

УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ
ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

СНІЖКО Любов Олександрівна

ПЕРЕНОС ЗАРЯДУ У СИСТЕМІ
МЕТАЛ/ОКСИД/ЕЛЕКТРОЛІТ
ТА УТВОРЕННЯ ПОКРИТЬ МЕТОДОМ
АНОДНО-ІСКРОВОГО ЕЛЕКТРОЛІЗУ

(02.00.05 — електрохімія)

А в т о р е ф е р а т

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Дисертація є рукопис.

Робота виконана в Українському державному хіміко-технологічному університеті.

Науковий консультант

- доктор хімічних наук,
професор В.І.Черненко

Офіційні опоненти

- доктор хімічних наук,
професор О.С.Ксьонжек;
- доктор технічних наук
професор О.Н.Софронков;
- доктор хімічних наук,
професор О.Т.Васько.

Провідна організація -

Фізико - механічний інститут
ім.Г.В.Карпенка АН України

Захист відбудеться у 13 г. *М* жовтого 1994 р. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.068.ІЗ.01 в Українському державному хіміко-технологічному університеті за адресою: 320640 ГСП, м.Дніпропетровськ - 5, пр.Гагаріна, 8.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Українського державного хіміко-технологічного університета.

Автореферат розісланий " 30 " *чэрвня* 1993 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради к.х.н., доцент

Молчанова Молчанова Н.Р.

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00754948 (.)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи.

Встановлення механізму анодно - іскрового окислювання являє собою велику складну проблему як у теоретичному, так і в експериментальному відношенні. Давно відомо, що зростання оксидів здійснюється за рахунок переносу металу та кисню назустріч один одному. Але в останні роки у складі оксидних шарів було знайдено значну кількість втілених з електроліту аніонів, які входять у різноманітні хімічні сполуки. У той же час загальноприйнятні кінетичні рівняння, які описують іонну провідність оксиду, враховують рух одних лише катіонів металу. Між тим, старанно проведені експерименти показали, що передбачення теорією лінійний зв'язок між логарифмом іонного струму та напруженістю електричного поля далеко не завжди виконується. Природу цього можна пояснити протіканням побічних, у тому числі електронних процесів.

Інтерпретація явищ, що спостерігаються при високих потенціалах, також різноманітна. Так, порушення цілісності півок під час пробову зв'язують із структурними перетвореннями оксиду під впливом локального Джоулевого тепла, або з руйнуючими електронними процесами. Кожен з цих механізмів має декілька тлумачень - лише для електронної провідності оксидів експериментальні результати можна представити моделями бар'єрного чи тунельного переносу, впливом приграничного просторового заряду, звільненням електронів з кулонівських пасток у об'ємі оксиду (модель Пула-Френкеля). Якщо для твердофазових систем метал-оксид-метал (МОМ-системи) ці питання досить розроблені, то для систем метал-оксид-електроліт (МОЕ-системи) існує цілий ряд запитань, які пов'язані з механізмом проникнення електронів у зону провідності оксиду і станом границі оксид-електроліт.

Анодно-іскровий процес розвивається слідом за стадією анодування металів в електролітах, які не розчинюють оксидні півки. При деяких критичних потенціалах зростання півок, яке здійснюється іонною провідністю, затримується. Оксид стає електронним провідником, виділяється газоподібний кисень,

починається електричний пробій плівок. Іскрові розряди утворюють мікроплазменні канали, у яких протікають фазові переходи і численні термохімічні процеси, що приводять до виникнення нових хімічних сполук між металом та компонентами електроліту. Замість аморфної структури, яка притаманна звичайним анодним плівкам, покриття набуває полікристалічної будови і збагачується високотемпературними модифікаціями оксидів та шпінелей.

За своїми фізико-хімічними властивостями анодно-іскрові покриття схожі на кераміку. Високу адгезію до металу, твердість, електроізоляційність та корозійну стійкість можна одержувати завдяки правильному вибору умов електролізу, складу електроліту та форми поляризуючого струму.

Технологія анодно-іскрового оксидування, що відома за рубежом як Silicodazing (США), ANOF-process (Anodishen Oxidation Unter Funkenentladung) (ФРН), знайшла розвиток у працях новосибірських (І Н Х СВ РАН), владивостокських (І Х ДВ РАН) та московських (МІСІС) дослідників. Нечисленні зарубіжні роботи присвячені вивченню механізму пробію та люмінесценції оксидів в електролітах. Є ряд патентів та наукових публікацій, де описано технологічні заходи утворення покриттів та їх властивості.

Аналіз літератури показав, що досі не існує закінчених уявлень про механізм оксидування взагалі - пасивацію металів в електролітах, виникнення бар'єрних оксидних шарів, їх подальшого пробію та, нарешті, формування анодно-іскрових неорганічних покриттів.

У цій роботі ми бачимо необхідність встановлення механізмів провідності та пробію оксидів при високих потенціалах, а також кількісного визначення кінетичних параметрів, які характеризують ці процеси.

Виконання роботи координувалося завданням 2.7.4.1 Республіканської програми "Дослідження та проектування корозійно-механічної міцності конструкційних металів та сплавів, розробка методів та технологічних процесів їх протикорозійного захисту" (Постанова Президії АН УРСР від 18.01.1979 р. та № 413 від 10.09.1980 р.), фінансувалося госпдоговірними та держбюджетними темами (Наказ МінВУзу УРСР № 132 від 16.05.89 р.), завданням 5.52.01/394-93 теми ДКНТ 5.52.01 "Протикорозійний

захист металофонду України" № 15 від 15.03.93 р.

Мета роботи полягала в установленні механізму провідності оксиду при високих анодних напругах; дослідженні явищ, що супроводжують електронний переніс у процесі зростання анодних плівок; виборі оптимальних умов отримання покриття у іскровому розряді.

Для досягнення цієї мети було поставлено ряд наукових та технологічних завдань.

1. Дослідити особливості процесу пасивації вентильних металів у лужних середовищах у присутності неорганічних полімерів.

2. Установити механізм переносу заряду у системі метал-оксид-електроліт у області рівноважних потенціалів, а також при потенціалах формування та пробою плівки.

3. З'ясувати загальні закономірності, що характеризують перехід від йонної провідності оксиду до електронної; розробити спільний підхід до аналізу експериментальних результатів, які отримують на вентильних металах у різноманітних електролітах.

4. Розробити методіку обробки дослідних даних та кількісно оцінити критерії, що відображують електронний перенос (струм електронної інжекції, дебаєвську довжину та концентрацію донорних рівней у забороненій зоні оксиду); знайти параметри іскрових розрядів та оцінити їх термічний вплив на матеріал поверхневого шару.

5. Дослідити різні способи поляризації електроду та електроліти для формування анодно-іскрових покриттів з заданими властивостями.

6. Провести комплексні випробування властивостей покриттів, які створено у іскровому розряді.

Наукова новина роботи - створення нових уявлень про механізм генерації джерел первинних електронів у оксидах; застосування нестационарних методів електрохімічної кінетики для дослідження механізму провідності оксидів у області потенціалів 0-500 В; розробка нових способів анодно-іскрового електролізу та їх реалізації. Зокрема:

- розроблено новий теоретичний підхід та методіку обробки результатів експерименту, які дають змогу вже на стадії зростання

оксиду оцінювати кількість донорних рівнів і струм електронної інжекції;

- вперше встановлено роль впроваджених аніонів у механізмах іонної та електронної провідності оксидів;

- розроблено нові методи дослідження кінетики переносу заряду та розкрито механізм провідності оксидів у широкому обсязі анодних потенціалів;

- створено методи вимірювання параметрів іскрових розрядів у процесі електролізу;

- знайдено загальні принципи вибору пар метал-електроліт для успішної реалізації анодно-іскрового оксидування;

- розроблено нові способи отримання анодно-іскрових покриттів; ряд способів та електролітів захищено авторськими свідоцтвами;

- вперше досліджено теплофізичні характеристики, що дають змогу розширити область застосування покриттів та рекомендувати їх замість берилієвої кераміки в елементах радіоелектронної апаратури.

Практична цінність роботи.

Запропоновано метод аналізу теоретичних даних, давший змогу вже на стадії формування оксидного шару при порівняно низьких напругах передбачати поведінку оксидів у області передпробієних потенціалів та, таким чином, обирати оптимальні пари метал-електроліт.

Розроблено оригінальну екологічно чисту та некоштовну технологію створення захисних покриттів на різних, у тому числі ливарних сплавах алюмінію. Знайдено нові області використання цих матеріалів, що дало змогу частково замінити серйозну технологію анодування Ан.Окс.Хром.

На сплавах алюмінія та титана сформовано скловидні та полікристалічні гладкі та шореткі покриття товщиною від 10 до 150 мкм білого, чорного та пастельних кольорів. Підвищені, навіть порівняно з глибоким анодуванням, твердість, теплостійкість, діелектричні та антикорозійні властивості покриттів дали змогу використовувати сплави алюмінію як прокладки під транзистори замість кераміки з берилію.

Сформульовано технічні вимоги до виготовлення нестандартного

обладнання, яке дозволяє реалізувати процес у промисловості. Для впровадження у виробництво анодно-іскрової технології виготовлено спеціального потужного джерела живлення з перспективою його серійного виробництва; вперше в умовах гальванічного цеху організовано ділянку анодно-іскрового оксидування (АІП).

Експериментальні, теоретичні та технологічні дослідження дозволили отримати наукові результати, які виносяться на захист:

- сукупність експериментальних даних та теоретичних уявлень, що розкривають механізм провідності оксидів у широкому обсязі потенціалів аж до електричного пробую;

- розвиток теорії походження первинних електронів у оксидах;

- пояснення механізму провідності оксидів в електролітах, які впроваджують аніони у оксидну плівку;

- експериментальні результати, які дозволяють встановити природу центрів електролюмінесценції в області передпробних напруг;

- методичний підхід та кількісну оцінку потужності та числа іскрових розрядів, а також їх термічного впливу на матеріал плівки;

- критерії вибору електролітів та режимів електролізу для отримання анодно-іскрових покриттів на металах і сплавах;

- комплексне дослідження складу, структури та властивостей анодно-іскрових покриттів; обґрунтування областей їх використання.

Апробація роботи та публікації. Результати роботи доповідалися на II, I2, I3 Всес. нарадах по жаростійким покриттям "Температурустойчивые покрытия", м.Тула, 1983 р.; "Получение и применение защитных покрытий", м.Ленінград, 1985 р.; "Жаростойкие неорганические покрытия", м.Ленінград, 1987 р.; 111 Укр. респ.конф.по електрохімії, м.Чернівці, 1989 р.; 1V Всес. наукової конф. "Химико-термическая обработка металлов и сплавов", м.Мінськ, 1981 р.; 11 Респ.науково-техн.конф.по корозії та антикорозійному захисту металів "Разработка и применение антикоррозионных металлических покрытий", м.Дніпропетровськ, 1981 р.; VI Всес.конф.по електрохімії, м.Москва, 1982 р.; 111 Всес.конф. "Неорганические стекловидные материалы и пленки на их основе в микроэлектронике", м.Москва, 1983 р.; 1V Укр.респ.конф. по електрохімії, м.Харків,

1984 р.; Всес. науково-технічний нараді "Научно-технический прогресс в разработке и применении новых керамических материалов и изделий для электротехники; в механизации и автоматизации технологических процессов и оборудования (КЕРАМИКА-86), м. Москва, 1986 р.; Респ. науково-технічний конф. "Применение ПАВ при электрокристаллизации металлов", м. Дніпропетровськ, 1987 р.; Респ. науково-техн. семінарі "Анодное окисление алюминия и его практическое значение (АНОД-88), м. Казань, 1988 р.; Всес. конф. "Проблемы коррозии и защиты сплавов металлов и конструкция в морской среде", м. Владивосток, 1991 р.; Укр. респ. конф. по електрохімії, м. Ужгород, 1990 р.; Всес. науково-практ. конф. "Теория и практика электрохимических процессов и экологические аспекты их использования", м. Барнаул, 1990 р.; Респ. науково-техн. конф. "Теория и практика анодного окисления алюминия (АНОД-90)", м. Казань, 1990 р.; Межресп. науково-техн. конф. "Прогрессивная технология обработки металлов и экология гальванического производства", м. Волгоград, 1990 р.

Всього по матеріалам дисертації опубліковано 53 роботи, в тому числі 1 монографія, 21 стаття, 26 тезисів, 5 авторських свідотств.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з вступу, дев'яти глав, висновків, списку літератури та додатків, викладена на 360 сторінках машинописного тексту, вміщає 103 рисунка, 39 таблиць. Бібліографія включає 233 роботи.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі розглянуто загальні питання створення альтернативних технологій захисту металів, що направлено на формування поверхневих оксидів чи інших неметалевих сполук. Виявлено, що перспективним методом є анодно-іскрове оксидування, але його теоретичні та прикладні аспекти практично не досліджено. Тому ці питання потребують істотної наукової розробки.

Через те, що для анодно-іскрового осадження найбільше поширення здобули розчини неорганічних полімерів типу силікату натрію, першу главу присвячено дослідженню процесу пасивації

вентильних металів в електролітах, які вміщують аніони-інгібітори другого роду.

За допомогою потенціодинамічних та потенціостатичних методів з'ясовано, що аніони неокислюючого типу (PO_4^{3-} , SiO_2^{2-} та ін.) у лужних середовищах викликають сольове інгібування, яке виявляється у різкому зниженні швидкості розчинення металів навіть при негативних потенціалах. У таких умовах формування бар'єрних оксидних шарів полегшується. Крім того, слід враховувати ймовірність хімічної взаємодії металу основи з компонентами електроліту.

Показано, що природа аніону в значній мірі впливає на процес розчинення алюмінію у всій дослідженій області потенціалів. При низьких концентраціях рідкого скла виявляється зростання швидкості анодного розчинення металу. З зростанням концентрації при зменшенні потенціалу у позитивному напрямку цей процес гальмується і при деякому критичному потенціалі наступає пасивний стан.

Дослідження пасивації різних сплавів алюмінія показало, що у лужному середовищі у присутності силікату натрію найбільшу схильність до пасивації виявляє сплав АМГБ.

Утворення чи потовщення оксидної плівки не змінює природу лімітуючої стадії анодного розчину металу. При переході від однорідного шару хемосорбованого кисню до суцільних плівок природа процесу пасивації не змінюється, але властивості та склад шарів, що на поверхні, можуть у значній мірі впливати на швидкість анодного розчинення металу у пасивному стані.

Другу главу присвячено вивченню напівпровідникових властивостей оксиду шляхом дослідження вольтфарадних характеристик, отриманих при збудженні анодних плівок кулоностатичними імпульсами з одночасною поляризацією електроду постійним струмом.

Після проходження фіксованого заряду релаксаційні криві обробляють за стандартною програмою наближення експоненціальної функції. Заряд у імпульсі q_m обчислювали за формулою

$$q_m = U_m \tau / R_s \omega,$$

де U_m - амплітуда імпульса на виході з генератора, τ - його тривалість, R_s - величина каліброваного резистору, ω - поверхня

електроду. Товщину оксиду знаходили з ємності. Перед вимірюванням на робочій поверхні формували оксидні плівки двох типів:

- у 5% розчині Na_2CO_3 (хч) на протязі 30 хвилин при постійній напрузі 110 В (оксид I завтовшки 0,4 мкм);

- у 5% розчині рідкого скла на протязі 10 хвилин при 30, 150 та 300 В (оксиди 2, 3, 4 завтовшки 0,1, 0,39 та 1,02 мкм відповідно).

Ємність плівок розраховували за рівнянням основного кулоностатичного методу

$$\ln \Delta E = \ln(q/C) + Kt,$$

де q - заряд, що пройшов крізь електрод, C - ємність, K - константа, яка залежить від кінетичних параметрів процесу.

Якщо припустити, що при накладенні короткого імпульсу найбільшому збудженню підлягає шар об'ємного заряду на границі метал-оксид (діелектрична модель оксиду), ємність електроду можна обчислити за співвідношенням:

$$C^{-1} = C_{\text{ox}}^{-1} + (1 + d\sigma_a/d\sigma_m)C_N^{-1}$$

де C_{ox} - ємність оксиду, σ_a і $d\sigma_m$ - об'ємний заряд на границі з електролітом та металом відповідно, C_N - ємність шару Гельмгольца. У найпростішому випадку при $d\sigma_a/d\sigma_m = -1$ виконується рівняння $C = C_{\text{ox}}$. Останнє співвідношення чинно для алюмінію, ніобію та танталу у широкому обсязі рН. Коли $C = C_{\text{ox}}$

$$C^{-1} = (1 - U_o)/(d\sigma_m + K),$$

де U_o - потенціал, знайдений екстраполяцією залежності C^{-1}, U на вісь потенціалів. Останній вираз припускає лінійний зв'язок між C^{-1} та U з нахилом σ_m^{-1} при $K \ll \sigma_m$.

Залежність оберненої ємності від потенціалу алюмінієвого електроду у розчині з рН = 4,5 лінійна та дає значення $U_o < 1$ В. Ця величина для деяких металів (Ti) відповідає потенціалу плоских зон (U_{FB}), але у випадку алюмінію вона значно негативніша, ніж можна було б чекати, враховуючи значення рівноважного потенціалу окислювально-відновлюючої реакції.

У деяких інтервалах змінення потенціалу можливий ряд окремих випадків, один з яких відноситься до області Мотта-Шоттки (напівпровідникова модель оксиду) і описується співвідношенням

$$C^{-2} = C_N^{-2} + (2/e\epsilon_o\epsilon_{\text{ox}}N_d) [U - U_{\text{FB}} - (kT/e)].$$

Тут N_d - кількість донорних рівнів, U - потенціал електроду.

На рис. 1 і 2 приведені наші експериментальні результати,

оброблені у C^{-1}, U - та C^{-2}, U - координатах. Як ті, так і інші залежності утворюють прямі лінії, що утруднює інтерпретацію даних у межах тієї чи іншої моделі.

Коефіцієнти парної кореляції R , що характеризують ступінь відхилення обох графіків від лінійності, коливалися у межах 0,973-0,998. Це не дозволило нам однозначно обрати ту чи іншу модель⁹ для подальшого аналізу.

У таблиці I приведено експериментальні значення для заряду на границі метал-оксид σ_m та U_0 , які знайдено за C^{-1}, U - залежностями. Тут же дані умовні значення потенціалу плоских зон U_{Fm}^* , концентрації донорів і дебаєвської довжини L_D , які обчислено за напівпровідниковою моделлю.

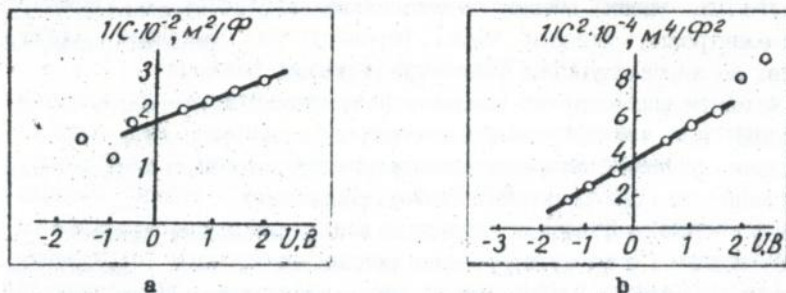


Рис.1. Вольтфарадні характеристики оксиду алюмінію в межах діелектричної (а) та напівпровідникової (б) моделей для оксидів I і 2.

Таблиця I. Основні характеристики напівпровідникових властивостей плівок Al_2O_3 , одержаних з лужних електродитів.

Оксид	За C^{-1}, U -залежностями		За C^{-2}, U - залежностями		
	U_0, V	$\sigma_m \times 10^2, Кл/м^2$	U_{Fm}^*, V	$N_d \times 10^{-23}, м^{-3}$	$L_D \times 10^6, м$
Оксид 1	-2,903	0,65	-1,35	7,7	0,33
Оксид 2	-3,778	2,08	-2,40	99,0	0,33
Оксид 3 *	-0,528	0,12	-0,15	9,3	1,06
Оксид 4	-0,028	0,01	-0,19	0,2	24,0

Аналіз таблиці показує, що обчислення за рівнянням Мотта-Шотткі не дозволяє достовірно знайти рівень Фермі оксиду алюмінію. У той же час величина просторового заряду на границі метал-оксид позитивна, що відповідає вимогам діелектричної моделі. Порівняння робіт виходу електрону з металу, його оксиду та адсорбованих станів на його поверхні дозволяє припустити існування енергетичних бар'єрів на обох міжфазних границях.

Третю главу дисертації присвячено аналізу сучасних теорій росту плівок. В основі фізичних моделей переносу заряду під час зростання оксидів лежать уявлення про переважну міграцію катіонів крізь границю метал-оксид. Порівняно нові розробки дали змогу приймати до уваги внесок кисню, який надходить з границі оксид-електроліт, оцінити числа переносу та напрямки руху аніонів, що впроваджуються до оксидів з водних розчинів.

Механізм впровадження компонентів електроліту та їх міграція у оксиді під час формування бар'єрних плівок на алюмінії вивчалася різними авторами шляхом аналізу даних електронної мікроскопії та Оже-спектрів тонких поперечних зрізів оксидів алюмінію. Використовували також дані рентгеноспектрального аналізу поверхні, що утворювалася після пошарового стравлення оксидної плівки. Встановлено, що незалежно від значення напруженості поля аніони можуть рухатися в обох напрямках, але інтенсивність впровадження визначається їх зарядом, розмірами та хімічною спорідненістю до оксидів.

Впровадження аніонів електроліту у приповерхневу область оксиду модифікує структуру подвійного шару в електроліті у поверхні плівки і зменшує потенціальний бар'єр для іонів електроліту. Під час зростання бар'єрного оксиду настає момент, коли найбільш швидкі аніони досягають поверхні плівки, беруть участь у реакції її розчинення та зароджуванні пор. Таким чином, без прийняття до уваги ефекта впровадження аніонів неможливо зрозуміти трансформацію бар'єрного шару у пористий.

Впровадження аніонів у оксиди з електролітів збільшує іонний опір останніх і, таким чином, обумовлює зростання поля. Це веде до підвищення числа переносу катіонів металу, що спостерігається в усіх випадках впровадження аніонів у оксид.

Розподіл сполук у оксиді пов'язаний з розподілом заряду:

внутрішній шар містить залишок беміту, а поверхневий - чистий оксид алюмінію. Пригранична область змішаного складу між цими шарами знаходиться у площині центру розподілу об'ємного заряду, який зміщено до границі плівка-електроліт. Як раз тут розміщуються найбільш глибокі пастки (2-4 eV). Дрібніші пастки локалізовані на границях розділу фаз, адже їх глибина у поверхні металу значно менша.

У аморфних оксидах існують тріщини та канали молекулярних розмірів, вздовж яких під впливом електричного поля переміщуються іони. Уявлення про електропровідність у каналах з випадково розміщеними у них кулонівськими пастками, з яких іони можуть звільнятися за рахунок термічної та польової активації, дали змогу встановити таку залежність між густиною іонного струму та напруженістю поля:

$$i = i_0 \exp\{(-W_0 - \gamma E^{1/2})/kT\},$$

де γ - структурний коефіцієнт.

У загальному випадку зв'язок між іонним струмом та напруженістю поля може бути представлено таким чином:

$$i = i_0 \exp\{-W(E)/kT\}.$$

Вигляд функціональної залежності енергії активації від напруженості поля пов'язаний, як відомо, з формою активаційного бар'єру. Обчислення показали, що функція $W(E)$ лінійна тільки для нескінченно вузького потенціального бар'єру. Для бар'єру Шотткі вона набуває вигляду

$$W(E) = W_0 [1 - 2b^{1/2} E^{1/2} + bE].$$

Тут $W_0 = z_1 z_2 / 4\pi\epsilon x_0$, $b = x_0 / W_0$, z_1 і z_2 - заряди рухомих іонів та пасток, x_0 - відстань їх найбільшого зближення.

Якщо останнє рівняння є частковим випадком попереднього, можна записати

$$W(E) = W_0 [1 - 2b^{1/2} E^{1/2}],$$

$$\gamma = 2b^{1/2}, \quad W_0 = z_1^2 z_2 / 4\pi\epsilon^{1/2}.$$

Експериментальним даним найкраще відповідає рівняння, яке зв'язує струм з напруженістю квадратичною залежністю. Обчислені за її допомогою кінетичні параметри окислення танталу та ніобію дозволили зробити висновок, що локальне поле, яке визначає швидкість цього процесу, значно перевищує середнє поле Максвелла. Головна роль при цьому належить впливу активаційних бар'єрів на шляху часток, які підлягають впливу локальних полей у стані

мінімуму та максимуму потенціальної енергії.

Перенос заряду у оксидних плівках здійснюється катіонними та аніонними дефектами та визначається виглядом діаграми стану метал-кисень.

Для оксиду з надміром кисню у ролі рівноважних дефектів в плівці виступають кисневі вакансії та міжвузельні іони металів. Переважаючий в усьому об'ємі плівки тип дефектів визначається властивостями шару, який прилягає до металу. У оксиді з надміром металу переважні дефекти - катіонні вакансії чи міжвузельні іони кисню - пов'язані з характером будови шару, сусіднього з границею розділу оксид-електроліт. Нарешті, завдяки руху дефектів назустріч один одному, вони будуть анігілювати на тій границі, де швидкість генерації дефектів менше, а в об'ємі буде переважати лише один тип вакансій.

Щодо оцінки адекватності фізичних моделей реальному процесу зростання анодних плівок, слід прямиати до уваги їх здатність пояснювати зв'язок руху речовин у оксиді з числами переносу металу та кисню, які для деяких оксидів однакові. Це означає, що процес формування плівки здійснюється не тільки на границях, а й в об'ємі оксиду. Крім того, в переносі речовин та заряду приймають участь іони електроліту.

На жаль, найкращого узгодження теорії з експериментом вдається досягнути лише при низьких напругах та в дуже малому діапазоні комбінація метал-електроліт, коли ефективність струму формування дорівнює одиниці. Аналіз показав, що досі не існує єдиної фізичної моделі, яка була б здатна кількісно враховувати побічні, зокрема електронні процеси.

У четвертій главі розглянуто механізм з'явлення у оксидних плівках первинних електронів.

Якщо порівняти електронну провідність оксидів вентильних металів з напівпровідниками n-типу, що мають домішкову провідність, можна скористатися відомим рівнянням для струму, який тече у заборному напрямку:

$$i_0 = i_0^0 \exp(d_0/L_D) (2eU/kT)^{-1/2},$$

де $L_D = (\epsilon_0 \epsilon kT / 4e^2 N_D)^{1/2}$ - дебаєвська довжина, d_0 - товщина шару Гельмольцу (10^{-10} м), i_0^0 - струм електронної інжекції.

Якщо нехтувати струмом розчинення металу, можна вважати, що

струм анодування (i) є сумою іонного (i_+) та електронного (i_-) струмів. Швидкість зміни напруги (dU/dt) пропорційна іонному струму:

$$(dU/dt) = K (i - i_+) = K \{ (1 - i_+^0) \exp(d_0/L_0) (2eU/kT)^{1/2} \},$$

де K - величина, яка прямо пропорційна напруженості поля.

Після ділення обох частин рівняння на Ki та логарифмування одержимо:

$$\ln \{ (1 - i_+/Ki) (dU/dt) \} = \ln i_+^0 / i + [(d_0/L_0) (2eU/kT)^{1/2}].$$

Останнє рівняння дає змогу шляхом прямої обробки гальваностатичних залежностей знаходити струм електронної інжекції та кількість донорних рівнів у забороненій зоні оксиду. Таким чином, вже на стадії зростання оксидних плівок можна оцінити ступінь їх дефектності та ймовірність виникнення іскрових розрядів.

Методика аналізу експериментальних даних включала реєстрацію гальваностатичних U, t - залежностей та їх комп'ютерну обробку у $dU/dt, U^{1/2}$ та $\ln \{ (1 - i_+/Ki) (dU/dt) \}$, $U^{1/2}$ - координатах за допомогою пакета прикладних програм **MatCad**.

З першої залежності знаходили напруженість поля, з другої - струм електронної інжекції і дебаєвську довжину. Таким чином було проаналізовано численні власні та літературні експериментальні гальваностатичні залежності для алюмінію та титану. Остаточні висновки робилися після розгляду кількісних даних пошарового хімічного складу оксидів. Деякі параметри для алюмінію, що був анодований у розчинах силікату натрію, приведено у табл.2.

Таблиця 2. Параметри, що характеризують напівпровідникові властивості оксиду алюмінію, який сформовано у розчинах Na_2SiO_3 при 120 A/m^2 .

Концентрація, % мас.	$i_+^0, \text{ A/m}^2$	$L_0 \times 10^8, \text{ м}$	$N_d \times 10^{22}, \text{ м}^{-3}$
0,05	4,3	1,9	30
0,07	6,1	2,1	24
0,09	12,3	2,2	22
0,11	13,3	2,4	19

При використанні електролітів, які впроваджують свої аніони до оксиду, було знайдено, що співвідношення струму електронної інжекції до іонного корелює з мольним співвідношенням впроваджених атомів до атомів основного металу. Між іншим, ця

залежність додержується лише при обчисленні струму розчинення, особливо у кислих та лужних середовищах. Концентрація донорних домішок у тонких та дефектних оксидах максимальна.

Вважається, що роль аніонів впровадження, які сконцентровано у зовнішньої границі плівки, зводиться до гальмування процесу переносу кисневих вакансій, зниження електронної провідності та зростання діелектричної міцності оксидів. Аніони впровадження, що мають хімічну спорідненість до оксиду, створюють деяке додаткове поле, що підвищує висоту енергетичного бар'єру на границі оксид-електроліт.

У п'ятій главі описані сучасні способи вивчення перехідних явищ у оксидних плівках. Показано, що відомі заходи нестационарного електролізу можна умовно розділити на дві групи. До першої віднесені методи, які визначають провідність вже сформованих оксидів. За їх допомогою реєструють залишковий струм при фіксованих потенціалах, або аналізують релаксаційні криві після вельми слабких імпульсних впливів. В обох випадках приростом оксиду можна нехтувати. Це дозволяє виключити іонний перенос та інтерпретувати явища, що спостерігаються, лише з точки зору електронної провідності. Струм, що реєструється, вважається струмом витоку. При такому підході найбільш ймовірним механізмом провідності на вольтастатичній стадії уявляється звільнення електронів з кулонівських пасток в об'ємі оксиду за механізмом Пула-Френкеля. Під впливом кулоностагічних імпульсів оксид алюмінію веде себе подібно до діелектриків.

До другої групи віднесені методи збудження електроду короткими високовольтними імпульсами, які викликають приріст оксиду. При цьому протікають як іонні, так і електронні процеси. Припускається існування енергетичних бар'єрів на обох міжфазних границях, при цьому іонний струм підпорядковується рівнянню Янга-Цобеля, а електронний - рівнянню Таундсена для ударної іонізації. Таким чином значенням струму інжекції у рівняннях іонного та електронного переносу надається різний зміст. Розглянемо докладніше вказані методи.

При збудженні електроду слабкими імпульсами через нього проходять струми, які можна порівняти зі струмами витоку. Раніше було показано, що струми витоку у оксиді підпорядковуються закону

Пула-Френкеля, тобто виконується залежність $\ln(i_0^o/E) = f(E^{1/2})$. Приймаючи $E=U/d_0$, координати Пула-Френкеля можна представити як $\ln(i_0^o d_0/E) - (U/d_0)^{1/2}$. Аналіз експериментальних даних у цих координатах може бути корисним також для оцінки можливості протікання процесів звільнення електронів з кулонівських пасток у оксиді.

Теорія релаксаційного кулоностатичного методу застосовно до активних металічних електродів добре відома та докладно викладена. Її розвиток що до системи метал-оксид-електроліт було зроблено В.І.Черненком з використанням узагальненого рівняння Фромгольда-Кука

$$i = i_0 \operatorname{sh}(zeE/kT),$$

де i - струм, який тече крізь електрод після проходження імпульсу заряду, i_0 - струм інжекції при нульовій напруженості поля. Підстановка останнього виразу у рівняння кулоностатичного методу дає

$$\ln \Delta U = \ln(q_m/C) + i_0 ze Et/C kT,$$

де ΔU - релаксація потенціалу електроду після проходження заряду, q_m - кількість електрики, яку несе імпульс, C - ємність електроду

Після проходження кулоностатичного імпульсу релаксаційні криві обробляли за стандартною програмою наближення експоненціальної функції. Напівширину відстані активації а приямали $1,5 \cdot 10^{-10}$ м.

У таблиці 3^{*} приведено ємність, товщину плівок та струм інжекції для оксидів алюмінію, які сформовано при різних напругах у 5% розчині силкату натрію.

Таблиця 3. Ємність, товщина і струм інжекції при отриманні Al_2O_3 у 5% Na_2SiO_3 при різних напругах

U, В	10	30	50	70	90	110
$C \cdot 10^3, \text{Ф/м}^2$	1,1	3,3	1,9	1,7	1,2	0,9
$i_0^o \cdot 10^6, \text{А/м}^2$	1,6	4,8	6,2	8,7	12,3	13,1

При дослідженні процесу високовольтного анодування представляє інтерес і другий варіант методу, коли гальваностатичний електроліз завершується ступенем напруги,

величина якої значно перевищує кінцеву напругу формування оксиду. У цьому випадку зростання товщини плівки у процесі релаксації імпульсу велими значне і їм нехтувати неможливо.

Типові осцилограми, які були зареєстровані при накладенні на електрод високовольтних вольтастатичних імпульсів, приведено на рис.2.

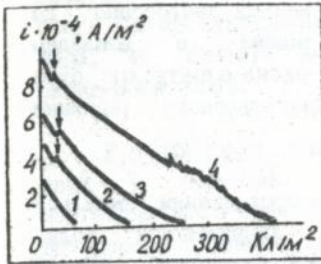


Рис.2. Типові осцилограми, зареєстровані при збудженні алюмінієвого електроду високовольтними імпульсами, В: 1- 20; 2-40; 3-80; 4-100

Характерний стрибок струму, відмічений стрілкою, вказує на початок виділення кисню. Слід відмітити, що для його виникнення при будь-яких амплітудах імпульсу потрібна одна й та ж кількість електрики. Із зростанням напруги (крива 4) на фоні кисневих бульбашок спостерігається іскріння, яке викликає осциляції струму.

Через декілька секунд після переходу від гальваностатичного до вольтастатичного електролізу встановлюється квазістаціонарний стан, якому відповідає лінійність характеристик $i_{\text{ст}}^2, t$. Із зростанням амплітуди вольтастатичного імпульсу хід залежностей зміщується по осі часу. При напругах біля 100 В і вище початкові ділянки кривих практично зливаються і струм перестає залежати від часу формування. У табл.4 приведено значення кількості електрики, яку витрачено на вольтастатичне формування плівок аж до моменту встановлення квазістаціонарного стану.

Таблиця 4. Кількість електрики, яку витрачено на створення оксидних плівок на алюмінії у 10% Na_2SiO_3 при різних амплітудах імпульсу

U, В	5	40	80	120	160	180
q, Кл/м ²	23,9	25,8	69,2	236,0	256,0	280

Якщо вважати, що після накладення на електрод ступеня

вольтастатичного імпульсу поле змінюється лише за рахунок зростання оксиду, напруженість поля можна описати формулою

$$E = U / (\delta_g + \gamma \eta q)$$

Тут δ_g - товщина оксиду, який отримано на гальваностатичній стадії, γ - електрохімічний еквівалент, η - вихід за струмом, q - кількість електрики, яка пройшла через електрод.

Підстановка останнього виразу у рівняння Янга-Цобеля

$i = f(\gamma E^{1/2})$ приводить до співвідношення

$$i = K \exp(-W_o/kT) \exp(\gamma U^{1/2} / [\delta_g (1 + \gamma \eta q / \delta_g)]^{1/2}),$$

де K - постійна, що залежить від властивостей оксиду.

Експериментальна перевірка отриманих співвідношень здійснювалася на оксиді алюмінію у розчинах силікату натрію шляхом реєстрації i, q - залежностей при фіксованих значеннях потенціалу у інтервалі 30-250 В.

Виявилось, що криві, побудовані відповідно до останнього рівняння у координатах $\ln i, U^{1/2}$, лінійні аж до 60 В. Це підтверджує слушність вказаного співвідношення. При більш високих напругах спостерігається перегин, пов'язаний з протіканням електронних процесів. Отримані нами температурні залежності дозволили знайти висоту енергетичного бар'єру (0,37 еВ).

У шостій главі представлені результати інструментального дослідження гальванолюмінесценції у процесі зростання оксиду алюмінію, який отримано при анодуванні у розчині гідроокису та карбонату натрію до напруги 200 В. Спектри розмиті та розташовані у широкій смузі довжин хвиль від 400 до 800 нм з максимумом у області біля 600 нм. Якщо скористатися відомою формулою що до енергії електронів $E = hc/\lambda$, облік дає діапазон значень 1,6-4,1 еВ.

При умовах експерименту, що обрані, стадія люмінесценції надзвичайно коротка і через частки секунди змінюється на іскріння. Спектр іскріння визначається шаром контакту оксид-електроліт, зокрема складом плазми у парогазових бульбашках, ^{що} виникають у місці зародження іскрового кратеру.

На рис.3 приведено спектр випромінювання оксиду алюмінію

у процесі електролізу.

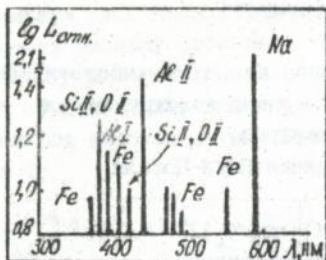


Рис.3. Спектр випромінювання в процесі знодування алюмінію у розчині рідкого скла.

Відносна інтенсивність випромінювання натрію приблизно на порядок вища, ніж алюмінію та кисню і має виразний максимум у початкові моменти. Це явище пов'язано, певно, з виникненням на поверхні оксиду великої кількості дрібних розрядів та створенням у іскрових каналах численних пазурків. З часом плівка потовщується, іскри стають міцнішими, а їх кількість зменшується, що приводить до зниження інтенсивності випромінювання. Між тим, яскравість випромінювання алюмінію та кисню з часом зростає. Це наводить на думку, що центри випромінювання мають різну природу: випромінювання натрію носить "поверхневий" характер, виникає у парогазових бульбашках у пограничний період переходу до іскріння, а люмінесценція алюмінію та кисню збуджується за рахунок речовини оксиду і має, скоріше за все, домішкову природу.

Дані експерименту та аналіз залежності яскравості люмінесценції від напруги, при якій виникає пробія, дозволили встановити лавинний характер цього явища та ідентифікувати природу речовин, що відповідають за випромінювання. Обліки, засновані на результатах спектрального аналізу, свідчать про те, що ймовірність прямого переходу електронів з валентної зони до зони провідності мала, тому процес люмінесценції збуджується на домішкових центрах.

Гальванолюмінесценція виникає у процесі лавиноподібного розмноження електронів та завершується пробієм у тому разі, коли довжина лавини сумірна з товщиною плівки.

У сьомій главі описані різні методи реєстрації іскрових імпульсів за електричними та світловими сигналами, проаналізовано гістограми розподілу імпульсів за амплітудами струму та напруги,

приведені залежності кількості іскрових розрядів від часу електролізу (рис.4).

З рисунку видно, що при анодуванні у розбавлених розчинах кількість іскр зростає з часом майже лінійно (криві 1-4), а у концентрованих - усі залежності мають перегин, який свідчить про зменшення інтенсивності випромінювання.

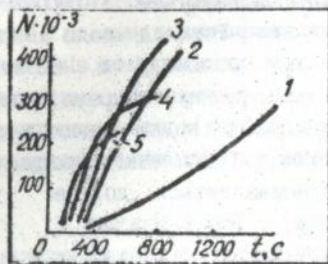


Рис.4. Залежність кількості іскрових розрядів з амплітудою 1,7-3,3 В від часу електролізу у розчинах рідкого скла, г/л:
1-10; 2-40; 3-70; 4-100; 5-130.

Розрахунки та експерименти показали, що у першу чергу пробиваються такі місця оксиду, які послаблені у електричному відношенні - пори та домішки. При високих напруженостях поля у цих місцях розвивається інтенсивна електронна провідність, яка супроводжується виділенням кисню. Пробія газових бульбашок є, безумовно, вторинним процесом, що завершує інжектування та лавиноподібне розмноження електронів у оксидах. Електронні лавини можуть і не мати достатньої енергії для руйнування оксиду, але саме їх поява викликає газоутворення у "слабких" місцях та можливість виникнення парціальних газових катодів на границях електродит-газова бульбашка. Загальний розігрів оксидів супроводжується фазовими переходами.

Після пробію парогазової бульбашки електронами з низькою енергією починається руйнування оксида лавинами, які при високих напруженостях накопичують достатню енергію. У місцях з'явлення міцних лавин частина енергії електронів у результаті непружних взаємодій з фононами грати перетворюється у тепло, що значно підвищує температуру у каналі пробію. Це, з одного боку, знижує енергію активації процесів іонізації, а з другого - підвищує власну електропровідність матеріалу півки, що, у свою чергу, веде

до локального розігріву джоулевым теплом.

У якийсь момент потужність лавин, інтенсивність їх термічної та тепло, що виділяється, стають достатніми для руйнування речовини півки. Пробія стає тепловим. У точках контакту пробіаного кратеру і найближчих дільниць поверхні з дегідратованими та осадженими на аноді компонентами електроліту здійснюються термохімічні реакції, які супроводжуються термолізом солей і виділенням додаткової кількості кисню. Розклад води веде до з'явлення у зоні реакції водню, який при взаємодії з киснем дає "вибухову суміш". При деяких умовах електролізу, зокрема, при накладанні негативних імпульсів, концентрація водню настільки велика, що виникають гучні плески й тріск. Тугоплавкі продукти реакції накопичуються на поверхні, пригравляються до неї у вигляді локальних кратероподібних утворень.

Восьма глава присвячена розробці технології анодно-іскрового одержання покриттів. Перелічені найбільш поширені електроліти та режими електролізу, описані експериментальні джерела живлення електролітичних ван. Знайдені загальні принципи підбору вдалих сполучень метал-електроліт. Досліджено вихід за струмом анодно-іскрових силікатних покриттів при поляризації електроду постійним та асиметрично-випрямленим струмом.

Експерименти показали, що для успішної реалізації анодно-іскрового процесу і одержання якісних покриттів необхідно забезпечити існування стійкого діелектричного шару на границі метал-електроліт. Цього легко досягнути на вентильних металах завдяки формуванню міцних оксидних плівок. Електроліти не повинні розчинювати або активувати метал та його оксид. Зростання міцних оксидних плівок полегшується при наяві сольової пасивації, якої сприяє введення до електроліту неорганічних високомолекулярних сполук. Найбільш вдалою парою розчин-метал буде та, де є хімічне споріднення між підкладиною та речовиною електроліту.

Для невентильних металів роль діелектричної прошарки може виконувати лакофарбове покриття, або парогазовий шар з пузирків кисню, який виділяється при високих анодних потенціалах. Стійкість цього шару визначається в'язкістю електроліту.

Найбільш перспективними режимами електролізу слід вважати нестационарні, особливо такі, де пачки позитивних імпульсів

чергуються з паузами чи імпульсами негативної полярності. Такі режими сприяють охолодженню покриття завдяки гасінню міцних та тривалих дугових розрядів, що сприяє формуванню дрібнопористих однорідних покриттів.

Вихід за струмом анодно-іскрових покриттів визначає електрохімічна реакція окислення алюмінію. Анормально високим вихід осаджень можливий лише при використанні як електролітів розчинів неорганічних полімерів. В цьому випадку приріст маси покриття здійснюється за рахунок електрофоретичного переносу колоїдних часток до поверхні аноду, їх подальшої дегідратації та оплавлення під дією іскрових розрядів.

У дев'ятій главі представлені результати комплексного аналізу складу та структури анодно-іскрових покриттів, а також їх діелектричних, антикорозійних і теплофізичних характеристик. Приведені дані металографічних досліджень. Усі результати дані в порівнянні з анодними ілвками, які було отримано за існуючими технологіями.

Елементний склад покриттів вивчали рентгеноспектральним електроннозондовим аналізом за допомогою установок MAP-2, MAP-4 за елементами Al, Si, W, Mo з автоматичною рєстацією інтенсивності спектральної смуги елемента за глибиною шліфа. Якісний елементний склад зразків визначали лазерним енергомасаналізатором ЕМАЛ-2 (МС). Рельєф поверхні, а також поперечний зріз зразків з оксидним покриттям спостерігали за допомогою растрового електронного мікроскопу РЕМ-22 і Stereo an S 4-10 з приставкою Link System 290 для рентгеноспектрального мікроаналізу (РЕМ).

Дослідження платиновуглецевих реплік у просвітлюючому електронному мікроскопі (ПЕМР) дозволило судити про морфологію зовнішнього та внутрішнього шарів покриттів з точністю до декількох нанометрів. Фазовий склад визначали на рентгенівській установці для структурного аналізу УРС-55.

Інструментальні вимірювання, які перераховано, були виконані на базі Харківського політехнічного інституту за участю Б.М.Еязульдіна та С.М.Космачова.

Аналізи показали, що анодно-іскрові покриття, одержані з будь-якого електроліту за короткий час (3-5 хв), рентгеноаморфні. Кристалічні фази виявлені при більш тривалому електролізі та містять сполуки типу Na_2AlO_4 , NaAlSiO_4 , CuAlO_2 , Al_4Cu_3 , Al_2SiO_5 , Al_2Mg_3 , $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, CuAlO_2 , NaAl_2O_6 . Збільшення часу формування удвічі приводить до зростання змісту фази $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, яка створюється при 400°C в результаті поліморфних перетворень β -форми. Далі стає можливим перехід цих двох форм у високотемпературну $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Після двохгодинного електролізу в результаті розкладу шпінелю у покриттях з'являється SiO_2 .

Тривалість анодно-іскрового процесу впливає також й на склад внутрішнього шару покриття, який збагачується сполуками, що містять мідь та магній.

Основним компонентом плівки, незалежно від складу сплаву та електроліту, є алюміній (до 80%). Компоненти формувального електроліту вибірково осаджуються на поверхні у формі конгломератів різноманітного розміру.

Кількість кремнію, молибдену і вольфраму, що втілюється у плівку, складає відповідно 6-12, 0,1-0,3 та 12-15 мас.%. Алюміній локалізується у внутрішній границі покриття і виявляється практично у будь-якому місці осадження, а елементи аніонів електроліту розподіляються дискретно. Їх найбільша концентрація спостерігається на границі оксид-електроліт.

Діелектричні параметри анодно-іскрових покриттів приведені у табл. 5.

Аналіз таблиці показує, що найбільш високий опір та пробивну міцність вдалося одержати на плівках, сформованих з розбавлених розчинів рідкого скла. Із зростанням концентрації розчинів діелектричні властивості покриття погіршуються. Негативно відбиваються на них і лужні добавки, які збільшують кількість дефектів в плівках.

У зв'язку з тим, що силікатні покриття планувалося використовувати в елементах радіоелектронної апаратури, були проведені спеціальні теплофізичні випробування впливу матеріалу прокладок на тепловий режим роботи транзистору (у даній випадку було обрано транзистор марки КТ827). Порівняння проводили між

Таблиця 5. Діелектричні властивості анодно-іскрових силікатних покриттів на сплавах алюмінію.

Склад електроліту, г/л	Марка сплава	Напруга пробов ,В	Опір ізоляції, МОм
Рідке скло, 5	АДО	1000	5000
	АОН	1200	3500
	АМГ6М	1300	3500
Таке саме, 10	АДО	1600	3000
	АОН	1400	3750
	АМГ6М	1400	4000
Таке саме, 100	АДО	900	300
	АОН	700	750
	АМГ6М	800	1300
Таке саме, 100 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 1	АДО	700	1400
	АОН	1100	1400
	АМГ6М	1800	1500
Таке саме, 100 NaAlO_2 , 5	АДО	800	300
	АОН	1000	100
	АМГ6М	900	100

прокладками з алюмінію (ДІ6) з анодно-іскровим силікатним покриттям і стандартними керамічними прокладками з берилію. Товщина обох типів прокладок обиралася однаковою (1,5 мм).

Виявилось, що як ті, так і другі прокладки мають однакові теплофізичні властивості. При виборі електроліту і режиму анодно-іскрового процесу перевагу слід віддавати тим, які дозволяють формувати найтонші плівки (5-10 г/л рідкого скла, асиметрично-випрямлений струм). Заміна кераміки з берилію на алюміній з анодно-іскровими силікатними покриттями уявляється вельми перспективною, так як дає змогу звільнитися від

надзвичайно трудомісткої екологічно небезпечної роботи з берилієм.

Крім того, берилієві прокладки мають високу крихкість, тому їх заміна на алюмінієві взагалі підвищує надійність радіоелектронних приладів.

Металографічні дослідження включали вивчення макро, та мікроструктури зразків з вимірюванням мікротвердості по зрізам покриттів. Макроструктуру поверхні досліджували у темнім полі оптичного мікроскопу при збільшенні у 100 разів.

Встановлено, що структура поверхневого шару покриттів визначається природою, концентрацією електроліту та не залежить від режиму електролізу. Так, покриття, що утворювалися з концентрованих розчинів рідкого скла, мають високу неоднорідність та пористість. Поверхня насичена аморфними компонентами розплаву. У розбавлених розчинах силікатних електролітів, а також у розчинах іншого складу, наприклад, вольфраматів, осади стають більш гладкими. Такого ж ефекту можна одержати при зміні режимів електролізу. Змінний струм теж сприяє отриманню більш гладких покриттів. Дослідження показали, що під неоднорідним поверхневим шаром виявляється твердий суцільний гладкий шар, до складу якого входять високотемпературні форми оксиду алюмінію та тверді розчини.

Характеристики анодно-іскрових покриттів порівнювали із зразками з алюмінію, анодованого за стандартними технологіями Ан.Окс.тв., Ан.Окс.Емт.тв., Ан.Окс.Хр. у щавелевогліцериновому електроліті.

Значення мікротвердості анодно-іскрових силікатних покриттів на сплавах алюмінію приведено в табл. 6.

З таблиці видно, що анодно-іскрові покриття мають значно вищу мікротвердість, ніж відомі анодні плівки. На сплавах, що вміщують мідь, формується двохшарова плівка, твердість внутрішнього шару якої значно (більш, ніж на порядок) перебільшує твердість метала основи. У деяких випадках можна спостерігати виникнення третього шару, який складається з інтерметалідів та твердих розчинів. Товщина шарів плівки приблизно однакова, але мікротвердість відрізняється: у таблиці приведені значення для внутрішнього шару. Мікротвердість зовнішнього шару знаходиться у межах 700-900 кг/мм².

Таблиця 6. Товщина та мікротвердість анодно-іскрових покриттів на сплавах алюмінію.

Електроліт, г/л	Сплав	δ, мкм	Мікротвердість, кг/мм ²		Примітки
			основи	покриття	
Na ₂ SiO ₃ -5 Na ₃ PO ₄ -2 KOH -2	B95	77	I75	I522	Покриття двошарове
	ДП6	63	I4I	I805	"-"
	АМЦ	7I	I35	I562	Покриття одношарове
	АМГ	62	III	I22I	"-"
Na ₂ SiO ₃ -5 Na ₃ PO ₄ -2 KOH -2 NaAlO ₂ -2	B95	100	I75	I678	Покриття двошарове
	ДП6	8I	I4I	I883	"-"
	АМЦ	65	I35	I885	Покриття одношарове
	АМГ	покриття не формується			
Стандартне окисдування					
Ан. Окс. тв	АМЦН2	48	I35	267	Однорід- ний оксид
	АМГ	70	III	516	
Ан. Окс. ЕмГ. тв.	АМЦН2	25	I35	464	"-"
	АМГ2	68	III	49I	
Ан. Окс. Хр.	АМЦН2	35	I35	422	"-"

Пошаровий аналіз показав, що внутрішній шар збагачений високотемпературними модифікаціями оксидів та інтерметалідами і складається з оплавлених та кристалічних продуктів розчинення металів підвални.

Різноманітні корозійні випробування, що були проведені відповідно з вимогами жорстких тропічних умов

експлуатації, показали надзвичайно високу корозійну стійкість анодно-іскрових покриттів. Порівняльні випробування на загальну корозію (ГОСТ 9.017-75) показали, що втрата ваги сплавів алюмінію з анодно-іскровими покриттями в 3-5 разів нижча, ніж після корозійностійкого анодування (Ан.Окс.Хр.).

Порівняння анодно-іскрових покриттів з анодними плівками, які були отримані за технологіями Ан.Окс., Ан.Окс.Тв., Ан.Окс.Емт., Ан.Окс.Хр., продемонстрували цілий ряд переваг анодно-іскрових покриттів, які, не поступаючись за діелектричними параметрами і по зовнішньому вигляду, виявляють виключно високу твердість та корозійну стійкість. Показана можливість нанесення кольорових, зокрема чорних, покриттів безпосередньо у процесі електролізу, що майже неможливо зробити при використанні серійних технологій анодування. Як відомо, чорні покриття знаходять особливе використання у радіоелектронній промисловості.

Перед нанесенням покриттів не треба проводити попередню підготовку поверхні виробів, завдяки тому, що електроліз здійснюється у лужних електролітах в умовах інтенсивного виділення кисню, що сприяє очищенню поверхні металу. До складу електролітів входять поширені та порівняно дешеві нетоксичні компоненти.

Все це дозволило довести процес анодно-іскрового електролізу до промислової реалізації, а одержані покриття рекомендувати для використання як прокладки під транзистори на заміну кераміки з берилію, а також для нанесення захисних покриттів на ливарні сплави алюмінію замість екологічно небезпечної технології Ан.Окс.Хром.

Для впровадження технології анодно-іскрового електролізу було розроблено технічні вимоги, за якими на Бистровському електротехнічному заводі на базі серійного агрегату типа ТВЕ виготовлено нестандартне джерело живлення міцністю 150 кВт. Це джерело живлення разом з необхідною технологічною оснасткою (ванна ємністю 1 м³ з охолодженням та барботером, струмопідводи, промивна ємність та підвіски) було встановлено на дільниці гальванічного цеху Санкт-Петербурзького заводу "Радиоприбор" і введено до експлуатації у 1991 р. Покриття, нанесені на дільниці, з успіхом витримали промислові випробування і зараз дільниця працює на повну потужність.

ВИСНОВКИ

1. Шляхом аналізу потенціостатичних та потенціодинамічних кривих встановлено, що аніони типу PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} та ін., які не окислюють метали у лужних середовищах, викликають сольове інгібування алюмінію. Воно виявляється у різкому зниженні швидкості розчинення металів вже при негативних потенціалах. Утворення або потовщення оксидної плівки не впливає на природу лімітуючої стадії анодного розчинення металів. У деякій області потенціалів завжди існує фазова пасивна плівка, якості якої залежать від природи металу. При переході від однорідного шару хемосорбованого кисню до товстих суцільних плівок природа процесу пасивації не змінюється, але властивості пасивних шарів на поверхні можуть значно впливати на швидкість анодного розчинення металів у пасивному стані.

2. З позицій діелектричної (ДМ) та напівпровідникової (НП) моделей проведено обробку експериментальних вольтфарадних залежностей, які було зареєстровано для різних оксидів алюмінію. З високим ступенем достовірності встановлено, що обидві моделі задовільно описують отримані результати. Між тим облік за рівнянням Мотта-Шоттки, згідно НП-моделлю (обробка даних у C^{-2}, U -координатах) не дозволяє достовірно визначити рівень Фермі оксиду алюмінію. У той же час величина просторового заряду на границі метал-оксид, яку було знайдено шляхом обробки даних в C^{-1}, U -координатах, позитивна, що відповідає вимогам діелектричної моделі. Порівняння робіт виходу електрону з металу, його оксиду та адсорбованих станів на поверхні дозволяє припустити існування енергетичних бар'єрів на обох міжфазних границях.

3. Шляхом аналізу фізичних моделей переносу заряду при зростанні оксидів з'ясовано, що в основі сучасних теорій лежать уявлення про переважний рух катіонів через границю метал-оксид, при цьому впровадженням аніонів електроліту та можливістю протікання побічних процесів нехтується. Відповідність теорії експерименту дотримується лише при низьких напругах у обмеженому діапазоні сполучень метал-електроліт, якщо ефективність струму формування дорівнює одиниці. Встановлено, що зараз не існує єдиної фізичної моделі, яка була б здатна кількісно враховувати розчинення металу у процесі зростання оксиду та нефарадеевський

електронний перенос.

4. Одержано рівняння, яке дозволяє знайти напруженість пол, струм електронної інжекції, та концентрацію донорних рівней у процесі гальваностатичного росту оксидів. З цієї точки зору проаналізовані численні власні і літературні експериментальні U, t - залежності для алюмінію та титану.

З врахуванням кількісних даних пошарового хімічного складу оксидів показано, що відношення струму електронної інжекції до іонного корелює з мольним відношенням атомів втілення до атомів основного металу. Ця залежність має місце тільки при врахуванні струму розчинення.

Концентрація донорних домішок у тонких і дефектних оксидах максимальна і зменшується з ростом товщини та діелектричної міцності півок.

5. Встановлено, що роль аніонів втілення, які сконцентровані у зовнішній границі півки, зводиться до гальмування процесу переносу кисневих вакансіа, зниження електронної провідності та підвищення діелектричної міцності оксидів. Аніони втілення, які мають хімічну спорідненість до оксиду, складають деяке додаткове поле, що у свою чергу збільшує енергетичний бар'єр на границі оксид-електроліт.

6. Проаналізовані існуючі та запропоновані нові способи дослідження кінетики переносу заряду в оксидних півках. Показано, що нестационарні методи умовно розділяються на дві групи.

До першої віднесені методи реєстрації струмів витoku при фіксованих потенцiалах, які викликають слабку електронну провідність оксидів. До цього ж відносяться різні способи аналізу релаксаційних кривих після вельми слабких імпульсних впливів. В обох випадках приростом оксиду можна нехтувати, що дозволяє виключити іонний перенос та інтерпретувати явища, що спостерігають, з точки зору електронної провідності.

При цьому найбільш ймовірним механізмом провідності уявляється звільнення електронів з кулонівських пасток в об'ємі за теорією Пула-Френкеля. Під впливом кулоностатичних імпульсів оксид алюмінію веде себе подібно до діелектриків і відгук електроду пояснюється релаксацією об'ємного заряду.

До другої групи віднесені методи збудження електроду

короткими високовольними імпульсами, при накладенні яких протікають як іонні так і електронні процеси. Припускається існування енергетичних бар'єрів на обох міжфазних границях, при цьому іонний перенос може бути підпорядковано рівнянню Янга-Добеля, а електронний струм на відміну від струму витoku - рівнянню Таундсена для ударної іонізації.

7. Інструментальними дослідженнями яскравості та спектрів люмінесценції у процесі гальваностатичного зростання оксидів встановлено лавинний характер пробую та ідентифіковано природу речовин, що відповідають за випромінювання. Розрахунки, які були зроблені за результатами спектрального аналізу, показали, що ймовірність прямого переходу електронів з валентної зони у зону провідності мала, тому процес люмінесценції збуджується на домішкових центрах.

Гальванолюмінесценція є наслідком зародження та розвитку електронних лавин. Якщо довжина лавини сумірна з товщиною плівки, настає електричний пробій.

Спектр іскріння, яке виникає після люмінесценції, визначає контактний шар на границі оксид-електроліт, зокрема склад плазми у парогазових бульбашках, які з'являються у місцях зародження іскрових кратерів.

8. Встановлено послідовність фізичних процесів, що ведуть до пробую оксидів у електролітах та наступне утворення тугоплавких осадів. Першим етапом пробую слід вважати з'явлення токової нестійкості внаслідок лавинного зростання електронного струму. Потім відбувається електричний пробій оксиду та прилеглого парогазового шару. Локальне виділення Джоулевого тепла у місці розряду супроводжується фазовими переходами речовини плівки, термолізом сполук та розкладом води.

9. Сформульовані умови успішної реалізації анодно-іскрового процесу та отримання якісних покриттів. Для цього необхідно забезпечити існування сталого діелектричного шару на границі метал-електроліт. На вентилях металів таким шаром є бар'єрні оксиди, які сформовані у електролітах, що не розчинюють плівки.

Формування міцних плівок полегшується при наявності сольової пасивації, якій сприяє введення у електроліти неорганічних високомолекулярних сполук.

Найбільш вдалою парою метал-розчин буде та, де є хімічна

спорідненість між підкладиною та речовиною електроліту.

Для металів, що не є вентиляйними, роль діелектричного прошарку може виконувати лакофарбове покриття чи парогазовий шар з бульбашок кисню, який виділяється при високих анодних потенціалах. Стабільність цього шару визначається в'язкістю електроліту.

10. До найбільш перспективних режимів анодно-іскрового електролізу слід віднести нестационарні, зокрема такі, у яких пачки позитивних імпульсів чергуються з паузами чи імпульсами негативної полярності. Такі режими сприяють охолодженню покриття та гасінню потужних та тривалих дугових розрядів, що веде до формування дрібнопористих однорідних покриттів.

Вихід за струмом анодно-іскрових покриттів визначає електрохімічна реакція окислення алюмінію. Аномально високий вихід осадів можливо отримати лише при використанні електролітів, що складаються з розчинів неорганічних полімерів. У цьому випадку приріст маси осадків відбувається за рахунок електрофоретичного переносу колоїдних частинок до поверхні аноду, їх подальшої дегідратації та оплавлення під дією іскрових розрядів.

11. Встановлено структуру та склад анодно-іскрових покриттів (АІП). Показано, що нерівноважні температурні умови на міжфазних границях сприяють утворенню двох-, тришарового осадження. До складу першого шару (на границі оксид-електроліт) входять низькотемпературні форми оксидів та дегідратовані компоненти електроліту, до другого (на границі метал-оксид) - високотемпературні кристалічні модифікації та шпінелі, третій шар формується між першим та другим і складається з інтерметалідів та твердих розчинів.

12. Досліджено властивості анодно-іскрових покриттів та проведено їх порівняння з базовими анодними глівками, що отримують за технологіями Ан. Окс., Ан. Окс. Тв., Ан. Окс. Емт., Ан. Окс. Хр., Ан. Окс. Хром. Показано, що анодно-іскрові покриття, не поступаючись діелектричними параметрами та зовнішнім виглядом, виявляють виключно високу твердість та корозійну стійкість, а технологія їх отримання не потребує використання у складі електролітів токсичних чи агресивних компонентів.

13. Процес анодно-іскрового електролізу доведено до

промислової реалізації. Покрыття рекомендовані для виготовлення прокладок під транзистори замість кераміки з берилію, а також для нанесення захисних покриттів на заміну екологічно небезпечної технології Ан. Окс. Хром.

Основний зміст дисертації викладено у таких роботах:

1. Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. - Л.: Химия, 1991. - 127 с.

2. Снежко Л.А., Розенбойм Г.Б., Черненко В.И. Исследование коррозионной стойкости сплавов алюминия с силикатными покрытиями // Защита металлов. - 1981. - Т.17. - № 5. - С.618-621.

3. Черненко В.И., Снежко Л.А., Чернова С.Б. Электролиты для формовки керамических покрытий на алюминии в режиме искрового разряда // Защита металлов. - 1984. - Т.20. - № 3. С. 454-458.

4. Павлюс С.Г., Снежко Л.А., Черненко В.И. Получение вольт-амперных характеристик металлоокисных электродов в процессе вольт-тастатической формовки пленок // Вопросы химии и хим. технологии. - 1986. - Вып.80. - С. 35-38.

5. Черненко В.И., Снежко Л.А., Павлюс С.Г. Кинетика переходных явлений при вольттастатическом электролизе // Докл. АН УССР, серия "Б". - 1985. - № 12. - С.25-28.

6. Снежко Л.А., Черненко В.И. Энергетические параметры процесса получения силикатных покрытий в режиме искрового разряда // Электронная обработка материалов. - 1983. - Т. 110. - № 2. - С. 25-28.

7. Снежко Л.А. Происхождение электронного тока в оксидах при анодировании вентильных металлов // Докл. АН УССР, сер. "Б", геологические, химические и биологические науки. - 1990. - № 7. - С.63-65.

8. Снежко Л.А., Тихая Л.С. Электронная проводимость оксидов в процессе их анодного роста // Электрохимия. - 1993. - Т.29. - № 2. - С. 286-288.

9. Снежко Л.А., Папанова И.И., Тихая Л.С., Черненко В.И. Рост оксида алюминия в растворах силиката натрия в области предпробивных напряжений // Защита металлов. - 1990. - Т.26. - № 6. - С.996-1002.

10. Снежко Л.А., Павлюс С.Г., Черненко В.И. Анодный процесс при формовке силикатных покрытий // Защита металлов. - 1984. -

Г.20. - н 4. -С.292-296.

11.Снежко Л.А., Бескровный Ю.М., Невкрытый В.И.,Черненко В.И. Импульсный режим для получения силикатных покрытий в искровом разряде //Защита металлов. - 1980. - Т.16. - н 3. -С. 365-367.

12.Снежко Л.А., Черненко В.И. Механизм диэлектрического пробоа при формовке анодных керамических пленок на АМг 5 //Электронная обработка материалов. - 1983. - Т.19. - н 4. -С.38-40.

13.Снежко Л.А., Тихая Л.С., Удовенко Ю.Э.,Черненко В.И. Анодно-искровое осаждение силикатов на переменном токе //Защита металлов. - 1991. - Т.27. - н 3. -С.425-430.

14.Снежко Л.А., Павлюс С.Г., Черненко В.И. Гальваностатический режим формовки анодно-искровых силикатных покрытий на алюминии //Защита металлов. - 1987. - Т.23. - н 3. -С.523-527.

15.Снежко Л.А.,Удовенко Ю.Э.,Тихая Л.С. Прогрессивная технология получения неметаллических покрытий //Совершенствование технологии гальванических покрытий. - Тез.докл.V11 Сопещения-семинара, Киров, 1989 г. - С.93-96.

16.Снежко Л.А., Черненко В.И. Термостойкие анодные покрытия, полученные из водных электролитов в искровом разряде //Температуроустойчивые покрытия. - Тр. II Всес. Сов. по жаростойким покрытиям, г.Тула, 31 мая - 2 июня 1983 г. - Ленинград: Наука, 1985. - С.106-109.

17.Черненко В.И., Снежко Л.А., Павлюс С.Г., Васюченко В.И. Кинетика начальных стадий образования жаростойких керамических покрытий на алюминии из водных электролитов //Получение и применение защитных покрытий. - Тр. 12 Всес. совещания по жаростойким покрытиям, Ленинград, 16-18 апреля 1985 г. - Ленинград: Наука, 1987. - С.75-78.

18. Черненко В.И., Павлюс С.Г., Снежко Л.А.,Щербаков А.Ф. Подъячев В.Н. Разработка технологий нанесения электролитических покрытий на алюминий, титан, ниобий //Жаростойкие неорганические покрытия. -Тр. 13 Всес. совещания по жаростойким покрытиям, Ленинград,14-16 апреля 1987 г.-Ленинград.:Наука,1990. - С.94- 97.

19.Снежко Л.А., Карнаушенко П.А. Малогабаритный источник питания электролитических ванн //Вопросы химии и хим. технологии. - 1989. - Вып.89. - С.18-21.

20.Черненко В.И.,Снежко Л.А., Бескровный Ю.М. Исследование

процесса образования алюмосиликатных покрытий из водных электролитов в искровом разряде // Вопросы химии и хим. технологии. - 1988. - Вып.80. - С. 35-38.

21. Павлюс С.Г., Соборницкий В.И., Шепрут Ю.А., Снежко Л.А., Черненко В.И. Диэлектрические свойства анодно-искровых силикатных покрытий на алюминии // Электронная обработка материалов. - 1987. - Т.135. - № 1. - С.34-36.

22. Черненко В.И., Крапивный Н.Г., Снежко Л.А. О свойствах покрытий, полученных на алюминии и его сплавах из щелочных электролитов в искровом разряде // Рук. деп. в УкНИИТИ 8 сент. 1980 г. № 1927-80. - 6 с.

23. А.С. 837638 СССР, МКИ^С 25 Д II/02. Способ электролитического нанесения силикатных покрытий на алюминий и его сплавы / Л.А.Снежко, В.И.Черненко. - Оpubл. 06.05.82. Бюл. № 23.

24. Снежко Л.А., Удовенко Ю.Э., Тихая Л.С. Свойства анодных искровых покрытий, сформированных на сплавах алюминия из щелочных электролитов // Современные технологии нанесения неметаллических покрытий. - М.: Химия, 1989. - С.93-98.

25. Снежко Л.А., Каличевский С.В., Черненко В.И. Исследование защитных свойств окрашенных керамических покрытий на сплавах алюминия // Тез. докл. III Укр. респ. конф. по электрохимии, Черновцы, 1980 г. - Черновцы: Изд-во ЧТУ. - 1980. - С.131-132.

26. А.С. 827614 СССР, МКИ^С 25 Д II/02. Электролит для анодирования вентиляльных металлов и сплавов / В.И.Черненко, Н.Г.Крапивный, Л.А.Снежко. - Оpubл. 06.05.81. Бюл. № 17.

27. А.С. 964026 СССР, МКИ^С 25 Д II/02. Электролит для нанесения покрытий на сплавы алюминия / Л.А.Снежко, В.И.Черненко. - Оpubл. 10.12.82. Бюл. № 37.

28. Снежко Л.А., Черненко В.И. Нанесение диффузионных неорганических пленок на сплавы алюминия в режиме искрового разряда // Тез. докл. IV Всес. научн. конф. по химико-термической обработке металлов и сплавов "Химико-термическая обработка металлов и сплавов", Минск, 1981 г. - Минск: Б.И. - 1981. - С.228-230.

29. Снежко Л.А., Черненко В.И. Антикоррозионные покрытия для защиты сплавов алюминия в морской среде // Тез. докл. II респ. научно-техн. конф. по коррозии и антикоррозионной защите металлов "Разработка и применение антикоррозионных металлических покрытий", Днепропетровск, 1981 г. - Харьков: Изд-во ХГУ. - 1981. - С.163.

30. Снежко Л.А., Черненко В.И. Механизм формовки и антикоррозионные свойства анодных покрытий на сплавах алюминия //Тез. докл. научно-техн. сем. "Анодное окисление - один из методов защиты металлов от коррозии (АНОД - СИ)", Казань, 1981 г. - Казань.: Изд-во КАИ. - 1981. - С. 40-42.

31. Снежко Л.А., Черненко В.И. Защита металлов от коррозии керамическими покрытиями, сформированными при электролизе водных растворов в режиме искрового разряда //Тез. докл. VI Всес. конф. по электрохимии, Москва, 21-25 июня 1982 г. - М.:Наука, 1982. - С. 133.

32. Снежко Л.А., Павлос С.Г., Черненко В.И. Коррозионные электроизоляционные покрытия, полученные электролитическим способом в режиме искрового разряда //Тез. докл. 111 Респ. конф. по коррозии и противокоррозионной защите металлов "Новые коррозионностойкие металлические сплавы, неметаллические и композиционные материалы и покрытия, Киев, 29 ноября-1 декабря, 1983 г. - Киев.: УКРНИНТИ. - 1983. - С.57.

33. Снежко Л.А., Павлос С.Г., Черненко В.И. Электролиты для формовки анодных покрытий в искровом разряде и их ингибирующие свойства //Тез. докл. XI Пермской конф. "Коррозия и защита металлов, Пермь, 1983 г. -Пермь.:Изд-во Пермского ун-та.-1983.-С.59-60.

34. Снежко Л.А., Шепрут Ю.А., Павлос С.Г., Черненко В.И. Электрохимический способ получения стекловидных силикатных пленок //Тез. докл. 111 Всес. конф. "Неорганические материалы и пленки на их основе в микроэлектронике", Москва 1983 г. - М.: Изд-во МИЭТ. - 1983. - С.199.

35. Снежко Л.А., Павлос С.Г., Соборницкий В.И., Шепрут Ю.А. Электролитические неорганические стекловидные покрытия на алюминии и титане //Тез. докл. IV Укр. респ. конф. по электрохимии, Харьков, декабрь 1984 г. -Харьков.:Наукова думка.-1984.-С.131-132.

36. Снежко Л.А., Павлос С.Г., Соборницкий В.И., Черненко В.И. Кинетика оксидирования при высоких анодных потенциалах //Тез. докл. IV Укр. респ. конф. по электрохимии, Харьков, декабрь 1984 г. - Харьков.:Наукова думка. -1984. - С. 113-114.

37. Снежко Л.А., Павлос С.Г., Соборницкий В.И., Черненко В.И. Электролиз в искровом разряде - новый метод получения керамических покрытий на металлических основаниях //Тез. докл. Всес. научно-техн. совещания "Научно-технический прогресс в разработке и

применении новых керамических материалов и изделий для электротехники, в механизации и автоматизации технологических процессов и оборудования (КЕРАМИКА - 86), Москва, 13-17 окт. 1986 г. - М.: Информэлектро. - 1986. - С.31-32.

38.Черненко В.И., Павлос С.Г., Снежко Л.А. Переходные явления на границе раздела оксид-электролит //Тез. респ.научно-техн. конф. "Применение ПАВ при электрокристаллизации металлов", Днепропетровск, 1987 г.- Киев:Наукова Думка. - 1987. - С.119-120.

39.Снежко Л.А., Карнаушенко П.А. Осаждение силикатных покрытий на асимметрично-выпрямленном токе //Тез. респ.научно-техн. конф. "Применение ПАВ при электрокристаллизации металлов", Днепропетровск, 1987 г.- Киев :Наукова думка. - 1987. - С.166-167.

40.Снежко Л.А., Черненко В.И. Анодно-искровое нанесение покрытий на алюминий асимметрично-выпрямленным током //Тез. докл. респ. научно-техн. семинара "Анодное окисление алюминия и его практическое значение (АНОД-88)", Казань, 16 февраля 1988 г. - Казань: Изд-во КАИ, 1988. - С. 86-87.

41.Снежко Л.А. Возможности анодно-искровых покрытий на алюминии //Тез. докл. респ. научно-техн. семинара "Анодное окисление алюминия и его практическое значение (АНОД-88)", Казань, 16 февраля 1988 г. - Казань: Изд-во КАИ, 1988. - С. 86-87.

42.А.С. 1398472 СССР, МКИ*С 25 Д II/02. Спелдгема /С.Г.Павлос, Л.А.Снежко, А.Ф.Щербаков, В.Н.Подъячев, В.И.Черненко.-1988.

43.А.С. 1706248 СССР, МКИ*С 25 Д II/02. Спелдгема /Л.А.Снежко, А.Ф.Щербаков, В.Н.Подъячев, В.И.Черненко, О.А.Нестеров. -1989.

44.Черненко В.И., Снежко Л.А., Павлос С.Г. Механизм переноса заряда при анодном окислении алюминия в области пробивных напряжений //Тез. VII Всес. конф. по электрохимии, Черногол., 10-14 октября 1988 г. - М.:Наука, 1988. - Т.2. - С. 334.

45.Снежко Л.А., Тихая Л.С.; Удовенко Ю.Э., Черненко В.И. Нестационарные методы нанесения покрытия анодно-искровым электролизом //Тез. докл. научно-техн. региональной конф. "Нестационарные электрохимические процессы", Барнаул, сентябрь 1989 г. - Барнаул: Изд-во Алтайского политехн. ин-та. - 1989. - С.100-101.

46.Тихая Л.С., Снежко Л.А., Душов В.Н. Антикоррозионные свойства анодно-искровых покрытий на алюминии //Тез. докл. Всес. конф. "Проблемы коррозии и защиты сплавов металлов и конструкций в морской среде", Владивосток, 18-20 сентября 1991 г.- Влади-

восток. - 1991. - С.122.

47.Черненко В.И., Снежко Л.А., Тихая Л.А. Исследование защитных свойств анодных пленок кулоностатическим методом //Тез. докл. Всес. конф. "Проблемы коррозии и защиты сплавов металлов и конструкций в морской среде", Владивосток, 18-20 сентября 1991 г. - Владивосток. - 1991. - С.122.

48.Снежко Л.А., Тихая Л.С., Удовенко Ю.Э., Черненко В.И. Исследование процесса переноса заряда в оксидах //Тез. докл. Укр. респ. конф. по электрохимии, Ужгород, 18-21 сентября 1990 г. - Ужгород:Изд-во Ужгор. ун-та, 1990. - С. - 83.

49.Снежко Л.А., Тихая Л.С., Черненко В.И. Применение кулоно-статического метода для исследования кинетики переходных процессов в оксидах //Тез. докл. Всес. научно- практ. конф. "Теория и практика электрохимических процессов и экологические аспекты их использования, Барнаул, 10-13 сентября 1990 г. - Барнаул: Изд-во Алтайского политехн. ин-та, 1990 г. - 1990. - С. 48.

50.Снежко Л.А., Тихая Л.С. Об источниках электронов в оксидах при гальваностатическом анодировании металлов //Тез. докл. Всес. научно- практ. конф. "Теория и практика электрохимических процессов и экологические аспекты их использования, Барнаул, 10-13 сентября 1990 г. - Барнаул: Изд-во Алтайского политехн. ин-та, 1990 г. - 1990. - С. 135.

51.Снежко Л.А., Тихая Л.С., Черненко В.И. Электронная проводимость оксидов при высоких потенциалах //Матер-лы респ. научно-технической конф. "Теория и практика анодного окисления алюминия "АНОД-90", Казань, 11-12 октября 1990 г. - Казань: Изд-во КАИ, 1990 г. - Ч.11. - С. 70-72.

52.Снежко Л.А.,Тихая Л.С.,Папанова И.И.Физические характеристики анодных силикатных покрытий на сплавах алюминия //Тез. докл.Межресп.научно-технической конф."Прогрессивная технология обработки металлов и экология гальванического производства,Волгоград.-Волгоград:Изд-во Волгогр.инж.-строит.ин-та,1990 г.-С.221-222.

53.Снежко Л.А., Тихая Л.С., Удовенко Ю.Э., Черненко В.И. Электроизоляционные покрытия для сплавов алюминия //Тез. докл. Межресп. научно-технической конф. "Прогрессивная технология обработки металлов и экология гальванического производства, Волгоград.-Волгоград:Изд-во Волгогр.инж.-строит.ин-та,1990 г.-С.73-75.

ПЕРЕНОС ЗАРЯДУ У СИСТЕМІ МЕТАЛ/ОКСИД/ЕЛЕКТРОЛІТ ТА УТВОРЕННЯ
ПОКРИТЬ МЕТОДОМ АНОДНО-ІСКРОВОГО ЕЛЕКТРОЛІЗУ

Відповідальний за випуск Н.Р.Молчанова.

Підписано до друку 20.12.93. Формат 60x84 1/16. Папір друкарський.
Офісетний друк. Умовн. друк. арк. 2,09. Умовн. фарб. відб. 2,09. Тираж 65. За-
мовлення № 8588. Замовлене.

Видавничо-поліграфічне орендне підприємство "Дніпро".
БПС "Дніпро" 320070, м. Дніпропетровськ, вул. Серова, 7.

459466

AB29073

AB 29.073