

## ВПЛИВ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ НА СКЛАД ТА ПОРУВАТИСТЬ ОКСИДОКЕРАМІЧНИХ ПОКРИТТІВ НА СПЛАВАХ СИСТЕМ Al–Si–Cu ТА Al–Cu–Mg

В. М. ПОСУВАЙЛО, І. В. КОВАЛЬЧУК, І. Б. ІВАСЕНКО

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

Досліджено вплив пероксиду водню на фазовий склад, товщину та поруватість оксидокерамічних покриттів, отриманих методом плазмоелектролітного оксидування на алюмінієвих сплавах Al–Si–Cu та Al–Cu–Mg. Встановлено, що  $H_2O_2$  за концентрації 5 г/л збільшує товщину оксидокерамічного покриття у два рази порівняно з вихідним електролітом для цих двох систем. Подальше збільшення концентрації пероксиду водню призводить до зменшення товщини оксидокерамічних покриттів. Максимальний вміст корунду отримано за концентрації пероксиду водню 5 г/л для системи Al–Cu–Mg та 7 г/л для системи Al–Si–Cu. Наявність у сплаві кремнію призводить до формування в оксидокерамічних покриттях силіманіту та кварцу, що супроводжується зростанням їх об'єму. Зі збільшенням концентрації пероксиду водню в електроліті зменшується поруватість системи Al–Si–Cu і не змінюється в системі Al–Cu–Mg.

**Ключові слова:** *плазмоелектролітне оксидування, оксидокерамічні покриття, рентгеноструктурний аналіз, кристалічна структура, поруватість, силіманіт.*

The influence of hydrogen peroxide on the phase composition, thickness and porosity of oxide ceramic coatings obtained by plasma electrolytic oxidation on Al–Si–Cu and Al–Cu–Mg aluminum alloys is studied. It is found that  $H_2O_2$  at a concentration of 5 g/l allows us to increase the thickness of the oxide ceramic coating twice compared to the original electrolyte for the two doping systems. Further increase in the concentration of hydrogen peroxide leads to a decrease in the thickness of the oxide ceramic coatings. The maximum content of corundum is obtained at a concentration of hydrogen peroxide of 5 g/l for the Al–Cu–Mg system in 7 g/l for the Al–Si–Cu system. The presence of silicon in the alloy leads to the formation of sillimanite and quartz in oxide ceramic coatings, which is accompanied by an increase in the volume of oxide ceramic coatings. As the concentration of hydrogen peroxide in the electrolyte increases, the porosity of the Al–Si–Cu system decreases and does not change in the Al–Cu–Mg system.

**Keywords:** *plasma electrolyte oxidation, aluminum oxides, oxide ceramic coatings, X-ray analysis, crystal structure, porosity, sillimanite.*

**Вступ.** Силуміни – це сплави на основі алюмінію з кремнієм. Вміст кремнію у виробках із силуміну змінюється в межах від 4 до 22% від загального об'єму [1–3]. На сьогодні силуміни є одним із найвикористовуваних сплавів алюмінію. Їхня низька вартість в поєднанні з хорошими технологічними характеристиками дає можливість широко їх застосовувати в промисловості, а саме: в машинобудуванні (поршні, деталі корпусів, циліндри двигунів), авіабудуванні (блоки циліндрів, поршні для охолодження, авіаційні вузли), аерокосмічній техніці (деталі з низьким температурним коефіцієнтом лінійного розширення і високим рівнем механічних властивостей), під час виготовлення газотурбінного обладнання (генератори, теплообмінники) тощо. Робочі характеристики силумінів залежать від вмісту кремнію. Що вищий вміст кремнію, то твердіший і зносостійкіший сплав, але зменшується його міцність [4, 5].

Одним з найактуальніших завдань сучасної науки і техніки є розробка нових екологічно безпечних технологій нанесення високоефективних та надійних покриттів для захисту і зміцнення металевих виробів. Відомо багато способів підвищення зносо- і корозійної стійкості легких сплавів: анодування, фосфатування, йонно-плазмова та лазерна обробка тощо [6–12]. Всі вони поліпшують корозійну стійкість, але зносостійкість отриманих покриттів є недостатньою. Зараз активно розвивають порівняно новий вид поверхневої обробки та зміцнення металевих матеріалів, який розпочали від традиційного анодування – плазмоелектролітне оксидування (ПЕО). Воно дає змогу отримувати багатофункціональні оксидокерамічні покриття на вентиляльних металах (Al, Mg, Ti, Zr, Ta) [13, 14]. Зразки з вентиляльних металів занурюють в електроліт і до них по чергово прикладають анодну та катодну напругу. Є чотири основні етапи формування оксидокерамічних покриттів на таких металах: утворення на доіскровій стадії первинної оксидної плівки за електрохімічним механізмом; пробій первинної оксидної плівки і поява плазмового густку в розрядному каналі; плазмохімічні реакції утворення проміжних і кінцевого продуктів; конденсація та поліморфні перетворення оксидних фаз [15]. Покриття здебільшого складаються із високотемпературних оксидних фаз ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) [16].

Недоліком цього методу є досить висока енергозатратність і, відповідно, повільне утворення покриттів [17]. Встановлено [18–20] позитивний вплив пероксиду водню на швидкість синтезу, фазовий склад оксидокерамічних покриттів, синтезованих на алюмінієвих сплавах системи Al–Cu–Mg.

Мета роботи – дослідити вплив пероксиду водню в електроліті на фазовий склад, товщину і поруватість оксидокерамічних покриттів, отриманих плазмоелектролітним оксидуванням на алюмінієвих сплавах системи Al–Si–Cu та Al–Cu–Mg.

**Матеріали та методи досліджень.** Оксидокерамічні покриття синтезували на алюмінієвих сплавах АК7 (Al – 87,6...93,6%; Si – 6...8%; Cu – 1,5%; Mg – 0,2...0,5%, Mn – 0,2...0,5%) та Д16 (Al – 94,7%; Cu – 3,8...4,9%; Mg – 1,2...1,8%; Mn – 0,3...0,9%). Розміри зразків – 20×15×3 mm. Перед синтезом їх полірували, промивали в дистильованій воді та етиловому спирті. Покриття формували методом по чергового прикладання анодних та катодних імпульсів до зразка. Густини катодного та анодного струмів  $j_c/j_a = 10/10 \text{ A/dm}^2$  для сплаву Д16 та  $j_c/j_a = 10/10 \text{ A/dm}^2$  і  $15/15 \text{ A/dm}^2$  для АК7. Електролітом слугував водний розчин КОН (3 g/l),  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (2 g/l) та цей же електроліт за різної концентрації  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Рентгенофазовий аналіз покриттів здійснювали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 з використанням  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання. Вміст кожної з фаз визначали за дифрактограмами, використовуючи пакет програм FullProf багато-профільним методом Рітвельда.

Товщину покриттів визначали за допомогою товщиноміра СНУ TG-05 (точність вимірювань 0...199  $\mu\text{m}$ :  $\pm 2 \mu\text{m}$ ). Їх поруватість досліджували, аналізуючи мікрофотографії ПЕО покриттів, отриманих на сканівному електронному мікроскопі зі збільшенням  $\times 500$  за методикою [21–23].

**Результати та їх обговорення.** Плазмоелектролітні покриття одержали на промислових сплавах АК7 та Д16 за стандартною методикою. Впродовж 1 h синтезу на сплаві АК7 у вихідному електроліті за густин анодного і катодного струмів  $j_c/j_a = 10/10 \text{ A/dm}^2$  формується оксидокерамічне покриття товщиною лише 35...40  $\mu\text{m}$ , що недостатньо для підвищення його зносостійкості. Вихід продуктів реакцій синтезу оксидокерамічного покриття можна зсунути в бік збільшення вмісту оксиду алюмінію, підвищивши концентрації окисників у плазмових розрядних каналах [18, 23]. Додавання  $\text{H}_2\text{O}_2$  за концентрації 3 g/l в базовому електроліті практично не впливає на товщину оксидокерамічного покриття. Тому для її збільшення синтезували за густин анодного і катодного струмів  $j_c/j_a = 15/15 \text{ A/dm}^2$ .

Хоча у вихідному електроліті товщина істотно не змінюється і становить 42... 47  $\mu\text{m}$ , підвищення тривалості синтезу до 2 h за тих же умов збільшує її у два рази (до 90...100  $\mu\text{m}$ ) (рис. 1).

Додавання пероксиду водню до електроліту призводить до зростання товщини покриття і на сплаві системи Al–Cu–Mg. Максимальну товщину (90...100  $\mu\text{m}$ ) спостерігаємо за концентрації 5 g/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  (рис. 1, крива 5). Подальше зростання концентрації пероксиду призводить до зменшення товщини покриття. Це пояснюємо істотним зростанням рН електроліту та превалюванням процесів розчинення оксиду алюмінію над процесами його синтезу [20].

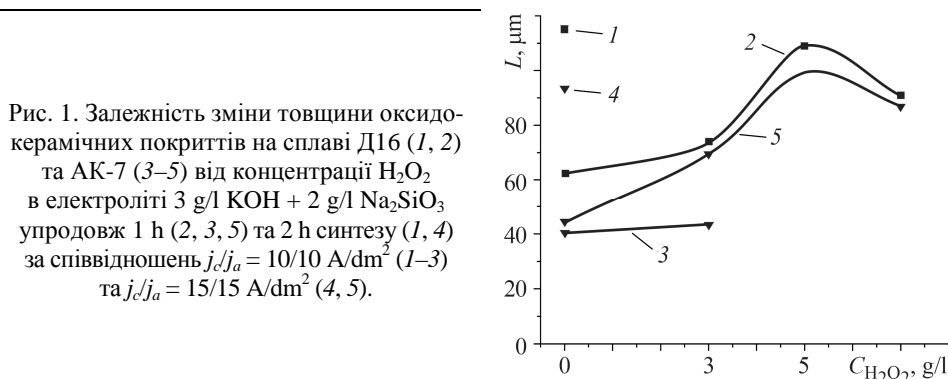


Рис. 1. Залежність зміни товщини оксидо-керамічних покриттів на сплаві Д16 (1, 2) та АК-7 (3–5) від концентрації  $\text{H}_2\text{O}_2$  в електроліті 3 g/l KOH + 2 g/l  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  упродовж 1 h (2, 3, 5) та 2 h синтезу (1, 4) за співвідношень  $j_c/j_a = 10/10 \text{ A/dm}^2$  (1–3) та  $j_c/j_a = 15/15 \text{ A/dm}^2$  (4, 5).

Fig. 1. Dependence of the change in the thickness of oxide ceramic coatings on the Д16 (1, 2) and АК-7 (3–5) alloy on the concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the electrolyte 3 g/l KOH + 2 g/l  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  for 1 h (2, 3, 5) and 2 h of synthesis (1, 4) at the ratios  $j_c/j_a = 10/10 \text{ A/dm}^2$  (1–3) and  $j_c/j_a = 15/15 \text{ A/dm}^2$  (4, 5).

На основі аналізу дифрактограм покриттів (рис. 2), отриманих в електролітах різного складу за допомогою програмного забезпечення Fullprof [25], встановлено дифракційні рефлекси, які відповідають шести фазам. Основні фази в покритті: корунд –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; кварц –  $\text{SiO}_2$ ; силіманіт –  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , а також виявлено сліди кремнію та алюмінію, які випромінюють з основного металу та інформують про товщину оксидокерамічного покриття, утвореного на сплаві.

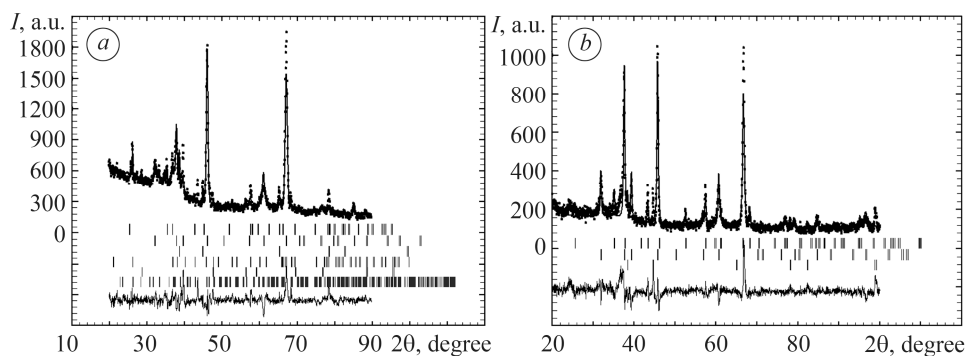


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми оксидокерамічного покриття, отриманого на сплавах АК7 (a) та Д16 (b) в електроліті 3 g/l KOH + 2 g/l  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  + 3 g/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  за  $j_c/j_a = 15/15 \text{ A/dm}^2$  (a) та  $10/10 \text{ A/dm}^2$  (b) і тривалості синтезу 1 h.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of oxide ceramic coating on the АК7 (a) and Д16 (b) alloy in the electrolyte 3 g/l KOH + 2 g/l  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  + 3 g/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  at  $j_c/j_a = 15/15 \text{ A/dm}^2$  (a) and  $10/10 \text{ A/dm}^2$  (b) and duration of synthesis 1 h.

Встановлено, що підвищення концентрації пероксиду водню сприяє збільшенню товщини покриття, що корелює з результатами [19, 20]. Інтенсивність рефлексів алюмінію та кремнію знижується зі збільшенням товщини оксидокерамічного покриття на сплаві АК7.

Визначено розподіл кількісного вмісту фаз оксидокерамічного покриття на сплаві системи Al–Si–Cu (рис. 3a) та системи Al–Cu–Mg (рис. 3b) залежно від концентрації пероксиду водню.

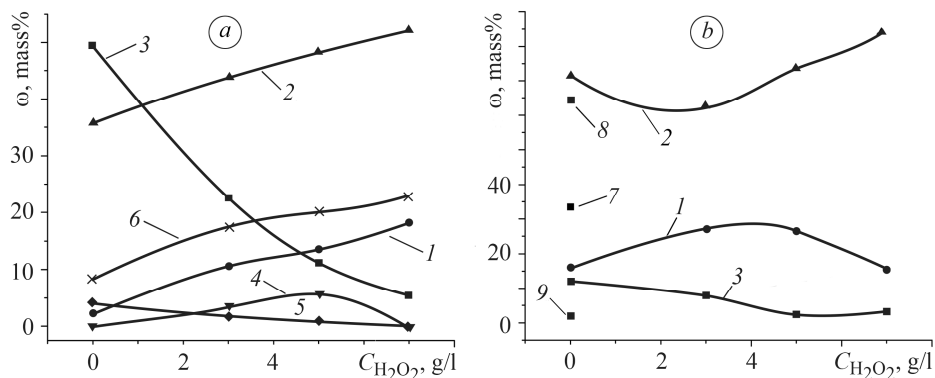


Рис. 3. Фазовий склад оксидокерамічного покриття, синтезованого на сплаві АК7 за густини струму  $j_c/j_a = 15/15$  (a) та Д16 за  $j_c/j_a = 10/10$  A/dm<sup>2</sup> (b) у вихідному електроліті та з додаванням H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> упродовж 1 h (1–3) та 2 h (7–9) синтезу:  
1, 7 –  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2, 8 –  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3, 9 – Al; 4 – SiO<sub>2</sub>; 5 – Si; 6 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub>.

Fig. 3. Phase composition of the oxide ceramic coating synthesized on the AK7 alloy at current density  $j_c/j_a = 15/15$  (a) and D16 alloy (b) at  $j_c/j_a = 10/10$  A/dm<sup>2</sup> (b) in the original electrolyte and with addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for 1 h (1–3) and (4–6) 2 h of synthesis:  
1, 7 –  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2, 8 –  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3, 9 – Al; 4 – SiO<sub>2</sub>; 5 – Si; 6 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub>.

Так, вміст  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у покритті на сплаві Д16 становить 25...27%, а на сплаві АК7 за цих же умов синтезу формується покриття з лише 11...13%  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Хоча для двох сплавів товщина з підвищенням концентрації пероксиду водню до 7 g/l зменшується, на сплаві АК7 вміст корунду зростає до 20%. Слід також відмітити постійне зростання вмісту як  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так і силіманіту Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>. Нерівномірною кількістю кварцу в зразках пов'язана з нерівномірним розподілом кремнію в силуміні. Низький вміст корунду вказує на те, що найімовірніше кремній сприяє утворенню основних фаз:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub>.

Важливою характеристикою покриттів є їх поруватість. Від неї залежать як корозійна, так і зносостійкість оксидокераміки. Поруватість оксидокерамічних покриттів вивчали за 10-ма мікрофотографіями їх поверхні для кожного з режимів. Методом сегментації проаналізовано зображення поверхні оксидокерамічних покриттів на сплаві та розраховано відношення площі пор до площі поверхні.

На сплаві АК7 найвищу поруватість (4,7%) спостерігали за концентрації пероксиду 3 g/l. Підвищення вмісту пероксиду в електроліті спричиняє зменшення поруватості до 3,1%. Поверхня сплаву Д16 вкрита найбільшою кількістю пор у вихідному електроліті 4,32%. Зміна концентрації H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> дещо зменшує загальну поруватість до 3,53...3,57%. Аналізуючи фазовий склад сплавів, синтезованих у різних електролітах, встановили, що зростання вмісту силіманіту призводить до збільшення об'єму покриття і зменшення відносної поруватості. Це може зменшити доступ корозійного середовища до основного металу через наскрізні пори і цим підвищити корозійну стійкість сплаву.

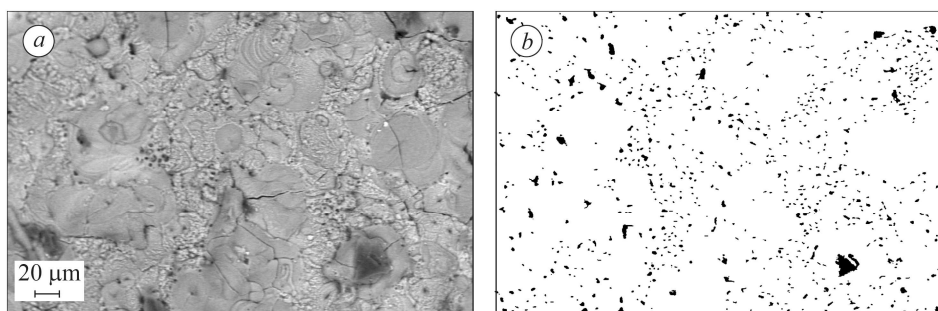


Рис. 4. Вихідне (а) та сегреговане (b) зображення оксидокерамічного покриття, синтезованого на сплаві АК7 в електроліті 3 g/l KOH + 2 g/l Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + 5 g/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;  $j_c/j_a = 15/15$  A/dm<sup>2</sup>.

Fig. 4. Initial (a) and segregated (b) image of the oxide ceramic coating synthesized on the AK7 alloy in the electrolyte 3 g/l KOH + 2 g/l Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + 5 g/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;  $j_c/j_a = 15/15$  A/dm<sup>2</sup>.

### ВИСНОВКИ

Встановлено, що підвищення вмісту окисників (зокрема пероксиду водню) в електроліті призводить до прискорення росту оксидокерамічного покриття в системах Al–Si–Cu та Al–Cu–Mg. Вибрана концентрація H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5 g/l) дає змогу збільшити товщину оксидокерамічного покриття майже вдвічі порівняно з вихідним електролітом за однакових енергозатрат. Наявність 7 mass% кремнію у вихідному сплаві АК7 призводить до формування в покритті кварцу та силіманіту. Максимальний вміст корунду в оксидокерамічних покриттях, синтезованих на сплаві АК7, становить 20 mass%, що суттєво менше, ніж на сплаві Д16 (30 mass%). Це вказує на те, що найімовірніше кремній сприяє утворенню як Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub>, так і γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Пероксид водню в електроліті (5...7 g/l) зменшує поруватість системи Al–Si–Cu і не впливає на неї в системі Al–Cu–Mg.

1. *Основи металургійного виробництва металів та сплавів* / Д. Ф. Чернега, В. С. Богушевський, Ю. Я. Готвянський, В. С. Терешенко, Б. М. Бойченко, П. С. Харлашин, В. А. Гладких. – К.: Вищ. шк., 2006. – 503 с.
2. *Мондольфо Л. Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов.* – М.: Металлургия, 1979. – 640 с.
3. *Makhlouf M. M. and Guthy H. V. The aluminum-silicon eutectic reaction: mechanisms and crystallography // J. of Light Metals.* – 2001. – **1**, № 4. – P. 199–218.
4. *Mityayev O. and Volchok I. Influence of intermetallic phases on fracture resistance of silumins // Archives of Foundry Eng.* – 2013. – **13**, № 4. – P. 83–86.
5. *Підвищення опору руйнування вторинних силумінів* / І. П. Волчок, О. А. Мігяєв, О. В. Лютова, О. О. Круліковська, Т. В. Ванярха // *Металознавство та обробка металів.* – 2020. – **20**, № 95. – С. 46–53.
6. *Contradictory effect of chromate inhibitor on corrosive wear of aluminium alloy* / V. I. Pokhmurskii, I. M. Zin, V. A. Vynar, and L. M. Bily // *Corr. Sci.* – 2011. – **53**, № 3. – P. 904–908.
7. *Corrosive wear of aluminium alloy in presence of phosphate* / V. I. Pokhmurskii, I. M. Zin, V. A. Vynar, O. P. Khlopyk, and L. M. Bily // *Corr. Eng. Sci. and Techn.* – 2012. – **47**, № 3. – P. 182–187.
8. *Strategies for the replacement of chromic acid anodising for the structural bonding of aluminium alloys* / G. W. Critchlow, K. A. Yendall, D. Bahrani, A. Quinn, and F. Andrews // *Int. J. of Adhesion and Adhesives.* – 2006. – **26**, № 6. – P. 419–453.
9. *Volchok I. P., Girzhon V. V., and Tantsiura I. V. Increasing of microhardness of Al–Si alloys by laser treatment // Metallofizika i Noveishie Tekhnologii.* – 2011. – **33**, № 8. – P. 1111–1118.
10. *Improvement of wear resistance of aluminum alloy by HVOF method* / V. Hutsaylyuk, M. Student, K. Zadorozhna, P. Maruschak, and H. Pokhmurska // *J. of Mat. Res. and Techn.* – 2020. – **9**, № 6. – P. 16367–16377.

11. *Structure and properties of silumin after electron-ion-plasma multy-cycle modification* / Yu. F. Ivanov, I. V. Lopatin, O. C. Tolkachev, and M. E. Rygina // 13<sup>th</sup> Int. Conf. "Interaction of Radiation with Solids" (September 30–October 3). – Minsk, 2019.
12. *Protective action of inorganic inhibitors on mechanically activated aluminum surfaces* / I. M. Zin, O. P. Khlopyk, M. Ya. Holovchuk // *Materials Science*. – 2013. – **49**, № 3. – P. 298–303.
13. *Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов: в 2-х т.* / И. В. Суминов, П. М. Белкин, А. В. Эпельфельд, В. Б. Людин, Б. Л. Крит, А. М. Борисов. – М.: Техносфера, 2011. – **2**. – 512 с.
14. *Plasma electrolytic oxidation of arc-sprayed aluminium coatings* / V. Pokhmurskii, H. Nykyforchyn, M. Student, M. Klapkiv, H. Pokhmurska, B. Wielage, T. Grund, and A. Wank // *J. of Thermal Spray Techn.* – 2007. – **16**, №(5–6). – P. 998–1004.
15. *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.
16. *Simultaneous reduction of wear and corrosion of titanium, magnesium and zirconium alloys by surface plasma electrolytic oxidation treatment* / H. M. Nykyforchyn, V. S. Agarwala, M. D. Klapkiv, V. M. Posuvailo // *Adv. Mat. Res.* – 2008. – **38**. – P. 27–35.
17. *Influence of electrolyte ageing on the plasma electrolytic oxidation of aluminium* / J. Martin, P. Leone, A. Nominé, D. Veys-Renaux, G. Henrion, and T. Belmonte // *Surf. and Coat. Techn.* – 2015. – **269**. – P. 36–46.
18. *Кузнецов Ю. А., Кулаков К. В., Гончаренко В. В. Технологические особенности выбора электролита для получения толстослойных керамических покрытий* // *Новые материалы и технологии в машиностроении*. – 2011. – № 14. – С. 52–55.
19. *The effect of electrolyte composition on the plasma electrolyte oxidation and phase composition of oxide ceramic coatings formed on 2024 aluminium alloy* / V. M. Posuvailo, V. V. Kulyk, Z. A. Duriagina, I. V. Koval'chuck, M. M. Student, and B. D. Vasylyv // *Archives of Mat. Sci. and Eng.* – 2020. – 105(2). – P. 49–55.
20. *Influence of the conditions of plasma-electrolytic treatment of D16T aluminium alloy on its corrosion resistance in 3% NaCl solution* / M. M. Student, H. H. Veselivska, O. S. Kalakhan, K. R. Zadorozhna, Y. Y. Sirak // *Materials Science*. – 2021. – **56**. № 4. – P. 550–559.
21. *Xiao-Cong L. A. Hybrid SVM-QPSO model based ceramic tube surface defect detection algorithm* // 5<sup>th</sup> Int. Conf. on Intelligent Systems Design and Eng. Appl. – Hunan, 2014. – P. 28–31.
22. *Express method for determining the presence of defects of the surface of oxide-ceramic coatings* / I. Ivasenko, V. Posuvailo, M. Klapkiv, V. Vynar, and S. Ostap'yuk // *Materials Science*. – 2009. – **45**, № 3. – P. 460–464.
23. *Ivasenko I. and Chervatyuk V. Detection of rust defects of protective coatings based on HSV color model* // IEEE 2<sup>nd</sup> Ukraine Conf. on Electrical and Computer Engineering (UKRCON). – 2019. – P. 1143–1146.
24. *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. 66–79.
25. *Rodríguez-Carvajal J. Program FullProf.2k. Version 2.20.* – Grenoble: Laboratoire Léon Brillouin (CEA–CNRS), 2002.

Одержано 19.07.2021