ANODICKÁ OXIDÁCIA HLINÍKA V KYSLÝCH ELEKTROLYTOCH

ŽANETA HOLICKÁ, MARTA CHOVANCOVÁ a MATILDA ZEMANOVÁ

Katedra anorganickej technológie, Chemickotechnologická fakulta, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
e-mail:chovan@chtf.stuba.sk

Došlo dňa 17.I.2000

Kľúčové slová: anodická oxidácia hliníka, mechanizmus, kyslé elektrolyty

Obsah

1. Úvod
2. Mechanizmus anodickej oxidácie
3. Štruktúra anodickej oxidovej vrstvy
4. Modely rastu oxidovej vrstvy
5. Záver

1. Úvod

Hliník má niektoré vlastnosti, ktoré z neho robia prioritný konštrukčný materiál takmer vo všetkých oblastiach priemyslu. Popri priaznivých protikoróznych vlastnostiach sú to: nízka hustota, dobrá tepelná a elektrická vodivosť, ľahká opracovateľnosť a prijateľná cena. Protikorózna odolnosť hliníka spočíva v tom, že pôsobením vzduchu sa pokrýva súvislou vrstvou oxidu hlinitého veľmi tenkej hrúbky, ktorá plní ochrannú funkciu. Povrchovými úpravami – chemickými alebo elektrochemickými – možno túto prirodzenú oxidovú vrstvu mnohonásobne zväčšiť.

Medzi významné metódy povrchovej úpravy hliníka patrí anodická oxidácia, ktorou sa vytvára na povrchu hliníka ochranný konverzný povlak, ktorý podstatne zlepšuje fyzikálne i chemické vlastnosti anodizovaného povrchu. Pri anodickej oxidácii sa využívajú rôzne elektrolyty, ktoré možno rozdeliť do troch základných skupín[1]:

1. Elektrolyty, ktoré majú veľmi malú, resp. žiadnu schopnosť rozpúšťať oxidovú vrstvu. Povlaky z týchto elektrolytov sú tenké a bezpórovité, vytvárajú sa rýchle a ich hrúbka je priamo úmerná aplikovanému napätiu. Takto získané povlaky sa využívajú v elektrolytických kondenzátoroch a usmerňovačoch.

2. Elektrolyty, ktoré rozpúšťajú oxidy. Vytvorené množstvo oxidu je funkciou prúdu a času v súhlase s Faradayovými zákonmi, hoci konečná hrúbka oxidovej vrstvy je redukovaná rozpúšťacou reakciou elektrolytu, ktorá je výrazná v blízkosti vonkajšieho povrchu oxidovej vrstvy. Povlaky tohto typu sa využívajú na dekoratívny účel.

3. Elektrolyty, ktoré atakujú oxidovú vrstvu elektrochemickým leštením. Oxidy sa rozpúšťajú tak rýchlo, ako sa tvoria. Výsledkom tohto procesu je, že na konci zostane len veľmi tenký oxidový film. Tento proces vedie k hladkým povrchom a získava sa lesklý vysoko reflektívny povrch.

V kyslých elektrolytoch vzniká procesom anodickej oxidácie oxidový film zložený zo stĺpcovitých oblastí hexagonálnych buniek obsahujúcich okrúhle póry[2]. Ak sú tieto póry vyplnené kovmi alebo polovodičmi, môžu sa takéto vrstvy využiť v elektrických a elektrooptických zariadeniach. Na druhej strane, pórovitá štruktúra anodicky oxidovaného hliníka spôsobuje jeho vysokú absorpčnú schopnosť a tým i náchylnosť na koróziu v agresívnych prostrediach. Z tohto dôvodu sa anodicky oxidovaný hliník utesňuje rôznymi metódami.

2. Mechanizmus anodickej oxidácie

Prvá hypotéza o mechanizme formovania anodických oxidových vrstiev bola publikovaná v roku[3] 1932. Do súčasných čias však nebola vypracovaná všeobecne platná teória. Jedna z teórií[4] objasňuje vznik oxidovej vrstvy tak, že na katóde z nerozpustného kovu sa vylučuje vodík, zatiaľ čo na anóde vzrastá alkalita zvyšovaním koncentrácie hydroxidového aniónu:

Katóda: $2\ H_2O + 2\ e \rightarrow H_2 + 2\ OH^-$ *(1)*

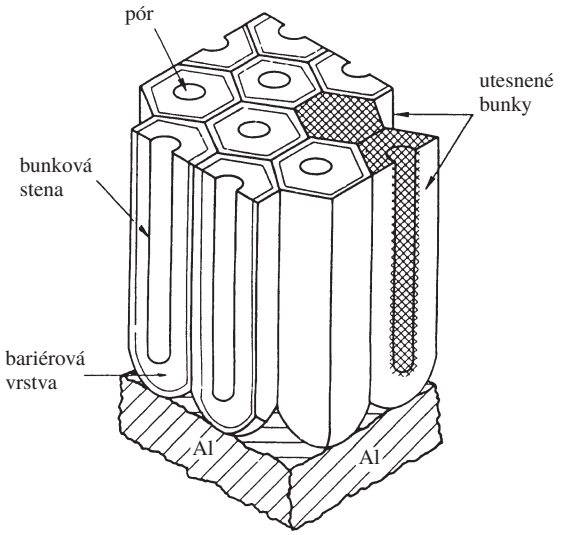
$2\ H_3O^+ + 2\ e \rightarrow H_2 + 2\ H_2O$ *(2)*

Anóda: $2\ Al + 6\ OH^- \rightarrow Al_2O_3 + 3\ H_2O + 6\ e^-$ *(3)*

Na začiatku deja sa vplyvom prechádzajúceho prúdu a kyseliny rozpustí určité množstvo hliníka, ale s pokračujúcou elektrolýzou hydroxidové ióny reagujú s hliníkovými katiónmi, pričom sa vytvorí povlak nerozpustného hydroxidu hlinitého, ktorý má izolačné vlastnosti, čo spôsobuje vzrast elektrického odporu, čím nastáva ohrev vrstvy a jej následnou dehydratáciou vzniká vrstva Al_2O_3.

Eloxovaný povlak nie je však iba vrstva samotného oxidu hlinitého, obsahuje tiež vodu, anióny elektrolytu, neoxidované čiastočky nečistôt a zliatinových prísad, ktoré môže obsahovať základný materiál.

Od roku 1953 je známa teória Kellera, Huntera a Robinsona[5]. Podľa tejto teórie oxidová vrstva pozostáva z hexagonálnych prizmatických buniek vrstvy, ktorých stredom prechádzajú póry a tieto sú zakončené približne polguľovitým dnom na bariérovej vrstve (obr. 1). Exaktnejší výklad teórie reakčného mechanizmu anodickej oxidácie hliníka je založený na predpoklade, že hliník je pokrytý vrstvou Al_2O_3, ktorý vytvára veľké množstvo pórov. V procese anodickej oxidácie dochádza najprv k tvorbe bariérovej vrstvy. Následne na tejto vrstve rastie vrstva pórovitá. Procesy vo vnútri bariérovej vrstvy sú elektrochemickej povahy[5-7], kým procesy vo vnútri pórovitej vrstvy sú chemickej a fyzikálnej povahy[8-11]. Spätné rozpúšťanie vrstvy pri základni pórov je proces podporovaný elektrickým poľom, neide teda len o jednoduché chemické rozpúšťanie. Bariérovou vrstvou pretekajú tri zložky prúdu[12]: iónový prúd, ktorý spôsobuje rast pórovitej časti vrstvy, iónový prúd



Obr. 1. **Štruktúra pórovitého anodického oxidu**

sprevádzajúci spätné rozpúšťanie vrstvy a elektrónový prúd. Ďalšia teória[13] vychádza z existencie plošnej nehomogenity bariérovej vrstvy. Táto vrstva sa skladá z oblastí, ktoré sa navzájom líšia svojou elektrickou vodivosťou. Nad oblasťami s malou elektrickou vodivosťou nemôže oxidová vrstva po dosiahnutí určitej hrúbky ďalej narastať a začnú sa vytvárať póry. Na povrchu hliníka dochádza vplyvom vloženého napätia k vzniku hlinitých katiónov a kyslíkových aniónov, ktoré putujú v tejto vrstve protismerne. Ich vzájomná reakcia prebieha v blízkosti dna pórov[14].

Podľa novších teórií sa predpokladá, že kompaktná bariérová vrstva vzniká v závislosti od počtu aktívnych centier na povrchu kovu. Zo zárodkov vyrastajú polguľovité mikrobunky, ktoré po určitom čase zapĺňajú celý povrch kovu, čím vytvoria nepórovitú bariérovú vrstvu. Na defektných miestach sa v bariérovej vrstve tvoria póry. Póry rastú kolmo na povrch v rovnováhe s poľom, zosilneným rozpúšťaním oxidov na rozhraní kov-oxid. Anióny obsahujúce kyslík (O^{2-}, OH^-) migrujú z elektrolytu cez oxidovú vrstvu na dno pórov. Al^{3+} katióny putujú cez oxidovú vrstvu do roztoku na rozhranie oxid-elektrolyt (obr. 2). Na tomto rozhraní sa počas rastu pórovitého oxidu nevytvárajú oxidové bunky, ale všetky katióny dosahujúce toto rozhranie sú emitované do elektrolytu[15].

Mnohé súčasné práce zamerané na vysvetlenie mechanizmu anodickej oxidácie vychádzajú z nasledujúcich faktov[16]:

1. Pre anodickú oxidáciu hliníka platí Faradayov zákon.

2. Poznatky získané pomocou elektrónovej mikroskopie poukazujú na existenciu tenkej kompaktnej oxidovej vrstvy – bariérovej vrstvy medzi kovom a pórovitou oxidovou vrstvou.

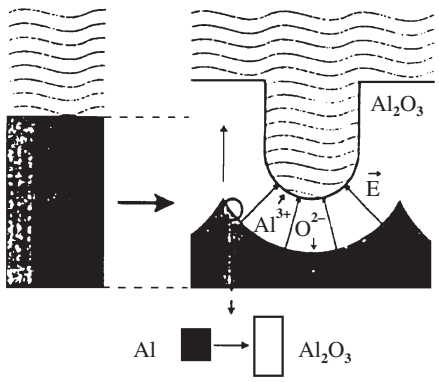
3. Pórovitá oxidová vrstva rastie na dne pórov v procese formácie a transformácie bariérovej vrstvy.

Na základe týchto faktov sa rast pórovitého oxidu vysvetľuje ako stacionárny proces v dvoch stupňoch:

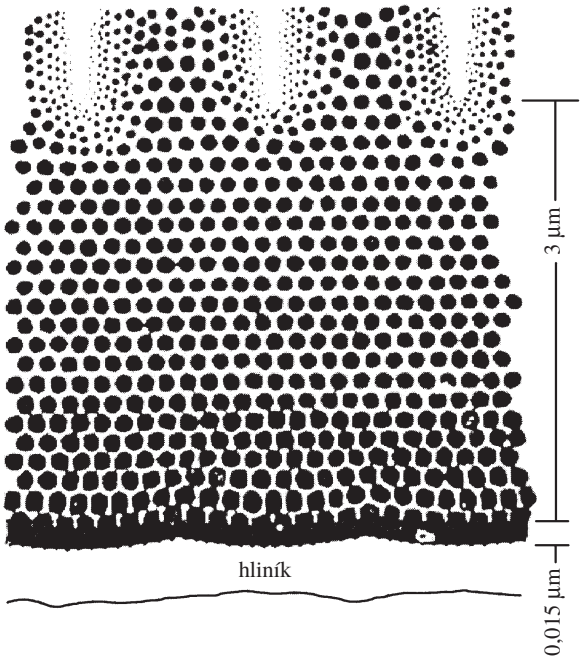
a) formácia nového oxidu na rozhraní kov – bariérová vrstva,

b) transformácia kompaktného pórovitého oxidu na rozhraní bariérová vrstva – elektrolyt. Model vzniku anodickej oxidovej vrstvy podľa Murphyho a Michelsona je na obr. 3 (cit.[17]).

Objasnenie premeny bariérovej vrstvy na pórovitú popisuje nasledujúci mechanizmus:[18] Elektrické pole určuje z jednej



Obr. 2. **Rast oxidu hlinitého počas anodickej oxidácie hliníka**



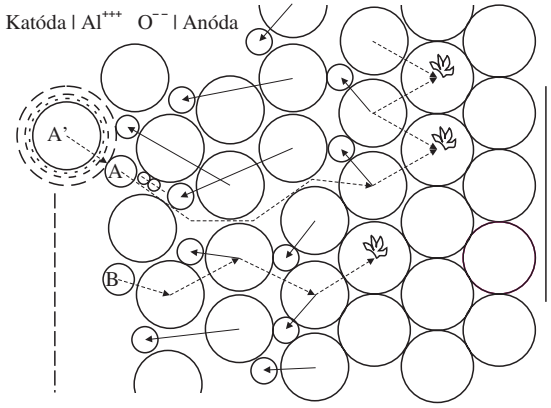
Obr. 3. **Murphyho a Michelsonov model anodicky oxidovaného hliníka**. Čierne oblasti predstavujú bezvodý oxid hlinitý, kým biele znázorňujú hydroxid a hydroxo-oxid hlinitý

strany pohyb hydroxylových iónov smerom ku kovu a z druhej strany sa proti nim pohybujú katióny smerom od bariérovej vrstvy. Hydroxylové ióny a voda na hranici medzi bariérovou a pórovitou vrstvou spôsobujú hydratáciu vonkajšej časti bariérovej vrstvy. Protipohyb katiónov však spôsobuje dehydratáciu v bariérovej vrstve. Dynamická rovnováha tohto systému závisí od teploty a koncentrácie elektrolytu, ktorému zodpovedá stanovený elektrický odpor bariérovej vrstvy. Zjednodušene možno proces formovania anodicky oxidovanej vrstvy vyjadriť schémou:

$$2\ Al + 6/x\ R^{x-} + 3\ H_2O - 6\ e \rightarrow Al_2O_3 + 6/x\ H_xR \qquad (4)$$

kde R^{x-} je príslušný anión.

Doposiaľ nie je objasnené, z ktorých radikálov alebo iónov pochádza kyslík, ktorý reaguje s hliníkom. Je možné, že reak-



Obr. 4. **Diagram znázorňuje reakciu prebiehajúcu na rozhraní dielektrická vrstva–kov**. Na rozhraní oxid–elektrolyt (katóda) sa oxidujú anióny O^{2-} na atóm O. Reakcia medzi kyslíkem a hliníkom prebieha na rozhraní oxid–kov (anóda) (cit.[29])

cie sa zúčastňujú OH^- ióny[19], iní autori zasa predpokladajú, že ióny O^{2-}, ktoré vznikajú reakciou:

$$6\ OH^- \rightarrow 3\ H_2O + 3\ O^{2-} \qquad (5)$$

alebo ióny O^- vznikajúce nasledovne[20]:

$$OH^- - e \rightarrow OH \qquad (6)$$

$$OH^- + OH \rightarrow H_2O + O^- \qquad (7)$$

Ak sa berú do úvahy fyzikálne aspekty procesu formovania vrstvy, dá sa predpokladať, že proces spočíva v raste mriežky kyslíkových aniónov na vonkajšom povrchu vrstvy a v migrácii hlinitých katiónov cez oxidovú vrstvu vakanciami kyslíkovej mriežky (obr. 4). Hlinité katióny sa uvoľňujú z mriežky pôsobením silného elektrického poľa[21]. Na základe tohto predpokladu možno proces formovania oxidovej vrstvy v elektrolytoch s rozpúšťacou schopnosťou v priebehu anodickej oxidácie rozdeliť do troch štádií:

1. migrácia Al^{3+} do oxidovej vrstvy,
2. difúzia Al^{3+} cez oxidovú vrstvu,
3. oxidačná reakcia – tvorba vrstvy Al_2O_3.

Mechanizmus formovania pórov je založený na teórii, podľa ktorej spätné rozpúšťanie vrstvy pri základni pórov je proces podporovaný elektrickým poľom[22].

V experimente autorov Feiyue, Khanga, a Metzgera[23] sa na sledovanie rastu oxidovej vrstvy ako elektrolyt použila kyselina trihydrogénfosforečná. Na pozorovanie oxidového filmu sa použil riadkovací i rastrovací elektrónový mikroskop. Ukázalo sa, že póry vznikajú hneď na začiatku procesu a ich počiatočná hustota je vysoká. S rastúcim časom veľkosť pórov rastie, ale ich hustota klesá. Rast pórov môže byť spôsobený atakom vodíkových iónov na bariérovú vrstvu. Ak koncentrácia týchto iónov klesá, tento atak je pomalší až úplne prestane a vytvorí sa oxidový film typu bariérovej vrstvy. Bariérová vrstva sa nepretržite obnovuje na dne pórov a udržiava si malú, ale konštantnú hrúbku. Stena bunky pozostáva z amorfného Al_2O_3, malého množstva aniónov použitého elektrolytu, malého množstva vody a nanokryštálov. Na základe tohto experimentu bol navrhnutý nasledujúci mechanizmus anodickej oxidácie:

1) Elektroleštenie – vyrovnáva niektoré veľké povrchové nerovnosti, ale zároveň vytvára veľké množstvo malých pórov.
2) Na rozhraní kov–oxid dochádza k tvorbe katiónov Al^{3+} a k ich migrácii do oxidovej vrstvy:

$$Al(s) \rightarrow Al^{3+}(oxid) + 3\ e^- \qquad (8)$$

3) Na rozhraní oxid–elektrolyt dochádza k reakcii štiepenia vody:

$$3/2\ H_2O(l) \rightarrow 3\ H^+(aq) + 3/2\ O^{2-}\ (oxid) \qquad (9)$$

4) Lokálne rozpúšťanie oxidu možno vyjadriť reakciou:

$$1/2\ Al_2O_3(s) + 3\ H^+(aq) \rightarrow Al^{3+}(aq) + 3/2\ H_2O(l) \qquad (10)$$

5) Vodíkové katióny putujú ku katóde, kde opúšťajú elektrolyt vo forme plynného H_2:

$$3\ H^+(aq) + 3\ e^- \rightarrow 1/2\ H_2\ (g) \qquad (11)$$

3. Štruktúra anodickej oxidovej vrstvy

Anodickou oxidáciou hliníka vzniká na jeho povrchu nepórovitý (bariérový) alebo pórovitý oxidový film[8]. Nepórovitý film sa získava z elektrolytov v ktorých je vznikajúci oxid hlinitý málo rozpustný alebo vôbec nerozpustný (kyselina trihydrogénboritá, kyselina citrónová). Tento film má bunkovitú štruktúru a za vhodných podmienok (predĺžený čas anodickej oxidácie, vysoké teploty) sa veľmi pomaly mení na pórovitý typ filmu[24]. Anodickou oxidáciou v elektrolytoch, ktoré rozpúšťajú Al_2O_3 (kyselina sírová, kyselina trihydrogénfosforečná) získavame pórovitý oxidový film. Štruktúra týchto oxidov bola prvý krát opísaná Kellerom[5], ktorý ich charakterizoval ako uzavreté oblasti hexagonálnych buniek, ktoré majú centrálny pór približne cylindrického tvaru. Veľkosť buniek rastie so zvyšujúcim sa anodickým napätím, kým hustota oxidových buniek a hustota pórov s rastúcim napätím klesá[24]. Rozmery pórov sú v prvom rade funkciou použitého elektrolytu. Pravidelnosť hexagonálnej bunkovej štruktúry závisí od typu elektrolytu a od podmienok anodickej oxidácie[24]. Tvar pórov, ktorý sa pohybuje od pravidelného kruhu po cylindrický[25], závisí od metodiky a podmienok anodickej oxidácie. Štruktúra anodickej oxidovej vrstvy Al_2O_3 je znázornená na obr. 1.

Táto vrstva pozostáva z bezpórovitej bariérovej vrstvy, ktorá sa ako tenká kompaktná oxidová vrstva nachádza medzi kovom a pórovitou oxidovou vrstvou. Bariérová vrstva je nekryštalická tuhá fáza, cez ktorú migrujú hliníkové a kyslíkové ióny. Predpokladá sa, že bariérová vrstva pozostáva z troch oblastí:

– vrchná oblasť (s afinitou k aniónom a nasýtená vodou),
– stredná oblasť (s afinitou k aniónom),
– spodná oblasť (bez afinity k aniónom a vode).

Ustálený rast hliníkového pórovitého oxidu je diskontinuálny proces, ktorého výsledkom je tvorba bariérovej vrstvy a môže byť popísaný tromi stupňami[16]:

1. transformácia existujúcej bariérovej vrstvy z kompaktnej na pórovitý oxid, ktorá môže byť dôsledkom elektrického rozpúšťania vrstvy,

2. anodická oxidácia hliníka,
3. formácia novej bariérovej vrstvy:

$$2\ Al^{3+} + 3\ H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6\ H^+ \qquad (12)$$

Hrúbka oxidovej vrstvy je priamo úmerná času anodickej oxidácie[2]. Túto závislosť je teda možné napísať:

$$h = kt \qquad (13)$$

kde h je hrúbka povlaku, t je čas anodickej oxidácie a k je konštanta rýchlosti rastu oxidovej oxidovej vrstvy, ktorá závisí od podmienok anodickej oxidácie. Táto konštanta rastie s rastúcou prúdovou hustotou pri danej teplote v dôsledku väčšieho transportu iónov cez bariérovú vrstvu. S rastúcou prúdovou hustotou zároveň klesá pórovitosť, ktorá však rastie s teplotou. Hrúbka bariérovej vrstvy je v priamej úmere s veľkosťou oxidovej bunky[2]. A pretože každá oxidová bunka má jeden pór, klesaním veľkosti bunky vzrastá pórovitosť.

Stacionárny proces formovania oxidového povlaku možno demonštrovať na základe závislostí, ktoré sa získali anodickou oxidáciou hliníka v galvanostatickom režime. Závislosť na obr. 5 možno rozdeliť do troch štádií[26].

Pre prvé štádium je charakteristický nárast anodického potenciálu. V tomto štádiu sa vytvárajú tak zárodky oxidových buniek, ako aj plošná bariérová oxidová vrstva. Prvé bunky sa vytvárajú v miestach uzlov hraníc medzi kryštálmi povrchu hliníka. Ďalšie oxidové bunky sa vytvárajú i pozdĺž týchto hraníc. Vznik oxidových buniek na týchto miestach je spôsobený tým, že tieto oblasti majú vyšší chemický potenciál a vysokú koncentráciu kryštalografických defektov. V tejto perióde lineárneho rastu napätia sa rozmery buniek zväčšujú priamo úmerne s rastom napätia a ich množstvo tiež rastie.

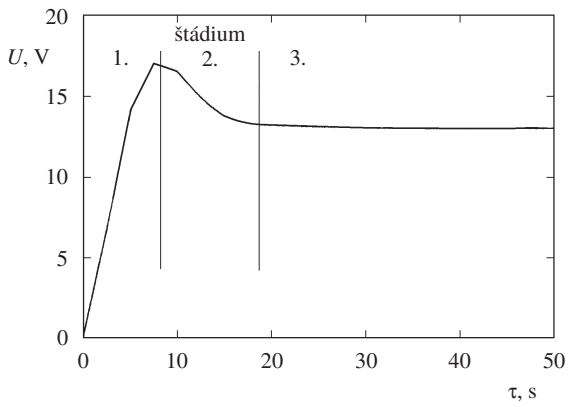
Na konci tohto štádia dochádza k znižovaniu nárastu anodického potenciálu a k zmenšeniu množstva oxidových buniek. Zároveň však dochádza k rastu rozmerov buniek mechanizmom „konkurencie rastu“ (zväčšenie rozmerov oxidových buniek na účet iných, neperspektívnych). Súčasne však prebieha aj zahustenie rozloženia buniek oxidu a tým aj zmenšenie voľného priestranstva – nebunkových oblastí voľného priestranstva bariérovej oxidovej vrstvy. Tento fakt hovorí o tom, že rast oxidových buniek neprebieha len na účet menej perspektívnych buniek, no i cestou pripojenia nebunkových oblastí bariérového oxidu.

V druhom štádiu nedochádza k značnému poklesu anodického potenciálu. Oxidové bunky narastajú, no rýchlosť tohto procesu sa podstatne znižuje. Množstvo buniek klesá.

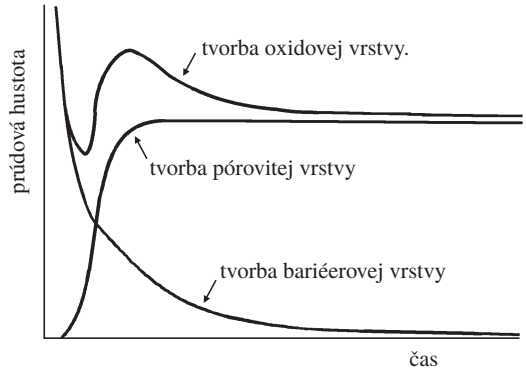
V treťom štádiu zostáva hodnota anodického potenciálu zachovaná. Vrstva anodicky oxidovaného hliníka sa zväčšuje po hrúbke a má bunkovo-pórovitú štruktúru. Na obrázku 6 je časový priebeh prúdovej hustoty pri konštantnom napätí. Počiatočný pokles prúdu a nasledovný rýchly rast a pomalší skok do konštantnej hodnoty je výsledkom dvoch procesov: exponenciálneho poklesu prúdu pri tvorbe bariérovej vrstvy a priebehu prúdu pri tvorbe pórov[29].

4. Modely rastu oxidovej vrstvy

V známych teoretických modeloch, ktoré opisujú rast oxidovej vrstvy na povrchu hliníka sa neberie do úvahy štruktúra vrstvy a neskúma sa vplyv zloženia elektrolytu na proces anodickej oxidácie. Preto sa pri modelovaní procesu rastu vrstvy skúmajú elektrochemické reakcie na hranici oxid-elektrolyt a predpokladá sa, že ako zdroj kyslíka môžu vystupovať i kyslík obsahujúce častice prítomné v elektrolyte[27]. Na tomto základe sa zostrojil nasledujúci model rastu oxidovej vrstvy. Proces anodickej oxidácie začína koordináciou aniónu OH^- (resp. RO^{m-}) s atómom hliníka vo vrchnej vrstve oxidu:



Obr. 5. **Časový priebeh napätia počas anodickej oxidácie v kyseline sírovej pri prúdovej hustote 1,5 A.dm^{-2} a teplote 20 °C**



Obr. 6. **Časová závislosť prúdovej hustoty počas anodickej oxidácie hliníka pri konštantnom napätí**

$$\begin{array}{ccc} O & & O \\ | & & | \\ O\text{–}Al + R\text{–}O^{m-} & \rightarrow & O\text{–}Al\text{–}OR^{m-} \\ | & & | \\ O & & O \end{array} \qquad (14)$$

Druhé štádium môže zahrňovať disociáciu väzieb R–O a vytvorenie kváziiónov na povrchu povlaku. Tieto kváziióny sú obohatené kyslíkom. Ďalšie štádium je charakteristické rôznymi prenosmi náboja: migrácia kváziiónov k hranici kov–oxid, prenos elektrónov cez túto hranicu i migrácia iónov hliníka od povrchu kovu k hranici oxid–elektrolyt. Predpokladá sa, že na povrchu oxidu v procese rastu povlaku môžu vznikať polykryštalické, ale i amorfné oblasti. Pri popisovaní dielektrických vlastností kovu sa použil model Tomasa a Fermiho[27] a vyvodili sa nasledujúce závery.

1. V procese rastu oxidovej vrstvy, nezávisle od charakteristík donora kyslíka, ako prvá rastie na povrchu polykryštalická vrstva.
2. Po dosiahnutí kritickej hrúbky polykryštalickej vrstvy sa stáva viac pravdepodobným rast amorfnej vrstvy.

Dôležitú úlohu pri formovaní oxidovej vrstvy v reálnych procesoch oxidácie má chemické rozpúšťanie[28]. Tento vplyv je oveľa väčší ako v prípade elektrochemického rozpúšťania na dne pórov. Hlavný dôvod je v tom, že dĺžka pórov je sto až tisíc-krát väčšia ako ich polomer. Reálne procesy anodickej oxidácie možno v závislosti od podmienok procesu rozdeliť na dve skupiny:
1. procesy, v ktorých sa póry nepretínajú,
2. procesy, v ktorých sa póry pretínajú natoľko, že sa vytvára stacionárna hrúbka pórovitej vrstvy.

Pri dôslednom hodnotení iba prípad 2. možno nazvať stacionárnym (elektrochemické parametre i morfológia anodického oxidu sa časom nemenia). Prvý prípad je iba kvázistacionárnym, pretože sa s časom nemení iba časť morfologických parametrov (geometrické rozmery bariérovej vrstvy, rozmer pórov na ich dne), ostatné parametre (hrúbka pórovitej vrstvy, rozmer pórov na vonkajšej strane pórovitej vrstvy) sa s časom menia. Stacionárne procesy majú teoretický význam, no kvázistacionárne sú dôležité pre praktické technológie.

Pri zaoberaní sa kvázistacionárnym procesom, boli vyslovené nasledujúce predpoklady:
1. Rýchlosť chemického rozpúšťania oxidu je stála v čase i po dĺžke pórov a je omnoho menšia ako rýchlosť nárastu hrúbky vrstvy.
2. Hrúbka pórovitej vrstvy je oveľa väčšia ako hrúbka bariérovej vrstvy.
3. Prúdová hustota je konštantná.

Výsledkom týchto predpokladov je vytvorenie modelu povlaku, ktorý pozostáva z kovu, kyslíka a z aniónov elektrolytu. Formáciu povlaku si potom možno predstaviť ako $MO_n(AO_m)_x$, kde x je časť aniónov elektrolytu pripadajúcich na atóm kovu. V prípade kyseliny sírovej je teda možné písať: $AlO_{3/2}(SO_3)_x$. Pri použití 15 % H_2SO_4, vo forme aniónu SO_4^{2-} vstupuje do povlaku od 13,5±3 do 23±8 % atómov kyslíka. Ak vyberieme z týchto intervalov ich prieniky, získame 15,75±0,75 % atómov kyslíka. Zároveň sa zistilo, že na jeden atóm kyslíka pripadajú 4 % síry.

Platí teda:

$$x / (3/2 + 3x) = 0{,}04 \Rightarrow x = 0{,}068 \qquad (15)$$

Takže v tomto prípade možno pre štruktúru anodického oxidu písať: $AlO_{3/2}(SO_3)_{0,068}$.

Pre anodickú oxidáciu hliníka je možné písať nasledujúcu elektrochemickú reakciu:

$$2\,Al + 3\,H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2 \qquad (16)$$

Na základe tejto reakcie možno s využitím Faradayových zákonov pre množstvo vzniknutého oxidu hlinitého písať[2]:

$$m_{ox} = \eta M_{ox} jt / (zF) \qquad (17)$$

kde m_{ox} je celkové množstvo vytvoreného oxidu, M_{ox} je molekulová hmotnosť oxidu, A je úplná anodizovaná plocha, j je prúdová hustota, t je čas anodickej oxidácie, z je počet elektrónov a F je Faradayova konštanta. η je prúdová účinnosť.

Množstvo pórovitého oxidu je potom:

$$m_p = m_{ox} - m_d \qquad (18)$$

kde m_d je množstvo rozpusteného oxidu. Pre množstvo hliníka $(m_{Al})_\eta$ premeneného na oxid hlinitý s využitím Faradayových zákonov je možné písať:

$$(m_{Al})_\eta = 2\,\eta M_{Al} Ait / (zF) \qquad (19)$$

Pre množstvo pórovitého oxidu potom možno písať:

$$m_p = (m_{Al})_\eta + m_1 - m_2 \qquad (20)$$

kde m_1 a m_2 je hmotnosť hliníkovej vzorky pred a po anodickej oxidácii.

5. Záver

V predloženom referáte sú zhrnuté doterajšie teoretické poznatky o mechanizme procesu anodickej oxidácie, štruktúre anodicky oxidovaného hliníka a modeloch rastu oxidovej vrstvy. Väčšina súčasných prác vysvetľuje mechanizmus anodickej oxidácie na základe poznatkov získaných pomocou elektrónovej mikroskopie, ktoré poukazujú na existenciu tenkej kompaktnej bariérovej vrstvy medzi kovom a pórovitou oxidovou vrstvou. Rast pórovitého oxidu sa vysvetľuje ako stacionárny proces, ktorý prebieha v dvoch stupňoch. Prvým stupňom je formácia nového oxidu na rozhraní kov–bariérová vrstva a druhým stupňom je transformácia kompaktného pórovitého oxidu na rozhraní bariérová vrstva–elektrolyt. Stacionárny proces formovania oxidového povlaku je možné demonštrovať na základe závislostí, ktoré sa získali anodickou oxidáciou hliníka v galvanostatickom režime.

Pri modelovaní procesu rastu vrstvy sa skúmali elektrochemické reakcie na hranici oxid–elektrolyt, ale aj vplyv chemického rozpúšťania. Výsledkom týchto štúdií je vytvorenie takého modelu povlaku, ktorý pozostáva z kovu, kyslíka a z aniónov elektrolytu. Na základe tohto modelu možno vypočítať celkové množstvo vzniknutého oxidu a tiež množstvo pórovitého oxidu.

Napriek tomu, že anodická oxidácia hliníka má široké priemyselné uplatnenie, uvedený prehľadný referát svedčí o tom, že základný výskum v tejto oblasti je stále aktuálny.

Táto úloha sa riešila v rámci grantu č. 1/6251/99 Slovenskej agentúry VEGA.

LITERATÚRA

1. Surganov B. F., Mozalev A. M., Mozaleva I. I.: Zh. Prikl. Khim. *68*, 1638 (1995).
2. Shawagfeh A. T., Baltes R. E.: J. Electrochem. Soc. *145*, 2699 (1998).
3. Setoh S., Meyata A.: Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo *17*, 189 (1932).
4. Korecký J.: *Povrchové zušlechťování kovú*. Hokr, Praha 1947.

5. Keller F., Hunter M., Robinson D.: J. Electrochem. Soc. *100*, 411 (1953).
6. Young L.: *Anodic Oxide Films*. Academic Press, London 1961.
7. Patermarakis G., Moussoutzanis K.: Electrochim. Acta *40*, 699 (1995).
8. Patermarakis G., Leans P., Karavassilis Ch., Papayiannis G.: Electrochim. Acta *36*, 709 (1991).
9. Patermarakis G., Papandreadis N.: Electrochim. Acta *38*, 2351 (1993).
10. Patermarakis G., Tzouvelekis D.: Electrochim. Acta *39*, 2419 (1994).
11. Patermarakis G., Moussoutzanis K.: J. Electrochem. Soc. *142*, 737 (1995).
12. Kim K. I., Smith R. D., Deuvereux O. F.: J. Electrochem. Soc. *123*, 1789 (1976).
13. House D.: Electroflat. Metal Finish. *29* (10) 19, (11) 5 (1976).
14. Jakovleva N. M., Jakovlej A. N., Čupachina E. A.: Zh. Prikl. Khim. *67*, 1275 (1994).
15. Jessensky O., Müller F., Gösele U.: Appl. Phys. Lett. *72*, 1173 (1998).
16. Palibora E., Lupsan A., Pruneanu S., Savos M.: Thin Solid Films *256*, 101 (1994).
17. Murphy J. F., Michelson C. E.: *Aluminium Development Assoc. Conference on Anodizing, Nottingham 1961* (Preprint No. 6), Proceedings, str. 83.
18. Murphy G., Michelson G.: *Proceedings of Interference of Anodizing, Nottingham 1961*, str. 215.
19. Hoart T. P., Mott N. F.: Phys. Chem. Solids *9*, 97 (1959).
20. Krasilšikov A. I.: Zh. Fyz. Khim. *31*, 2706 (1957).
21. Mott N. F.: Trans. Faraday Soc. *43,* 429 (1947).
22. Kim K. I., Smith R. D., Deuvereux O. F.: J. Electrochem. Soc. *123*, 1789 (1976).
23. Feiyue L., Khang L., Metzger R. M.: Chem. Mater. *10*, 2470 (1998).
24. Diggle J., Downie T., Goulding G.: Chem. Rev. *69*, 365 (1969).
25. Rai K. N., Ruckeinstein E.: J. Catal. *40*, 117 (1975).
26. Surganov V. F., Goroch G. G.: Zh. Prikl. Khim. *66*, 680 (1993).
27. Izotov B. J., Maletin J. A, Koval I. V.: Teor. Eksp. Khim. *30*, 272 (1994).
28. Mizroev R. A., Cviridov A. A., Stepanova N. I., Styrov M. I.: Zh. Prikl. Khim. *68*, 241 (1995).
29. Wernick S., Pinner R., Sheasby P. G.: *The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and its Alloys,* Finishing Publications, Teddington 1987.

Ž. Holická, M. Chovancová, and M. Zemanová *(Department of Inorganic Technology, Chemical Technological Faculty, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic):* **Anodic Oxidation of Aluminium in Acidic Electrolytes**

Hitherto theoretical findings on the mechanism of anodic oxidation, structure of anodically oxidized aluminium and models of the oxide layer growth are reviewed. In the modelling, the layer growth, electrochemical reactions at the oxide – electrolyte boundary and the effect of chemical dissolution were investigated. The result of the studies is the creation of a model coating, which consists of the metal, oxygen and electrolyte anions. On the basis of the model, the total amount of the oxide formed and also the amount of the porous oxide can be calculated. Though the anodic oxidation of aluminium is widely used in industry, basic research in the field is still timely.