



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ДЕПАРТАМЕНТ ПО ХИМИЧНИ НАУКИ

КАТЕДРА „ФИЗИКОХИМИЯ”

инж. Кристиан Асенов Гиргинов

**ПОРЕСТИ ОКСИДНИ ФИЛМИ ВЪРХУ АЛУМИНИЙ,
ФОРМИРАНИ В СУЛФАТНО-ФЛУОРИДНИ ЕЛЕКТРОЛИТИ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по професионално направление 4.2. Химически науки, по научна специалност
„Физикохимия”

Научен ръководител:

проф. дхн Мартин Божинов

Научно жури:

1. проф. дхн Райчо Райчев (председател, рецензент)
2. проф. дхн Мартин Божинов - (ръководител)
3. проф. дхн Александър Милчев - рецензент
4. проф. дхн Иван Кръстев
5. проф. д-р Тамара Петкова

София, 2013

Дисертационният труд е написан на 98 страници, съдържа 55 фигури и 4 таблици. Цитирани са 160 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на научен съвет на научното звено на катедра „Физикохимия”, състояло се на 24.06.2013 година

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 07.10.2013 г. от 14:00 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувалите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

1. Въведение

Анодните оксидни филми върху металите са обект на непрекъснати и задълбочени експериментални и теоретични изследвания. Този неотслабващ интерес се дължи на тяхното все по-широко приложение. Заслужава да се отбележи, че на основа на тези оксидни филми се произвеждат всички електролитни, оксидно-полупроводникови и метало-оксидни кондензатори, както и редица други електронни елементи. В последните години нарастна интересът към електрохимичното формиране нанопорести и нанотубуларни структури върху редица вентилни метали, в това число и върху алуминий и неговите сплави. Този тип наноструктури имат значителен потенциал за приложение като матрици за устройства за съхраняване на данни и други микро- и наноелектронни прибори, катализатори, оптоелектронни устройства, био- и газови сензори, фотонни кристали и вълноводи.

Формирането и свойствата на пасивните филми върху металите и сплавите в кислородсъдържащи среди се обособи като основен раздел на електрохимията, тъй като те предоставят богати възможности за фундаментални изследвания. Тези филми са почти единствените обекти за изучаване на йонната и електронна емисия в диелектрици, както и за изследване на оптичните и диелектрични свойства на тънки слоеве. Изучаването на кинетиката и механизма на образуването и разрушаването на тези филми има съществено значение за изясняването на процесите на пасивност, транспасивност и корозионна устойчивост на металите и сплавите. Тези пасивни филми дават възможност да бъде изучена миграцията на електрични товари (йони, електрони, дефекти) през тънки диелектрични и полупроводникови слоеве в условия на силни електрични полета.

От особен интерес е процесът на образуване на порести структури в електролити, съдържащи флуоридни йони [1, 2]. Той се базира на установяването на динамично стационарно състояние, при което нарастването на оксидния филм се извършва на границата метал/филм и се съпровожда с химично разтваряне на оксида на границата филм/електролит. В резултат на изравняване на скоростите на процесите на порообразуване и химично разтваряне, се достига гранична дебелина на порестия филм. При моделирането на процесите е възможно да се опишат предполагаемите реакции на фазовите граници, балансът на подвижните електрични товари, както и да се представи вероятен механизъм за тяхното формиране.

Изследването на процесите на формиране и свойствата на анодните оксидни филми върху металите изигра и предстои да играе важна роля за усъвършенстване на теорията на корозията и на редица други електрохимични процеси, кинетиката на които се определя или се влияе от наличието на фазов оксид върху електродите.

2. Литературен обзор

В литературния обзор е направена систематизация и критична оценка на съществуващите данни, свързани с кинетиката на формиране на порести оксидни филми върху алуминий, моделите за възникване на порите и нарастване на филмите, флуорид-съдържащите електролити като среди за анодиране, както и електрохимичните методи (импедансна спектроскопия, циклична волтамметрия, хроноамперометрия), използвани за изучаване на пасивното състояние на алуминия и неговите сплави. Представени са възможностите на електрохимичната импедансна спектроскопия и съществуващите

теоретични модели за разкриване механизма на формиране на Al_2O_3 -структури при анодната поляризация. Особено внимание е обърнато на паралелното протичане на двата конкуриращи се процеса: нарастване на оксидния филм и разтварянето на алуминия.

Електролитите, съдържащи флуоридни йони, са перспективни за формирането на порести структури от анодни филми върху редица метали, в това число и върху алуминия и неговите сплави. Те дават възможност да се изграждат възпроизводими нанопорести структури чрез сравнително добър контрол върху електрохимичните параметри. В литературата са публикувани малко изследвания върху кинетиката и свойствата (дебелина, порестост) на тези филми в зависимост от концентрацията на флуорида и приложения потенциал. Също така са налице само оскъдни сведения за нарастването на бариерния подслоя в този тип електролити при сравнително ниски потенциали. Отсъстват и систематични изследвания за поведението на алуминиеви сплави при анодна поляризация във флуорид-съдържащи електролити, както и за влиянието на легиращите елементи върху зараждането и растежа на порестите Al_2O_3 -структури.

3. Цели на дисертационния труд

1. Изследване анодното окисление на алуминий и негови сплави в сулфатно-флуоридни електролити в широк интервал от концентрации на добавката от NH_4F и потенциали.
2. Анализ на механизма на зараждане на порите при сравнително ниски потенциали и нарастване на порестата структура (при по-високи формиращи напрежения).
3. Характеризиране на дебелината, порестостта и състава на получените оксидни филми чрез електрохимични (циклична волтамметрия, хроноамперометрия и импедансна спектроскопия) и физични методи (ICP-OES, XPS и SEM) на анализ.
4. Намиране на подходяща еквивалентна схема за интерпретация на импедансните спектри. Определяне на нейните параметри, които характеризират транспортните процеси в изучаваната система.
5. Оценка на количеството електрохимично и химично разтворен алуминий по време на образуването на порестите анодни филми. Определяне ефективността на формиране на оксидите при различни концентрации на NH_4F в електролита и потенциали.
6. Провеждане на сравнителни изследвания на образци от чист алуминий и две промишлени алуминиеви сплави, с цел оценка на влиянието на легиращите елементи върху процесите на формиране на порестите Al_2O_3 -матрици

4. Експериментални методи

Електроди, електрохимични клетки, формиране на оксидните филми

Изследванията са проведени с образци, изработени от 99.999% Al и две алуминиеви сплави: 8006 (97.90% Al, 0.25% Si, 1.44% Fe, 0.37% Mn) и 8011 (98.55% Al, 0.66% Si, 0.70% Fe, 0.06% Mn) с площ 4 cm^2 . Електродите предварително са отвърщани, обезмаслявани, електрополирани и измивани с бидестилирана вода. Формирането на анодните филми е провеждано в двуелектродна клетка с противоелектрод от платинова мрежа. Електрохимичните изследвания са извършени в триелектродна клетка със сравнителен електрод $\text{Ag}/\text{AgCl}/3\text{ M KCl}$ ($E=0.200\text{ V}$ спрямо стандартен водороден електрод). Анодните филми са формирани във водни разтвори на $0.5\text{ M }(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, съдържащи различни количества NH_4F (0.05 M , 0.075 M и 0.1 M). В същите електролити са проведени и всички електрохимични изследвания. За определяне на порестостта на формираните филми е

използван реанодиращ електролит 1 M AS/DMF (амониев салицилат в диметилформамид), в който се формират бариерен тип анодни филми. Всички експерименти са проведени при стайна температура (20 ± 1 °C).

Формирането на порестите матрици е осъществено в два етапа. В първия етап, чрез линейно нарастване на приложения потенциал (скорост на разгъване 50 mV s^{-1}) се достига определено формиращо напрежение ($U_f = 10, 15, 20$ и 25 V). Във втория етап достигнатото напрежение е поддържано постоянно в продължение на 1 h.

Електрохимични методи

Електрохимична импедансна спектроскопия. При този метод, след като изследваната система достигне стационарно състояние тя се възбужда с входен синусоиден сигнал с ниска амплитуда в широк честотен диапазон. Полученият отклик на системата се представя в *Bode* или *Nyquist* диаграми. По този подход може да се оцени броят на процесите, които протичат върху електродната повърхност, както и скоростта на завръщане в стационарно състояние след пертурбацията. Импедансните спектри са измервани в потенциостатичен режим след достигане на стационарна стойност на плътността на тока в честотен интервал от 10 mHz до 10 kHz с амплитуда на променливотоковия сигнал 10 mV (rms). Използвана е апаратура Autolab PGSTAT 30, управлявана от софтуер GPES и FRA2 на фирмата Eco Chemie (Холандия). Интерпретацията на електрохимичните импедансни спектри е проведена чрез съпоставяне на експерименталните данни с подходяща еквивалентна електрическа схема. Използваната апаратура позволява да се провеждат и други електрохимични изследвания: волтамметрия (линейна и циклична) и хроноамперометрия.

Циклични волтамметрични измервания. Тези измервания са проведени в потенциалния интервал от -1.33 до 5 V, със скорост на разгъване на потенциала в границите от 5 до 200 mV s^{-1} .

Хроноамперометрия Алуминиевите електроди са поляризирани потенциостатично при -1.2 до 4 V в изследваните електролити в продължение на 1 h, като са снети зависимостите плътност на тока/време.

Чрез електрохимичните методи е оценено влиянието на концентрацията на флуорида и стойността на потенциала върху процесите на формиране на порестите Al_2O_3 -структури.

Физични методи

Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS). Рентгеновата фотоелектронна спектроскопия дава количествена информация за елементния състав, емпиричната формула, химичното и електронно състояние на елементите в изследвания материал. XPS-анализите на формираните оксидни филми са проведени с електронен спектрометър, тип ESCALAB II MKVG SCIENTIFIC с базово налягане 10^{-7} Pa. Фотоелектроните бяха възбуждани с Mg K α рентгенов източник (1253.6 eV), при разделителна енергия на анализатора 20 eV, ъгъл на бомбардиране на повърхността 90° и скорост на разпрашаване с Ar^+ 0.8 nm min^{-1} (спрямо Ta_2O_5 стандарт).

Метод на индуктивно свързаната плазма (ICP-OES). Това е вид емисионен метод, чийто интензитет е свързан с концентрацията на съответния елемент в изследваната проба. Количество разтворен алуминий е определяно с прибор Prodigy (Teledyne Leeman Labs).

Сканираща електронна микроскопия (SEM). Повърхностната морфология на порестите матрици е оценена с помощта на JEOL сканиращ електронен микроскоп (JSM 5510).

5. Експериментални резултати и дискусия

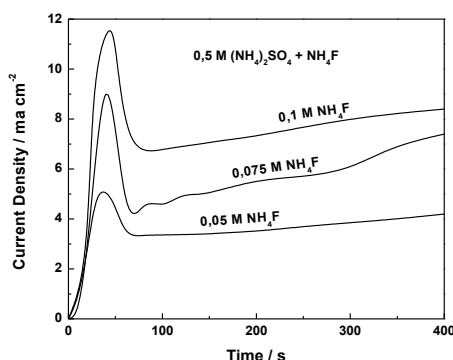
5.1. Кинетика на нарастване на оксидните филми

Анодните филми са формирани във водни разтвори на основата на 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, съдържащи различни количества NH_4F (0.05, 0.075 и 0.1 M). Предварителните изследвания показаха, че кинетиката на нарастване на филмите се влияе от чистотата на използвания алуминий. По тази причина представените резултати са получени с образци от алуминий с висока чистота Al (99.999%). Формирането на порестите матрици е осъществено в два етапа.

В първия етап, чрез линейно нарастване на приложения потенциал със скорост на разгъване 50 mV s^{-1} се достига определено формиращо напрежение ($U_f = 10, 15, 20$ и 25 V).

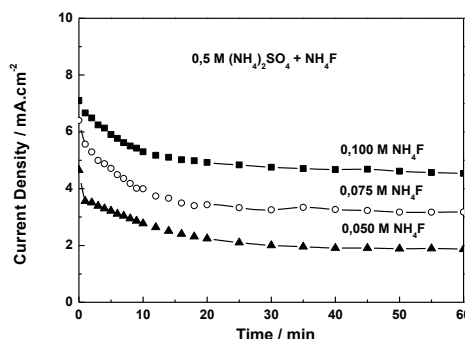
Във втория етап, достигнатото напрежение се поддържа постоянно в продължение на 1 h.

Примери за кинетиката на нарастване на анодни филми са представени за първия етап (Фиг. 5.2) и за втория етап (Фиг. 5.3).



Фиг. 5.2 Зависимости плътност на тока/време при анодна поляризация (50 mV s^{-1}) в трите електролита в първия етап до 20 V

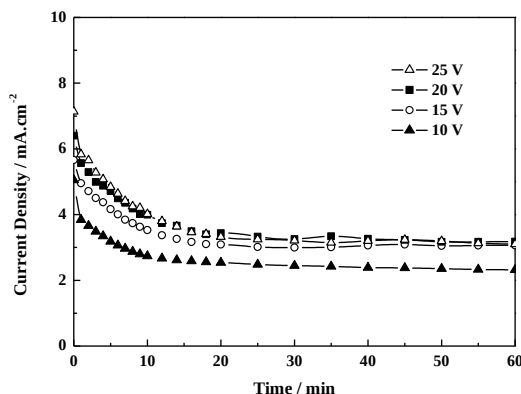
Фиг. 5.3 Кинетични криви при поляризация (продължителност 1 час) при 20 V в трите електролита (съдържащи различни добавки от NH_4F)



Кинетиката на нарастване на оксидните филми при анодирането в първия етап (с постоянна скорост на нарастване на потенциала), се влияе значително от количеството добавен NH_4F . Получените резултати показват, че за всеки приложен потенциал, с повишаване концентрацията на NH_4F , регистрираната плътност на тока е по-голяма.

Заслужава да се отбележи, че формата на кривите е в съгласие с подобни изследвания на други автори [1]. Аналогични резултати за влиянието на добавката от NH_4F са получени и при анодирането във втория етап.

Кинетичните криви плътност на тока/време са снети при различни формиращи напрежения (10, 15, 20 и 25 V) в трите изследвани електролита. Пример за влиянието на формиращото напрежение върху кинетиката (втори етап) за един от използваните електролити (с добавка 0.075 M NH_4F) е показан на Фиг. 5.4. Получените резултати и за трите използвани електролита показаха логичния резултат, че при по-високи формиращи напрежения (U_f) стойността на плътността на тока е по-голяма.



Фиг. 5.4 Кинетични криви (II етап) на анодиране в 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0.075 M NH_4F , при различни формиращи напрежения

Като заключение от проведените кинетични изследвания може да се обобщи: в двата етапа на анодиране при изследваните електролити и приложени потенциали, добавянето на по-голямо количество NH_4F винаги води до нарастване на плътността на тока.

За изясняване ролята на присъствието на NH_4F върху процесите на формиране на порестите оксидни филми върху алуминий и някои негови сплави, представляваше интерес да се изследват:

1. Началните етапи на формиране на порестите филми (зараждането на порите);
2. Кинетиката на тяхното нарастване при по-високи напрежения (дебели филми).

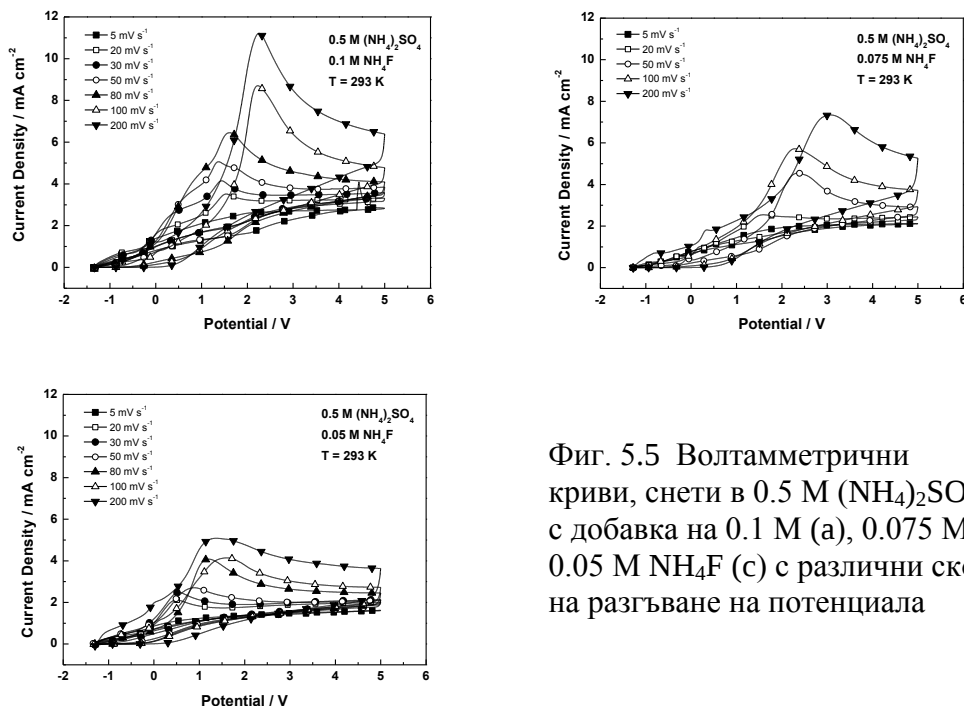
5.2. Начални етапи на образуване на порестите филми

За обяснение на зараждането на порите при анодното окисление на алуминий са публикувани най-различни представи. Този процес беше изследван, както с чист алуминий, така и с две сплави при анодна поляризация в избраните квази-неутрални сулфатно-флуоридни електролити. За целта са използвани електрохимични методи: циклична волтаметрия, хроноамперометрия и импедансна спектроскопия. Изследванията са проведени в интервала (-1.2 – 4.0 V) от потенциали, измерени спрямо Ag/AgCl сравнителен електрод.

За характеризиране на формираните филми са използвани някои физични методи: (XPS) за определяне химичния състав, (ICP-OES) за определяне количеството разтворен алуминий и (SEM) за оценка на повърхностната морфология на филмите.

Циклична волтамметрия

Циклични волтамметрични криви с различна скорост на разгъване на потенциала ($5 - 200 \text{ mV s}^{-1}$) са снети в електролитите на основа $0.5 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с различна добавка от NH_4F . На Фиг. 5.5 са представени кривите, снети в електролити с различни добавки: 0.1 M (a), 0.075 M (b) и 0.05 M (c).



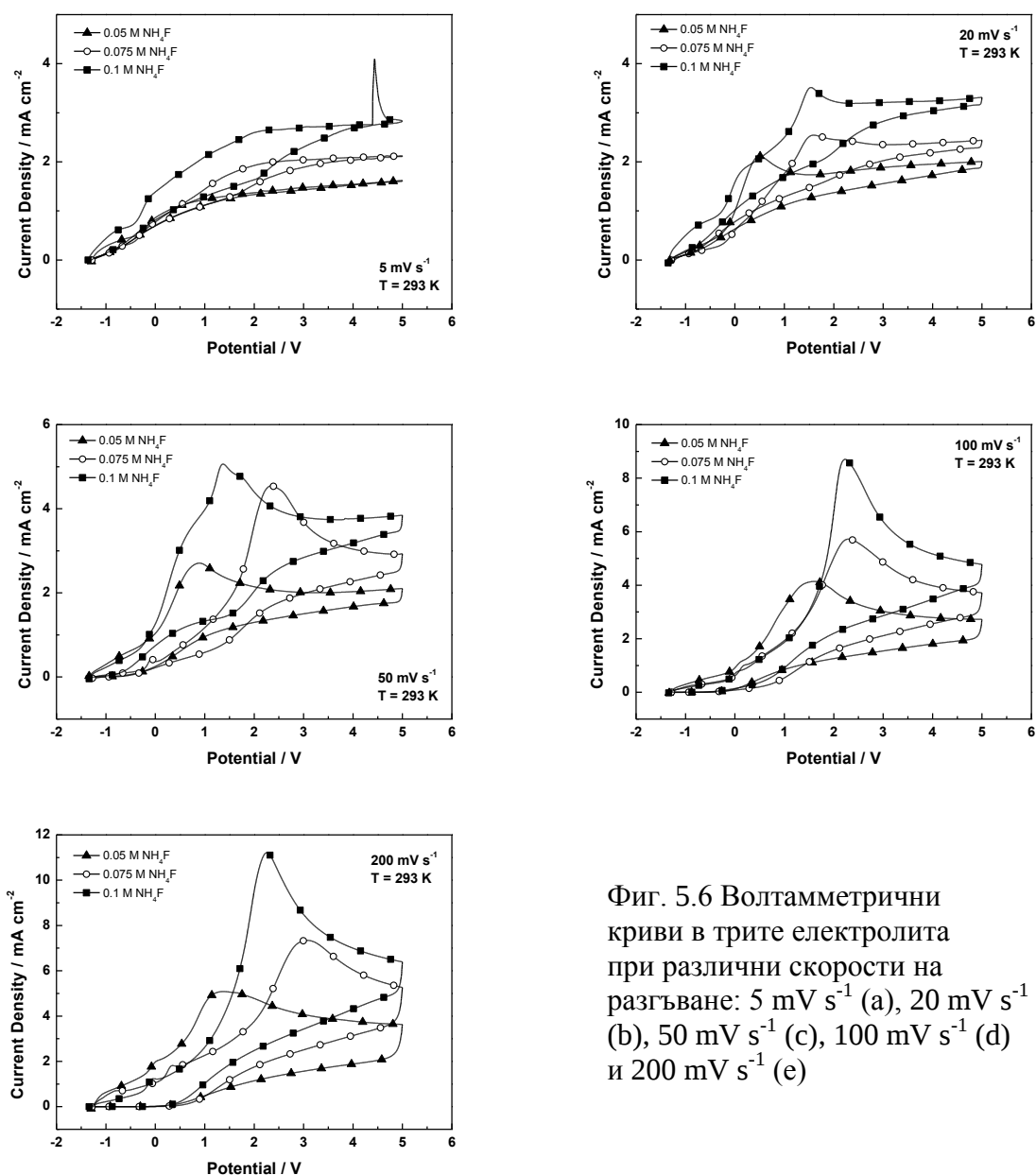
Фиг. 5.5 Волтамметрични криви, снети в $0.5 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с добавка на 0.1 M (a), 0.075 M (b) и 0.05 M NH_4F (c) с различни скорости на разгъване на потенциала

Получените резултати показаха, че във всички случаи плътността на тока за даден потенциал и концентрация на флуоридните йони, нараства със скоростта на разгъване на потенциала в положителна посока. Също така, при разгъване със скорости над 10 mV s^{-1} в зависимостите плътност на тока/потенциал се наблюдава пик, чиято интензивност нараства както със скоростта на разгъване, така и с концентрацията на флуоридните йони.

Влиянието на концентрацията на флуоридните йони може по-ясно да бъде проследено, ако волтамметричните криви се представят за всяка концентрация, при една и съща скорост на разгъване на потенциала. На Фиг. 5.6 (a - e) са представени зависимости, снети с различна скорост на разгъване в трите изследвани електролита.

Получените зависимости илюстрират наличието и кооперирането на два процеса: високополево формиране на оксиден филм и електрохимично разтваряне на Al. Аналогични резултати са получени за Bi и W [3]. От проведените изследвания са направени следните заключения:

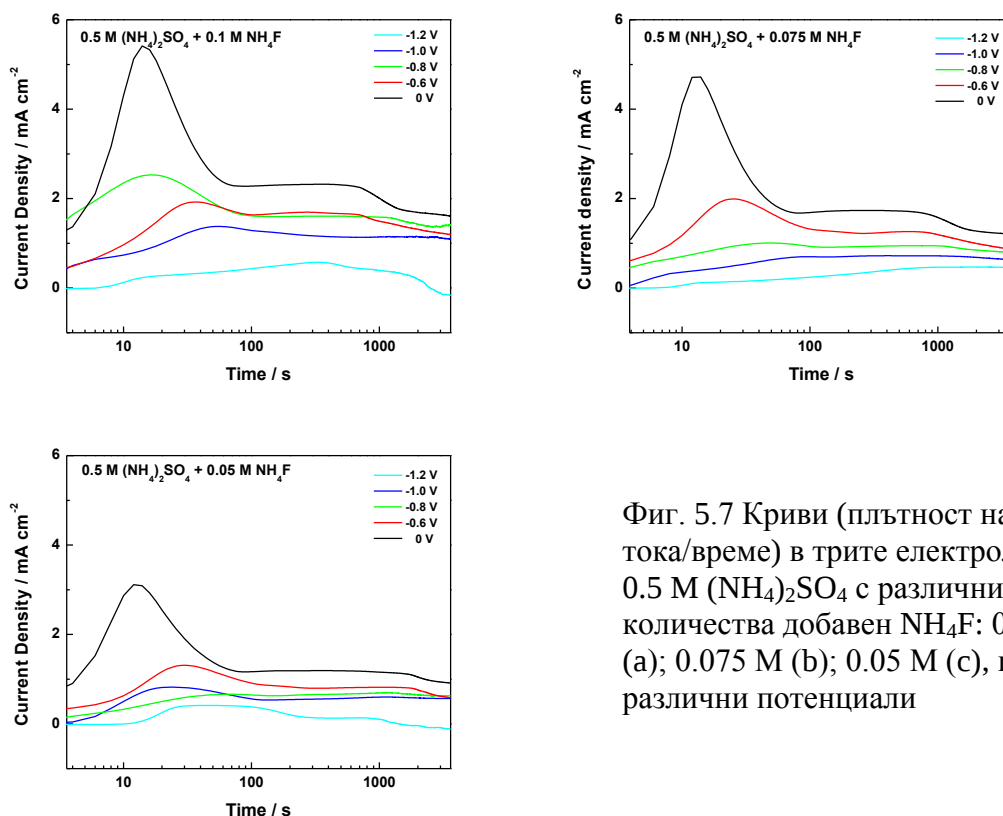
1. За дадена концентрация на флуоридните йони и при даден потенциал, плътността на тока нараства със скоростта на разгъване на потенциала.
2. Интензитетът на пика нараства с концентрацията на флуоридните йони и скоростта на разгъване.
3. При постоянна скорост на разгъване на потенциала в положителна посока (за всеки потенциал) повишаването на концентрацията на флуоридните йони също има за резултат нарастване на плътността на тока.



Фиг. 5.6 Волтамметрични криви в трите електролита при различни скорости на разгъване: 5 mV s⁻¹ (a), 20 mV s⁻¹ (b), 50 mV s⁻¹ (c), 100 mV s⁻¹ (d) и 200 mV s⁻¹ (e)

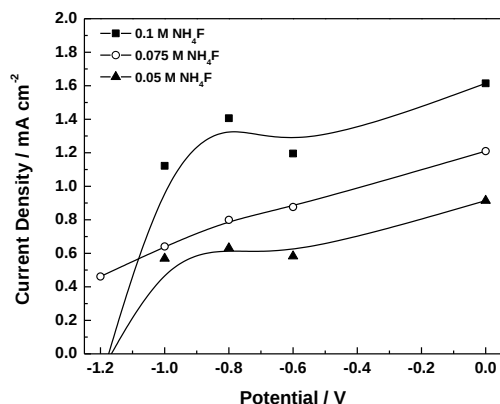
Хроноамперометрия

За оценка влиянието на концентрацията на флуорида и стойността на потенциала върху процесите на формиране на порестата Al₂O₃ структура, алуминиевите електроди са поляризирани при различни потенциали (-1.2 до 0 V) за 1 h в трите електролита. На Фиг. 5.7 са представени зависимостите плътност на тока/време за изследваните електролити (0.5 M (NH₄)₂SO₄ с различно количество добавен NH₄F) при различни потенциали.



Фиг. 5.7 Криви (плътност на тока/време) в трите електролита: 0.5 M (NH₄)₂SO₄ с различни количества добавен NH₄F: 0.1 M (a); 0.075 M (b); 0.05 M (c), при различни потенциали

Влиянието на добавката от NH₄F е по-ясно проследена чрез зависимостта плътност на тока/приложен потенциал в края на поляризацията от 1 h (Фиг. 5.8).



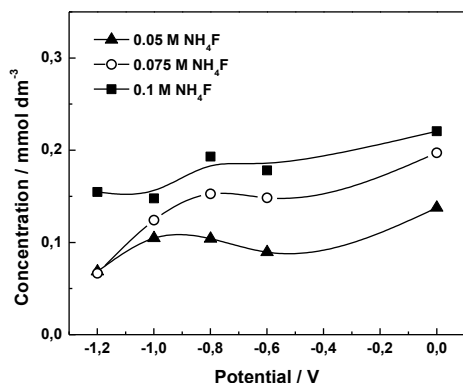
Фиг. 5.8 Плътност на тока като функция на приложения потенциал за трите електролита след поляризация 1 час

Резултатите от хроноамперометричните изследвания напълно се съгласуват с тези, получени от цикличната волтамметрия – с повишаване на количеството добавен NH₄F и потенциала плътността на тока нараства. Освен това, при потенциал 0 V се наблюдава ясно изразен пик в хроноамперометричните криви.

Количество разтворен Al (ICP-OES)

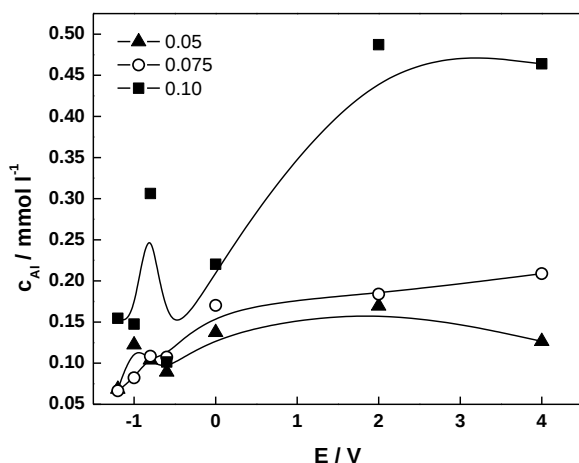
Известно е, че порестите оксидни филми върху алуминий се формират в електролити, които разтварят оксида. Изследваните водни разтвори на 0.5 M (NH₄)₂SO₄,

съдържащи различни количества NH_4F (0.05, 0.075 и 0.1 M) също имат разтварящо действие върху оксидния филм. Интерес представляваше да се определи количеството разтворен Al по време на хроноамперометричните изследвания. Това количество е определено за образци, поляризирани 1 час при изследваните потенциали (-1.2 – 0 V). Концентрацията на разтворения алуминий, определена чрез ICP-OES метод, е представена на Фиг. 5.9.



Фиг. 5.9 Концентрация на разтворения Al в зависимост от потенциала и съдържанието на флуорида в електролита

Получените резултати показват лека тенденция към повишаване на концентрацията на разтворения алуминий с нарастване на приложения потенциал и за трите електролита. С повишаване на количеството добавен NH_4F , концентрацията на разтворения Al нараства. За да се проследи влиянието на тези параметри (приложен потенциал и добавка от NH_4F), количеството разтворен Al беше определено и в по-широк интервал от потенциали (-1.2 – 4 V). Резултатите са представени на Фиг. 5.10.



Фиг. 5.10 Концентрация на разтворения алуминий, като функция на потенциала, при различно количество добавен NH_4F

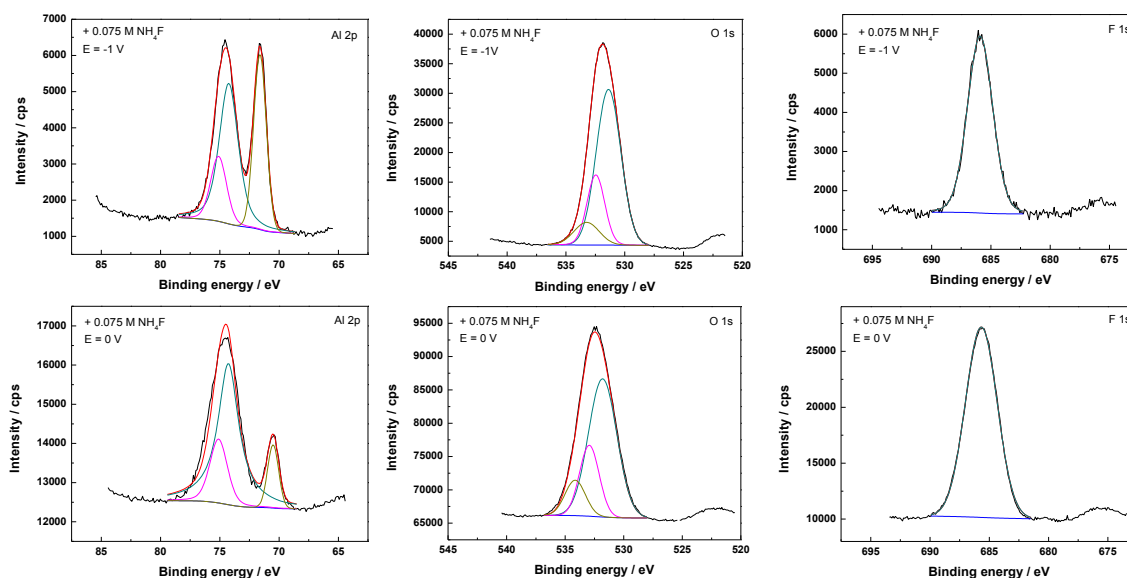
И в този интервал, потенциалът и съставът на електролита имат аналогично влияние върху концентрацията на разтворения Al. С повишаване стойността на приложения потенциал количеството разтворен Al нараства. Отново е потвърден логичният резултат, че с увеличаване на добавката от NH_4F , концентрацията на разтворения Al нараства.

XPS Анализи

Влиянието на електролита върху процесите на формиране на порестите анодни филми бе оценено и чрез анализ на състава на оксида върху електродната повърхност. За

тази цел оксидните филми, формирани в $(0.5 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{F})$, при потенциали $(-1.0 - 0 \text{ V})$, в продължение на 1 h, бяха характеризирани чрез XPS.

Регистрирани са C1s , Al2p , O1s и F1s фотоелектронни линии, като енергиите на свързване са калибрирани по отношение на C1s пика. Чрез получените O1s и Al2p пикове са разграничени различните Al-O фази [4, 5]. За илюстрация на получените резултати е показан пример за спектрите на Al2p , O1s и F1s снети на повърхността на оксидите, формирани при поляризация в един от електролитите $(0.5 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0.075 \text{ M } \text{NH}_4\text{F})$, при два потенциала: -1 V (5.11a) и 0 V (5.11b).



Фиг. 5.11 XP Al2p , O1s и F1s спектри на филми, формирани в $0.5 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0.075 \text{ M } \text{NH}_4\text{F}$ при два потенциала: $E = -1 \text{ V}$ (a) и $E = 0 \text{ V}$ (b)

От получените спектри е оценен повърхностният състав на образците и отношението на интензитетите на пиковете на кислорода и алуминия, свързани като оксид и хидроксид (Таблица 5.1).

Определени са също енергиите на свързване и електронните състояния на получените алуминиеви оксиди (Таблица 5.2). Стойностите на тези величини се съгласуват с данни, получени от други автори [4, 5].

Получените резултати показват едно силно влияние на приложния потенциал върху количеството флуор, внедрено в оксидния филм. Съществено повишаване на това количество се констатира при потенциал 0 V . Изненадващо, количеството на добавката от NH_4F не оказва съществено влияние върху наличието на флуор във филма.

Таблица 5.1. Състав на оксидните филми и съотношения на интензитетите на пиковите на кислорода и алуминия, свързани като оксид и хидроксид.

Електролит	E / V	Химичен състав [at %]			Отношение на интензитетите	
		O	Al	F	O1s O ²⁻ /OH	Al2p O/OH
0.5 M (NH ₄) ₂ SO ₄ + 0.05 M NH ₄ F	-1.0	56.6	40.7	2.7	3.15	2.97
	-0.8	50.1	45.7	4.2	2.98	2.99
	-0.6	55.1	41.9	3.0	2.96	2.95
	0.0	42.1	39.7	18.2	3.02	1.86
0.5 M (NH ₄) ₂ SO ₄ + 0.075 M NH ₄ F	-1.0	48.5	47.7	3.8	3.00	2.90
	-0.8	53.1	43.6	3.3	2.98	3.22
	-0.6	50.0	45.9	4.1	2.99	2.97
	0.0	45.2	37.9	16.9	3.01	3.45
0.5 M (NH ₄) ₂ SO ₄ + 0.1 M NH ₄ F	-1.0	52.1	45.5	2.4	3.00	2.98
	-0.8	55.8	42.0	2.2	2.99	2.97
	-0.6	55.2	42.9	1.9	2.99	2.80
	0.0	44.3	43.0	12.7	3.03	3.06

Таблица 5.2. Енергии на свързване, оценени от основните пикове в XPS спектрите на алуминия и кислорода.

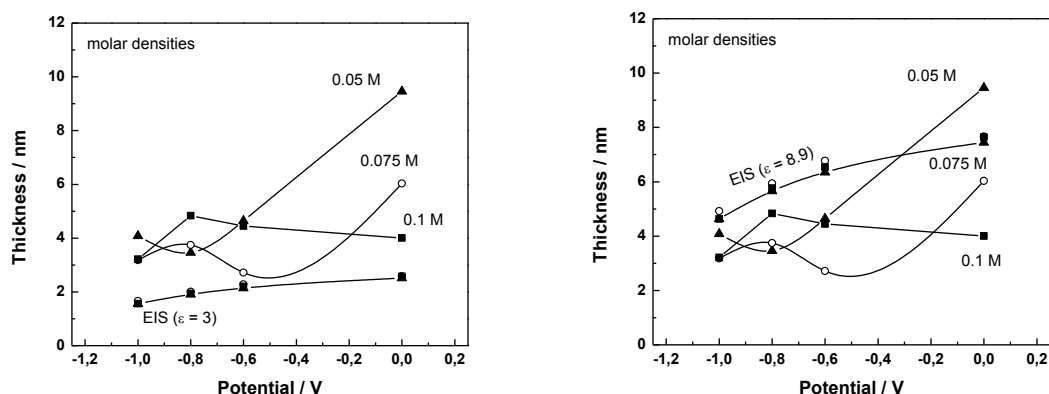
Al2p / eV	Състояние	O1s / eV	Състояние
74.1 – 74.7	Al оксид	531.3 – 531.8	O ²⁻
74.9 – 75.9	Al хидроксид	532.2 – 532.6	OH ⁻
70.5 – 71.6	Al метален	533.1 – 533.5	H ₂ O

Съществува възможност чрез данните за пика на чистия алуминий да бъдат оценени дебелините на формираните филми, като се използва уравнението за хомогенна двуфазна система. За изчисленията е необходимо да се познават стойностите на теоретичните моларни плътности (C) [6] или съответно плътностите (ρ) на металния Al и на оксида [7]. Дебелината на филма чрез теоретичните моларни плътности (C) на Al атоми в метала и в оксидния филм са изчислени по уравнение (5.1):

$$d = \lambda_{Al^{0},ox} \sin \theta \ln \left(\frac{C_{Al^{0},met} \lambda_{Al^{0},met} I_{Al^{\delta+},ox}}{C_{Al^{\delta+},ox} \lambda_{Al^{0},ox} I_{Al^{0},met}} + 1 \right), \quad (5.1)$$

където (λ) е средната стойност на нееластичните свободни пътища на електрона, а $I_{Al^{\delta+},ox}$ и $I_{Al^{0},met}$ са интензитетите на съответните пикове в XPS спектрите. В уравнението θ е ъгълът, при който електронът се отделя от електродната повърхност ($\theta = 90^\circ$). За стойностите на тези величини са използвани литературни данни [6]: теоретичните моларни плътности съответно в метала Al и в γ -Al₂O₃ са: $C_{Al^{0},met} = 100.03 \text{ mol dm}^{-3}$ и $C_{Al^{\delta+},ox} = 71.20 \text{ mol dm}^{-3}$. Съответните средни свободни пътища на електрона са

$\lambda_{Al^0,met} = 2.40 nm$ и $\lambda_{Al^0,ox} = 2.40 nm$. Изчислените с тези стойности дебелини са представени на Фиг. 5.12.



Фиг. 5.12 Дебелини на оксидните филми, получени при различни потенциали в трите изследвани електролита, изчислени по урavn. (5.1) от XPS спектрите. За сравнение на фигурата са представени данни, получени чрез EIS измервания

Дебелините на филмите могат да бъдат изчислени по едно аналогично на (5.1) уравнение, като обаче се използват стойности за плътността на метала ρ_{Al} и оксида $\rho_{Al_2O_3}$. Направените с тези величини изчисления показаха аналогични резултати.

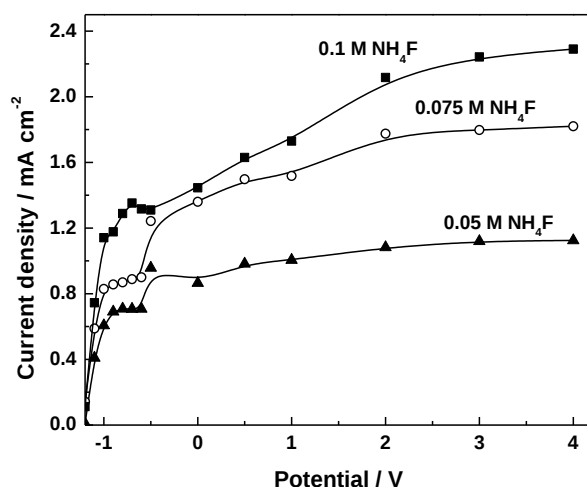
Във всички случаи, с повишаване на потенциала, дебелината на филмите нараства. С увеличаване концентрацията на добавката от NH_4F , дебелините на формираните филми намаляват, което логично може да се обясни с агресивното действие на флуоридните йони. Този резултат е в пълно съгласие с получените по ICP-OES метода данни за количеството разтворен алуминий.

Получените резултати от проведените XPS анализи могат да бъдат систематизирани:

1. Определен е повърхностният състав на изследваните образци в трите електролита, при различни потенциали. Установено е едно силно влияние на приложния потенциал върху количеството флуор, внедрено в оксидния филм. Количеството на добавката от NH_4F не оказва съществено влияние върху количеството внедрен флуор.
2. Определено е съотношението на образувалия се оксид и хидроксид.
3. Изчислени са дебелините на формираните филми чрез използване на уравнението за хомогенна двуфазна система (чрез теоретичните моларни плътности и чрез плътността на метала и оксида). С повишаване на потенциала и намаляване количеството добавен NH_4F , дебелините на филмите нарастват. Тези резултати са в съгласие с получените по ICP-OES метода данни.

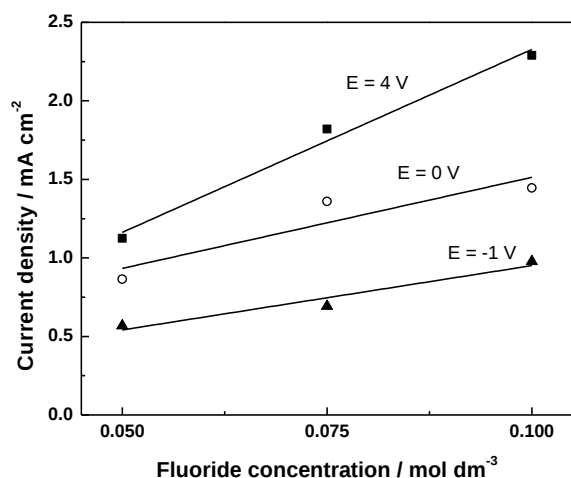
Импедансни спектри

Снети са EIS-спектри на образци (Al 99.999 %) в трите изследвани електролита. Преди снемането на спектрите, при всеки зададен потенциал, в системата се установяваше стационарна стойност на плътността на тока. Тези стойности за трите изследвани електролита при приложените потенциали са представени на Фиг. 5.14.



Фиг. 5.14 Стационарни криви ток/потенциал в изследваните електролити при потенциали (-1.2 – 4 V)

Получените резултати показват, че при всички изследвани потенциали с увеличаване на количеството добавен NH₄F стойността на плътността на тока нараства. Този резултат може да се илюстрира ясно, като плътността на тока при даден потенциал се представи като функция на концентрацията на добавения NH₄F (Фиг. 5.15).

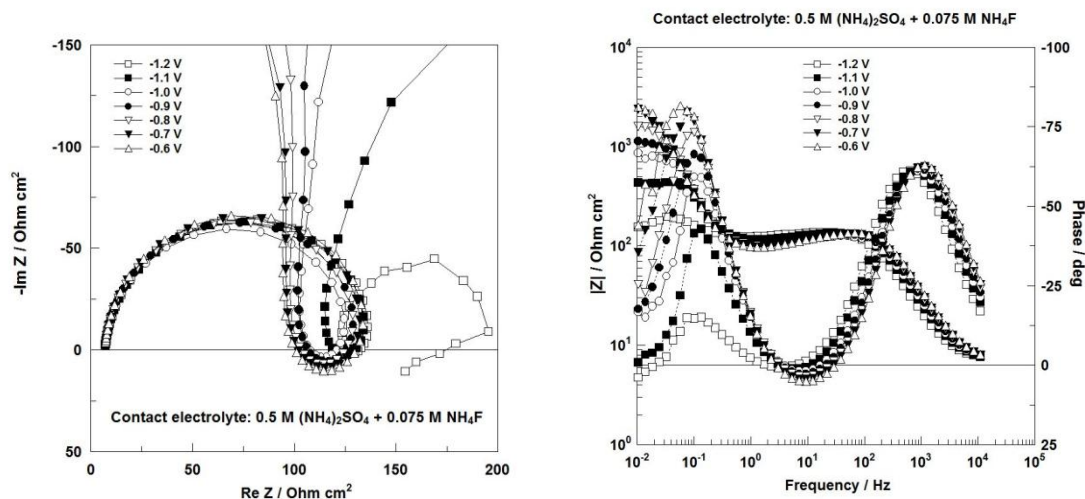


Фиг. 5.15 Зависимост на плътността на тока от концентрацията на флуоридните йони при три потенциала

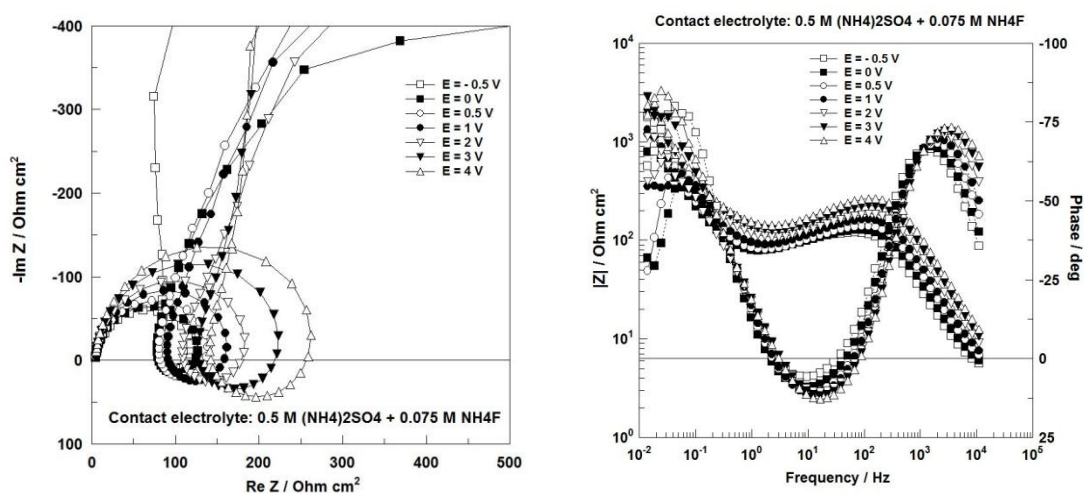
В трите изследвани електролита бяха снети две серии EIS-спектри:

- Първа серия: алуминиевите електроди се поляризираха в съответния електролит при потенциали: -1.2, -1.1, -1.0, -0.9, -0.8, -0.7 и -0.6 V.
- Втора серия: поляризация при потенциали: -0.5, 0, 0.5, 1, 2, 3 и 4 V.

Илюстрации на EIS-спектри получени в (0.5 M (NH₄)₂SO₄ + 0.075 M NH₄F) са представени на Фиг. 5.17 (a) за първата серия и на Фиг. 5.17 (b) за втората серия.

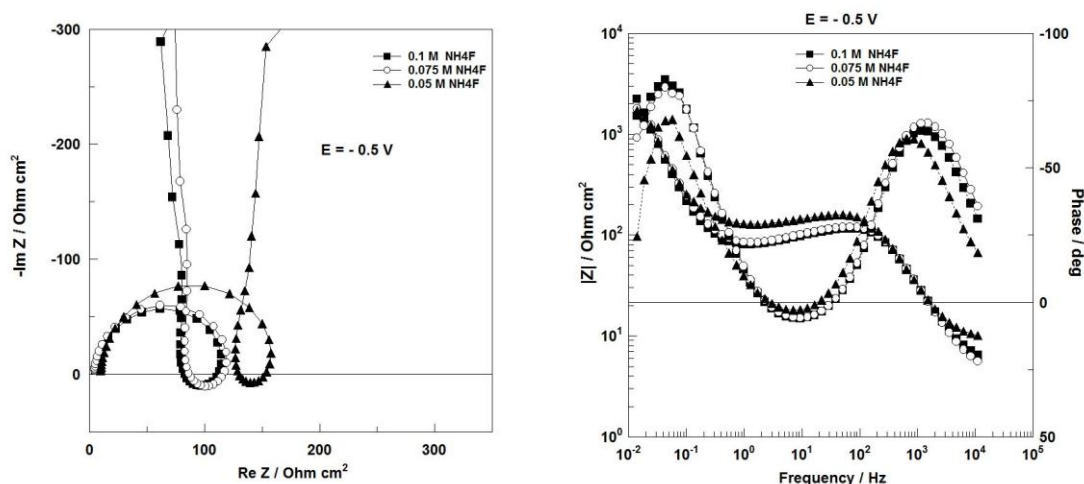


Фиг. 5.17a EIS-спектри на алуминиев електрод, поляризиран при различни потенциали в 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0.075 \text{ M NH}_4\text{F}$ (първа серия).

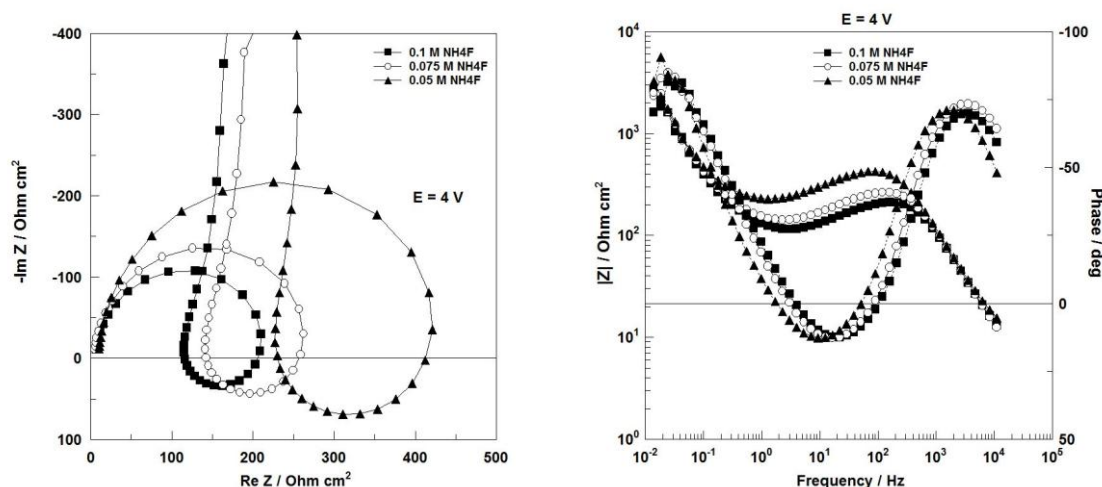


Фиг. 5.17b EIS-спектри на алуминиев електрод, поляризиран при различни потенциали в 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0.075 \text{ M NH}_4\text{F}$ (втора серия).

За да се проследи по-ясно влиянието на добавката от флуоридни йони, данните от EIS-спектрите могат да бъдат представени за всеки отделен потенциал. Два примера са представени на Фиг. 5.19 (за потенциал -0.5 V) и Фиг. 5.20 (за потенциал 4 V).



Фиг. 5.19 EIS-спектри на алуминиев електрод, поляризиран при потенциал -0.5 V, електролити 0.5 M (NH₄)₂SO₄ + различна добавка NH₄F



Фиг. 5.20 EIS-спектри на алуминиев електрод, поляризиран при потенциал 4 V, електролити 0.5 M (NH₄)₂SO₄ + различни количества NH₄F

Заслужава да се отбележи, че диаметрите и на двата полукръга (високо- и нискочестотния) намаляват с нарастване на концентрацията на флуорида при постоянен потенциал, което е в съгласие с измерените криви ток/потенциал. Освен това, тези диаметри нарастват с потенциала при постоянна концентрация на флуорида. Резултатите се съгласуват доста добре с тези, получени от цикличната волтамметрия.

Дебелина на оксидните филми

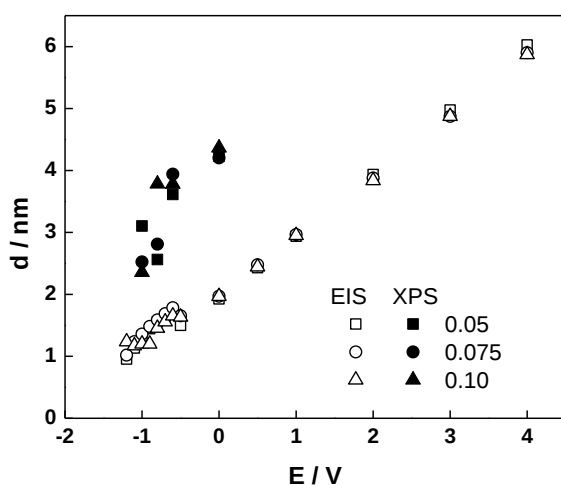
От EIS спектрите могат да бъдат оценени дебелините на формираните оксидни филми при различни потенциали за трите електролита. Дебелината (d) може да се определи чрез капацитета (C) на плосък кондензатор с площ на плочите (S):

$$d_{ox} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{S}{C}, \quad (5.3)$$

където ε_r е относителната диелектрична проницаемост на алуминиевия оксид, ε_0 е електричната константа на вакуума. Диелектричната константа на анодния Al_2O_3 оксиден филм е известна [8]: $\varepsilon_{r,\infty} = 3$ (оптична, високочестотна) и $\varepsilon_{r,0} = 8.9$ (статична, нискочестотна). Дебелините чрез EIS-спектрите бяха изчислени за двете серии експерименти:

Първа серия (ниски потенциали): (-1.2 – -0.6 V) Дебелините, изчислени чрез $\varepsilon_{r,\infty}$ и $\varepsilon_{r,0}$ като функция на приложения потенциал са представени на Фиг. 4.12. Във всички случаи се наблюдава очаквания резултат, че с повишаване концентрацията на флуоридните йони, дебелината на образувания филм намалява. Този резултат се съгласува с намерената зависимост за количеството разтворен алуминий в електролитите (Фиг. 4.9 и Фиг. 4.10) определени чрез метода ICP-OES.

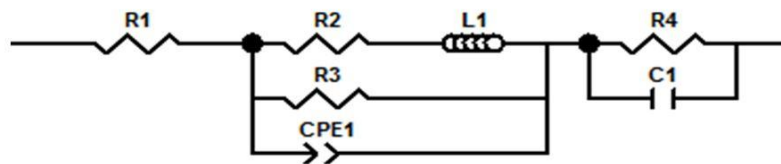
Втора серия (високи потенциали): (-0.5 – 4 V) Изчисленията са направени само с високочестотната стойност на диелектричната константа, като са представени на Фиг. 5.21. За сравнение отново са показани данните, получени от XPS анализа. Дебелините, оценени от XPS, са по-високи от тези, пресметнати от високочестотния капацитет, което може да се обясни с присъствието на хидроксиден слой над бариерния оксиден филм.



Фиг. 5.21 Дебелини на анодните филми при различни потенциали и концентрации на флуоридните йони оценени чрез EIS и XPS

Интерпретация на импедансните спектри и оценка на транспортните параметри

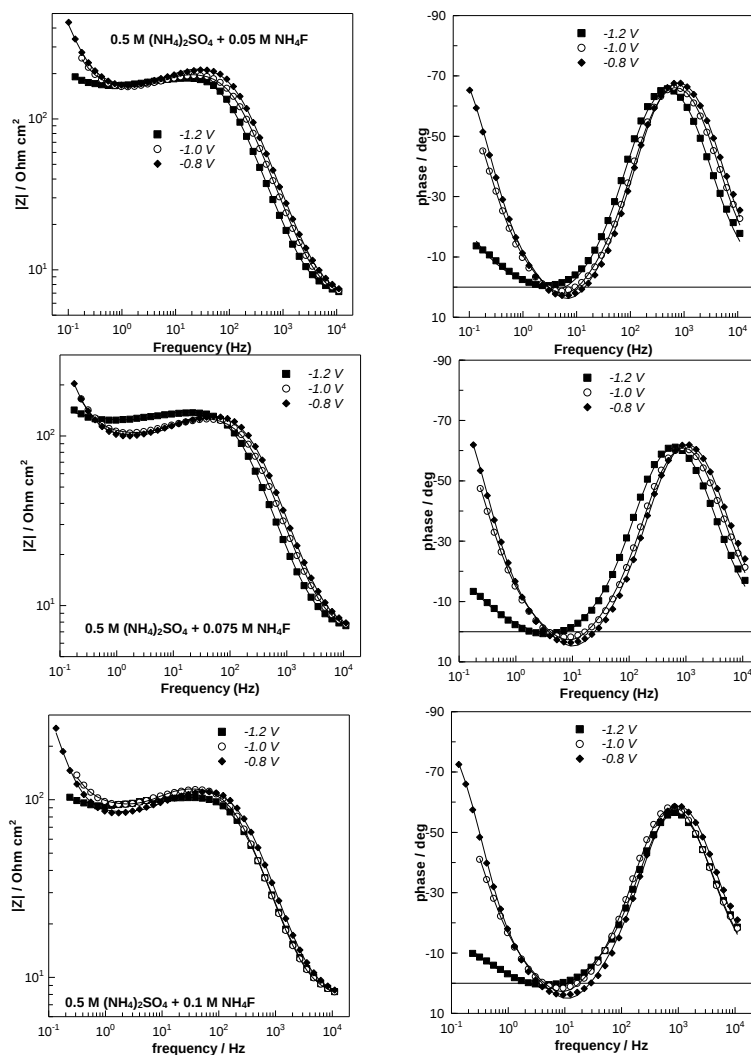
Данните, получени от импедансните спектри, бяха анализирани по метода на еквивалентните електрически схеми (ЕЕС). За целта беше използвана подходяща електрическа схема, която включва стандартните (R , L , C) елементи, както и някои специфични елементи (CPE), свързани по определен начин. За интерпретация на получените импедансни спектри се оказа подходяща електрическата схема, представена на Фиг. 5.22. Тази схема възпроизвежда задоволително поведението на изучаваната система при дадените условия.



Фиг. 5.22 Еквивалентна електрическа схема.

Еквивалентната схема включва елементите: R_1 (съпротивление на електролита), R_2 (съпротивление на повърхностния товар), R_3 (съпротивление, свързано с миграцията на йоните), L_1 (псевдо-индуктивност на повърхностния товар), CPE_1 (капацитет на оксида, представен като постояннофазов елемент), C_1 (фарадеев и/или адсорбционен псевдо-капацитет), и R_4 (съпротивление на пренос на товар на фазовата граница филм/електролит).

Напасването на импедансните спектри спрямо избраната еквивалентна схема беше извършено със специализиран софтуер. Илюстрация на резултатите от тази процедура за три потенциала (-1.2, -1.0 и -0.8 V) за един от електролитите 0.5 M $(NH_4)_2SO_4$ + 0.05 M NH_4F е представена на Фиг. 5.23.



Фиг. 5.23 Импедансни спектри в зависимост от приложения потенциал за 0.5 M $(NH_4)_2SO_4$ + 0.05 M NH_4F : експериментални данни (точки) и изчислени по еквивалентната схема (линии)

Параметрите на еквивалентната схема бяха определени за трите електролита при всички изследвани потенциали. От основно значение са параметрите, свързани с растежа на филма. В приближението на повърхностните товари [9] се предвиждат зависимости на някои от параметрите от приложения потенциал E и плътността на тока i :

$$R_3 i = (RT / 2FaE_F) E \quad (5.4)$$

$$R_2 i = [(1-\alpha) / \alpha] (RT / 2FaE_F) E \quad (5.5)$$

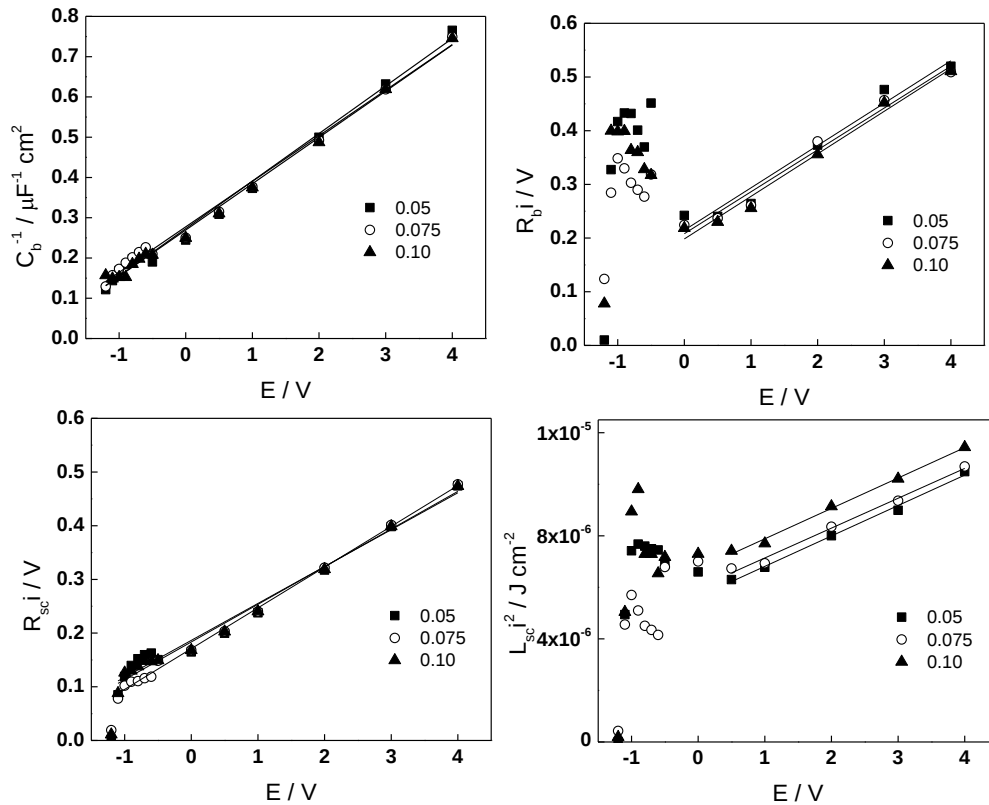
$$L_1 i^2 = [(1-\alpha) / \alpha] (RT / 2FaSE_F) E, \quad (5.6)$$

където a е полуширината на потенциалната бариера (cm), E_F – силата на полето в оксида ($V\ cm^{-1}$), α – частта от приложения потенциал, консумирана на фазовата граница оксид/електролит в сравнение с обема на филма, а S – сечението на захват на точков дефект ($cm^2\ C^{-1}$). В допълнение, за квази-диелектричен оксид (т.е. тотално изчерпване на филма от електронни товароносители), високо-честотният капацитет на филма се дава с израз:

$$C_b = \epsilon \epsilon_0 E_F / (1-\alpha) E. \quad (5.7)$$

Капацитетът на филма е изчислен от постояннофазовия елемент (CPE_1), като е използвана формулата предложена от *Brug* и *сътр.* [10]

Стойностите на C_b , $R_3 i$, $R_2 i$ и $L_1 i^2$ в зависимост от приложения потенциал за трите електролита са представени на Фиг. 5.24.



Фиг. 5.24 Зависимости на основните параметри на предавателната функция от потенциала и концентрацията на флуоридните йони

Всички зависимости, представени на Фиг. 5.24 са линейни в интервала от потенциали (-0.5 - 4 V), което е потвърждение за валидността на използваната еквивалентна схема. При по-ниските потенциали се наблюдава едно по-сложно взаимодействие между растежа на филма и неговото разтваряне. От получените линейни зависимости бяха изчислени основните транспортни параметри, свързани с нарастването на оксида като функция на добавката от NH_4F (Таблица 5.3). Стойностите на параметрите са в съгласие с тези, получени наскоро за анодни оксиди върху Al в смеси от сярна и оксалова киселини [11].

Таблица 5.3. Транспортни параметри, оценени въз основа на импедансните данни.

Концентрация на флуорид / mol l^{-1}	α	$E_F / \text{MV cm}^{-1}$	$(1-\alpha) / E_F \text{ nm V}^{-1}$	a / nm
0.05	0.54	4.9	0.94	0.32
0.075	0.54	5.2	0.88	0.31
0.1	0.53	5.2	0.91	0.31

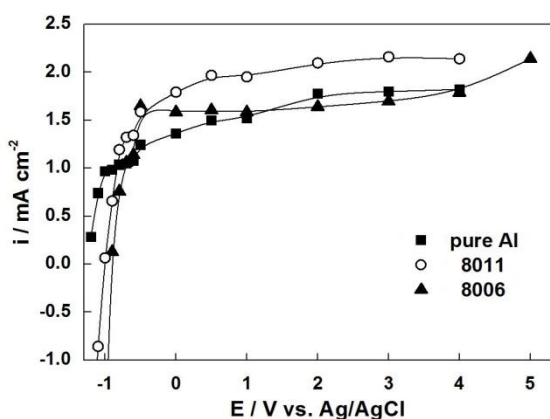
EIS спектри на Al сплави

Оксидни слоеве с приложно предназначение обикновено се формират върху различни алуминиеви сплави. Ето защо, бяха проведени аналогични изследвания с някои промишлени алуминиеви сплави, с малко количество легиращи елементи. За целта бяха избрани две широко използвани алуминиеви сплави:

8006 (97.90% Al, 0.25% Si, 1.44% Fe, 0.37% Mn)

8011 (98.55% Al, 0.66% Si, 0.70% Fe, 0.06% Mn).

Стационарните криви ток/потенциал за изследваните сплави бяха снети само в един от изследваните електролити (0.5 M $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ + 0.075 M NH_4F). Получените зависимости, сравнени с тези за чист Al (99.999 %) са представени на Фиг. 5.25. Анализът на тези криви показва наличието на няколко стадия на процеса:



Фиг. 5.25 Криви плътност на тока/потенциал за чист Al и двете изследвани сплави в сулфатно-флуориден електролит

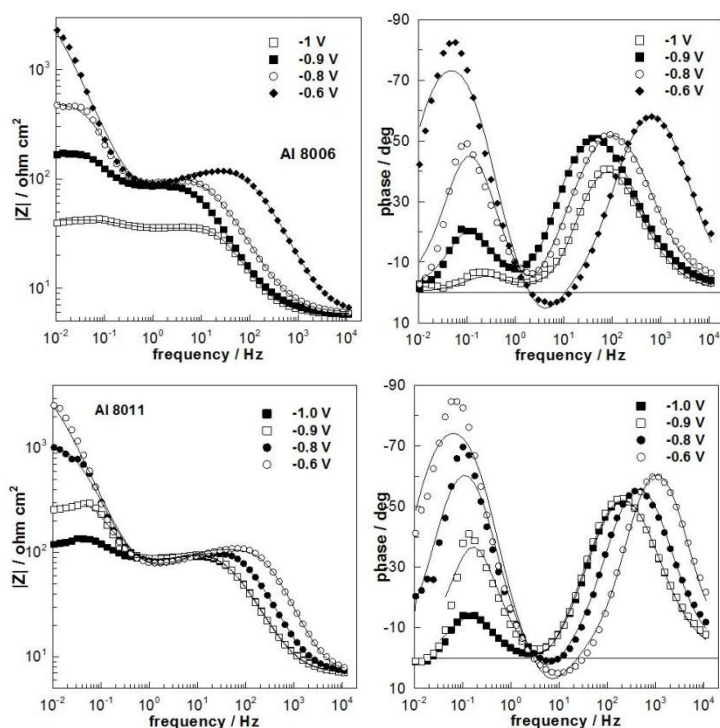
1. Квази-експоненциално нарастване на тока (-1.2/-0.9 V) дължащо се на разтваряне на Al (и легиращи елементи), насложено върху отделянето на водород.
2. Много по-бавно нарастване на тока (-1.0/0.0 V), което може да бъде свързано с формирането на бариерния подслой (пасивация).

3. В интервала 0-0.5 V се достига до плато, което подсказва, че скоростта на химичното разтваряне на оксида е скоростоопределящо. При високите потенциали, се наблюдава продължаващо леко нарастване на тока, особено за сплавта 8006.

Получените резултати и за трите вида образци показват, че зависимостите плътност на тока/потенциал имат един и същ характер. При най-отрицателните потенциали, отделянето на водород доминира над разтварянето на Al при двете сплави, което навярно се дължи на преимуществена редукция на вода върху вторични фази, съдържащи Si, Fe и Mn. От друга страна, по-високата плътност на тока в пасивната област, измерена за сплавта 8011 навярно се дължи на по-голямото количество Si, който активно образува комплекси с флуоридните йони.

По аналогия с чистия алуминий бяха снети две серии импедансни спектри в интервала от потенциали -1.2 до 4.0 V.

• Първа серия: алуминиевите образци се поляризираха в (0.5 M (NH₄)SO₄ + 0.075 M NH₄F) при ниски потенциали: (от -1.2 до -0.6 V). Получените резултати за двете сплави са представени на Фиг. 5.27 (за 8006) и на Фиг. 5.28 (за 8011).



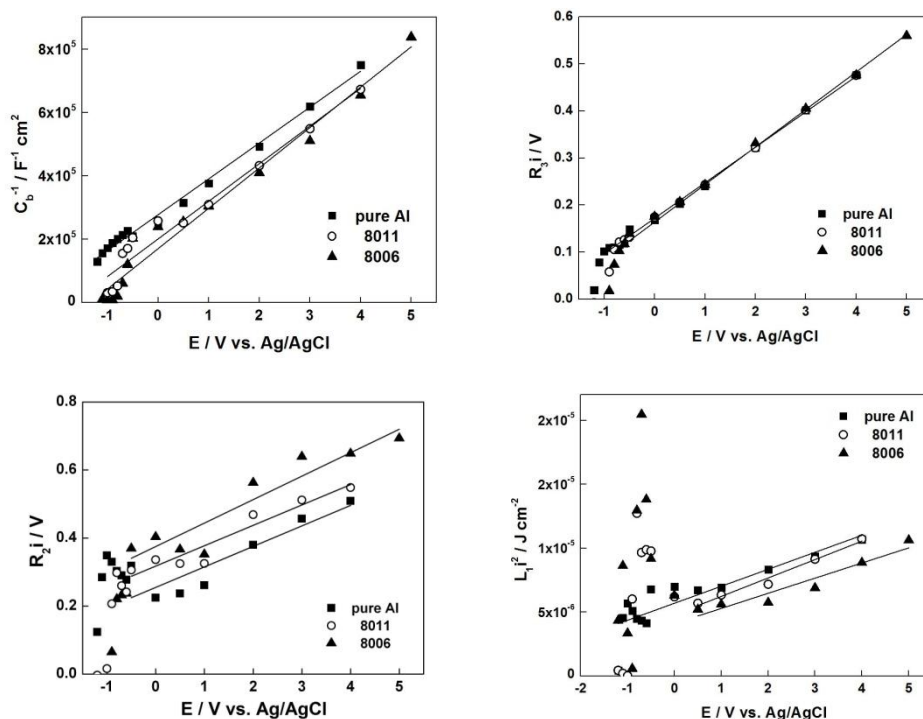
Фиг. 5.27 EIS спектри за сплавта 8006: импеданс/честота и фазов ъгъл/честота. Точките представят ескперименталните данни, а линиите са изчислени по еквивалентната схема

Фиг. 5.28 EIS спектри за сплавта 8011: импеданс/честота и фазов ъгъл/честота. Точките - ескпериментални данни, линии - изчислени по еквивалентната схема.

Спектрите съдържат три времеконстанти: високочестотна капацитивна, средночестотна псевдо-индуктивна и последваща нискочестотна капацитивна. Тези времеконстанти в първо приближение могат да се интерпретират като се вземе предвид миграцията на основни токоносители (най-вероятно кислородни ваканции) и рекомбинацията на противоположно заредени токоносители. Капацитивният клон регистриран при най-ниските честоти може да се обясни чрез модулация на дебелината при постоянен потенциал, дължаща се на АС-сигнала или на бавната адсорбция на някои междинни видове на общата реакция. Така получените спектри могат също да се опишат с представената по-горе еквивалентна схема [12] (Фиг. 5.22).

- Втора серия: EIS-спектри на образци (от трите вида алуминий) бяха снети при поляризация при по-високи потенциали: (от -0.5 до 4 V).

Параметрите на еквивалентната схема за двете сплави и чистия Al бяха определени за всички приложени потенциали (Фиг. 5.32).



Фиг. 5.32 Зависимости на параметрите на еквивалентната схема, свързани с нарастването и разтварянето на филма от приложения потенциал

Стойностите на C_b , $R_3 i$, $R_2 i$ и $L_1 i^2$, представени на Фиг. 5.32, са линейни в интервала от потенциали от -0.5 до 5.0 V, което показва валидността на избраната еквивалентна схема. При по-ниски потенциали за изследваните сплави отново се наблюдава едно по-сложно взаимодействие между нарастването и разтварянето на филма.

От тези линейни зависимости бяха определени транспортните параметри в уравн. (5.4 - 5.7), които са свързани с формирането на филма в съответствие с приближението на повърхностните товари [9]. Стойностите на тези величини за трите вида изследвани образци (изчислени със стойност 8.9 за нискочестотната диелектрична константа на оксида) са систематизирани в Таблица 5.4.

Таблица 5.4. Транспортни параметри, изчислени чрез напасване на импедансните данни към уравненията на модела.

Образец	α	$E_F / \text{MV cm}^{-1}$	$(1-\alpha) E_F^{-1} / \text{nm V}^{-1}$	a / nm	$S / \text{cm}^2 \text{mC}^{-1}$
Чист Al	0.51	5.46	0.90	0.31	58.7
Al 8006	0.44	5.91	0.94	0.27	53.1
Al 8011	0.49	5.07	1.01	0.31	52.4

Заслужава да се отбележи, че определените стойности на параметрите зависят слабо от състава на сплавта и се съгласуват добре с тези, определени за анодни оксиди върху Al, формирани в смеси от сярна и оксалова киселини, използвайки напасване на EIS данни чрез приближението за повърхностните товари [11]. Основните разлики между сплавите и чистия Al са в параметъра S , който характеризира формирането на отрицателен повърхностен товар на границата филм/електролит, което от своя страна е свързано с разтварянето на легиращите елементи. За да може този факт да се интерпретира чрез свойствата на оксида формиран върху сплавите, са необходими допълнителни данни за неговия състав и структура. От проведените импедансни измервания могат да се направят следните основни изводи:

1. Установено е, че диаметрите на високо- и нискочестотните полукръгове намаляват с нарастване на концентрацията на флуорида (при постоянен потенциал), което е в съгласие със снетите криви ток/потенциал. Тези диаметри нарастват с потенциала (при постоянна концентрация на NH_4F).
2. Изчислени са дебелините на анодните филми, получени при различни потенциали в трите електролита. Получените стойности са в добро съгласие с тези, определени чрез XPS анализа.
3. Намерена е подходяща еквивалентна електрическа схема (ЕЕС), с която адекватно могат да бъдат описани процесите в разглежданата система. Изчислените стойности на елементите в електрическата схема са представени като функция на приложения потенциал и концентрацията на добавката от NH_4F в контактния електролит.
4. От всички проведени импедансни измервания са определени зависимостите на основните параметри на формиране и разтваряне на оксида от условията на поляризация (природата на електролита, потенциал, вид на използваната сплав).
5. Импедансните спектри са напасвани към уравненията на приближението за повърхностните товари, адаптирани за формиране на оксидни филми върху алуминий. Процесът на нарастване на филма е подпомогнат от постоянно електрично поле, а определените кинетични параметри са в границите, типични за формирането на порести анодни филми върху алуминий. При по-ниски потенциали за всички изследвани образци се наблюдава едно по-сложно взаимодействие между нарастването и разтварянето на филма.
6. Получените резултати подсказват, че при най-отрицателните потенциали отделянето на водород доминира над разтварянето на Al. Данните за двете сплави могат да се обяснят с преференциална редукция на вода върху вторични фази, съдържащи Si, Fe и Mn. Повисоката плътност на тока в пасивната област за сплавта 8011, навярно се дължи на по-голямото съдържание на Si, който също образува комплекси с флуоридните йони.

5.3. Порести филми при високи напрежения

В електролитите на основа 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с различно количество добавен NH_4F могат да се формират анодни филми при сравнително високи формиращи напрежения, т.е. с по-големи дебелини. Тези филми бяха формиращи при двуетапно анодиране, като бяха използвани образци само от чист алуминий Al (99.999%).

В първия етап анодирането с постоянна скорост на нарастване на потенциала (50 mV s^{-1}) до достигане на различни формиращи напрежения (10, 15, 20 и 25 V). Снети бяха зависимостите плътност на тока/потенциал и плътност на тока/време в трите използвани електролита. Илюстрация за характера на тези зависимости беше вече представена на Фиг. 5.2.

Във втория етап достигнатото напрежение се поддържа постоянно в продължение на 1 h. Кинетиката на формиране беше изследвана при постоянен потенциал, като бяха снети зависимостите плътност на тока/време при анодиране в трите електролита (Фиг. 5.3. и Фиг. 5.4.). Получените резултати показаха, че за всеки приложен потенциал, с повишаване концентрацията на NH_4F , регистрираната плътност на тока е по-голяма. Заслужава да се отбележи, че формата на кривите е в съгласие с подобни изследвания на други автори [1].

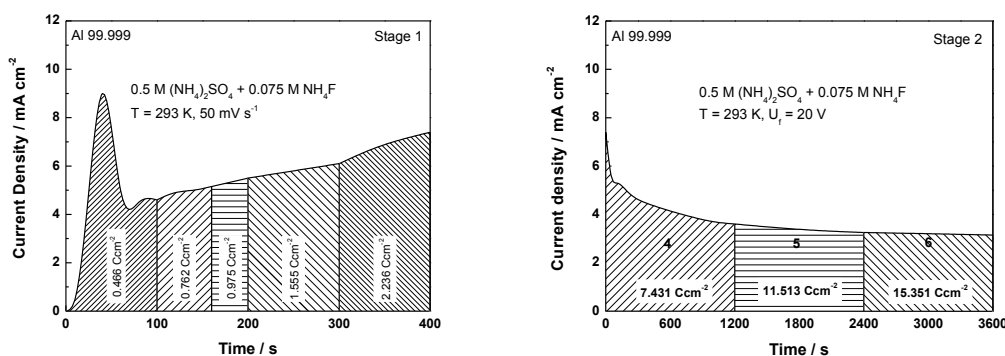
Охарактеризиран беше растежът на анодния филм в комбинация с разтварянето на Al, като бяха определени някои основни характеристики на процеса.

5.3.1. Плътност на протеклия електричен товар

Определянето на плътността на протеклия електричен товар (Q_{total}) беше извършено чрез графично интегриране на кинетичните криви, получени и в двата етапа на анодиране:

$$Q_{\text{total}} = \int_0^t J(t) dt \quad (\text{C cm}^{-2}). \quad (5.8)$$

Графичното интегриране на $J(t)$ -кривите (за един от трите електролита) в двата етапа на анодиране е илюстрирано на Фиг. 5.336 за 20 V.



Фиг. 5.336 Плътност на протеклия електричен товар в двата етапа на анодиране в електролит 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0.075 M NH_4F

5.3.2. Разтворен Al по време на формиране на филмите

Както многократно беше отбелязвано, порестите филми върху алуминий се формират в електролити, които разтварят оксида. В този смисъл от интерес беше да се определи каква част от разтворения алуминий се дължи на електрохимично и съответно на химично разтваряне.

Електричен товар за електрохимичното разтваряне на Al (Q_{el}) Това количество електричество беше определено като бяха направени две допускания:

- Цялото количество алуминий, което преминава от метала през филма, се разтваря на фазовата граница оксид/електролит
- По литературни данни [13] е прието преносно число на алуминия: $t_{Al^{3+}} = 0.35$

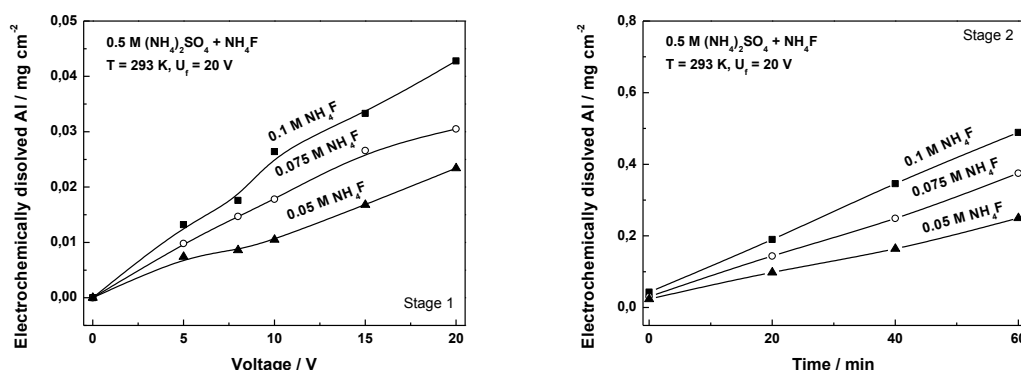
При тези приемания плътността на протеклия електричен товар за електрохимичното разтваряне (Q_{el}) е:

$$Q_{el} = 0.35Q_{total}. \quad (5.9)$$

Количеството разтворен алуминий ($(m_{Al})_{el}$) в резултат на електрохимичното окисление беше определено чрез закона на Faraday:

$$(m_{Al})_{el} = \frac{M_{Al}}{zF} Q_{el}, \quad (5.10)$$

където $z = 3$; $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$; $M_{Al} = 27 \text{ g mol}^{-1}$. Това количество разтворен алуминий по време на анодиране в двата етапа е представено на Фиг. 5.34.

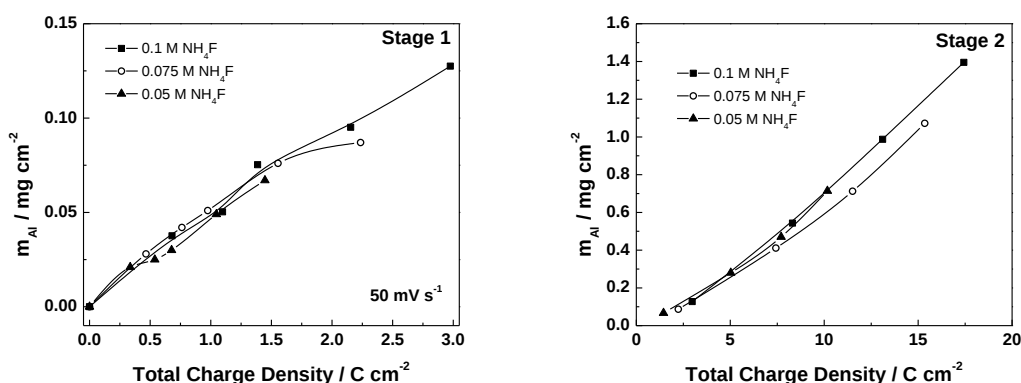


Фиг. 5.34 Количество електрохимично разтворен алуминий в трите изследвани електролита в двата етапа на анодиране

От получените резултати се вижда, че в първия етап количеството електрохимично разтворен алуминий нараства пропорционално с формиращото напрежение. Подобна зависимост между $(m_{Al})_{el}$ и времето на анодиране (при $U = const$) се наблюдава и във втория етап. Във всички случаи, с повишаване концентрацията на добавката от NH₄F, количеството на електрохимично разтворения алуминий нараства.

Количество разтворен Al по време на анодиране. Количеството $(m_{Al})_{total}$ разтворен алуминий при формирането на порестите матрици беше експериментално определено чрез намиране на неговата концентрация (по ICP-OES метод) в контактния електролит. Това количество $(m_{Al})_{total}$ като функция на общата плътност на протеклия електричен товар

(Q_{total}) в трите електролита ($0.5 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{F}$), в двата етапа на анодиране е представено на Фиг. 5.35.



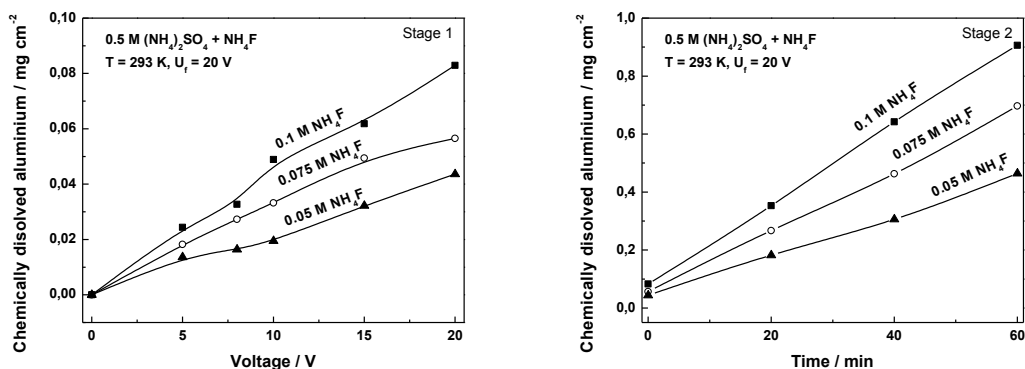
Фиг. 5.35 Зависимост на разтвореното количество Al (m_{Al})_{total} от плътността на протеклия електричен товар за трите електролита (1 и 2 етап)

От получените зависимости не се вижда ясно влиянието на добавката от NH_4F върху стойностите на разтворения Al. Това се дължи на известен компенсационен ефект – повишаването на добавката едновременно повишава разтворимостта на Al, както и плътността на тока.

Количество химично разтворен алуминий (m_{Al})_{chem}. Експериментално определеното количество разтворен алуминий (m_{Al})_{total} се оказва по-голямо от това, изчислено за електрохимичното разтваряне (m_{Al})_{el}. Това е указание, че освен електрохимично, по време на анодирането алуминият се разтваря и химично. Масата на химично разтворения алуминий (m_{Al})_{chem} беше определена като разлика на тоталното количество разтворен алуминий (m_{Al})_{total} и това в резултат на електрохимичното разтваряне (m_{Al})_{el}:

$$(m_{Al})_{chem} = (m_{Al})_{total} - (m_{Al})_{el} . \quad (5.11)$$

На Фиг. 5.36 е представена зависимостта на изчисленото количество химично разтворен алуминий в трите изследвани електролита в двата етапа на анодиране.



Фиг. 5.36 Количество химично разтворен алуминий в трите изследвани

електролита в двата етапа на анодиране

Установените зависимости за химичното разтваряне на алуминий са аналогични (имат линеен характер) на тези, получени при електрохимичното му разтваряне. Съпоставянето на резултатите за електрохимичното и химично разтваряне на алуминия по време на анодиране показва едно изненадващо преимущество на химичния процес.

Количество електричество, дължащо се на химичното разтваряне. Съществува възможност с формален подход да бъде изчислено количеството електричество (Q_{chem}), което съответства на масата на химично разтворения алуминий ($(m_{Al})_{chem}$), като отново се приложи закона на *Faraday*:

$$Q_{chem} = \frac{(m_{Al})_{chem}}{M_{Al}} zF, \quad (5.12)$$

където с M_{Al} е атомната маса на алуминия ($M_{Al} = 27 \text{ g mol}^{-1}$), z са броят електрони ($z = 3$), участващи в електрохимичната реакция, а F е числото на *Faraday* ($F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$).

Количество електричество, съответстващо на електрохимичното и химично разтваряне. Чрез сумата от електричните товари, изразходвани за електрохимичното (Q_{el}) и химично (Q_{chem}) разтваряне на алуминия, може да се определи плътността на електричния товар, дължащ се общо на разтварянето (Q_{diss}):

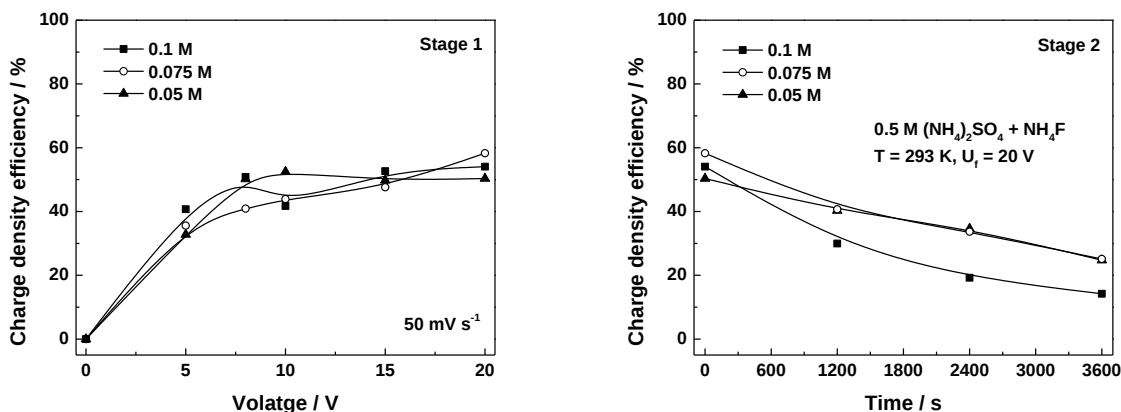
$$Q_{diss} = Q_{el} + Q_{chem}. \quad (5.13)$$

5.3.3. Ефективност на формиране

Не представлява трудност да се определи ефективността (Λ) на формиране на получените при различни условия Al_2O_3 -филми. Тя беше определена чрез стойностите на общата плътност на протеклия товар (Q_{total}) и плътността на товара, съответстващ на разтварянето на алуминий (Q_{diss}):

$$\Lambda = \frac{Q_{total} - Q_{diss}}{Q_{total}} 100 \text{ } (\%). \quad (5.14)$$

Данни за ефективността на формиране на порестите филми при различни условия са представени на Фиг. 5.37.



Фиг. 5.37 Зависимост на ефективността от формиращото напрежение (етап 1) и

от времето на анодиране (етап 2) при поляризация в 0.5 M (NH₄)₂SO₄ с различно количество добавен NH₄F

В първия етап ефективността на анодиране нараства с приложения потенциал. Във втория етап ($U = \text{const}$), обаче се наблюдава спад на ефективността с времето на анодиране, респективно с дебелината на филма.

Порестост на анодните филми

Порестите анодни филми, формирани в електролити, които разтварят Al₂O₃, имат двуслойна структура [14]. На границата Al/Al₂O₃ се формира т.нар. бариерен подслой. Над него нараства значително по-дебел порест слой, с пори разположени перпендикулярно на електродната повърхност. Порестостта (α) на анодните филми (отношение на светлото сечение на порите към електродната повърхност) е важна тяхна характеристика.

Един метод за определяне на порестостта на филмите се основава на т.нар. запълване (реанодиране). Реанодирането (повторно анодиране) се провежда в електролити, които не разтварят оксидния филм. При това повторно анодиране, порите на филма могат да бъдат запълнени, при което дебелината на бариерния подслой нараства. В галваностатичен режим се разграничават [15] два случая (Фиг. 2.6):

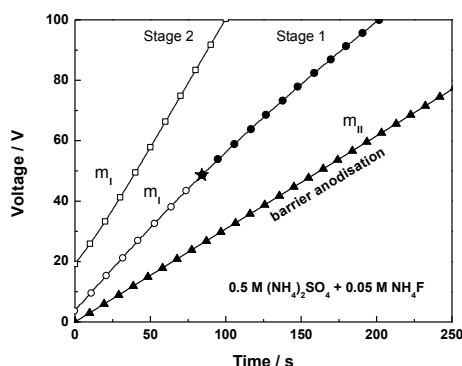
1. Запълване на филми с плитки пори: Процесът протича в два етапа. В първия етап реанодирането протича само в порите и реалната токова плътност е по-висока от апаратурно зададената. Наблюдава се по-висока скорост (dU_f/dt) на нарастване на формиращото напрежение с времето на реанодиране. В даден момент порестият слой изцяло се включва в структурата на комплексния филм и тогава реанодирането се осъществява върху цялата повърхност. От този момент скоростта на нарастване има по-ниска стойност, което съответства на цялостното запълване на порестия филм.

2. Запълване на порести филми със сравнително дълбоки пори: Те остават частично запълнени, поради настъпването на електрични пробиви. В този случай реанодирането се осъществява само в порите, като реалната плътност на тока е по-висока от зададената и формиращото напрежение нараства с по-висока скорост в сравнение с тази при директното бариерно анодиране.

Takahashi и Nagayama [15] са предложили метод за определяне порестостта (α) на филмите чрез съпоставяне на кинетичните $U_f(t)$ -криви при процесите на реанодиране и бариерно анодиране. За определяне на α се използват стойностите на наклоните (dU_f/dt) при реанодирането (m_I) и директното бариерно анодиране (m_{II}), както и за преносното число на алуминиевия йон ($t_{Al^{3+}}$):

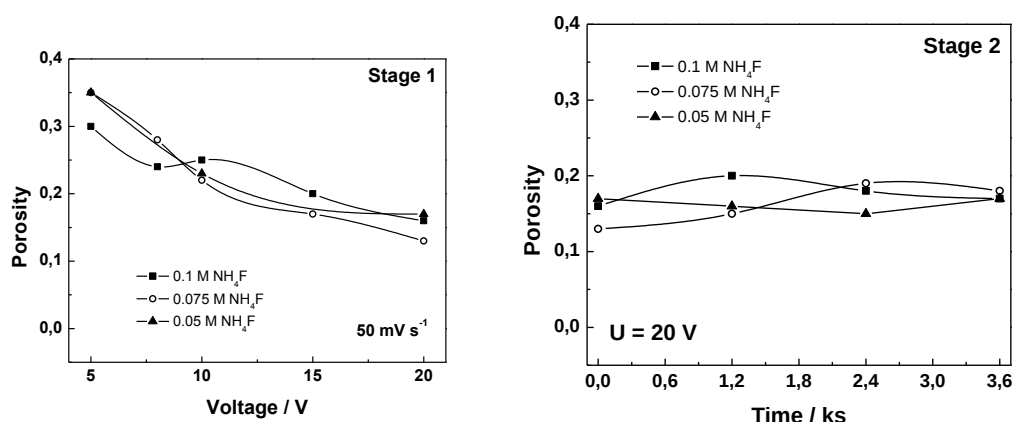
$$\alpha = \frac{t_{Al^{3+}} \left(\frac{m_{II}}{m_I} \right)}{1 - \left[(1 - t_{Al^{3+}}) \left(\frac{m_{II}}{m_I} \right) \right]} . \quad (5.15)$$

По този метод порестостта на формираните матрици беше оценена, чрез запълването им в неразтварящ филма електролит (1 M AS/DMF). Пример за запълване на матрици с плитки и дълбоки пори, образувани в един от изследваните електролити, е представен на Фиг. 5.38.



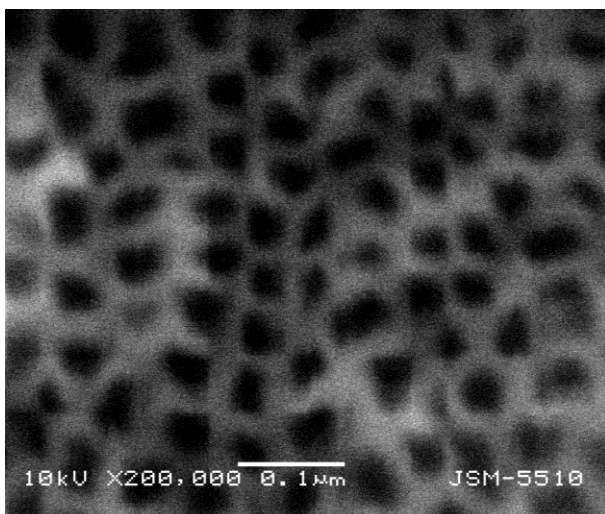
Фиг. 5.38 Запълване на порести филми, получени в двата етапа: (етап 1) - постоянна скорост на разгъване на потенциала (50 mV s^{-1}) до 5 V (плитки пори) (етап 2) - поляризация (1 h) при 20 V (дълбоки пори) за сравнение - директно бариерно анодиране (1 M AS/DMF)

От наклоните (m_I и m_{II}) и приетата стойност за преносното число на алуминиевия йон ($t_{Al^{3+}} = 0.35$) беше изчислена порестостта на получените при всички експериментални условия анодни филми. Данни за α на филми, формирани в трите електролита (етапи 1 и 2), при 20 V са представени на Фиг. 5.39.



Фиг. 5.39 Порестост на Al_2O_3 -филми, формирани в трите електролита в двата етапа на анодиране

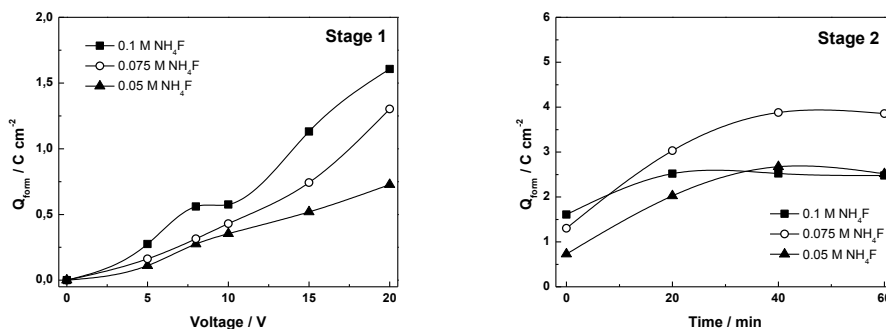
В първия етап (при ниски потенциали) порестостта е сравнително висока. Това се дължи на факта, че при тези условия започва зараждането на голям брой сравнително плитки пори. При по-високите потенциали (при сравнително по-дебели филми), структурата е вече формирана и практически порестостта не се променя с времето на анодиране. Това ясно се вижда от резултатите за втория етап, където филмите имат по-голяма дебелина. Оказва се, че добавката от NH_4F не повлиява съществено порестостта на формираните матрици, както в първия, така и във втория етап на анодиране. Заслужава да се отбележи, че наблюденията на повърхностната морфология на формираните матрици (чрез SEM) показаха стойности за порестостта, в добро съгласие с тези, получени чрез метода на ре-анодиране. От SEM снимките беше определен и средният диаметър на порите (около 35 nm). За илюстрация на Фиг. 5.40. е представена снимка на образец, анодиран в $0.5 \text{ M } (NH_4)_2SO_4 + 0.1 \text{ M } NH_4F$ при 20 V, в подължение на 1h.



Фиг. 5.40 SEM снимка на пореста матрица, формирана в 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0.1 M NH_4F в продължение на 1h

5.3.4. Дебелини на порестите филми

Данните за протеклото количество електричество изразходвано за формирането на филмите $Q_{\text{form}} = Q_{\text{total}} - Q_{\text{diss}}$ могат да бъдат представени като функция от приложеното напрежение (първи етап) и от времето на анодиране (втори етап). Тези зависимости за трите изследвани електролита са показани на Фиг. 5.41.

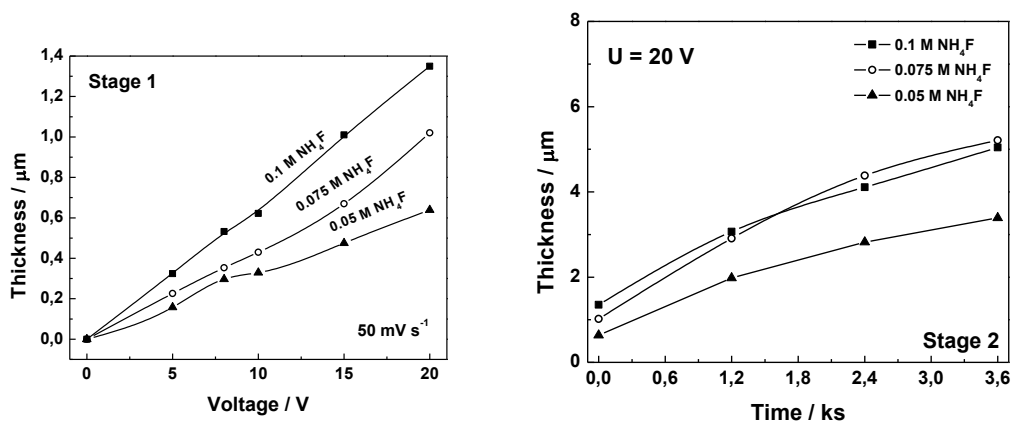


Фиг. 5.41 Плътност на протеклия електричен товар (Q_{form}) за образуване на порестите матрици в двата етапа на анодиране

Дебелината на порестите оксидни филми беше изчислена като се използваха данни, както за плътността на количеството електричество, протекло за формиране на оксида ($Q_{\text{total}} - Q_{\text{diss}}$), така и за определената порестост на филмите (α):

$$d = \frac{M}{zF\rho(1-\alpha)}(Q_{\text{total}} - Q_{\text{diss}}), \quad (5.16)$$

където $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ е плътността на оксида (3.145 g cm^{-3}), $M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ е моларната маса на оксида ($101.96 \text{ g mol}^{-1}$), а $z=6$ е броят електрони участващи в електрохимичния процес. Дебелините на порестите филми, получени в различни електролити (при 20 V), са представени на Фиг. 5.42.



Фиг. 5.42 Дебелина на Al_2O_3 -филми, формирани в трите електролита: до 20 V със скорост на разгъване на потенциала 50 mV s^{-1} (1 етап) и с продължителност 1 h при същото напрежение (2 етап)

В първия етап се наблюдава пропорционално нарастване на дебелината на филма с приложеното напрежение. Във втория етап нарастването на филма продължава с намаляваща скорост, което е характерно за анодирането на алуминий в разтварящи електролити [1].

В резултат на проведените изследвания е изчислена плътността на протеклия електричен товар за формиране на оксидния филм и разтварянето на алуминия по време на анодната поляризация. Оценена е частта на електрохимично и химично разтворения алуминий при вариране на съдържанието на NH_4F в контактния електролит. Определена е порестостта на оксидните филми в началните етапи на поляризация (зараждане на порите) и в областта на нарастване на порестата структура (при високи напрежения). Получени са стойности за дебелините на филмите както в началните етапи на тяхното формиране, така и след протичане на по-големи плътности на електричния товар.

6. Основни приноси

1. Изследван е механизъмът на анодно окисление на алуминий (99.999%) и две алуминиеви сплави в сулфатно-флуоридни електролити при вариране концентрацията на флуоридните йони и потенциала. Чрез електрохимични методи (циклична волтаметрия, хроноамперометрия и електрохимична импедансна спектроскопия) е изучено влиянието на условията (състав на формиращия електролит, приложен потенциал, вид на алуминиевите образци) върху процеса на получаване на порести Al_2O_3 -структури.
2. Определени са дебелината (XPS, EIS), порестостта (реанодиране, SEM), химичният състав (XPS), количеството внедрен флуор (XPS) във формираните оксидни филми при вариране състава на сулфатно-флуоридния електролит и приложения потенциал. При сравнително ниски стойности на потенциала е анализиран механизъмът на зараждане на порите.

3. Намерена е подходяща еквивалентна електрическа схема за интерпретация на импедансните спектри, която със задоволителна точност възпроизвежда поведението на изучаваната електрохимична система. Определени са параметрите на схемата, които съответстват на транспортните процеси в изследваните условия. Чрез тези параметри количествено се описват експериментално снетите импедансни спектри при поляризацията на алуминия в целия изследван интервал от потенциали и концентрации на флуоридния йон. На основа на приближението на повърхностните товари са изчислени основните кинетични параметри на нарастването на оксидните филми. Резултатите за влиянието на добавката от NH_4F и приложения потенциал върху нарастването на оксидните филми, получени чрез електрохимичните и физични методи се съгласуват напълно.
4. Проведени са сравнителни изследвания на образци от чист алуминий (99.999%) и две промишлени алуминиеви сплави (8006 и 8011). Оценено е влиянието на легиращите елементи върху процесите на формиране на порестите Al_2O_3 -матрици. Изчислени и сравнени са основните кинетични параметри характеризиращи нарастването на оксидите. Използваните сулфатно-флуоридни електролити са подходящи за формиране на порести Al_2O_3 -структури с евентуално практическо приложение.
5. Изучена е кинетиката на нарастване на порестите Al_2O_3 -матрици при сравнително високи напрежения. Оценено е количеството електрохимично и химично разтворен алуминий (ICP-OES) по време на образуването на порестите анодни филми. Определена е ефективността на формиране на оксидите при различни концентрации на добавката от NH_4F и вариране на формиращото напрежение.

7. Литература

- [1] Hiroaki Tsuchiya, Steffen Berger, Jan M. Macak, Andre's G. Munˆoz, Patrik Schmuki, *Electrochemistry Communications* **9** (2007) 545–550.
- [2] E. Clark, Y. X. Gan, L. Su, *Nanoscience and Nanotechnology Letters* **4** (2012) 61
- [3] O.E. Linarez Perez, V. C. Fuertes, M. A. Perez, M. Lopez Teijelo, *Electrochem. Commun.* **10** (2008) 433.
- [4] Kloppe JT, Duong LV, Wood BJ, Frost RL, *J Colloid Interface Sci* **296** (2006) 572
- [5] Zaehr J, et. Al., Characterisation of oxide and hydroxide layers on technical aluminum materials using XPS, Vacuum (2011), doi: 10.1016/j.vacuum.2011.04.004
- [6] L.P.H. Jeurgens, W.G. Sloof, F.D. Tichelaar, E.J. Mittemeijer, Composition and chemical state of the ions of aluminium-oxide films formed by thermal oxidation of aluminium, *Surface Science* **506** (2002) 313–332
- [7] T. A. Carlson, G.E. McGuire, J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. **1** (1972/73) 161.
- [8] S. Ikonopisov, L. Andreeva, C. Vodenicharov, *Electrochim Acta* **15** (1970) 421
- [9] M. Bojinov, *Electrochim. Acta*, **42**, 3489 (1997).
- [10] G. J. Brug, A.L.G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, **176**, 275 (1984).
- [11] R. Giovanardi, C. Fontanesi, W. Dallabarba, *Electrochim. Acta*, **56**, 3158 (2011).
- [12] J. W. Diggle, T.C. Downie, C. W. Goulding, *Chem. Rev.*, **69**, 365 (1969).

- [13] K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon, G. E. Thompson, G. C. Wood, Migration of sulphate ions in anodic alumina. *Electrochim. Acta.* 45, 2000, 1805-1809.
- [14] F. Keller, M.S. Hunter, D.L. Robinson, Structural features of oxide coatings on aluminum. *J. Electrochem. Soc.* 100, 1953, 411–419.
- [15] H. Takahashi, M. Nagayama, The determination of the porosity of anodic oxide films on aluminium by the pore-filling method. *Corr. Sci.* 18, 1978, 911–925.

8. Научни публикации и доклади по темата на дисертацията

Публикации

1. Ch. Girginov, I. Kanazirski Kinetics of formation of nanoporous alumina templates in a neutral fluoride-containing electrolyte, *Nanoscience & Nanotechnology 10*, eds. E. Balabanova, I. Dragieva, Heron Press, Sofia, 2010, pp.73-76.
2. Chr. A. Girginov, M. S. Bojinov, Efficiency of formation of nanoporous alumina films in fluoride ion-containing electrolyte, *Bulgarian Chemical Communications* 42 (2010) 312-315.
3. Ch. Girginov, M. Bojinov, Electrochemical Behaviour of Nanoporous Oxides on Aluminium in a Neutral Sulphate-Fluoride Electrolyte, *Nanoscience & Nanotechnology 11*, eds. E. Balabanova, I. Dragieva, Heron Press, Sofia, 2011, pp. 93-95.
4. Ch. Girginov, M. Bojinov, Anodic oxidation mechanism of aluminum alloys in a sulfate-fluoride electrolyte, *Bulgarian Chemical Communications*, 2013 (in press)

Доклади на научни конференции в чужбина

1. Christian Girginov, Martin Bojinov Nanoporous alumina films formed in an electrolyte containing fluoride ions *1st International Conference on Materials for Energy 2010*, July (2010), Karlsruhe, Germany.

Доклади на научни конференции в България

1. Christian Girginov, Ivan Kanazirski, Kinetics of formation of nanoporous alumina templates in a neutral fluoride-containing electrolyte *NANOSCIENCE & NANOTECHNOLOGY 11TH WORKSHOP*, October (2009), Varna, Bulgaria.
2. Christian Girginov, Martin Bojinov, Current Efficiency for Formation of Porous Anodic Alumina in Electrolytes Containing Fluoride Ions, *Sofia Electrochemical Days 2010*, May (2010), Sofia, Bulgaria.
3. Christian Girginov, Martin Bojinov, Electrochemical behaviour of nanoporous oxides on aluminium in a neutral sulphate–fluoride electrolyte *NANOSCIENCE & NANOTECHNOLOGY 12th Workshop COSENT:12 years later*, November 26 - 28, (2010) Varna, Bulgaria.
4. Christian Girginov, Martin Bojinov, Initial stages of anodic oxidation of aluminium in neutral fluoride electrolytes, *Seventh National Conference on Chemistry* May 26 - 29, (2011 Sofia), Bulgaria.
5. Ch. Girginov, A. Ivanova, K. Kabakova, M. Bojinov, Initial stages of growth of anodic alumina in sulfate-fluoride electrolytes, *IX-та Научна постерна сесия*, Май 2012 г., София
6. Ch. A. Girginov, M.S. Bojinov, Anodic oxidation mechanism of aluminium alloys in sulphate-fluoride electrolyte, *Sofia Electrochemical Days 2012*, December 2012, Sofia, Bulgaria.