

ВПЛИВ СКЛАДУ ЕЛЕКТРОЛІТУ ДЛЯ ТВЕРДОГО АНОДУВАННЯ АЛЮМІНІЮ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДНОГО ШАРУ

*М. М. СТУДЕНТ, І. М. ПОГРЕЛЮК, В. М. ГВОЗДЕЦЬКИЙ,
Г. Г. ВЕСЕЛІВСЬКА, Х. Р. ЗАДОРЖНА, Р. С. МАРДАРЕВИЧ,
Ю. В. ДЗЬОБА*

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

Тверде анодування виконано за температури $-4...0^{\circ}\text{C}$ упродовж 60 min. Як базовий електроліт використано 20%-й водний розчин H_2SO_4 . Під час анодування густина струму становила 5 A/dm^2 . Щоб з'ясувати вплив сильних окиснювачів на характеристики анодних шарів (оксидних), в електроліт додавали 30; 50; 70 та 100 g/l перекису водню (H_2O_2). В деяких випадках його продували озono-повітряною сумішшю з розрахунку $5 \text{ mg}\cdot\text{min/l}$ озону. Встановлено, що оксидний шар ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) під час твердого анодування на алюмінієвих сплавах формують не лише йони кисню, які утворюються внаслідок розкладу води, а також його нейтральні атоми, які формуються через розкладання перекису водню та озону. Виявлено, що перекис водню, а також продування електроліту збільшують товщину та мікротвердість анодного шару на 50% внаслідок зниження вдвічі кількості молекул води в оксиді алюмінію. Перекис водню та озон, очевидно, зменшують і товщину бар'єрного шару покриття, крізь який проникають йони кисню та алюмінію, які, з'єднуючись, формують оксидний шар. Встановлено, що максимальної мікротвердості анодного шару можна досягнути термічним обробленням – нагріванням анодованих зразків до 300°C .

Ключові слова: *тверде анодування, алюміній, базовий електроліт – 20%-й водний розчин H_2SO_4 , озono-повітряна суміш, перекис водню, оксидний та бар'єрний шари, пори, мікротвердість.*

Hard anodizing was performed at a temperature of $-4...0^{\circ}\text{C}$ for 60 min. A 20% aqueous solution of H_2SO_4 was used as the base electrolyte. During anodizing, the current density was 5 A/dm^2 . To determine the effect of strong oxidants on the characteristics of the anode layers (oxide), 30; 50; 70 and 100 g/l of hydrogen peroxide (H_2O_2) were added to the electrolyte. In some cases, it was blown off with an ozone-air mixture at a rate of $5 \text{ mg}\cdot\text{min/l}$ of ozone. It was found that the oxide layer ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) during hard anodizing on aluminium alloys formed not only the oxygen ions, as a result of the water decomposition, but also neutral oxygen atoms, formed because of the decomposition of hydrogen peroxide and ozone. It was found that hydrogen peroxide, as well as blowing off the electrolyte with an air-ozone mixture increased the thickness and microhardness of the anodized layer by 50% due to the two-fold reduction of the number of water molecules in aluminium. Hydrogen peroxide and ozone apparently also reduce the thickness of the barrier layer of the coating, through which the oxygen and aluminium ions penetrate and which, when combined, form an oxide layer. It is established that the maximum microhardness of the anodized layer can be achieved by heat treatment – heating of the anodized samples to 300°C .

Keywords: *solid anodizing, aluminum, basic electrolyte – 20% aqueous solution of H_2SO_4 , ozone-air mixture, hydrogen peroxide, oxide layer, barrier layer, pores, microhardness.*

Вступ. Алюмінієві сплави володіють високою конструкційною міцністю та поліпшеними ливарними властивостями, низькими питомою вагою і температурою плавлення, тому їх часто використовують у промисловості. Через хімічну активність

до кисню з утворенням на поверхні металу тонкої захисної плівки алюмінієві конструкції тривкі в умовах атмосферного впливу. Проте їм властива низька абразивна зносотривкість, для підвищення якої, необхідні нові технології. Тут найчастіше використовують гальванічне хромування, газотермічне нанесення покриттів та способи штучного вирощування оксиду на їх поверхні – плазмоелектролітне оксидування та тверде анодування [1–5]. Гальванічне хромування екологічно небезпечне, оскільки для цього використовують канцерогенні електроліти.

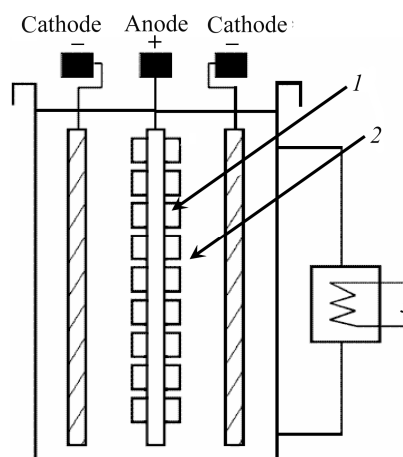
Сталеві та чавунні деталі заміняють на алюмінієві з оксидним шаром (наприклад, алюмінієві блоки циліндрів двигунів внутрішнього згоряння, робочі поверхні яких вкриті оксидним зносотривким шаром).

Метод плазмоелектролітного оксидування забезпечує алюмінієвим сплавам високу твердість (до 2000 HV), низький коефіцієнт тертя, високі адгезію до металевої основи та екологічну чистоту. Однак він енергозатратний та не дає можливість синтезувати оксидні шари на великогабаритних деталях. Метод твердого анодування технологічно простіший та дешевший, однак, має суттєві недоліки: поверхневі шари мають низьку твердість (≤ 500 HV) та зносотривкість [4]. Сучасні вимоги до підвищення надійності і довговічності машин за зниження собівартості виробництва, дотримання екологічної чистоти визначають актуальність технологій зміцнення поверхневого шару алюмінієвих сплавів. Тому мета досліджень – підвищити твердість анодних шарів (оксидних) та їх зносотривкість (Hard Anodic Coatings) на цих сплавах.

Матеріали та методи досліджень. Тверде анодування виконували за температури $-4...0^{\circ}\text{C}$ упродовж 60 min, використовуючи установку, наведену на рис. 1.

Рис. 1. Схема установки для твердого анодування алюмінієвих сплавів:
1 – підвішені зразки; 2 – електроліт;
3 – рециркуляція та охолодження електроліту.

Fig. 1. Scheme of installation for hard anodizing of aluminum alloys:
1 – suspended samples;
2 – electrolyte;
3 – recirculation and cooling of the electrolyte.



Базовим електролітом слугував 20%-й водний розчин H_2SO_4 . Під час анодування підтримували густина струму 5 A/dm^2 . Зразки з технічного алюмінію АД0 (1011) (0,25 mass% Si; 0,40 Fe; 0,05 Cu; 0,05 Mn; 0,05 Mg; 0,05% Ti; решта – Al) розміром $20 \times 20 \times 5 \text{ mm}$ заздалегідь знежирювали віденським вапном (водний розчин суміші CaO + MgO) та промивали холодною і теплою водою з подальшим освітленням у водному розчині нітратної кислоти (400 g/l). Далі зразки просували гарячим повітряним струменем 3...5 min та, під'єднавши до анодної напруги, занурювали в електроліт. Для з'ясування впливу сильних окиснювачів на властивості анодних шарів в електроліт додавали 30; 50; 70 та 100 g/l перекису водню (H_2O_2). В деяких випадках його продували озono-повітряною сумішшю з розрахунку $5 \text{ mg} \cdot \text{min/l}$ озону.

Мікротвердість як з поверхні, так і по товщині анодних шарів визначали приладом ПМТ-3 (ГОСТ 9450-76) та багатофункціональним пристроєм "Мікрон-

гамма” методом локального навантаження [6]. Встановлювали міцність, пластичність та модуль Юнга матеріалів. Методом склерометрії оцінювали середню міцність поверхневого шару на доріжці тертя, розкид і неоднорідність міцнісних параметрів тощо. Структуру досліджували у характеристичному випромінюванні BSD на електронному мікроскопі EVO 40 XVP. Фазовий аналіз виконували на рентгенівському дифрактометрі BRUKER D8 DISCOVER.

Результати та їх обговорення. Морфологію пористого анодного шару, який складається з тонкого бар’єрного шару, розташованого на межі поділу метал-анодний шар, і зовнішньої пористої ділянки з циліндричними порами, які виходять з поверхні анодного шару до бар’єрного, ілюструє рис. 2 [7–9]. Анодний шар містить щільно розташовані стовпчасті шестикутні комірки з центральною циліндричною порою. Бар’єрний шар на дні комірок має напівсферичну форму.

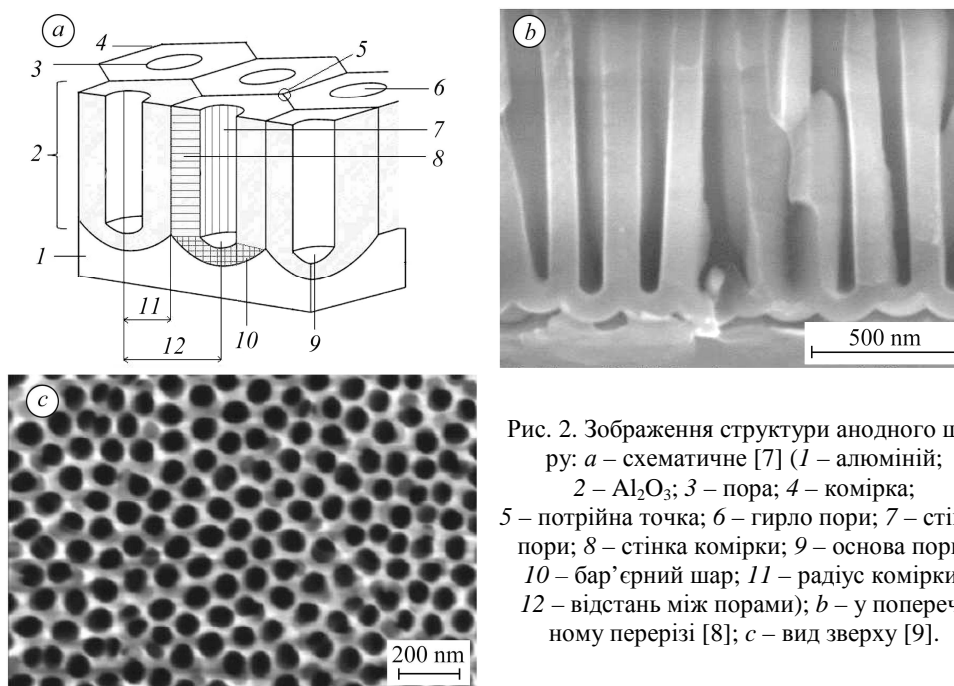


Рис. 2. Зображення структури анодного шару: *a* – схематичне [7] (*1* – алюміній; *2* – Al_2O_3 ; *3* – пора; *4* – комірка; *5* – потрійна точка; *6* – гирло пори; *7* – стінка пори; *8* – стінка комірки; *9* – основа пори; *10* – бар’єрний шар; *11* – радіус комірки; *12* – відстань між порами); *b* – у поперечному перерізі [8]; *c* – вид зверху [9].

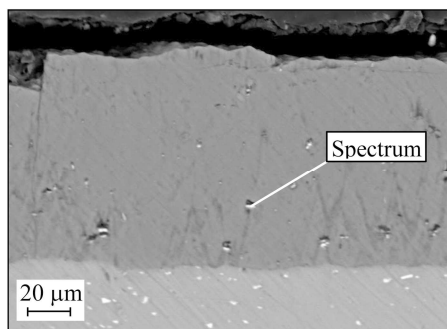
Fig. 2. Image of the anode layer structure: *a* – schematic [7] (*1* – aluminium; *2* – Al_2O_3 ; *3* – pore; *4* – cell; *5* – triple point; *6* – pore mouth; *7* – pore wall; *8* – cell wall; *9* – pore base; *10* – barrier layer; *11* – cell radius; *12* – interpore distance); *b* – in cross-section [8]; *c* – top view [9].

Оксидний шар на поверхні алюмінієвих сплавів формується у вигляді стовпчиків діаметром не більше 50 nm зі сильно гідратованого оксиду алюмінію $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [7]. Кількість молекул в шарі залежить від режиму його синтезу. Під час анодування в сірчаноокислотному електроліті діаметр пори типової анодної комірки $\sim 25 \text{ nm}$, а бар’єрний шар завтовшки $10 \dots 30 \text{ nm}$.

У структурі анодних шарів присутні пори двох типів: крупні ($\leq 5 \text{ }\mu\text{m}$) та нанометрові ($\leq 50 \text{ nm}$). Їх кількість зростає зі збільшенням тривалості анодування. Як правило, кількість нанометрових не перевищує $11 \dots 13 \text{ vol.}\%$. Крупні пори, на наш погляд, спричинені частковим витравлюванням електролітом включень інтерметалідів заліза та міді зі сплаву, про що свідчить виділення міді на катоді. Однак не всі часточки інтерметаліду встигають повністю витравитись кислотним електролітом, а тому частково залишаються в порах (рис. 3 і табл. 1).

Рис. 3. Структура анодного шару на сплаві АД0 з включеннями інтерметалідів, синтезованого 60 min.

Fig. 3. Structure of the anode layer on the AD0 alloy with intermetallic inclusions, synthesized for 60 min.



Таблиця 1. Спектральний аналіз включень в анодному шарі (рис. 3, спектр)

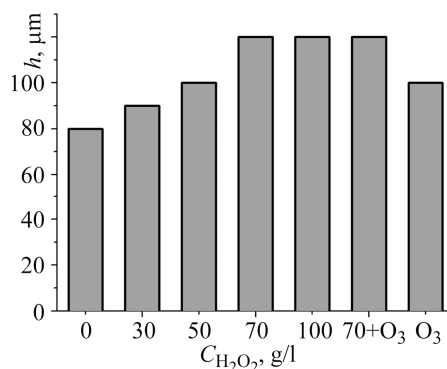
Вміст	Елемент					
	Al	Si	Mn	Fe	Cu	Всього
wt. %	59,12	5,40	6,07	20,52	8,89	100,00
at. %	73,01	6,41	3,68	12,24	4,66	100,00

За всіх електрохімічних способів формування товстошарового оксиду необхідно активувати кисень і кисневмісні компоненти в міжелектродному проміжку. Кисень утворюється в продуктах гідролізу води та внаслідок дисоціації електроліту. Проте пріоритетність його участі в процесі до кінця не вивчено. Технологію анодування можна вдосконалити, змінюючи склад електроліту, зокрема, вводячи кисень, перекис водню тощо в зону реакції, щоб збільшити швидкість росту покриття, його твердість та зносотривкість.

З підвищенням концентрації перекису водню в базовому електроліті від 0 до 70 g/l товщина оксидного шару зростає майже на 50%, тобто з 75 до 110 μm (рис. 4). З подальшим її ростом до 100 g/l (10%) його товщина не збільшується. Тому концентрація 70 g/l оптимальна. Після додаткового продування електроліту з таким вмістом перекису водню озono-повітряною сумішшю товщина шару не зростає, а після продування базового збільшується лише на 15% (до 90 μm).

Рис. 4. Залежність товщини анодного шару від концентрації H₂O₂ в базовому електроліті.

Fig. 4. Dependence of the thickness of the anodized layer on the content of H₂O₂ in the base electrolyte.



Крім того, з підвищенням концентрації перекису водню в базовому електроліті (від 0 до 70 g/l) зростає і мікротвердість оксидного шару (на 60% – з 400 до 650 HV; табл. 2). Максимальне її значення зафіксували для шару, отриманого в електроліті з 30 g/l H₂O₂, а після його продування озono-повітряною сумішшю вона підвищилася до 550 HV. Це підтверджує індентування оксидних шарів (табл. 2). Внаслідок анодування в базовому електроліті мікротвердість покриття становить 380...400 HV, модуль пружності 65 GPa, коефіцієнт мікропластичності 0,81, а опір просуванню індентора його поверхнею 7,2 kN. Після додавання до

електроліту 30 g/l H₂O₂ мікротвердість оксидного шару підвищується на 70%, модуль пружності – на 38%, а коефіцієнт мікропластичності зменшується на 4% (табл. 2). При цьому опір просуванню індентора поверхнею анодного шару зріс на 15%. За подальшого збільшення концентрації перекису водню твердість та модуль пружності не зростають, однак, підвищуються напруження другого роду в ґратці оксидного шару та опір просуванню індентора його поверхнею. Тому оптимальний вміст перекису водню в електроліті не повинен перевищувати 30 g/l.

Таблиця 2. Фізико-механічні характеристики анодних шарів

Склад електроліту	Мікротвердість, HV	Модуль пружності E, GPa	Коефіцієнт мікропластичності, K	Опір просуванню індентора F, kN
Базовий	380	65	0,81	7,2
+ 30 g/l H ₂ O ₂	650	90	0,78	8,3
+ 50 g/l H ₂ O ₂	510	85	0,76	8,0
+ 70 g/l H ₂ O ₂	500	82	0,78	7,7
+ 100 g/l H ₂ O ₂	470	75	0,71	7,5
+ O ₃	510	84	0,75	8,0

Проаналізувавши отримані результати, припустили, що внаслідок додавання у базовий електроліт (20%-й водний розчин H₂SO₄) для твердого анодування перекису водню, а також його продування озono-повітряною сумішшю мікротвердість анодного шару підвищується на 50% через зменшення вдвічі кількості молекул води в оксиді алюмінію, а також збільшення вмісту йонів у його каналах, оскільки перекис водню та озон в його порах розкладаються на йони за реакціями



а не за класичними



Перекис водню та озон, на наш погляд, зменшують також і товщину бар'єрного шару покриття, крізь який проникають йони кисню та алюмінію, що, з'єднуючись, формують оксидний шар. Зменшення товщини бар'єрного шару підтверджують підвищені значення густини струмів корозії (відповідно нижча корозійна тривкість) у покриттях, синтезованих в електролітах, що містять озон або перекис водню (рис. 5).

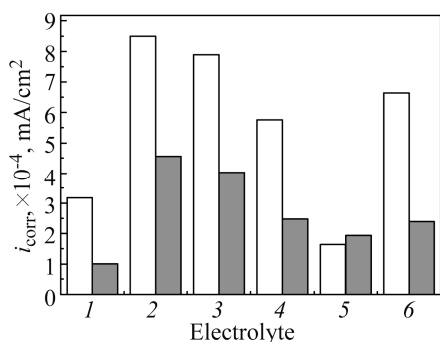


Рис. 5. Корозійна тривкість у 3%-му розчині NaCl алюмінію АД0, анодованого у базовому електроліті (1) та після введення у нього: 2 – 30 g/l H₂O₂; 3 – 50; 4 – 70; 5 – O₃ та 6 – 70 g/l H₂O₂ + O₃; світлі стовпчики – 3 h; темні – 14 днів.

Fig. 5. Corrosion resistance in 3% NaCl solution of AD0 aluminum anodized in the base electrolyte (1) and with introduction of: 2 – 30 g/l H₂O₂; 3 – 50; 4 – 70; 5 – O₃ and 6 – 70 g/l H₂O₂ + O₃; light column – 3 h; dark – 14 days.

Щоб зменшити гідратацію оксидного шару зразки термічно обробляти. Під час нагріву до 300°C гідратований шар розкладається за реакцією



При цьому кількість молекул води в ньому зменшується від трьох до нуля, а твердість зростає практично вдвічі (рис. 6a).

Очевидно, що подальший нагрів анодованих зразків не призведе до зменшення кількості води в оксидному шарі і його твердість не зростатиме (рис. 6b).

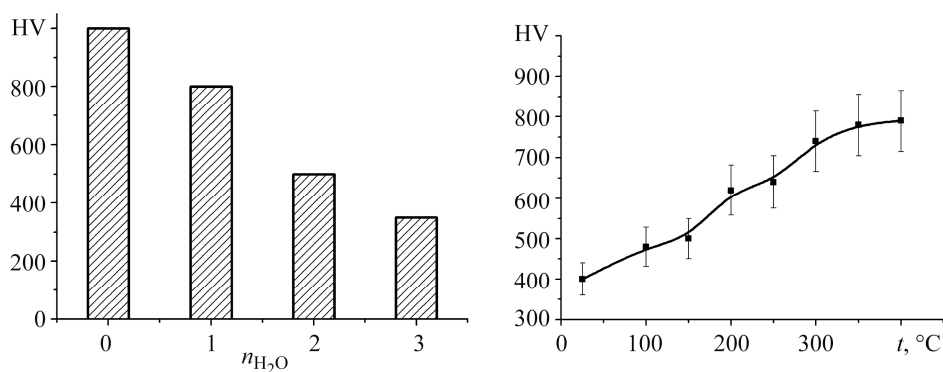


Рис. 6. Вплив кількості молекул води ($n = 0...3$) (a) та термічного оброблення (b) на мікротвердість анодного шару. Витримка 5 min.

Fig. 6. Influence of the number of water molecules ($n = 0...3$) (a) and heat treatment (b) in the anode layer on microhardness. Exposure 5 min.

Відомо [10], що твердість оксиду алюмінію досягає 2000 HV, проте поруватість оксидних шарів досягає 20 vol.%. Тому, очевидно, що їх мікротвердість 1000 HV є максимально можливою. Для подальшого її підвищення необхідно пори заповнювати речовинами, що володіють високою мікротвердістю, наприклад, оксидом хрому.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що оксидний шар ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) під час твердого анодування на алюмінієвих сплавах формують не лише йони кисню, які утворюються під час розкладу води, а також його нейтральні атоми, які виникли під час розкладу перекису водню та озону. Встановлено, що після додавання в електроліт для твердого анодування (20%-й водний розчин H_2SO_4) перекису водню, а також його продування повітряно-озоновою сумішшю товщина та мікротвердість цього шару зростають на 50% через зменшення вдвічі кількості молекул води в оксиді алюмінію.

Перекис водню та озон, імовірно, зменшують також і товщину бар'єрного шару покриття, крізь який проникають йони кисню та алюмінію, що, з'єднуючись, формують оксидний шар. Виявлено, що максимальної його мікротвердості можна досягнути термічною обробкою – нагрівом анодованих зразків до 300°C, коли кристалічна вода випаровується і його мікротвердість зростає до 750...800 HV.

1. Фрикційна поведінка залізовуглецевих сплавів у парі із ПЕО шарами, синтезованими на сплаві Д16Т / М. М. Студент, В. М. Довгунік, В. М. Посувайло, І. В. Ковальчук, В. М. Гвоздецький // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2017. – 53, № 2. – С. 63–70.

(Friction behavior of iron-carbon alloys in couples with plasma-electrolytic oxide-ceramic layers synthesized on D16T alloy / M. M. Student, V. M. Dovhunya, V. M. Posuvailo, I. V. Koval'chuk, V. M. Hvozdet's'kyi // Materials Science. – 2017. – 53, № 2. – P. 359–367.)

2. *Gibbs energy calculation of electrolytic plasma channel with inclusions of copper and copper oxide with Al-base* / V. M. Posuvailo, M. D. Klapkiv, M. M. Student, H. V. Pokhmurska, Y. Y. Sirak // *Mat. Sci. and Eng.* – 2017. – **181**, № 1. – P. 157–168.
3. *Effect of hydrogen on the wear resistance of steels upon contact with plasma electrolytic oxidation layers synthesized on aluminium alloys* / V. Hutsaylyuk, M. Student, V. Dovhnyuk, V. Posuvailo, O. Student, P. Maruschak, I. Koval'chuck // *Metals.* – 2019. – **9**, № 3. – P. 280. <https://doi.org/10.3390/met9030280>.
4. *Структура та властивості алюмінієвих сплавів, лазерно модифікованих карбідом силіцію* / Г. В. Похмурська, М. М. Студент, Н. Р. Червінська, А. Ванк, Т. Геніг, Г. Подлесак // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2005. – **41**, № 3. – С. 34–40.
(*Structure and properties of aluminum alloys modified with silicon carbide by laser surface treatment* / H. V. Pokhmurs'ka, M. M. Student, N. R. Chervinska, Kh. R. Smetana, A. Wank, T. Hoenig, H. Podlesak // *Materials Science.* – 2005. – **41**, № 3. – P. 316–323.)
5. *Оптимізація вмісту хрому в порошкових дротах системи Fe–Cr–C, Fe–Cr–B за корозійною тривкістю електродугових покриттів* / Т. Р. Ступницький, М. М. Студент, Г. В. Похмурська, В. М. Гвоздецький // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2016. – **52**, № 2. – С. 23–29.
(*Optimization of the chromium content of powder wires of the Fe–Cr–C and Fe–Cr–B systems according to the corrosion resistance of electric-arc coatings* / T. R. Stupnyts'kyi, M. M. Student, H. V. Pokhmurs'ka, V. M. Hvozdets'kyi // *Materials Science.* – 2016. – **52**, № 2. – P. 165–172.)
6. *Головин Ю. И. Наноиндентирование и его возможности.* – М.: Металлургия, 1991. – 158 с.
7. *Torrescano Alvarez, Jeanette Marcela. Hard anodic films for aluminium alloys.* – The University of Manchester, UK, 2018. – 184 p.
8. *Ning-ning Hu, Shi-rong Ge and Liang Fang. Tribological properties of nano-porous anodic aluminum oxide template* // *J. of Central South University of Tech.* – 2011. – **18**. – P. 1004–1008.
9. *Alaa M. Abd-Elnaiem, Gaber A. Parametric study on the anodization of fabricating nanopores template* // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2013. – **13**. – P. 9741–9751.
10. *Galusek D. and Ghillányová K. Ceramic oxides* // *Ceramics Sci. and Techn. Mat. and Properties.* – Darmstadt: Wiley-VCH, 2010. – **2**, Ch. 1. – P. 3–58.

Одержано 10.02.2021