

## Дәріс 12.

**Анодты жеміру әдісі. Кеукеті алюминий оксидін алудың анодтау әдісі. Қымыздық және ортофосфор қышқылдарында анодты алюминийдің қалыптасу механизмі.**

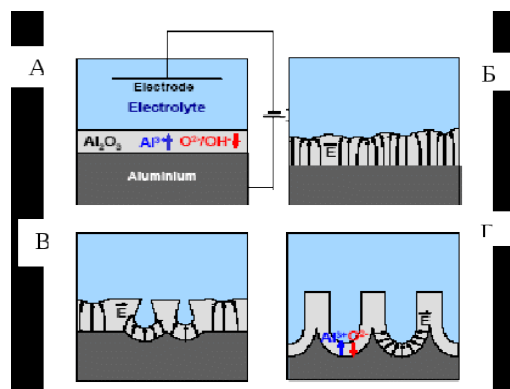
### Дәрістің жоспары:

- 1 Анодты жеміру әдісі
- 2 Қымыздық қышқылдың кеукеті алюминий оксидінің қалыптасуына әсері
- 3 Ортофосфор қышқылының кеукеті алюминий оксидінің қалыптасуына әсері

Анодты кеукеті алюминий оксидін алудың қарапайым технологиялық және эффективті әдісі – электрохимиялық анодтау. Электрохимиялық анодтау әдісінде кеукеті қабықшаларды алуда қолданылатын электролиттер ретінде қышқылдардың (күкірт, ортофосфор, қымыздық қышқыл) судағы ерітіндісі қолданылды. Анодты кеукеті алюминий оксиді пленкаларының құрылымы анодтау процесінің негізгі параметрлеріне тәуелді болады, сол себепті берілген кеукеті пленкалардың кеукеттерінің диаметрін, кеукеттер центрлерінің арасындағы арақашықтықты, сонымен қатар, кеукеті пленканың қалыңдығы да алдын ала болжанып өзгертілуі мүмкін. Берілген ерекшеліктер анодты кеукеті алюминий оксидінің кеңінен қолданылуына жол ашады.

*Кеукетің түзілуі.* Қазіргі уақытта алюминий оксидінің кеукеті құрылымын тудырудың жалпы мойындалған моделі реттелген ұялы құрылымды АКАО – нің қалыптасу механизмі туралы келесі гипотезаға негізделген: алюминий оксидінің пайда болуы кезінде көлемнің ұлғаюымен байланысты көрші ұяшықтар арасында туындаған мүмкін болатын күш көзі механикалық кернеу деп аталады.

Металдың барлық бетінде кеукетердің пайда болуы бір мезгілде жүрмейді. Олар энергетикалық ыңғайлы орында, яғни, бетке дислокацияның шығу орны, сырғанау сызығы, қоспалар, құрылымдық ақаулар және т.б. жерде жүреді. Алюминий бетіне кеукетің алғаш таралуы кездейсоқ, хаосты және ол реттелуге келмейді. Металл-оксид шекара бөлімінде сыртқы бетте бір мезгілде кеукет өсуімен жарты шар түріндегі бөлек ұяшықтар, кеукетің жаңа қабаты өсе бастайды. Металл бетінің басында бөлек ұяшықтар пайда болады.



Кеукеті алюминий оксидінің екіөлшемді нанокұрылымының пайда болу процесі

Осылайша металл бетінде кеукет пайда болу процесінің басталуынан бірнеше секунд кейін бөгеттік қабықша өседі, сыртқы қабат нәтижесінде электролит әсерінен тұрақты және үзіліссіз кеукеті оксидке айналады. Кеукет арқылы электролиттің бөгеттік қабатқа амал-тәсілі іске асады және осылайша оксидтің қалыптасуы жалғасын табады. Кеукет түбінде өрістің локальды ұлғаюын оксидтің еруі мен өсуі анықтайды. Металл бетінде оксидті ұяшықтардың толық құрылуы бірнеше секунд (4-7 с) арасында

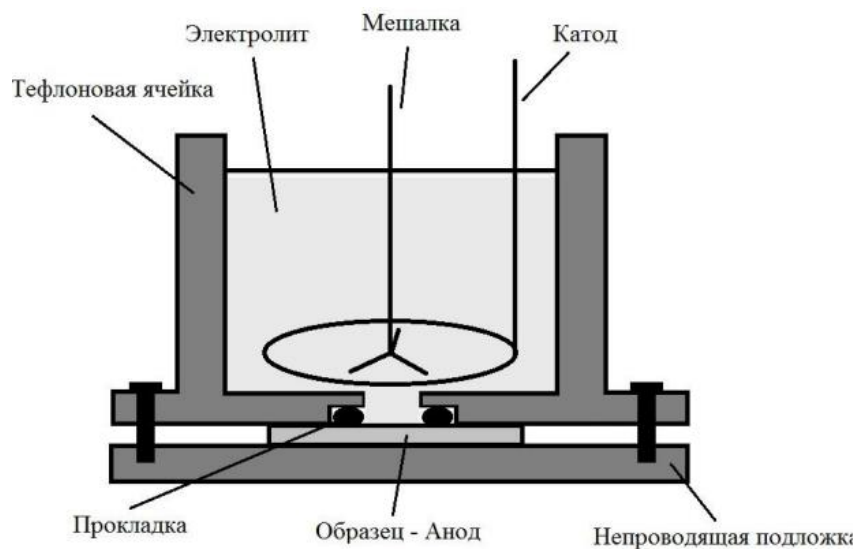
жүреді және қабықшаның кейінгі құрылымы анодты тотығу тұрақты болатын жағдайда өзгермейді. Бөгеттік қабаттың қалыңдығы тек қана процестің алғашқы секундында өзгереді, ал кейінгі уақытта ұзақ анодтаудан соңда тұрақты болып қалады.

Екінші сатыда тангенциал бағытта (өсіп жатқан оксидті ұяшықтардың арасымен) алюминий аймағында анодтауға дейінгі жолмен кеуекті – ұяшықты құрылымның реттелуі өтеді. Ерудің баяулауын алюминий иондарының санының төмендеуімен немесе алюминийдің оксид анионды кешенінде ішіне салу процесінің жинақталып өсуімен түсіндіруге болады.

Кернеудің өсу бойымен қалыптасуына ие болатын ұяшықтар арасында металдың барлық бетін толтыра баяу жаңадан ұяшықтар пайда болады. Бірақ бастапқы сәтте ұяшықтардың өлшемі бір-бірінен айырмашылық жасайды. Кейіннен пайда болған ұяшықтардың өсу уақыты аз болады, ал ұяшықтар орталықтары хаосты орналасады. Нүкте (бастапқы аймақтағы бірлік кеуек) айналасындағы электрлік өріс сфера болуға ұмтылады, егер кеуек шын мәнінде нүкте көзі болса, онда өсіп жатқан оксидті ұяшықтың алдыңғы фронты да сфера түрінде болады. Бірақ кеуек соңғы өлшемге ие болғандықтан, ұяшықтың алдыңғы фронты сектор пішінге ие болады.

Кеуек радиусының, оның тереңдігі мен бөгеттік қабатының ұлғаюымен сипатталатын, кеуекті оксидтің өсу процесі бөгеттік қабаттың алдыңғы фронтының көрші кеуекке түйісуіне дейін жүреді. Кейін жеке ұяшықтар бірігеді және металдың барлық бетін жабады, тек қана тереңдігінде әр ұяшықтың өсуі қалуы мүмкін. Бұл кеуектің түйісу шекарасында оксидтің қалыңдығы бөгеттік қабаттың қалыңдығын арттыруынан болады және солай болған соң азаяды, ал кейін осы аймақта оксидтің еру процесін тоқтата отырып, кеуек аралық иондық ток тоқтайды. Содан кейін иондық ток тек қана кеуек түбінде жүруі мүмкін. Осы жағдайда аз жарты шарға ие ұяшықтар өсу үшін үлкен мүмкіндікке ие болады. Ал бөгеттік қабаттың қалыңдығы азаяды. Соған байланысты олар көрші ұяшықтардың есебінен өз өлшемдерін теңестіреді. Қатаң реттелген ұяшықты құрылымның пайда болу процесі өсу периодында ұяшықтардың өз-өзін қайта құруынан тұрады. Ұяшықтардың соңғы өлшемі берілген кернеумен және қабықшалардың өткізгіштігімен анықталады.

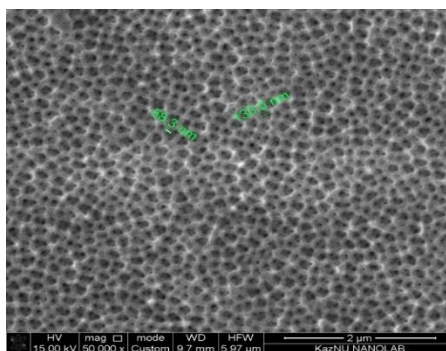
Кеуектері біртекті орналасқан алюминий оксиді негізіндегі наномембраналар екі сатыдан тұратын электрохимиялық анодтау әдісінің көмегімен алынды. Анодтау процесі диаметрінің өлшемдері әртүрлі екі электродты, фторопласт материалынан жасалған электрохимиялық ұяшықта жүргізілді. Сурет 12.1 электрохимиялық анодтау процесі өтетін екі электродты электрохимиялық ұяшықтың бейнесі көрсетілген.



Сурет 12.1 – Электрохимиялық анодтау процесіне арналған фторопласты ұяшық

Екі электродты электрохимиялық ұяшықтың құрылысы: қабырғасы қалың, сыртқы диаметрі 45мм, ал ішкі диаметрі 20 мм, процесс өтетін орта көлемі 10 см<sup>3</sup> құрайтын цилиндрлі формаға ие. Цилиндр формалы ұяшықтың түбі диаметрі 10мм және 5мм тұратын саңылаулардан құралған. Химиялық тазалығы 99,99% алюминий фольгасын ұстап тұру үшін қалыңдығы шамамен 5мм болатын дюралюминиймен қысылып, саңылаулар арқылы өтетін болттармен құрастырылды. Тәжірибелік жұмыс барысында үлгі – анод ретінде алюминий фольгасының өзі, ал катодтың негізі ретінде вольфрам фольгасы қолданылады. Алюминий фольгасының өлшемі 20×15×1 мм болды. Вольфрамның балқу температурасы жоғары және жоғары коррозиялық тұрақтылыққа ие. Бұл өз кезегінде катод ретінде қолданылатын вольфрамның процесс барысында электролитпен реакцияға түспеуіне жағдай жасайды. Анодтау процесінің сатыларында электролит ретінде концентрациясы 0,4М болатын (COOH)<sub>2</sub> қымыздық және Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub> ортофосфорлық қышқылдар алынды.

*Кеуекті алюминий оксидінің қалыптасуына қымыздық қышқылының әсері*



Сурет 12.2 – Қымыздық қышқыл электролитінде алынған АКАО негізіндегі қабықшалардың СЭМ бейнесі (анодтау параметрлері  $U=70$  В,  $t=50$  мин,  $T=21$  °С қымыздық қышқылда)

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(қымыздық немесе диэтан қышқылы) – екі негізді карбон қышқылынан тұратын HOOC-HOOC органикалық қосылыс.

Тәжірибелік жұмысты орындау үшін химиялық тазалығы 99,99% алюминий фольгасы қолданылды. Алюминий фольгасы алдын ала T=550°C муфельді пеште жасыту мен термиялық өңдеуден 3 сағат бойы өтті. Кеуекті алюминий оксидінің өзі екі қабаттан тұрады: 1) бөгетті түрдегі металға жақын орналасқан жұқа, тегіс қабықша; 2) ішкі бөлігіндегі кеуекті қабықша.

Тәжірибе кезінде, нанокұрылымды кеуектерді қалыптастыру екі сатыдан тұратын анодтау процесі 0,4М концентрацияға ие (COOH)<sub>2</sub> қымыздық қышқылын қолдану арқылы жүргізіледі. Бірінші анодтау-гальваностатикалық режимде: (COOH)<sub>2</sub> қышқылында 19-24°C бөлме температурасында 10-40 минут аралығында жүргізілді. Бірінші анодтау процесінен кейін алюминий фольгасының бетіндегі бөгеттік қабатты жою үшін Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub>/CrO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O дайындалған арнайы ерітіндіде қыздырғыш пеште 70°C-80°C температурада өңделеді. Өңделу процесі 1 сағатқа созылып, алюминий бетінде хаосты түрде орналасқан оксидті қабаты жойылады. Бұл өз кезегінде келесі екінші сатыға реттілігі жоғары кеуекті қабықшаның өсуіне мүмкіндік береді. Екінші анодтау процесі де бірінші анодтау процесінің технологиялық параметрлерінде жүргізіледі. Бұндағы айырмашылық, тек анодталу уақыты біздің жағдайда 80-100 минут аралықты қамтиды. Анодталу процесінің ұзақтығы кеуекті қабаттың қалыңдығын арттырады. Анодтау процесін жүргізу үшін вольтметрдегі максималды кернеу көзі 100-140В дейін, ток тығыздығының мәні мультиметр арқылы бақыланып отырылады.

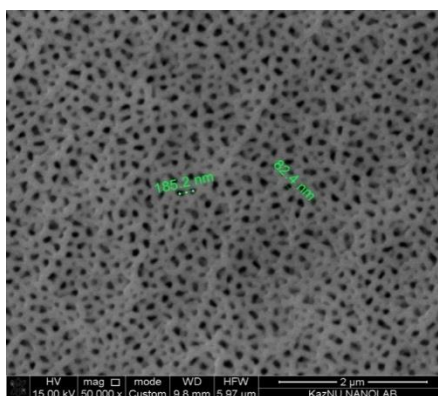
Белгілі қалыңдықта алынған кеуекті қабықшаның астыңғы жақ бөлігіндегі алюминий төсенішін ерітіп, кеуектердің ашылуына жағдай жасау үшін тұз қышқылының сулы ерітіндісі (HCL+дистилденген су, 200мл: 200мл) мен тырнаққа арналған түссіз лак қолданылады. Ол үшін петри табақшаларына алынған анодты кеуекті алюминий оксиді

негізіндегі қабықшаларды алюминий бар жағын бетіне қаратып орналастырылады. Оның үстіне анодтау процесі өткен аумақтың сырт жағын тырнаққа арналған түссіз лакпен дөңгелектеп боялды. Сол дөңгелектің ішіне шприц көмегімен 1-2 тамшы тұз қышқылының сулы ерітіндісі тамызылып отырылды. Үлгі бетінде жеміріліп отырған алюминий ұнтақтары дитилденген сумен шайылып тұрды. Процесс алюминий төсеніші еріп мөлдір түске айналғанша жүргізілді. Әрі қарай кеуектерді ашу 5%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ерітіндісінде өңделді. Процес уақыты негізінен анодтаудың бірінші, екінші сатысындағы кернеу мәніне байланысты. Қымыздық қышқылында алынған кеуекті қабықшаның түсі алтын түстес сарғыш болды.

*КАО қалыптасуына ортофосфор қышқылының әсері*

Ортофосфор қышқылы –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  химиялық формуласы бар орта бейорганикалық қышқыл. Стандартты шарттарда түссіз гигроскопиялық кристалл түрінде кездеседі.

Кеуекті алюминий оксиді негізіндегі қабықшаны ортофосфор қышқылының қатысында алу тура қымыздық қышқылында қолданған технологиялық параметрлер қатысында өтті.



Сурет 12.3 – Ортофосфор қышқылы электролитінде алынған АКАО негізіндегі қабықшалардың СЭМ бейнесі (анодтау параметрлері  $U=80$  В,  $t=15$  мин,  $T=20^\circ\text{C}$  болған кездегі ортофосфор қышқылында)

Дәрісті бекіту сұрақтары:

- 1 Кеуектің қалыптасу механизмін түсіндіріңіз?
- 2 Электрохимиялық жеміруде негізгі параметрлерді көрсетіңіз.
- 3 Қымыздық қышқыл мен ортофосфор қышқылының қанша молярлық концентрациясы жеткілікті? Молярлық концентрациясыны есептеңіз.

Әдебиеттер:

1. Кобояси Н. Введение в нанотехнологию. М.: БИНОМ. 2005, -134 с.
2. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. (Синергетика: от прошлого к будущему). М.: КомКнига, 2006, -592 с.
3. Пул-мл. Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии, (Мир материалов и технологий). М.: Техносфера, 2006, -336 с.