Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

Физико-технологический институт

Кафедра редких металлов и наноматериалов

На правах рукописи

ЮФЕРОВ Юлий Валерьевич

КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ИЗОЛЯЦИОННЫЕ ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, доцент

Обабков Николай Васильевич

доктор технических наук

Карташов Вадим Викторович

Екатеринбург – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 5

Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 13

1.1 Методы получения анодного оксида алюминия 13

1.1.1 Методы анодирования алюминия 13

1.1.2 Анодирование алюминия с образованием барьерного покрытия 14

1.1.3 Анодирование алюминия с образованием пористого покрытия 15

1.1.4 Кинетика роста нанопористого оксида алюминия 27

1.1.5 Технологические режимы получения нанопористого анодного оксида алюминия и геометрия формируемого покрытия 31

1.1.6. Состав и структура анодного оксида алюминия 37

1.1.7. Механические свойства анодного оксида алюминия 41

1.1.8 Электрофизические свойства нанопористого оксида алюминия 49

1.1.9 Заполнение нанопористого оксида алюминия 52

Заключение литературного обзора 59

Выводы к главе 1 62

Глава 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РАБОТЫ 64

2.1 Методология работы 64

2.2 Исходные материалы 66

2.3 Методы исследования 67

2.2.1 Метод динамического рассеяния света и измерения электрокинетического (дзета) потенциала 67

2.2.2 Метод электронной сканирующей микроскопии 68

2.2.3 Оптическая микроскопия 69

2.3 Методики исследования составов материалов 69

2.3.1 Рентгенофазовый анализ 69

2.4 Измерение напряжения пробоя и электрического сопротивления 70

Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРИСТЫХ ПОКРЫТИЙ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧАЕМЫХ АНОДИРОВАНИЕМ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ, СОДЕРЖАЩИХ СЕРНУЮ КИСЛОТУ 72

3.1 Влияние параметров анодирования на геометрические параметры нанопор и покрытия 73

3.2 Заполнение нанопористого оксида алюминия 79

Выводы к разделу 3 85

Глава 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МАТРИЦЫ КОМПОЗИЦИОННОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПОКРЫТИЯ АНОДИРОВАНИЕМ В ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ 86

4.1 Исследование влияния электрохимических параметров процесса анодирования и состава электролита на кинетику роста нанопористого оксида алюминия 88

4.2 Исследования роста оксида алюминия в поликомпонентном электролите с применением смешанных режимов анодирования 95

4.2.1 Исследование кинетики роста нанопористого оксида алюминия в смешанных режимах 95

4.2.2 Исследование структуры и состава оксидных покрытий 113

4.2.3 Исследование механических свойств оксидных покрытий 115

4.2.4 Исследование термической стабильности получаемых оксидов алюминия 118

4.2.5 Исследование электрофизических характеристик нанопористого оксидного покрытия 121

Выводы к разделу 4 122

Глава 5. РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ЗАПОЛНЕНИЯ МАТРИЦ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ 124

5.1 Исследование состава и структуры полученного композиционного изоляционного покрытия 125

5.1 Исследование электрофоретического заполнения матриц нанопористого оксида алюминия наноразмерным диоксидом кремния 129

5.2 Исследование электрофизических свойств полученного композиционного изоляционного покрытия 135

Выводы к разделу 5. 139

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 140

СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ 144

Список литературы 145

ПРИЛОЖЕНИЕ А 157

ПРИЛОЖЕНИЕ Б 162

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Различные электроизоляционные покрытия в настоящее время нашли широкое применение в самых разнообразных объектах бытового, технического и научного назначения. Нанесенные на поверхность токоведущих частей они защищают от поражения электрическим током, чем обеспечивают безопасную работу электротехнических изделий и установок. Следует отметить, что большинство применяемых сейчас электроизоляционных покрытий созданы на основе органических соединений – природных или синтетических (лаки, пластмассы, эмали). Одним из основных преимуществ органических покрытий является их гибкость, недостатком – низкая предельная температура эксплуатации (не выше 150 °С). Более высокой температурой эксплуатации характеризуются неорганические электроизоляционные покрытия – слюдяные, стеклянные, фарфоровые. Однако их применяют ограниченно и только для установочных деталей электротехники, электроники и радиооборудования. Поэтому актуальной задачей является разработка и получение композиционных электроизоляционных покрытий целевого назначения, сочетающих в себе достоинства органических и неорганических материалов.

Основой для создания таких покрытий выбран оксид алюминия. Этот материал обладает целым комплексом полезных свойств: высокая для поликристаллической решетки теплопроводность (12,5–40 Вт/(м·К), низкий в диапазоне температур 300–800 К коэффициент линейного термического расширения ((7,8–8,8)·10^{-6} $К^{-1}$, достаточная термостойкость, высокие твердость (по шкале Мооса 9), электрическая прочность (10 КВ/см), относительная диэлектрическая проницаемость (9,5–10), коррозионная и эрозионная стойкость в воздушных и жидких средах.

Свойства покрытий определяются не только характеристиками исходного материала, но и технологией их изготовления. Так, в качестве метода получения электроизоляционных покрытий на основе оксида алюминия можно использовать,

например, плазмоэлектролитическое или микродуговое оксидирование. В настоящей работе покрытия создавали с помощью анодного окисления (анодирования), так как данный метод позволяет формировать нанопористые матрицы из Al_2O_3 высокой чистоты, что очень важно, поскольку примеси углерода и других анионных или катионных включений в кристаллической решетке приводят к снижению электрической прочности электроизоляционного покрытия. Эта важная характеристика покрытия обеспечивает необходимую величину напряжения пробоя и предотвращает короткое электрическое замыкание защищаемых им изделий. Поэтому особое внимание в исследовании уделяли электроизоляционной характеристике покрытий – напряжению пробоя, которое при сопротивлении более 3 МОм должно составлять не менее 420 В. Кроме этого, те покрытия, которые предназначены для нанесения на электропровода, должны обладать хорошей деформационной способностью, т.е. оставаться достаточно гибкими как в ходе их изготовления, так и при дальнейшей эксплуатации.

Многие исследователи на протяжении десятилетий решают задачу получения покрытий анодного оксида с необходимыми физическими, электрофизическими и химическими свойствами. Успешное решение задачи получения композиционных наноструктурированных оксидных покрытий методом анодирования позволяет улучшать свойства покрытий и, следовательно, открывает перспективы их потребления в качестве электроизоляции для различных изделий.

Применение анодного оксида алюминия в последние годы расширяется. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам он используется в электротехнике, электронике, нанотехнологии, космическом и авиационном машиностроении, химической и атомной промышленности. Разработка новых процессов получения и дальнейшее снижение себестоимости изготовления покрытий анодного оксида алюминия открывает перспективы его потребления в качестве изоляционного покрытия для различных изделий.

Исследователи активно разрабатывают новые направления использования материалов из наноструктурированного оксида алюминия, имеющего высокую

химическую и термическую стойкость, хорошие электроизоляционные свойства и прочие.

Степень разработанности

Применение композиционных наноструктурированных материалов на основе оксидов для электроизоляционных покрытий, нанесенных методом анодирования, еще не получило широкого распространения. Данная тема не является достаточно изученной. В научных изданиях представлены лишь немногочисленные сведения об использовании изоляционных оксидных покрытий для электрических машин малых и средних размеров. Небольшая часть работ посвящена разработке технологии изготовления неорганических покрытий из различных материалов, либо получению композиций органических и неорганических веществ. В них отмечаются недостатки полученных покрытий, такие как неудовлетворительные механические характеристики, в том числе малая гибкость покрытий либо практически полное ее отсутствие, и большая толщина изоляции, превышающая 200-300 мкм.

Кроме того, при исследовании электрофизических параметров покрытий из наноструктурированного нанопористого Al_2O_3, полученных анодированием, было установлено, что для их изготовления необходимо высокое напряжение постоянного тока, в ряд случаев достигающее несколько сотен и даже несколько тысяч вольт. Однако, данные покрытия, обладая удовлетворительными электроизоляционными характеристиками, не всегда имеют требуемые физические и механические свойства, а технологический процесс их изготовления связан с опасными и вредными факторами. Это еще раз свидетельствует о необходимости разработки технологии получения изоляционных наноструктурированных оксидных покрытий, в которой бы отсутствовали вышеуказанные недостатки.

Готовой продукцией в таком исполнении является проводник с нанесенным изоляционным неорганическим покрытием. Необходимость улучшения свойств покрытий до требований производителей такого типа продукции ставит задачу выбора и разработки технологических подходов и самих покрытий. Пока не имеется широко распространенных технологических подходов изготовления

проводников с изоляцией, обладающей заданным комплексом свойств, малой толщиной и неорганическим составом покрытия. Внедрение способов изготовления таких изоляций вызывает необходимость разработки инновационной и более безопасной технологической цепочки. При разработке технологии для ее успешной реализации необходимо рассмотреть имеющиеся способы изготовления неорганических изоляций, а также требуемые параметры изоляций электрических машин специального назначения.

Цель работы − разработка составов и технологии получения композиционных изоляционных покрытий на основе нанопористого оксида алюминия, формируемого анодированием в водных электролитах.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Получить оксидные нанопористые матрицы анодированием алюминия в электролитах, содержащих серную кислоту, для изготовления на их основе композиционного наноструктурированного оксидного изоляционного покрытия.

2. Установить условия процесса получения нанопористых оксидных матриц методом анодирования алюминия в поликомпонентных электролитах и предложить методику формирования многослойных матриц из нанопористого оксида алюминия.

3. Разработать способы заполнения нанопор сформированных керамических матриц дополнительными компонентами, обеспечивающими улучшение их электроизоляционных свойств.

4. Исследовать влияние методов получения и заполнения нанопор матрицы на электроизоляционные свойства композиционных наноструктурированных покрытий.

Научная новизна работы

1. Впервые установлено, что увеличение концентраций лимонной, щавелевой и борной кислот с 0,05 до 0,2 М в поликомпонентных электролитах приводит к повышению скорости роста матриц нанопористого оксида алюминия с 0,8 ± 0,1 до 2,7 ± 0,3 нм/с.

2. Определено влияние варьирования токовых параметров на скорость роста Al_2O_3 при смешанных режимах анодирования: для низкотоковых – обнаружена возрастающая линейная зависимость; для высокотоковых – наблюдается экспоненциальный спад.

3. Предложен способ получения многослойных оксидных покрытий новой структуры с изменяемой или постоянной геометрией нанопор с использованием оригинальных комбинированных электрохимических режимов анодирования в поликомпонентных электролитах.

4. Показано, что улучшение электроизоляционных свойств покрытий на основе оксида алюминия может быть достигнуто за счет заполнения канальных нанопор матрицы как жидкой фазой, отверждаемой впоследствии, так и наноразмерными частицами оксида кремния.

5. Разработаны новые составы композиционного изоляционного наноструктурированного оксидного покрытия, состоящего из полученной методом анодирования нанопористой многослойной матрицы из оксида алюминия и наполнителя оксида кремния или отвержденного алюмофосфатного связующего при соотношении объёма матрицы к объёму наполнителя не менее чем 9:1.

Теоретическая и практическая значимость

Данная работа посвящена изучению взаимосвязей между параметрами электрохимического анодирования алюминия и физико-химическими, физическими и механическими свойствами получаемых с его помощью нанопористых матриц и покрытий из оксида алюминия.

Разработаны технологические режимы получения матриц из нанопористого оксида алюминия, позволяющие получать необходимую толщину покрытия, и за

счет последующего заполнения матричных пор компонентами обеспечивать удовлетворительные электроизоляционными свойствами. Так, в электролитах, содержащих серную кислоту, толщина покрытия может достигать 100 мкм и более, в поликомпонентных электролитах – более 25 мкм. Покрытия с толщиной до 25 мкм имеют электрическую прочность не менее 16 В/мкм и сопротивление $2{,}8 \cdot 10^{12}$ Ом/см; у более толстых покрытий (>40 мкм) электрическая прочность и сопротивление составляют 11 В/мкм и $1{,}1 \cdot 10^{12}$ Ом/см, соответственно. Достигнутые характеристики гарантируют надежную электроизоляционную защиту изделиям, на которые будут нанесены такие покрытия.

Применяя предложенные технологические режимы и варьируя их параметры, возможно создавать покрытия с регулируемой нано- и микроморфологией, управлять их электроизоляционными свойствами. Данные покрытия представляют большой интерес для использования в электромашиностроении и электротехнике, что подтверждается актом испытаний полученных автором материалов (испытания проходили в ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина») и актом внедрения (АО «Электромаш» в г. Каменск-Уральский Свердловской области).

Методология и методы исследования

Объект исследований настоящей диссертационной работы – покрытия на основе нанопористого Al_2O_3, получаемые методом анодирования алюминия в водных кислотных электролитах. При получении покрытий изучали влияние параметров процесса: в простых и смешанных электролитах изменяли концентрации компонентов электролита и токовые характеристики анодирования. Разрабатывали химический и электрофоретический способы заполнения канальных пор сформированных нанопористых матриц. В результате получали покрытия, представляющие собой композиционный наноструктурированный материал на основе оксида алюминия, обладающий электроизоляционными свойствами.

Кинетику роста нанопористых покрытий и их морфологию изучали с помощью электронного оптического микроскопа Olympus GX-71 и электронных сканирующих микроскопов Carl Zeiss AURIGA, Mira 3 Tescan, Jeol JSM6390LA. Состав и структуру материалов исследовали методами рентгенофазового анализа на дифрактометре Xpert PROMRD и энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДА) на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) с приставками для ЭДА Jeol JED2300 и Essence EDS.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты экспериментальных исследований по получению нанопористых матриц анодированием алюминия в сернокислых электролитах.
2. Установленные закономерности влияния условий анодирования в поликомпонентных электролитах на скорость роста нанопористого Al_2O_3.
3. Разработанные смешанные пульсационные режимы анодирования в поликомпонентных электролитах для получения покрытий с многослойной структурой.
4. Результаты экспериментальных исследований физико-химических, механических и электрофизических свойств разработанных покрытий.
5. Разработанные композиционные наноструктурированные оксидные покрытия с улучшенными свойствами на основе заполненных оксидом кремния многослойных матриц из оксида алюминия.

Степень достоверности и апробация результатов

Результаты диссертационной работы согласуются с теоретическими положениями, изложенными в научных изданиях и экспериментальными результатами исследований различных научно-исследовательских коллективов, опубликованных в научно-технической литературе.

Основные результаты диссертации были представлены на конференциях: «V Международная молодежная научная конференция: Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2018 (г. Екатеринбург, 16-20 мая 2018 г.), «VI Международная

молодежная научная конференция: Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2019» (г. Екатеринбург, 20-24 мая 2019 г.).

Публикации

Результаты исследований, отражающие основные положения диссертационной работы, представлены в 9 научных публикациях: 4 статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science; 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК и тезисы 3 докладов в научных сборниках.

Личный вклад автора

В настоящей диссертации представлены результаты исследований, выполненных непосредственно автором или при его личном участии. Автором проведен теоретический анализ, систематизация и обсуждение полученных экспериментальных данных. Обсуждение результатов проходило при участии автора работы под руководством докторов технических наук А. Р. Бекетова, В. И. Денисенко, Н. В. Обабкова и В. В. Карташова. Внедрение проведено при участии автора работы под руководством докторов технических наук А. Р. Бекетова и В. И. Денисенко. Автор работы принимал непосредственное участие в подготовке и оформлении научных публикаций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованных источников, включающего 99 наименований. Работа изложена на 162 страницах машинописного текста, содержит 90 рисунков, 4 таблицы, 2 приложения.

Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Методы получения анодного оксида алюминия

1.1.1 Методы анодирования алюминия

Анодное окисление алюминия в водных электролитах - широко известная методика, которая применяется для получения покрытий с XX века. Покрытия алюминия анодным оксидом алюминия изначально использовали для защиты поверхностей металла от внешних факторов окружающей среды и для декорирования. Примером конструкционного применения анодного оксида алюминия является защита поверхностей самолетов-гидропланов от коррозии в морской воде. Эта методика позволяет получать как плотные оксидные покрытия, так и пористые, в том числе нанопористые. Существует группа факторов, которые влияют на морфологию, структуру и состав получаемого оксидного покрытия. Такими факторами являются состав электролита, температура, состав металла подложки и параметры электрического тока, подводимого на изделие из алюминия при анодировании [1].

Таким образом, методы анодирования алюминия можно классифицировать по:

1. температуре анодирования: холодное анодирование, которое производится при комнатной или пониженной температуре, и горячее анодирование - при 30 ˚С и выше.
2. по составу электролита: в кислой среде, содержащей, например, серную, фосфорную, щавелевую, хромовую и т. д. кислоты, или в щелочных средах, содержащих гидроксид натрия.
3. по типу получаемого покрытия: барьерное анодирование - в нерастворяющих и слабо растворяющих оксид алюминия электролитах, приводящее к получению беспористого покрытия, и пористое и нанопористое - в электролитах, растворяющих оксид алюминия с различной скоростью.

4. по типу регулируемого параметра электрического тока: анодирование при постоянной плотности тока, постоянном напряжении или пульсационное, при циклическом и ациклическом изменении параметров тока.

5. по упорядочению образующихся пор: самоорганизующее и несамоорганизующее нанопоры в оксиде алюминия анодирование.

Исходя из литературных данных [1] может быть выделен диапазон токовых параметров для различных электролитов с заданной концентрацией, в которых нанопоры могут образовать упорядоченную структуру.

1.1.2 Анодирование алюминия с образованием барьерного покрытия

При анодировании алюминия в электролитах, имеющих слабую растворяющую способность, либо не растворяющие оксид алюминия, образуются беспористые покрытия из оксида алюминия. Получение беспористого оксида возможно в водных электролитах, содержащих борную кислоту, борат аммония, тартрат аммония, лимонную кислоту, и/или борат натрия в этиленгликоле. В таких электролитах при pH = 5-7 образуется тонкий, твёрдый, не пористый, не проводящий оксид алюминия. При анодировании на низких плотностях тока, порядка 5-10 мА/см^2, устанавливается электрическое поле высокого напряжения, и рост оксидного слоя идет путем переноса ионов.

Окисление алюминия описывается следующими этапами:

1. Перенос иона алюминия через границу металл-оксид.
2. Перенос иона кислорода сквозь образованную массу оксидного слоя.
3. Взаимодействие алюминия с кислородсодержащими компонентами и образование оксида алюминия.

Процесс роста покрытия барьерного слоя в данном случае идет равномерно, в образовании оксида алюминия существует два потока веществ. Это мигрирующий наружу ион Al^{3+} (в электролит) и ион OH^- и/или ион O^{2-} внутрь (к металлу). Формирующийся оксид алюминия является рентгеноаморфным. Содержание бора в барьерном оксиде алюминия при анодировании в

борсодержащих электролитах увеличивается в сторону внешней части оксидного слоя. Внедрение примесей в формирующийся оксидный слой зависит от их природы. В ходе процесса анодирования анионные примеси мигрируют внутрь оксида, а примеси с противоположным зарядом - из оксида. Таким образом, в оксидный слой можно внедрить различные компоненты, растворяя в электролите необходимые добавки. Содержащиеся в исходном металле примеси также могут концентрироваться, в зависимости от их природы, либо на границе металл-оксид, либо на наружной части оксида в связи с их высокой растворимостью в электролите при возможности их миграции сквозь оксидный слой.

1.1.3 Анодирование алюминия с образованием пористого покрытия

Образование покрытия из нанопористого оксида алюминия происходит при анодировании алюминия в электролитах, растворяющих оксид алюминия. Группа таких электролитов традиционно представляется водными растворами серной, фосфорной, щавелевой, хромовой, лимонной, малоновой и прочих кислот, растворяющими оксид алюминия в заданных условиях.

В электролитической ячейке катод может быть платиновым, углеродным, из нержавеющей стали, а анод — это анодируемый металл, алюминий. Приложение напряжения на ячейку вызывает поляризацию, начинает выделяться кислород на аноде и водород на катоде. В совокупности с этим происходит протекание тока с разрушением имеющегося на поверхности алюминия оксидного слоя, толщина которого составляет от единиц до десятков нанометров, или диффузия алюминия сквозь этот оксидный слой. Электролит, диссоциированный в водном растворе на катионы и анионы, предоставляет носители заряда, которые устремляются в зависимости от своего заряда к катоду или к аноду. В данном случае рассматриваются процессы, происходящие на аноде и в прианодной зоне. Анионы электролита концентрируются на границе «электролит-анод», это в совокупности с анодной реакцией образования оксида алюминия приводит к локальному растворению образующегося оксида, в том числе в ходе процессов комплексования

алюминия относительно случайным образом. Однако концентрации образованной смеси анионов, используемых для анодирования, кислот, гидроксида алюминия, оксогидроксида алюминия, оксида алюминия и смешанных соединений у анода существенно изменяются и в зоне единиц и десятков нанометров от реакционной зоны условия становятся подходящими для осаждения наночастиц оксида алюминия, которые начинают формовать как барьерный оксид, так и стенки нанопор покрытия. Вследствие того, что способность электролита растворять барьерный оксид достаточно высока, а условия растворения сохраняются в небольшом пространстве у анода, осаждение оксида в слое, соседствующем с зоной растворения, приводит к образованию стенок пор, состоящих из оксида алюминия.

Исходя из такого представления, выделяют параметры, влияющие на то, каким будет пористый оксидный слой. Первоочередными влияющими параметрами являются концентрация электролита, параметры наложенного на электрохимическую ячейку тока и температура, в связи с её влиянием на растворение оксида алюминия в прианодной зоне, на границах металл/оксид и металл/электролит. Вторичными параметрами, влияющими на морфологию и наноструктуру выращиваемого оксидного слоя, являются состав электролита, представлен ли он одним растворенным соединением или смесью, токовый режим анодирования при постоянном значении напряжения или тока, либо периодический, характеристики массо- и энергопереноса в образующейся нанопористой системе.

Существует значительное количество моделей и теорий, описывающих процесс образования и роста оксидного слоя, которые представлены ниже. Однако ни одна из них не может охватить всю совокупность эффектов и феноменов этого процесса. Понимание совокупности влияния группы параметров необходимо для корректного ведения процесса анодирования с получением целевого продукта, нанопористых покрытий из оксида алюминия, обладающих необходимыми физико-химическими свойствами.

1.1.3.1 Модели и процесс роста нанопористого оксида алюминия

Существующая группа моделей роста оксида алюминия представлена ниже.

Модель Паркхутика и Шершульски [1-3] говорит о скачкообразной проводимости аморфных диэлектриков ограниченной толщины с внедренными ионами и без ионов. В начале анодирования наблюдается либо резкое увеличение напряжения, либо падение тока в зависимости от того, ведется соответственно гальваностатическое или потенциостатическое анодирование. Это связывается с образованием компактного барьерного непористого оксидного слоя. Затем наблюдается уменьшение напряжения, либо уменьшение скорости падения тока, что связано с образованием микротрещин в барьерном оксиде. После этого начинают формироваться нанопоры, что уменьшает напряжение и увеличивает плотность тока. Конечным этапом является достижения малых изменении напряжения либо плотности тока. Это соответствует стационарному режиму роста нанопор в анодном оксиде алюминия, что представлено на рисунке 1.1. Наклон токовых кривых имеет непосредственное отношение к переходу от лимитирующейся объёмом скачкообразной проводимости к поверхностно-лимитирующейся проводимости. В соответствии с этой моделью геометрия зависима от локальной проводимости, где основной токовый параметр отвечает за формирование пористого оксида. Модель предсказывает, что установившийся рост пористого оксида — это время-независимый феномен, и формирование пор самосогласовано.

Распределение электрического поля в данном случае радиальное. Почти все потоки носителей заряда идут сквозь дно поры и барьерный слой, а для сверхвысоких напряжений или высоких плотностей тока барьерный слой может не сформироваться и произойдет выделение газов с локальным нагревом [1-3].

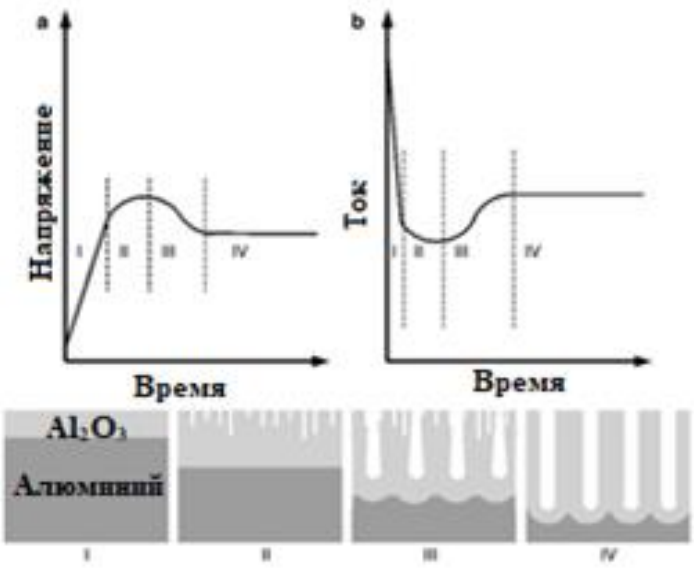


Рисунок 1.1 – Модель роста нанопористого оксида алюминия [1]

Модель Хебера [1-5] рассматривает образование нанопористого оксида алюминия со стороны образования коллоида, состоящего из соединений алюминия на границе «анод-электролит». В этом гелеобразном слое, состоящем из коллоида, генерируются капли и пустоты, этот слой ограничивает выход ионов Al^{3+} в электролит в ходе процесса анодирования.

По Томпсону и Вуду [3,6,7], формирование нанопористого оксида алюминия — это следствие двух противоположных процессов, с одной стороны Al^{3+}, OH^- и O^{2-} формируют оксид, но, с другой стороны, сформированный оксид реагирует с электролитом и растворяется. В тоже время, молекулы воды и электролита сорбируются оксидом алюминия. Молекулы электролита связывают протоны из воды и формируются как ионы OH^-, так и O^{2-}, тогда как адсорбированные на поверхности анионы сорбируются растущим оксидом. Это объясняет внедрение анионов электролита в формирующийся нанопористый оксид алюминия.

Модель точечных дефектов Макдональда [3,8-10] говорит об образовании катионных вакансий на границе оксид-электролит, которые «расходуются» на границе металл-оксид, а анионные вакансии двигаются в противоположную сторону. Созданные высокие концентрации вакансий, образующихся у энергетически выгодных активных зон вблизи шероховатостей металла, отвечают за пробой и катионный поток через барьерный оксид. В этой модели указывается,

что квазиравновесная толщина барьерного слоя и плотность стационарного тока в логарифмическом выражении изменяются линейно от приложенного потенциала.

Модель Ксокана [1] утверждает, что в начале процесса анодирования атомы кислорода или электролиты аниона адсорбируются или хемосорбируются в активных зонах поверхности алюминия. Происходит образование молекулярных слоев зародышей оксида алюминия. В этом случае рост нанопор происходит медленнее, чем образование оксида на поверхности. Локальные различия в химической растворимости оксида и структурные дефекты вызывают образование пор. В ходе этого роста внутренние напряжения влияют на формирование оксидной структуры и эти структурные дефекты в оксидных плёнках отвечают за распространение как изотропных, так и анизотропных напряжений в оксидном слое.

Модель электрически-усиленного роста пор в оксиде алюминия принимает, что пористая структура оксида алюминия растет из оксида алюминия барьерного типа в начале процесса анодирования. Рост барьерной плёнки связан с ионной проводимостью при наложении электрического поля, в этом случае устанавливается постоянная величина напряжения, определяемая отношением падения напряжения на барьерном оксиде, что показано на рисунке 1.2.

Рисунок 1.2 – Модельное отношение плотности тока через барьерный слой и пористую часть оксида [1]

В таком случае при постоянной величине напряжения образуется однородная плёнка с равномерным распределением тока по поверхности. Рост такой плёнки

вызывает эффект сглаживания поверхности. Однако в распределении напряжения по поверхности могут появляться флюктуации в связи с дефектами металлической подложки алюминия. Такие флюктуации приводят к растворению барьерного слоя оксида, которое усилено наложенным напряжением и локальным утолщениям оксида, в том числе из-за высокой плотности тока в активных местах, в которых имеются неровности металла подложки, будет выделено Джоулево тепло. Совокупность этих процессов вызывает сглаживание границы металл-оксид. Так же показано, что растворение оксида, усиленное протеканием тока, увеличивается вследствие локального нагрева на дне пор и это сопровождается увеличением локальной плотности тока. Рост оксида на дефектных местах способствует появлению локализованных высоких механических напряжений с последующим растрескиванием пленки и её заращиванием образованным оксидом. Растворяющаяся подложка, дефекты подложки и образованного оксида усиливают неравномерный рост оксидного слоя, повторяющиеся события растрескивания увеличивают неравномерность границы оксид-металл. Предполагается, что растягивающие напряжения на поверхности ведут к формированию трещин, которые выступают проводящими путями для роста оксида и на которых происходит быстрое заращивание. Рост оксида происходит предпочтительно на дефектных местах и увеличение толщины барьерного слоя происходит до момента, когда электрическое поле сконцентрируется на дне будущей нанопоры. С другой стороны, увеличение кривизны поры уменьшает эффективную плотность тока сквозь барьерный слой оксида, в результате рост других зарождающихся пор происходит в ходе процесса уравнивания электрического поля по барьерному слою. Когда кривизна оксидного слоя на границе значительно увеличивается и происходит пересечение границ, достигаются установившиеся условия роста. Для установившегося роста оксидного слоя устанавливается равновесие между ростом оксида на границе металл-оксид и растворением, которое усилено электрическим напряжением, на границе оксид-электролит. На рисунке 1.3 приведена визуализация вышеописанного механизма роста.

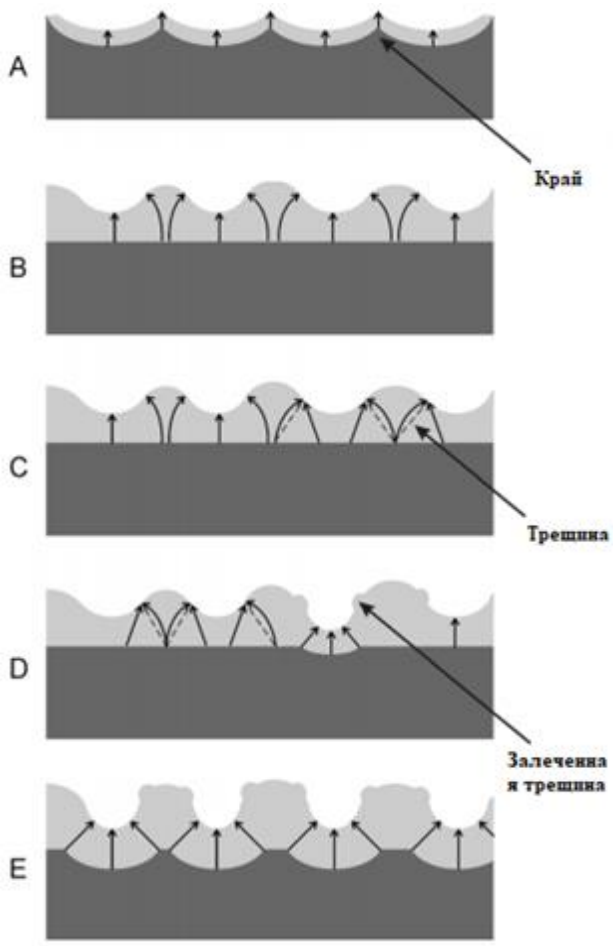


Рисунок 1.3 – Модель роста оксида алюминия по механизму трещинообразования и заращивания [1]

В совокупности данные модели наиболее полно описывают процессы, происходящие в ходе роста нанопористого оксида алюминия, и то, как процесс анодирования для растворяющих оксид алюминия электролитов переходит в установившийся режим роста. Однако образование оксида алюминия может происходить при взаимодействии с ионами с O^{2-} и OH^{-}, которые включены в анодный процесс. Таким образом, OH^{-} ионы могут генерироваться как в процессе разложения воды, так и в катодном восстановлении водорода, и по механизму растворения кислорода в воде. Так, O^{2-} ионы могут генерироваться за счет аннигиляции кислородных вакансий на границе «оксид-электролит» с OH^{-} ионам. Схематическое представление процессов образования указанных анионов при помощи взаимодействия воды с адсорбированными анионами электролита

представлено на рисунке 1.4, или разложения воды, выраженного в следующих реакциях (1.1) - (1.2) [1].

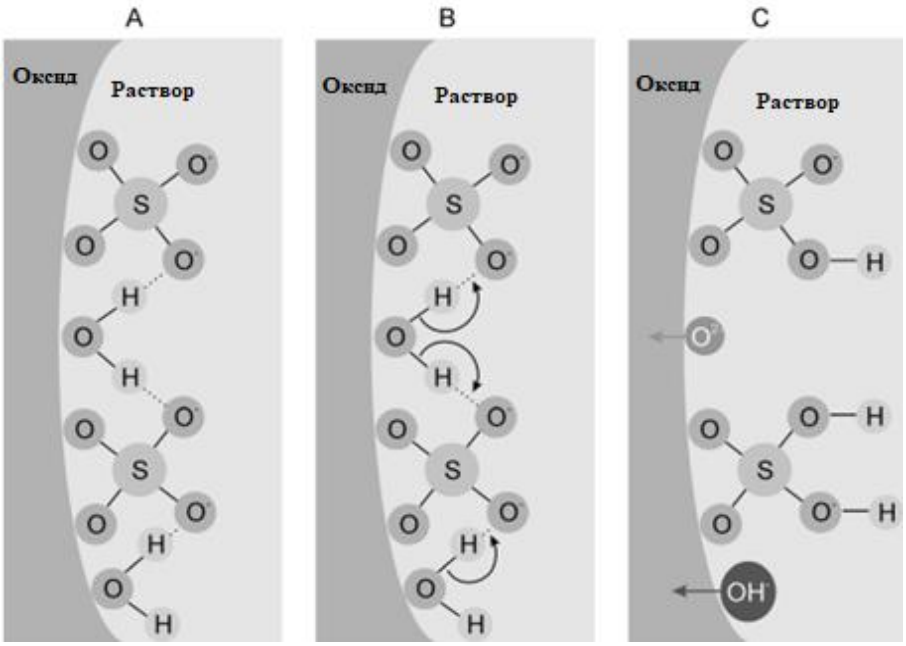


Рисунок 1.4 – Схематическое представление образования OH^- и O^{2-} [1]

$$H_2O + 2e^- => 2OH^- + H_2 \quad (1.1)$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- => 4OH^- \quad (1.2)$$

Как было указано ранее, анодная поляризация алюминия приводит к образованию аморфного оксида алюминия по следующим реакциям (1.3) - (1.5) [1]:

$$2Al^{3+} + 3H_2O => Al_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \quad (1.3)$$

$$2Al + 6OH^- => Al_2O_3 + 6H^+ + 3e^- \quad (1.4)$$

$$2Al + 3O^{2-} => Al_2O_3 + 6e^- \quad (1.5)$$

Образование пузырей кислорода на границе металл-оксид может происходить в связи с наличием примесей в металле. Также выделение кислорода непосредственно связано с ростом оксида алюминия. Выделение кислорода на границе металл-оксид наблюдалось для различных электролитов, происходило по следующим реакциям (1.6) - (1.8) [1]:

$$2H_2O => O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad (1.6)$$

$$4OH^- => 2H_2O + O_2 + 4e^- \quad (1.7)$$

$$2O^{2-} => O_2 + 4e^- \quad (1.8)$$

В итоге формирование пор происходит в связи с растворимостью оксида при повышенной температуре, которая возникает в ходе протекания тока сквозь барьерный слой оксида, и электрически усиленным растворением оксида на дне пор. С другой стороны, рост оксида происходит в основном на границе металл-оксид. Рост оксида алюминия включает в себя встречную миграцию ионов Al^{3+} и OH^{-}/O^{2-} через оксид и электролит соответственно. Установлено, что только часть потока ионов Al^{3+} принимает участие в образовании оксида на границе металла. В зависимости от условий анодирования и токовой эффективности процесса образование оксида может происходить также и на границе с электролитом. Такое поведение согласуется с относительными транспортными числами для катионов алюминия и анионов кислорода и гидроксила, наблюдаемых в различных электролитах, и эти числа составляют 0,4 и 0,6 соответственно [1]. Однако при анодировании в водном растворе щавелевой кислоты может наблюдаться выход катионов алюминия в электролит. Также, как наблюдается внедрение анионов в оксидный слой. Для установившегося режима роста локальное увеличение токового потока ведет к усиленному растворению оксида. Это приводит к увеличению скорости образования оксида в данной зоне в связи с наличием равновесия между скоростью растворения и образования оксида. Усиленное электрическим полем растворение начинается с поляризации Al-O связей с последующим выходом катиона Al^{3+} из структуры оксидной структуры. Итоговая картина роста оксида алюминия через растворение ранее образованного оксида, усиленное электрическим полем, представлена на рисунке 1.5 [1].

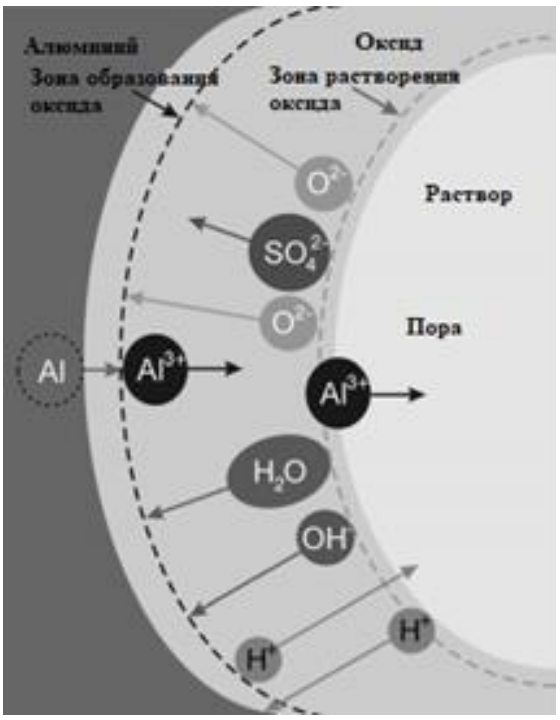


Рисунок 1.5 – Схематическое представление движения ионов и растворения оксида [1,3]

Модель Патермаракиса [12-15] устанавливает строгую кинетическую модель роста оксида алюминия с электрически усиленным растворением оксида. В модели рассматривается продолговатая пора с увеличивающимся диаметром в направлении от дна поры к поверхности. Установлено, что растворение оксида — это электрически усиленный процесс, растворению стенки поры отвечает кинетика первого порядка с термической активацией. Найдено, что при низких концентрациях кислоты в электролите имеется точка, когда происходит только питтинговая коррозия и выделение газов без роста пористого оксида. Теоретическая модель, учитывающая массо- и энергоперенос внутри пор в ходе процесса анодирования алюминия, показывает, что концентрация растворимой соли алюминия для каждого конкретного электролита максимальна у основания поры и уменьшается в сторону поверхности оксидного слоя, и она увеличивается монотонно с увеличением толщины оксида, плотности тока и уменьшением температуры электролита. Анализ условий транспорта компонентов позволяет сказать об условиях роста, которые приводят к упорядоченному или хаотичному росту нанопор. Наиболее важным параметром, влияющим на порядок роста

нанопор, является концентрация электролита по отношению к подаваемым токовым параметрам. Развитие питтинга происходит при низких температурах и концентрации кислотного компонента электролита, или высоких токовых характеристиках на электрохимической ячейке с добавками солей алюминия, также наблюдается внедрение растворенных солей алюминия в стенки нанопор.

Кинетика и механизм анодирования сильно зависимы от присутствия коллоидных частиц оксида алюминия, образующихся в прианодном пространстве и находящихся в электролите. Механизм роста пористого оксида аналогичен для кислотных электролитов, однако рост мицелл оксида происходит по-разному в зависимости от кислотного компонента.

Также модель Патермаракиса [6,16-18] устанавливает механизм переноса заряда сквозь барьерный слой. При длительном анодировании показано, что процесс лимитируется в установившемся режиме роста по переносу носителей заряда сквозь барьерный слой. В этой связи устанавливается зоной роста нанопористого оксида алюминия граница металл-оксид, а также зона, где происходит электрически-усиленное растворение оксида, которая расположена внутри оксидного слоя, на оксид-электролитной границе. Ионизация алюминия идёт по стадиям одноэлектронного переноса. Перенос заряда через барьерный слой в данном случае реализуется ионами O^{2-}, OH^- и кислотными анионами. В таком случае ион O^{2-}, необходимый для окисления алюминия, выстраивает решетку оксида алюминия, а анион OH^- адсорбируется на поверхности выращенного нанопористого оксида алюминия. В данном случае ионы алюминия неподвижны в оксидной пленке, особенно при малой напряженности электрического поля, однако в зоне растворения оксида эти ионы сольватируются и растворяются в объёме электролита. Анионы кислотного остатка двигаются по оксиду по границам нанокристаллитов. В связи с их большим размером их движение к границе металл-оксид затруднено, что будет влиять на распределение внедренного кислотного остатка по выращенному оксиду алюминия. Скорость миграции O^{2-} и OH^- практически равна в связи с их сравнимыми ионным радиусами, их миграция описывается вакансионным механизмом внутри кристаллитов. Они могут быть

внедрены в объём оксида, но наиболее вероятный процесс — это достижение границы металл-оксид и формирование оксида алюминия. В связи с тем, что поверхность оксида алюминия имеет положительный заряд, разложение воды происходит в двойном электрическом слое, последовательная сорбция ионов OH^- на поверхности оксид-электролит, с последующим взаимодействием с ионом Al^{3+} на поверхности. При высокой напряженности электрического поля на ячейке, H^+ ионы удаляются в объём электролита из двойного электрического слоя. Адсорбционная связь между OH^- и Al^{3+} ослабляет связь между Al^{3+} и O^{2-}, в этой связи ион O^{2-} может мигрировать в решетке оксида алюминия до границы металл-оксид, где вновь формируется оксид алюминия с последующим образованием пустоты на месте мигрировавшего O^{2-} и адсорбцией OH^- в этом месте с дальнейшим разложением. Сравнение скоростей движения Al^{3+} и OH^- говорит о том, что выход ионов Al^{3+} в раствор затруднен повторяющимися актами адсорбции OH^- с миграцией O^{2-} и образованием Al_2O_3.

Модель Палиброды [19-21] предусматривает в режиме установившегося роста нанопористого оксидного слоя повторяющиеся электрические пробои барьерного слоя с неразрушающими лавинными разрядами, которые приводят к окислению алюминия. Эта модель содержит три этапа. Первый этап, который является лимитирующим — преобразование существующего барьерного слоя в пористый. Второй этап — это ионизация алюминия. Третий этап — образование нового барьерного оксида с ионизованным алюминием. Эта модель исходит из наблюдаемой электролюминесценции оксида алюминия, которую связывают с лавинными разрядами. Существовавшая гипотеза о пробое по механизму протонирования барьерного слоя и протонная проводимость, предположенная Хоаром [1,11], в исследованиях Палиброды не нашла доказательств.

Нельсон и Ориани [22] изучили генерирование механических напряжений в ходе роста пористого оксида алюминия. Растягивающие напряжения в данном случае возникают на границе металл-оксид в связи с разностью объёма ионов Al^{3+} и оксидом алюминия. Сжимающие напряжения сохраняются в ходе всего процесса анодирования. В данном случае перенос ионов идет аналогично по вакансионному

механизму и концентрация этих вакансий неизменна во всем оксиде, в том числе на границе металл-оксид. Сжимающие напряжения создают отталкивающие силы между соседними порами и индуцируют образование плотноупакованной гексагональной структуры.

Однако в установившемся режиме роста образование высокоупорядоченных массивов нанопор постулируется через равнозначные локальные сжимающие напряжения. При соблюдении условий анодирования в ходе установившегося роста оксида алюминия сжимающие напряжения позволяют вырастить упорядоченные структуры. В противоположность этому, выход за рамки установившегося режима изменит баланс сжимающих напряжений, вследствие чего стенки пор будут разрушены. Это позволяет установить параметры, которые необходимы для выращивания заданных структур.

Разнообразие моделей роста и интенсивное изучение процесса анодирования алюминия, приводящее к росту оксида алюминия с самоупорядоченной пористостью, указывает, что при современном научно-технологическом уровне весьма затруднительно установить механизм роста. Однако параметры, предоставленные в этих моделях, достаточно полно описывают процесс и методы контроля процесса для создания матриц нанопористых покрытий.

1.1.4 Кинетика роста нанопористого оксида алюминия

Модели, описанные ранее, указывают, что рост нанопористого оксида алюминия в ходе анодирования имеет пару процессов, баланс которых влияет на то, какой оксид будет выращен в конечном итоге. Эти процессы — это образование оксида и его растворение.

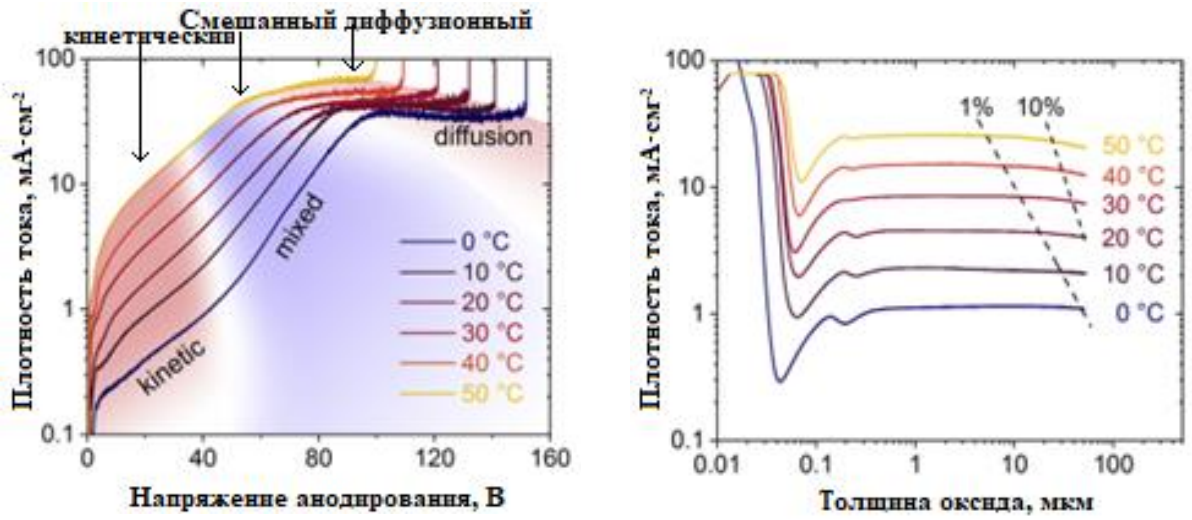
Для режима постоянной плотности тока токовая эффективность не достигает 100 %. Однако Такаши и Нагаяма [23] описали математически, какая толщина оксида может быть получена, следующей формулой:

$$H = B_u \cdot V_p \cdot 10^{-7} - i \cdot t_p \cdot M_{Al} \cdot \frac{1 - T_{Al^{3+}}}{n \cdot F \cdot k \cdot d_{Al_2O_3}} \qquad (1.9)$$

где B_u – толщина барьерного оксида (нм/В), i – плотность тока (мА/см^2), M_{Al} – атомная масса, n – число электронов на процесс окисления алюминия, F – постоянная Фарадея, k – весовая фракция алюминия в оксиде алюминия (0,529), d_{Al2O3} – плотность оксида алюминия 3,29 г/см^3, T_{Al}^{3+} – транспортное число ионов Al^{3+}, около 0,4, V_p и t_p - напряжение и время соответственно. Аналогично, при установленной площади электрода толщину пористого оксидного слоя можно высчитать по закону Фарадея.

В установившемся режиме анодирования количество полученного оксида алюминия – это равновесие между химическим образованием оксида и скоростью его растворения. В растворении принимают участие два процесса: химическое и электрохимическое растворение. Соответственно растворение оксида функционально зависимо от концентрации H^+ ионов в электролите и их адсорбции. Скорость электрохимического растворения приблизительно равна 300 нм/мин, в свою очередь, в отсутствии электрического поля, в случае химического растворения его скорость составляет 0,1 нм/мин [23]. Однако эти скорости зависят от природы электролита, его концентрации, температуры и электрических параметров ячейки, и могут изменяться от сотен до тысяч нм/мин для электрохимически-усиленного растворения и от сотых до десятых нм/мин для химического растворения. Влияние растворения оксида алюминия необходимо учитывать для точного выращивания оксидных слоев пористого оксида алюминия с заданной геометрией микро- и макромасштабов [13,23-28].

Изучение кинетики при помощи линейной ступенчатой вольтамперометрии и хроноамперометрии [28,29] при различных температурах позволяет оценить процесс анодирования алюминия со стороны режимов и лимитирующих стадий, что показано на рисунке 1.6.



а) б)

Рисунок 1.6 – а) вольтамперограмма, полученная в 0,3М щавелевой кислоте при скорости развертки 0,05 В/с на алюминии, б) токовые кривые, записанные для анодирования алюминия как функция толщины оксида [29]

Показано, что процесс имеет разделение зон лимитирующих режимов. Область кинетического режима (мягкого анодирования), когда скорость образования зависит только от химических и электрохимических процессов, происходящих на аноде. Переход в смешанный режим, когда начинает оказывать влияние на процесс анодирования скорость диффузии ионов сквозь поры и границу оксид-электролит и оксид-металл, и сопровождающийся разрушением самоупорядоченности пор. Впоследствии происходит переход в диффузионный режим (жесткого анодирования). Однако положения зон кинетического, смешанного и диффузионного режима будет зависимыми от состава используемого электролита.

Таким образом, устанавливается связь, какая толщина оксидного слоя будет выращена при определенном напряжении, и соответственно токовая эффективность процесса является зависимой от режима анодирования.

Влияние спиртов было рассмотрено в работе [30] при добавлении 25 % метанола или пропанола к электролиту фосфорной кислоты. Значение плотности тока при анодировании в режиме постоянного напряжения снижалось в 1,5÷2 раза. При исследовании изменения константы пропорциональности межпористого

расстояния от напряжения анодирования было обнаружено её снижение с 3,0 до 2,6 нм/В при увеличении концентрации спирта в электролите до 50 об. %. Это позволяет предсказывать влияние спиртов в электролите как на кинетические параметры анодирования, так и на морфологические параметры анодного оксида, исходя из непосредственной связи константы пропорциональности с вязкостью и проводимостью электролита, что показано в работе [31]. Таким образом, при добавлении этанола к электролиту серной кислоты, спирт уменьшает проводимость и увеличивает вязкость электролита. Дополнительным эффектом является увеличением количества дефектных пор в образуемом нанопористом оксиде алюминия [32,33]. Совокупное влияние изменения диэлектрического коэффициента и вязкости органических добавок показано далее на рисунке 1.7.

Как пример, в работе [31] было рассмотрено влияние добавки этиленгликоля на анодирование алюминия в водном растворе щавелевой кислоты. Авторами предположено изменение внедрения ионов электролита в анодный оксид алюминия в ходе анодирования в жестком режиме и рассмотрено влияние вязкости. Увеличение концентрации этиленгликоля сдвигало время пикового тока, вероятно, связанное с замедлением диффузии и увеличением потенциала лавинного разряда при протекании тока сквозь барьерный слой оксида алюминия. Таким образом, при одинаковой скорости развертки напряжения, токовый ответ запаздывал в более вязкой среде, с сопутствующим снижением средней плотности тока в течение всего анодирования на заданном напряжении.

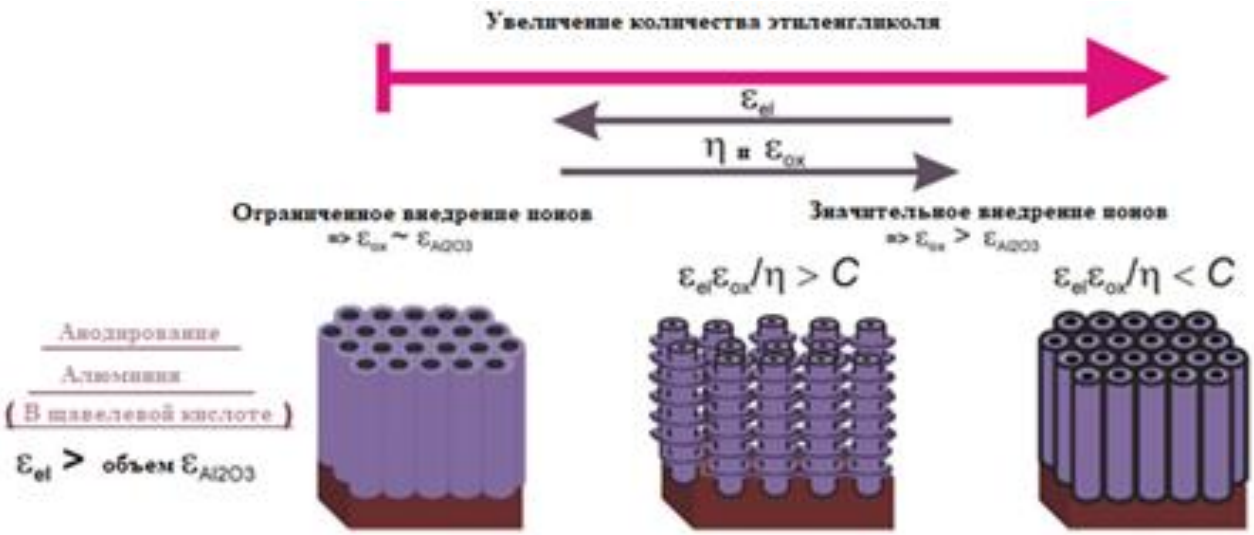
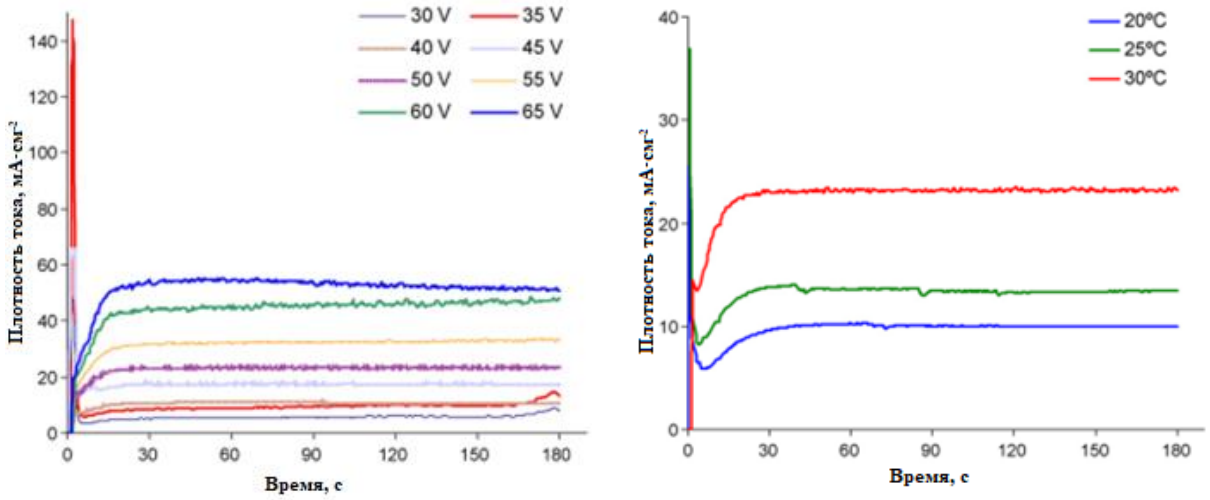


Рисунок 1.7 – Принципиальная схема влияния диэлектрического коэффициента используемого электролита на результат анодирования [31]

1.1.5 Технологические режимы получения нанопористого анодного оксида алюминия и геометрия формируемого покрытия

Геометрия выращиваемого оксида алюминия является характеристикой, зависящей от токовых параметров и природы электролита [29,34,35]. Токовые характеристики анодирования в щавелевой кислоте 0,3 М при различных напряжениях и температуре приведены на рисунке 1.8.



а) б)

Рисунок 1.8 – Зависимости изменения плотности тока в процессе анодирования: а) различные напряжения анодирования, б) напряжение анодирования 50 В, влияние температуры [34]

При рассмотрении анодирования в щавелевокислых электролитах существует линейная зависимость диаметра нанопор от напряжения анодирования, пример которой представлена на рисунке 1.9.

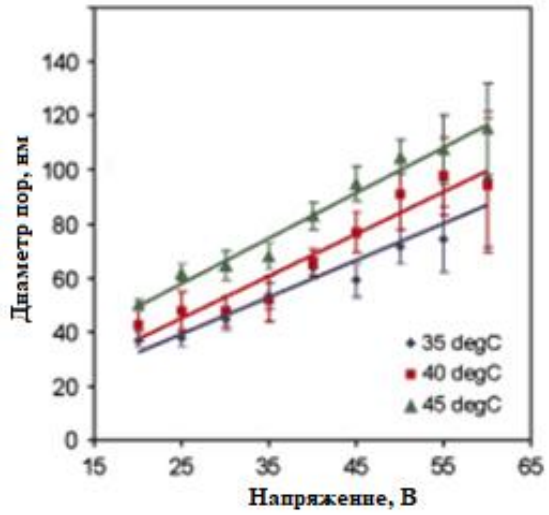
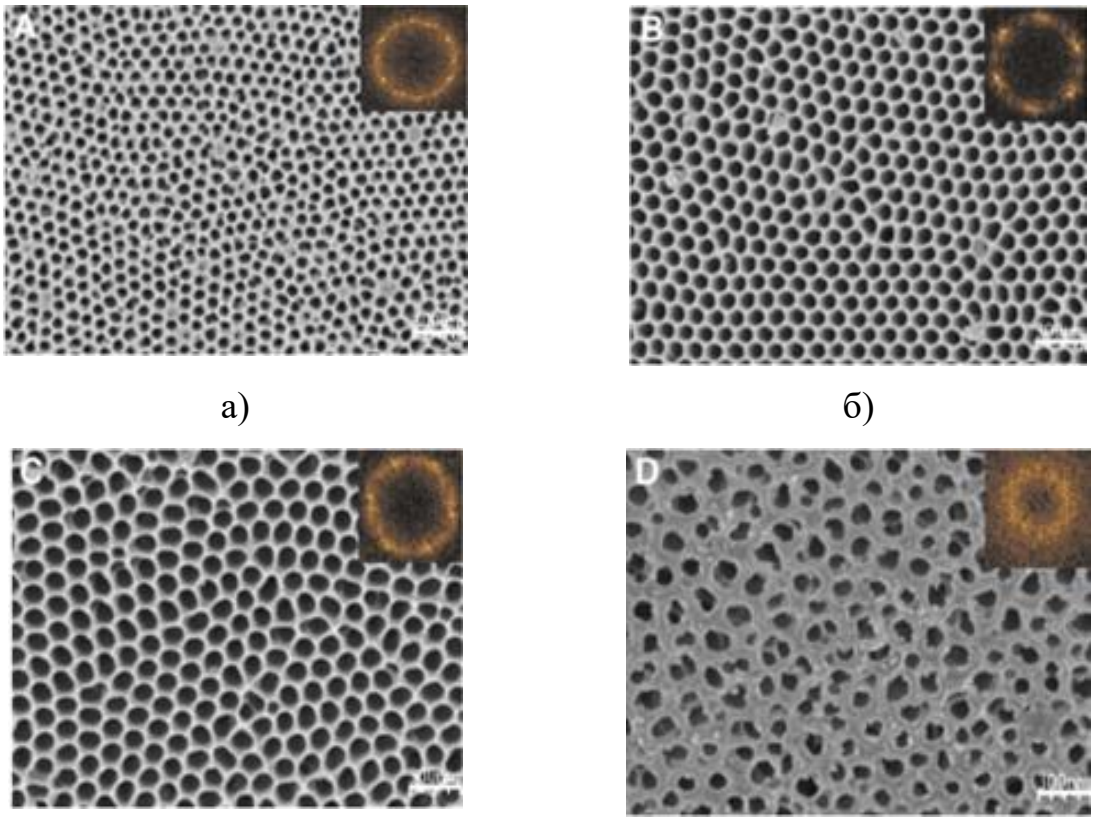


Рисунок 1.9 – Зависимости диаметра нанопор от напряжения анодирования алюминия и температуры при времени анодирования 120 мин [35]

Для различных температур и времен анодирования характер изменения диаметра нанопор имеет линейный характер. Изменение угла наклона этой

характеристики указывает на то, что имеется сочетание факторов, при которых изменение становится более резким, и выявляется температурно-временная зависимость, что подтверждает тот факт, что стенки нанопор со временем растворяются и растравливаются. Учет химического растворения необходим для выращивания анодного нанопористого алюминия требуемых геометрических характеристик и морфологии [35], что показано на рисунке 1.10.



а) б)

в) г)

Рисунок 1.10 – Микроструктура поверхности пористого оксида алюминия после анодирования в 0,3 М щавелевой кислоте при 40 °С и напряжениях анодирования: а) 30, б) 40 [35]

Изучая экспериментально константу пропорциональности в размерности нм/В для определения и предсказания зависимости диаметра от напряжения, можно увидеть, что она меняется в широком линейном интервале, что представлено на рисунке 1.11, и для каждого вида и состава электролита она имеет собственные значения.

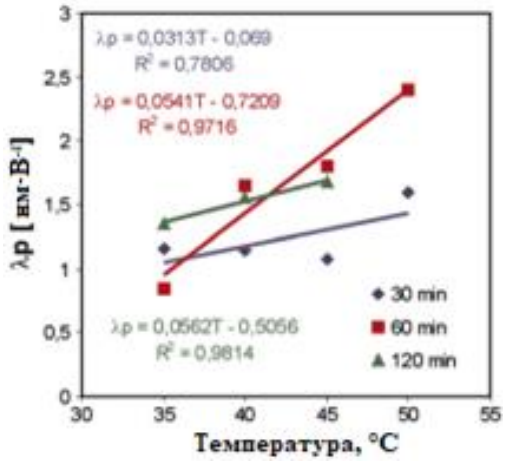


Рисунок 1.11 – Зависимости константы пропорциональности от времени анодирования и температуры [35]

Пористость подобных покрытий может сильно варьироваться в зависимости от условий анодирования алюминия [36-38]. Чем ниже температура анодирования, тем будет уже интервал разброса значений пористости, что представлено на примере в рисунке 1.12.

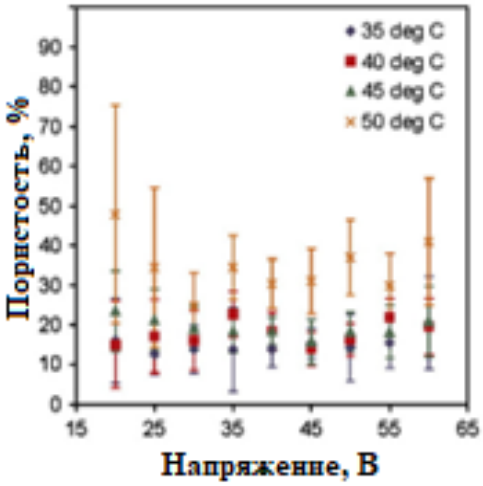
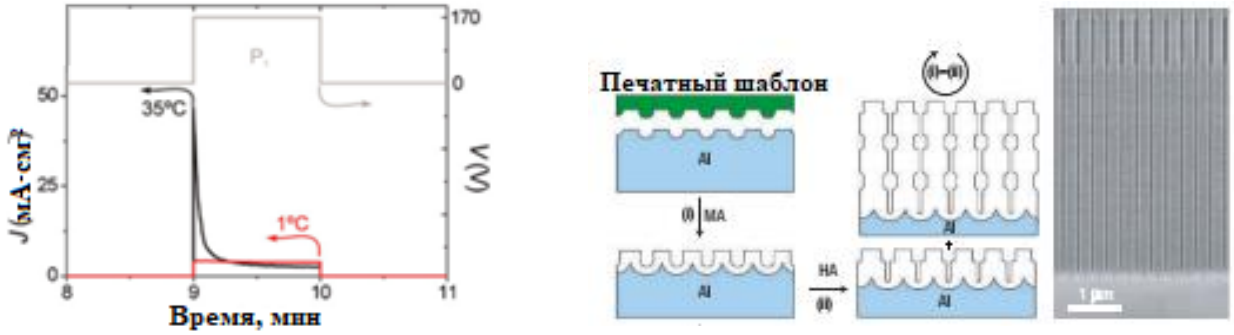


Рисунок 1.12 – Зависимости пористости нанопористого оксида алюминия от напряжения, температуры и времени анодирования 30 мин [38]

Представленные зависимости приводят к тому, что анодирование позволяет свободно варьировать морфологию и структуру получаемых анодных нанопористых оксидных покрытий. Получать более сложные по структуре

покрытия, применяя не только методики анодирования с постоянным напряжением или плотностью тока, в области самоупорядочивающего анодирования, но и за её границами в случае применения циклического и ациклического анодирования. Показано, что, динамически изменяя токовые параметры, приложенные на ячейку, и используя прерывающееся анодирование, можно получать более сложные по структуре покрытия, пример чего приведен на рисунке 1.13 [39-45].



а) б)

Рисунок 1.13 – Структура оксида алюминия, полученного анодированием с прерыванием и пульсационным анодированием в фосфорной кислоте 0,3М (а); морфология покрытия, полученного при пульсационном анодировании с циклическим изменением плотности тока (б) [39-45]

В работах [32,48,49] рассмотрены различные типы дефектов образующейся нанопористой структуры. Основными из них являются искажение формы устья нанопоры от круглого к эллиптическому и более искаженному, измененное количество соседних пор при нормальном значении шесть соседних пор, случайное зарастание нанопоры оксидом алюминия, выпадение зерна нерастворимой примеси или примеси с избыточной растворимостью, образующей в результате анодирования каверну. Пример характеристики дефектности относительно нанопор представлена на рисунке 1.14. Видно, что дефектность повышается с увеличением напряжения анодирования, но при увеличении температуры

электролита наиболее дефектны покрытия, полученные при наименьших напряжениях анодирования.

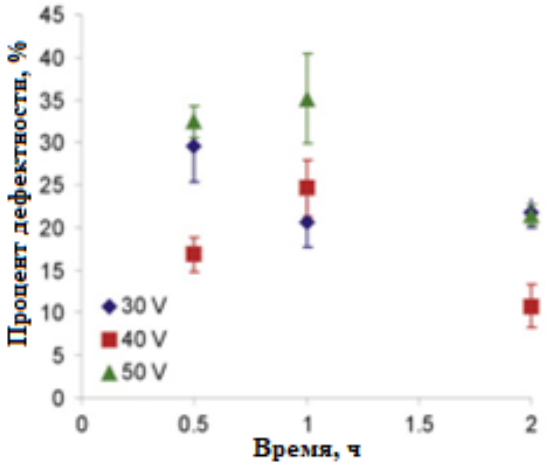
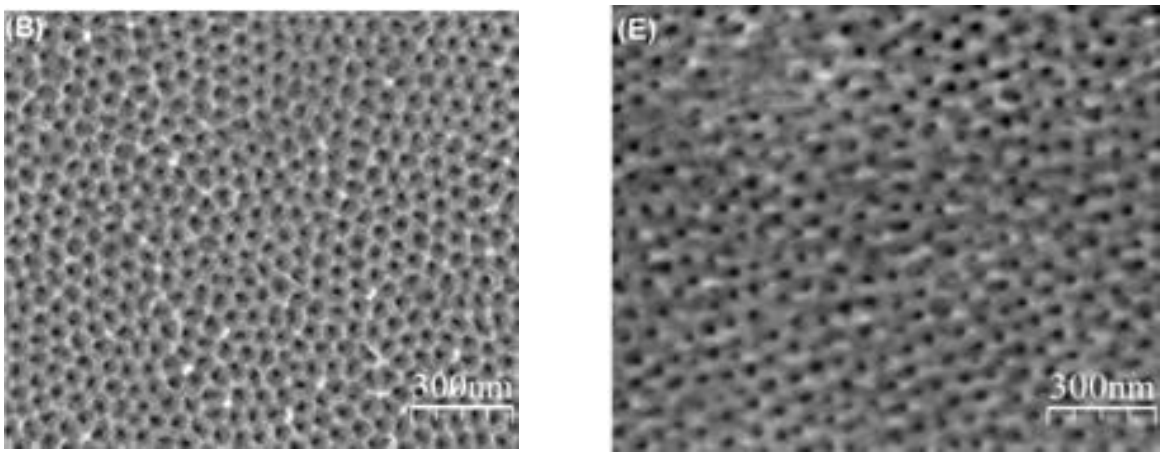


Рисунок 1.14 – Зависимости дефектности нанопористого оксида алюминия от времени, напряжения и температуры анодирования 35 °С [48]

Влияние органических добавок и вязкости на дефектность нанопор оксида алюминия рассмотрено в работе [50], из которой можно сделать заключение, что наблюдаемая дефектность оксида алюминия изменяется в узком диапазоне от 8 до 12 %. Таким образом, при добавлении до 40 масс. % этиленгликоля в электролит дефектность возрастает с резким увеличением количества дефектов при превышении данного значения. Однако при концентрации добавки этиленгликоля в количестве 30 мас. % отмечается минимум дефектности, что вероятнее всего связано с оптимальными характеристиками проводимости и вязкости электролита.

Возвращаясь к использованию многокомпонентных электролитов, в работе [51] было рассмотрено анодирование в смешанном электролите хромовой и серной кислот в зависимости от их мольного отношения и концентраций. Установлено, что зависимость диаметра пор от напряжения анодирования для всех составов является линейной. Однако наблюдается переход от линейной к гиперболоидной форме зависимости диаметра нанопоры от мольного отношения кислот для высоких напряжений при мольном отношении хромовой кислоты к серной кислоте более 0,4, что является следствием более эффективного переноса хромат-анионов к

границе металл/оксид, с последующим утолщением барьерного слоя оксида на дне нанопоры. Морфология оксида алюминия изменяется от тонкостенной нанопористой к толстостенной нанопористой, как показано на рисунке 1.15, что позволяет расширить диапазон методов изменения морфологии оксида алюминия в наномасштабе.

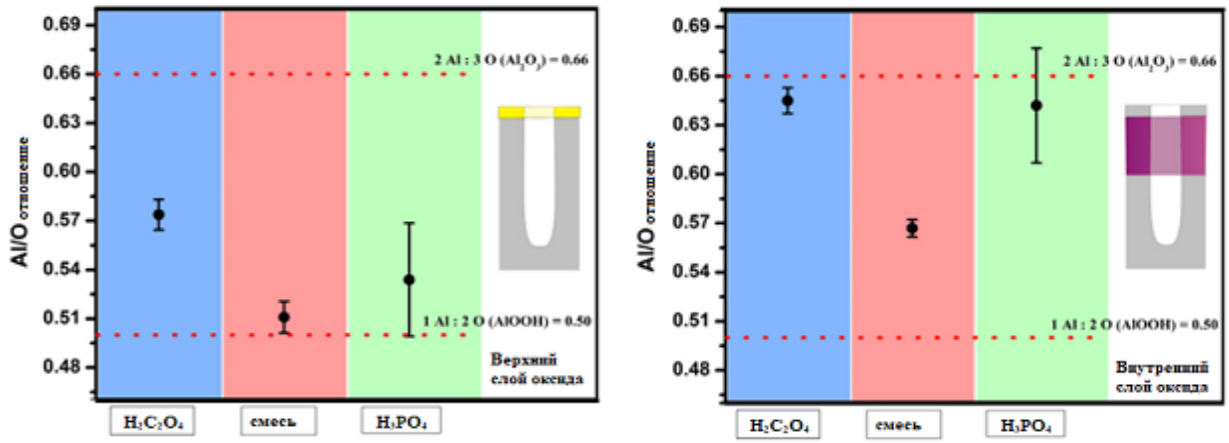


а) б)

Рисунок 1.15 – Изменение морфологии поверхности нанопористого оксида алюминия, выращенного при напряжении анодирования 25 В, в зависимости от мольного отношения хромовой кислоты к серной кислоте в электролите: а) 0,2; б) 0,8 [51]

1.1.6. Состав и структура анодного оксида алюминия

В работе [52] исследовали состав оксида алюминия, выращенного анодным путем. Поверхностный слой и внутренняя часть оксида алюминия могут иметь различное отношение Al/O, что показано на рисунке 1.16 для различных электролитов. При использовании щавелевокислого электролита во всем объеме оксида алюминия, выращенного анодированием, наблюдалось повышенное содержание кислорода, однако наиболее сильно выражен этот эффект для фосфорнокислого электролита и его смеси с щавелевой кислотой.



а) б)

Рисунок 1.16 – Al/O отношение нанопористой мембраны, приготовленной в различных электролитах: а) внешний слой, б) внутренний слой [52]

При изучении оксида алюминия необходимо учитывать, что у него имеется несколько фаз-предшественников оксида алюминия, представленных группой гидроксидов и оксо-гидроксидов алюминия в виде гиббсита, бёмита, диаспор и байерита. Данные фазы имеют низкотемпературные химические и фазовые переходы как в стабильные фазы оксида алюминия α- и γ-, так и метастабильные δ-, θ-, η-, и κ-Al_2O_3. Условия синтеза таких фаз были рассмотрены и изучены исследователями в работе [53]. Учитывая, что размер кристаллита (наноколлоида) нанопористой матрицы оксида алюминия, формируемой путем анодирования, может находиться в области единиц нанометров, термодинамические параметры перехода таких фаз могут быть сдвинуты ввиду размерных эффектов. Проводя серию отжигов оксида алюминия, полученного из гидроксидов алюминия различной симметрии, установлена очередность формирования различных фаз и возможные пути фазовых переходов, что показано на рисунке 1.17.

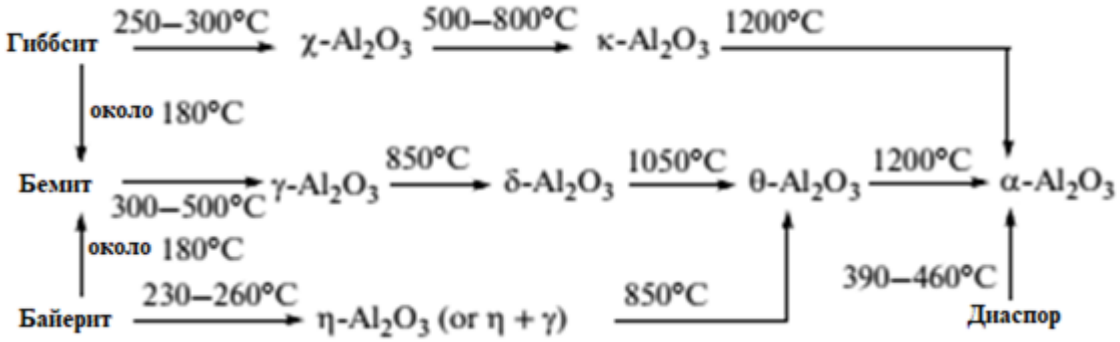


Рисунок 1.17 – Схема формирования фаз оксида алюминия из различных предшественников [53]

Изучением структуры оксида алюминия, получаемого из органических прекурсоров, например, из бутоксида алюминия в растворах спиртов, этилового, изопропанола и н-бутанола при помощи комплекса таких методов как РФЭС, инфракрасная спектроскопия и ДСК-ТГ было показано, что вне зависимости от состава спиртовой фазы после 400 °C при отжиге на воздухе получаемого оксида не имеется следов спирта в осадке, однако получаемый оксид может обладать некоторой нестехиометрией, что представлено в таблице 1.1 [54].

Таблица 1.1 – Результаты определения атомного отношения кислорода к алюминию методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для образцов оксида, полученных из бутоксида алюминия [54]

Плёнка оксида алюминия, полученная из бутоксида алюминия в растворе	Al2p, эВ	O1 s, эВ	Отношение O:Al
Приготовлено в этиловом спирте	74,2	530,7	1,46
Приготовлено в изопропиловом спирте	74,2	531,2	1,50
Приготовлено в н-бутаноле	74,3	530,9	1,53

На состав получаемого покрытия из напористого оксида алюминия может влиять как природа электролита, так и проведенная термообработка. В работе [55] было рассмотрено поведение оксида алюминия, выращенного в щавелевокислых электролитах. При помощи дифференциальной сканирующей калориметрии с термогравиметрией (ДСК-ТГ) и масс-спектральным (МС) анализом показано, что до температуры 800 °С оксид алюминия не претерпевает фазовых переходов, сопровождающихся тепловыми эффектами, а происходит лишь сушка и выделение небольшого количества кислотных остатков щавелевой кислоты в виде углекислого газа, что показано на рисунке 1.18.

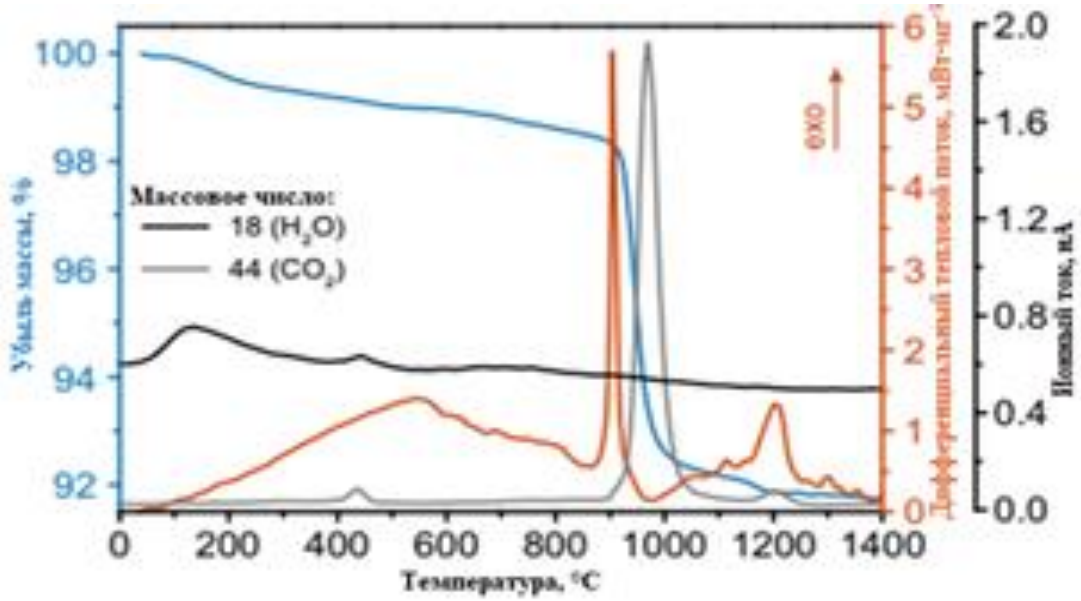
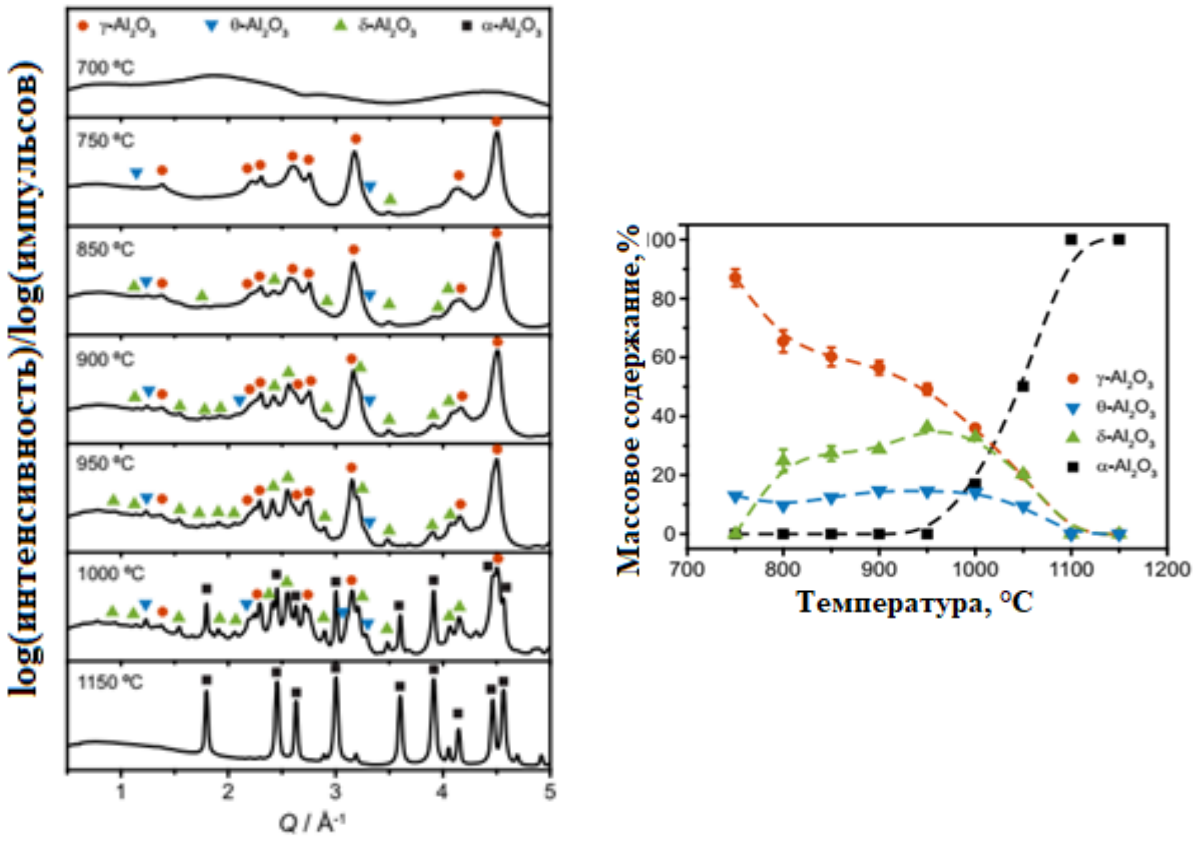


Рисунок 1.18 – Графики ДСК-ТГ и МС нанопористого оксида алюминия, полученного анодированием в 0,3М $H_2C_2O_4$ [55]

В то же время проведение рентгенофазового анализа позволило определить, что до температуры 700 °С образуется лишь фаза γ-Al_2O_3 с небольшой постоянной примесью θ-Al_2O_3. Затем при температуре около 800 °С начинается кристаллизация δ-Al_2O_3 и лишь после 950 °С возникает α-Al_2O_3. Однако до 700 °С фазовый состав стабилен и неизменен, что показано на рентгенограммах в работе [55] и на рисунке 1.19.

Рассматривая изменение состава и структуры оксида алюминия, полученного анодированием в фосфорной кислоте, в работе [56] отмечается, что могут формироваться кластеры фосфата алюминия, которые возможно удалить введением процедуры отмывки в соляной кислоте, однако введение ионов хлора может негативно сказываться на электрофизических свойствах получаемого оксида [56].



а) б)

Рисунок 1.19 – Рентгенограммы нанопористого оксида алюминия в зависимости от температуры отжига (а) и фазовое соотношение (б) [55]

1.1.7. Механические свойства анодного оксида алюминия

Механические свойства покрытий нанопористого оксида алюминия изучали в работе [57]. Исследователи, изучавшие свойства подобного типа покрытий, отмечали, что оксид алюминия в нанопористых покрытиях обладает твердостью около 7 ГПа, что более чем в 3 раза ниже, чем у сапфира (26 ГПа), его модуль Юнга

составляет лишь треть от кристаллического оксида алюминия и равен 120-140 ГПа, а для кристаллических образцов его значение варьируется в диапазоне 350-390 ГПа. Механические свойства нанопористого оксида алюминия зависят от пористости и он может проявлять эластичные свойства. Изучение его механических свойств при помощи метода трёхточечного изгиба и иных методов позволяет оценить эластичность таких покрытий и прочие механические параметры.

В работе [57] для керамического образца без металлического основания с геометрическими параметрами 30x9x0,057 мм измеряли модуль изгиба и определяли начало разрушения образцов. Было обнаружено, что имеется приоритетное направление изгиба образца, которое позволяет оценить его эластичные свойства без разрушения покрытия. Давление прикладывали со стороны барьерного слоя. При увеличении пористости от 20 до 50 % модуль изгиба уменьшался более чем в 4 раза, а напряжение изгиба в 2 раза. При измерениях была обнаружена пластическая деформация на нанопористом оксиде алюминия по обе стороны поверхности трещины на тех образцах, у которых произошло фрагментирование покрытия. Пластическая деформация является нетипичной для большинства керамических материалов и показана на рисунке 1.20.

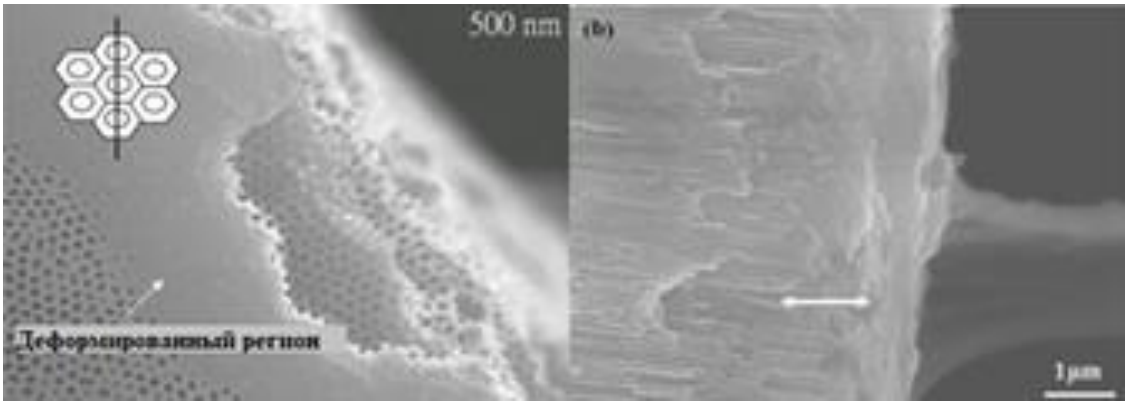
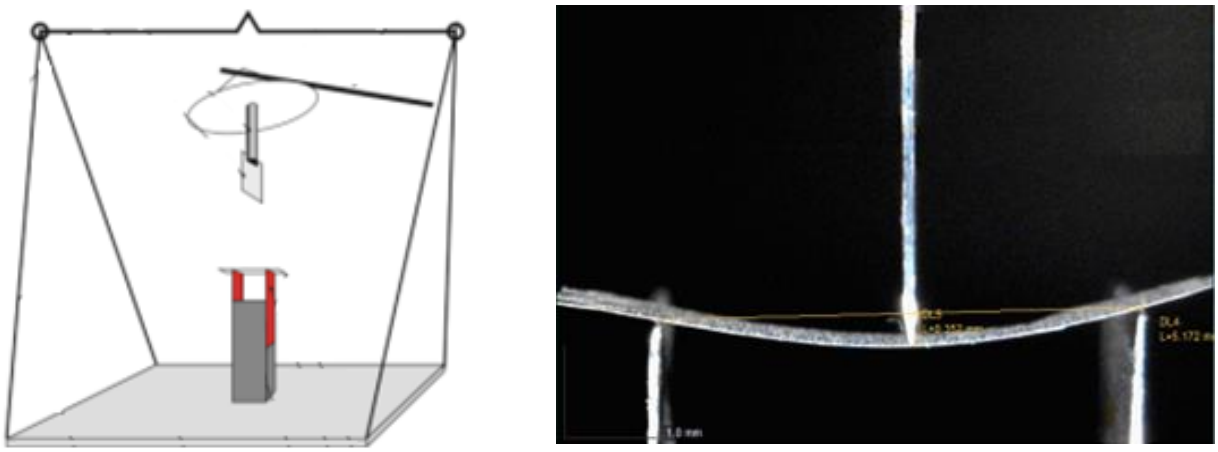


Рисунок 1.20 – Электронная фотография, показывающая пластическую деформацию нанопористого оксида алюминия [57]

Изучение механической стабильности оксида алюминия при его отжиге в воздушной среде было изучено в работе [58]. Покрытия оксида алюминия, полученные анодированием в щавелевой кислоте с толщиной конечного слоя 6 мкм, после термообработки при 700 °C не разрушались при испытании на трёхточечный изгиб. При этом угол изгиба составлял 40°, также были проведены циклические испытания на изгиб, которые установили, что мембрана при изгибе на ранее упомянутый угол не разрушилась в течение одного миллиона циклов с частотой 2,5 Гц, что показывает уникальные механические свойства такого покрытия с нанопорами. Пример испытаний приведен на рисунке 1.21.

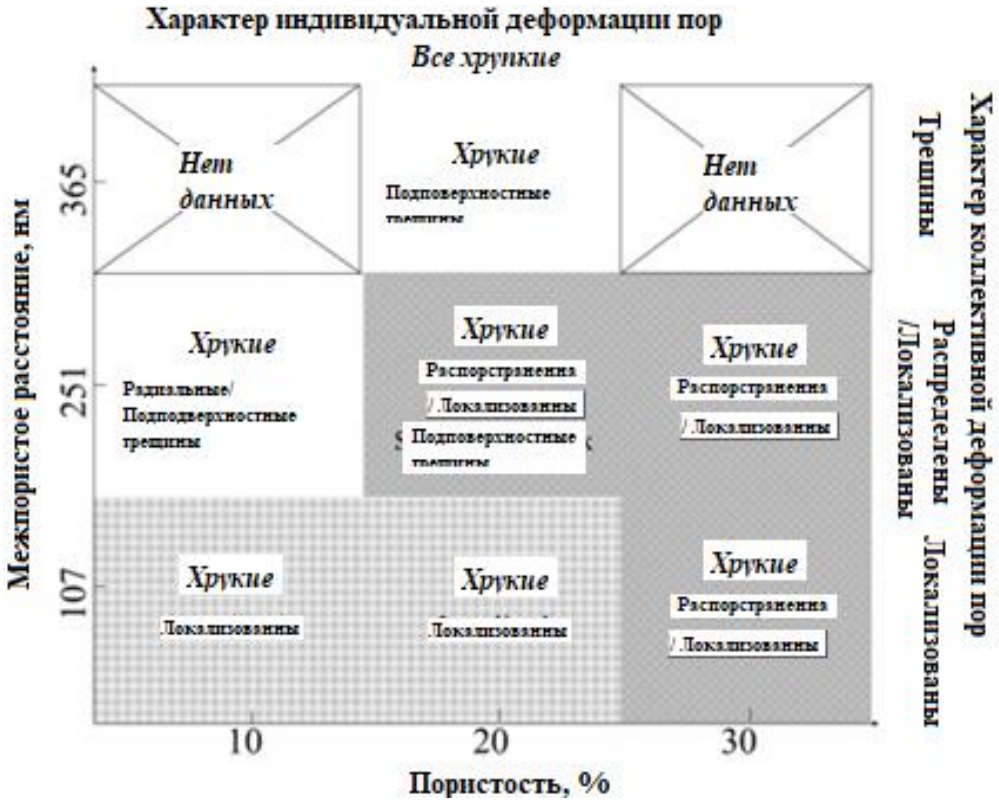


а) б)

Рисунок 1.21 – Принципиальная схема установки для трёхточечного изгиба (а), изогнутый нанопористый оксид алюминия (б) [58]

Зависимость механических свойств и типа деформационного механизма изучали в работе [59]. Было показано, что имеется область хрупкого и квазихрупого разрушения в отношении индивидуальных нанопор в оксиде алюминия. Также отмечалось, что совместное поведение может проявлять механизм пластической деформации. Изучение деформационных механизмов проводили для аморфного и поликристаллического состояния, по результатам которого были составлены матрицы поведения, которые приведены на рисунке 1.22.

а)



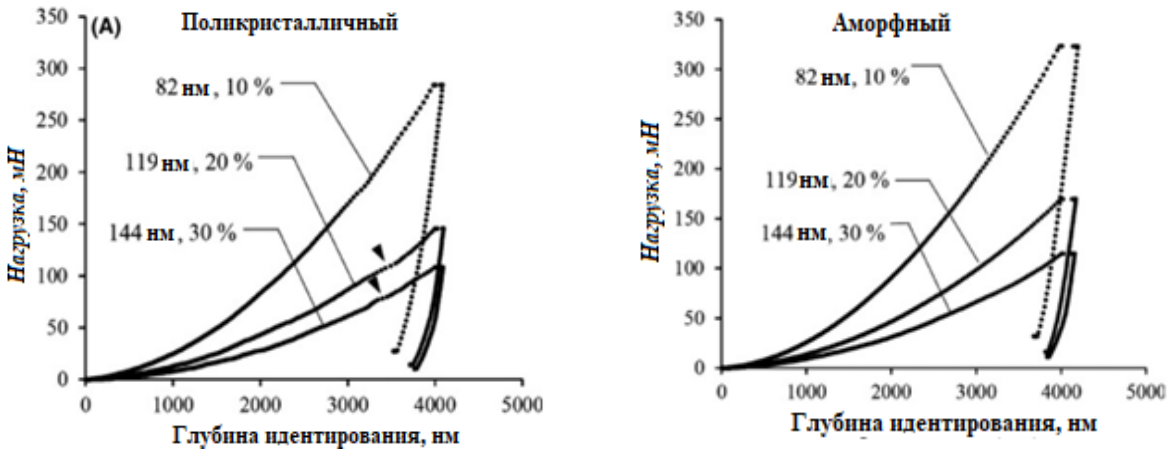
б)

Рисунок 1.22 – Схемы изменения механизма деформации в зависимости от диаметра пор и пористости покрытия для:

а) аморфного, б) поликристаллического состояния [59]

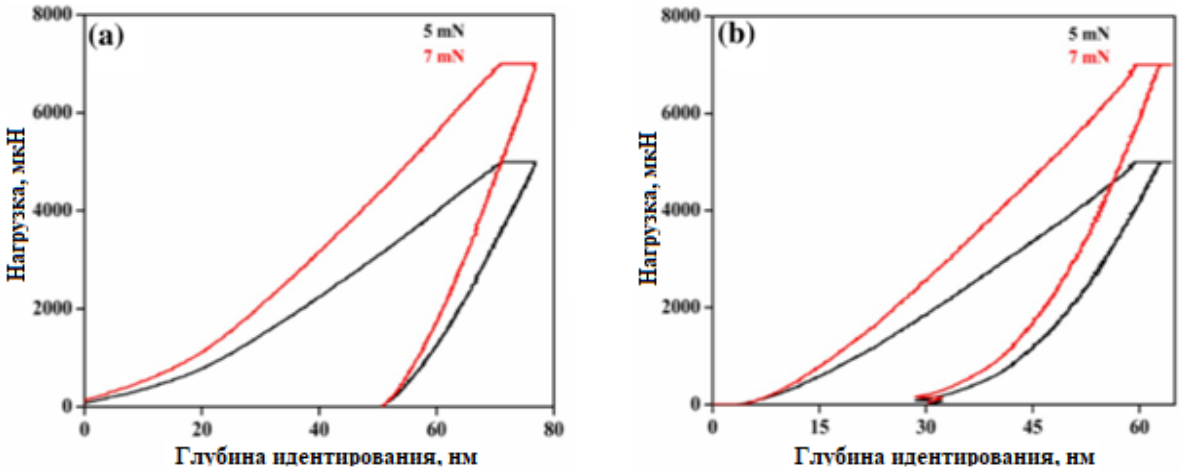
Исследование эластических свойств и твердости в работе [59] при помощи метода наноиндентирования позволило установить, что в торцевой плоскости нанопор имеется эластический возврат, численно равный 10±5 %, что показано на рисунке 1.23.

Толщина покрытия во всех исследованных образцах составляла около 50 мкм, модуль эластичности уменьшался с 120 до 60 ГПа с увеличением пористости с 10 до 30 % соответственно. Изучение зависимости механических свойств и деформационного поведения от природы электролита проведено в работе [60], где показано, что нанопористый оксид алюминия, полученный из сернокислых растворов, обладает большей твердостью и модулем Юнга, составляющими соответственно 7,7 и 138,8 ГПа, что в конечном итоге проводит к хрупкому механизму разрушения. В этой же работе для нанопористых оксидов, полученных из щавелевокислого электролита, приводятся значения твердости и модуля Юнга, равные 3,76 и 85,85 ГПа. На рисунке 1.24 изображены диаграммы нагружения при наноиндентировании образцов [60].



а) б)

Рисунок 1.23 – Диаграммы наноиндентирования поликристаллического (а) и аморфного нанопористого оксида алюминия (б) [59]

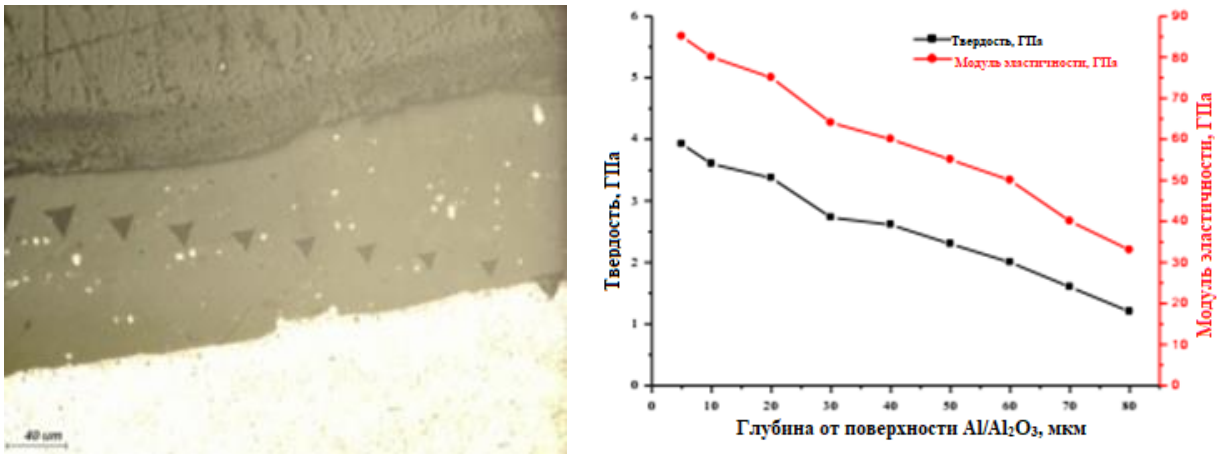


а) б)

Рисунок 1.24 – Нагрузочные кривые мембран нанопористого оксида алюминия, полученного анодированием в щавелевой кислоте (а) и серной кислоте (б) [60]

В работе [60] зарегистрировано эластическое восстановление оксида алюминия в диапазоне 30-40 % при погружении индентора до 100 нм. В данном случае термообработка мембран заключалась в сушке при 60 °С. Также эластический возврат для нанопористого оксида алюминия с 60 % пористости был зарегистрирован в работе [61], численно составивший ~30 % при погружении индентора на 1500 нм. Численное моделирование методом конечных элементов с применением эластично деформируемого твердого тела соответствовало установленным характеристикам твердости (0,2-2 ГПа) и модуля Юнга (3,1-7,2 ГПа).

В работе [62] проведено исследование изменения механических свойств оксида алюминия по его толщине от слоя металла для оксида алюминия, полученного анодированием в щавелевой кислоте при комнатной и близкой к 0 °С температуре электролита. Результаты исследований приведены на рисунке 1.25.



а)

Рисунок 1.25 – Микрофотография индентирования нанопористого оксида алюминия (а), изменение твердости и модуля упругости по толщине слоя нанопористого оксида алюминия (б) [62]

Данные работ [57-62] указывают на нетипичные свойства для керамики. В работе [62] показано увеличение эластического возврата с толщиной слоя оксида, что показано на рисунке 1.26.

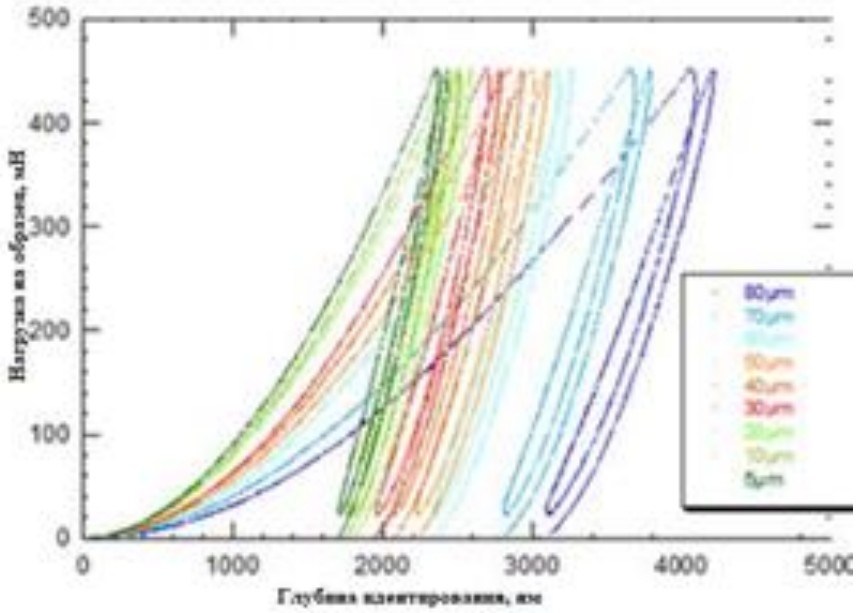


Рисунок 1.26 – Нагрузочные кривые наноиндентирования оксида в зависимости от положения индентора по глубине оксида в его поперечном шлифе [62]

Численные значения эластического возврата составили от 10 до 30 %. Получение эластичных мембран проводилось авторами статьи [63]. Мембраны получали при различных напряжениях анодирования в щавелевокислом электролите и оптимизировали время травления таких мембран в фосфорнокислых растворах для получения эластичной керамической мембраны. Авторами в работе [63] была получена мембрана площадью 40 см^2 и в работах [64-66] также получали эластичные плёнки, показанные на рисунке 1.27.

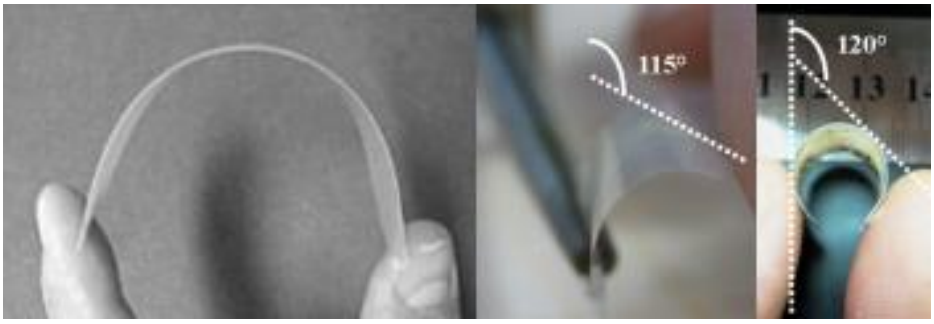


Рисунок 1.27 – Мембраны анодного оксида алюминия, обладающие эластичными свойствами [63-66]

Вышеизложенное показывает, что исследователями совершаются попытки получения керамических материалов с эластичными и пластическими свойствами [63-67] из оксида алюминия. Исследования механических и морфологических свойств показывают, какое их сочетание необходимо для получения мембран и покрытий с эластичными и пластическими свойствами. Показано, что тонкие слои керамических материалов могут быть эластичными и пластичными при нормальных условиях, и это значительно расширяет области их применения. Однако методики выращивания анодного оксида алюминия требуют глубокого изучения для получения требуемых свойств материалов, в том числе, в целях применения в изоляции.

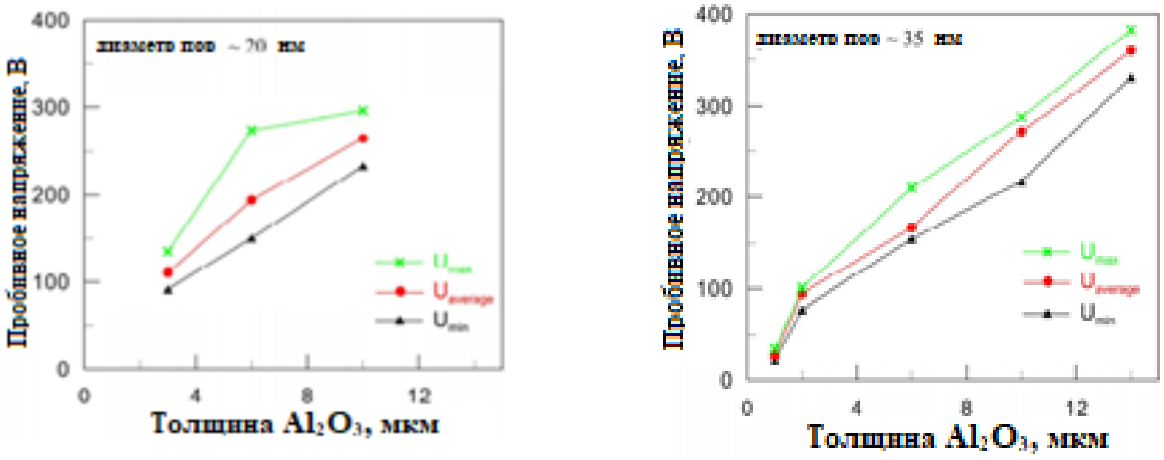
1.1.8 Электрофизические свойства нанопористого оксида алюминия

В настоящее время разрабатываются варианты применения изоляции керамическими материалами. В работах [68,69] был применен высокотемпературный цемент с необходимыми механическими свойствами в отношении изоляционных материалов. Этот цемент состоял из оксидов магния, кремния, свинца, и толщина его изоляционного слоя составляла 10 мкм. Он был термически стабилен до 500 °C с пробивным напряжением, достаточным для работы в сети 540 В постоянного тока, проект ACCITE.

Альтернативным вариантом наиболее стойкой органической изоляции рассматривают [69] полиимидные покрытия с температуростойкостью до 240 °C, однако скорость их деградации под воздействием тепловых и радиационных полей высока. Рассматривали в работе [70] технологии нанесения смешанных покрытий из полиимидов, оксида алюминия и оксида кремния, однако использование плазмотермических методов является затратным для производства изделий с большой площадью поверхности.

В работах [71,72] проведен широкий обзор неорганических электроизоляций. В рамках применения неорганических изоляций отмечают один из наиболее приемлемых материалов — это оксид алюминия [72]. Оксид алюминия является превосходным диэлектриком, используемым в электроизоляционных целях в различных устройствах. Исследование электрофизических свойств оксида алюминия проводили во множестве работ. В работе [73] оксид алюминия выращивали в различных электролитах, в том числе сернокислом, фосфорнокислом и щавелевокислом при поддержании постоянного напряжения в необходимом диапазоне. Толщина полученных образцов составляла 6 и 14 мкм, для таких образцов было зарегистрировано пробивное напряжение 40 ± 10 В и 300 ± 100 В соответственно. Применение процесса реанодирования в борной кислоте при постоянном токе плотностью 1,6 мА/см^2 позволило повысить характеристики пробивного напряжения для покрытий толщиной 6 мкм до 170 ± 40 В и для

покрытий толщиной 14 мкм до 360 ± 25 В. На рисунке 1.28 показан пример влияния электролита и толщины слоя анодного оксида на пробивное напряжение.



а) б)

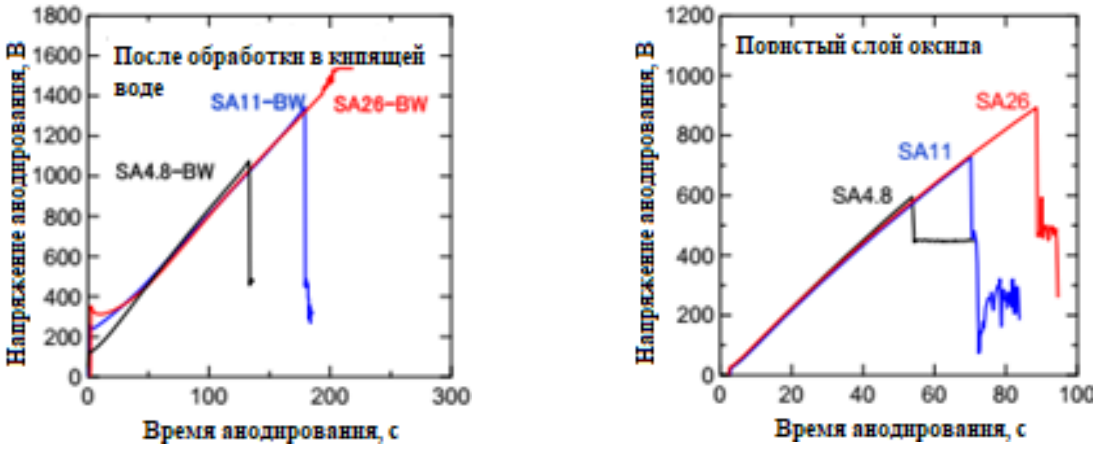
Рисунок 1.28 – Зависимости пробивного напряжения покрытия из оксида алюминия, выращенного анодированием в электролитах разного вида и состава, и диаметра образованных нанопор в анодном оксиде: а) серная кислота 10 % (диаметр пор 20 нм), б) щавелевая кислота 4 % (35 нм) [73]

Из графиков видно, что уже при толщине 8 мкм пробивное напряжение составляет более 250 В вне зависимости от диаметра пор и вида электролита. При использовании методики реанодирования возможно повышение пробивного напряжения. Однако методика реанодирования требует высоких напряжений прямого тока в зависимости от необходимого конечного напряжения пробоя, которое может составлять до 2,5 кВ [64-66].

Исследование импедансной спектроскопией покрытий из оксида алюминия в работе [74] показывает, что этот метод позволяет оценить толщину барьерного слоя оксида алюминия неразрушающим способом. Отмечено, что толщина барьерного слоя может быть определена через коэффициенты 1,3-2,4 нм/В [69,75].

Эксперименты, проводимые группой исследователей в работе [69], показали, что выращивание оксида алюминия в серной кислоте 0,3 М с последующим

запечатыванием нанопор в кипящей воде в течение 10 мин. позволяет получить псевдобемит алюминия в нанопорах оксида алюминия, который также улучшает электроизоляционные характеристики. В дальнейшем предлагается увеличить барьерный слой оксида алюминия анодированием в электролите вольфрамата натрия 0,1 М. В данном случае напряжение анодирования может быть поднято от сотен до тысяч вольт, что показано на рисунке 1.29, и это позволяет увеличить электрическую прочность оксида алюминия еще на этапе анодирования.



а) б)

Рисунок 1.29 – Времятоковые графики анодирования алюминия в вольфрамате натрия с предвыращенным слоем нанопористого оксида алюминия толщиной 4,8 (SA4.8/SA4.8-BW), 11 (SA11/SA11-BW) и 26 мкм (SA26/SA26-BW) с обработкой оксида в кипящей воде (а) и без обработки (б) [69]

Дальнейшее изучение диаграмм Бодэ при использовании методики электрического импеданса показало, что оксид алюминия похож на неидеальную ёмкость. Его ёмкость может быть понижена подобной обработкой с 2,7 до 0,22 мкФ/см^2. Сопротивление заполненного пористого оксида составило 0,1 МОм/см^2 для образца толщиной 4,8 мкм. Электрическое сопротивление может быть повышено при увеличении толщины слоя оксида алюминия. Однако при экстраполяции данных получается, что сопротивление при 0 мкм составляет ~80 кВ/см, что, вероятно, связано с хлопьевидными гидратами оксида алюминия на поверхности, образованными в ходе обработки оксида в кипящей воде. В итоге

получается, что для нанопористого оксида алюминия толщиной 26 мкм напряжение пробоя может быть увеличено до 1500 В. Вышеизложенное показывает, что совокупность методик позволяет в широком диапазоне изменять изоляционные свойства нанопористого оксида алюминия. Однако, исходя из того, что матрица оксида алюминия изначально характеризуется только сопротивлением барьерного слоя оксида алюминия, необходимо ввести дополнительную технологическую стадию заполнения её в целях использования в изоляционных целях.

1.1.9 Заполнение нанопористого оксида алюминия

Для того чтобы использовать нанопористый оксид алюминия в целях изоляции, необходимо рассмотреть заполнение его неорганическими наполнителями со схожими свойствами, в том числе, обеспечивающими необходимую величину напряжения электрического пробоя.

Однако, рассматривая этот вопрос, нужно учитывать размер имеющихся пор, так как это непосредственно влияет на их заполнение. В соответствии с этим, рассматривается заполнение пор жидкофазными прекурсорами, способными обеспечить выделение компонента с необходимыми свойствами.

В работе [76] было выращено нанопористое покрытие в электролите щавелевой и фосфорной кислот, диаметр пор составлял от 60 до 100 нм. Выращенная матрица была пропитана триэтоксиоктилсиланом в течение двух часов в растворе аммиака при pH=8, затем высушена на воздухе. Схема реакции с гидроксидом алюминия, содержащимся в нанопорах после выращивания оксида, представлена на рисунке 1.30.

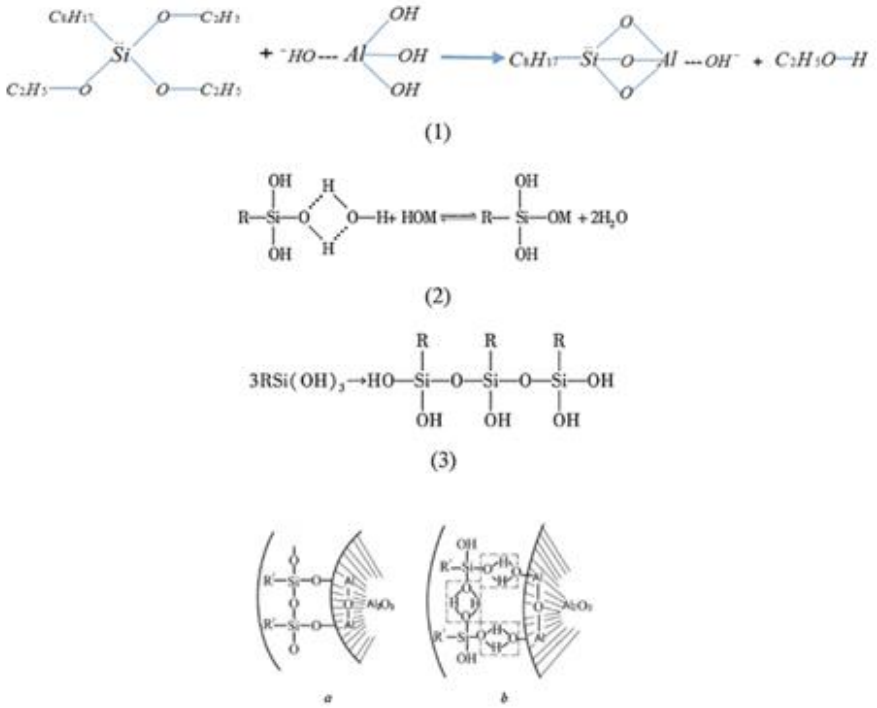


Рисунок 1.30 – Поэтапный механизм взаимодействия триэтоксиоктилсилана с нанопористым оксидом алюминия [76]

Это позволяет ввести в нанопористый оксид алюминия кремний-содержащий прекурсор оксида кремния, однако требуется принять во внимание необходимость удаление углерода из системы в виде летучих компонентов и разложение прекурсора до оксида кремния. В данном случае необходимо подобрать наиболее подходящий силан из группы оксисиланов.

В работе [77] упоминается разложение в кислой среде тетраэтоксисилана (ТЭОС), температура кипения которого составляет 165 °C. При действии 12 М HCl на ТЭОС гидролиз происходит очень быстро с выделением тепла и образованием геля продуктов реакции. Реакция, происходящая в ходе гидролиза ТЭОС, показана на рисунке 1.31.

Рисунок 1.31 – Реакция гидролиза ТЭОС в кислой среде [77]

Однако для заполнения нанопор оксида алюминия требуется проникновение ТЭОС в поры и проведение процесса гидролиза в «мягком» режиме с удалением органических продуктов в газовой фазе, а скорость гидролиза является зависимой от кислотности среды. При этом согласно литературным данным, при уменьшении кислотности ниже 0,003 М по HCl гидролиз не завершается в течение сотен часов. Соответственно, необходимо подобрать режим, при котором гидролиз и конденсация ТЭОС до диоксида кремния доходит до 95-100 %. Соответствующие условия были исследованы в работе [77] и показаны в таблице 1.2.

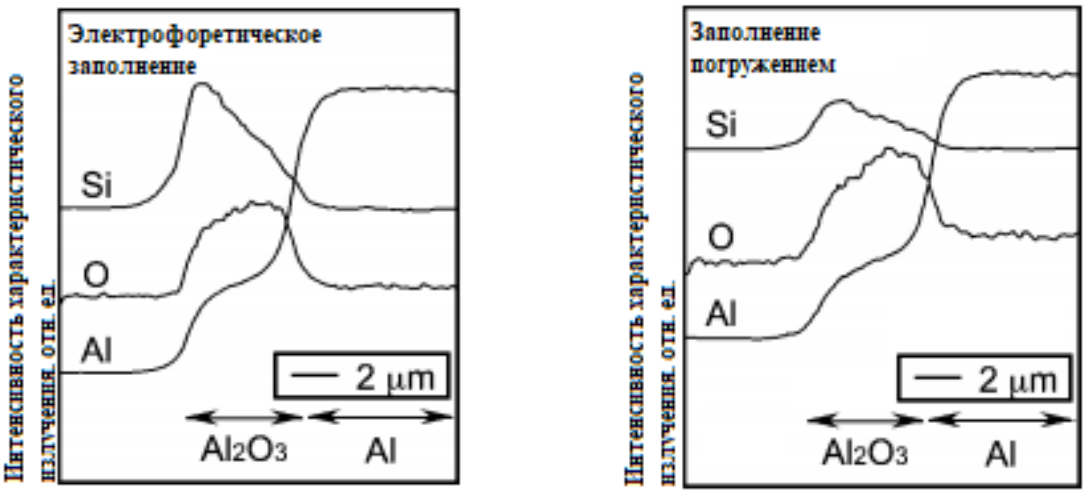
Таблица 1.2 – Режимы гидролиза и конденсации диоксида кремния в кислой среде из ТЭОС [77]

№ опыта	Начальная концентрация раствора, моль/л			Время, ч	Степень гидролиза, %	Конденсация продуктов гидролиза, %
	HCl	ТЭОС	H_2O			
1	0,063	0,1924	1,432	2	100	86
2	0,0281	0,2043	1,592	1,33	97	91
3	0,0053	0,2132	1,470	6,66	100	97
4	0,0029	0,168	1,594	160	100	-
5	0,0022	0,358	2,450	500	90	-
6	0,0016	0,2095	1,207	1	40	100
7	0,000022	0,2132	1,249	170	10	-

Гидролиз в водно-спиртовых средах приводит к полимеризации ТЭОС в полисилоксаны, которые имеют повышенную температуру кипения, и в случае ведения процесса гидролиза при повышенных температурах в присутствии большого количества воды и перемешивания в присутствии катализатора может быть осажден диоксид кремния по реакциям конденсации и гидролиза [78].

Исследователями в работе [79] рассмотрено электрофоретическое заполнение нанопористого оксида алюминия, полученного анодированием в

растворах фосфорной и серной кислот. Золь оксида кремния получали из коммерческого золя с диаметром частиц 5 нм. Он был очищен в ионообменной колонне, затем подвергнут гидротермальной обработке для растворения примесей, содержащихся внутри частиц, с повторной чисткой на ионообменной смоле в колонне. Конечный размер частиц составлял около 20 нм. Электрофоретическое осаждение диоксида кремния 2 вес. % проводили при pH = 3 при потенциале - 0,5 В относительно хлорсеребрянного электрода сравнения. Результаты такого осаждения приведены на рисунке 1.32, оценены при помощи энергодисперсионного анализа.



а) б)

Рисунок 1.32 – Профили содержания элементов в нанопористом оксиде алюминия, заполненном наночастицами оксида кремния при помощи а) электрофоретического заполнения и б) погружением в раствор [79]

В данном случае в связи с положительным зарядом стенок нанопор также происходит заполнение нанопор оксида алюминия диоксидом кремния вследствие компенсации зарядов при pH больше 2-х. При pH, равном 2, находится изоэлектрическая точка. Также необходимо отслеживать потенциал осаждения, так как при изменении потенциала происходит выделение кислорода и водорода в случае применения гальваностатического электрофореза. В работе [80] проводили электрофоретическое осаждение диоксида кремния из растворов 1,2 г/л SiO_2 в этаноле при pH = 6,97 на анод (X2CrNiMo17) при 30 В. Прибыль массы диоксида

кремния, осажденного на нержавеющей стали, имела линейную зависимость от времени.

Альтернативным путем является осаждение прекурсоров оксида алюминия. В работе Джонсона и Шнеттлера [81] рассматривается осаждение сульфата алюминия из раствора сульфата алюминия методом вымораживания. Однако сульфат алюминия, хотя и является широко доступным соединением, наиболее полно разлагается только при отжиге выше 850 °C, что показано на рисунке 1.33. Но при таких температурах нанопористый оксид испытывает интенсивный фазовый переход, упоминаемый в разделе 1.1.6 и работе [82], с образованием трещин и изменением морфологии, что может быть неприемлемым для некоторых технологий. В работе Като и Даимона [83] рассматривались иные методики осаждения сульфата алюминия с морфологией осадка в виде листков, однако, несмотря на сниженную температуру разложения, составляющую около 700 °C в течение 6 часов, температура конверсии в оксид алюминия остаётся слишком высокой.

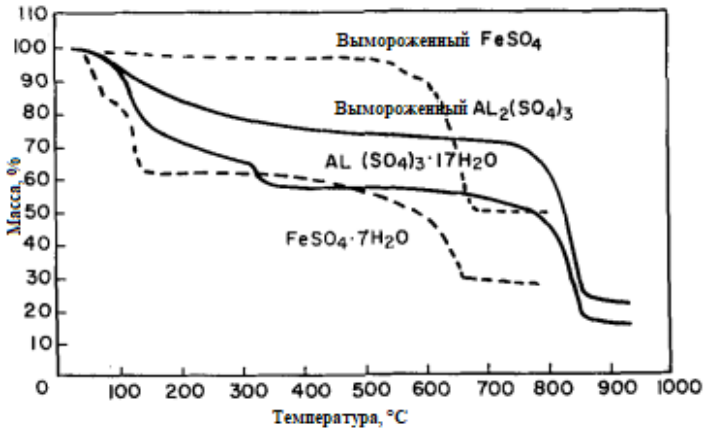


Рисунок 1.33 – Термогравиметрия сульфатных соединений алюминия и железа, осажденных методом вымораживания [83]

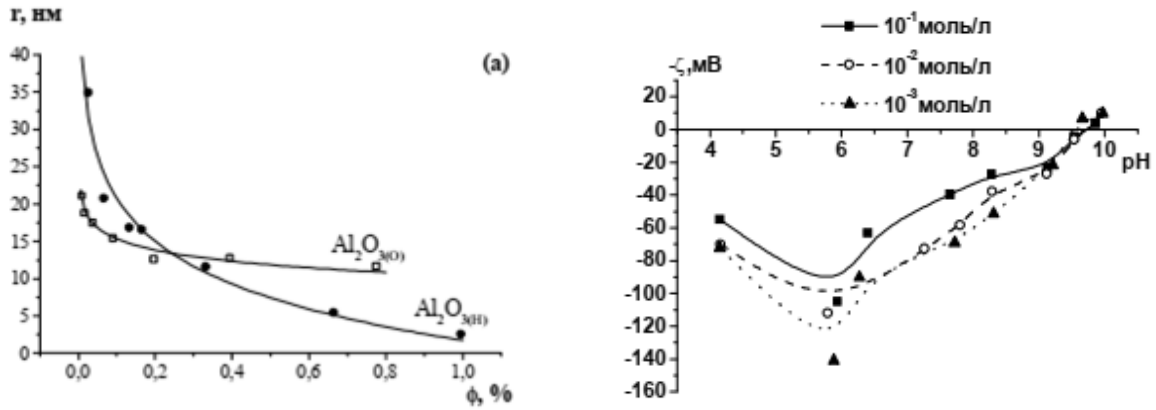
В работе [84] рассмотрено запечатывание нанопористого оксида алюминия, полученного анодированием в щавелевой кислоте 40 г/л при 40 В постоянного напряжения. Образец запечатывался в растворе алюмината натрия в различных

условиях с применением сушки на воздухе в комнатных условиях. В работе [84] оценивали коррозионный ток и достигли его снижения на два порядка. Несмотря на то, что запечатанные образцы имели большее сопротивление пористого слоя, заполнение натрием не позволяет улучшить достаточным образом изоляционные характеристики покрытия.

Применение трихлорида алюминия в работе [85] в растворе при pH = 3,0 приводит к осаждению гидроксидов алюминия с конечным pH в диапазоне от 7 до 10, что позволяет регулировать фазу осаждаемого гидроксида от бемита к байериту с примесями нордстрандита, соответственно. γ-Al_2O_3 выделяется из бемита при температуре 600 °C, а из байерита кристаллизация оксида алюминия в γ-фазу начинается только при 800 °C.

Однако, исходя из назначения изоляционного покрытия, которое выращивается на металлическом алюминии, применение таких температур нецелесообразно в связи с высокой подвижностью металлического алюминия или плавлением при таких температурах. Наиболее низкую температуру разложения имеет нитрат алюминия около 200 °C [86]. В работе [87] было изучено его разложение. При 200 °C начинает образовываться аморфный оксид алюминия.

В работе [88] изучали условия синтеза, электрокинетические и электроповерхностные свойства оксида алюминия для гидрозолей оксида алюминия, полученных из нитрата алюминия. На рисунке 1.34 приведены зависимости среднего радиуса частиц от объёмной доли дисперсной фазы, которые указывают на возможность формирования частиц оксида алюминия диаметром менее 20 нм и с отрицательным дзета-потенциалом в фоновом электролите LiCl. Такие характеристики могут позволить поместить частицы оксида в нанопоры при размере нанопор, большем, чем размер частиц, и при компенсации зарядов стенок пор.



а) б)

Рисунок 1.34 – а) Зависимости размера частиц оксида алюминия от объёмной доли дисперсной фазы, полученных гидролизом из неорганической (н) и органической соли (о); б) дзета-потенциал частиц для золей, полученных гидролизом неорганической соли [88]

Таким образом, оптимальными путями заполнения нанопор в целях повышения их изоляционных свойств является использование трёх методик: заполнение нанопор оксида алюминия органосиланами и их разрушение до диоксида кремния, электрофоретическое/химическое осаждение диоксида кремния в нанопоры и осаждение нитратов алюминия с гидролизом до оксида алюминия.

Заключение литературного обзора

Исходя из рассмотренного в литературном обзоре материала традиционными электролитами для получения нанопористых покрытий из оксида алюминия являются водные растворы серной кислоты. Напряжения выше 20 В для анодирования алюминия чаще всего не используют для формирования нанопористых покрытий ввиду увеличения их дефектности и потери самоорганизованного расположения нанопор, а снижение напряжения или концентрации кислоты в электролите снижает скорость роста покрытия, диаметр нанопор и пористость. Нами выбраны электролиты на основе серной кислоты с концентрацией 10 и 20 % при напряжениях до 20 В для изучения образования и получения изоляционных покрытий или матриц из оксида алюминия, нанопор в них, влияния условий синтеза, таких как время, напряжение анодирования и концентрация кислоты в электролите на диаметр пор и толщину образуемого покрытия. Выбор температуры делается исходя из растворимости образованного покрытия в электролите. Для сернокислотных электролитов необходимо применять пониженные температуры для улучшения самоорганизации положения нанопор в покрытии и уменьшения количества дефектов, с чем связан выбор диапазона температур для анодирования от 0 до 25 °С. При этом чем ближе к 0 °С, тем более самоорганизованы поры в покрытии. Согласно представленным в литературном обзоре данным, покрытия из нанопористого оксида алюминия, получаемого анодированием в серной кислоте, могут обладать нетрадиционными для керамики механическими свойствами, в том числе эластичностью, и необходимыми электроизоляционными характеристиками. Однако, несмотря на имеющиеся зависимости свойств покрытий от подложки и условий её анодирования, ранее исследователями не проводилось изучение характеристик покрытий, сформированных на алюминии электротехнической марки или на композиционных металлических образцах, состоящих из проводника, покрытого алюминием. Изучение образования и получение нанопористых матриц из оксида алюминия, их заполнения алюмофосфатным связующим, может позволить улучшить электрофизические свойства покрытия и получить композиционные изоляционные

наноструктурированные оксидные покрытия. Несмотря на то, что выращивание матриц из нанопористого оксида алюминия в водных растворах серной кислоты достаточно широко применяется, диапазон регулирования свойств покрытия параметрами синтеза мал. Получаемые покрытия обладают повышенными модулем Юнга и твердостью в сравнении с матрицами, получаемыми в водных растворах щавелевой кислоты. Указанное приводит к необходимости изучения и получения матриц в электролитах, содержащих щавелевую кислоту. Преимуществом таких электролитов и получения в них матриц анодированием является то, что диапазон возможных токовых характеристик значительно шире, чем для электролитов на основе серной кислоты, до 170 В. Такой диапазон токовых характеристик позволяет изучить получение нанопористых покрытий при применении режимов анодирования с циклическими или периодически изменяющимися токовыми характеристиками на ванне анодирования. Такие токовые режимы оказывают значительное влияние на наноструктуру матриц, что необходимо исследовать для получения наноструктурированных покрытий. Также матрицы, выращенные в электролитах на основе щавелевой кислоты, обладают более привлекательными механическими свойствами. В том числе необходимо рассмотреть получение матриц в водных электролитах со щавелевой кислотой и дополнительными компонентами - лимонной, борной кислотой и изопропанолом в связи с тем, что имеется пример получения эластичных керамических матриц в таких электролитах [64-66]. К недостаткам данного примера можно отнести наличие большой концентрации упомянутых компонентов в электролите, что может приводить к повышенной дефектности покрытий и внедрению избыточных примесей в формируемые матрицы оксида алюминия. В связи с чем необходимо уменьшить концентрацию данных компонентов в электролите. Также не рассмотрено применение режимов с циклическим или периодическим изменением токовых характеристик анодирования, что может позволить получать матрицы с достаточными характеристиками толщины и эластичности для получения покрытия с необходимыми изоляционными свойствами без применения методик высоковольтного барьерного анодирования. Несмотря на перспективность

получения матриц покрытий в указанных условиях, их изоляционные свойства могут иметь недостаточную величину, в связи с чем необходимо рассмотреть заполнение нанопор в них дополнительными неорганическими компонентами, обеспечивающими изоляционные свойства, такими как оксид кремния или оксид алюминия. Задача заполнения нанопор в матрицах может быть решена при применении методик, позволяющих поместить изоляционные компоненты в поры размером от 20 до 100 нм. Соответственно данным литературного обзора целесообразно рассмотреть получение оксида кремния непосредственно в нанопорах путем химического разложения этоксисиланов или же помещение частиц наноразмерного оксида кремния в нанопоры электрофоретическим путем. Такие неординарные методики рассмотрены в связи с тем, что получаемые матрицы нельзя загрязнять компонентами, способными ухудшить электроизоляционные свойства покрытия. Изучение и применение указанной совокупности методов и приемов должно обеспечить получение из заполненных матриц нанопористого оксида алюминия, сформированных анодированием в электролитах, композиционных наноструктурированных изоляционных оксидных покрытий.

Выводы к главе 1

- Имеется множество моделей механизма роста нанопористого оксида алюминия, однако только их совокупность может наиболее полно описать процессы непосредственного образования оксида алюминия необходимой морфологии и побочные процессы, происходящие в ходе анодирования алюминия.
- Матрица нанопористого оксида алюминия может быть выращена в водных растворах различных кислот при приложении на электрохимическую ячейку напряжения. В то же время существует несколько подходов к выращиванию оксида алюминия: гальваностатический, потенциостатический, либо смешанный.
- Подбор электролита и режимов анодирования осуществляется исходя из технологической целесообразности и необходимой совокупности свойств и морфологии получаемого оксида алюминия. Необходимо осуществить подбор электролитов и режимов выращивания матриц нанопористого оксида алюминия для технологического цикла.
- Матрицы нанопористого оксида алюминия не обладают достаточными величинами электроизоляционных характеристик. В этой связи формируется задача заполнения пор такого оксида.
- Определены некоторые подходы к заполнению матриц нанопористого оксида алюминия. Однако необходимо экспериментально исследовать методы и их технологические параметры для обеспечения необходимых изоляционных свойств для матриц различных размеров.
- Механические свойства оксида алюминия, полученного в различных электролитах, позволяют создавать материалы, которые могут обладать нетипичными для керамических материалов свойствами, такими как эластичность, в том числе эластический возврат (последействие). При этом иметь пониженную твердость и модуль упругости, что в совокупности может приводить к изменению хрупкого механизма деформации на пластический.
- Механические свойства нанопористого оксида алюминия, получаемого анодированием, зависят от группы факторов, таких как состав электролита,

геометрические параметры получаемого покрытия. Возможен синтез матриц с необходимыми свойствами под функциональные задачи покрытия.

Глава 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РАБОТЫ

2.1 Методология работы

В процессе выполнения работы для получения матриц нанопористых покрытий были использованы методы анодного окисления алюминия в различных электролитах с применением различных токовых режимов анодирования с целью достижения необходимой толщины нанопопористой матрицы. Достижение необходимой толщины требуется для обеспечения необходимого уровня изоляционных свойств. Анодирование проводили в цилиндрической стеклянной емкости объемом 1 литр, в которой находился водный электролит в количестве 0,5 литра, в него погружали рабочий электрод (анод) из алюминия в виде проволоки или пластины, или проволочный образец с покрытием из алюминия, и противоэлектрод (катод) из нержавеющей стали. Отношение площадей электродов «катод»/«анод» составляло не менее 2:1. После погружения электродов в электролит на них при помощи программируемого источника тока EA-PSI 9080-60 (Elektroautomatic, Germany) или АКИП 1105 (Китай) накладывали в требуемом режиме постоянный ток заданной величины или напряжения, после чего начиналось образование оксида алюминия на аноде и выделение водорода на катоде. Межэлектродное расстояние составляло 6±1 см. Электроды на указанном расстоянии были расположены параллельно друг другу, форму анода варьировали как указано ранее, а катод имел постоянную форму в виде пластины. Плотность тока приводилась к начальной площади анода ввиду её изменения после образования нанопористого покрытия, так как активной поверхностью электрода становятся донышки образующихся нанопор. Схематический вид установки представлен на рисунке 2.1.

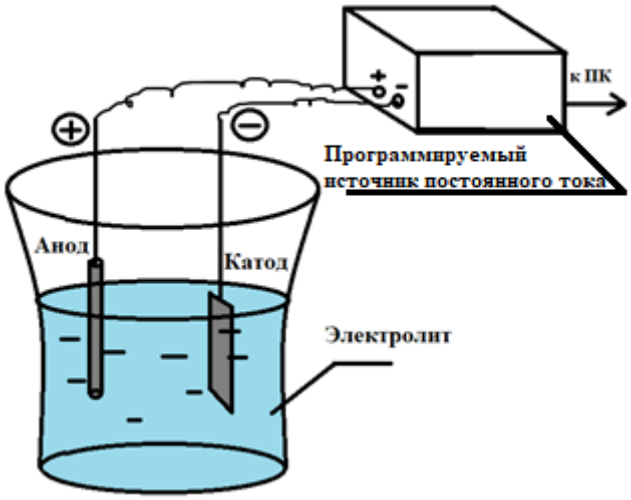


Рисунок 2.1 – Схематический вид установки для анодирования алюминия и схема расположения электродов

Выбор электролита был построен на комплексном подходе, оценивающем возможности варьирования характеристик продукта и достижимые результаты согласно литературным данным. Для исследований были выбраны сернокислые электролиты, так как в них возможно выращивать матрицы оксида алюминия с высокими скоростями роста и варьированием параметров пор при комнатных и пониженных температурах в соответствии с литературными данными о росте оксидов алюминия. Также были исследованы электролиты на основе смеси щавелевой, борной, лимонной кислот с органическими добавками. Согласно литературным данным, несмотря на сниженные характеристики скоростей роста и стабильности электролита, получаемые покрытия могут обладать иной морфологией оксида алюминия и нетипичными механическими характеристиками, которые могут обеспечить лучшие характеристики для изделий из алюминия, подвергаемых формоизменению.

Кинетика роста таких выращиваемых покрытий была оценена при помощи оптической и электронной микроскопии, так как при выращивании оксида алюминия конечный продукт является твердым и компактным. Исследование кинетики роста позволяет прогнозировать время выращивания оксидов заданной толщины. Оценка кинетических параметров происходила с учетом толщины образующихся покрытий, определяемой при использовании микроскопов Olympys

GX-71, Mira Tescan 3, Carl Zeiss AURIGA Cross Beam, Jeol JSM-6390LA, так как комбинация оптической и электронной микроскопии позволяет сочетать скорость и качество определения морфологии и геометрических характеристик получаемых покрытий.

Требование достижения заданной толщины оксидного слоя при заданных параметрах геометрии нанопор исходит из необходимости обеспечения изоляционных свойств. Литературные данные свидетельствуют о том, что процедура анодирования алюминия не позволяет достичь заданных изоляционных свойств нанопористого покрытия. В этой связи была исследована группа методов заполнения канальных нанопор оксида алюминия.

Для решения задачи заполнения были выбраны различные наполнители и исследовано наполнение различными компонентами нанопористых матриц в целях улучшения изоляционных свойств и заполнения их электроизоляционными компонентами. Также проведены исследования получаемых композиционных покрытий. Были использованы как традиционные методики по типу метода лежащей капли, так и более современные, такие как метод динамического рассеяния света и измерения дзета-потенциала, электронная микроскопия в совокупности с энергодисперсионным анализом, рентгенофазовый анализ. Оценка изоляционных свойств в области параметров электроизоляции производилась при помощи комплекса измерительных устройств, обеспечивающих достаточное представление о таких параметрах, как электрическое сопротивление, электрическая прочность и напряжение пробоя.

2.2 Исходные материалы

Алюминий марки А7Е (чистота 99,7 %) широко применяется в электротехнической промышленности и был выбран в качестве основы для анодирования. Имеющиеся примеси определены путем атомно-эмисионной спектроскопии в дуговом разряде: Fe 0,131; Cu 0,0022; Zn 0,047; Ti 0,017; Si 0,110; Mg 0,0063; Mn 0,0010 ат. %.

Композитный металлический кабель, его основа - медь электротехническая, покрытая слоем алюминия марки А7Е.

Работа была выполнена при использовании реактивов не ниже марок ч.д.а, х.ч. или аналогичной квалификации, были применены следующие реактивы:

Серная кислота, ГОСТ 4204-77,

Гидроксид натрия, ГОСТ 4328-77,

Хромовый ангидрид, ГОСТ 3776-78,

Ортофосфорная кислота, ГОСТ 6552-80,

Щавелевая кислота, ГОСТ 22180-76,

Лимонная кислота моногидрат, ГОСТ 3652-69,

Изопропанол(2-пропанол), ТУ 2632-181-44493179-2014,

Тетраэтоксисилан, ТУ 6-09-5230-85,

Соляная кислота, ГОСТ 3118-77,

Трихлорид алюминия 6-водный, ГОСТ 3759-75,

Аппрет 3-аминопропил-3-этоксисилан, ТУ 2437-132-40245042-2005 с изм. 1,

Спирт этиловый, ГОСТ 18300-87,

Нитрат алюминия 9-водный, ГОСТ 3757-75,

Аммиак, ГОСТ 9-92,

Азотная кислота, ГОСТ 4461-77 с изм. 2.

2.3 Методы исследования

2.2.1 Метод динамического рассеяния света и измерения электрокинетического (дзета) потенциала

Метод динамического рассеяния света заключается в измерении частиц при их диффузии за счёт броуновского движения и при преобразовании изменений в частоте, интенсивности и направления движения света, прошедшего через среду с частицами, и расчете размера частиц и их распределения по размерам по формулам Эйнштейна и Стокса. Определение дзета-потенциала основано на измерении электрофоретической подвижности частиц с использованием эффекта Доплера.

Жидкость с частицами помещают в электрическое поле, под действием которого они перемещаются со скоростью, зависящей от их дзета-потенциала. Эту скорость измеряют при помощи фазового анализа рассеяния света и из неё рассчитывают электрофоретическую подвижность с дальнейшим пересчетом в дзета-потенциал.

Измерения проводили на анализаторе Malvern Zetasizer Nano ZS, в функционал которого входит измерение гидродинамического размера, молекулярного веса, а также дзета-потенциала: диапазон термостатируемых температур: (0 ÷ 90) ± 0,1 °C; минимальный объем образца - 12 мкл; измеряемый диапазон размеров частиц: 0,6 нм — 8,9 мкм; а для измерения дзета потенциала приводятся следующие характеристики: размеры образцов: 3,8 нм — 100 мкм; максимальная проводимость образца - 200 мСм/см; минимальный объём образца - 150 мкл.

2.2.2 Метод электронной сканирующей микроскопии

Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) позволяет получать изображения образца с увеличением более 2000 крат путем сканирования объекта сфокусированным пучком электронов и регистрации детектором сигнала, возникающего в результате взаимодействия электронов с поверхностью образца (глубина проникновения первичных электронов до 1 мкм). Для изучения рельефа поверхности и определения размера частиц используется сигнал, полученный от отражённых электронов.

Анализ проводили на нескольких приборах, в том числе на приборе Mira 3 Tescan. На основании эксплуатационных документов производителя и нормативных документов были выбраны оптимальные условия анализа: вакуум 10^{-11} бар, напряжение на катоде 10-30 кВ, ток на катоде 600 пА.

Также исследования вели на электронном микроскопе Carl Zeiss AURIGA Cross Beam со следующими параметрами: ускоряющее напряжение 0,1 – 30 кВ, ток зонда 120 пА, диаметр зонда 1-1,9 нм.

Источник электронов: катод Шоттки.

Детекторы: детектор вторичных электронов (SE), твердотельный полупроводниковый детектор обратно-рассеянных электронов (композиционный (химический) контраст, ориентационный контраст).

Для проведения дополнительного анализа исследуемых образцов использована приставка для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДА).

Исследования были выполнены при сотрудничестве с центром коллективного пользования №1 УрФУ.

Снимки сканирующей электронной микроскопии получали также в ИХТТ УрО РАН при помощи электронного микроскопа Jeol JSM6390LA, оборудованного приставкой для энергодисперсионного анализа JEOL JED-2300.

2.2.3 Оптическая микроскопия

Микроскоп Olympus GX71 позволяет проводить светло-полевую и темно-полевую микроскопию, в том числе с использованием поляризации света. Обладает увеличительной способностью от x10 до x2000 (набор из 5-и объективов с дополнительной настройкой увеличения x1-2). В совокупности с видеофиксацией и персональным компьютером с программным обеспечением (ПО) SIAMS, микроскоп позволяет получать изображения и производить измерения размеров деталей изображения с точностью до десятых долей микрометра.

2.3 Методики исследования составов материалов

2.3.1 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре Xpert PROMRD с вертикальным гониометром и никелевым фильтром на вторичном пучке на излучении $\lambda_{K\alpha(Cu)}$ с фокусировкой по Бреггу-Брентано [89, 90]. Для расшифровки полученных данных использовали картотеку PDF-2 и специализированную программу полнопрофильного анализа Rietvelda.

Технология детектирования рентгеновского излучения – измерение в широком диапазоне в режиме реального времени (RTMS), на быстродействующем твердотельном детекторе X'Celerator: эффективность регистрации $Cu_{K\alpha}$-не менее 94 %; тип - твердотельный необслуживаемый; пространственное разрешение – не хуже 65 мкм; активная зона облучения – не менее 9мм. х 15мм.

Все чувствительные элементы детектора имеют индивидуальные циклы счетной загрузки. Использование детектора PIXcel не требует установки аттенюатора в связи с большим динамическим диапазоном счета, $25 \cdot 10^6$ имп/сек/лин. Детектор PIXcel регистрирует интенсивность отражения рентгеновского пучка не в отдельной точке, что происходит на пропорциональном счетчике-детекторе, а в диапазоне углов 2Θ от 5 до 80°. Применение детектора PIXcel в комбинации с монохроматором обеспечивает запись рентгенограмм с отличным отношением пик /фон.

2.4 Измерение напряжения пробоя и электрического сопротивления

Требования к электрическим параметрам изоляции, согласно запросам предполагаемого потребителя, соответствовали:

- Пробивному напряжению изоляции проводов должно быть не ниже 420 В.

- Электрическому сопротивление изоляции проводов при напряжении 420 В должно быть не менее 3 МОм.

- При изгибе проводов на стержне диаметром, равным 30 диаметрам провода, не должно быть развитой сетки трещин, проникающей через керамическую изоляцию.

Методика испытаний разрабатывалась исходя из общих подходов к электрическим испытаниям по ГОСТам для изоляционных материалов, однако

ГОСТы для проводов, изолированных керамическими или неорганическими изоляциями, отсутствовали к моменту проведения исследований.

Метод испытания заключался в следующем:

Измерение выполняли при подключении положительного полюса на медный проводник, а отрицательного полюса - на плотно намотанную тонкую алюминиевую фольгу на участке изолированного провода длиной 5 см. После чего выполняли измерение. Алюминиевая фольга обладала следующими геометрическими параметрами: ширина 6 мм, длина 15 см, толщина 100 мкм.

Параметры измерения:

Заданное тестовое напряжение при различных измерениях 400, 450 В при включении на заданное полное тестовое напряжение. Время испытания 5 минут.

Измерительные приборы, используемые в измерениях:

1. Оптический микроскоп – Olympus GX-71.

2. Измеритель сопротивления изоляции (свойств изоляции) – Fluke 1555 10kV Insulation Tester.

3. Измеритель влажности и температуры – Center 313 Humidity-temperature meter.

Для измерений, проводимых на этапе разработки, также использовали мегаомметры Ф4101, ЭС 0210/01, ЭС 0210/02, ЭС-0210/3.

Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРИСТЫХ ПОКРЫТИЙ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧАЕМЫХ АНОДИРОВАНИЕМ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ, СОДЕРЖАЩИХ СЕРНУЮ КИСЛОТУ

Основой для композиционного изоляционного покрытия был выбран оксид алюминия, выращиваемый анодированием. Анодирование позволяет регулировать толщину, пористость и геометрические характеристики получаемого покрытия. Непосредственно от упомянутых свойств зависят электроизоляционные характеристики получаемой матрицы. Согласно литературным данным и проведенным исследованиям, только лишь матрица неспособна обеспечить необходимый уровень эксплуатационных свойств. В этой связи в данном разделе выбрана методика заполнения керамической матрицы жидким компонентом - алюмофосфатным связующим, который впоследствии отверждается в твердую фазу внутри канальных пор. Отвержденная алюмофосфатная связка обладает изолирующими свойствами, которые должны улучшить общую изоляционную способность покрытия.

Эксперименты по выращиванию нанопористых плёнок оксида алюминия в серной кислоте проводили с варьированием напряжения и времени анодирования в условиях комнатной температуры электролита и при 0 ÷ 3 °C в термостатированном реакторе. Электролит представлял собой 20 % водный раствор H_2SO_4. Анод – алюминий марки А7Е, катод – нержавеющая сталь. Согласно литературным данным, пониженные температуры при анодировании позволяют улучшить самоорганизацию нанопор покрытия. Также проводили эксперименты по двухступенчатому анодированию. Такая методика анодирования приводит к улучшению самоупорядочения нанопор в оксидном покрытии, состоящем из оксида алюминия. Основные результаты работы по этому разделу опубликованы в работах [49,91,92]

3.1 Влияние параметров анодирования на геометрические параметры нанопор и покрытия

Эксперименты проводили для выявления влияния напряжения анодирования на диаметр пор и скорость роста нанопористого покрытия. Определение этих зависимостей необходимо для понимания технологических токовых нагрузок и времени, требуемого для выращивания покрытия заданной толщины. Толщина покрытия непосредственно задает изолирующие характеристики матрицы, что было рассмотрено в литературном обзоре. Оксид алюминия, из которого состоит покрытие, формируется по реакциям 2.1-2.3, упоминаемым в литературном обзоре, а принципиальная схема образования покрытия представлена на рисунках 1.1, 1.3-1.5.

$$2Al^{3+} + 3H_2O \Rightarrow Al_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \quad (2.1)$$

$$2Al + 6OH^- \Rightarrow Al_2O_3 + 6H^+ + 3e^- \quad (2.2)$$

$$2Al + 3O^{2-} \Rightarrow Al_2O_3 + 6e^- \quad (2.3)$$

Времятоковые зависимость анодирования в 20 % водном растворе серной кислоты при 20 В и температуре электролита 0 °С показаны на рисунке 3.1.

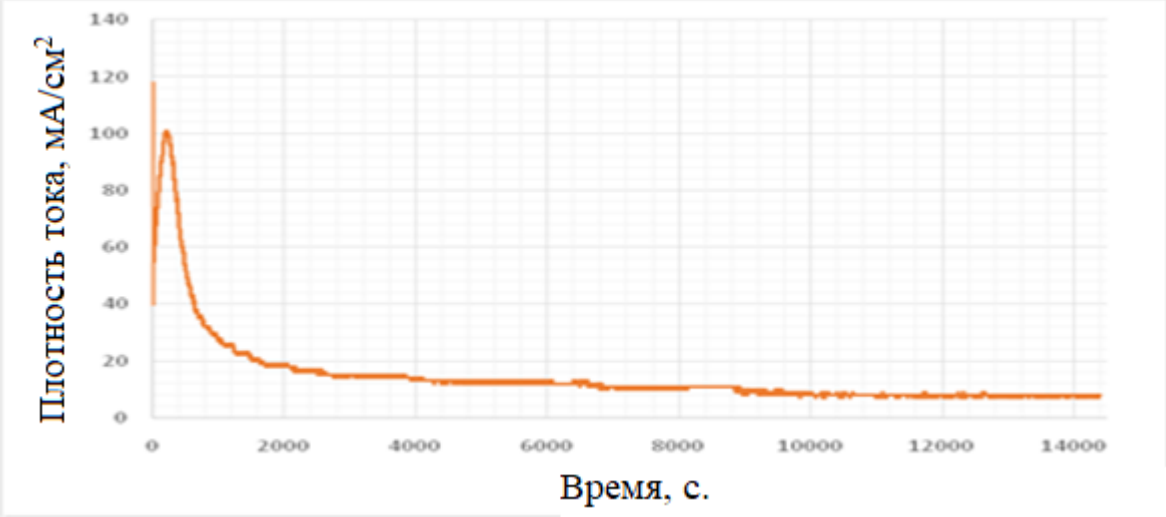


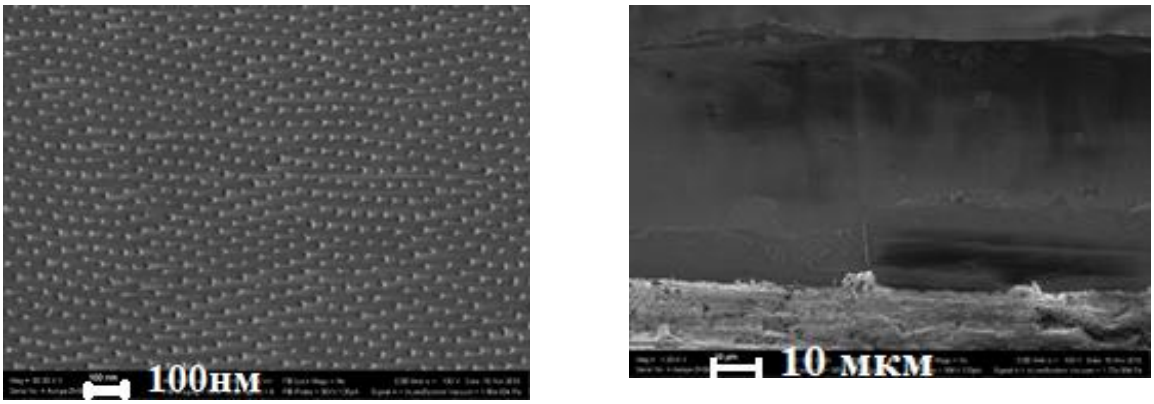
Рисунок 3.1 – Времятоковая зависимость анодирования при 20 В постоянного напряжения в водном растворе 20 % H_2SO_4 при 0 °С в течение 8 часов

Вид времятоковой зависимости соответствует моделям образования нанопористого оксида алюминия по Паркхутику и Шершульски и модели «электрически усиленного» роста пор, описанных в работах [1-3], и подобен виду модельной времятоковой зависимости на рисунке 1.2. По этим моделям рост нанопористого оксида алюминия происходит не только за счет простого окисления алюминия, но и за счёт образования барьерного слоя оксида алюминия с его последующим растворением в местах повышенной локальной растворимости в областях каналов проводимости за счет ослабления Al-O связей в образованном оксиде алюминия. Из рис. 3.1. видно, что процесс анодирования делится на несколько этапов, как отмечалось в литературных источниках. Эти этапы можно разделить следующим образом:

- Резкое понижение тока, связанное с формированием барьерного оксидного слоя, насыщенного анионными остатками соответствующей кислоты.
- Образование каналов проводимости в оксиде, повышение температуры, образование зон локальной повышенной растворимости, «нуклеация» нанопор на поверхности оксида, сопровождающиеся плавным повышением тока.
- Снижение тока, связанное с уменьшением «активной» площади электрода, вход в равновесный режим роста нанопор, который сопровождается установлением постоянных геометрических и диффузионных характеристик, растущих нанопор, прекращение роста нанопор на дефектах, наследованных из металла (точечные дефекты, интерметаллиды, нерастворимые оксиды примесей).

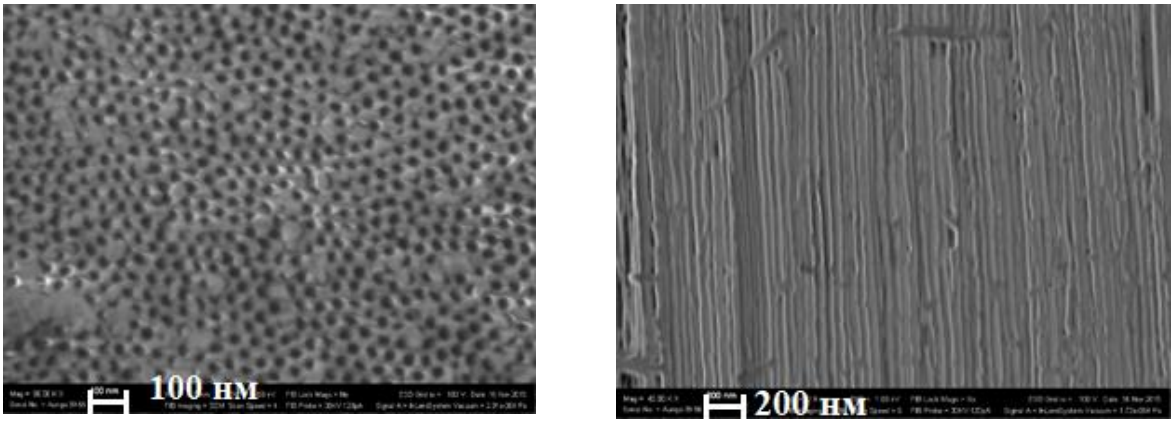
Дальнейший анализ при помощи электронной микроскопии позволяет установить изменение параметров геометрии нанопор и толщины покрытия в зависимости от этапности анодирования. Согласно [1], двухэтапное анодирование со стравливанием первично выращенного нанопористого покрытия позволяет повысить степень самоупорядоченности пор на поверхности оксида. Достаточное время для роста первичного слоя оксида алюминия, выращиваемого в серной кислоте заданной концентрации, составляет 2 ч. В дальнейшем рассмотрено выращивание конечного нанопористого покрытия в течение 2, 4 и 8 часов для

оценки кинетики роста оксида на втором этапе анодирования при напряжении 20 В. Получившиеся покрытия были проанализированы при помощи СЭМ, представлены на рисунках 3.2 - 3.4.



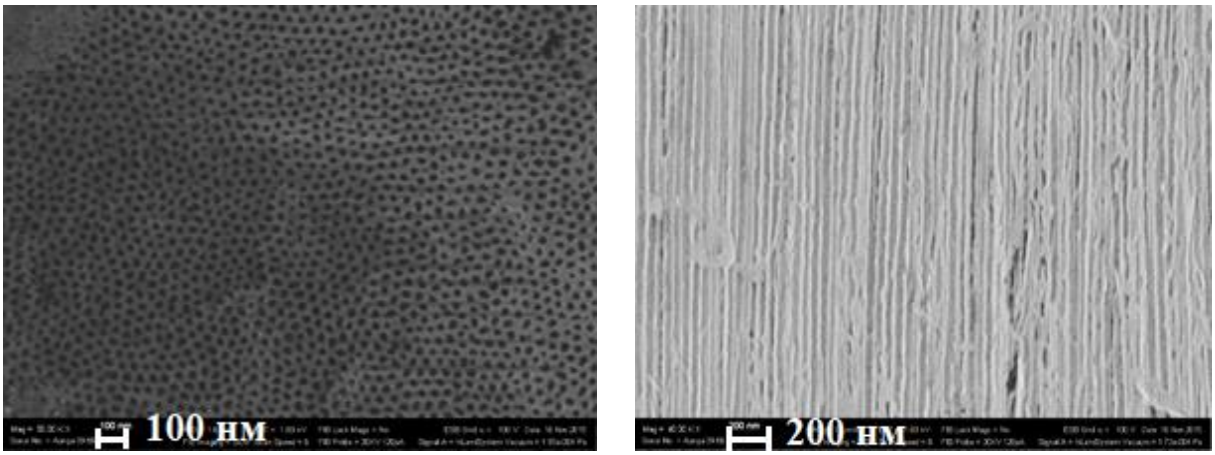
а) б)

Рисунок 3.2 – Микроструктура нанопористого оксида алюминия, полученного анодированием алюминия в 20 % водном растворе H_2SO_4 при 20 В и 0 °С в течение 2-х часов. Поверхность нанопористого покрытия (а), увеличение х80 000, и поперечный шлиф (б), увеличение х1 000



а) б)

Рисунок 3.3 – Микроструктура нанопористого оксида алюминия, полученного анодированием алюминия в 20 % водном растворе H_2SO_4 при 20 В и 0 °С в течение 2-х часов предварительного анодирования и 4 часов основного анодирования. Поверхность нанопористого покрытия (а), увеличение х80 000, и поперечный шлиф (б), увеличение х40 000



а) б)

Рисунок 3.4 – Микроструктура нанопористого оксида алюминия, полученного анодированием алюминия в 20 % водном растворе H_2SO_4 при 20 В и 0 °С в течение 2-х часов предварительного анодирования и 8 часов основного анодирования. Поверхность нанопористого покрытия (а), увеличение х50 000, и поперечный шлиф (б), увеличение х40 000

Возвращаясь к модельным представлениям о росте нанопористого оксида алюминия, можно предположить, что модель роста оксида алюминия по механизму трещинообразования и заращивания, представленная в разделе 1.1.3.1 на рисунке 1.3, не полно описывает образование покрытия. Согласно этой модели, на поперечных сечениях выращенного оксида алюминия должны иметься следы образования и заращивания оксида, но в нашем случае такого не наблюдается.

Анализируя оптические и СЭМ изображения, можно провести анализ кинетики роста оксида алюминия по толщине полученного слоя. На рисунке 3.5 представлены результаты измерения толщины выращенного оксидного слоя в зависимости от времени анодирования.

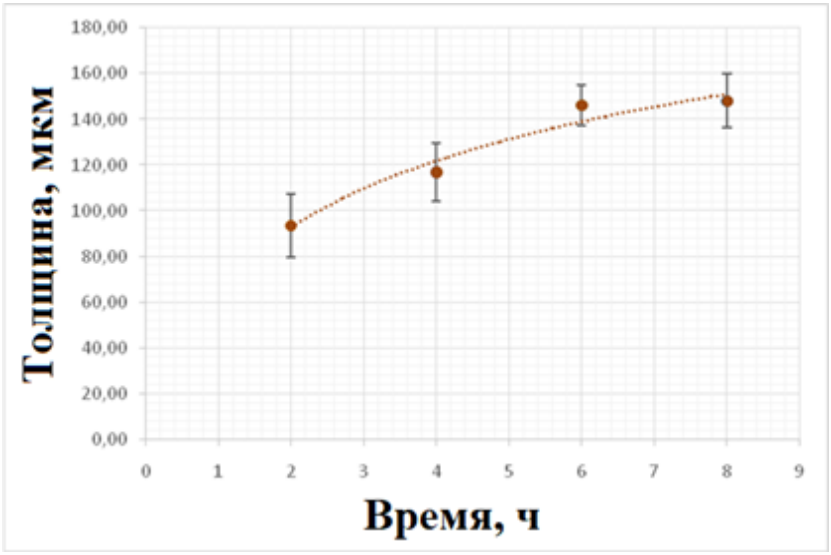


Рисунок 3.5 – Зависимость толщины нанопористого покрытия от времени анодирования в 20 % водном растворе H_2SO_4 при 20 В и температуре 0 °С

Математически наиболее корректно такая кривая описывается логарифмической зависимостью (3.1):

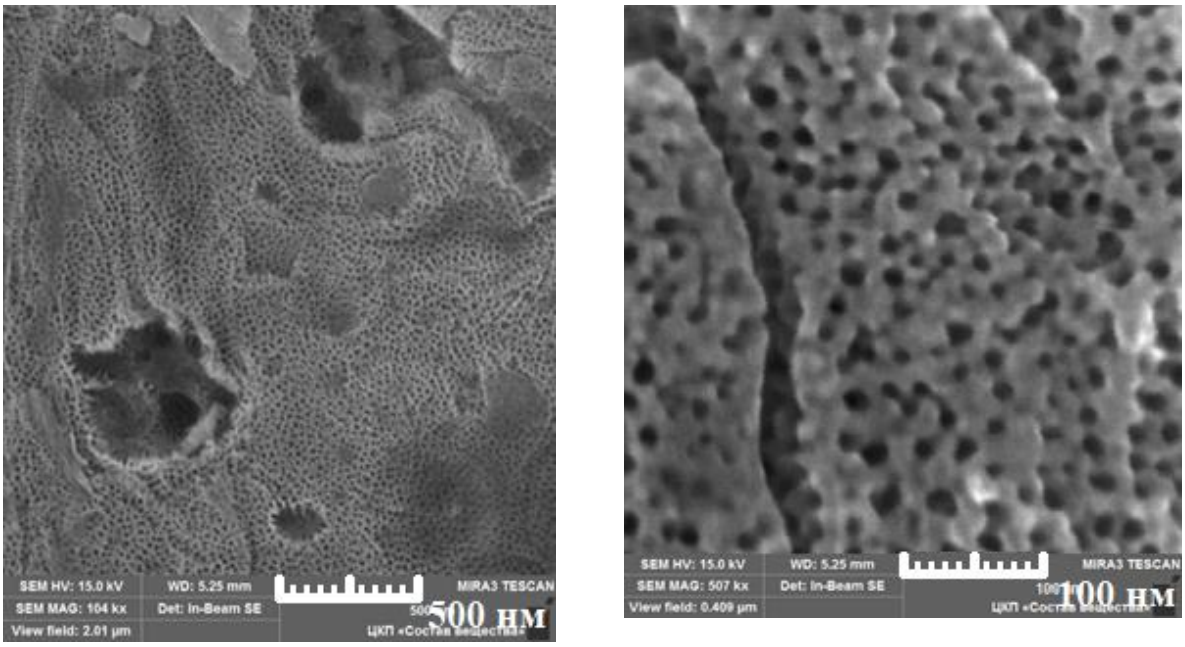
$$h = 42.34 \cdot \ln(\tau) + 63.165 \qquad (3.1)$$

где h – толщина слоя оксида, мкм, τ – время анодирования.

Хотя такое математическое описание справедливо только для заданных условий, характерный вид кинетической кривой является одинаковым для температурного диапазона 0 ÷ 25 °С, что подтверждается литературными данными [1, 3, 11]. Для оценки образующихся дефектов анодного покрытия был проведен ряд экспериментов по анодированию при пониженных концентрациях серной кислоты в электролите и напряжении анодирования. Применение пониженных характеристик для уменьшения скорости роста оксида алюминия обусловлено повышенной дефектностью металлического алюминия и мягкими условиями анодирования. Пониженная скорость роста оксида алюминия и мягкие условия требуются для того, чтобы дефекты алюминия наследовались нанопористым покрытием. Таким образом анодирование вели в одну стадию в водном растворе серной кислоты 10 % при 10 В постоянного напряжения.

Образец представлял собой медную проволоку, на которую путем холодного волочения был нанесен слой металлического алюминия марки А7Е.

Результат анодирования в таких условиях представлен на СЭМ изображении на рисунке 3.6.



а) б)

Рисунок 3.6 – Микроструктура нанопористого оксидного покрытия, полученного в 10 % водном растворе H_2SO_4 при 10 В анодированием алюминия, нанесенного волочением на медную проволоку. Поверхность нанопористого покрытия при увеличении х104 000 (а), х507 000 (б)

Диаметр нанопор составляет 13±5 нм, что согласуется с литературными данными [1, 35, 39-46] о зависимости диаметра нанопор от напряжения анодирования.

Однако только в малом количестве работ [47] рассматривают анодирование алюминия в напряженном состоянии и при наличии дефектов, образующихся при анодировании такого вида материалов. На рисунке 3.6 видно, что некоторые примеси в ходе анодирования были растворены. Анодирование в образовавшейся каверне продолжается, и за счет малой площади таких дефектов исходного металла, около 2,5 мкм^2, на времятоковой зависимости не будет наблюдаться никаких изменений. Однако проведенные эксперименты в работах [48, 49] показывают, что такие места являются активной зоной выделения газовых пузырей. Это определяет

необходимость проводить термообработку металла при использовании композиционных образцов для снятия напряжений в металле.

Согласно литературным данным, наиболее подходящим режимом термообработки для алюминия является выдержка при 400 °С в течение 1 часа. При этих условиях за счёт образующейся в воздушной среде сплошной плотной оксидной плёнки на алюминии металл не окисляется вглубь. Предварительную обработку раствором NaOH термообработанного алюминия проводили в течение 1 минуты при комнатной температуре для удаления имеющихся на поверхности загрязнений и тонкой (порядка 10 нм) плотной оксидной плёнки перед процессом анодирования. Такая предварительная термообработка использована в дальнейшем при анодировании алюминия, находящегося в напряженном состоянии, для выращивания на алюминии наименее дефектных покрытий.

3.2 Заполнение нанопористого оксида алюминия

Как упоминалось ранее, только лишь оксидная матрица не способна обеспечить должные изоляционные свойства, в связи с чем её поры необходимо заполнить дополнительным изолирующим компонентом.

Заполнение нанопористого оксида водным раствором алюмофосфатного связующего (АФС) проводили путем нанесения его на поверхность оксидной матрицы смачиванием с последующей термообработкой. Для оценки проникновения и взаимодействия алюмофосфатного связующего и матрицы нанопористого оксида алюминия определяли угол смачивания по методу лежащей капли. Эксперименты проводили на оксиде алюминия, полученном анодированием в водном растворе 20 % H_2SO_4 в течение 4 ч при температуре 0 °С. Такой оксид алюминия обладает канальными порами диаметром около 20 нм. Пример эксперимента для определения угла смачивания по методу лежащей капли АФС на нанопористом покрытии представлен на рисунке 3.7.

Рисунок 3.7 – Эксперимент по определению угла смачивания методом лежащей капли АФС на нанопористом покрытии

Среднее значение угла смачивания при температуре 22 °С по результатам трех параллельных опытов составило 42,5°.

Среднее значение угла смачивания определяли по формуле (3.2):

$$\bar{\theta} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} \theta_i \qquad (3.2)$$

где θ_i – результат единичного измерения угла смачивания,

n – количество измерений.

Результаты эксперимента показали, поверхность нанопористого оксида хорошо смачивается раствором АФС (угол смачивания $\theta<90°$), что позволяет ожидать хорошее проникновение связующего в поры оксидного слоя. Введенное в нанопоры алюмофосфатное связующее было термообработано в 2 этапа при температурах 140 и 250 °С, с длительностью этапов 24 и 48 часов соответственно. Режим термообработки выбран на основании ранее проведенных нами исследований в работе [92] с учетом имеющихся литературных данных термогравиметрического анализа (ТГА) [93] и приведен на рисунке 3.8. В результате такой термообработки АФС превращается в $Al(PO_3)_3$ и $AlPO_4$, через одно- и двузамещенные гидрофосфаты алюминия и полифосфат алюминия [93, 94].

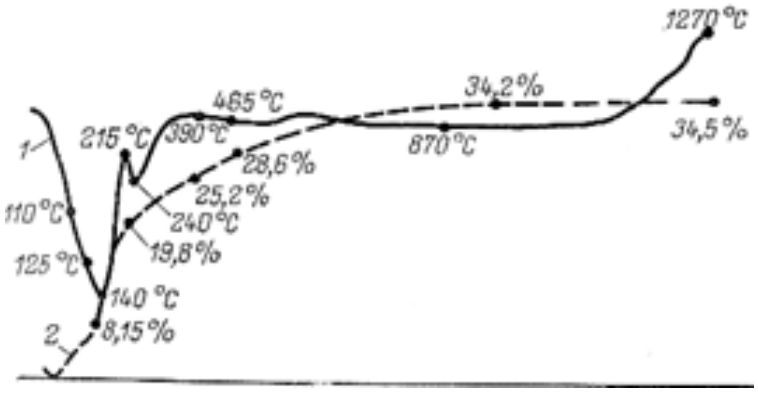
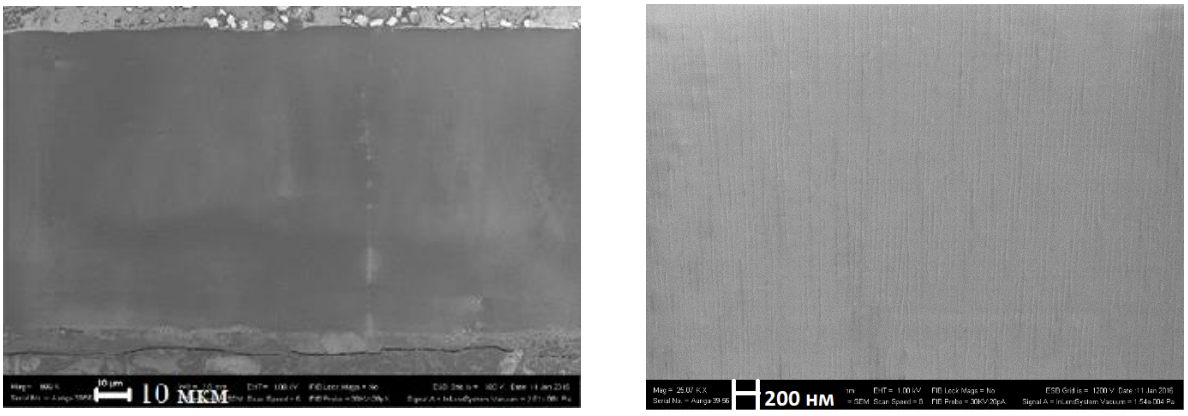


Рисунок 3.8 – Результаты термогравиметрического анализа алюмофосфатного препарата на воздухе [93]

В дальнейшем при помощи СЭМ и энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДА) подтверждено хорошее проникновение алюмофосфатного препарата в канальные нанопоры оксида алюминия и его закрепление в нанопористой матрице, что показано на рисунке 3.9.



а) б)

Рисунок 3.9 – Микроструктура нанопористого оксида алюминия, заполненного отвержденным алюмофосфатом. Шлиф нанопористого покрытия при увеличении х600 (а), х25 000 (б)

СЭМ изображения структуры нанопористого покрытия из оксида алюминия в поперечном сечении подтверждают, что АФС проникло в канальные поры, однако состав, образованный внутри пор, является менее твердым по сравнению с

оксидом алюминия. Поэтому при подготовке шлифа наблюдается выкрашивание наночастиц отвержденного материала из поперечного сечения нанопор оксида алюминия. В ходе ЭДА на СЭМ ускоряющее напряжение составляет 20 кВ, что отвечает глубине проникновения излучения порядка 100÷500 нм. Это гарантирует анализ в объеме покрытия и снижает ошибку определения элементов. Полученные данные атомного состава покрытия в виде профилей по глубине представлены на рисунке 3.10.

Из данных ЭДА видно, что сигнал фосфора Kα1 линии наблюдается по всей глубине заполненной нанопористой матрицы оксида алюминия. Соотношение «сигнал – шум» достаточно мало в ходе анализа, на что влияет низкая пористость образцов, полученных анодированием в серной кислоте. Однако из профилей ЭДА видно, что сигнал фосфора наблюдается по всему шлифу матрицы оксида алюминия. Это подтверждает факт заполнения матрицы. В результате анодирования алюминия и последующего заполнения канальных нанопор получено композиционное наноструктурированное изоляционное покрытие.

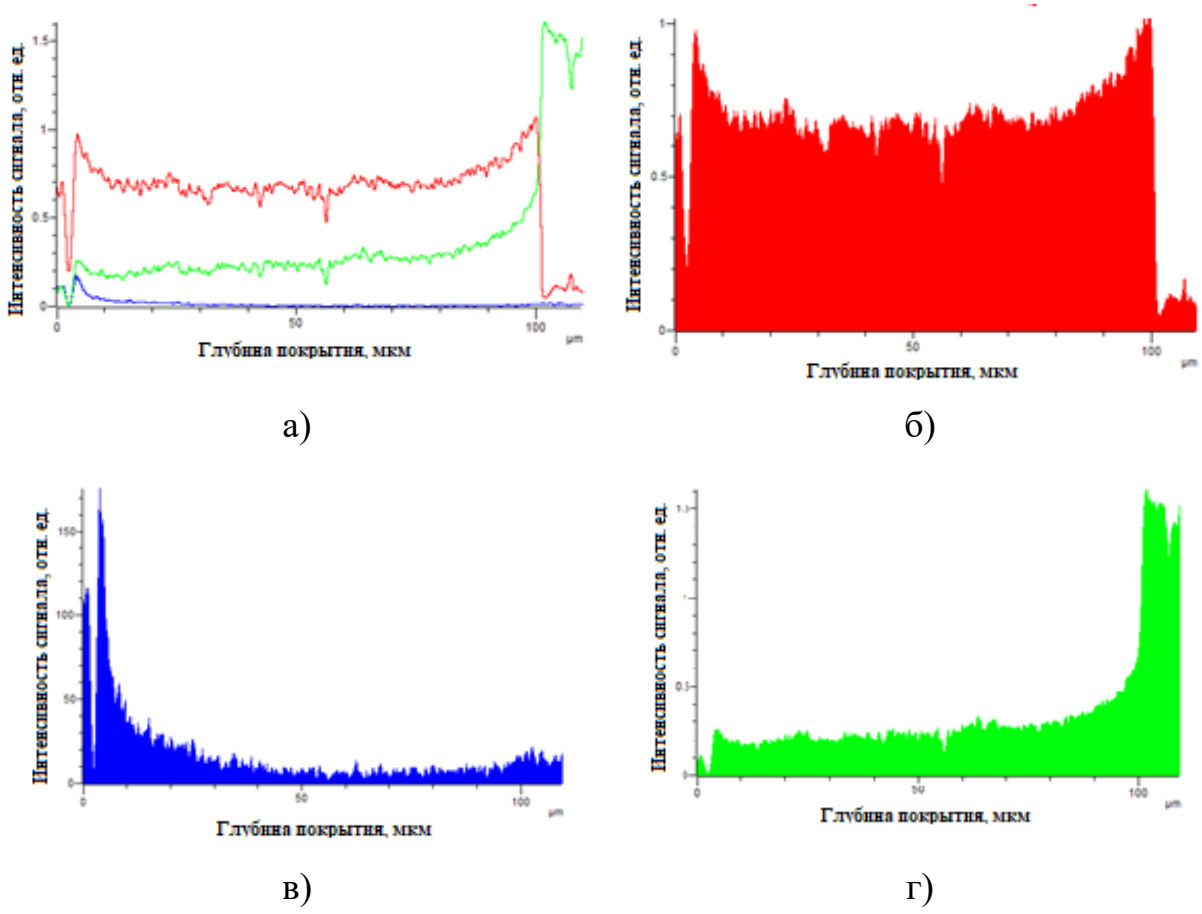


Рисунок 3.10 – Результаты ЭДА по линии характеристического излучения Kα1 элементов, совокупность всех трех элементов (а), кислород (б), фосфор (в) и алюминий (г)

Дополнительно необходимо упомянуть, что слой нанопористого оксида алюминия толщиной более 1 мкм и изделия, покрытые им, при формоизменении теряют целостность и покрываются обильной сеткой трещин. Образующаяся трещина в матрице оксида алюминия обладает энергией и скоростью распространения, типичной для керамик, что приводит также к повреждению алюминиевой основы. Оксид алюминия, полученный в данной работе анодированием в растворе серной кислоты, обладает повышенной твердостью согласно [1], в сравнении с оксидом алюминия, получаемым анодированием в щавелевой кислоте. Вне зависимости от пористости покрытия, его деформационное поведение в связи с его высокой кристалличностью соответствует хрупкому разрушению [59], что подтверждается литературными данными, представленными

в разделе 1.1.7, несмотря на наблюдаемый эффект эластического возврата в работе [60].

По итогам исследования была составлена технологическая схема для получения покрытия. Принципиальная технологическая схема процесса представлена на рисунке 3.12.

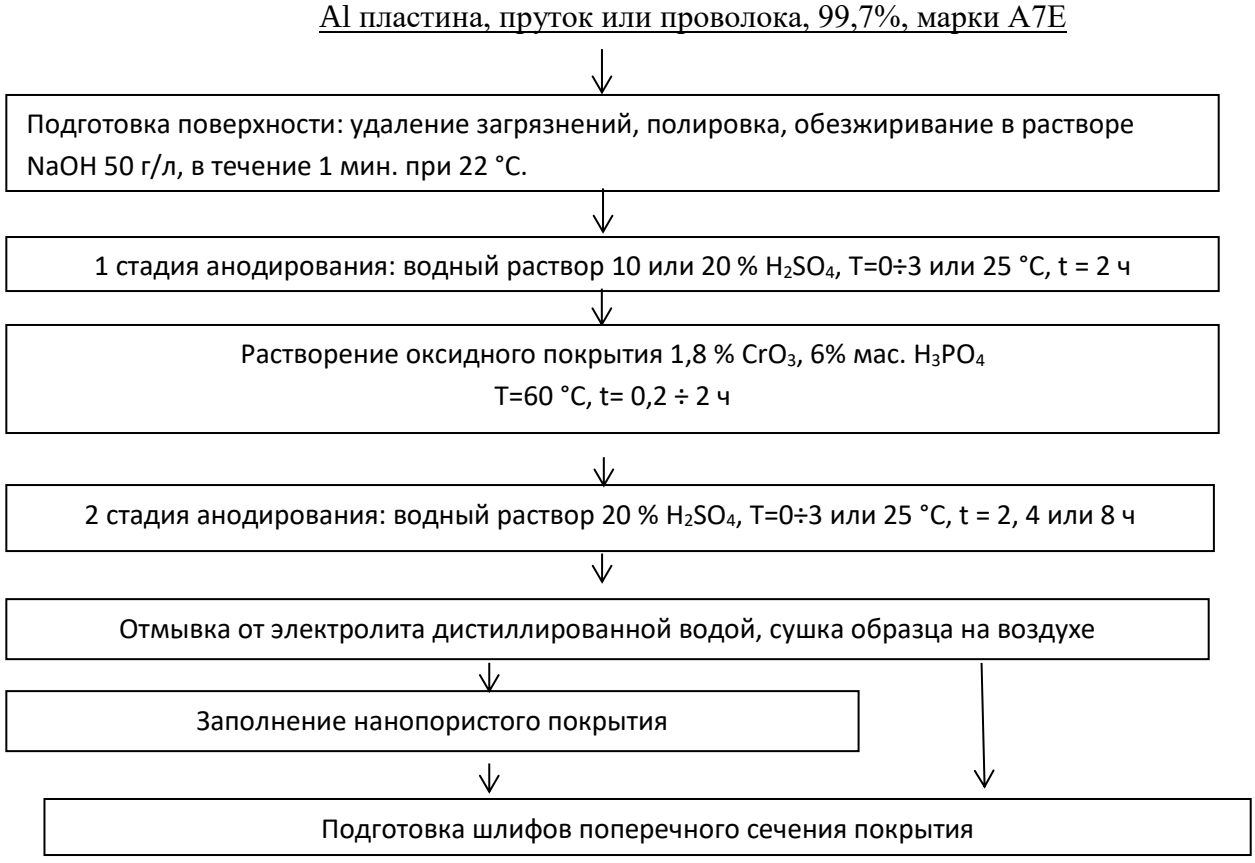


Рисунок 3.12 – Принципиальная технологическая схема получения покрытия.

Выводы к разделу 3

- Анодирование алюминия в сернокислых электролитах позволяет вырастить покрытия нанопористого оксида алюминия вплоть до толщины 150 мкм.
- Скорость роста нанопористого оксида алюминия подчиняется логарифмической зависимости и имеет сложный характер, так как при времени анодирования более 4-х часов наблюдается выход на плато. В первые часы анодирования при заданных условиях скорость роста составляет 40 ± 10 мкм/ч с постепенным снижением до 10 ± 2 мкм/ч, что позволяет направленно варьировать толщину матрицы.
- Установлено, что смачивание АФС такого нанопористого оксида алюминия толщиной до 100 мкм достаточно для заполнения канальных нанопор покрытия.
- АФС необходимо отверждать по выбранной схеме, однако время сушки составляет не менее 72 ч при ступенчатом подъеме температуры. В противном случае наполнитель может взаимодействовать с атмосферной влагой, также может происходить образование свободной фосфорной кислоты, которая может растворить оксид алюминия и ухудшить электроизоляционные свойства.
- Покрытия, основанные на матрице нанопористого оксида алюминия, получаемой анодированием в растворе серной кислоты, применимы только для изоляционных покрытий поверхностей, не подвергаемых формоизменению при их использовании в качестве электроизоляций. Это связано с высокой твердостью и трещинообразованием при деформации.

Глава 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МАТРИЦЫ КОМПОЗИЦИОННОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПОКРЫТИЯ АНОДИРОВАНИЕМ В ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Покрытия, выращиваемые по технологическим режимам, описанным в главе 3, обладают весьма узким диапазоном изменения характеристик нанопористого покрытия при различных технологических параметрах процесса анодирования и подходят только для объектов, которые в дальнейшем не подвергаются формоизменению. Литературные данные [59, 60, 62] показывают, что покрытия, выращиваемые в растворе серной кислоты частично кристаллизованы в виде γ-фазы оксида алюминия, при малой толщине обладают большой твердостью и высоким модулем упругости. Принимая в учет узкий диапазон регулирования пористости матриц и согласно разделу 1.1.7 и схемам изменения механизма деформации, представленных на рисунке 1.22, невозможно изменение механизма их деформации при увеличении толщины слоя композиционного изоляционного покрытия. В этой связи были рассмотрены альтернативные варианты электролитов для выращивания нанопористого оксида алюминия с подходящими физико-химическими и механическими свойствами.

Возникает задача разработки процесса анодирования и получения покрытий, подходящих для изделий, которые подвергаются формоизменению, например, изгибу провода при намотке обмоток электродвигателя. Б*о*льшим диапазоном физико-химических и геометрических параметров покрытия обладает оксид алюминия, выращиваемый анодированием в электролите на основе щавелевой кислоты. Проведение анодирования в таких электролитах возможно при различных напряжениях от 10 до 150 В, в соответствии с литературными данными [1, 38], а пористость таких покрытий регулируется технологическими параметрами в диапазоне от 5 до 80 %. Получаемые покрытия обладают рентгеноаморфной структурой. Матрицы, выращиваемые в водных электролитах с щавелевой кислотой, обладают меньшей скоростью роста, чем в электролитах с серной кислотой. Однако ранее в разделе 1.1.4 показано, что изменение кинетики роста

оксида алюминия может быть вызвано варьированием состава электролита анодирования, в том числе, применением органических добавок. Подобное влияние органических добавок, в том числе в виде нанопорошков, отмечалось в работе [95].

Ранее исследователями в работах [63-66] были сделаны попытки выращивания более эластичных и менее хрупких матриц оксида алюминия в электролитах, содержащих $H_2C_2O_4$, H_3BO_3, $C_6H_8O_7$ с добавкой изопропанола и иных по составу электролитах. Для обеспечения изоляционных свойств покрытия вводили стадию ре-анодирования в борной кислоте при напряжении до нескольких тысяч вольт. Однако ре-анодирование при напряжениях прямого тока даже более 100 В является очень трудной задачей и несёт в технологическом процессе значительную опасность для персонала.

При разработке технологии получения покрытия, способного подвергаться формоизменению без его разрушения и повреждения покрываемых изделий, был использован электролит состава $H_2C_2O_4$, H_3BO_3, $C_6H_8O_7$ с добавкой изопропанола, который далее упоминается как поликомпонентный электролит. В работах [64-66] показано, что покрытия, выращиваемые в подобных электролитах, обладают хорошими перспективами в области формоизменения без потери или с незначительной потерей сплошности. Вероятнее всего большая эластичность матриц, получаемых в данном электролите, может быть связана с меньшим размером кристаллитов оксида алюминия и коллоидных частиц, из которых в ходе анодирования собираются стенки нанопор. В разделе 1.1.7 показано непосредственное влияние размера кристаллитов на механические свойства и тип деформационного разрушения оксида, что было рассмотрено для покрытий, получаемых анодированием в щавелевой кислоте.

Нами изучена кинетика роста покрытия с проведением оптимизации состава электролита относительно времени роста покрытия необходимой толщины, обеспечивающей электроизоляционную характеристику после заполнения его изолирующими компонентами. Необходимо было решить задачу создания покрытий достаточной толщины (более 2 мкм), не подвергающихся разрушению и

не повреждающих покрытое изделие, и обладающих достаточными электроизоляционными свойствами. В работе [73] было показано, что минимальная толщина матрицы для обеспечения изоляционных свойств электрического пробоя не менее 300 В должна составлять не менее 10 мкм. Основные результаты наших исследований по этому разделу представлены в работах [78, 96, 97].

4.1 Исследование влияния электрохимических параметров процесса анодирования и состава электролита на кинетику роста нанопористого оксида алюминия

Исследование кинетики роста нанопористого оксида алюминия проводили для электролитов $H_2C_2O_4$, H_3BO_3, $C_6H_8O_7$ с добавкой изопропанола с концентрацией каждой кислоты в электролите по 0,05 М, 0,1 М, или 0,2 М, и с концентрацией добавки изопропанола в диапазоне 0 ÷ 2,6 М (с шагом 1,3 М) при 36 В при комнатной температуре. Анодирование при комнатной температуре применяли в связи с тем, что охлаждение электролита до пониженных температур в рамках технологического процесса требует экономических и энергетических затрат и может быть нецелесообразным для получения целевого продукта.

Хроноамперограммы обладали типичным видом для анодирования в режиме постоянного напряжения. Процесс анодирования также имеет выраженные этапы, такие как снижение величины тока, связанное с формированием барьерного оксидного слоя, образование каналов проводимости в сформированном барьерном оксиде алюминия, механизм возникновения которых описан в разделе 1.1.3.1, с последующим образованием зон локальной повышенной растворимости и зарождением нанопор с повышением величины тока, проходящего через ячейку, и дальнейшее снижение тока, связанное с уменьшением «активной» площади электрода и вход в равновесный режим роста нанопористого покрытия. Пример представлен на рисунке 4.1.

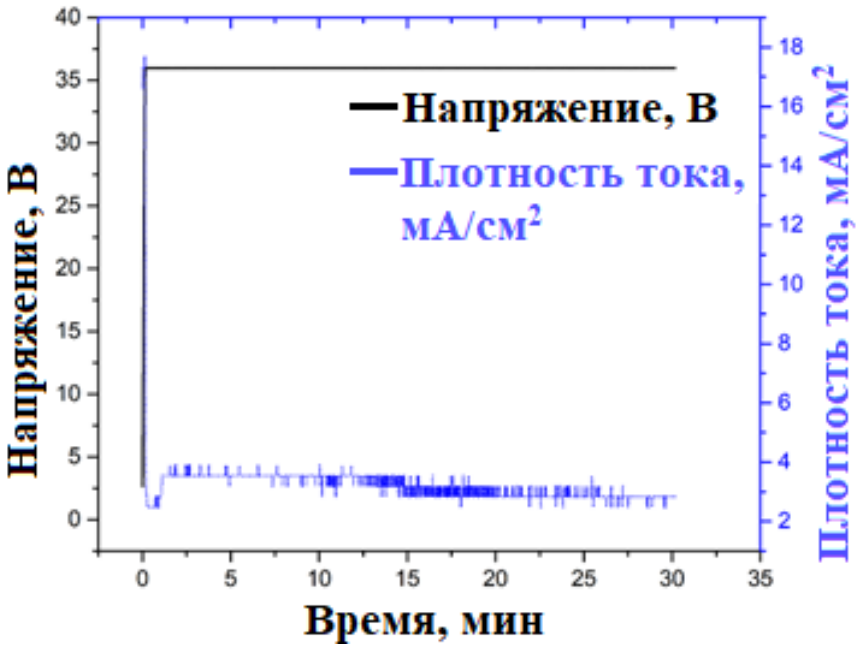


Рисунок 4.1 – Пример хроноамперограммы анодирования алюминия при 36 В в электролите 0,1 М $H_2C_2O_4$, 0,1 М H_3BO_3, 0,1 М $C_6H_8O_7$ с концентрацией изопропанола 1,3 М

Данные о скорости роста оксида алюминия получали при помощи оптической микроскопии по толщине выращенного оксидного слоя. Пример шлифа, используемого для определения толщины, приведен на рисунке 4.2.

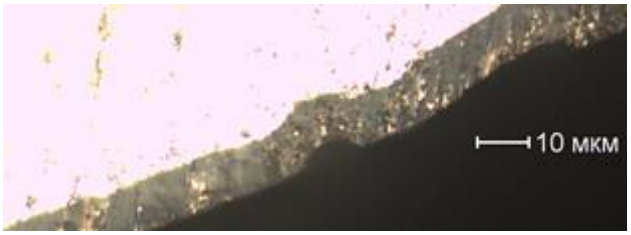


Рисунок 4.2 – Микрофотография шлифа алюминиевой проволоки с оксидным нанопористым покрытием, полученным в течение 90 мин в электролите 0,1 М $H_2C_2O_4$, 0,1 М H_3BO_3, 0,1 М $C_6H_8O_7$ с концентрацией изопропанола 1,3 М

Данные о толщине покрытия были обработаны и представлены в виде зависимостей от времени анодирования и концентрации компонентов электролита на рисунках 4.3 - 4.5.

Из зависимостей на рис. 4.3 – 4.5 видно, что скорость увеличения толщины покрытия в электролите без изопропанола обладает близкой к логарифмической зависимости от времени. При добавлении 1,3 М изопропанола в поликомпонентный электролит, содержащий 0,1 М $H_2C_2O_4$, 0,1 М H_3BO_3, 0,1 М $C_6H_8O_7$, возникает переход зависимости к линейному виду, что является технологически наиболее удобным.

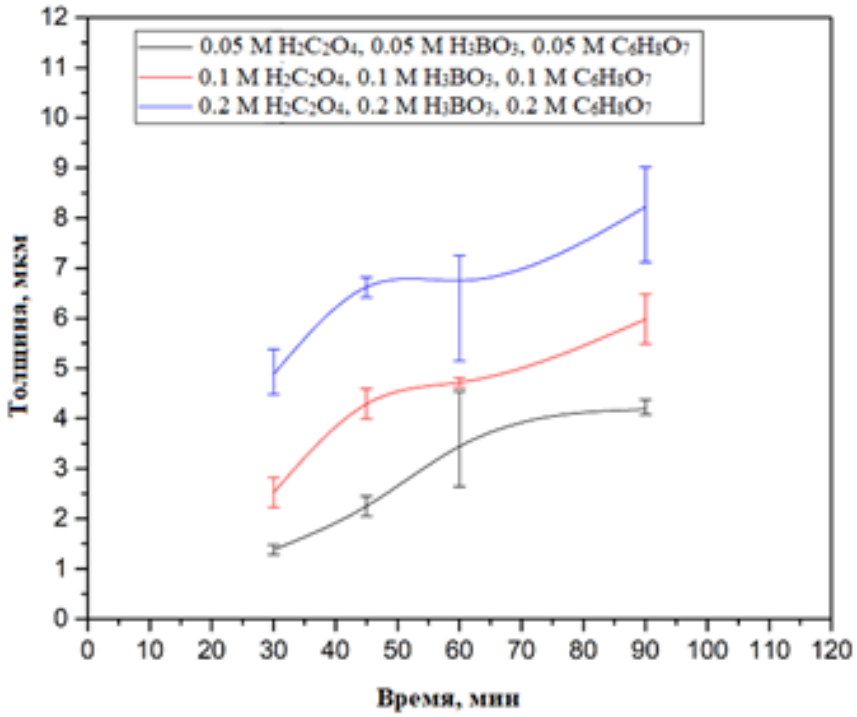


Рисунок 4.3 – Зависимости толщины покрытия нанопористого оксида алюминия, выращенного в поликомпонентных электролитах, от концентрации компонентов электролита и времени анодирования

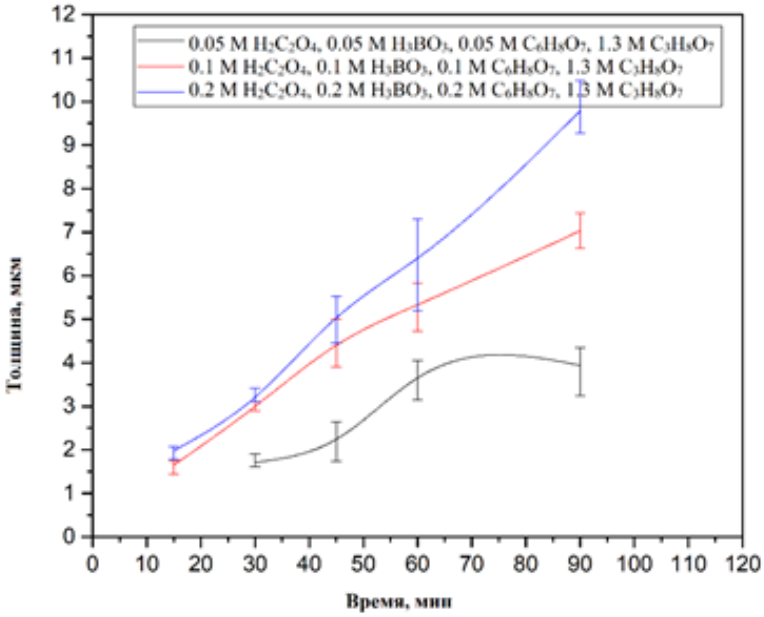


Рисунок 4.4 – Зависимости толщины покрытия нанопористого оксида алюминия, полученного в поликомпонентных электролитах с добавкой 1,3 М изопропанола, от концентрации компонентов электролита и времени анодирования

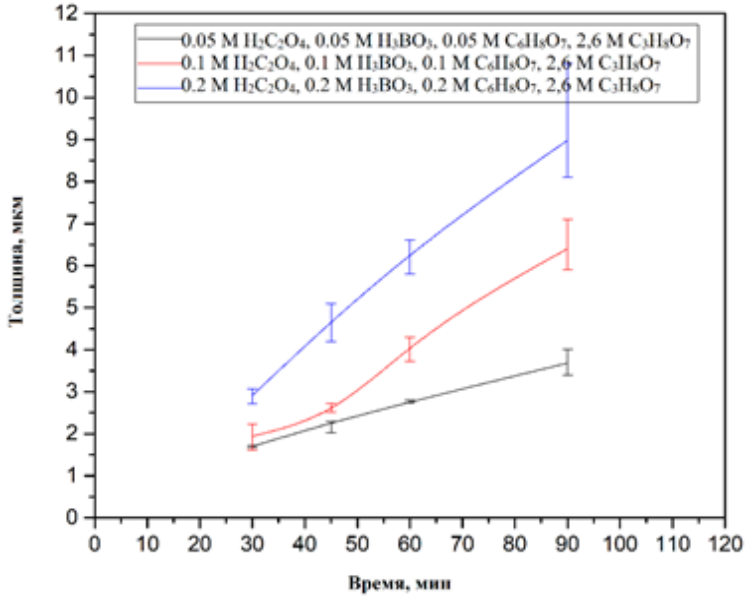
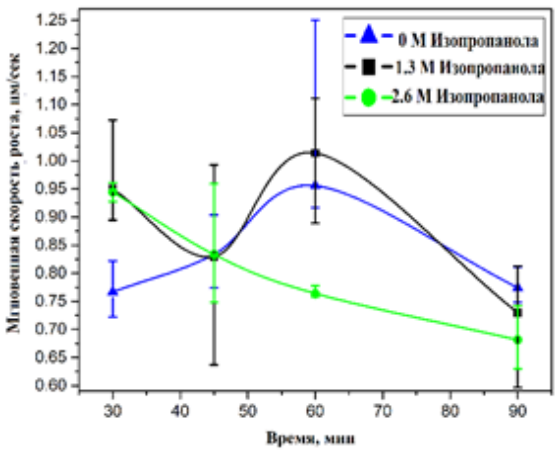
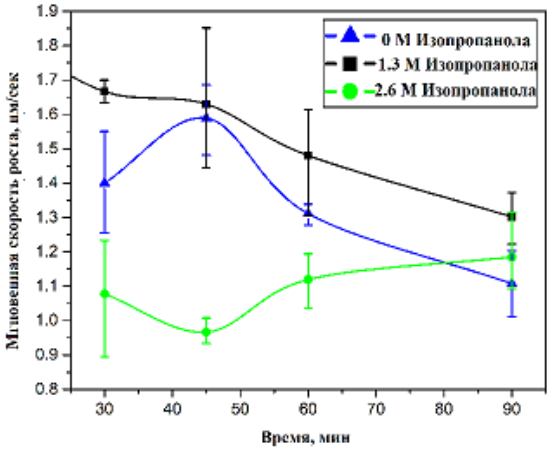


Рисунок 4.5 – Зависимости толщины покрытия нанопористого оксида алюминия, полученного в поликомпонентных электролитах с добавкой 2,6 М изопропанола, от концентрации компонентов электролита и времени анодирования

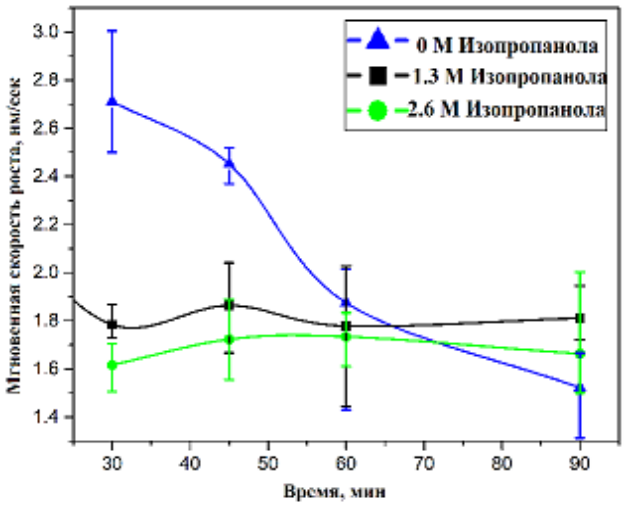
Для определения оптимальной концентрации изопропанола в электролите можно преобразовать данные на рис. 4.3 - 4.5 в зависимости скорости роста покрытия оксида алюминия в нм/с от времени, где мгновенная скорость роста является результатом деления общей толщины образованного покрытия за заданное время анодирования. На основании такого анализа можно выбрать условия, обеспечивающие высокую скорость роста оксида алюминия и линейную зависимость скорости роста от времени. Полученные данные по изменению скорости роста в зависимости от концентраций кислот и изопропанола приведены на рисунке 4.6.



а)



б)



в)

Рисунок 4.6 – Изменение мгновенной скорости роста оксида алюминия в зависимости от добавки изопропанола и концентрации кислот $H_2C_2O_4$, H_3BO_3, $C_6H_8O_7$ в электролите: а) 0,05; б) 0,1; в) 0,2 М

Из рисунка 4.6 видна тенденция, что мгновенная скорость роста оксида алюминия возрастает с увеличением концентраций кислот в электролите. На рисунке 4.6 (а) видны экстремумы в зависимостях скорости роста оксида алюминия от времени, которые в технологическом процессе могут быть неприемлемы, и только при концентрации добавки 2,6 М наблюдается спрямление характеристики. Для концентраций 0 и 2,6 М добавки имеются так же экстремумы зависимостей, и только для 1,3 М экстремум достаточно сглажен и скорость роста является

максимальной в серии, что показано на рисунке 4.6 (б). На рисунке 4.6 (в) видно, что без изопропанола при заданной концентрации кислот в электролите наблюдается спад скорости роста, а добавка изопропанола обеспечивает высокую скорость роста или меньший её спад на протяжении процесса анодирования до 90 минут. Однако при сравнении добавок изопропанола 1,3 М на рисунке 4.6 (б) и 1,3, 2,6 М на рисунке 4.6 (в) видно, что скорости роста близки по значению. Из вышеизложенного следует, что повышение концентрации кислот, при наличии изопропанола в электролите в исследуемом диапазоне концентраций, уже не приводит к значительному возрастанию скорости роста покрытия оксида алюминия, в связи с чем приемлемым оказывается применение состава электролита, в котором содержание компонентов соответствует 0,1 М $H_2C_2O_4$, 0,1 М H_3BO_3, 0,1 М $C_6H_8O_7$ с добавкой изопропанола 1,3 М.

Также при выборе рабочего электролита для дальнейших экспериментов и технологического процесса необходимо принять во внимание летучесть спиртов. Необходимо учитывать состав паровой фазы при комнатной температуре. Для растворов вода - пропиловый спирт 1,3 М и вода - изопропиловый спирт 1, 3 М, состав паровой фазы соответственно ~37 и ~49 % спирта, что даёт показатель летучести всего на 25 % больший, чем для пропанола-1, согласно справочнику [98]. В этой связи наиболее эффективным с точки зрения экономической выгоды является использование 1,3 М вследствие того, что стоимость изопропанола марки х.ч. ниже на 30-35 % чем пропанола-1, использование которого упоминается в работе [30].

Наряду с исследованиями кинетики роста оксида алюминия в поликомпонентном электролите и оптимизацией концентрации кислот и изопропанола в электролите были проведены эксперименты по изгибу образцов. Эксперименты показали, что максимальная толщина оксида алюминия, выращиваемого в поликомпонентном электролите, при которой трещины, образующиеся в оксиде алюминия при его изгибе, не разрушают металлическое основание, составляет не более 3 мкм (радиус изгиба 20 мм). Однако из

литературных данных известно, что такая толщина покрытия не способна обеспечить необходимое значение напряжения электрического пробоя, вследствие чего необходимо разработать методику получения покрытий с большей толщиной, но состоящих из слоёв не более 3 мкм толщиной.

4.2 Исследования роста оксида алюминия в поликомпонентном электролите с применением смешанных режимов анодирования

4.2.1 Исследование кинетики роста нанопористого оксида алюминия в смешанных режимах

В предыдущем разделе с точки зрения кинетики было показано, что электролит состава 0,1 М $H_2C_2O_4$, 0,1 М H_3BO_3, 0,1 М $C_6H_8O_7$ и 1,3 М изопропанола наиболее приемлем в рамках кинетики роста оксида алюминия и разработки методики выращивания многослойного оксида алюминия. Изучение влияния напряжения на скорость роста оксида алюминия проводили в поликомпонентном электролите указанного состава при различных напряжениях и плотностях постоянного тока. В работах [64-66] упоминается о том, что покрытия из оксида алюминия, выращенные в подобном электролите, обладают наибольшей эластичностью. Однако использование электролитов с концентрациями компонентов, указанных в работах [64-66], для получения изоляционных покрытий является технологически затруднительным в связи с применением стадии пост-анодирования в борной кислоте при высоких напряжениях постоянного тока, что представляет значительную опасность поражения электрическим током в случае воздействия таких напряжений на персонал, а обеспечение защиты от столь высоких напряжений является технологически очень сложным и экономически нецелесообразным. В связи с чем для решения задачи обеспечения необходимых изоляционных свойств с сохранением минимального размера слоя было проведено исследование смешанных режимов анодирования при значительно меньших напряжениях постоянного тока.

Для изучения кинетики анодирования в указанном электролите был применен метод смешанного анодирования. Это позволяет выработать решение совокупности задач, таких как изменения скорости роста оксида, диаметра канальных нанопор и достижения необходимой толщины оксидного слоя. Согласно нашим экспериментам в разделе 4.1, толщина покрытия при времени выращивания около 170 мин. и напряжении 36 В должна составить более 7 мкм. Применение пониженного напряжения, согласно значениям констант пропорциональности, в большинстве случаев составляющим от 1 до 1,5 нм/В, должно изменить диаметры канальных нанопор примерно от 10 до 15 нм при снижении напряжения на 10 В. Это способствует созданию наноструктурной составляющей в покрытии, которая может обеспечить возможность контроля распространения трещины за счет периодически изменяющейся толщины стенки нанопоры. Смешанное анодирование в данном случае проводили в 2-х многократно чередующихся режимах: 26 В в течение 30 с и 36 В в течение 30 с. Диаграмма режима анодирования представлена на рисунке 4.7.

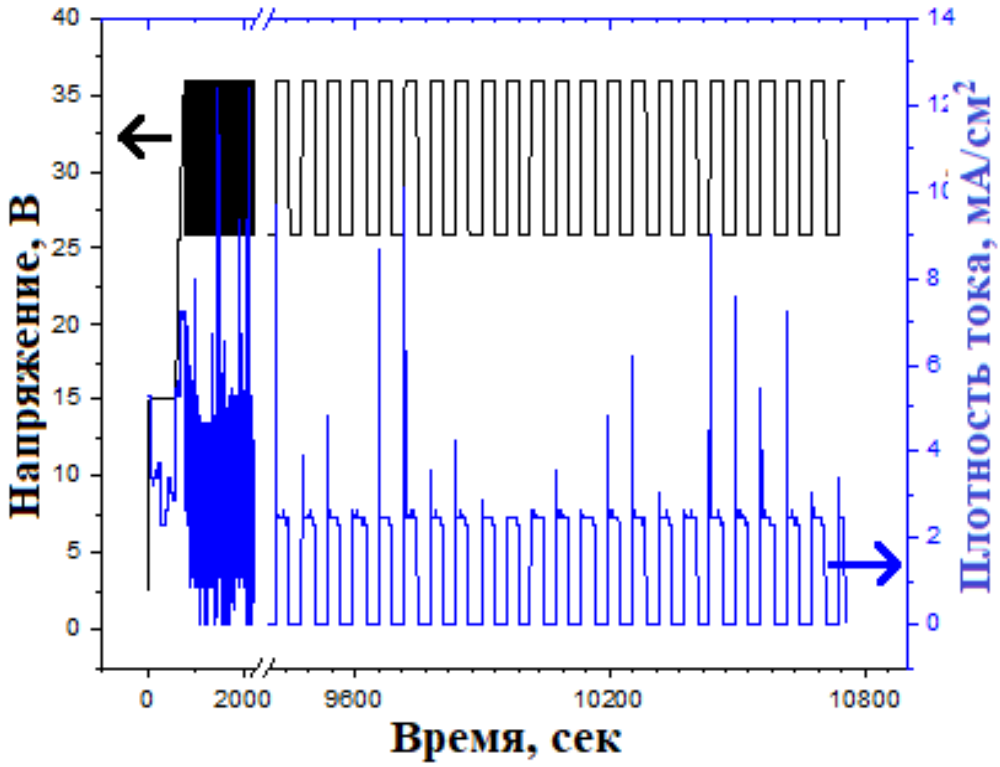


Рисунок 4.7 – Режим анодирования в смешанном режиме малых напряжений (26 и 36 В)

При ведении процесса было использовано смешанное анодирование с преданодированием на 15 В в течение 10 минут для создания первичного нанопористого слоя при низком напряжении. Такой предварительный слой оксида предохраняет формирующееся покрытие от газообразования на поверхности и металл/оксидной границе, которое может приводить к дефектам покрытия. Толщину предварительного слоя не требовалось определять, так как предварительный слой оксида алюминия в последующем растворяется в ходе основного этапа анодирования. Анодирование заняло 2 ч. 50 мин., в течение которых был выращен массивный слой оксида алюминия.

СЭМ изображение поперечного шлифа выращенного оксидного покрытия при указанных токовых характеристиках приведено на рисунке 4.8.

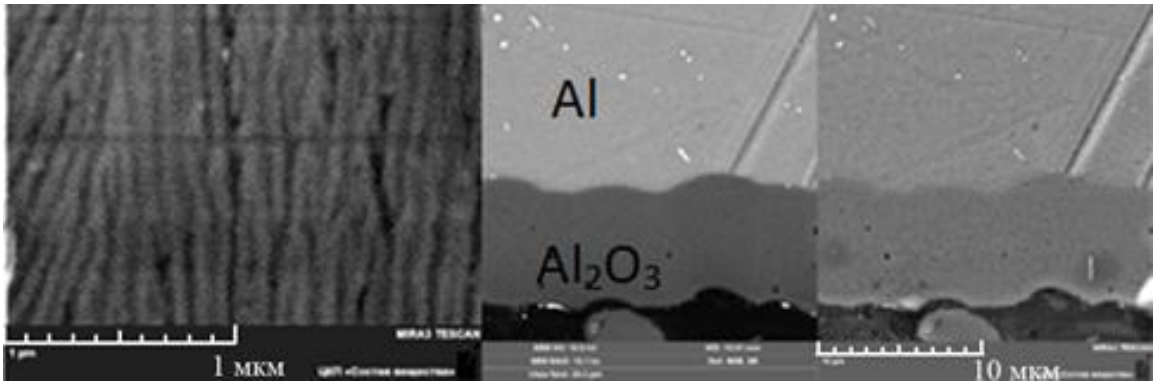


Рисунок 4.8 – Микроструктура анодного оксида алюминия, полученного анодированием в смешанном режиме (поперечный шлиф)

Согласно модели Патермаракиса в работах [6, 16-18] на дне нанопоры происходит «электрически усиленное» растворение оксида алюминия. Таким образом, при изменениях токовых характеристик в ходе анодирования может варьироваться диаметр канальной нанопоры за счёт изменяющейся величины «электро-усиленного» растворения оксида алюминия при различных напряжениях анодирования, где механизм «электро-усиленного» растворения описан в разделе 1.1.3.1. Из рисунка 4.8 установлено, что диаметр канала поры изменяется от 25 ± 4 нм до 38 ± 6 нм при приложении чередующихся режимов анодирования в режиме

постоянных напряжений 26 и 36 В соответственно. Это согласуется с модельными представлениями Патермаракиса.

Толщина оксидного покрытия составила 6,9 ÷ 0,1 мкм, а скорости роста анодного оксида 1,0 ± 0,2 и 3,3 ± 0,6 нм/сек для напряжений 26 и 36 В соответственно. Плотности тока для установившегося режима анодирования составили 2,5 ± 0,5 и 0,5 ± 0,25 мА/см^2 соответственно. Скорость роста оксида при напряжении 36 В была определена ранее, и в ходе смешанного анодирования скорость роста оказалась больше, чем в ходе исследования кинетики роста в разделе 4.3. Однако общая толщина покрытия, составляющая около 7 мкм, противоречит результатам раздела 4.1, ведь при таком времени выращивания и найденных скоростях роста в смешанном режиме толщина покрытия должна была иметь величину более 30 мкм. Это может объясняться временем, затрачиваемым на изменение структуры канальной нанопоры, и её диаметра в анодной зоне на дне нанопоры. В дальнейшем установлено, что с увеличением толщины выращенного оксидного слоя скорость роста покрытия может возрастать и, соответственно, повышаться скорости химического и «электрически-усиленного» растворения оксида алюминия согласно модели Патермаракиса, где «электрически-усиленному» растворению оксида алюминия отвечает ослабление Al-O связи в образованном оксиде алюминия. Вероятнее всего, это связано с увеличением температуры на границе металл/оксид при формировании нанопористой структуры оксида алюминия в области дна нанопоры при анодировании. Суммарное время анодирования составило 3 ч. Однако, в соответствии с литературными данными, полученная толщина не обеспечивает необходимые электрофизические характеристики. Соответственно при расчете времени анодирования в технологическом цикле для одной анодировочной ванны за рабочую смену должно быть выработано не менее двух изолированных изделий. С учетом времени этапов подготовки анодируемой поверхности и отмывки полученного оксидного покрытия около одного часа такое время анодирования оказывается неприемлемым. Исходя из ранее указанного, время анодирования должно составлять около двух часов.

Также необходимо отметить, что при анодировании в таком смешанном режиме при разнице напряжений всего 10 В происходит чередующееся малое изменение диаметра канальных нанопор при анодировании, что согласуется с большим количеством литературных источников, рассмотренных в главе 1.

Для уменьшения времени анодирования, уточнения кинетических параметров и увеличения толщины оксида алюминия, выращиваемого в пределах 2-х часов процесса, было изучено анодирование при повышенных значениях напряжения и плотности тока анодирования. Анодирование алюминия проводили при многократном чередовании следующих режимов: напряжение постоянного тока 75 В в течение 30 с и плотности тока 8,3 мА/см^2 в течение 210 с; затем с чередованием напряжения постоянного тока 75 В в течение 30 с и плотности тока 25 мА/см^2 в течение 210 с. Применение смешанных режимов проводили исходя из оценочных данных предварительных экспериментов, которые показали, что коэффициент скорости роста нанопористого оксида алюминия имеет значение 0,10 ± 0,05 (нм/сек)/В, и литературных данных об изменении диаметра пор при варьировании напряжения и применяемых токовых характеристиках процесса анодирования в работах [39-46, 64-66]. Пример использованного режима анодирования с чередованием выбранных параметров представлен на рисунке 4.9.

На диаграмме наблюдается постепенное снижение пиковых токов при переключении режимов, что вероятнее всего связано с уменьшением эффективной анодной площади процесса анодирования и изменением диффузионных условий внутри каналов нанопор.

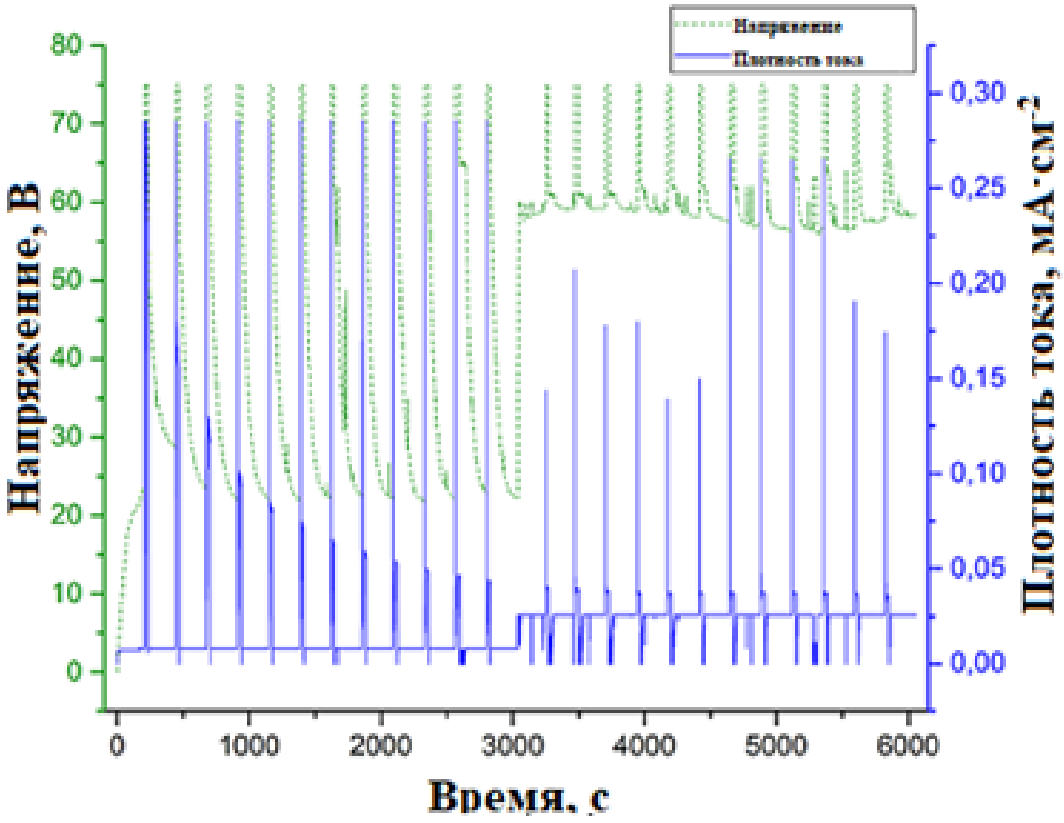


Рисунок 4.9 – Диаграмма изменения плотности тока и напряжения анодирования в смешанном режиме

В соответствии с диаграммой режима анодирования можно охарактеризовать определенными электрическими параметрами состояние установившегося роста. Таким образом, для напряжения 75 В характерное значение плотности тока при анодировании 37 ± 2 мА/см^2. В свою очередь, плотности тока 8,3 и 25 мА/см^2 характеризуются соответственно напряжениями 22 ± 1 и 58 ± 2 В.

Выращивание анодного оксида в таком режиме позволяет значительно увеличить конечную толщину покрытия без использования высоких напряжений электрического тока (более 100 В). Увеличение толщины покрытия позволяет соответственно повысить электроизоляционные характеристики покрытия. В свою очередь, применение смешанного анодирования позволяет реализовать многослойное строение покрытия. Результат анодирования при режиме, представленном на рисунке 4.9, приведен на рисунке 4.10.

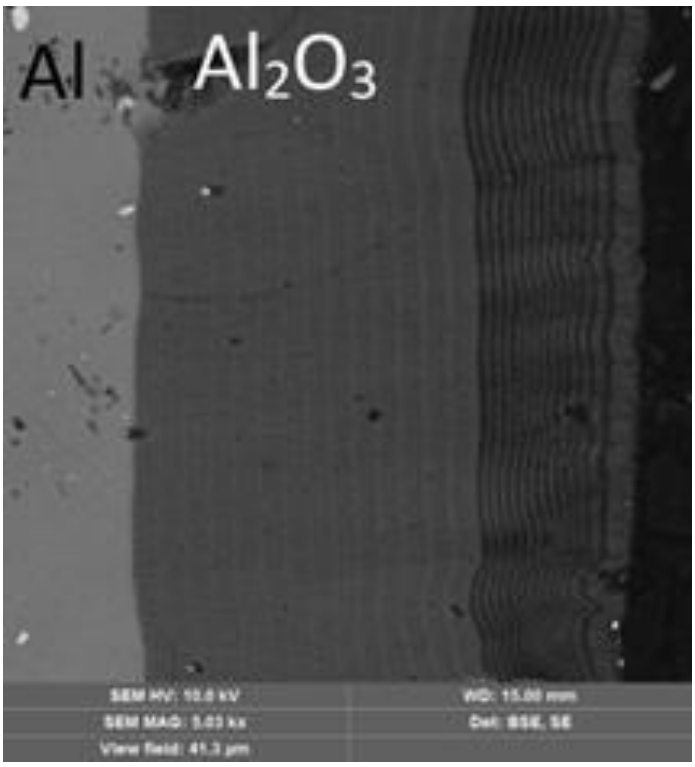


Рисунок 4.10 – Структура поперечного сечения покрытия, полученного в смешанном режиме анодирования при 75 В и 8,3 мА/см^2 с последующим приложением плотности тока 25 мА/см^2

Общая толщина покрытия составила 25 ± 1 мкм. Такое покрытие обладает достаточной толщиной для создания изоляции с необходимыми электрофизическими характеристиками. Кроме того, необходимо исследовать влияние очередности применения смешанных режимов на слоевое строение покрытия для расширения понимания, какой толщины различные слои оксида алюминия возможно вырастить. В отличии от режимов низких напряжений (26 и 36 В), более высокие напряжения 75 В и плотности тока 8,3 и 25 мА/см^2 вызывают изменение характера роста оксида и позволяют получить покрытие с неоднородной периодической структурой.

На СЭМ-изображении видно, что оксид алюминия состоит из слоёв. Четко выделяются различные слои оксида алюминия, выращиваемые при индивидуальных токовых характеристиках. Также отмечается отклонение от ранее наблюдавшихся эффектов, заключавшихся в изменении диаметра нанопоры при динамическом изменении токовых характеристик в ходе процесса анодирования. В

данном случае, как показано на рисунке 4.11, этого не происходит, однако, в отличие от работ исследователей [39-46] по смешанным режимам анодирования, не наблюдалось изменение оптических и физических свойств, плотности получаемого оксида.

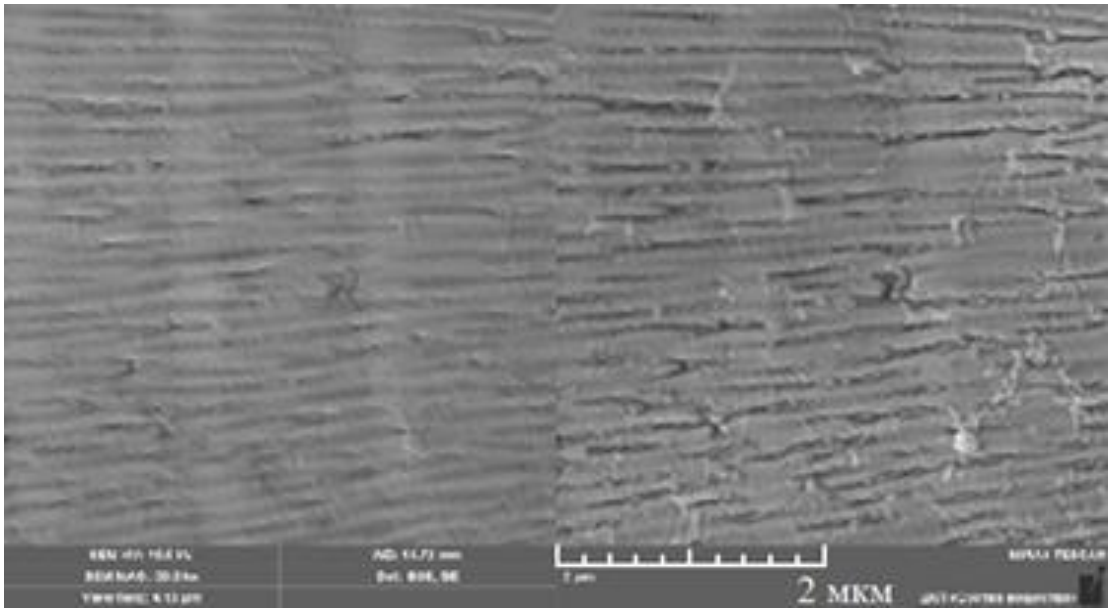


Рисунок 4.11 – Микроструктура поперечного сечения, показывающая сохранение диаметра пор и изменение «вида» оксида алюминия при применении смешанных режимов анодирования в поликомпонентном электролите

В литературе отмечается, что напряжение или ток анодирования обычно влияют лишь на диаметр получаемой поры. В нашем случае изменяются морфологические характеристики оксида алюминия. Вероятнее всего, это связано с тем, что в случае анодирования в поликомпонентных электролитах, в отличии от монокомпонентных электролитов анодирования, образование наноколлоида оксида алюминия и его стабилизация возможна б*о*льшим количеством комбинаций противоионов, что непосредственно влияет на размер формируемого наноколлоида прекурсоров оксида алюминия, образование которого описывается в работе [99]. В модели Шнайдера и Пащенко [99], представляющей образование нанопористого оксида алюминия и самоупорядочение его нанопор по аналогии с конвективными ячейками Релея-Бенарда, рассмотрено образование матриц оксида алюминия с

разделением на зоны, в которых происходят те или иные реакции, что показано на рисунке 4.12.

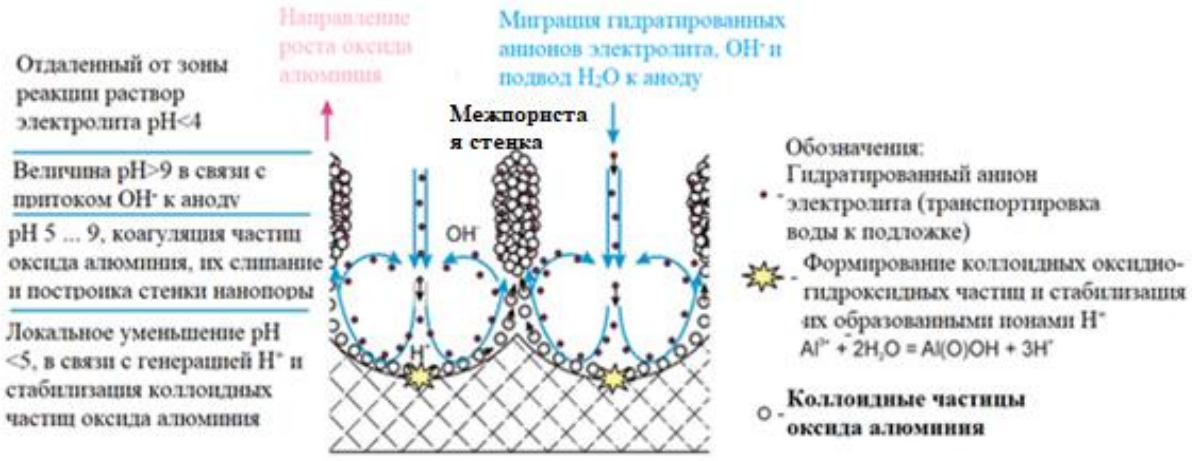


Рисунок 4.12 – Модель зонного образования коллоида оксида алюминия, формирующего стенки нанопор матрицы [99]

Таким образом, изменение морфологических и оптических характеристик получаемого оксида алюминия может быть связано как с изменением размера наноколлоида, формирующего стенки нанопор, так и с различиями при стабилизации частиц этого коллоида при различных токовых параметрах процесса анодирования. Упомянутые изменения могут приводить к формированию фазовых границ между различными слоями матрицы, состоящих из оксида алюминия различной морфологии, представленной на рисунке 4.11. Также возможно установить соответствие токового режима и выращивания слоев оксида алюминия определенного вида.

Исходя из определения границ слоев оксида алюминия, рассчитывали кинетику роста этих слоев. Полученные графики скоростей роста представлены на рисунке 4.13.

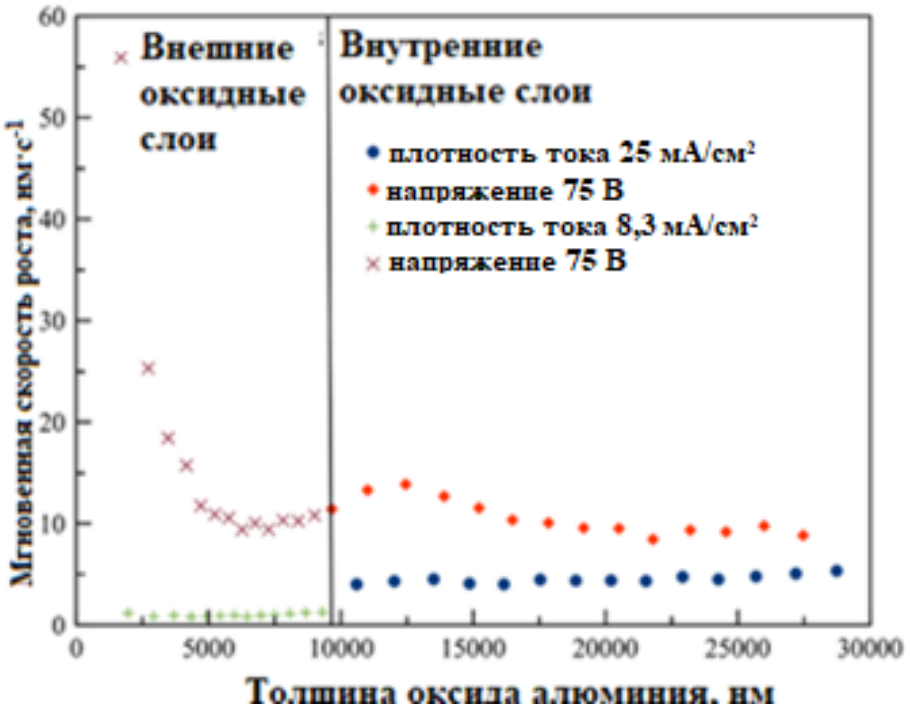


Рисунок 4.13 – Кинетические параметры роста оксида алюминия в смешанном режиме анодирования

Из анализа графиков можно установить зависимости скорости роста оксида алюминия для покрытия, выращенного при условиях постоянного значения тока. Таким образом, возможно несколько уточнить коэффициент скорости роста нанопористого оксида алюминия в установившемся режиме. Он имеет значение 0,11 ± 0,03 (нм/сек)/В в области напряжений анодирования не менее 36 В. В литературе не удалось найти упоминания о возрастании скорости роста оксида алюминия в процессе анодирования. В работе показано, что для 8,3 и 25 мА/см^2 характеристика скорости роста имеет линейный вид. Это является типичным для низких значений напряжения, например, как представлено в разделе 4.2. Для более высоких напряжений скорость роста оксида алюминия вновь приобретает логарифмический характер, что согласно литературным данным [29] об анализе кинетики роста методами линейной токовой-развертки говорит о переходе процесса в диффузионный или смешанный режим. Согласно [29], процесс обладает кинетическим характером лимитирования в области низких напряжений или

плотностей тока и смешанным с переходом в диффузионный при увеличении токовых характеристик процесса.

Разработанная методика позволяет получать нанопористые оксидные покрытия, матрицы и мембраны с различным чередованием слоев путем модифицирования смешанного пульсационного режима анодирования. На рисунках 4.14 - 4.17, полученных с использованием оптической микроскопии, приведены результаты выращивания нами матриц оксида алюминия в различных смешанных режимах и режимы их анодирования, которые опираются на выбранные ранее токовые характеристики анодирования: 8,3; 25 мА/см^2 и 75 В, и их различное чередование.

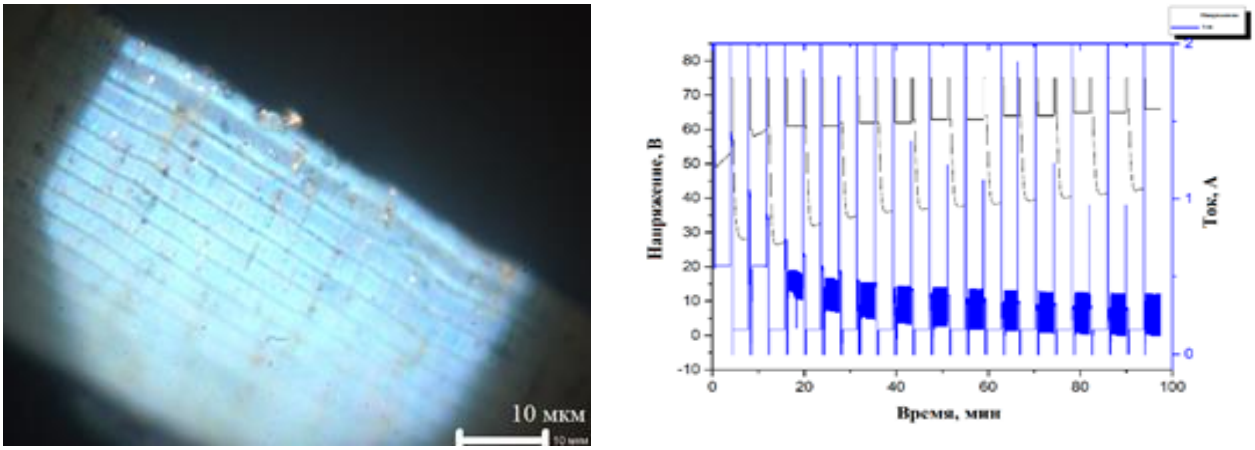


Рисунок 4.14 – Микроструктура поперечного сечения матрицы и полученная хроноамперограмма анодирования в смешанном режиме, площадь электрода 23 ± 0,5 см^2

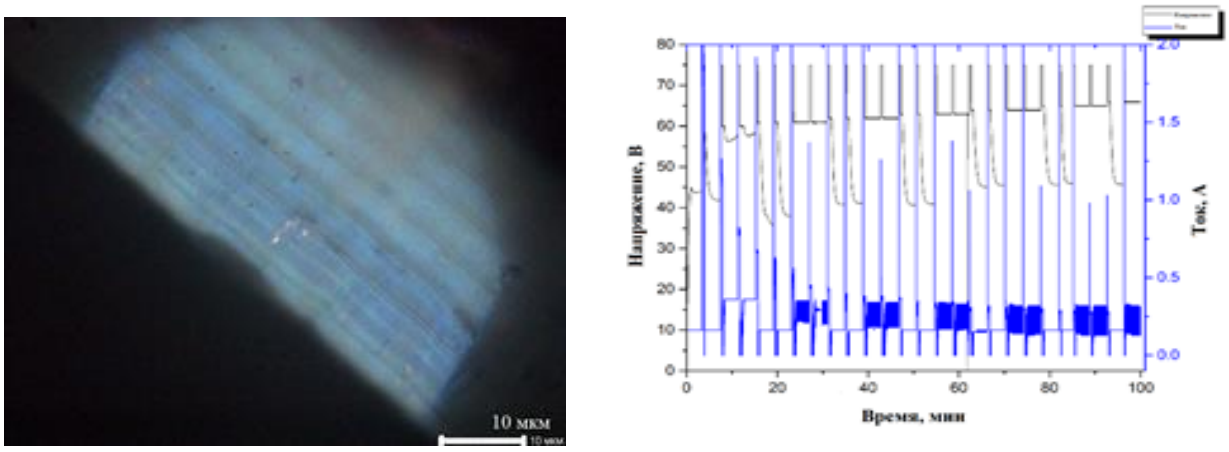


Рисунок 4.15 – Микроструктура поперечного сечения матрицы и полученная хроноамперограмма анодирования в смешанном режиме, площадь электрода ~15 см^2

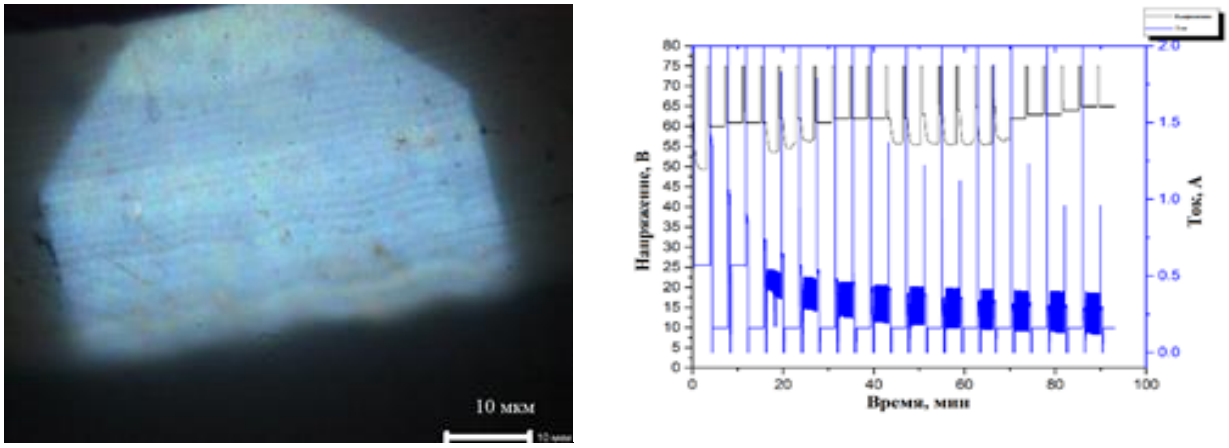
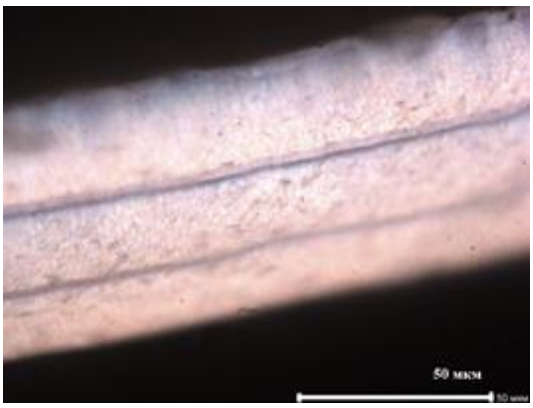


Рисунок 4.16 – Микроструктура поперечного сечения матрицы и полученная хроноамперограмма анодирования в смешанном режиме, площадь электрода 23 ± 0,5 см^2



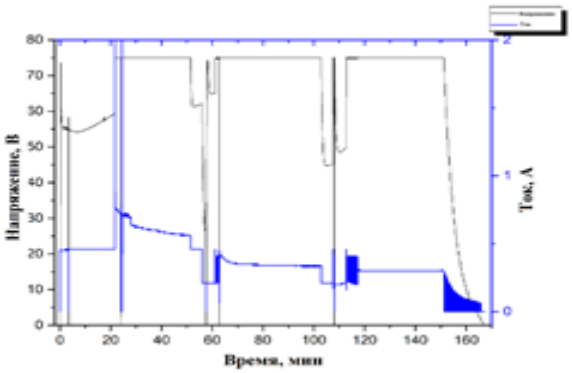
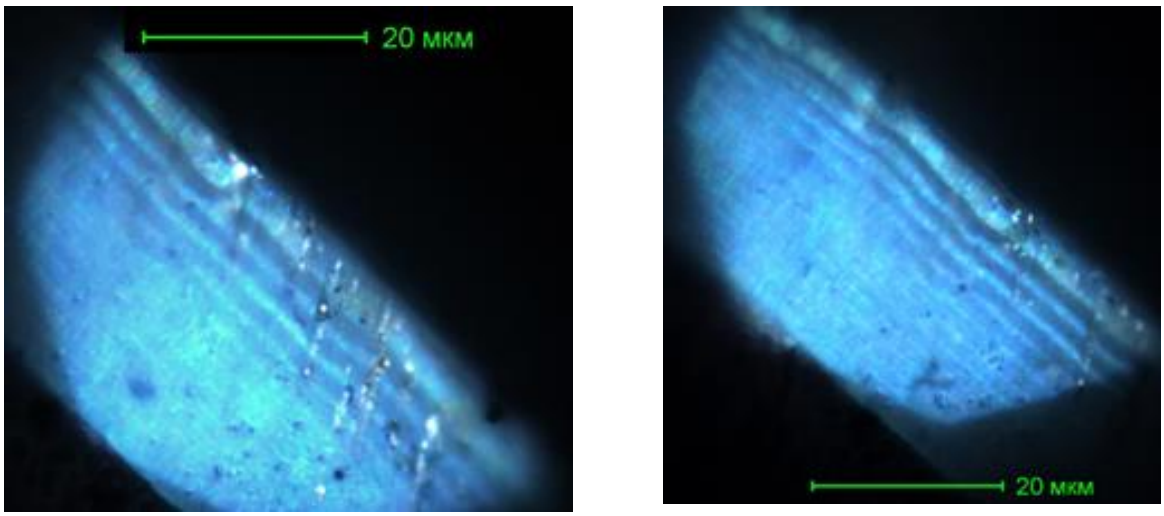


Рисунок 4.17 – Микроструктура поперечного сечения матрицы и полученная хроноамперограмма анодирования в смешанном режиме, площадь электрода 18 ± 0,5 см^2

В ходе данных экспериментов показано, что при помощи смешанных режимов анодирования возможно формирование различной очередности индивидуальных слоёв оксида алюминия, что позволяет целенаправленно варьировать внутреннюю морфологию матрицы для обеспечения необходимых механических и электрофизических свойств. Однако необходимо учитывать изменение скоростей роста нанопористого оксида алюминия в заданном режиме при выращивании сложных слоевых систем. В дальнейшем применяли травление полученного многослойного покрытия в смеси фосфорной и хромовой кислот для растравливания границ слоёв и формирования отделённых друг от друга слоев. Их растравливание необходимо для ослабления связи между индивидуальными слоями с сохранением суммарной толщины покрытия и обеспечения соответствующих механических и электрофизических характеристик. Раствор травления оксида алюминия состоял из 1,8 мас. % CrO_3, 6 мас. % H_3PO_4, варьировалось время травления. Обычно, исходя из данных литературного обзора, применяются повышенные температуры для травления и удаления оксидной матрицы в различных целях, однако наши эксперименты при повышенной температуре показали, что это вызывает избыточное и быстрое травление. В этой связи травление производили при комнатной температуре раствора. Результаты

травления изучали на шлифах и сколах при помощи оптической микроскопии. Полученные микрофотографии результатов экспериментов приведены на рисунках 4.18 – 4.21.



а) б)

Рисунок 4.18 – Микроструктура поперечного сечения матрицы многослойного покрытия из оксида алюминия в поперечном шлифе, подвергнутого травлению в течение а) 20 и б) 35 мин.

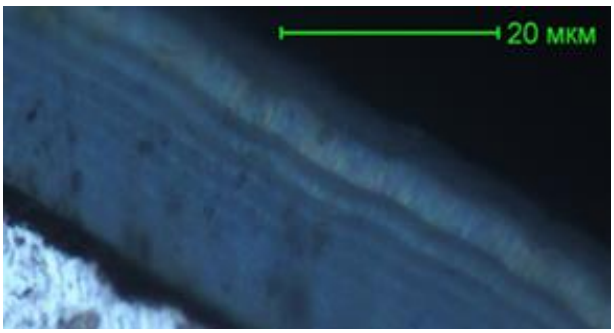


Рисунок 4.19 – Микроструктура поперечного сечения матрицы многослойного покрытия из оксида алюминия в поперечном шлифе, подвергнутого травлению в течение 45 мин.

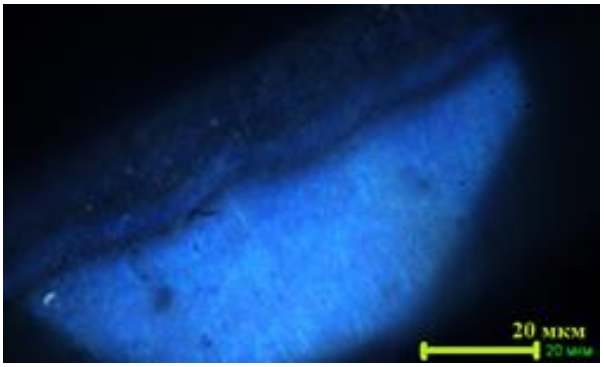
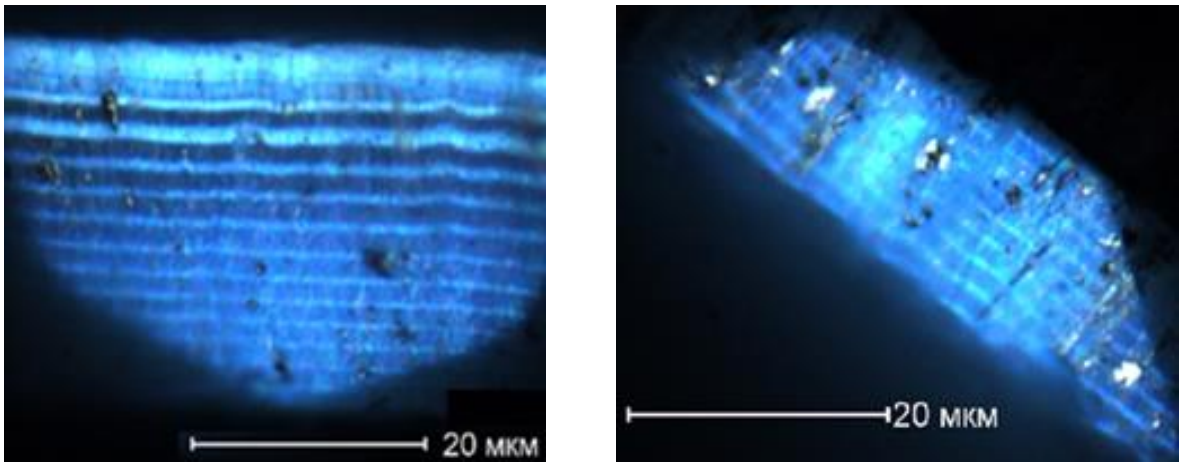


Рисунок 4.20 – Микроструктура поперечного сечения матрицы многослойного покрытия из оксида алюминия в поперечном шлифе, подвергнутого травлению в течение 75 мин.



а) б)

Рисунок 4.21 – Микроструктура поперечного сечения матрицы многослойного покрытия из оксида алюминия в поперечном шлифе, подвергнутого травлению в течение: а) 105, б) 120 мин.

Результаты травления исследовали оптическим методом. Наружные слои оксида алюминия, которые являются наиболее толстыми (могут иметь толщину выше критической, то есть более 3 мкм), начинают растворяться полностью после

70 мин. травления при комнатной температуре, а при 120 минутах начинается избыточное растворение матрицы, когда толщина внешнего слоя, в том числе подвергающегося травлению, значительно уменьшается вплоть до его полного растворения. В соответствии с этим выбирали время травления 80 мин. Травление оценивали исходя из наличия трещин на оксидном пористом покрытии после его изгиба с радиусом изгиба около 15 мм, где образование трещин наблюдали, в том числе при помощи микроскопа МБС-10 при увеличении в 30 раз. В ходе анализа была составлена таблица 4.1, которая отражает изменение трещинообразования при изгибе покрытия от времени травления.

Таблица 4.1 – Зависимость образования трещин от времени травления

Время травления в водном растворе, содержащем 1,8 мас. % CrO_3 и 6 мас. % H_3PO_4, мин.	Наличие трещин при увеличении х30
5	Присутствуют, крупные
10	Присутствуют, крупные
15	Присутствуют, крупные
20	Присутствуют, средние
30	Присутствуют, средние
45	Присутствуют, малые
60	Присутствуют, малые
75	Присутствуют, сверхмалые
90	Отсутствуют
120	Избыточное растворение матрицы

В данном случае наличие трещин и их положение оценивали визуально и при помощи микроскопа. Отмечено снижение расстояния между трещинами с 2-3 до 0,05-0,1 мм при увеличении времени травления с 5 до 75 мин. Наблюдаемые трещины оценивали по размеру и классифицировали как: крупные - более 100 мкм

(видны глазом без увеличения), средние 100-50 мкм, малые - менее 50 мкм, сверхмалые - менее 10 мкм.

Поведение трещин так же изменялось, их ширина снижалась с нескольких сотен микрометров до десятков и единиц микрон с увеличением времени травления оксида до исчезновения трещин. Это согласуется с литературными данными [59] об изменении в зависимости от пористости механизма деформации от хрупкого к квази-вязкому и вязкому при оценке коллективного поведения нанопор в оксиде алюминия. Вероятно, это связано с размером зерен оксида алюминия, составляющих матрицу, и наличием большого количества межзеренных границ. Это позволяет придать матрице будущего композиционного покрытия необходимые механические характеристики в области её формоизменения практически без разрушения или с незначительными изменениями в целостности матрицы. Таким образом, образующиеся трещины не развиваются в дальнейшем и могут быть заполнены и закреплены дополнительными диэлектрическими материалами. Эксперименты с матрицами, отделенными от металлической подложки, показали, что может быть достигнут значительный изгиб покрытия. Многослойные матрицы-мембраны не разрушаются при изгибании их до 10 раз и более. Возможность существенного формоизменения полученных керамических матриц, а именно, их изгиба, показана на стоп-кадрах видеосъемки изгиба нанопористой оксидной мембраны толщиной около 30 мкм, представленных на рисунке 4.22.

Рисунок 4.22 – Стоп-кадры видеосъёмки изгиба нанопористой оксидной матрицы

В результате проведенных исследований была составлена принципиальная технологическая схема процесса получения матриц нанопористого оксида алюминия в электролитах, содержащих $H_2C_2O_4$, H_3BO_3, $C_6H_8O_7$ и изопропанол, представлена на рисунке 4.23.

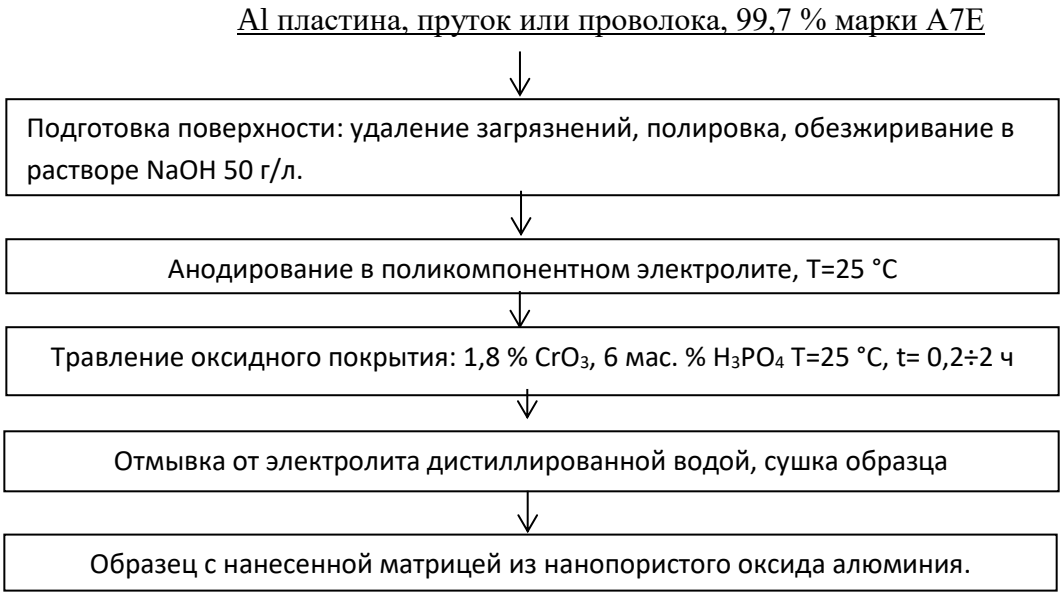


Рисунок 4.23 – Принципиальная технологическая схема получения покрытия из нанопористого оксида алюминия в электролитах, содержащих $H_2C_2O_4$, H_3BO_3, $C_6H_8O_7$ и изопропанол

4.2.2 Исследование структуры и состава оксидных покрытий

Рентгенофазовый анализ проводили по методике, описанной в разделе 2.3.2. Для обеспечения стабильности характеристик покрытия при эксплуатации был проведен отжиг при температуре 400 °С. Образец представлял из себя оксидную матрицу, не отделенную от металла подложки. Дифрактограмма образца представлена на рисунке 4.24.

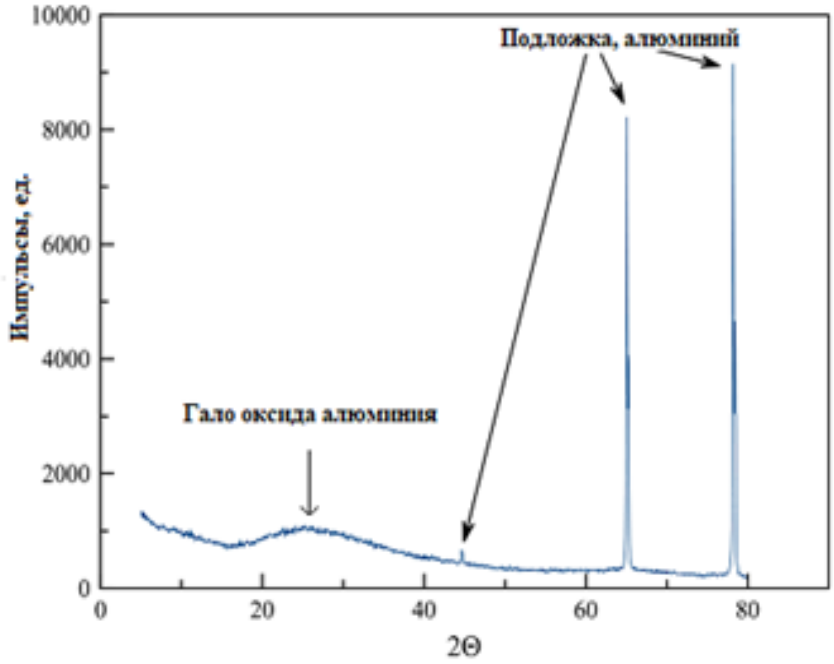


Рисунок 4.24 – Дифрактограмма образца нанопористого оксида алюминия, полученного анодированием в поликомпонентном электролите

На дифрактограмме видны рефлексы от металлической подложки алюминия, а также наблюдается пологое гало в диапазоне 17 ÷ 30°. Данное гало, вероятнее всего, связано с наличием оксида алюминия на металлической подложке. Однако вследствие малых областей когерентного рассеяния частиц оксида алюминия, из которых состоит нанопористая матрица, не формируется хорошо разрешимых рефлексов, позволяющих идентифицировать фазу оксида алюминия. В тоже время, положение максимума гало в 25° соответствует рефлексам смеси оксидов θ- и γ-Al_2O_3. Это согласуется с данными раздела 1.1.6, в которых упоминается, что вероятнее всего наибольшая часть оксида алюминия находится в γ-форме в вышеуказанных условиях термообработки оксида.

Состав многослойного образца изучали при помощи методов электронной микроскопии и точечного энергодисперсионного рентгеновского анализа, результат которого представлен на рисунке 4.25.

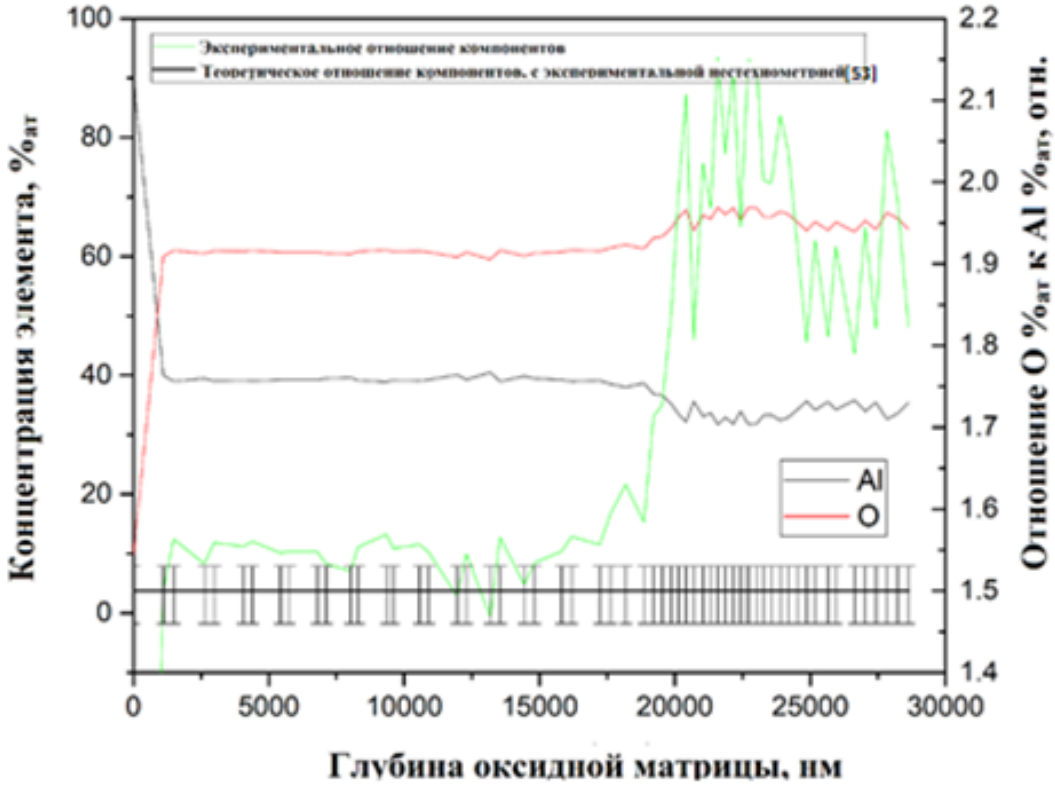


Рисунок 4.25 – Концентрация алюминия и кислорода по глубине покрытия оксида алюминия и сравнение теоретических (с доверительными интервалами, исходя из литературных данных [54] по нестехиометрии оксида алюминия) и экспериментальных данных

Из распределения отношения алюминия к кислороду видно, что стехиометрия полученного оксида алюминия выходит за пределы упоминаемой в работе [54] нестехиометрии. Хотя оксид алюминия был термообработан на воздухе при 400 °C, возможно из него не были полностью удалены примеси, которые представлены анионными остатками электролита. Указанная температура термообработки выбрана исходя из данных ТГА-ДСК работы [55], где показано, что в таких условиях большая часть воды и анионных остатков электролитов удаляется из оксида алюминия. Отжиг оксида при большей температуре не

проводится в связи с тем, что такие покрытия могут быть использованы на композитных проволоках из меди, плакированной алюминием, и при повышении температуры будет увеличиваться диффузия алюминия в медь при отсутствии барьерного слоя. Во внешней многослойной системе таких анионных примесей значительно больше, что даёт значительный повышенный сигнал по кислороду. Однако ввиду того, что эти примеси представлены соединениями углерода и бора, очень сложно провести оценку их химического и фазового состояния. Фазовый и химический состав определяли при помощи рентгенофазового и энергодисперсионного анализа. Рентенофазовый анализ не показал наличия соединений углерода или бора. Хотя соединений бора не найдено, но при указанном нагреве они могут формировать оксид бора, который является диэлектриком. В отношении углеродсодержащих компонентов, исходя из литературных данных [55], можно сделать вывод, что они удаляются в виде углекислого газа.

4.2.3 Исследование механических свойств оксидных покрытий

Для понимания механизма изгиба покрытий из оксида алюминия и оценки деформации подложки при изгибе были проведены механические испытания. Для механических испытаний образцы были подготовлены по следующей схеме. Образцы алюминиевой проволоки после процессов анодирования и сушки были подвергнуты термообработке со скоростью нагрева и охлаждения 10 ^{0}C в минуту с выдержкой в течение 1 часа при температуре 400 ^{0}C. Аналогичной термообработке подвергли образцы для испытаний отожжённого алюминия без покрытия.

Механические испытания проводили по схеме трехточечного изгиба со скоростями 33 и 50 мкм/с до угла изгиба около 120^0. Траверса для нагружения имела форму цилиндра диаметром 25 мм. Образцы после изгиба представлены на рисунке 4.26.

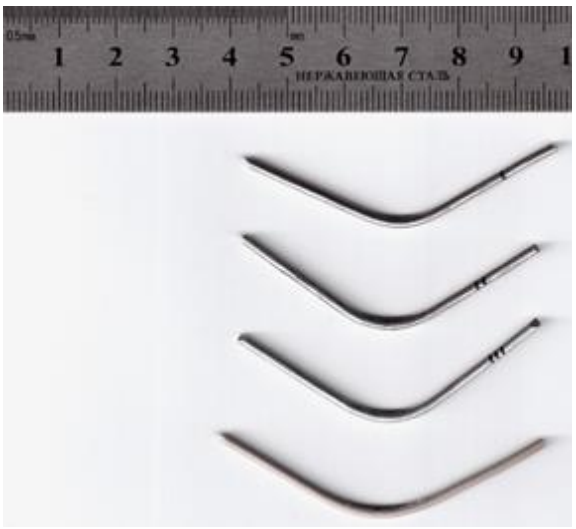


Рисунок 4.26 – Вид образцов проволоки после испытаний на изгиб

Полученные данные представлены в виде зависимостей нагрузки от деформации образца до угла изгиба, равного примерно 120°. Результаты испытаний представлены на рисунках 4.27-4.28.

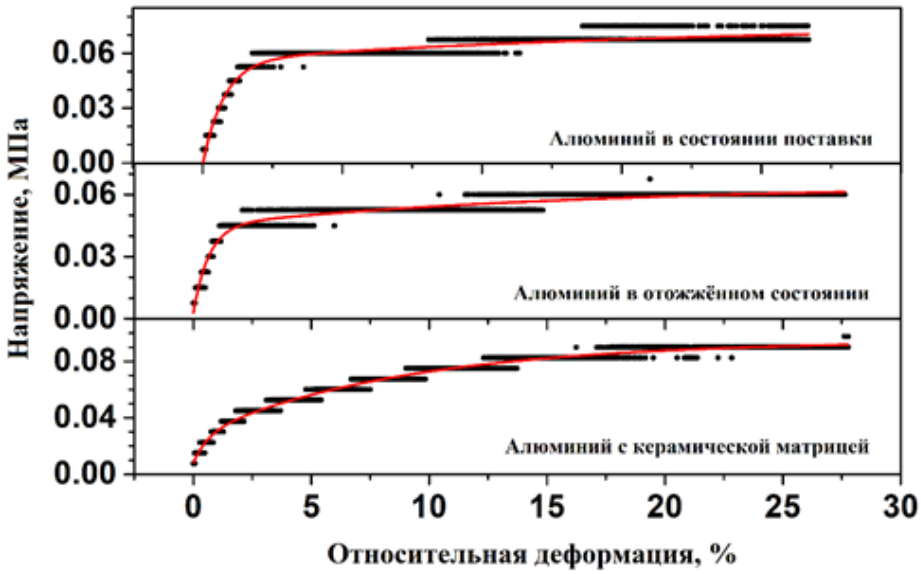


Рис. 4.27 – Зависимости напряжение-деформация, скорость изгиба 33 мкм/с

Из графиков нагрузки-деформации образцов, которые были изогнуты со скоростью 33 мкм/с, видно, что при изгибе металла деформационная кривая имеет точку перегиба. Полученные зависимости хорошо описываются уравнением вида (4.1), полученным в ходе выполнения работы.

$$y = y_0 + a_1 \cdot (1 - \exp(-\frac{x}{t_1})) + a_2 \cdot (1 - \exp(-\frac{x}{t_2})) \qquad (4.1)$$

где y – нагрузка, Н; y_0 – отклонение первичной нагрузки от нуля, Н; a_1, a_2, t_1, t_2 – безразмерные экспериментальные коэффициенты; x – перемещение траверсы, мм.

Этот перегиб кривой может быть описан переходом от упругого поведения к деформационному, что является типичным для металлов. При анализе изгиба металлических образцов с керамической матрицей не наблюдается резкого изменения зависимости напряжения. Можно предположить, что полученные проволочные образцы с покрытием показывают лучшие упругие свойства, чем чистый металл. Однако при перемещениях траверсы более 2 - 4 мм нагрузка, необходимая для изгиба образца, возрастает в 1,2 ÷ 1,6 раза, что говорит о влиянии покрытия из керамического материала на деформационную зависимость изгиба образца от нагрузки (рис. 4.26). Для более корректного представления о механических свойствах образцы были подвергнуты изгибу с большей скоростью и точностью записи нагрузки, что представлено на рисунке 4.28.

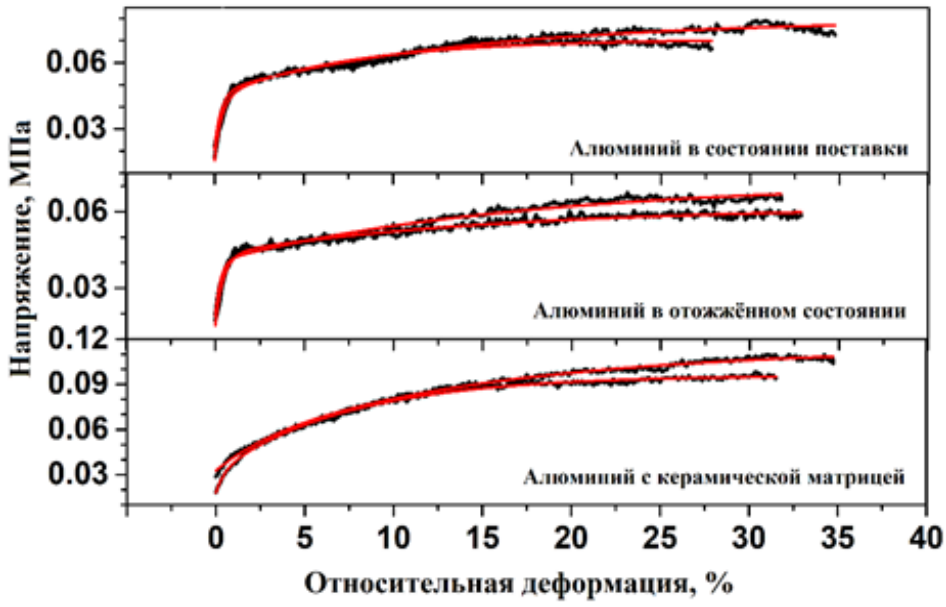


Рисунок 4.28 – Зависимости напряжение-деформация, скорость изгиба 50 мкм/с

Представленные данные показывают, что полученные в работе проволоки с керамическим покрытием имеют сложный характер деформирования, который

может быть связан с образованием микротрещин. На рисунке 4.29 представлены электронные микрофотографии образцов с покрытием после изгиба.

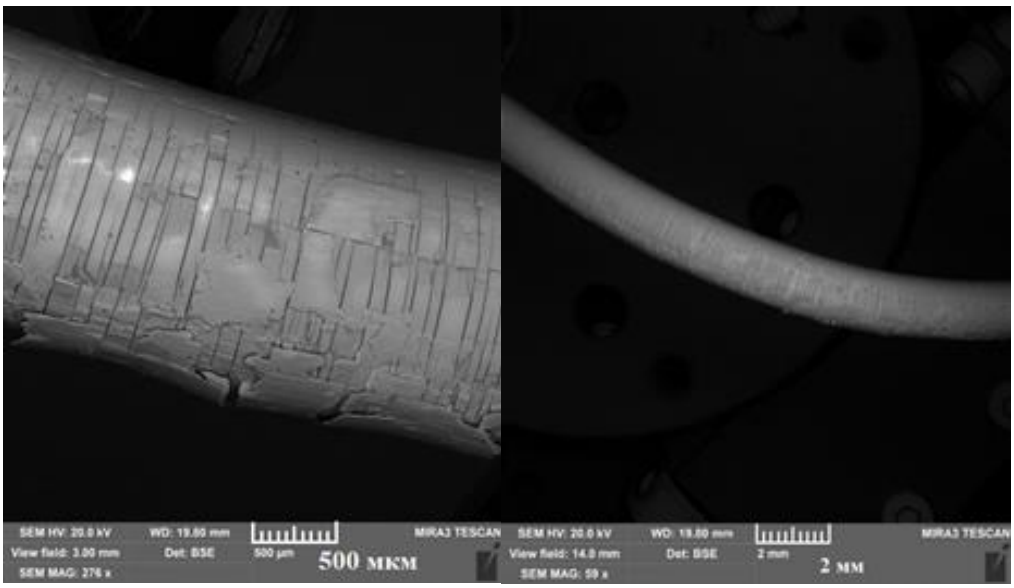


Рисунок 4.29 – Поверхность образцов проволоки с керамическим покрытием после изгиба

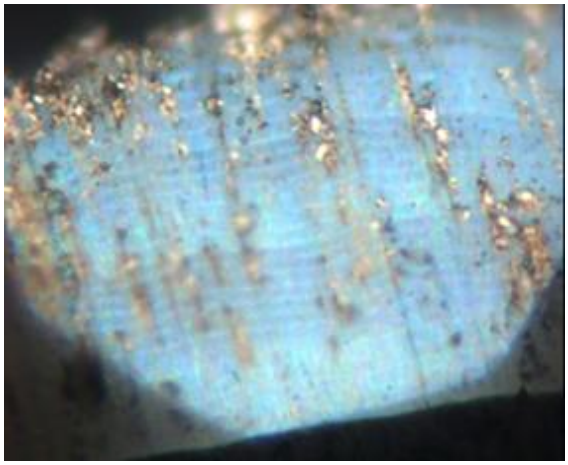
На СЭМ-изображениях видно, что трещины в материале образуются. Несмотря на трещины, матрица прочно держится на металлической основе. Необходимо отметить, что после снятия нагрузки трещины не распространились по всему образцу. Можно предположить, что характер распространения трещин соответствовал квази-вязкому или вязкому механизму, что согласуется с данными, представленными в разделе 1.1.7 об изменениях в индивидуальном и коллективном деформационном поведении пор и покрытия.

4.2.4 Исследование термической стабильности получаемых оксидов алюминия

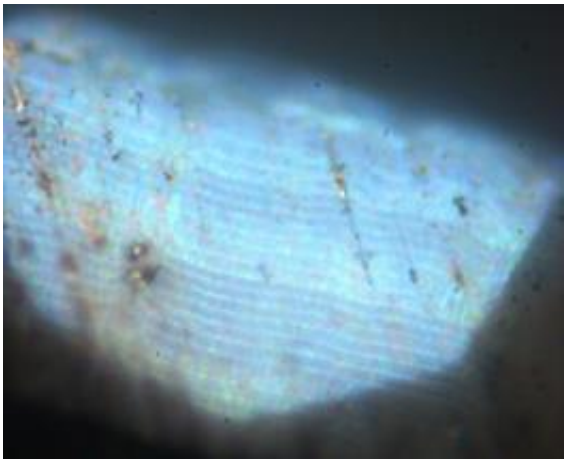
Целевая температура использования получаемого изоляционного покрытия предполагается в диапазоне от 10 до 300 °C. В изоляции обмоток электродвигателя, в обмотках могут возникать кратковременные перегревы в ходе запуска электродвигателя, при использовании двигателя в нестандартных режимах и в

случае пробоя обмотки. При применении исследуемых покрытий в изоляционных целях необходимо установить температурную границу существования различных слоев оксида алюминия и их применения.

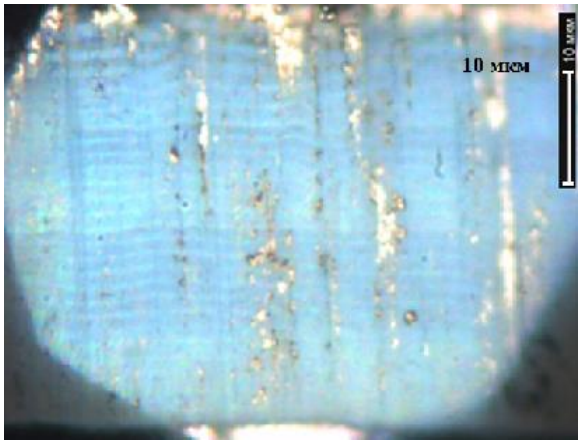
Были проведены исследования термостабильности покрытий в диапазоне от 300 до 1100 °С в муфельной печи в воздушной атмосфере. Для исследований до 600 °С использовали образцы покрытий оксида алюминия на алюминии, а свыше 600 °С - отделенные от несущего металла слои покрытия, которые были подвергнуты травлению в течение 90 мин. при комнатной температуре. Морфологические изменения покрытий определяли при помощи оптической микроскопии, результаты которой представлены на рисунках 4.30 – 4.31.



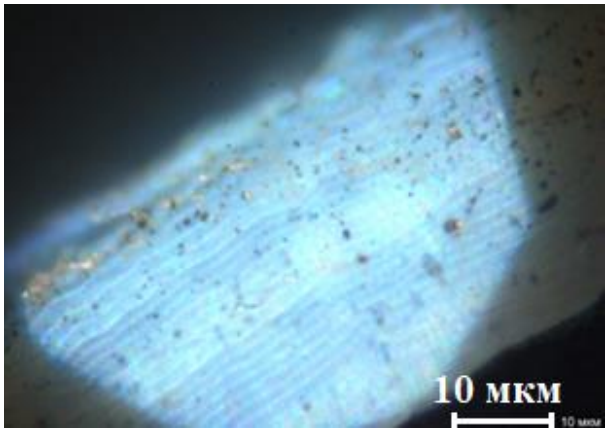
а)



б)

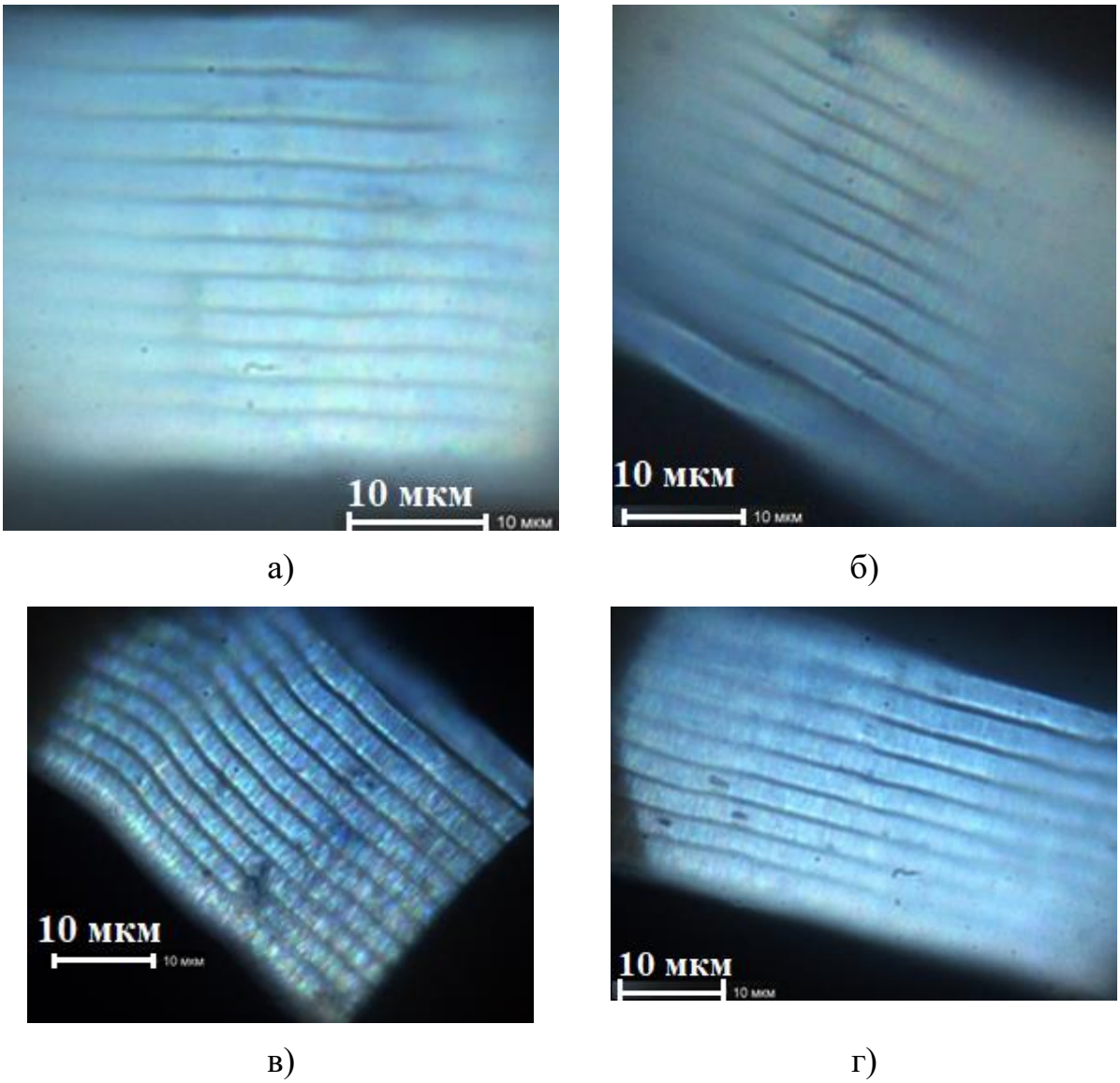


в)



г)

Рисунок 4.30 – Микроструктура поперечного шлифа покрытия из оксида алюминия на алюминии, отожжённого при: а) 300, б) 400, в) 500, г) 600 °С



а) б)

в) г)

Рисунок 4.31 – Микроструктура поперечного скола покрытия из оксида алюминия, отожжённого при: а) 800, б) 900, в) 1000, г) 1100 °С

Снимки оптической микроскопии подтверждают, что морфология слоев оксида алюминия сохраняется при фазовых переходах «рентгеноаморфный оксид алюминия – γ-Al_2O_3 – α-Al_2O_3», которые можно наблюдать на рисунке 1.19. При 800 °С происходит релаксация напряжений в оксиде алюминия и фазовый переход, в ходе которого прямой слой покрытия может изогнуться. Для того, чтобы избежать этого релаксационного эффекта и сохранить форму покрытия, необходимо

приложить внешнее давление, что рекомендовано в работе [82]. В нашем случае образец зажимали между двух пластин из ZrO_2.

Образование трещин происходит на образцах в том случае, если не прикладывается внешнее давление и идёт достаточно медленный нагрев (10 °С/мин). Проведенное исследование показывает, что слоевая система покрытия оксида алюминия стабильна до высоких температур (1100 °С). Применение отжига в 400 °С согласно работе [55] достаточно для удаления воды и разложения гидроксидов и оксо-гидроксидов алюминия.

4.2.5 Исследование электрофизических характеристик нанопористого оксидного покрытия

Электрофизические испытания покрытий из оксида алюминия проводили по методике, изложенной в разделе 2.4. Матрица оксида алюминия, выращенная по методике, изложенной ранее, была подвергнута травлению и термообработке при 400 °С. Толщины исследуемых матриц оксида алюминия находились в диапазоне 20-30 мкм. Их слоевая структура аналогична представленной на рисунке 4.11 и характеризуется двумя системами из 14 толстых и 14 тонких чередующихся слоев. Для образцов покрытий на проволоке из алюминия с толщиной пористого покрытия от 19 до 25 мкм и диаметром пор 80 ± 10 нм пробой наблюдался в диапазоне значений напряжений постоянного тока 375 ± 25 В. Это соответствует электрической прочности, равной 17 МВ/м, а сопротивление при напряжении 250 В составило 10 ± 1 МОм. Для поставленных целей изоляционного покрытия данное значение пробивного напряжения недостаточно. Поэтому необходимо провести дальнейшие исследования по повышению данной характеристики до 420 В и более.

Выводы к разделу 4

В результате проведенного исследования сделаны следующие выводы:

1. Кинетические зависимости имеют максимум скорости роста при добавлении 1,3 М изопропанола в поликомпонентный электролит с содержанием 0,1 М $H_2C_2O_4$, 0,1 М H_3BO_3, 0,1 М $C_6H_8O_7$.

2. Скорость роста оксида алюминия повышается с увеличением концентрации кислот в электролитах без изопропанола. Кинетические кривые отвечают логарифмической зависимости. Повышение концентрации кислот в растворе электролита вызывает увеличение толщины формирующегося динамического равновесного слоя нанопористого оксида алюминия, что соответствует литературным данным.

3. Скорость роста покрытия изменяется по зависимости, близкой к линейной, с увеличением концентрации изопропанола в электролите и увеличением концентрации каждой из кислот не менее 0,1 М, что является технологически приемлемым для выращивания покрытий точно заданной толщины.

4. Макротрещины возникают при толщине слоя покрытия из нанопористого оксида алюминия более 3 мкм.

5. Разработана технология, позволяющая выращивать толстослойные покрытия, состоящие из большого количества микрослоёв заданного размера, имеющих четкие границы и различия в составе, и варьировать физико-химические и физические свойства покрытия.

6. При помощи рентгенофазового анализа не удалось установить фазовый состав получаемого оксида. По данным рентгенофазового анализа состав характеризуется как рентгеноаморфный. Методом ЭДА показано, что количественный состав выращиваемого оксида алюминия динамически изменяется в соответствии с заданными электрохимическими параметрами анодировочной ванны.

7. Изучена кинетика роста многослойных покрытий из оксида алюминия. Показано, что в таких системах изменение скорости роста подчиняется более

сложным зависимостям, чем в случае выращивания монослойного покрытия нанопористого оксида алюминия.

8. Определен режим травления многослойного покрытия, при котором обеспечивается формирование наименьших по размеру трещин при изгибе образца с радиусом изгиба 20 мм.

9. Установлено, что выращиваемые покрытия формо- и термостабильны до 800 °С.

10. Изучение механических свойств методом трёхточечного изгиба показало, что многослойный оксид алюминия разрушается послойно, а видеоконтроль подтверждает отсутствие отслаивания слоев покрытия. Это позволяет использовать такие покрытия в условиях деформации металлического основания при формоизменении изделия.

Глава 5. РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ЗАПОЛНЕНИЯ МАТРИЦ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Вследствие недостаточных для практического применения значений электроизоляционных характеристик, электрической прочности и электрического сопротивления нанопористых покрытий из оксида алюминия целесообразно рассмотреть возможность заполнения канальных нанопор покрытия. Для устранения недостатков, заключающихся в малых электроизоляционных свойствах, предлагается создание композиционного покрытия, имеющего в качестве матрицы нанопористый оксид алюминия и введение в него наполнителя в качестве дополнительного электроизоляционного материала.

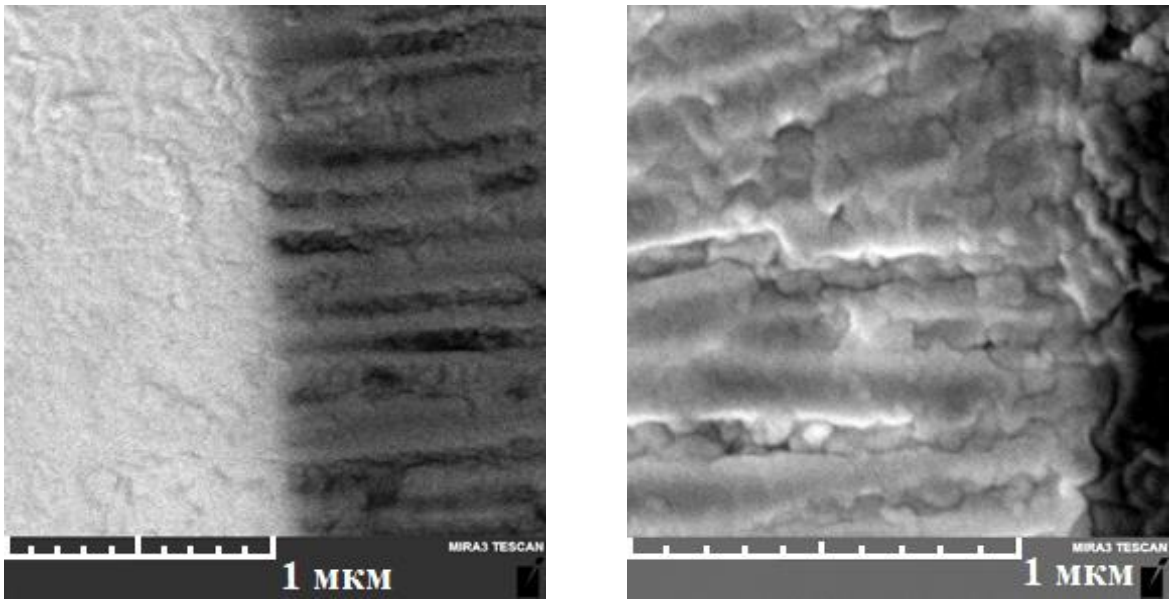
Исходя из литературного обзора, технологической и экономической целесообразности, было проведено исследование заполнения матриц. В качестве наполнителя нанопор был выбран оксид кремния. Однако использование для заполнения наиболее простого варианта с применением метасиликата натрия оказывается невозможным вследствие растворимости получаемого оксида алюминия в щелочной среде, в том числе, из-за загрязнения матрицы натрием. Поэтому было рассмотрено осаждение диоксида кремния из органических прекурсоров. Такими реагентами были выбраны тетраэтоксисилан (ТЭОС) и аппрет 3-аминопропилтриэтоксисилан. Дополнительными преимуществами является промышленная доступность указанных реагентов и невысокая стоимость.

Также для обеспечения полноты заполнения матриц диэлектрическими компонентами были рассмотрены дополнительно электрофоретические процессы осаждения наноразмерных частиц диоксида кремния в нанопоры матрицы оксида алюминия.

5.1 Исследование состава и структуры полученного композиционного изоляционного покрытия

Для заполнения использовали раствор следующего состава: ТЭОС:H_2O (1:1) в объемном отношении, с добавлением в водную фазу 15 мол. % HCl от количества ТЭОС и введением 0,05 мас. % трихлорида алюминия в качестве каталитической добавки. Оптимизация состава используемого раствора была проведена в работе [77]. Параметры термообработки продукта были выбраны исходя из температур кипения и разложения образующихся компонентов [77].

Количество диоксида кремния оценивали при помощи электронной микроскопии и ЭДА. Шлифы поперечного сечения провода с композиционным покрытием, состоящим из нанопористой матрицы оксида алюминия, заполненной оксидом кремния, представлены на рисунке 5.1.



а) б)

Рисунок 5.1 – Структура нанопористой матрицы оксида алюминия: части, прилегающей к металлу (а) и внешней части, заполненной диоксидом кремния (б)

Из рисунка 5.1 видно, что канальные нанопоры в оксиде алюминия заполнены частицами шарообразной формы. Эти частицы шарообразной формы, диаметр которых составляет от 20 до 80 нм, являются диоксидом кремния, что в

дальнейшем подтверждено при помощи ЭДА. В случае заполнения нанопористой матрицы жидкой фазой и нагрева до конечной температуры происходили процессы полимеризации и поликонденсации этоксисилановых групп [77]. В ходе процессов полимеризации и поликонденсации образовались зародыши частиц прекурсоров оксида кремния, которые в дальнейшем подверглись гидролизу до диоксида кремния. Однако в течении упомянутых процессов выделяются как более высокомолекулярные органические полимеры, так и свободный спирт. Так же надо отметить, что некоторое количество соляной кислоты из раствора гидролиза остается внутри нанопор. Вследствие чего для разложения большей части высокомолекулярных органических полимеров необходимо проводить отжиг при температуре 250 °С на воздухе. При такой термообработке проходит испарение неокисляющихся труднолетучих компонентов смеси.

Для очистки нанопор от более труднолетучих углеродсодержащих компонентов и остатков воды применяли сушку при температуре 250 °С в вакууме. Это позволяет дополнительно уменьшить содержание углеродсодержащих летучих примесей, так как их температура кипения по большей части значительно ниже 200 °С. В последующем был проведен ЭДА, результаты которого представлены на рисунке 5.2.

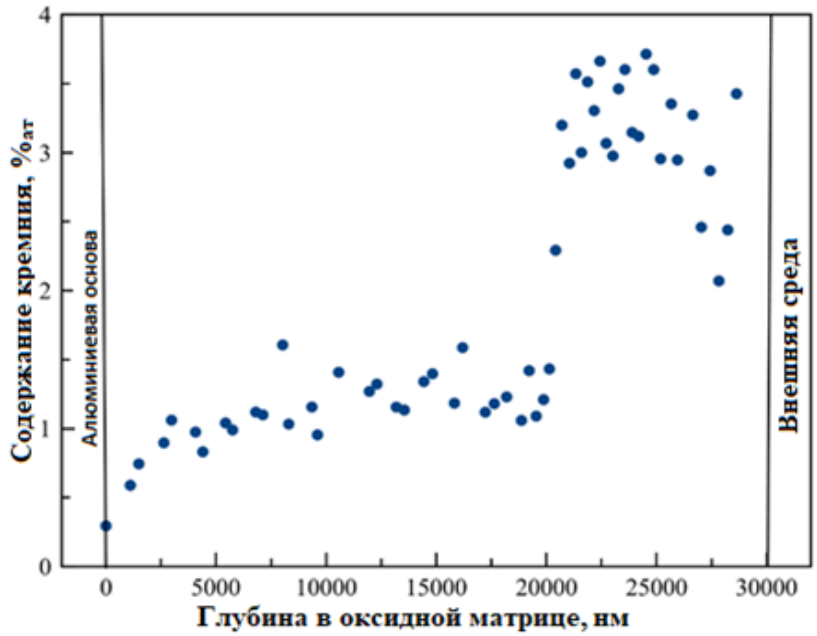
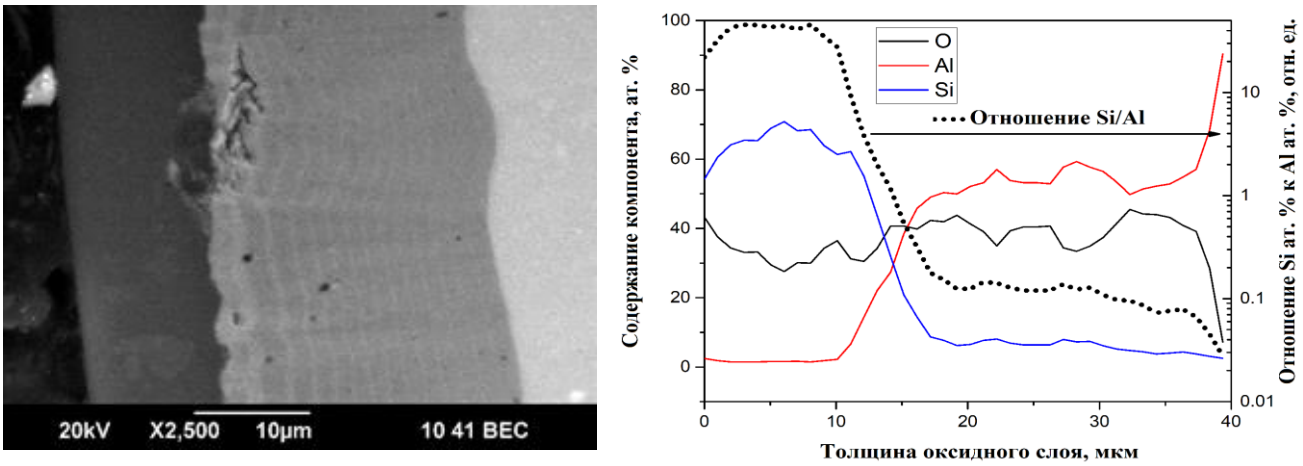


Рисунок 5.2 – Профилирование содержания кремния в нанопористой матрице по глубине покрытия при помощи точечного ЭДА

Отчетливо видно, что содержание кремния в верхней (наружной) части нанопористой матрицы доходит до 4 ат. %, что может быть связано с большей пористостью покрытия в этой части матрицы. В качестве исходной матрицы было использовано покрытие из оксида алюминия со структурой, представленной на рисунке 4.11. Большее количество кремния может быть связано с процессами кипения полимеризованных продуктов реакций и их разложением в виде оксида кремния в верхней (наружной) части покрытия.

В случае применения аппрета 3-аминопропилтриэтоксисилан вместо ТЭОС при заполнении матрицы в ходе смешения компонентов водной и органической фазы, в отличие от смешения с ТЭОС, компоненты взаимно растворимы. При проведении процесса по схеме, аналогичной с ТЭОС, происходит заполнение нанопористой матрицы кремнийсодержащими продуктами. Заполненное покрытие исследовано при помощи ЭДА и СЭМ (рис. 5.3).



а) б)

Рисунок 5.3 – а) структура полученного композиционного покрытия, заполненного оксидом кремния; б) ЭДА профилирование по глубине нанопористого оксида алюминия

Однако при применении аппрета образуется дополнительная толстая кремнийорганическая плёнка над матрицей пористого оксида алюминия. Эта

плёнка также играет электроизоляционную роль, однако, вследствие неполного гидролиза, может содержать в себе значительную органическую составляющую.

Для изучения фазового состава был проведен синтез без матрицы. Результат рентгенофазового анализа такого продукта представлен на рисунке 5.4.

Видно, что оксид кремния не образовал достоверно определяемых кристаллических фаз, а только аморфные и/или наноразмерные, вследствие чего после его термообработки при 400 °С нет рефлексов, отвечающих фазам диоксида кремния. Но дальнейшее исследование изоляционных свойств такого композиционного покрытия показывает применимость оксида кремния в аморфной фазе.

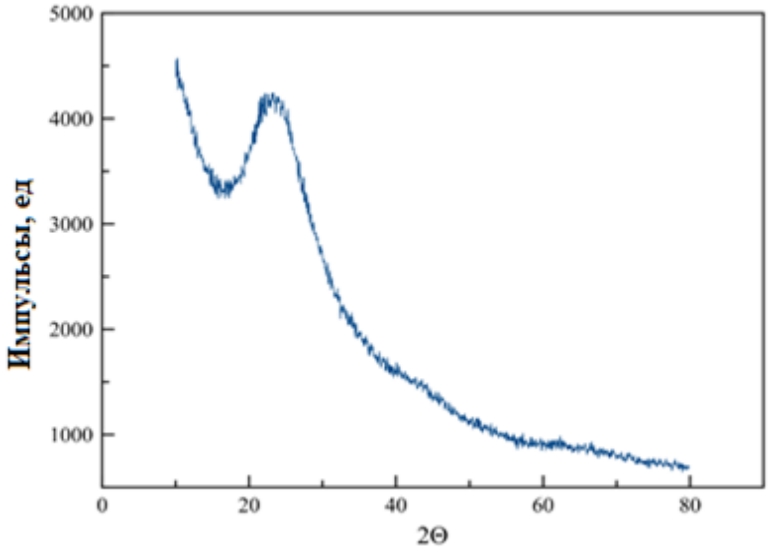


Рисунок 5.4 – Дифрактограмма образца продукта гидролиза ТЭОС, полученного вне матрицы по указанной на рисунке 5.5 схеме

Таким образом, композиционный материал покрытия изготавливали согласно принципиальной технологической схеме, приведенной на рисунке 5.5.

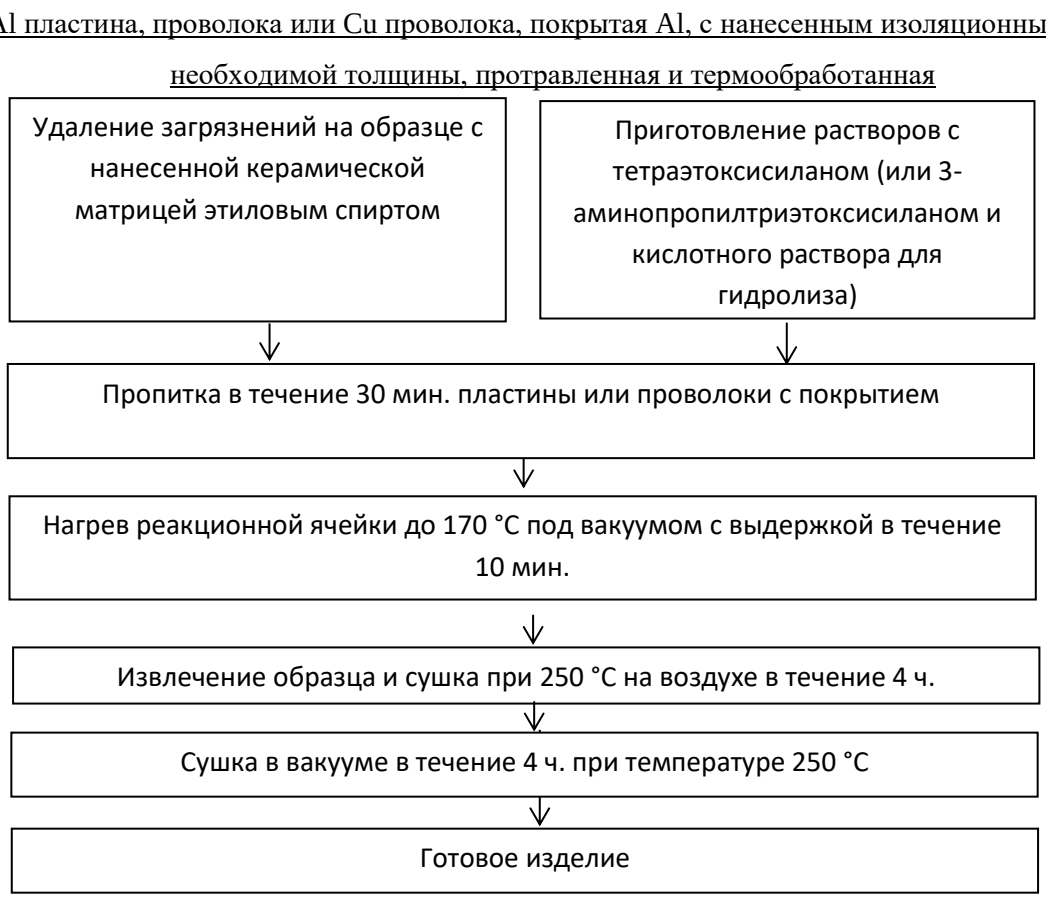
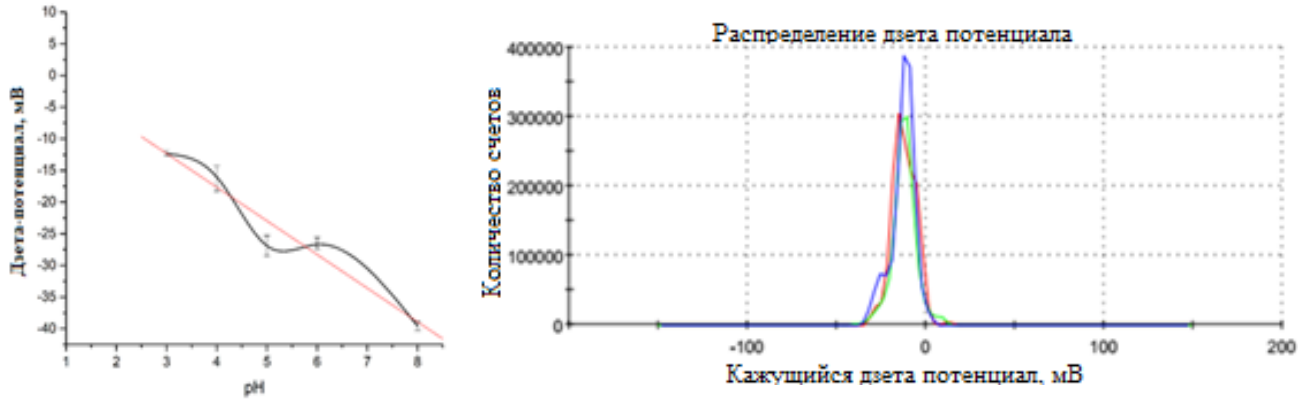


Рисунок 5.5 – Принципиальная технологическая схема заполнения нанопористой матрицы из оксида алюминия

5.1 Исследование электрофоретического заполнения матриц нанопористого оксида алюминия наноразмерным диоксидом кремния

Электрофорез представляет собой процесс движения частиц дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля. Основными параметрами процесса являются электрические параметры электрофоретической системы, дзэта-потенциал (электрокинетический потенциал) частиц дисперсной фазы и их размер.

Дзэта-потенциал и размер частиц дисперсной фазы изучали методом динамического рассеяния света (ДРС). Исследовали растворы с различным значением pH и содержанием наноразмерных частиц диоксида кремния в количестве 1 мас. %. Показатель pH устанавливали при помощи растворов азотной кислоты и аммиака. Измеренная зависимость дзета-потенциала приведена на рисунке 5.6.



а) б)

Рисунок 5.6 – а) Зависимость дзета-потенциала от pH раствора и б) диаграмма измерения дзэта-потенциала при pH = 3

Измеренный дзэта-потенциал находится в отрицательной области для частиц SiO_2. Изоэлектрическая точка была рассчитана по линейной экстраполяции (рис. 5.6) и её положение pH = 1,46 ± 0,07. Раздвоение пика отвечает тому, что в системе могут находиться различные по размеру наночастицы. Это подтверждается измерением размера частиц при помощи методики ДРС в растворе со значением pH = 3 (рис. 5.7).

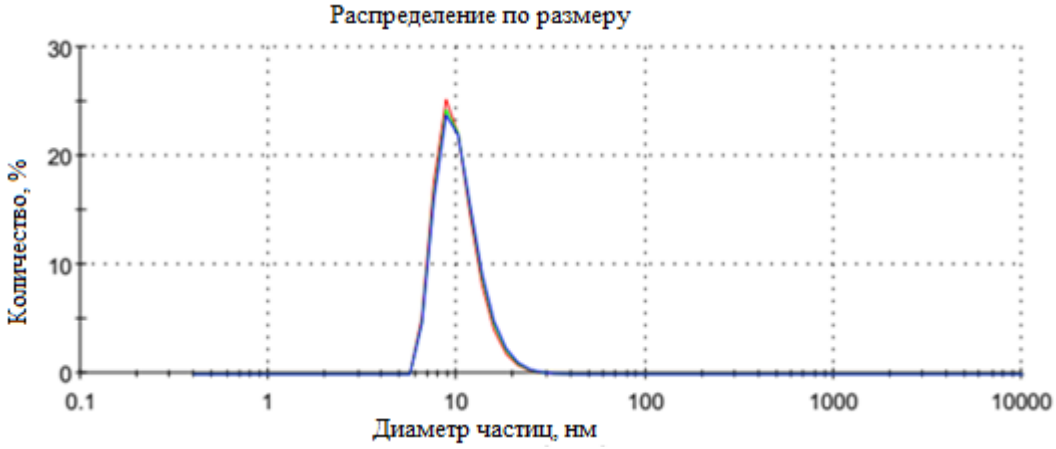


Рисунок 5.7 – Распределение размеров частиц SiO_2 в растворе с pH=3

Согласно литературным данным [79], поверхность оксида алюминия заряжена положительно в области pH менее 7, а pH изоэлектрической точки равен 7, что показано на рисунке 5.8.

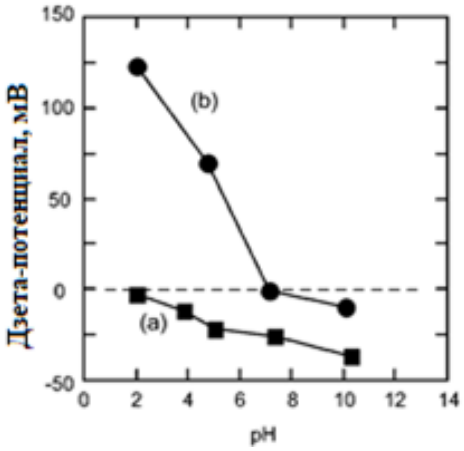


Рисунок 5.8 – Положение дзета-потенциалов частиц диоксида кремния с размером 20 нм (а) и поверхности оксида алюминия (б) [79]

В нашем случае для электрофоретического осаждения использовали электрохимическую ячейку. В этой ячейке рабочий электрод был представлен алюминием с нанопористой оксидной матрицей на его поверхности, выращенной согласно разделу 4.3, противоэлектродом выступал лист нержавеющей стали (коаксиальное расположение), электрод сравнения (ЭС) - хлор-серебряный электрод ЭСр-10103 ($KCl_{нас}$). Были исследованы гальваностатические режимы осаждения в растворе с pH=3 при различных плотностях тока, составляющих 1, 10, 100 и 1000 нА/см^2. Режимы электрофоретического осаждения, записанные в течение 1 часа, приведены на рисунке 5.9.

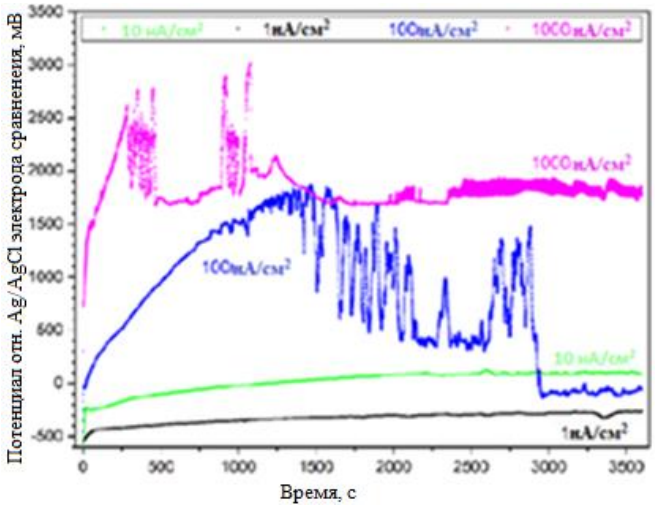
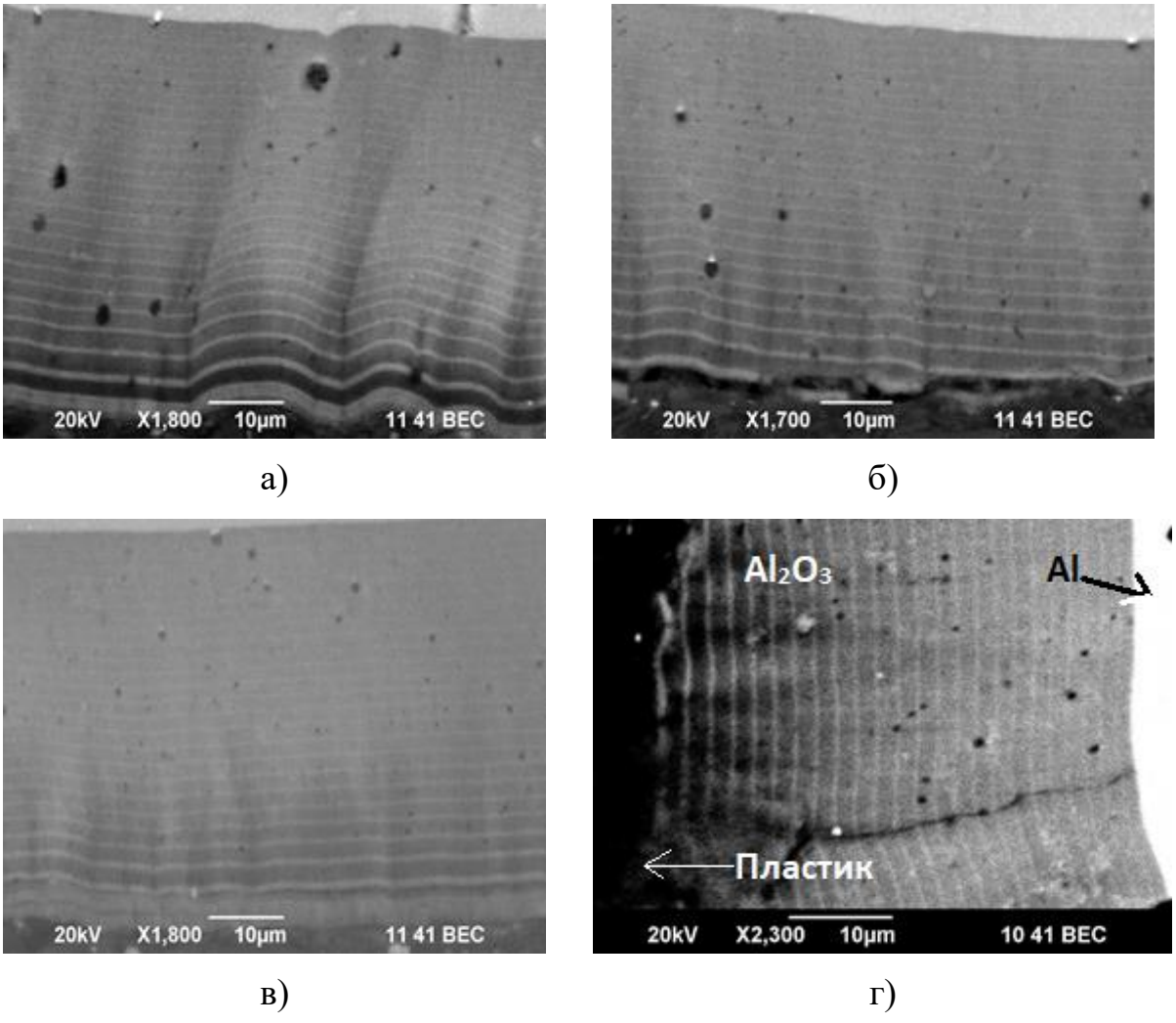


Рисунок 5.9 – Режимы электрофоретического осаждения диоксида кремния в матрицу нанопористого оксида алюминия

Из кривых изменения потенциала следует, что в растворе происходит процесс движения частиц. Однако при плотностях тока, равных 100 нА/см^2 и выше, потенциал быстро возрастает до значений 1300-1500 мВ относительно ЭС. В таком случае процесс осаждения частиц сопровождается газовыделением на рабочем электроде. Это приводит к экранированию поверхности оксида алюминия и осаждению SiO_2 не внутри каналов нанопор, а на наружной поверхности покрытия. Дополнительно было исследовано заполнение в ходе компенсации зарядов в отсутствии приложенного потенциала.

Заполнение было оценено при помощи СЭМ и ЭДА, вид образцов после обработки в заданных режимах представлен на рисунке 5.10.



а) б)

в) г)

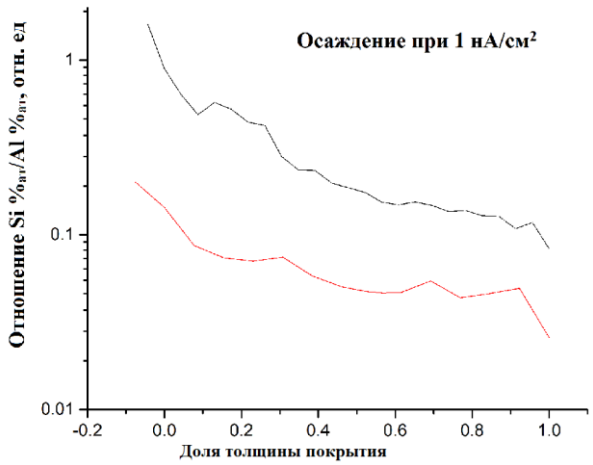
Рисунок 5.10 – Структура поперечных шлифов образцов нанопористого оксида алюминия с электрофоретически осажденным SiO_2 при различных плотностях тока: а) 1, б) 10, в) 100, г) 1000 нА/см^2

Из снимков СЭМ видно, что многослойная структура сохраняется несмотря на обильное газовыделение и дополнительного поверхностного слоя диоксида кремния не регистрируется. Это можно определить по контрасту изображений, так как съемка проведена в режиме вторичноотраженных электронов и при наличии поверхностного слоя диоксида кремния наблюдалась бы яркая полоса между токопроводящим пластиком и оксидом алюминия.

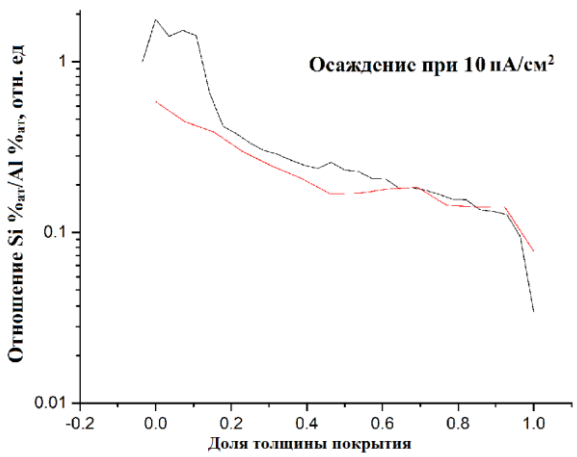
Изменение количества диоксида кремния в зависимости от режима осаждения представлено на рисунке 5.11, расчёт производился исходя из постоянного содержания алюминия в плёнке оксида алюминия. Доля толщины покрытия вблизи и меньше ноля обозначает внешнюю среду вне матрицы оксида алюминия, что сопровождается отношением компонентов более 1.

Видно, что заполнение нанопор оксида алюминия достигается для всех образцов. Для режима осаждения при плотности тока 1 нА/см^2 сильно сказывается фактор расположения электродов, в связи с чем одна сторона матрицы оказывается незаполненной. При использовании плотностей токов 10 и 100 нА/см^2 достигается наибольшее среднее наполнение нанопористого оксида алюминия. Однако при плотности тока 1000 нА/см^2 наполнение матрицы оксидом кремния понижено, что может быть связано с повышенным газовыделением. Можно отметить, что до 0,3 доли толщины слоя оксида алюминия наблюдается более высокая пористость матрицы, в связи с этим отношение кремния к алюминию повышено. Среднее заполнение нанопористого оксида алюминия наноразмерным оксидом кремния около 0,15-0,20. Наиболее приемлемыми к применению оказываются режимы электрофореза при плотности тока 10, 100 нА/см^2 или в отсутствии внешнего потенциала.

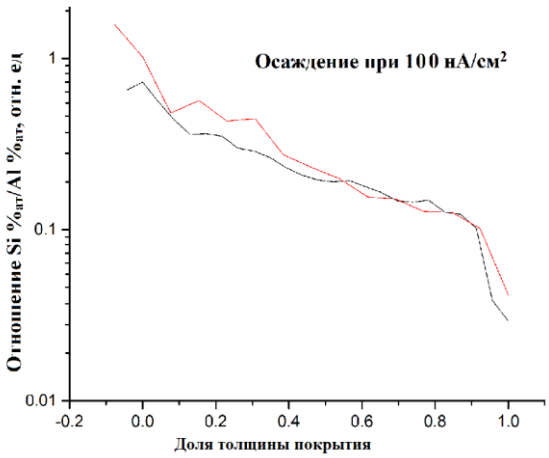
В имеющихся литературных источниках [79] проводилось исследование заполнения нанопористых матриц оксида алюминия на образцах с толщиной не более 3 мкм. Нами заполнялись матрицы со средней толщиной 25 мкм и более.



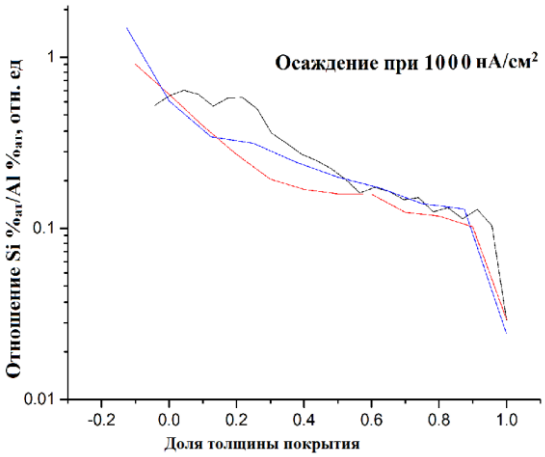
а)



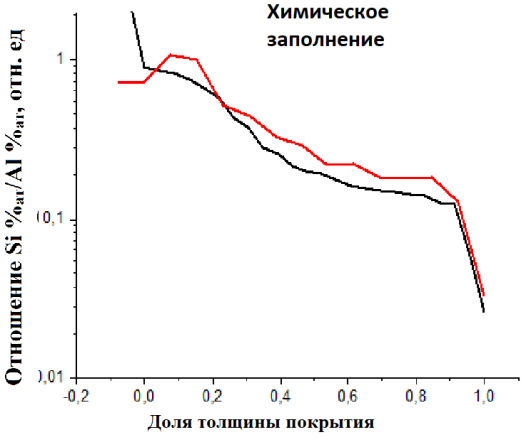
б)



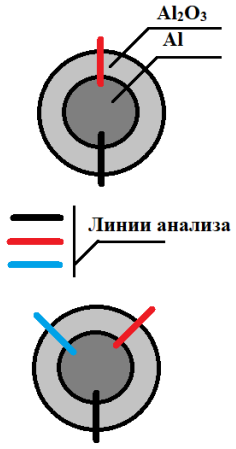
в)



г)



д)



е)

Рисунок 5.11 – Отношение Si/Al по глубине нанопористого слоя оксида алюминия для режимов осаждения при плотностях тока: а) 1, б) 10, в) 100, г) 1000 нА/см^2; д) без наложения потенциала, е) условная схема анализа образцов

5.2 Исследование электрофизических свойств полученного композиционного изоляционного покрытия

В предыдущих разделах было получено значительное количество незаполненных изоляционных матриц и композиционных изоляционных покрытий, предназначенных для электроизоляций изделий различного назначения. Одним из целевых назначений является применение разработанных композиционных покрытий для изоляции обмоток электродвигателей. В связи с тем, что не имеется ГОСТов на керамические типы изоляции для проводов, технические требования были разработаны совместно с потенциальными потребителями. Необходимые характеристики, установленные для керамического изоляционного покрытия, заключались в следующем:

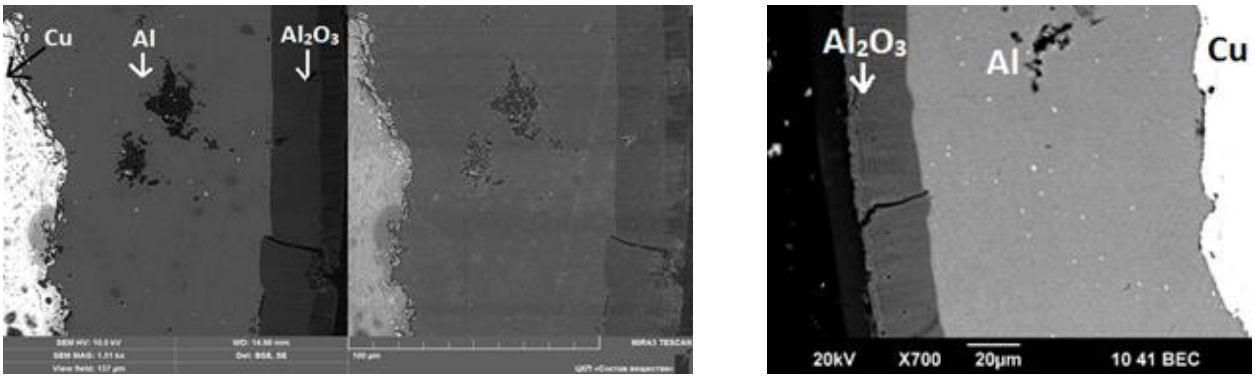
- Напряжение пробоя - более 420 В.
- Электрическое сопротивление - более 3 МОм.
- Возможность формоизменения без разрушения покрытия (изгиб проволоки с покрытием на диаметр, равный 30-ти диаметрам проволоки).

Для матриц, получаемых в сернокислотных электролитах, не предполагается формоизменение в связи с дальнейшим применением только в стационарных изоляционных покрытиях, поэтому они не оценивались по требованиям пункта о формоизменении.

Матрицы, получаемые из поликомпонентного электролита, оценивали только при достаточной толщине слоя, составляющей 15 мкм и более, с многослойной матрицей, так как они рассматриваются как перспективное изоляционное покрытие. Рекомендуется применять такие керамические изоляционные покрытия в среде сухого воздуха или аргона для того, чтобы избежать накопления влаги в керамике и связанного с этим ухудшения электроизоляционных свойств. Хотя в данном исследовании при хранении образцов перед их измерением не применялись особые условия и образцы содержались в комнатных условиях.

Методология и инструментальное обеспечение испытания электрических свойств описаны в разделе 2.4. Результаты испытаний напряжения пробоя, электрической прочности и электрического сопротивления для образцов покрытий приведены в таблице 5.1, некоторые результаты испытаний образцов приведены в приложении А.

При измерениях электрическое сопротивление определяли на различных величинах напряжения постоянного тока. Это обеспечивает необходимое сопротивление электроизоляции во всем диапазоне требований, предъявленным к разработанным композиционным изоляционным покрытиям. Испытанные образцы представляли собой пластины с покрытием (ПП), алюминиевые провода с композиционным покрытием (АКИП), диаметр готового провода от 1,6 до 1,8 мм, композиционные металлические провода из меди, покрытой алюминием, с изготовленным на нем композиционным изоляционным покрытием (МАКИП) с диаметром медной жилы от 1,0 до 1,2 мм. СЭМ изображение провода МАКИП приведено на рисунках 5.12 - 5.13.



а) б)

Рисунок 5.12 – а) Сечение провода МАКИП с заполнением ТЭОС и б) сечение провода МАКИП, полученного с использованием заполнения оксидом кремния через аппрет 3-аминопропил-3-этоксисилана

Таблица 5.1 – Результаты определения электрических параметров исследуемых образцов. *Курсивом* помечены образцы, проходившие полные испытания по методике в разделе 2.4, о которых составлен акт испытаний.

Тип образца	Тип изолируемого проводника	Электрическая прочность, МВ/м	Электрическое сопротивление, МОм (при напряжении, В)	$U_{пробоя}$, В, погрешность измерения от -0% до +10% при токе нагрузки 1 мА
Нанопористый оксид алюминия, выращенный в сернокислом электролите				
Без заполнения	ПП	>27	1,0 ± 0,2 (2500)	-
Заполненный АФС	ПП	27	>50 (2500)	-
Нанопористый оксид алюминия, выращенный в поликомпонентном электролите				
Без заполнения	АКИП	16,4	0,50 ± 0,02 (260)	360
Заполненный оксидом кремния из ТЭОС	*МАКИП*	*16,3*	*7,05 ± 0,35 (479)*	-
Заполненный оксидом кремния из аппрета	МАКИП	11,7	4,48 ± 0,22 (427)	-
Заполненный АФС	МАКИП	28,6	400 ± 20 (272) 100 ± 5 (535)	659
Оксид алюминия, выращенный в поликомпонентном электролите, заполненный путем электрофоретического осаждения наночастиц SiO_2				
1 нА/см^2	АКИП	14,5	30,5 ± 4,6 (100) 11,6 ± 1,7 (500)	648
10 нА/см^2	АКИП	16,9	66,6 ± 9,9 (100) 14,7 ± 2,2 (500)	749
100 нА/см^2	АКИП	15,0	36,6 ± 5,5 (100) 6,5 ± 0,9 (500)	568
1000 нА/см^2	АКИП	16,2	76,6 ± 11,5 (100) 13,3 ± 1,9 (500)	705

Параметры образцов композиционных покрытий из оксида алюминия, выращенного в серной кислоте и заполненного АФС, оказались выше предела измерения имеющихся измерительных инструментов. Однако их использование может быть осложнено существенным недостатком - затруднительной возможности формоизменения с сохранением целостности покрытия.

Выводы к разделу 5.

1. Исследованы степени заполнения образцов нанопористых матриц из оксида алюминия в зависимости от режима электрофоретического заполнения. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют, что наибольшее заполнение достигается при использовании гальваностатического электрофореза при 10 или 100 нА/см^2 и такие плотности тока могут быть рекомендованы к практическому использованию.

2. Показана возможность заполнения нанопористых матриц из оксида алюминия оксидом кремния из ТЭОС или аппретом 3-аминопропилтриэтоксисилана с проникновением наполнителей внутрь каналов нанопор и их отверждение в ходе химической и термической обработки, что позволило увеличить изоляционные характеристики покрытий.

3. Максимальная электрическая прочность композиционного изоляционного покрытия составила 16,9 МВ/м при наполнении электрофоретическим путем при плотности тока 10 нА/см^2. Это позволило обеспечить напряжения пробоя более 420 В при толщине покрытия 25 мкм.

4. Композиционное изоляционное покрытие с диоксидом кремния является термически устойчивым до 400 °С. Однако рекомендуется его использовать при температурах не выше 300 °С.

5. Напряжение пробоя композиционного покрытия на основе матрицы нанопористого оксида алюминия, полученного анодированием в растворе серной кислоты и заполненного алюмофосфатным связующим, составило более 2,5 кВ, что позволяет рассматривать его как изоляционное покрытие частей машин, не подвергающихся формоизменению в работе изделий и при их производстве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы была достигнута поставленная цель: разработаны композиционные изоляционные наноструктурированные покрытия и технологические подходы к получению нанопористых матриц из оксида алюминия путём анодирования алюминия, технологические приемы заполнения матриц нанопористого оксида алюминия дополнительными компонентами и изготовления композиционного изоляционного оксидного покрытия на основе нанопористого оксида алюминия, изучены физико-химические и электрофизические свойства получаемых покрытий. Предложены практические положения для выбора технологических параметров получения нанопористых матриц из оксида алюминия. Разработано на основе получаемых материалов композиционное изоляционное покрытие, перспективное для использования на предприятиях электронной и электротехнической промышленности России, что подтверждается актом внедрения.

При выполнении настоящей диссертационной работы были решены следующие задачи:

Выделены компонентные составы различных перспективных электролитов для получения оксидных матриц на основании анализа научно-технической литературы в области оксидных покрытий, получаемых путем анодирования алюминия, которые представлены водными растворами серной кислоты и поликомпонентным электролитом.

Исследована кинетика роста оксида алюминия в монокомпонентных и поликомпонентных электролитах, в том числе с использованием органических добавок, которые влияют на скорость роста оксида алюминия и изменяют поведение кинетических кривых роста с логарифмического на линейный, что является более технологически приемлемым и расширяющим диапазон контролируемого роста нанопористого оксида алюминия. Определена концентрация добавки изопропанола, равная 1,3 М, позволяющая повысить скорость роста оксида алюминия на 30÷50 % в зависимости от содержания применяемых кислот в электролите и заменить дорогостоящий пропанол-1.

На основании результатов многочисленных исследований предложены составы электролитов, режимы и методы получения наноструктурированных матриц из оксида алюминия, заключающиеся в применении комбинированного пульсационного анодирования, что в итоге позволяет вырастить матрицы необходимой толщины, от единиц микрометров до свыше 100 мкм, в том числе многослойные. Предложенные технологические параметры получения оксидных покрытий с заданными свойствами представлены составами электролитов и режимами для анодирования. В первую группу параметров входит состав 0,1 М $H_2C_2O_4$, 0,1 М H_3BO_3, 0,1 М $C_6H_8O_7$ с добавкой изопропанола 1,3 М и токовый режим анодирования, заключающийся в приложении переменных значений тока с величинами 75 В и 25 мА/см^2, 75 В и 8,3 мА/см^2 на в течение заданного интервала времени. Во вторую группу входит водный электролит, содержащий 20 мас. % H_2SO_4, режим анодирования при напряжении 20В.

Исследования физико-химических и электрофизические свойства полученных покрытий показывают, что необходимая толщина керамических матриц составляет более 100 мкм для анодирования в сернокислотных электролитах и свыше 20 мкм в поликомпонентных электролитах. Соответственно, отработаны режимы анодирования для получения покрытий с заданной толщиной и свойствами. На основании проведенных исследований предложена методика анодирования для получения многослойных оксидных матриц, используемых в качестве основы для разработанных композиционных покрытий, в которых толщина единичного слоя варьируется от десятков и сотен до тысяч нанометров.

Для разработанных матриц показана возможность осаждения в канальные нанопоры оксида алюминия дополнительного неорганического изоляционного компонента с последующей термообработкой получаемого оксидного композита. Предложены два эффективных варианта заполнения нанопор матриц Al_2O_3 наночастицами оксида кремния. Первый способ заключается в химическом осаждении SiO_2 в нанопорах при помощи введения в матрицу кремнийсодержащего органического компонента тетраэтоксисилана или аппрета 3-аминопропил-3-этоксисилана с их последующим разложением. Второй способ включает

электрофоретическое осаждение частиц SiO_2 диаметром от 20 до 40 нм в канальные поры матрицы, имеющие диаметр менее 90 нм. Исследованные физико-химические и электрофизические свойства полученных композиционных покрытий свидетельствуют, что материалы, предложенные в диссертационной работе, обеспечивают необходимую степень электроизоляции. Напряжение пробоя составляет более 420 В, изделия с покрытием имеют хорошую деформационную способность

На основании разработанных матриц, составов и методов их заполнения получены композиционные изоляционные наноструктурированные оксидные покрытия с заданными свойствами на основе оксида алюминия, обеспечивающие возможность их практического применения.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования

Анализ научно-технической литературы о неорганических изоляционных покрытиях раскрывает актуальность темы настоящей диссертации. Разработанные композиционные наноструктурированные изоляционные покрытия и технология их получения при её реализации на опытно-промышленной установке может быть внедрена в промышленность для получения покрытий с требуемыми физико-химическими, электрофизическими и технико-экономическими свойствами.

Открытым вопросом остается экспериментальное изучение механизма образования многослойной структуры в смешанном электролите при анодировании в смешанных токовых режимах и особенностей формирования слоевой морфологии. Изучение механизма позволит более прецизионно оказывать влияние на морфологию, нано- и микрогеометрию, размер и даже кристаллическую структуру образующегося оксида алюминия.

Выбранные технологические приемы реализованы на лабораторной установке и продемонстрирована возможность осуществления синтеза покрытия на основе оксида алюминия требуемого качества с высокими изоляционными параметрами. Изученные технологические параметры процесса предложены в

качестве основы для проектирования опытно-промышленной технологии по выращиванию многослойных матриц Al_2O_3.

Целенаправленное достижение необходимых изоляционных свойств композиционного наноструктурированного покрытия при создании изоляционных материалов является крайне востребованной областью исследований, при рассмотрении возможных перспектив использования при создании электрических машин, которые могут быть применены в сильных радиационных полях и работающих при повышенных температурах.

СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ПО – программное обеспечение

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ЭДА – энергодисперсионный рентгеновский анализ

ТГА – термогравиметрический анализ

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ТЭОС – тетраэтоксисилан

ДРС – динамическое рассеяние света

ПП – пластины с покрытием

АКИП – алюминиевые провода с композиционным покрытием

МАКИП – медные провода, покрытые алюминием, с композиционным изоляционным покрытием

Список литературы

1. Sulka, G. D. Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing / G.D. Sulka // Nanostructured Materials in Electrochemistry. – 2008. – pp. 1-116.

2. Parkhutik, V. P. Theoretical Modelling of Porous Oxide Growth on Aluminium / V. P. Parkhutik, V. I. Shershulsky // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1992. – 25 (8). – pp. 1258-1263.

3. Муратова, Е. Н. Искусственно и естественно упорядоченные микро- и наноразмерные капиллярные мембраны на основе анодного оксида алюминия / Е. Н. Муратова // Дисс…к.т.н. Санкт-Петербург, 2014. – 118 с.

4. Heber, K.V. Studies on porous Al_2O_3 growth — I. Physical model / K.V. Heber // Electrochimica Acta. – 1978. – 23 (2). – pp. 127–133.

5. Heber, K.V. Studies on porous Al_2O_3 growth — II. Physical model / K.V. Heber // Electrochimica Acta. – 1978. – 23 (2). – pp. 135–139.

6. Росляков, И. В. Упорядочение структуры пористых пленок анодного оксида алюминия / И. В. Росляков // Дисс…к.х.н. Москва, 2015. – 118 с.

7. Thompson, G.E. Anodic oxidation of aluminium / G.E. Thompson, Y. Xu, P. Skeldon, K. Shimizu, S.H. Han, G.C. Wood // Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter; Statistical Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic Properties. – 1987. – 55 (6). – pp. 651–667.

8. Macdonald, D.D. The point defect model for the passive state / D.D. Macdonald // Journal of The Electrochemical Society. – 1992. – 139(12). – pp. 3434–3449.

9. Macdonald, D.D. Steady-State Passive Films: Interfacial Kinetic Effects and Diagnostic Criteria / D.D. Macdonald // Journal of The Electrochemical Society. – 1992. – 139(1). – pp. 170–177.

10. Macdonald, D.D. On the Formation of Voids in Anodic Oxide Films on Aluminum / D.D. Macdonald // Journal of The Electrochemical Society. – 1993. – 140(3). – pp. L27–L30.

11. Hoar, T. P. The Initiation of Pores in Anodic Oxide Films Formed on Aluminum in Acid Solutions / T. P. Hoar, J. Yahalom // Journal of The Electrochemical Society. – 1963. – 110(6). – pp. 614–621.

12. Patermarakis, G. Catalysis over porous anodic alumina catalysts / G. Patermarakis, C. Pavlidou // Journal of Catalysis. – 1994. – 147(1). – pp. 140–155.

13. Patermarakis, G. Kinetics of growth of porous anodic Al_2O_3 films on Al metal / G. Patermarakis, P. Lenas, Ch. Karavassilis, G. Papayiannis // Electrochimica Acta. – 1991. – 3(4). – pp. 709–725.

14. Patermarakis, G. Investigation of the incorporation of electrolyte anions in porous anodic Al_2O_3 films by employing a suitable probe catalytic reaction / G. Patermarakis, K. Moussoutzanis, N. Nikopoulos // Journal of Solid State Electrochemistry. – 1999. – 3(4). – pp. 193–204.

15. Patermarakis, G. Interface physicochemical processes controlling sulphate anion incorporation in porous anodic alumina and their dependence on the thermodynamic and transport properties of cations / G. Patermarakis, J. Chandrinos, K. Moussoutzanis // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2001. – 1(2). – pp. 59–66.

16. Patermarakis, G. Electrochemical kinetic study on the growth of porous anodic oxide films on aluminium / G. Patermarakis, K. Moussoutzanis // Electrochimica Acta. – 1995. – 40(6). – pp. 699–708.

17. Patermarakis, G. Discovery by kinetic studies of the latent physicochemical processes and their mechanisms during the growth of porous anodic alumina films in sulfate electrolytes / G. Patermarakis, K. Moussoutzanis, J. Chandrinos // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2001. – 6(1). – pp. 39–54.

18. Patermarakis, G. Erratum: Discovery by kinetic studies of the latent physicochemical processes and their mechanisms during the growth of porous anodic alumina films in sulfate electrolytes / G. Patermarakis, K. Moussoutzanis, J. Chandrinos // Journal of Solid State Electrochemistry. –2001. – 6(1). – pp. 71–72.

19. Palibroda, E. A new image of porous aluminium oxide / E. Palibroda, T. Farcas, A. Lupsan // Materials Science and Engineering B. – 1995. – 32(1). – pp. 1–5.

20. Palibroda, E. Aluminum porous oxide growth-II. On the rate determining step / E. Palibroda // Electrochimica Acta. – 1995. – 40(8). – pp. 1051–1055.

21. Palibroda, E. Aluminium porous oxide growth. On the electric conductivity of the barrier layer / E. Palibroda, A. Lupasn, S. Pruneanu, M. Savos // Thin Solid Films. – 1995. – 256(1). – pp. 101–105.

22. Nelson, J. C. Stress generation during anodic oxidation of titanium and aluminum / J. C. Nelson, R. A. Oriani // Corrosion Science. – 1993. – 34(2). – pp. 307–326.

23. Takahashi, H. The determination of the porosity of anodic oxide films on aluminium by the pore-filling method / H. Takahashi, M. Nagayama // Corrosion Science. – 1978. – 18(10). – pp. 911–925.

24. Hunter, M. S. Factors Affecting the Formation of Anodic Oxide Coatings / M. S. Hunter, P. Fowle // Journal of the Electrochemical Society. – 1954. – 101(10). – pp. 514–519.

25. Takahashi, H. Effect of pH on the distribution of anions in anodic oxide films formed on aluminum in phosphate solutions / H. Takahashi, K. Fujimoto, M. Nagayama // Journal of the Electrochemical Society. – 1988. – 135(6). – pp. 1349–1353.

26. Nakamura, S. Infrared optical constants of anodic alumina films with micropore arrays / S. Nakamura, M. Saito, L. F. Huang, M. Miyag, K. Wada // Japanese Journal of Applied Physics. – 1992. – 31(11). – pp. 3589–3593.

27. Nagayama, M. Dissolution of the anodic oxide film on aluminium in a sulphuric acid solution / M. Nagayama, K. Tamura // Electrochimica Acta. – 1967. – 12(8). – pp. 1097–1107.

28. Liu, K. Tailoring the nanostructure of anodic aluminum oxide cladding on optical fiber / K. Liu, Y. Ma, H. Du // Journal of the American Ceramic Society. – 2018. – 101(12). – pp. 5836–5845.

29. Leontiev, A. P. Complex influence of temperature on oxalic acid anodizing of aluminium / P. A. Leontiev, I. V. Roslyakov, K.S. Napolskii // Electrochimica Acta. – 2019. – 319. – pp. 88–94.

30. Zaraska, L. The effect of n-alcohols on porous anodic alumina formed by self-organized two-step anodizing of aluminum in phosphoric acid / L. Zaraska, G. D. Sulka, M. Jaskula // Surface and Coatings Technology. – 2010. – 204(11). – pp. 1729–1737.

31. Norek, M. Effect of ethylene glycol on morphology of anodic alumina prepared in hard anodization / M. Norek, W. J. Stepniowski, D. Siemiaszko // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2016. – 762. – pp. 20–28. DOI 10.1016/j.jelechem.2015.12.026

32. Guo, Y. The effect of ethylene glycol on pore arrangement of anodic aluminium oxide prepared by hard anodization / Y. Guo, et. al. // Royal Society Open Science. – 2018. – 5(3). – pp. 171412-1–171412-5. DOI 10.1098/rsos.171412

33. Norek, M. Ethanol influence on arrangement and geometrical parameters of aluminum concaves prepared in a modified hard anodization for fabrication of highly ordered nanoporous alumina / M. Norek, M. Dopierala, W. J. Stepniowski // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2015. – 750.– pp. 79–88. DOI 10.1016/j.jelechem.2015.05.024

34. Sulka, G. D. Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures / G. D. Sulka, W. J. Stepniowski // Electrochimica Acta. – 2009. – 54(14). – pp. 3683–3691.

35. Stepniowsky, W. J. Synthesis of anodic aluminum oxide (AAO) at relatively high temperatures. Study of the influence of anodization conditions on the alumina structural features / W. J. Stepniowski, Z. Bojar // Surface and Coatings Technology. – 2011. – 206(3). – pp. 265–272. 10.1016/j.surfcoat.2011.07.020

36. Bruera, F. A. Synthesis and morphological characterization of nanoporous aluminum oxide films by using a single anodization step / F. A. Bruera, G. R. Kramer, M. L. Vera, A. E. Ares // Coatings. – 2019. – 9(2). – pp. 115–127. 10.3390/coatings9020115

37. Sulka, G. D. Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid / G. D. Sulka, K. G. Parkola // Electrochimica Acta. – 2007. – 52(5). – pp. 1880–1888. 10.1016/j.electacta.2006.07.053

38. Zaraska, L. The effect of anodizing temperature on structural features and hexagonal arrangement of nanopores in alumina synthesized by two-step anodizing in oxalic acid / L. Zaraska, W. J. Stepniowski, E. Ciepiela, G. D. Sulka // Thin Solid Films. – 2013. – 534. – pp. 155–161. 10.1016/j.tsf.2013.02.056

39. Santos, A. Understanding and morphology control of pore modulations in nanoporous anodic alumina by discontinuous anodization / A. Santos, et. al. // Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science. – 2012. – 209(10). – pp. 2045–2048. DOI 10.1002/pssa.201228150

40. Law, C. S. On the precise tuning of optical filtering features in nanoporous anodic alumina distributed Bragg reflectors / C. S. Law, S. Y. Lim, A. Santos // Scientific Reports. – 2018. – 8(1). – pp. 4642–4658. DOI 10.1038/s41598-018-22895-5

41. Chelliah, N. M. Surface characterization of nanoporous aluminium oxide films synthesized by single-step DC and AC anodization / N. M. Chelliah, A. Saxena, K. Sharma, H. Singh, M. K. Surappa // Surfaces and Interfaces. – 2017. – 7. – pp. 139–145. DOI 10.1016/j.surfin.2017.04.001

42. Sacco, L. Fabrication of porous anodic alumina (PAA) templates with straight pores and with hierarchical structures through exponential voltage decrease technique / L. Sacco, I. Florea, C. S. Cojocaru // Surface and Coatings Technology. – 2019. – 364. – pp. 248–255. DOI 10.1016/j.surfcoat.2019.02.086

43. Zaraska, L. The effect of electrolyte change on the morphology and degree of nanopore order of porous alumina formed by two-step anodization / L. Zaraska, A. Brudzisz, E. Wierzbicka, G. D. Sulka. // Electrochimica Acta. – 2016. – 198. – pp. 259–267. DOI 10.1016/j.electacta.2016.03.050

44. Abbasimofrad, S. Tuning the optical properties of nanoporous anodic alumina photonic crystals by control of allowed voltage range via mixed acid concentration / S. Abbasimofrad, M. Almasi Kashi, M. Noormohammadi, A. Ramazani // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2018. – 118.– pp. 221–231. DOI 10.1016/j.jpcs.2018.01.022

45. Rahman, M. M. Tuning the photonic stop bands of nanoporous anodic alumina-based distributed bragg reflectors by pore widening / M. M. Rahman, L. F.

Marsal, J. Pallarès, J. Ferré-Borrull // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2013. – 5(24). – pp. 13375–13381. DOI 10.1021/am4043118

46. Lee, W. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization / W. Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch // Nature Materials. – 2006. – 5(9). – pp. 741–747. DOI 10.1038/nmat1717

47. Stępniowski, W. J. Anodization of cold deformed technical purity aluminum (AA1050) in oxalic acid / W. J. Stepniowski, et. al. // Surface and Coatings Technology. – 2014. – 258ю–pp. 268-274 DOI 10.1016/j.surfcoat.2014.09.013

48. Stepniowski, W. J. The effects of time and temperature on the arrangement of anodic aluminum oxide nanopores / W. J. Stepniowski, et. al. // Materials Characterization. – 2014. – 91. – pp. 1–9. DOI 10.1016/j.matchar.2014.01.030

49. Yuferov, Y. V. Defects of porous self-structured anodic alumina oxide on industrial aluminum grades / Y. V. Yuferov, F. M. Zykov, E. Malshakova // Solid State Phenomena. – 2018. – 284. – pp. 1134–1139. DOI 10.4028/www.scientific.net/SSP.284.1134

50. Stepniowski, W. J. The impact of viscosity of the electrolyte on the formation of nanoporous anodic aluminum oxide / W. J. Stępniowski, D. Forbot, M. Norek, M. Michalska-Domańska, A. Król // Electrochimica Acta. – 2014. – 133. – pp. 57–64. DOI 10.1016/j.electacta.2014.04.039

51. Stepniowski, W. J. The influence of electrolyte composition on the growth of nanoporous anodic alumina / W. J. Stępniowski, et. al. // Electrochimica Acta. – 2016. – 211. – pp. 453–460. DOI 10.1016/j.electacta.2016.06.076

52. Cantelli, L. Unveiling the origin of photoluminescence in nanoporous anodic alumina (NAA) obtained by constant current regime / L. Cantelli, et. al. // Journal of Luminescence. – 2019. – 207. – pp. 63–69. 10.1016/j.jlumin.2018.10.015

53. Galakhov, A. V. α-Al_2O_3 powders from amorphous alumina gel / A. V. Galakhov, V. A. Zelenskii, N. A. Alad'Ev, L. V. Kovalenko // Inorganic Materials. – 2015. – 51(3). – pp. 201–205. DOI 10.1134/S0020168515030048

54. Avci, N. Optical and structural properties of aluminium oxide thin films prepared by a non-aqueous sol-gel technique / N. Avci, P. F. Smet, J. Lauwaert, H.

Vrielinck, D. Poelman // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2011. – 59(2). – pp. 327–333. DOI 10.1007/s10971-011-2505-9

55. Roslyakov, I. V. Annealing induced structural and phase transitions in anodic aluminum oxide prepared in oxalic acid electrolyte / I. V. Roslyakov, et. al. // Surface and Coatings Technology. – 2020. – 381. – pp. 125159-1–125159-10. DOI 10.1016/j.surfcoat.2019.125159

56. Hashimoto, H. α-Alumina membrane having a hierarchical structure of straight macropores and mesopores inside the pore wall / H. Hashimoto, S. Kojima, T. Sasaki, H. Asoh. // Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – 38(4). – pp. 1836–1840. DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.032

57. Chen, J. H. Flexural properties and fracture behavior of nanoporous alumina film by three-point bending test / J. H. Chen, W. S. Luo // Micromachines. – 2017. – 8(7). – pp. 206–1840. DOI 10.3390/mi8070206

58. Bankova, A. Mechanical stability of heat-treated nanoporous anodic alumina subjected to repetitive mechanical deformation / A. Bankova, V. Videkov, B. Tzaneva, M. Mitov // Micromachines. – 2017. – 8(7). – pp. 206-1–206-10. DOI 10.1088/1742-6596/992/1/012055

59. Dai, J. Nonbrittle nanopore deformation of anodic aluminum oxide membranes / J. Dai, J. Singh, N. Yamamoto // Journal of the American Ceramic Society. – 2018. – 101(5). – pp. 2170–2180. DOI 10.1111/jace.15367

60. Reddy, P. R. Optical and mechanical studies on free standing amorphous anodic porous alumina formed in oxalic and sulphuric acid / P. R. Reddy, K. M. Ajith, N. K. Udayashankar // Applied Physics A: Materials Science and Processing. – 2018. – 124(11). – pp. 765-1–765-10. DOI 10.1007/s00339-018-2163-7

61. Fang, T. H. Physical behavior of nanoporous anodic alumina using nanoindentation and microhardness tests / T. H. Fang, T. H. Wang, C. H. Liu, L. W. Ji, S. H. Kang // Nanoscale Research Letters. – 2007. – 2(8). – pp. 410–415. DOI 10.1007/s11671-007-9076-2

62. Raid, A. Temperature effect on the kinetic alumina layer growth on 5086 aluminum substrate / A. Raid, S. Pavan, V. Fridrici, C. Poilane, P. Kapsa // Mechanika. – 2017. – 23(6). – pp. 923–930. DOI 10.5755/j01.mech.23.6.16309

63. Schenider, J. J. Freestanding, highly flexible, large area, nanoporous alumina membranes with complete through-hole pore morphology / J. J. Schneider, J. Engstler, K. P. Budna, C. Teichert, S. Franzka. // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2005. – 12. – pp. 2352–2359. DOI 10.1002/ejic.200401046

64. Васильев, С. Г. Применение комбинированного анодирования алюминия для получения электроизоляционных покрытий, предназначенных для эксплуатации в экстремальных условиях / С. Г. Васильев, А. Н. Кокатев, Е. А. Чупахина, Н. М. Яковлева // XIII Российско-Китайский симпозиум «Новые материалы и технологии». Сборник трудов. – 2015. – 2. – с. 703-705.

65. Васильев, С. Г. Алюмооксидные наномембраны с повышенной эластичностью / С. Г. Васильев, А. Н. Кокатев, М. А. Терлецкая, Н. М. Яковлева, Е. А. Чупахина // VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи. Сборник материалов. – 2016. – с. 570-571.

66. Васильев, С. Г. Эластичные алюмооксидные наномембраны / С. Г. Васильев, А. Н. Кокатев, М. А. Терлецкая, Н. М. Яковлева, Е. А. Чупахина // Второй междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием "Новые материалы". Сборник материалов. – 2016. – с. 92-93.

67. Davami, K. Ultralight shape-recovering plate mechanical metamaterials / K. Davami, et. al. // Nature Communications. – 2015. – 6. – pp. 10019-1–10019-7. DOI 10.1038/ncomms10019

68. Iosif, V. An insulation solution for coils of high temperature motors (500°C) / V. Iosif, D. Roger, S. Duchesne, D. Malec // Proceedings of the 2016 IEEE International Conference on Dielectrics, ICD 2016. – 2016. – pp. 297-300. DOI 10.1109/ICD.2016.7547603

69. Cao, J. H. Highly increased breakdown potential of anodic films on aluminum using a sealed porous layer / J. H. Cao, et. al. // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2018. – 22(7). – pp. 2073-2081. DOI 10.1007/s10008-018-3913-3

70. Yin, W. High temperature nanocomposite insulation for high power density machines / W. Yin, K. Flanagan, R. Zhao, D. Artus, C. Sigler, X. Jia, H. Huang // Proceedings of the 2016 IEEE International Conference on Dielectrics, ICD 2016. – 2016. – pp. 367-371. DOI 10.1109/ICD.2016.7547620

71. Anderson, R. C. Inorganic Insulation Chapter X / R. C. Anderson. – Washington: IEEE, 1963 – pp. 234

72. Fang, L. Insulation performance evaluation of high temperature wire candidates for aerospace electrical machine winding application / L. Fang, I. Cotton, Z. J. Wang, R. Freer // 2013 IEEE Electrical Insulation Conference, EIC 2013. – 2013. – pp. 253-256. DOI 10.1109/EIC.2013.6554244

73. Nenov, S. Effect of anodization conditions on the breakdown voltage of nanoporous aluminium oxide / S. Nenov, B. Tzaneva, S. Andreev, A. Zahariev, V. Videkov // 2016 25th International Scientific Conference Electronics, ET 2016. – 2016. – pp. 253-256. DOI 10.1109/ET.2016.7753501

74. Sulka, G. D. Electrochemical impedance spectroscopic study of barrier layer thinning in nanostructured aluminium / G. D. Sulka, V. Moshchalkov, aG. Borghs, J. P. Celis // Journal of Applied Electrochemistry. – 2007. – 37(7). – pp. 789-797. DOI 10.1007/s10800-007-9312-6

75. Леонтьев, А. П. Исследование пористых плёнок анодного оксида алюминия методом спектроскопии электрохимического импеданса / А. П. Леонтьев, К. С. Напольский // «ФИЗИКОХИМИЯ – 2018» Сборник тезисов докладов XIII конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. – 2018. – с. 267-268.

76. Hu, W. Ceramic honeycomb-like alumina film as corrosion inhibitor carrier and mechanism analysis / W. Hu, C. Li, D. G. Shchukin // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2018. – 555. – pp. 237-245. DOI 10.1016/j.colsurfa.2018.06.071

77. Андрианов, К. А. Кремнийорганические соединения / К. А. Андрианов – Москва: Изд-во Госхимиздат, 1955. – 521 с.

78. Yuferov, Y. Improvement of the electro insulating characteristics of anodic nanoporous aluminum oxide insulator by filling with silicon dioxide / Y. Yuferov, et. al. // AIP Conference Proceedings. – 2019. – 2174. – pp. 020004-1–020004-5. DOI 10.1063/1.5134155

79. Kamada, K. Insertion of SiO_2 nanoparticles into pores of anodized aluminum by electrophoretic deposition in aqueous system / K. Kamada, et. al. // Electrochemical and Solid-State Letters. – 2004. – 7(8). – pp. B25–B28. DOI 10.1149/1.1758932

80. Ratajski, T. Manufacturing, Microstructure and corrosion resistance of electrophoretically deposited SiO_2 and Ni/SiO_2 coatings on X2CrNiMo17-12-2 steel / T. Ratajski, I. Kalemba-Rec, B. Dubiel // Archives of Metallurgy and Materials. – 2016. – 61(2B). – pp. 1221–1227. DOI 10.1515/amm-2016-0202

81. Johnson, D. W. Characterization of Freeze - Dried Al_2O_3 and Fe_2O_3 / D. W. Johnson, F. J. Schnettler // Journal of the American Ceramic Society. – 1970. – 53(8). – pp. 440–444. DOI 10.1111/j.1151-2916.1970.tb12673.x

82. Masuda, T. Nanoporous α-alumina membrane prepared by anodizing and heat treatment / T. Masuda, H. Asoh, S. Haraguchi, S. Ono // Electrochemistry. – 2014. – 82(6). – pp. 448–455. DOI 10.5796/electrochemistry.82.448

83. Kato, E. Decomposition of two aluminum sulfates and characterization of the resultant aluminas / E. Kato, N. Daemon, M. Nanbu // Journal of the American Ceramic Society. – 1981. – 64(8). – pp. 436–443. DOI 10.1111/j.1151-2916.1981.tb09892.x

84. Yang, Y. Effect of $NaAlO_2$ sealing on corrosion resistance of 2024 aluminum alloy anodized film / Y. Yang, et. al. // Materials and Corrosion. – 2019. – 70(1). – pp. 120–127. DOI 10.1002/maco.201810327

85. Hwang, K. T. Synthesis of aluminium hydrates by a precipitation method and their use in coatings for ceramic membranes / K. T. Hwang, et. al. // Journal of the European Ceramic Society. – 2001. – 21(3). – pp. 375–380. DOI 10.1016/S0955-2219(00)00209-0

86. Yuvaraj, S. Thermal decomposition of metal nitrates in air and hydrogen environments / S. Yuvaraj, F. Y. Lin, T. H. Chang, C. T. Yeh // Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – 107(4). – pp. 1044–1047. DOI 10.1021/jp026961c

87. Pacewska, B. Thermal transformations of aluminium nitrate hydrate / B. Pacewska, M. Keshr // Thermochimica Acta. – 2002. – 1(25). – pp. 73–80. DOI 10.1016/S0040-6031(01)00703-1

88. Макаров, С. А. Экспериментальное и теоретическое изучение основных закономерностей синтеза и устойчивости золей оксидов алюминия, кремния и титана: автореф. дисс. …канд. хим. наук : 02.00.04 / С. А. Макаров; Российская академия наук Уральское отделение научный центр. – Сыктывкар, 2003. – 20 с.

89. Миркин, Л. И. Рентгеноструктурный анализ: Индицирование рентгенограмм / Л. И. Миркин – М.: Изд-во Наука, 1981. – 495 с.

90. Васильев, Е. К. Качественный рентгенофазовый анализ / Е. К. Васильев – Новосибирск: Изд-во Наука, 1986. – 195 с.

91. Юферов, Ю. В. Исследование условий получения нанопористого покрытия на алюминии марки А7Е методом анодного оксидирования / Ю. В. Юферов, М. В. Баранов, О. В. Стоянов, А. Р. Бекетов, А. Ф. Кокорин // Вестник технологического университета. – 2017. – 20(12). – с. 27-30.

92. Юферов, Ю. В. Композиционное неорганическое покрытие с нанопористой матрицей из оксида алюминия / Ю. В. Юферов, М. В. Баранов, О. В. Стоянов, А. Р. Бекетов // Вестник технологического университета. – 2017. – 20(12). – с. 35-37.

93. Рашкован, И. Л. К вопросу о термических превращениях алюмофосфатного связующего / И. Л. Рашкован, Л. Н. Кузьминская, В. А. Копейкин // Известия АН СССР. Серия: Неорганические материалы. – 1996. – 3(3). – С. 541-549.

94. Сычев, М. М. Неорганические клеи / М. М. Сычев – Л.: Химия, 1986. – 152 с.

95. Беляков, А. В. Методы получения наноразмерных порошков из неорганических неметаллических материалов / А. В. Беляков. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. – 192 с.

96. Yuferov, Y. Forming complex geometry of nanopore by anodic oxidation of aluminum by pulsation method / Y. Yuferov, A. Arnautov, A. Shak, A. Beketov // AIP Conference Proceedings. – 2018. – 2015. – pp. 020113-1–020113-5. DOI 10.1063/1.5055186

97. Yuferov, Y. Development of a technology for obtaining a multilayer nanoporous aluminium oxide / Y. Yuferov, A. Arnautov, A. Shak, A. Beketov // AIP Conference Proceedings. – 2019. – 2174. – pp. 020188-1–020188-6. DOI 10.1063/1.5134339

98. Коган, В. Б. Равновесие между жидкостью и паром. Справочное пособие. Книга первая / В. Б. Коган, В. М. Фридман, В. В. Кафаров. – Л.: Наука, 1966. – 645 с.

99. Pashchanka, M. Origin of self-organisation in porous anodic alumina films derived from analogy with Rayleigh–Bénard convection cells / M. Pashchanka, J. J. Schenider // Journal of Materials Chemistry. – 2012. – 48. – pp. 24959–25506. DOI 10.1039/c1jm13898g

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт испытаний №1

по определению электрических параметров изоляции опытных образцов медного провода с керамической изоляцией от 19.09.2018 на соответствие временным техническим требованиям №1

Утверждаю

Первый проректор

УрФУ

Кортов С.В.

«__» _____ 2020 г.

Акт Испытаний №1

по определению электрических параметров изоляции опытных образцов медного провода с керамической изоляцией от 19.09.2018 г., на соответствие временным техническим требованиям №1.

Образцы медного провода диаметром 1,2 мм, с нанесенной керамической изоляцией, толщина изоляции 30±3 мкм (см. рисунок №1), испытывались на электрическую прочность, сопротивление изоляции.

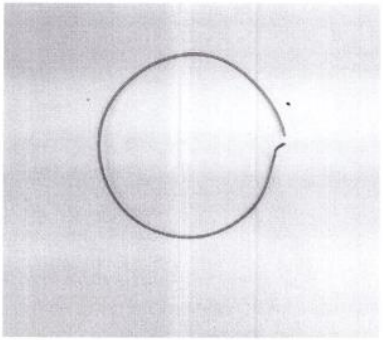


Рисунок 1 – Общий вид образца

Определение толщины покрытия проводилось в помещении Ф-220 кафедры «Редких металлов и наноматериалов», УрФУ, по адресу г. Екатеринбург, ул. Мира 21 ФТИ УрФУ, 19 сентября 2018 г. с 12:10 по 12:40

Определение электрических параметров изоляции проводилось в помещении Э-112 кафедры «Электрические машины», УрФУ, по адресу г. Екатеринбург, ул. Мира 19 ГУК УрФУ, 19 сентября 2018 г. с 15:10 по 15:40.

Измерительные приборы:

1) Оптический микроскоп – Olympus GX-71 (см. рисунок 2)
2) Измеритель сопротивления изоляции (свойств изоляции) – Fluke 1555 10kV Insulation Tester;

3) Измеритель влажности и температуры – Center 313 Humidity-temperature meter.

Рисунок 2 – Фотография микроскопа Olympus GX-71

Метод испытания:

Измерение выполнялось при подключении положительного полюса на медный проводник, а отрицательного полюса на плотно-намотанную тонкую алюминиевую фольгу, на участке изолированного провода длиной 5 см. После чего было выполнялось измерение. Алюминиевая фольга обладает следующими геометрическими параметрами: ширина 6 мм, длина 15 см, толщина 100 мкм.

Параметры измерения:

Заданное тестовое напряжение при различных измерениях 400 В, 450 В, при включении на заданное полное тестовое напряжение. Время испытания 5 минут.

Результаты измерений:

Образец №1, измерение №1:

Напряжение постоянного тока на момент завершения измерения 427 В (см. рисунок №3), при времени выдержки 5 мин. Сопротивление изоляции на момент окончания измерения 4,48 МОм (см. рисунок №3). (Ячейка памяти прибора №23)

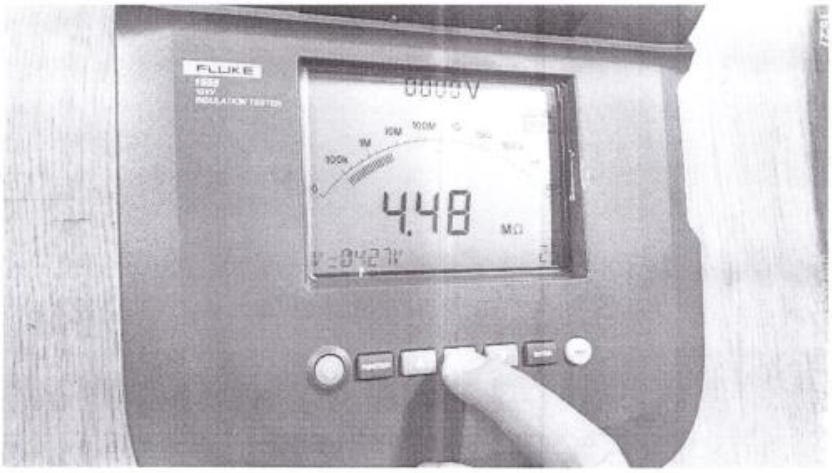


Рисунок 3 – Фотография показаний сопротивления и напряжения на момент завершения измерений

Образец №1, измерение №2:

Напряжение тока на момент завершения измерения 479 В (см. Рисунок №4), при времени выдержки 5 мин. Сопротивление изоляции на момент окончания измерения 7,05 МОм (см. рисунок №4). (Ячейка памяти прибора №24)

Рисунок 3 – Фотография показаний сопротивления и напряжения на момент завершения измерений

Показания измерителя влажности и температуры при проведении измерений составили (см. рисунок №5):

Температура - 21,2±3,0 С°;

Влажность – 59,3±6,0 %.

Рисунок 5 – Показания температуры и влажности во время проведения измерений

Заключение

Полученные электрические параметры *на момент завершения измерений* указаны в таблице:

	Образец №1, изм. №1.	Образец №1, изм. №2.	Требуемые характеристики по временным техническим требованиям №1
Влажность	59,3 %	54,2 %	Не нормируется
Температура	21,2 С°	22,0 С°	Не нормируется
Трещины	Не обнаружено	Не обнаружено	Не должно быть развитой сети трещин.
Напряжение	427 В	479 В	не менее 420В
Сопротивление	$4{,}48 \cdot 10^6$ Ом	$7{,}05 \cdot 10^6$ Ом	не менее $3 \cdot 10^6$ Ом

В процессе измерения наблюдались кратковременные снижения электрических параметров. Кратковременное снижение электрических параметров возможно связано с высокой влажностью в помещении лаборатории.

Результаты испытания: Изоляция соответствует требованиям Временным техническим требованиям №1 НИОКР «Разработка конструкторской документации на изготовление электроприводов с электродвигателями новой конструкции радиационно-стойкого исполнения для использования в оборудовании гидрометаллургической переработки СНУП ОЯТ на МП ОДЭК».

Измерения проводил: доцент, ведущий инженер кафедры электрических машин,

Мойсейченков А. Н.

Присутствовали при проведении измерений:

Д.т.н., профессор каф. Электрических Машин, Денисенко В.И.

Инженер каф. редких металлов и наноматериалов, Юферов Ю.В.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Акт внедрения технологии нанесения изоляционных материалов на обмоточный провод и технологии изготовления обмотки с керамической изоляцией

Утверждаю
Генеральный директор
ЗАО «Уралэлектромаш»
_____ Терещенко А.В.
«__» _____ 2020 г.

Утверждаю
Первый проректор
УрФУ
_____ Кортов С.В.
«__» _____ 2020 г.

АКТ

внедрения технологии нанесения изоляционных материалов на обмоточный провод и технологии изготовления обмотки с керамической изоляцией

Мы, нижеподписавшиеся, представители УрФУ - директор ИВЦ «Электромехтехноком», проф., д-р техн. наук Денисенко В.И., инженер кафедры редких металлов и наноматериалов ФТИ Юферов Ю.В., представители ЗАО «Уралэлектромаш» - главный конструктор Бердичевский А.С., главный технолог Лопатин Е.Г.,

подтверждаем, что технология нанесения изоляционных материалов на обмоточный провод и технология изготовления обмотки с керамической изоляцией внедрены в ИВЦ «Электромехтехноком» УрФУ с последующим внедрением в проектно-конструкторскую документацию по НИОКР «Разработка конструкторской документации на изготовление электроприводов с электродвигателями новой конструкции радиационно-стойкого исполнения для использования в оборудовании гидрометаллургической переработки СНУП ОЯТ на МП ОДЭК» на ЗАО «Уралэлектромаш».

Технологии обеспечивают нанесение изоляционных материалов на обмоточный провод и изготовление обмотки с керамической изоляцией, отвечающих по характеристикам требованиям Временных технических требований №1 по НИОКР.

Технологии разработаны и внедрены под руководством проф., д-р техн. наук Бекетова А.Р., проф., д-р техн. наук Денисенко В.И. при участии инженера Юферова Ю.В.

И. о. главного конструктора ЗАО «Уралэлектромаш»
_____ Бакубаев Б.Т.

Директор ИВЦ «Электромехтехноком» УрФУ, проф., д-р техн. наук
_____ Денисенко В.И.

Главный технолог ЗАО «Уралэлектромаш»
_____ Лопатин Е.Г.

Инженер кафедры редких металлов и наноматериалов УрФУ
_____ Юферов Ю.В