

УДК 546.3–19'11

ВПЛИВ ВОДНЮ НА СИНТЕЗ ОКСИДОКЕРАМІЧНИХ ПОКРИТТІВ В ЕЛЕКТРОЛІТНІЙ ПЛАЗМІ НА АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВАХ

В. М. ПОСУВАЙЛО, І. В. КОВАЛЬЧУК

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Розраховано енергії Гіббса реакцій взаємодії оксидів алюмінію з нейтральним та іонізованим воднем у плазмових каналах під час синтезу оксидокерамічних покриттів. Показано, що іонізований атомарний та молекулярний водень відновлюють оксиди алюмінію та сповільнюють швидкість зростання оксидокерамічного покриття. Запропоновано методи для пришвидшення утворення покриттів.

Ключові слова: *плазмоелектролітне окисдування, водень, енергія Гіббса, оксиди алюмінію, оксидокерамічні покриття.*

Вступ. Плазмоелектролітне окисдування застосовують для формування оксидокерамічних покриттів на алюмінієвих сплавах. Такі покриття мають високу мікротвердість, діелектричні властивості, зносо- та корозійну тривкість та використовуються в автомобіле-, приладобудуванні, радіоелектроніці, для виготовлення корпусів комп'ютерів та мобільних телефонів тощо. Їх синтез, фазовий склад та властивості широко досліджені у працях [1–4]. Встановлено [5, 6], що оптимальна густина струму для синтезу оксиду керамічних покриттів становить 20...25 А/дм², а його швидкість 2 μm/min є досить низькою.

Наведені [7, 8] моделі синтезу оксидокерамічних покриттів. Загальноприйняті модельні подання про перебіг плазмоелектролітного оброблення стверджують, що в іскрових каналах відбуваються лише реакції окиснення алюмінію та всіх легувальних елементів присутніх у вихідному сплаві. У праці [9] розраховані вихід оксиду алюмінію Al₂O₃ за прямою реакцією взаємодії



та його утворення через проміжні сполуки AlO, Al₂O, Al₂O₂, AlO₂:



Під дією електричного поля в плазмовому каналі відбувається активний електроліз води на катоді:



на аноді: $2H_2O - 4e^- = O_2\uparrow + 4H^+$ (7)

та її термічний розклад $2H_2O = 2H_2 + O_2$. (8)

Відповідно в розрядних каналах є велика кількість водню. Це підтверджено спектральним аналізом електролітної плазми та дослідженнями складу газів, які виділяються під час синтезу і мають суттєвий вплив як на процеси в плазмі, так і на властивості металів [10–14].

Припускаємо, що поряд із реакціями окиснення алюмінію та інших елементів сплаву в плазмовому каналі, можуть відбуватися і вторинні реакції відновлення (як і для алюмінієвих сплавів, легованих міддю [15]) оксидів алюмінію воднем. Це може призвести до сповільнення швидкості синтезу оксидокерамічного покриття.

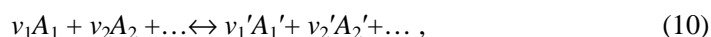
Мета роботи – на основі термодинамічних розрахунків встановити вплив водню на синтез оксидокерамічних покриттів та можливість його зменшення, оскільки це призведе до пришвидшення утворення покриття і зменшення енергозатрат на його отримання.

Розрахунок реакцій взаємодії водню з оксидами алюмінію. Як і в праці [15], для аналізу взаємодії водню з оксидами алюмінію за різних температур використовували зміну вільної енергії Гіббса реакцій:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S, \quad (9)$$

де ΔG – вільна енергія Гіббса; ΔH – ентальпія; ΔS – ентропія; T – температура.

Розглянемо хімічну реакцію



в якій v – кількість молів речовини A , яка бере участь у реакції (10), а v' – відповідно кількість молів продуктів реакції A' .

Енергія Гіббса ΔG_r хімічної реакції (10) пов'язана зі значеннями енергій Гіббса речовин ΔG , які беруть участь у реакції за співвідношення [17]:

$$\Delta G_r = (v_1' \Delta G(A_1', T) + v_2' \Delta G(A_2', T) + \dots) - (v_1 \Delta G(A_1, T) + v_2 \Delta G(A_2, T) + \dots). \quad (11)$$

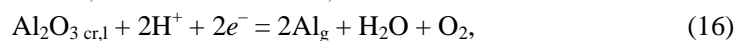
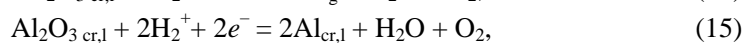
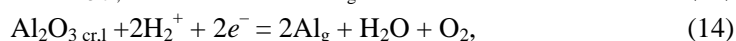
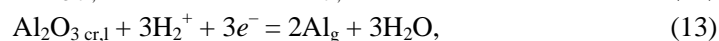
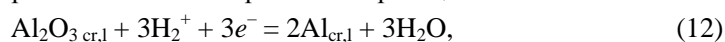
Для розрахунків використовували табульовані значення енергій Гіббса [17]. Якщо $\Delta G_r < 0$ – реакція може відбуватись, $\Delta G_r = 0$ – система знаходиться в стані хімічної рівноваги, а при $\Delta G_r > 0$ – вона не відбувається.

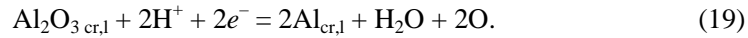
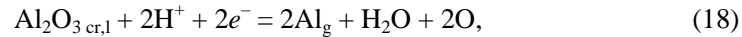
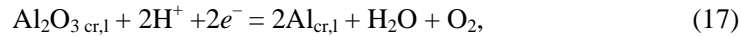
Результати розрахунків та обговорення. Раніше проаналізовано [7, 9, 18, 19] синтез оксидокерамічних покриттів в електролітній плазмі та побудовано його моделі. У них розглядали тільки реакції окиснення алюмінію. Показано [20, 21] присутність у спектрах електролітної плазми AlO.

Раніше встановлено, що в розрядному каналі існує чотири зони, які відрізняються як за температурою, так і за складом [7, 10]. Температура в центральній зоні розрядного каналу становить 7000...10 000 К і зменшується до 600 К у суміжних областях. У розрядному каналі існують Al, Al₂O₃ в різних агрегатних станах та газоподібні H₂O, OH, H, H⁺, H₂, H₂⁺, O₂, O, Al⁺, AlO, Al₂O, AlO₂ та Al₂O₂. Кінцевим продуктом синтезу є оксидокерамічне покриття, яке здебільшого складається з α -Al₂O₃ та γ -Al₂O₃.

У спектрі випромінювання електролітної плазми є спектральні лінії водню H _{α} та H _{β} з високою інтенсивністю. Це вказує на велику кількість атомарного водню в розрядному каналі. Взаємодію Al₂O₃, AlO, Al₂O, AlO₂ та Al₂O₂ з H, H₂, H₂⁺ та H⁺ не розглядали, хоча вона може призвести до відновлення оксидів та сповільнення росту покриття.

Для встановлення найімовірніших реакцій взаємодії іонізованого атомарного та молекулярного водню з кристалічним та рідким оксидом алюмінію в розрядних каналах розраховано вільні енергії Гіббса реакцій:





Індекси $_{\text{g}}$ та $_{\text{cr,l}}$ вказують на реагенти в газоподібному та кристалічному і рідкому станах, відповідно.

Вільні енергії реакцій (12)–(19) набувають від'ємних значень (рисунок *a*), що вказує на можливість відновлення кристалічного та рідкого оксиду алюмінію іонізованим атомарним та молекулярним воднем.

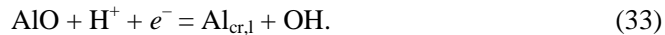
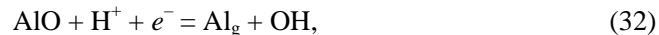
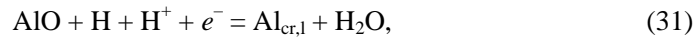
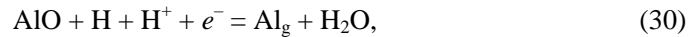
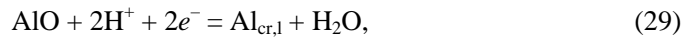
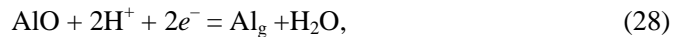
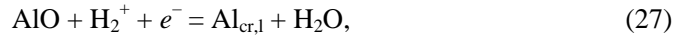
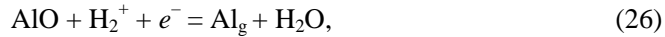
На відміну від попереднього випадку $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{ cr,l}}$ не відновлюється молекулярним та атомарним воднем ні до алюмінію, ні до оксидів змінної валентності, оскільки у всіх реакціях ΔG_r має додатні значення.

Оксид алюмінію може формуватись і через проміжні сполуки. Визначили вільні енергії реакцій взаємодії газоподібного оксиду алюмінію з молекулярним та атомарним воднем:



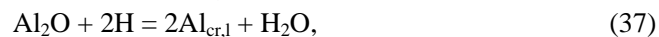
Як бачимо (рисунок *b*), енергії Гіббса реакцій набувають від'ємних значень за відносно низьких температур та високих концентрацій водню, що характерно для периферійних ділянок розрядних каналів на стадії їх загасання та схлопування парогазової бульбашки, а реакції (20) та (24) є в стані хімічної рівноваги.

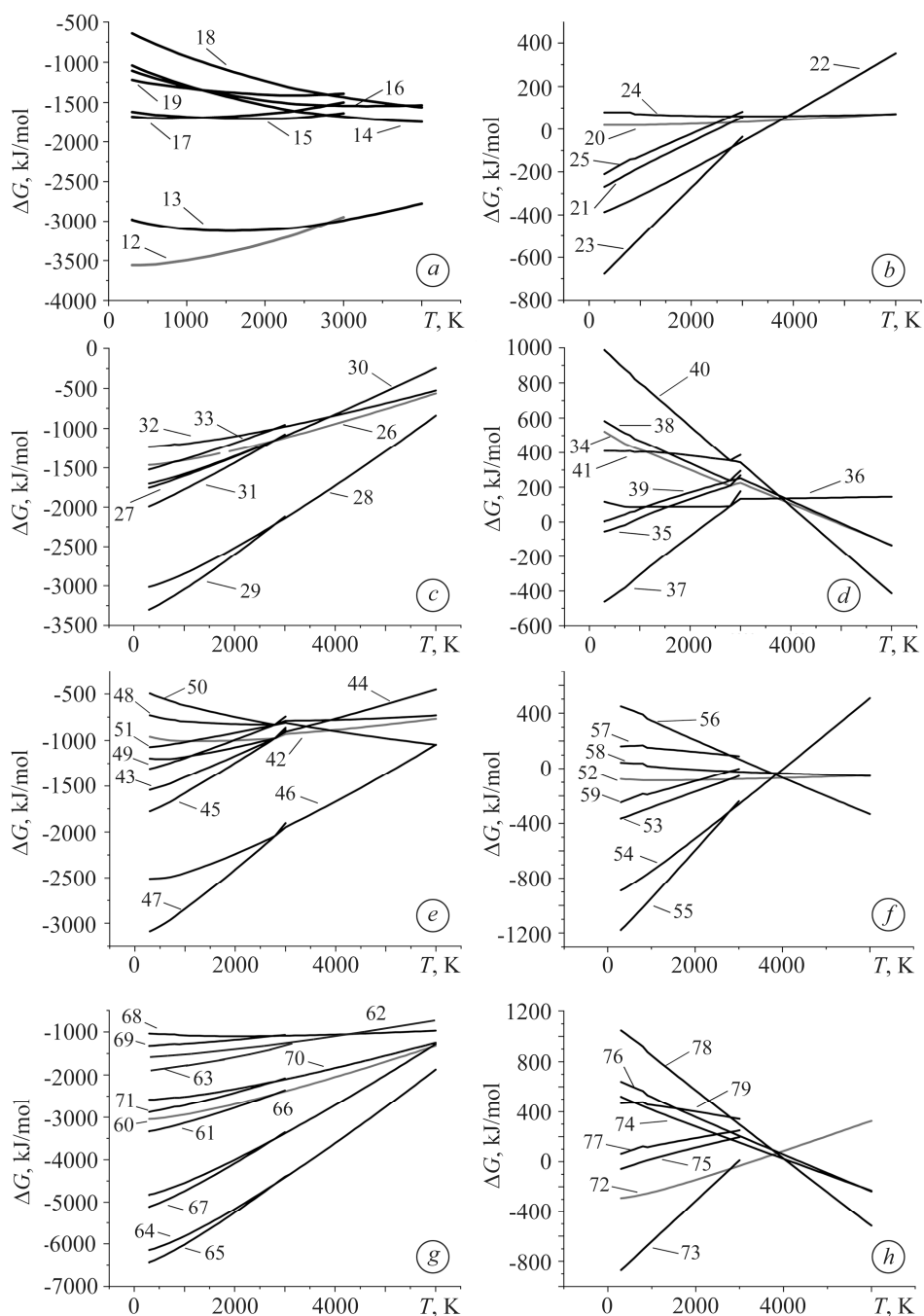
Також визначили вільні енергії реакцій взаємодії газоподібного оксиду алюмінію з іонізованим молекулярним та атомарним воднем:



Енергії Гіббса взаємодії оксиду алюмінію з іонізованим атомарним та молекулярним воднем мають істотно нижчі від'ємні значення до температур 7000 К, що характерно для центральних ділянок розрядного каналу (рисунок *c*).

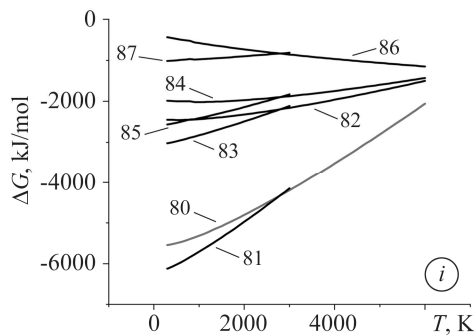
Температурна залежність розрахованих вільних енергій Гіббса реакцій взаємодії диалюмінію монооксиду з молекулярним та атомарним воднем проілюстрована на рисунку *d*:

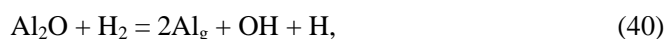




Залежності енергій Гіббса ΔG_r реакцій (12)–(19) (a); (20)–(25) (b); (26)–(33) (c); (34)–(41) (d); (42)–(51) (e); (52)–(59) (f); (60)–(71) (g); (72)–(79) (h); (80)–(87) (i) від температури процесу.

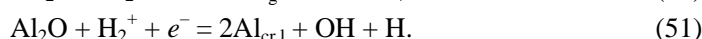
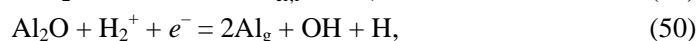
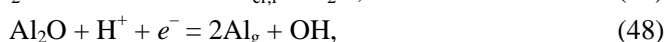
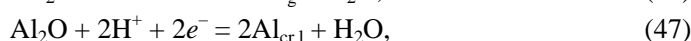
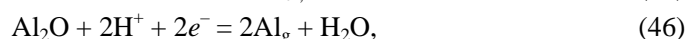
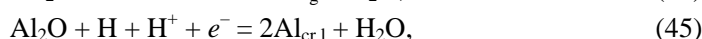
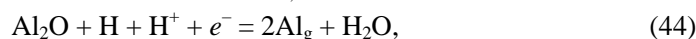
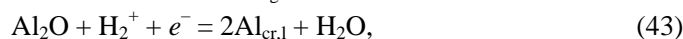
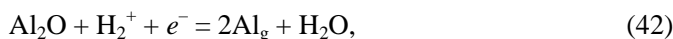
Dependences of Gibbs energies ΔG_r of reactions (12)–(19) (a); (20)–(25) (b); (26)–(33) (c); (34)–(41) (d); (42)–(51) (e); (52)–(59) (f); (60)–(71) (g); (72)–(79) (h); (80)–(87) (i) on the temperature process.





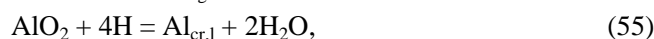
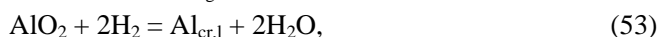
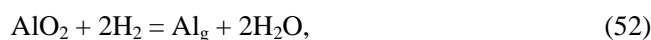
Відновлення може відбуватись лише за високої концентрації водню і низьких температур (37) або за температур понад 5000 К (38), (40).

Температурна залежність розрахованих вільних енергій реакцій взаємодії диалюмінію оксиду з іонізованим молекулярним та атомарним воднем проілюстрована на рисунку *e*.



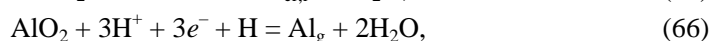
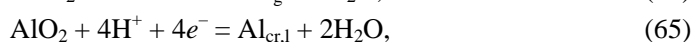
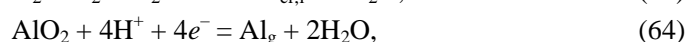
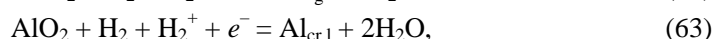
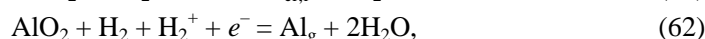
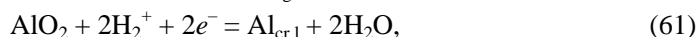
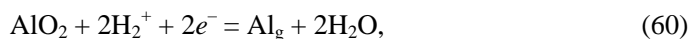
Енергії Гіббса реакцій взаємодії диалюмінію оксиду з іонізованим молекулярним та атомарним воднем мають від'ємні значення, що вказує на можливість їх перебігу у всьому діапазоні розглянутих температур.

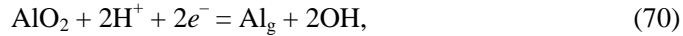
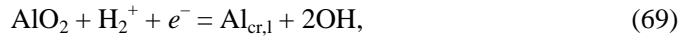
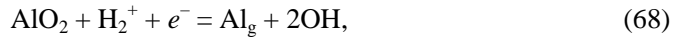
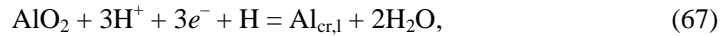
Температурна залежність розрахованих вільних енергій реакцій взаємодії алюмінію діоксиду з молекулярним та атомарним воднем проілюстрована на рисунку *f*.



Під час взаємодії AlO_2 з H та H_2 енергії Гіббса набувають від'ємних значень лише за високих концентрацій водню (температури до 3000 К). За температур > 4000 К може відбуватись лише реакція (56), а реакції (52) та (58) знаходяться в стані хімічної рівноваги.

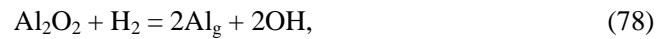
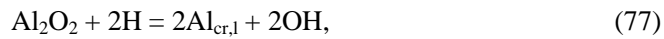
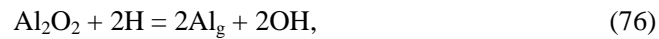
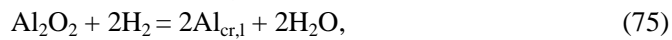
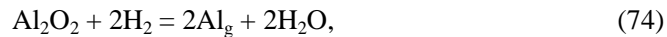
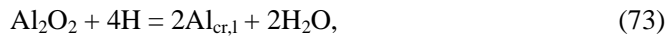
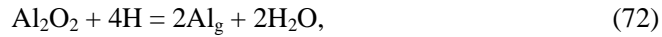
Температурна залежність розрахованих вільних енергій реакцій взаємодії алюмінію діоксиду з іонізованим молекулярним та атомарним воднем проілюстрована на рисунку *g*.





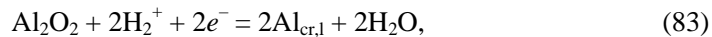
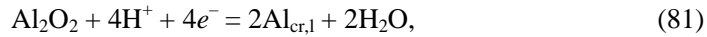
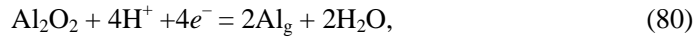
Реакції (60)–(71) можуть відбуватись у всьому розглянутому температурному діапазоні.

Температурна залежність вільних енергій Гіббса реакцій взаємодії диалюмінію диоксиду з молекулярним та атомарним воднем проілюстрована на рисунку *h*.



Як і для інших оксидів алюмінію змінної валентності, Al_2O_2 може відновлюватись атомарним воднем лише за високих концентрацій та температур до 3000 К. А за температур > 4000 К можуть відбуватись реакції (74), (76) та (78).

Температурна залежність розрахованих вільних енергій реакцій взаємодії диалюмінію диоксиду з іонізованим молекулярним та атомарним воднем проілюстрована на рисунку *i*:



Як і для інших оксидів алюмінію, іонізований атомарний та молекулярний водень призводить до відновлення Al_2O_2 у всьому розглянутому температурному діапазоні.

З огляду на наведені вище результати, H та H_2 не відновлюють $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{ cr},1}$, але вони можуть взаємодіяти з AlO , Al_2O , AlO_2 та Al_2O_2 , сповільнюючи утворення оксиду алюмінію, особливо за високих концентрацій водню та відносно низьких температур. А H^+ та H_2^+ відновлюють не тільки проміжні оксиди алюмінію, але навіть і рідкий та кристалічний оксид алюмінію, про що свідчать тонкі пори в оксидокерамічних покриттях, оскільки іонізований атомарний та молекулярний водень знаходяться в центральній (високотемпературній) зоні розрядного каналу. Отже, для пришвидшення росту оксидокерамічного покриття потрібно зменшити вміст іонізованого водню в розрядних каналах.

ВИСНОВКИ

На основі термодинамічних розрахунків енергій Гіббса реакцій взаємодії оксидів алюмінію з воднем у плазмових каналах встановлено, що іонізований ато-

марний та молекулярний водень може відновлювати всі оксиди алюмінію. Це сповільнює зростання покриття. Нейтральні атоми і молекули водню не взаємодіють з рідким та кристалічним оксидом алюмінію, хоча за великих концентрацій і температур (300...3000 К) можуть відновлювати газоподібні оксиди алюмінію і сповільнювати утворення Al_2O_3 за проміжними реакціями. Такі умови виникають після загасання та схлопування розрядного каналу, коли тиск газів у ньому швидко зростає. Для пришвидшення синтезу оксидокерамічних покриттів запропоновано зменшити вміст йонів водню.

SUMMARY. The Gibbs energies of the reactions of the interaction of aluminum oxides with neutral and ionized hydrogen in plasma channels during synthesis of ceramic oxide coatings are calculated. It has been shown that ionized atomic and molecular hydrogen reduces aluminum oxides and slows down the growth rate of the ceramic oxide coating. Methods for increasing the coating formation rate are proposed.

Keywords: *plasma electrolytic oxidation, hydrogen, Gibbs energy, aluminum oxides, oxide ceramic coatings.*

1. Черненко В. И., Снежко Л. А., Папанов И. И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. – Л.: Химия, 1991. – 128 с.
2. Analysis of phase distribution for ceramic coatings formed by microarc oxidation on aluminum alloy / W. Xue, Z. Deng, Y. Lai, and R. Chen. // J. of the American Ceramic Society. – 1998. – 81(5). – P. 1365–1368.
3. Plasma electrolysis for surface engineering / A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, and S. J. Dowey // J. Surf. and Coat. Techn. – 1999. – 122, № 2–3. – P. 73–93.
4. Abrasive wear/corrosion properties and TEM analysis of Al_2O_3 coatings fabricated using plasma electrolysis / X. Nie, E. I. Meletis, J. C. Jiang, A. Leyland, A. L. Yerokhin, and A. Matthews // J. Surf. and Coat. Techn. – 2002. – 149. – P. 245–251.
5. Кляпків М. Д. Визначення фізико-хімічних параметрів процесу синтезу в електролітній плазмі оксидокерамічних покриттів на алюмінієвих сплавах: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Львів, 1996. – 19 с.
6. Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions / L. O. Snizhko, A. L. Yerokhin, A. Pilkington, N. L. Gurevina, D. O. Misnyankin, A. Leyland, and A. Matthews // Electrochimica Acta. – 2004. – 49. – P. 2085–2095.
7. Кляпків М. Д. Моделирование синтеза оксидокерамічних покриттів у розрядних каналах системи “метал–електроліт” // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 1999. – 35, № 2. – С. 111–116.
(Klapkiv M. D. Simulation of synthesis of oxide-ceramic coatings in discharge channels of a metal–electrolyte system // Materials Science. – 1999. – 35, № 2. – P. 279–283.)
8. Hussein R. O., Nie X., and Northwood D. O. An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasmaelectrolytic oxidation (PEO) processing // Electrochimica Acta. – 2013. – 112. – P. 111–119.
9. Термодинаміка взаємодії алюмінію, магнію та цирконію з компонентами електролітної плазми / М. Д. Кляпків, О. С. Чучмарьов, П. Я. Сидор, В. М. Посувайло // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2000. – 36, № 1. – С. 56–65.
(Thermodynamics of the interaction of aluminum, magnesium, and zirconium with components of an electrolytic plasma / M. D. Klapkiv, O. S. Chuchmarev, P. Ya. Sydor, V. M. Posuvailo // Materials Science. – 2000. – 36, № 1. – P. 66–9.)
10. Кляпків М. Д., Никифорчин Г. М., Посувайло В. М. Спектральний аналіз електролітної плазми в умовах синтезу оксиду алюмінію // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 1994. – 30, № 3. – С. 70–81.
(Klapkiv M. D., Nykyforchyn H. M., and Posuvailo V. M. Spectral analysis of an electrolytic plasma in the process of synthesis of aluminum oxide // Materials Science. – 1994. – 30, № 3. – P. 333–343.)
11. Tailored aluminium oxide layers by bipolar current adjustment in the Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) process / F. Jaspard-Mécuson, T. Czerwiec, G. Henrion, T. Belmonte, L. Dujardin, A. Viola, and J. Beauvir // Surf. and Coat. Techn. – 2007. – 201(21). – P. 8677–8682.

12. *Snizhko L. O.* The nature of anodic gas at plasma electrolytic oxidation // *Metals and Phys. Chem. of Surf.* – 2014. – 50(6). – P. 705–708.
13. *Stashchuk M. and Dorosh M.* Analytical evaluation of hydrogen induced stress in metal // *Int. J. of Hydrogen Energy.* – 2017. – **42**, № 9. – P. 6394–6400.
14. *Influence* of hydrogen on mechanical properties of steels with the surface nanostructure / H. Nykyforchyn, E. Lunarska, V. Kyryliv, O. Maksymiv / Eds.: O. Fesenko, L. Yatsenko // *Nanoplasmonics, Nano-Optics, Nanocomposites, and Surface studies, Proc. in Physics.* – Springer: Cham, 2015. – **167**. – P. 457–465.
15. *Gibbs* energy calculation for interaction of electrolytic plasma channel with inclusions of copper and copper oxide / V. M. Posuvailo, M. D. Klapkiv, M. M. Student, Y. Y. Sirak, H. V. Pokhmurska // *Conf. Series: Mat. Sci. and Eng.* – 2017. – **181**. – P. 1–10.
16. *Термодинамические* свойства индивидуальных веществ. Справ. изд.: В. П. Глушко, Л. В. Гурвич, И. В. Вайц, В. А. Медведев, Г. А. Хачкурузов, В. С. Юнгман. – М.: Наука, 1978. – **1**, кн. 1. – 440 с.
17. *NIST-JANAF Thermochemical Tables* [Электронный ресурс]. – <http://kinetics.nist.gov/janaf>.
18. *Electrolytic plasma technology: Science and engineering. An overview* / P. Gupta, G. Tenhundfeld, E. O. Daigle, and D. Ryabkov // *Surf. and Coat. Techn.* – 2007. – **201**. – P. 8746–8760.
19. *Моделирование* начальных стадий формирования покрытия на вентильных металлах при высоковольтном сильноточном импульсном воздействии / А. И. Мамаев, Т. И. Дорофеева, В. Н. Бороков, В. А. Мамаева // *Физика и химия обработки материалов.* – 2007. – № 3. – С. 35–43.
20. *Клапків М. Д., Посувайло В. М.* Ідентифікація смугастих спектрів випромінювання в умовах синтезу Al_2O_3 в електролітній плазмі // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 1997. – **33**, № 3. – С. 119–120.
(*Klapkiv M. D. and Posuvailo V. M.* Identification of the band emission spectra under the conditions of synthesis of Al_2O_3 in electrolytic plasmas // *Materials Science.* – 1997. – **33**, № 3. – P. 383–385.)
21. *Luminescence* of the $B2\Sigma^+-X2\Sigma^+$ band system of AlO during plasma electrolytic oxidation of aluminum / S. Stojadinović, M. Perić, M. Petković, R. Vasilčić, B. Kasalica, I. Belča, and J. Radić-Perić // *Electrochimica Acta.* – 2011. – **56**. – P. 10122–10129.

Одержано 16.12.2019