

ВПЛИВ СКЛАДУ ЕЛЕКТРОЛІТУ ДЛЯ ТВЕРДОГО АНОДУВАННЯ АЛЮМІНІЮ НА КОРОЗІЙНУ ТРИВКІСТЬ СИНТЕЗОВАНИХ ПОКРИТТІВ

Г. Г. ВЕСЕЛІВСЬКА, В. М. ГВОЗДЕЦЬКИЙ, М. М. СТУДЕНТ,
Х. Р. ЗАДОРЖНА, Ю. В. ДЗЬОБА

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

З'ясовано дію складу електроліту для твердого анодування алюмінію на корозійну тривкість синтезованих анодних покриттів. Тверде анодування здійснювали за температури $-4...0^{\circ}\text{C}$ впродовж 60 min за густини струму 5 A/dm^2 . Базовий електроліт – 20%-ий водний розчин H_2SO_4 . Для визначення впливу сильних окиснювачів на характеристики анодних шарів до електроліту вводили перекис водню (H_2O_2) у концентраціях 30; 50; 70 та 100 g/l . З'ясовано, що концентрація 70 g/l H_2O_2 в електроліті, яка забезпечує синтез найтовстішого та найменш поруватого покриття, є оптимальною. Встановлено, що в початковий момент занурення анодних покриттів, синтезованих в пероксидводневному електроліті, їх корозійна тривкість знижується. Зі збільшенням його концентрації від 30 до 100 g/l струми корозії зростають на 30 і 90%, відповідно. Проте зі збільшенням експозиції покриттів у середовищі їх густини струмів корозії знижуються інтенсивніше зі зменшенням їх пористості. Після 14 days залежність корозійної тривкості покриттів від складу електроліту нівелюється, що може свідчити про повне закриття пор.

Ключові слова: *тверде анодування, алюміній, 20%-ий водний розчин H_2SO_4 , перекис водню, оксидний шар, бар'єрний шар, пори, корозійні властивості, пористість.*

The effect of the composition of the electrolyte for hard anodizing of aluminum on the corrosion resistance of the synthesized anodic coatings is studied. The hard anodizing process is carried out at a temperature of $-4...0^{\circ}\text{C}$ for 60 min at a current density of 5 A/dm^2 . The basic electrolyte is a 20% aqueous solution of H_2SO_4 . To determine the effect of strong oxidants on the characteristics of the anode layers, hydrogen peroxide (H_2O_2) is added to the electrolyte in concentrations of 30; 50; 70 and 100 g/l . It is found that the concentration of 70 g/l H_2O_2 in the electrolyte, which ensures the synthesis of the thickest and least porous coating, is optimal. It was established that at the initial moment of immersion of anodic coatings synthesized in hydrogen peroxide electrolyte, their corrosion resistance decreases. When its concentration increases from 30 to 100 g/l , corrosion currents increase by 30 and 90%, respectively. However, with increasing exposure of coatings in the environment, their corrosion current density decreases more intensively with a decrease in their porosity. After 14 days, no dependence of the corrosion durability of the coatings on the composition of the electrolyte observed, which may indicate a complete closure of the pores.

Keywords: *solid anodizing, aluminum, 20% aqueous solution of H_2SO_4 , hydrogen peroxide, oxide layer, barrier layer, pores, corrosion properties, porosity.*

Вступ. Алюмінієві сплави широко використовують у промисловості через їх високу конструкційну міцність та ливарні властивості, низьку питому вагу та температуру плавлення [1–3]. Проте ці сплави характеризуються низькою абразивною зносостійкістю, що суттєво стримує їх використання як зносостійкого матеріалу [4].

На сьогодні шукають нові технології, які б забезпечили алюмінієвим сплавам високу зносостійкість [5–10]. Метод твердого анодування технологічно простий і відносно дешевий, однак має суттєві недоліки, зокрема, синтезовані покриття, попри свою хімічну інертність, мають наскрізні пори, які зумовлюють підплівкову корозію у вигляді локалізованих пошкоджень – пітингів, які виникають внаслідок розчинення структурних складових основи [11–17]. Це не дає змогу повністю використовувати захисний потенціал оксидної структури в корозивних технологічних середовищах.

Спільним для всіх електрохімічних способів формування товстошарового оксиду є необхідність активації кисню і кисневмісних компонентів у міжелектродному проміжку [18]. Технологію анодування можна вдосконалити зміною складу електроліту, зокрема введенням кисню, перекису водню тощо в зону реакції, щоб пришвидшити ріст покриття, збільшити його твердість, зносостійкість та знизити поруватість [13, 19]. Проте вплив підвищення концентрації окиснювачів у робочому електроліті до кінця не досліджений. Тому мета роботи – вивчити дію складу електроліту для твердого анодування алюмінію на корозійну тривкість синтезованих анодних покриттів.

Методика експерименту. Тверде анодування здійснювали за температури 4...0°C впродовж 60 min [11]. Базовим електролітом слугував 20%-ий водний розчин H_2SO_4 . Під час анодування підтримували густину струму $5 A/dm^2$. Зразки з технічного алюмінію АД0 (1011) хімічного складу (wt%: 0,25 Si; 0,40 Fe; 0,05 Cu; 0,05 Mn; 0,05 Mg; 0,05 Ti; решта Al) розміром $20 \times 20 \times 5$ mm перед анодуванням знежирювали віденським вапном (водний розчин суміші CaO + MgO) та промивали в холодній і теплій воді з подальшим освітленням у водному розчині нітратної кислоти ($400 g/l HNO_3$). Для з'ясування впливу сильних окиснювачів на корозійні характеристики анодних шарів в електроліт додавали перекис водню (H_2O_2) в концентрації 30; 50; 70 g/l та 100 g/l.

Структуру досліджено у характеристичному випромінюванні BSD на електронному мікроскопі EVO 40 XVP. Пористість визначали методом заповнення пор дистильованою водою та зважуванням зразків до та після насичення.

Досліджували корозійно-електрохімічну поведінку модифікованих поверхонь у 3%-му водному розчині NaCl. Розчин NaCl готували на дистильованій воді з реактивів кваліфікації "ХЧ". Тривалість експозиції зразків у середовищі становила 1 h, 1, 7; 14 та 21 days за температури $20 \pm 0,5^\circ C$.

Результати досліджень. Внаслідок твердого анодування алюмінієвого сплаву на його поверхні формується шар із сильно гідратованого оксиду алюмінію $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ у вигляді щільно розташованих стовпчастих шестикутних комірок з центральною циліндричною порою [14]. Кількість молекул в оксидному шарі залежить від режиму синтезу покриття. За анодування в базовому електроліті (20%-му водному розчині H_2SO_4) анодна комірка має бар'єрний шар завтовшки 10...30 nm та пори, більша частина яких з діаметром ~ 25 nm. Крупніші пори (понад $\varnothing 5 \mu m$), як припускаємо, виникають внаслідок витравлювання електролітом включень інтерметалідів заліза та міді зі структури алюмінієвого сплаву. Про це свідчить осадження міді на катоді. Однак не завжди інтерметаліди повністю витравлюються і тому частково залишаються в порах (рис. 1).

Зі збільшенням концентрації H_2O_2 в базовому електроліті від 0 до 70 g/l товщина оксидного шару зростає майже на 50%, тобто з 75 до 117 μm . При цьому зменшується діаметр пор в анодному шарі та, відповідно, зменшується його інтегральна пористість (рис. 2).

Подальше збільшення концентрації H_2O_2 до 100 g/l не сприяє додатковому потовщенню покриття та зменшенню його поруватості.

Результати досліджень електрохімічної поведінки технічного алюмінію АД0, анодованого в 20%-му водному розчині H_2SO_4 з різним вмістом H_2O_2 , впродовж 1 h, 1, 7, 14 та 21 days в 3%-му розчині NaCl наведено на рис. 3.

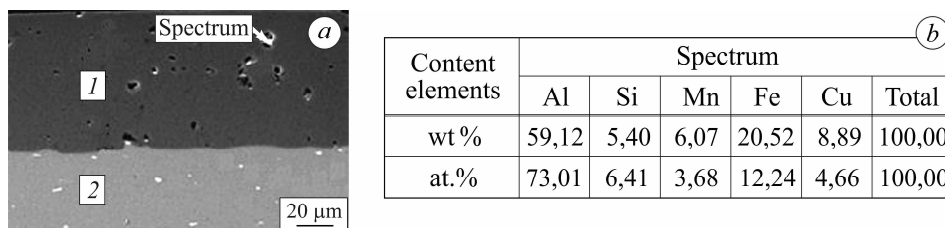
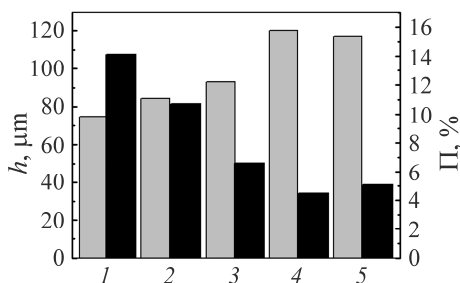


Рис. 1. Структура анодного шару (1) на сплаві АД0 (2) з включеннями інтерметалідів $Fe(Mn,Cu,Si)_3Al$ (a) та їх спектральний аналіз (b).

Fig. 1. Structure of the anode layer (1) on the AD0 alloy (2) with intermetallics inclusions $Fe(Mn,Cu,Si)_3Al$ (a) and their spectral analysis (b).

Рис. 2. Вплив концентрації H_2O_2 у базовому електроліті на товщину (□) синтезованого анодного шару та пористість (■): 1 – 20%-ий р-н H_2SO_4 ; 2 – 30 g/l H_2O_2 ; 3 – 50 g/l H_2O_2 ; 4 – 70 g/l H_2O_2 ; 5 – 100 g/l H_2O_2 .

Fig. 2. Influence of concentration of H_2O_2 in the base electrolyte on the thickness (□) of synthesized anode layer and porosity (■): 1 – 20% H_2SO_4 solution; 2 – 30 g/l H_2O_2 ; 3 – 50 g/l H_2O_2 ; 4 – 70 g/l H_2O_2 ; 5 – 100 g/l H_2O_2 .



Форма поляризаційних кривих свідчить про ідентичність процесів, які відбуваються на електроді в катодній області потенціалів за даних умов. Аналіз анодних віток потенціодинамічних поляризаційних кривих (рис. 3) після 1 h експозиції зразків у середовищі показує, що поступове зміщення потенціалу в анодну область значень від потенціалу корозії супроводжується суттєвим пришвидшенням розчинення покриттів, особливо осаджених в середовищах з високим вмістом H_2O_2 (рис. 3a). Після 1 day експозиції зразків у середовищі 3%-го р-ну NaCl анодні вітки поляризаційних кривих покриттів, синтезованих у зазначених електролітах, знаходяться в пасивному або пасивноподібному стані.

Значення потенціалу корозії (E_{corr}) покриттів, синтезованих у різних електролітах, після 1 h їх експозиції в корозивному середовищі, перебувають у межах $-0,5...-0,6$ mV (рис. 3a). Проте зі збільшенням тривалості понад 14 days ці межі звужуються до 0,05 mV, а потенціал корозії зміщується в область негативніших значень ($-0,725...-775$ mV) (рис. 3d, e).

Проаналізувавши результати потенціодинамічних досліджень анодних покриттів та розрахувавши коефіцієнти рівняння Тафеля (див. таблицю), можна зробити висновок, що після 1 h їх експозиції в корозивному середовищі електрохімічна корозія відбувається з катодним контролем ($b_c > b_a$), а саме, за відновлення кисню, особливо на покриттях, синтезованих в електроліті з 100 g/l H_2O_2 (рис. 3a, крива 5, таблиця). Проте вже через одну добу електрохімічна поведінка суттєво змінюється – корозійні процеси відбуваються з анодним контролем ($b_a > b_c$), що може свідчити про потоншення бар'єрного шару на дні анодної пори, і, як наслідок, про можливе формування плівки продуктів корозії.

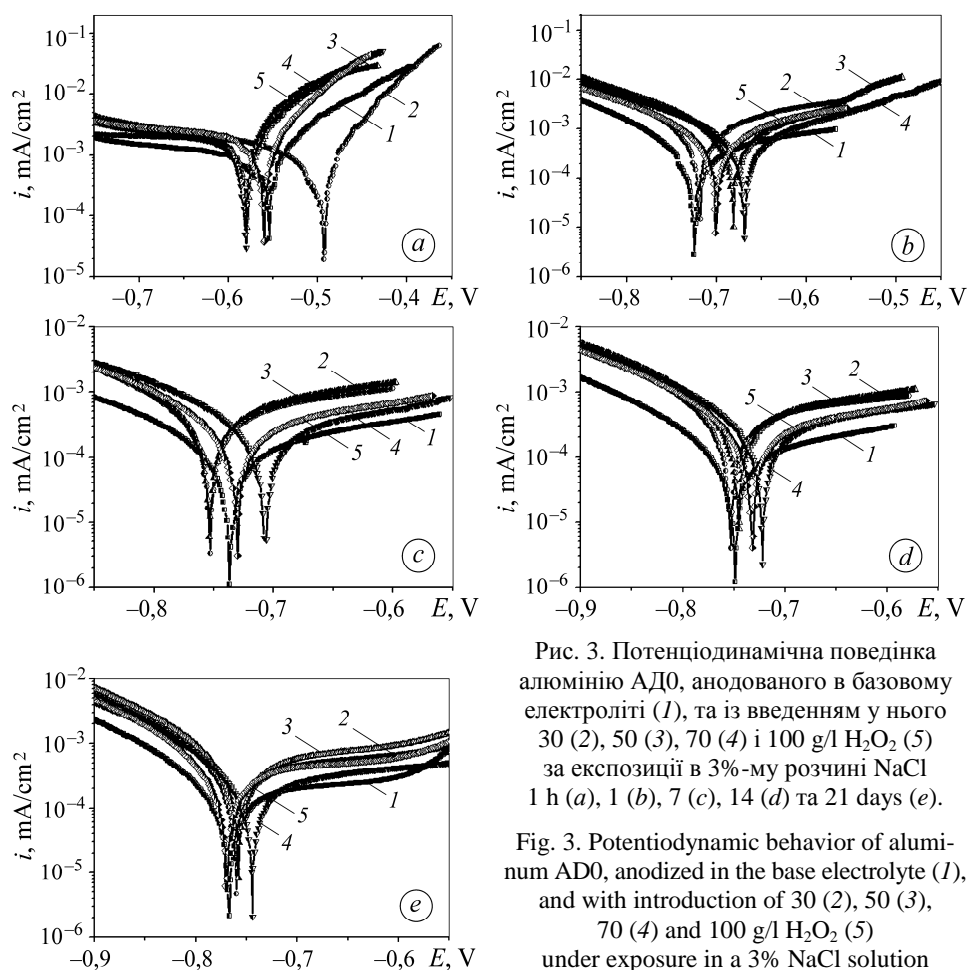


Рис. 3. Потенціодинамічна поведінка алюмінію АД0, анодованого в базовому електроліті (1), та із введенням у нього 30 (2), 50 (3), 70 (4) і 100 г/л H₂O₂ (5) за експозиції в 3%-му розчині NaCl 1 h (a), 1 (b), 7 (c), 14 (d) та 21 days (e).

Fig. 3. Potentiodynamic behavior of aluminum AD0, anodized in the base electrolyte (1), and with introduction of 30 (2), 50 (3), 70 (4) and 100 g/l H₂O₂ (5) under exposure in a 3% NaCl solution 1 h (a), 1 (b), 7 (c), 14 (d) and 21 days (e).

Коефіцієнти Тафеля анодованого алюмінію після його експозиції в 3% NaCl

Електроліт	Експозиція									
	1 h		1		7		14		21	
	days									
	b_c	b_a	b_c	b_a	b_c	b_a	b_c	b_a	b_c	b_a
Базовий	0,576	0,136	0,118	0,284	0,136	0,258	0,120	0,313	0,116	0,684
+ 30 g/l H ₂ O ₂	0,379	0,073	0,131	0,214	0,131	0,310	0,123	0,392	0,112	0,585
+ 50 g/l H ₂ O ₂	0,339	0,107	0,147	0,205	0,132	0,289	0,135	0,347	0,114	0,473
+ 70 g/l H ₂ O ₂	0,533	0,104	0,149	0,188	0,129	0,295	0,128	0,350	0,115	0,395
+ 100 g/l H ₂ O ₂	0,758	0,084	0,138	0,225	0,127	0,284	0,128	0,336	0,111	0,691

З подальшим підвищенням тривалості експозиції до 21 days анодні процеси інтенсифікуються, що проявляється в суттєвій різниці коефіцієнтів Тафеля (рис. 3b–e, таблиця).

Корозійну тривкість синтезованих покриттів оцінювали за густинами струмів корозії (i_{corr}) (рис. 4).

Рис. 4. Залежність корозійної тривкості синтезованих покриттів від концентрації H_2O_2 у базовому електроліті та тривалості їх експозиції в 3%-му розчині NaCl :
1 – 20%-ий р-н H_2SO_4 ;
2 – 30 g/l H_2O_2 ; 3 – 50 g/l H_2O_2 ;
4 – 70 g/l H_2O_2 ; 5 – 100 g/l H_2O_2 .

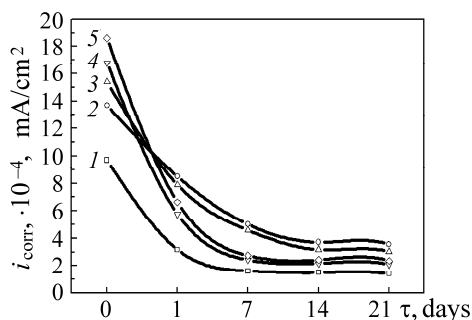


Fig. 4. Dependence of corrosion resistance of the synthesized coatings on the concentration of H_2O_2 in the base electrolyte and the duration of their exposure in the 3% NaCl solution: 1 – 20% H_2SO_4 solution; 2 – 30 g/l H_2O_2 ; 3 – 50 g/l H_2O_2 ; 4 – 70 g/l H_2O_2 ; 5 – 100 g/l H_2O_2 .

Корозійна тривкість досліджуваних покриттів, синтезованих в пероксидводневому електроліті, вдвічі вища, ніж алюмінію АД0, після 1 h експозиції в середовищі ($E_{\text{corr}} = -0,800 \text{ V}$; $i_{\text{corr}} = 3,13 \cdot 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$), а в базовому електроліті – втричі.

Пероксид водню в електроліті зменшує товщину бар'єрного шару покриття, що підтверджено підвищеною густиною корозійного струму (відповідно меншою корозійною тривкістю) (рис. 4). Порушення пасивного стану утвореної оксидної плівки в порах покриття можливе внаслідок впливу аніонів активаторів Cl^- , що спричиняє пришвидшення корозії. Cl^- аніони є типовими депасиваторами, які адсорбційно витісняють або частково заміщають на поверхні металу пасивувальні ділянки, зокрема кисень з утворенням поверхневих комплексів типу $[\text{AlCl}_p]_{\text{ads}}^{-p+\sigma}$, які здатні переходити в розчин. Після проникнення корозивного середовища через наскрізні пори до основи, аніони Cl^- взаємодіють з оксидною плівкою частково розчиняючи її та створюючи умови для потрапляння компонентів середовища до поверхні металу, внаслідок чого розчинення алюмінію інтенсифікується [20].

Зі збільшенням експозиції синтезованих покриттів понад 1 day в 3%-му розчині NaCl їх густина струмів корозії знижується – що менша їх пористість, то швидше наскрізні пори ущільнюються кисневмісними сполуками Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ та продуктами корозії, перешкоджаючи проникненню корозивного середовища до основи. Про повне закриття пор може свідчити відсутність зміни корозійної тривкості покриттів у електроліті (після 14 days).

ВИСНОВКИ

З'ясовано, що концентрація 70 g/l H_2O_2 в електроліті, яка забезпечує синтез найтовстішого та найменш поруватого покриття, є оптимальною. Виявлено, що в початковий момент взаємодії анодних покриттів, синтезованих у пероксидводневих електролітах, із 3%-им розчином NaCl (1 h) густина струмів корозії зі збільшенням концентрації H_2O_2 від 30 до 100 g/l у базовому електроліті зростає на 30...90%. Проте зі збільшенням експозиції покриттів у середовищі зниження їх густини струмів корозії відбувається інтенсивніше зі зменшенням їх пористості. Після 14 days залежність корозійної тривкості покриттів від складу електроліту нівелюється, що може свідчити про повне закриття пор.

1. *Starke E. A. Jr. and Staley J. T.* Application of modern aluminum alloys to air-craft // *Prog. Aerosp. Sci.* – 1996. – **32**, № 2–3. – P. 131–172.
2. *Davis J. R.* Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys. – Metals Park, Oh: ASM Int., 1999. – 313 p.
3. *Sheasby P. G. and Pinner R.* The surface treatment and finishing of aluminum and its alloys // *ASM Int.* – 2001. – 1430 p.
4. *Abrasion of aluminium alloy: effect of subsurface hardness and scratch interaction simulation / S. Mezlini, Ph. Kapsa, C. Henon, and J. Guillemenet // Wear.* – 2004. – **257**. – P. 892–900.
5. *Corrosion-electrochemical behavior of 7075 aluminum alloy laser-modified with SiC carbides in neutral aqueous solutions / H. V. Pokhmurska, M. M. Student, H. H. Veselivska, V. M. Hvozdet'skii, and V. M. Yuskiv // Materials Science.* – 2021. – **56**, № 5. – P. 622–628.
6. *Methods for increasing the corrosion resistance of coatings deposited under a flux layer from high-chromium powder wires / Y. M. Kuskov, V. A. Zhdanov, I. O. Ryabtsev, M. M. Student, and H. H. Veselivska // Materials Science.* – 2020. – **55**, № 5. – P. 710–715.
7. *Porosity segmentation and analysis of oxide ceramic coatings of D16T Alloy / I. Ivasenko, V. Posuvailo, H. Veselivska, and V. Vynar // Int. Sci. and Techn. Conf. on Computer Sci. and Inform. Techn.* – 2020. – **2**. – P. 50–53. Article number: 9321900.
8. *Берг А. И., Гуливер И. М.* Антикоррозионная защита металла методом металлизации распылением. – М.: ЦБНТИ, 1973. – 214 с.
9. *Corrosion resistance of VC–FeCr and VC–FeCrCo coatings obtained by supersonic gas-flame spraying / M. M. Student, H. V. Pokhmurs'ka, K. R. Zadorozhna, H. H. Veseliv's'ka, V. M. Hvozdet's'kyi, and Y. Y. Sirak // Materials Science.* – 2019. – **54**, № 4. – P. 535–541.
10. *Sharma A. and Suri N. M.* Surface treatment of aluminium by anodizing: a short review // *Inter. Res. J. of Eng. and Techn.* – 2017. – **04**, № 06. – P. 186–190.
11. *Influence of the composition of electrolyte for hard anodizing of aluminum on the characteristics of oxide layer / M. M. Student, I. M. Pohrelyuk, V. M. Hvozdet'skyi, H. H. Veseliv's'ka, K. R. Zadorozhna, R. S. Mardarevych, and Y. V. Dzioba // Materials Science.* – 2021. – **57**, № 2. – P. 240–247.
12. *Henley V. F.* Anodic oxidation of aluminum and its alloys // Pergamon Press. – 1982. – 180 p. ISBN 0080267262 0080267254 (paperback)
13. *Thompson G. E.* Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications // *Thin Solid Films.* – 1997. – **297**, № 1–2. – P. 192–201.
14. *Torrescano A. J. M.* Hard anodic films for aluminium alloys. – Manchester: The University of Manchester, 2018. – 184 p.
15. *Appearance of anodised aluminium: Effect of alloy composition and prior surface finish / M. Aggerbeck, S. Canulescu, K. Dirscherl, V. E. Johansen, S. Engberg, J. Schou, and R. Ambat // Mat. Sci. and Eng.* – 2000. – **280**, № 1. – P. 37–49.
16. *Bara M., Nied'zwiedz' M., and Skoneczny W.* Influence of anodizing parameters on surface morphology and surface-free energy of Al₂O₃ layers produced on EN AW-5251 alloy // *Materials (Basel).* – 2019. – **12**, № 5. – P. 695. <https://doi.org/10.3390%2Fma12050695>
17. *Атанасянц А. Г.* Анодное поведение металлов. – М.: Металлургия, 1981. – 151 с.
18. *A significant improvement of the wear resistance of Ti6Al4V alloy by a combined method of magnetron sputtering and plasma electrolytic oxidation (PEO) / Shi-hang Kang, Wen-bin Tu, Jun-xiang Han, Zhi Li, and Ying-liang Cheng // Surf. & Coat. Techn.* – 2019. – **358**. – P. 879–890.
19. *Curran J. A. and Clyne T. W.* Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium // *Surf. and Coat. Techn.* – 2005. – **199**. – P. 168–176.
20. *Самерцев В. М.* Анионная активация алюминия при анодном растворении в галидсодержащих средах // *Защита металлов.* – 1992. – **28**, № 5. – С. 760–767.

Одержано 14.11.2022