

Дәріс 13.

Анодты оксидті пленкалар мен олады алудағы электролиттердің типтері

Дәрістің жоспары:

- 1 Электролиттердің типтері
- 2 Кеуктің қалыптасу режимінің алюминий оксидінің геометриялық параметрлеріне байланысы
- 3 Екі түрлі электролитпен алынған кеукті алюминий оксидін салыстыру

Электролит құрамын таңдау, яғни, бірінші кезекте қышқыл түрін таңдау тәуелділігі әр түрлі диаметрдегі кеуктерді қалыптастыруға мүмкіндік береді (кесте 1). Кеукті қабықшалар араластырылған қышқылдарда (мысалы, күкірт қышқылында, фосфор, хром, қымыздық және бейорганикалық және органикалық қышқылдарда) тезірек өседі.

Төменде кестеде көрсетілген электролиттердің жалпы ерекшелігі ерітіндіде алюминийдің жоғары концентрациясын сақтау мүмкіндігі болып табылады. Тотығуға ұшыратылатын алюминийдің басым бөлігі қабықшада қалмайды және ерітіндіге өтеді.

Кесте 1 – Қалыптасу режимімен алюминий оксидінің геометриялық параметрлерінің байланысы

Электролит	Анодтау кернеулігі, В	Оксидті ұяшықтың диаметрі, нм	Кеук радиусы, нм	Бөгеттік оксидтің қалыңдығы, нм
H ₂ SO ₄	5- 25	13-65	8-40	5-25
(COOH) ₂	30-60	80-160	50-120	30-60
H ₃ PO ₄	60- 120	150-400	120-250	60-150

Анодтау кезінде электролиттің температурасы өсіру селективтілігін қамтамасыз ету үшін бөлме температурасынан төмен болу керек және сондай ақ, қышқылды электролитпен қалыптасатын оксидтің еруін болдырмау керек. Мысалы, 40В кернеуде қымыздық қышқылында өсіру 5...18 °С температурада жүргізілгені дұрыс, ал ортофосфор қышқылында 195В кернеуде 0...2 °С температурада жүргізіледі. Мүмкін болатын минималды температураны ұстаудың тағы бір себебі анодтау процесі кезінде кеук түбіндегі локальды қыздыруды болдырмау қажеттілігі болып табылады.

Қалың қабықшаларды алу үшін анодтау процесі салқын электролитте (0-5 °С) жүргізіледі. Күкірт қышқылының концентрациясы температурамен салыстырғанда алюминий оксидінің еру деңгейінің аз мөлшеріне әсер етеді. Ол төмендегі кестеде көрсетілген (кесте 2).

Кесте 2 - Алюминий және оның құймаларын электрохимиялық анодтау режимі мен электролит құрамы.

Элект-ролит нөмірі	Электролит компоненті	Концентрациясы, г/л	Температура, °С	Ток тығыздығы, А/дм ²	Кернеу, В	Процесс уақыты, мин
1	Күкірт қышқылы	180-200	15-23	0,5-2,0	24	15-60

2	Хромды техникалық ангидрид Күкірт қышқылы	30-55 2-4	20-40	3,0	40	30-60
3	Қымыздық қышқыл Екі сулы сульфосалицилді қышқыл	27-33 90-110	10-28	1,5-3	100-ге дейін	20-120
4	Қымыздық қышқыл Бор қышқылы	10-20 1-2	15-25	2,5-3,5	120	90-120
5	Хром ангидриді Қымыздық қышқыл Бор қышқылы	30-35 1-3 8-10	40-45	0,3-1,0	40-80	60-80
6	Ортофосфор қышқылы	350-670	15-30	1,0	12	5-10

Электролиттерді жабындыларды алу мақсатына орай таңдайды. №1 электролит белгіленген органикалық бояғыштарда сырлау үшін қолданылады. № 2 және 3 электролиттер әр түрлі машина және бұйым бөлшектерін жинау мақсатында оксидті қабықшаларды бөлшекке отырғызу үшін қолданылады. № 4 және 6 электролиттері негізінде жоғарылатылған қаттылықтағы ескіруге төзімді оксидті қабықшалар алынады. № 5 электролиті негізінде әр түрлі мөлшердегі мыспен алюминий құймалары анодталады. Металдық жабындыларды отырғызу алдында ортофосфор қышқылы ерітіндісінде алюминийдің литейлік құймалары анодталады.

Электроизоляциялық қасиетке ие қабықшаларды алу үшін әр түрлі ерітінділер қолданылады. Ең кең таралғаны құрамында 90-150 г/л бор қышқылы бар, pH=5,5 бор қышқылы негізіндегі электролиттер болып табылады.

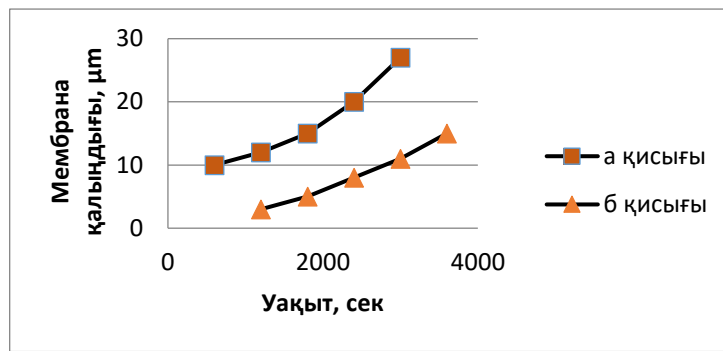
Электролиз режимі: анодтау кернеуі 230-250 В; электролит температурасы 70-95°C; анодтау уақыты 25-35 мин; оксидті қабықшаның қалыңдығы 0,2-0,3 мкм.

Коррозияға төзімді қабықшалардың қалыптасуы үшін хром және күкірт қышқылы негізіндегі ерітінділер тұрақты немесе ауыспалы ток жағдайында қолданылады. Анодтау 12-16%-дық H₂SO₄ ерітіндісінде, 12-20 °C температурада, анодтағы ток тығыздығы $D_a = 3 \div 4,5$ А/дм² болғанда, керееу 18-28 В жағдайында жүргізіледі.

Жоғарылатылған қаттылыққа ие анодты оксидті қабықшалар күкірт қышқылы және қымыздық қышқыл электролитінде қалыптасады. Жоғары қаттылық пен үлкен қалыңдықтағы қабықшаларды алу үшін үлгі мен электролитті салқындатады.

Кеуекті алюминий оксиді негізіндегі мембраналарды қымыздық қышқыл және ортофосфор қышқылы қатысында алынған эксперимент нәтижелері көрсетілген. Жасалған тәжірибелік жұмыстың нәтижелерін сараптау барысында қымыздық қышқыл және ортофосфор қышқылы негізінде алынған мембраналардың анодтау процесінің негізгі параметрлеріне қатысты қасиеттері, ерекшеліктері мен айырмашылықтары байқалды.

Қымыздық қышқыл негізінде алынған кеуекті қабықшалар t=5-60 мин, U=30-100 В, T=19-23 және 4-5 °C аралығында алынған болатын. t=60 минутта анодтау процесінің бірінші сатысынан кейін төсеніш ретінде пайдаланылған алюминий жыртылып кетті. Сондай-ақ 100 В кернеуде де төсеніш ретінде пайдаланылған алюминий жыртылып кетті, ал 30 В кернеуде кеуек дұрыс қалыптаспайтынын көрсетті.

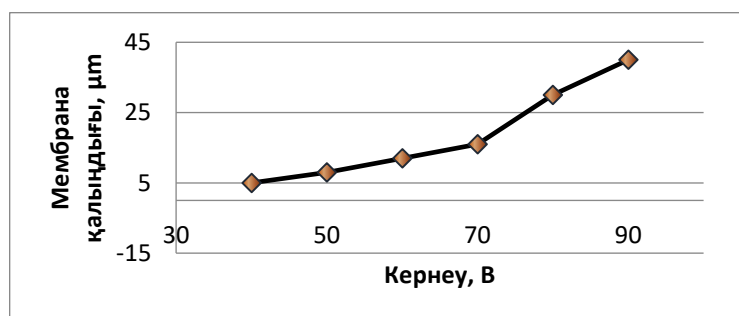


а қисығы-электролит температурасы 19-21 °C болған кездегі АКАО қалыңдығының уақытқа байланысты өзгеруі; б қисығы- электролит температурасы 4-5 ° C болған кездегі АКАО қалыңдығының уақытқа байланысты өзгеруі

Сурет 13.1 –Анодтау процесінің кернеуі $U=70$ В болған жағдайдағы қымыздық қышқылда алынған АКАО негізіндегі мембраналардың уақытқа тәуелділігі

Жоғарыдағы графиктен көріп тұрғанымыздай, анодтау уақыты неғұрлым ұзақ болса, қалыптасқан кеукті мембраналардың қалыңдығы да қалыңдай түседі екен.

13.2-суретте қымыздық қышқыл негізінде алынған АКАО қалыңдығының кернеуге тәуелділігі көрсетілген.



Сурет 13.2 – $T=19-21$ °C бөлме температурасында, $t=20$ минут болған жағдайдағы қымыздық қышқыл негізінде алынған АКАО қалыңдығының кернеуге тәуелділігі

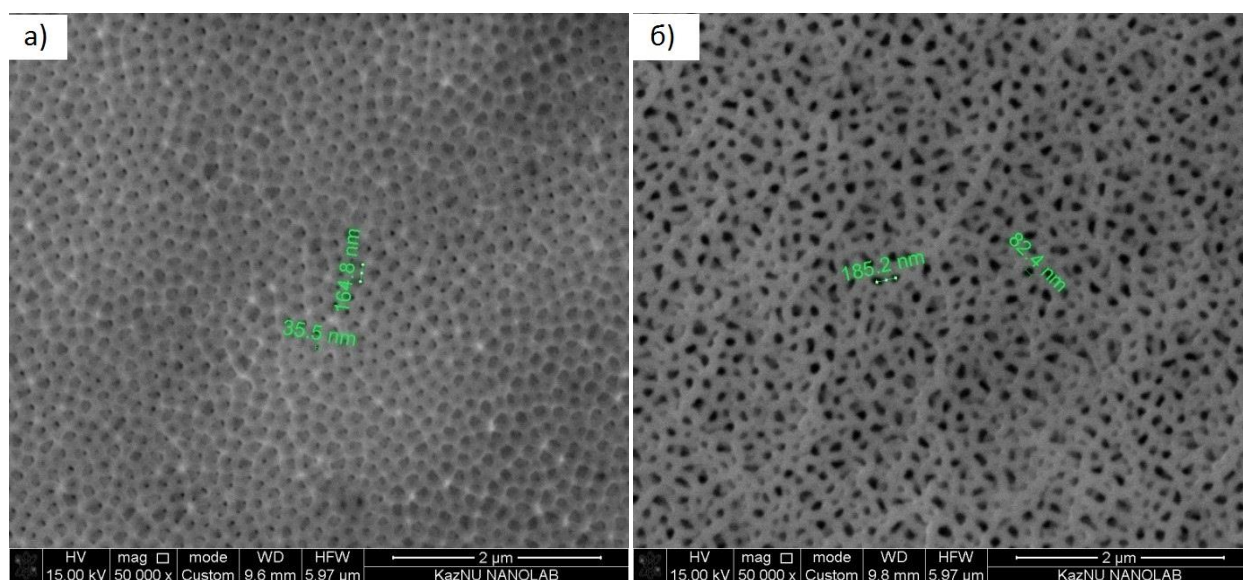
Жоғарыдағы график АКАО негізіндегі мембраналардың қалыңдығы кернеу артқан сайын артатынына дәлел болып тұр.

Ортофосфор қышқылы негізінде кеукті алюминий оксиді $t=10-60$, $U=80-130$, $T=20-22$ және 4-5 °C техникалық параметрлерде алынған болатын. Мұнда анодтау процесінің уақыты 60 минут және кернеу 100 В болғанда төсеніш ретінде қолданылған алюминий анодтаудың бірінші сатысынан кейін жыртылмай, кеукті қабықша қалыптасты. Сонымен қатар, ортофосфор қышқылы негізінде алынған кеукті мембраналар төменгі кернеуде өалыптаспайтынын көрсетті.

Ортофосфор қышқылында анодтау процесі қымыздық қышқылға қарағанда жылдам жүреді. Ортофосфор электролитінде қалыптасқан АКАО негізіндегі мембраналардың түсі күлдің түсі сияқты болады да, ал қымыздық қышқылда қалыптасқан АКАО негізіндегі мембраналардың түсі алтын түстес болып келеді.

Төмендегі 13.3-суретте $U=90$ В кернеуде, бөлме температурасында $T=20$ °C болған кездегі қымыздық қышқыл ($t=20$ мин) және ортофосфор қышқылы ($t=10$ мин) негізінде алынған кеукті қабықшалардың СЭМ бейнесі көрсетілген. Сараптау нәтижелері

ортофосфор қышқылында алынған кеуекті мембраналардың кеуектерінің диаметрі қымыздық қышқыл негізінде алынған мембраналардың кеуектерінің диаметрінен үлкен екенін көрсетті. Ортофосфор қышқылында алынған кеуекті мембраналар қымыздық қышқыл негізінде алынған мембраналарға қарағанда аз уақытта алынғанын ескерсек, ортофосфор қышқылында АКАО негізіндегі мембраналар тез қалыптасатынын байқаймыз. Сонымен қатар қымыздық қышқыл негізінде қалыптасқан кеуекті қабықшалардың кеуектерінің орталықтары арасындағы ара қашықтық ортофосфор электролитінде алынған мембраналардың кеуек орталықтары арасындағы ара қашықтыққа қарағанда аз болады, олардың кеуектері тығыздау орналасады.



а – қымыздық қышқыл ($t=10$ мин) негізінде алынған кеуекті қабықшалардың СЭМ бейнесі; б – және ортофосфор қышқылы ($t=10$ мин) негізінде алынған кеуекті қабықшалардың СЭМ бейнесі

Сурет 13.3 – $U=90$ В кернеуде, бөлме температурасында $T=20$ °С болған кездегі кеуекті қабықшалардың СЭМ бейнесі

Дәрісті бекіту сұрақтары:

- 1 Қандай электролиттерде кеуектер түзіледі?
- 2 Электролиттің рН көрсеткіші қандай болу керек?
- 3 Қымыздық қышқыл мен ортофосфор қышқылыны негізінде кеуектіліктің түзілу механизмін түсіндіріңіз.

Әдебиеттер:

1. Кобояси Н. Введение в нанотехнологию. М.: БИНОМ. 2005, -134 с.
2. Суздаев 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.