

Тихоненко В.В., Шкилько А.М.

СВЕЧЕНИЕ ПРИ АНОДНОМ ОКИСЛЕНИИ МЕТАЛЛОВ

Известно, что при анодном окислении металлов наблюдается свечение на поверхности оксидной плёнки, называемое гальванолуминесценцией (ГЛ). Впервые это свечение наблюдал в . Слутинов [1], а для ряда вентильных металлов явление ГЛ исследовал Гюнтершульце, пытавшийся дать ему теоретическое обоснование. Было показано экспериментально, что свечение возникает практически на всех металлах, если при анодной поляризации образуется оксидная плёнка. Исследования ГЛ продолжаются и по настоящее время, но пока однозначного объяснения этому явлению нет. Ряд авторов связывают ГЛ с электрическим пробоем (искрением) АОП, однако известно, что искрение происходит в отдельных точках на поверхности АОП, тогда как ГЛ наблюдается как равномерное свечение всей поверхности оксида. Параллельное исследование интенсивности ГЛ и искрения при анодировании тантала в гальваностатическом режиме провёл Л.Л. Одынец с сотрудниками. Установлено, что число искр возрастает линейно до напряжения искрения, после чего происходит резкое увеличение их числа, тогда как линейный рост интенсивности ГЛ продолжается до более высоких значений напряжений и заметное возрастание её происходит только при достижении максимального напряжения, когда вся поверхность анода оказывается покрытой яркими искрами.

Показано, что существует определённое «напряжение закигания», при котором возникает свечение, т.е. для появления ГЛ необходимо образование на металле оксидной плёнки. Оказалось, что образование АОП толщиной ≈ 30 нм достаточно, чтобы исключить прямое туннелирование электронов из электролита в металл даже в местах утоньщений, т.е. растворение АОП и внедрение вещества электролита исключены.

Спектр ГЛ зависит не от того, в каком электролите анодировали алюминий, а с каким электролитом контактирует АОП в момент измерений. Алюминий чистотой 99,99 % анодировали в водном растворе борной кислоты концентрации 30 г/л и буры 0,05 г/л (электролит А) и в водном растворе кислоты – 30 г/л (электролит Б). Если алюминий, окисленный в электролите А, поместить в электролит Б, то спектр ГЛ такой же, как у алюминия, анодированного в электролите Б. Если же образец вернуть вновь в электролит А, то и спектр изменится на первоначальный. Аналогичный результат получен и с алюминием, анодированным в электролите Б. Эти результаты нельзя объяснить, если рассматривать свечение АОП как обычную электролюминесценцию, определяемую рекомбинационными процессами в объёме оксида.

Таким образом, ГЛ при анодном окислении может служить одним из методов исследования границы оксид – электролит, но пока отсутствует обоснованная модель этого явления, которая позволила бы объяснить его основные закономерности, и ощущается явный недостаток экспериментальных данных.

Литература:

1. Слутинов Н.П. Электролитическое свечение. –С.-П: Типография Деманова, 1884. –66 с.