

УДК 621.794.61

DOI: [https://doi.org/10.32515/2664-262X.2021.4\(35\).63-69](https://doi.org/10.32515/2664-262X.2021.4(35).63-69)

**М.М. Студент**, ст. наук. співр., док. техн. наук, **В.М. Гвоздецький**, ст. наук. співр., канд. техн. наук, **Г.Г. Веселівська**, ст. наук. співр., канд. техн. наук, **Х.Р. Задорожна**, мол. наук. співр., канд. техн. наук, **Р.С. Мардаревич**, наук. співр., канд. техн. наук, **Я.Я. Сірак**, мол. наук. співр., канд. техн. наук

*Фізико-механічний інститут НАН України, м. Львів, Україна*

*e-mail: student.phmi@gmail.com, gvosdetcki@gmail.com, fminanu1978@gmail.com, 880988@ukr.net, algirdas.280378@gmail.com*

**С.І. Маркович**, доц., канд. техн. наук

*Центральнoукраїнський національний технічний університет, м. Кропивницький, Україна*

*e-mail: markob0@ukr.net*

## Вплив складу електроліту на характеристики синтезованого під час твердого анодування алюмінію оксидного шару

Тверде анодування виконано за температури  $-4...0^{\circ}\text{C}$  впродовж 60 хв. Як базовий електроліт використано 20%-й водний розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Під час анодування густина струму становила  $5 \text{ A}/\text{dm}^2$ . Щоб з'ясувати вплив сильних окиснювачів на характеристики анодних шарів (оксидних), в електроліт додавали 30; 50; 70 та 100 г/л перекису водню ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). В деяких випадках його продували озono-повітряною сумішшю з розрахунку  $5 \text{ мг}\cdot\text{хв}/\text{л}$  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 іони 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 іони кисню та алюмінію, які, з'єднуючись, формують оксидний шар.

**тверде анодування, алюміній, оксидний та бар'єрний шари, пори, мікротвердість**

**Постановка проблеми.** Алюмінієві сплави володіють високою конструкційною міцністю та поліпшеними ливарними властивостями, низькими питомою вагою і температурою плавлення, тому їх часто використовують в 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 зносостійкість, для підвищення якої, необхідні нові технології. Найчастіше для підвищення експлуатаційних властивостей деталей з алюмінієвих сплавів використовують гальванічне хромування, газотермічне нанесення покриттів та способи штучного вирощування оксиду на їх поверхні – плазмoeлектролітне оксидування та тверде анодування [1–5]. Сталеві та чавунні деталі заміняють на алюмінієві з оксидним шаром (наприклад, алюмінієві блоки циліндрів двигунів внутрішнього згорання, робочі поверхні яких вкриті оксидним зносостійким шаром).

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Проведений огляд літературних джерел показав, що для підвищення властивостей алюмінієвих сплавів на їх поверхні формують зносостійкі та корозійнотривкі покриттів. З метою підвищення

характеристик отриманих анодних шарів необхідно додатково їх ущільнювати просочуванням з наступною термічною обробкою до 200°C. Також часто рекомендують термічну обробку, як спосіб зменшення кількості молекул води в анодному алюмінієвому шарі ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ). Найпоширеніші операції термічної обробки часто є неможливими через габарити анодованих деталей. Метод твердого анодування технологічно простіший та дешевший, однак, має суттєві недоліки: поверхневі шари мають низькі твердість ( $\leq 500$  HV) та зносостійкість [4]. Сучасні вимоги до підвищення надійності і довговічності машин за зниження собівартості виробництва, дотримання екологічної чистоти визначають актуальність технологій зміцнення поверхневого шару алюмінієвих сплавів.

**Постановка завдання.** Шляхом введення сильних окиснювачів до складу електроліту сформувати анодні шари на поверхні алюмінію з підвищеними механічними характеристиками. Визначити вплив тривалості формування анодного шару на зміну його властивостей.

**Виклад основного матеріалу.** Тверде анодування виконували за температури – 4...0°C упродовж 60, 120 та 180 хв, використовуючи класичну схему анодування (рис. 1).

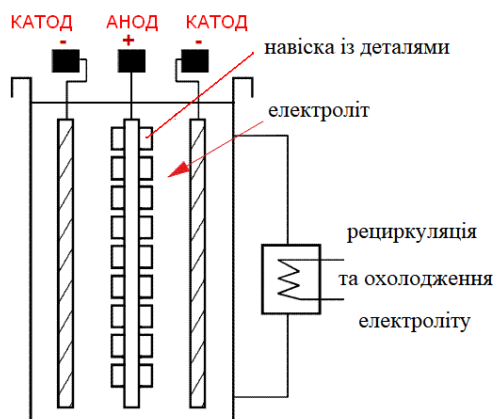


Рисунок 1 – Схема установки для твердого анодування алюмінієвих сплавів

*Джерело: розроблено автором*

Базовим електролітом слугував 20%-й водний розчин  $H_2SO_4$ . Під час анодування підтримували густину струму 5 А/дм<sup>2</sup>. Зразки з технічного алюмінію АД0 (1011) (0,25 мас.% Si; 0,40 Fe; 0,05 Cu; 0,05 Mn; 0,05 Mg; 0,05% Ti; решта – Al) розміром 20 × 20 × 5 мм заздалегідь знежирювали віденським вапном (водний розчин суміші CaO + MgO).

Зразки освітлювали в водному розчині нітратної кислоти (400 г/л), промивали в дистильованій воді з наступним просушуванням гарячим повітряним струменем впродовж 3...5 хв та, під'єднавши до анодної напруги, занурювали в електроліт. Для визначення впливу сильних окиснювачів на властивості анодних шарів, змінювали склад електроліту шляхом додавання перекису водню ( $H_2O_2$ ) у кількості 30; 50; 70 та 100 г/л та продуванням озono-повітряною сумішшю з розрахунку 5 мг·хв/л озону. Мікротвердість анодних шарів визначали приладом ПМТ-3 (ГОСТ 9450-76) та багатофункціональним пристроєм “Мікрон-гамма” методом локального навантаження [6]. Міцність, пластичність та модуль Юнга матеріалів встановлювали методом склерометрії. Структуру досліджували в характеристичному випромінюванні BSD на електронному мікроскопі EVO 40 XVP. Фазовий аналіз виконували на рентгенівському дифрактометрі BRUKER D8 DISCOVER.

Для досліджень абразивного зношування використовували абразивний диск діаметром 150 мм та шириною 8 мм із електрокорунду середньом'якої твердості СМ-2 на керамічній зв'язці 7K15 з розміром зерна 20 мкм за частоти його обертання  $2,7\text{с}^{-1}$  (58 м/хв), навантаження в зоні лінійного контакту  $P = (14,7 \pm 0,25)$  Н. Тривалість дослідження 60 с. Знос оцінювали за втратою маси зразків з точністю  $\pm 2 \cdot 10^{-4}$  г на електронній аналітичній вазі марки KERN ABJ 220 4M.

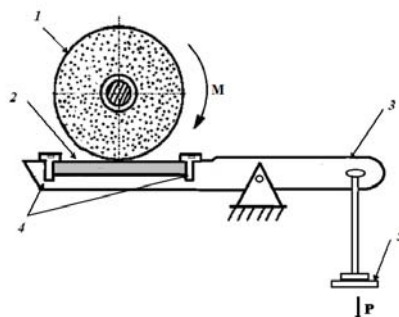


Рисунок 2 – Принципова схема установки для дослідження абразивного зношування зразків жорстко закріпленим абразивом: 1 – абразивний диск; 2 – зразок; 3 – важіль; 4 – кріплення зразка; 5 – вантаж;  $P$  – навантаження

Джерело: розроблено автором

**Структура та мікротвердість анодованих шарів.** Анодний шар є пористий та складається з тонкого бар'єрного шару та зовнішньої пористої ділянки з циліндричними порами, які виходять на поверхню (рис. 3) [7–9]. Він містить щільно розташовані стовпчасті шестикутні комірки з центральною циліндричною порою. Бар'єрний шар на дні комірок має напівсферичну форму.

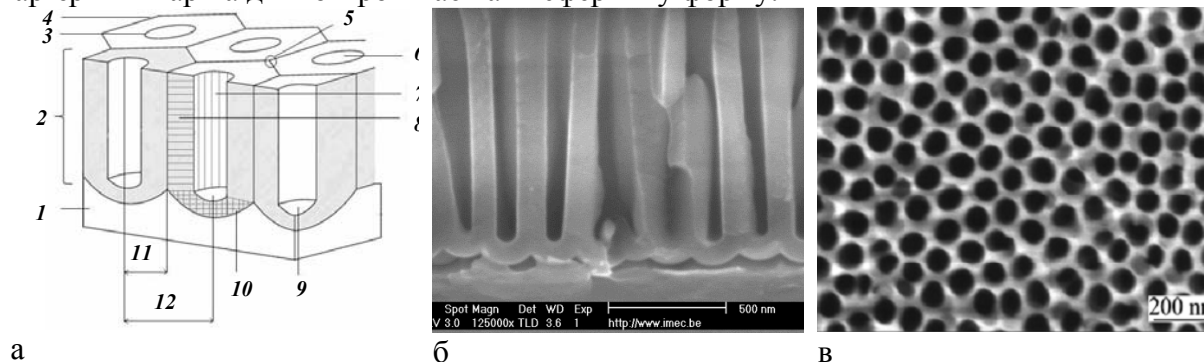


Рис. 3. Зображення структури анодного шару: а – схематичне [7] (1 – алюміній; 2 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3 – пора; 4 – комірка; 5 – потрійна точка; 6 – гирло пори; 7 – стінка пори; 8 – стінка комірки; 9 – основа пори; 10 – бар'єрний шар; 11 – радіус комірки; 12 – відстань між порами); б – у поперечному перерізі [8]; в – вид зверху [9]

Джерело: розроблено автором

Оксидний шар на поверхні алюмінієвих сплавів формується у вигляді стовпчиків діаметром не більше 50 мкм зі сильно гідратованого оксиду алюмінію  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [7]. Кількість молекул води в ньому залежить від режиму його синтезу. Під час анодування в сірчанокислотному електроліті діаметр пори типової анодної комірки до 25 нм, а бар'єрного шару – 10...30 нм.

У структурі анодних шарів присутні пори двох типів: крупні ( $\leq 5$  мкм) та нанометрові ( $\leq 50$  нм). Їх кількість зростає зі збільшенням тривалості анодування (рис. 4, табл. 1).

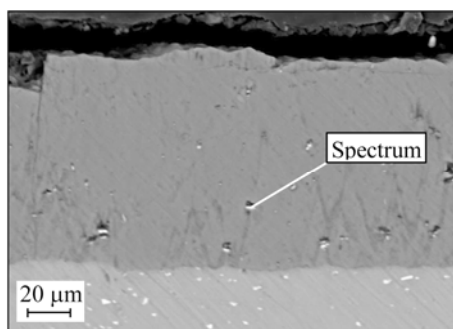


Рисунок 4 – Структура анодного шару на сплаві АД0 з включеннями інтерметалідів, синтезованого впродовж 60 хв.

Джерело: розроблено автором

Таблиця 1 – Спектральний аналіз включень в анодному шарі (рис. 2, спектр)

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

Джерело: розроблено автором

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. Властивості анодованих шарів можна змінювати складом електроліту.

З підвищенням концентрації перекису водню в базовому електроліті від 0 до 70 г/л товщина оксидного шару зростає майже на 50%, тобто з 75 до 110 мкм (рис. 5).

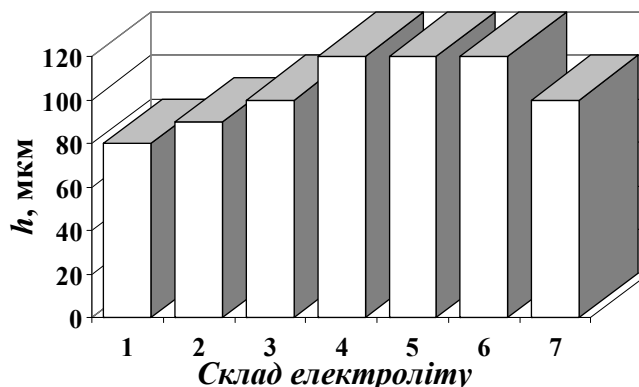


Рисунок 5 – Вплив концентрації  $\text{H}_2\text{O}_2$  та  $\text{O}_3$  (2-7) в електроліті (1) на товщину синтезованого анодного шару: 1 – 20%-ий р-н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2 – 30 г/л  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 3 – 50 г/л  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 4 – 70 г/л  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 5 –  $\text{O}_3$  та 6 – 70 г/л  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3$

Джерело: розроблено автором

З подальшим її ростом до 100 г/л (10%) його товщина не збільшується. Після додаткового продування електроліту з таким вмістом перекису водню озono-повітряною сумішшю товщина шару не зростає, а після продування базового збільшується на 15% (до 90 мкм).

Крім того, з підвищенням концентрації перекису водню в базовому електроліті (від 0 до 70 г/л) мікротвердість оксидного шару зростає (на 60% – з 400 до 650 HV; табл. 2). Максимальне її значення отримано в електроліті з 30 г/л  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Внаслідок анодування в базовому електроліті, мікротвердість покриття становить 380...400 HV.

Таблиця 2 – Фізико-механічні характеристики анодних шарів

Склад електроліту (тривалість анодування – 60 хв)	Мікротвердість, HV
Базовий (20%-й р-н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	380
+ 30 г/л H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	650
+ 50 г/л H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	510
+ 70 г/л H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	500
+ 100 г/л H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	470
+ O <sub>3</sub>	510

Джерело: розроблено автором

Проведеними дослідженнями встановлено, що зі збільшенням тривалості анодування до 120...180 хв мікротвердість шару зростає на 60 % (табл. 3). Ймовірно, що таке зростання зумовлено зменшенням вмісту молекул води в структурі анодного шару, або зменшенням його пористості. Можливо також, що збільшення тривалості анодування сприяє формуванню нової фази ( $\gamma$ -фази), сліди якої виявлено фазовим аналізом, яка має підвищені механічні властивості.

Таблиця 3 – Фізико-механічні характеристики анодних шарів залежно від тривалості анодування

Склад електроліту	Тривалість анодування, хв	Мікротвердість, HV
Базовий	60	380
Базовий	120	640
Базовий	180	640

Джерело: розроблено автором

**Абразивна зносостійкість.** На поверхні деталей алюмінію та його сплавів поверхневі шари піддаються впливу абразиву. Проведеними дослідженнями анодних шарів, сформованих впродовж 60 хв, на абразивну зносостійкість за умов жорсткозакріпленого абразиву встановлено, що зміна складу електроліту забезпечує підвищення опору їх зношуванню (табл. 4).

Таблиця 4 – Абразивна зносостійкість анодних шарів

Склад електроліту	Тривалість анодування, хв							
	60			60				
	Базовий	Базовий	Базовий	Базовий електроліт з додатками				
	й	й	й	30 г/л H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50 г/л H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	70 г/л H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100 г/л H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>
Втрата маси, мг	22,4	5,3	6,7	18,3	16,8	35,4	22,2	1,8

Джерело: розроблено автором

Вміст в електроліті пероксиду водню в кількості 30...100 г/л спричиняє зменшення втрати маси 18,3...22,2 мг. Це забезпечено зменшенням кількості молекул води в анодному шарі. Продування озоном збільшує втрату маси шару, що, очевидно, викликано зміною структури анодного шару, бо його мікротвердість є вищою порівняно з базовим (табл. 2).

Збільшення тривалості анодування до 120 та 180 хв суттєвіше покращує властивості анодних шарів. Абразивна зносостійкість зростає в 3-4 рази. Вища втрата маси під час анодування 180 хв можливо викликана дещо більшим вмістом молекул

води в шарі, ніж при його синтезі впродовж 120 хв, однак їх мікротвердість є однаковою, а, отже, і структура.

**Висновки.** 1. Встановлено, що анодування алюмінію впродовж 60 хв. забезпечує підвищення його властивостей. Зміна складу електроліту сприяє зростанню мікротвердості в 1,2...1,7 рази. Опір абразивному зношуванню збільшується за вмісту різної кількості додатків в електроліт та максимальним є при 30 г/л  $H_2O_2$ . Продування базового електроліту озоном забезпечує підвищення мікротвердості шару від 380 до 510 HV. Вища втрата маси за вищої мікротвердості спричинена збільшенням пористості покриттів.

2. Визначено, що збільшення часу анодування в базовому електроліті до 120 та 180 хв сприяє зростанню мікротвердості до 640 HV порівняно із анодованим шаром впродовж 60 хв. Втрата маси при дослідженні абразивного зношування є меншою в 3-4 рази при більш тривалому анодуванні, ніж при 60 хв в базовому електроліті.

## Список літератури

1. Friction behavior of iron-carbon alloys in couples with plasma-electrolytic oxide-ceramic layers synthesized on D16T alloy / M. M. Student and other. *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, and other. *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 and other. *Metals*. 2019. 9, № 3. P. 280. <https://doi.org/10.3390/met9030280>.
4. Structure and properties of aluminum alloys modified with silicon carbide by laser surface treatment / H. V. Pokhmurs'ka and other. *Materials Science*. 2005. 41, № 3. P. 316–323.
5. 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 and other. *Materials Science*. 2016. 52, № 2. P. 165–172.
6. Головин Ю. И. Наноиндентирование и его возможности. М.: Metallurgiya, 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 nano-pores template. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. 13. P. 9741–9751.
10. Galusek D., Ghillányová K. Ceramic oxides. *Ceramics Science and Technology. Mat. and Properties*. Darmstadt: Wiley-VCH, 2010. 2, Ch. 1. P. 3–58.

## Referencis

1. Student, M. M. et al. (2017). Friction behavior of iron-carbon alloys in couples with plasma-electrolytic oxide-ceramic layers synthesized on D16T alloy. *Materials Science*. 53, № 2. P. 359–367 [in English].
2. Posuvailo, V. M. et al. (2017). Gibbs energy calculation of electrolytic plasma channel with inclusions of copper and copper oxide with Al-base. *Mat. Sci. and Eng.* 181, № 1. P. 157–168 [in English].
3. Hutsaylyuk, V. et al. (2019). Effect of hydrogen on the wear resistance of steels upon contact with plasma electrolytic oxidation layers synthesized on aluminium alloys. *Metals*. 9, № 3. P. 280. <https://doi.org/10.3390/met9030280> [in English].
4. Pokhmurs'ka, V. et al. (2005). Structure and properties of aluminum alloys modified with silicon carbide by laser surface treatment. *Materials Science*. 41, № 3. P. 316–323 [in English].
5. Stupnyts'kyi, T. R. et al. (2016). 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. *Materials Science*. 52, № 2. P. 165–172 [in English].
6. Golovin, Ju. I. (1991). *Nanoindentirovanie i ego vozmozhnosti [Nanoindentation and its capabilities]*. Moscow: Metallurgija. [in Russian].
7. Torrescano Alvarez & Jeanette Marcela. (2018). Hard anodic films for aluminium alloys. The University of Manchester, UK [in English].

8. Ning-ning Hu, Shi-rong Ge & Liang Fang. (2011). Tribological properties of nano-porous anodic aluminum oxide template. *J. of Central South University of Tech.* 18. P. 1004–1008 [in English].
9. Alaa M. Abd-Elnaiem & Gaber A. (2013). Parametric study on the anodization of fabricating nano-pores template. *Int. J. Electrochem. Sci.* 13. P. 9741–9751 [in English].
10. Galusek D. & Ghillányová K. (2010). Ceramic oxides. *Ceramics Science and Technology. Mat. and Properties.* Darmstadt: Wiley-VCH. 2, Ch. 1. P. 3–58 [in English].

**Mykhajlo Student**, Dsc., Senior Researcher, **Volodymyr Hvozdetkii**, PhD tech. sci., Senior Researcher, **Halyna Veselivska**, PhD tech. sci., Senior Researcher, **Khrystyna Zadorozhna**, PhD tech. sci., Younger Researcher, **Roman Mardarevych**, PhD tech. sci., Researcher, **Yaruna Sirak**, PhD tech. sci., Younger Researcher

*Karpenko Physico-Mechanical Institute of NAS of Ukraine, Lviv, Ukraine*

**Sergiy Markovych**, Assos. Prof., PhD tech. sci.

*Central Ukrainian National Technical University, Kropivnitskiy, Ukraine*

### **Influence of Electrolyte Composition on the Characteristics of Synthesized During Solid Anodization of Aluminum Oxide Layer**

The aim of the study. By introducing strong oxidizers to the electrolyte form anode layers on the surface of aluminum with increased mechanical characteristics. To determine the effect of the duration of the formation of an anode layer to change its properties.

Hard anodizing was performed at a temperature of  $-4...0^{\circ}\text{C}$  for 60 min. A 20% aqueous solution of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  was used as the base electrolyte. During anodizing, the current density was  $5 \text{ A/dm}^2$ . To determine the effect of strong oxidants on the characteristics of the anode layers (oxide), 30 were added to the electrolyte; 50; 70 and 100 g/l of hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). In some cases, it was purged with an ozone-air mixture at a rate of 5 mg-min/l of ozone. It was found that the oxide layer ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ ) during hard anodizing on aluminium alloys forms not only oxygen ions, which are formed by the decomposition of water, but also neutral oxygen atoms, which are formed by the decomposition of hydrogen peroxide and ozone. It was found that hydrogen peroxide, as well as blowing the electrolyte with an air-ozone mixture increase the thickness and microhardness of the anodized layer by 50% due to the reduction of the number of water molecules in alumina by half. Hydrogen peroxide and ozone apparently also reduce the thickness of the barrier layer of the coating, through which oxygen and aluminium ions penetrate and which, when combined, form an oxide layer.

Conclusions. 1. It has been established that aluminum anodizing for 60 minutes. provides an increase in its properties. Changing the composition of the electrolyte contributes to the growth of microhardness in 1.2 ... 1.7 times. The resistance of abrasive wear increases with the content of different amounts of applications in the electrolyte and the maximum is at 30 g / l  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Blowing the base electrolyte ozone provides an increase in the microhardness of the layer from 380 to 510 HV. The higher loss of mass for higher microhardness is caused by an increase in porosity of coatings.

2. It is determined that an increase in the anodization time in the baseline electrolyte to 120 and 180 minutes contributes to the growth of microhardness to 640 HV compared to an anodized layer for 60 minutes. Loss of mass in the study of abrasive wear is less than 3-4 times with longer anodation than at 60 minutes in the baseline electrolyte.

**solid anodizing, aluminum, oxide and barrier layers, pores, microhardness**

*Одержано (Received) 02.04.2021*

*Прорецензовано (Reviewed) 17.04.2021*

*Прийнято до друку (Approved) 26.04.2021*