,
Ярославль, Россия

*E-mail: vibachurin@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Разработана технологическая схема получения пористого высокоорганизованного оксида алюминия. Развита метод получения поверхности фольги с шероховатостью 100 нм. Методом двойного электрохимического анодирования полученной фольги получены готовые образцы пористого анодного алюминия оксида, выполнено их исследование методом сканирующей электронной микроскопии и получены статистические данные о размерах пор образцов. Получены образцы пористого анодного оксида алюминия со средним диаметром пор 60 нм.

DOI: 10.31857/S0367676522050076

ВВЕДЕНИЕ

Одним из лучших и наиболее широко используемых методов, обеспечивающих высокую повторяемость и высокое качество получаемых наноструктур, является использование шаблонов пористого анодного алюминия оксида (ПААО) [1–3], в частности массивов для роста регулируемых, самоорганизующихся, а также высокоупорядоченных структур, включая наностержни, нанопроволоки, нанотрубки, нанокompозитные материалы с четко определенными размерами продукта при плотности упаковки 10^9 – 10^{11} единиц/см² [4–6]. Преимущества шаблонного синтеза, по сравнению с другими процедурами, заключаются в недорогой, простой обработке материалов и относительно простом оборудовании. Общеизвестно, что диаметр и плотность трубчатых пор, расположенных в центральной части гексагональных ячеек оксида алюминия можно просто контролировать, изменяя напряжение анодирования алюминия, в то время как глубина пор в десятки микрометров регулируется временем анодирования. На геометрические параметры ячеек при этом наибольшее влияние оказывают состав электролита, электрические режимы формирования, температура, время и шероховатость поверхности образца [7]. Качество изготовленной матрицы ПААО и ее структурное совершенство в первую очередь зависит

как от марки сплава субстрата алюминия, так и качества поверхности. В основном, для изготовления ПААО используются фольги с содержанием Al 99.99% [8]. Однако, в последнее время большой интерес проявляется к субстратам, выполненным из сплавов с техническим содержанием алюминия. В наших экспериментах использовалась пищевая алюминиевая фольга, толщиной 50 мкм из сплава А5М (ФГ 0.050х50 Н А5 М ГОСТ 745–2014) с содержанием алюминия 98.5%.

Для технологии формирования ПААО необходимым условием является полировка фольги. Электролитно-плазменные процессы – это новые высокоэффективные и экологически чистые технологии обработки металлов и сплавов; применены для полировки и очистки металлических поверхностей. Настоящая работа связана с изучением режимов, устанавливаемых на активном электроде в процессе анодирования, и использованием этих режимов для полировки его поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе использована алюминиевая фольга толщиной 50 мкм из сплава А5М. Необходимость использования относительно толстой фольги обусловлена значительной потерей толщины, как

во время плазменного полирования, так и во время двух последовательных процессов травления – анодирования в процессе синтеза целевой матрицы ПААО. Лабораторная установка электролитно-плазменной полировки представляет собой регулируемый источник напряжения до 300 В постоянного тока. Регулировка напряжения производится лабораторным автотрансформатором через гальваническую развязку трансформатор ОСМ1 – 0.63УЗ, 0.63 кВА, 50/60 Гц, переменный ток преобразуется в постоянный диодным мостом, сглаживающим пульсации фильтром являются два конденсатора, емкостью 680 мкФ, 400 В. Измерение шероховатости образцов фольги сплава проводилось с использованием механического профилометра Talystep (Taylor Hobson) и Атомно-Силового Микроскопа СММ-2000-ВАК. Для оценки и нормирования шероховатости поверхности использован параметр высоты неровностей профиля по десяти точкам R_z – сумма средних арифметических (абсолютных) отклонений точек пяти наибольших максимумов и пяти наибольших минимумов профиля в пределах базовой длины

$$R_z = \frac{1}{5} \left(\sum_{i=1}^5 |y_{Pmi}| + \sum_{i=1}^5 |y_{Vmi}| \right),$$

где y_{Pmi} – отклонение пяти наибольших максимумов профиля; y_{Vmi} – отклонение пяти наибольших минимумов профиля.

Определение качества полировки, основанное на измерении коэффициента отражения в видимом оптическом диапазоне, проводилось с использованием прибора фотоэлектрического блескомера ФБ-32. Измерение размеров пор ПААО осуществлялось сканирующим электронным микроскопом Supra 40.

В электролитно-плазменной технологии обрабатываемое изделие является анодом, а катодом служит нержавеющая сталь. Высокого качества полировки алюминия и его сплавов можно достигнуть в электролите, прогретом до 70–85°C, при напряжении 250 [9]. В данной работе были использованы несколько составов различных водных электролитов, а именно состав 1) 4% KCl + 2% C₂H₂O₄, состав 2) 4% NH₄Cl + 2% C₂H₂O₄ и состав 3) 4% FeCl₃ + 2% C₂H₂O₄. Для формирования ПААО использовалась стандартная технология двойного анодирования в 2 М серной кислоте при 0°C [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При синтезе пленок ПААО необходимо учитывать, как чистоту исходного металла, что может существенным образом влиять на распределение пор по размерам, так и размер зерен исходного металла, определяющий размер доменов с одинаковой ориентацией пор и снижающий количество тупиковых пор, образующихся на границах

доменов. Поры представляют собой прямые цилиндрические каналы, каждый из которых перпендикулярен поверхности.

Под действием напряжения вокруг погруженного в электролит образца возникает устойчивая паро-плазменная оболочка и по всей обрабатываемой поверхности происходят электрические разряды. Воздействие на поверхность детали химической среды и электрических разрядов приводит очистке и полировке поверхности образцов.

В результате проведенных исследований влияния типа электролита и времени обработки на качество полировки получены результаты, приведенные на рис. 1. Анализ данных позволяет сделать вывод о преимуществах использования состава электролита 1, содержащего 4% KCl + 2% C₂H₂O₄ по сравнению с другими составами 2 и 3. Использование данного состава электролита в течение первых 15 с (рис. 1б) приводит к двухкратному уменьшению показателя шероховатости R_z и после экспозиции 30 с к уменьшению шероховатости по порядку величины от первоначальной. Дальнейшая обработка не является целесообразной, так как при увеличении экспозиции от 60 до 120 с значительного улучшения качества поверхности не происходит. Поверхность образца имеет светлый блестящий оттенок, что подтверждают измерения коэффициента отражения рис. 1а. Напротив, обработка фольги в составе электролита 3 имеет черный оттенок и матовую поверхность. Вероятно, это связано с формированием на поверхности фольги окислов железа (Fe₃O₄), имеющих черный цвет.

Используемый метод электрохимического анодирования подготовленной фольги, представляет классический вариант двухстадийного анодирования [10]. Здесь коротко перечислены стадии и условия формирования ПААО. Как указано ранее, размер поры и расстояние между ними определяется параметрами процесса анодирования: выбором электролита (в нашем случае 2 М серная кислота), режимом анодирования в нашем случае потенциостатический режим постоянного тока в двухэлектродной ячейке, где анодом являлась фольга сплава А5М площадью 4 см², катодом – графитовая фольга площадью 6 см² при потенциале 20 В. Температура процесса 0°C, обеспечивалась криостатом. Время первого анодирования составляет 15 мин. Образовавшийся первоначальный дефектный слой окисла алюминия, удаляют травлением в составе H₃PO₄ + CrO₃, 85°C, в течение 20 мин. Второе анодирование проводят аналогично первому, в течение 120 мин. При этом глубина травления обеспечивается временем травления, в данном случае глубина травления 409 нм (рис. 2). Хорошо видны цилиндрические поры диаметром 66 нм, глубиной 409 нм и толщиной барьерного слоя на дне поры 26 нм. В случае изготовления

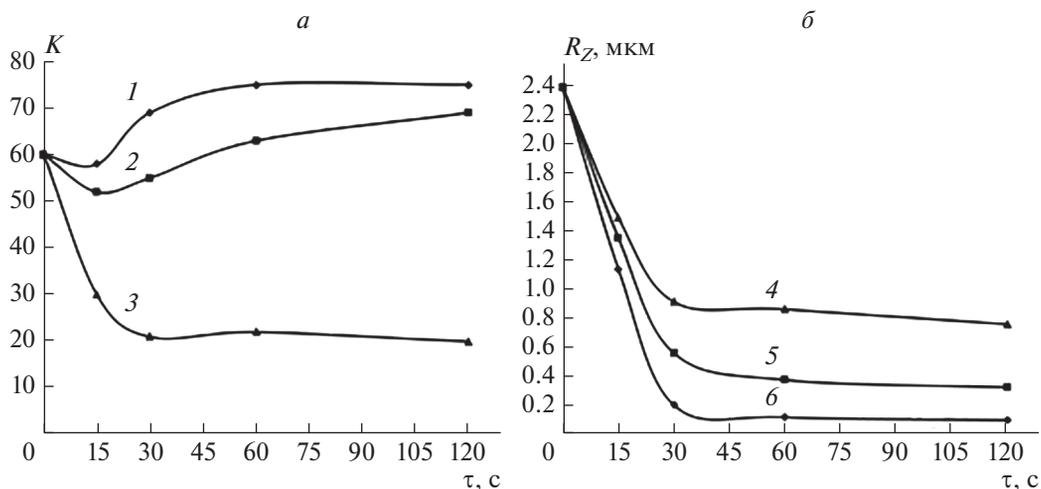


Рис. 1. Данные измерений K коэффициента отражения после электролитно-плазменной полировки: 1 – в водном растворе 4% KCl + 2% $C_2H_2O_4$, 2 – в водном растворе 4% NH_4Cl + 2% $C_2H_2O_4$, 3 – в водном растворе 4% $FeCl_3$ + 2% $C_2H_2O_4$ (а). Данные измерений шероховатости поверхности алюминиевой фольги после электролитно-плазменной полировки: 4 – в водном растворе 4% $FeCl_3$ + 2% $C_2H_2O_4$, 5 – в водном растворе 4% NH_4Cl + 2% $C_2H_2O_4$, 6 – в водном растворе 4% KCl + 2% $C_2H_2O_4$ (б).

сквозных пор ненужная толщина субстрата алюминия удаляется следующим составом HCl + $CuCl_2$ + H_2O , при $20^\circ C$ в течение 10 мин.

Для контроля размеров пор полученных матриц были проведены исследования как поверхности, так и сколов торцов ПААО методом сканирующей электронной микроскопии. На рис. 3 представлено изображение поверхности. Для получения статистически достоверных данных электронные изображения ПААО были обработаны с использованием программы обработки изображений ImageJ версии 1.52a [11]. Обработка данных производится в программе MS Excel с помощью надстройки “Пакет анализа” [12]. В предположе-

нии цилиндрической формы поры задается интервал степени циркулярности от 0.2 до 1.0. Полученный вид распределения пор по диаметру близок к нормальному с максимумом распределения в области 60 нм (рис. 4). Для подтверждения корректности распределения размеров пор были обработаны два микроизображения одного и того же объекта, но с разным увеличением. В данном случае были обработаны две микрофотографии с увеличением $\times 50$ и $\times 100$. В обоих случаях среднее значение размера пор совпадает для обоих изображений, что означает корректность обработки изображений [13].

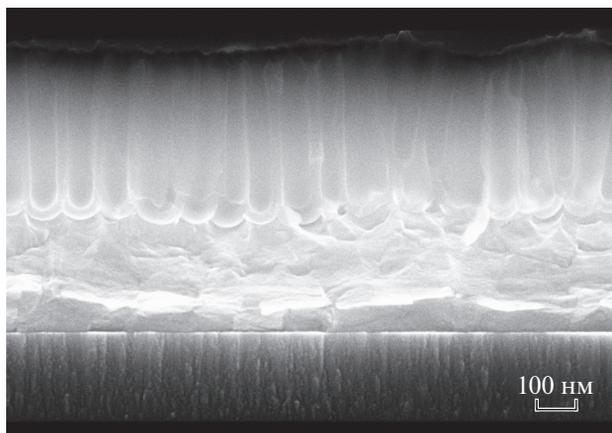


Рис. 2. Снимок поперечного скола поверхности ПААО мембрана.

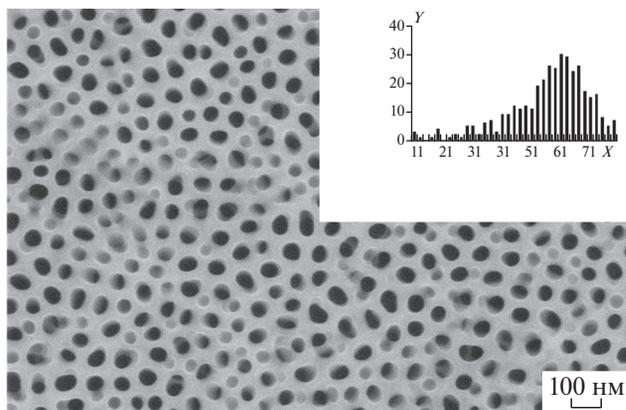


Рис. 3. Снимок поверхности ПААО мембрана после второго анодирования. Распределение пор в матрице ПААО по диаметрам, где X – диаметры пор в нм, Y – количество пор с величиной диаметра внутри интервала распределения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Разработана технологическая схема получения пористого высокоорганизованного оксида алюминия, включающая предварительную подготовку поверхности фольги ФГ 0.050x50 Н А5 М с содержанием алюминия 99.75% с использованием электролитно-плазменной полировки, методом погруженного плазменного тлеющего разряда под поверхностью электролита. Качество поверхности фольги, оцененное методами атомно-силовой микроскопии и оптической рефлексометрии, позволило выбрать состав электролита и оптимального времени процесса для получения образцов с шероховатостью $R_z = 100$ нм. На основе технологической схемы двойного электрохимического анодирования подготовленной фольги в 2 М серной кислоте при температуре 0°C, получены образцы ПААО со средним диаметром пор – 60 нм, глубиной 409 нм.

Авторы благодарят Михаила Гитлина за помощь в изготовлении лабораторного генератора плазменного разряда Евгения Потапова и Алексея Акулова за проведение анализа на приборах “Talystep” и СММ-2000-ВАК.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания Ярославского филиала Физико-технологического института имени К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ № 0066-2019-0003. Некоторые экспериментальные результаты получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Диагностика микро и наноструктур” при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

1. *Sulka G.D., Zaraska L., Stepniowski W.J.* // In: Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology. V. 11. Los Angeles: American Sci. Publishers, 2011. 261 p.
2. *Polyakova V.V., Smirnov V.A., Ageev O.A.* // Nanotechnol. Russ. 2018. V. 13. No. 1–2. P. 84.
3. *Safeer A., Ahmad N., Khan S. et al.* // J. Appl. Phys. 2019. V. 125. Art. No. 034302.
4. *Hao Q., Huang H., Fan X. et al.* // Nanotechnology. 2017. V. 28. Art. No. 105301.
5. *Masuda H., Yamada H., Satoh M. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. P. 2770.
6. *Varvaro G., Casoli F.* Ultrahigh–density magnetic recording storage materials and media designs. Stanford: Pan Stanford Publishing, 2016. 509 p.
7. *Han J., Qin X., Quan Z. et al.* // Adv. Cond. Matter Phys. 2016. Art. No. ID 9019806.
8. *Affan S., Naeem A., Suleman K. et al.* // J. Appl. Phys. 2019. V. 125. Art. No. 034302.
9. *Куликов И.С., Ващенко С.В., Каменев А.Я.* Электролитно-плазменная обработка материалов. Минск: Беларус. навука, 2010. 232 с.
10. *Муратова Е.Н.* Искусственно и естественно упорядоченные микро- и наноразмерные капиллярные мембраны на основе анодного оксида алюминия: Дис. ... канд. техн. наук. СПб.: СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, 2014. 118 с.
11. *Конюхов А.Л.* Руководство к использованию программного комплекса ImageJ для обработки изображений. Учебное методическое пособие. Томск: ТУСУР, 2012. 105 с.
12. *Хастингс Н., Пикок Дж.* Справочник по статистическим распределениям. М.: Статистика, 1980. 97 с.
13. *Петухов Д.И., Валеев Р.Г., Решетников С.М.* Пористые анодные оксиды алюминия и титана: структура, свойства, синтез: учебное пособие. Ижевск: Изд. центр “Удмуртский университет”, 2018. 122 с.

Formation of nanoscale matrices of anodized aluminum oxide using the method of electrolyte-plasma processing of aluminum

E. A. Grushevski^a, N. G. Savinski^b, V. I. Bachurin^{b, *}, L. A. Mazaletsky^b

^a Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, 150003 Russia

^b Valiev Institute of Physics and Technology of the Russian Academy of Sciences, Yaroslavl Branch, Yaroslavl, 150007 Russia

*e-mail: vibachurin@mail.ru

A technological scheme to produce highly organized porous aluminum oxide was developed. The method allows one to prepare the surface of foil with a roughness of 100 nm. Ready-made samples were obtained using the technology of double electrochemical anodizing. The distribution of the pore diameters was studied by scanning electron microscopy. Samples with an average pore diameter of 60 nm were obtained.