

УДК 620.197.5

Л.А. Снежко, Н.Л. Гуревина, О.А. Калиниченко, Д.А. Миснянкин, В.А. Головенко

## ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АНОДНОГО ИСКРЕНИЯ

ДВНЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Предложена качественная модель электро- и термохимических процессов, определяющих рост оксида в анодно-искровом режиме в присутствии неорганических полимеров в щелочном растворе. Показано, что при напряжениях искрения (>450 В) масса покрытий и выход газа определяются динамикой изменения разрядов в процессе электролиза и долей поверхности анода под ними. Высказано предположение о ведущей роли электродиспергирования алюминия под действием разрядов и его термохимическом взаимодействии с водяным паром. Масса диспергированного алюминия, толщина пленки оксида и объем водорода были рассчитаны по стехиометрическому уравнению с учетом диаметров искр, плотности металла и доли поверхности электрода под разрядами. Расчетные значения толщины пленок практически совпали с экспериментальными, полученными при вольтастатическом режиме электролиза. Показано, что роль электрохимической стадии процесса анодно-искрового оксидирования состоит лишь в создании первичного барьерного слоя оксида толщиной до 1 мкм, электрической пробой которого инициирует вторичные термохимические реакции. Установлено, что в диапазоне частот 50–120 Гц с ростом частоты поляризующего напряжения эффективность процесса возрастает.

**Ключевые слова:** оксид алюминия, анодное искровое осаждение, толщина пленки.

### *Введение*

Анодно-искровые покрытия получают, как правило, в гальваностатическом режиме. Такой режим удобен для оценки эффективности оксидирования и прогнозирования толщины покрытий. Между тем в практике оксидирования такой режим применяют, в основном, для создания пористых покрытий [1]. Вольтастатический нестационарный режим сопровождается падением тока из-за растущего сопротивления пленки, при этом скорость ионного переноса снижается, рост покрытий замедляется, а их открытая пористость снижается [2]. При анодно-искровом оксидировании разряды на поверхности поддерживаются в диапазоне напряжений 400–600 В, что и диктует требования к выбору режима поляризации, позволяющего, с одной стороны, поддерживать на электроде необходимую для роста покрытий плотность тока, а с другой — завершать процесс естественным

образом после формирования сравнительно беспористой пленки.

Первой стадией анодно-искрового оксидирования является обычное анодирование [3], которое в последующем сменяется пробоем пленки. При появлении искрения основную роль начинают играть тепловые явления, связанные с эрозией металла и термохимическими реакциями на границе оксид — электролит [4]. При сочетании в одном процессе обычного и анодно-искрового оксидирования особый интерес представляет интерпретации результатов, т.е. разделение продуктов реакций и выяснение природы их возникновения.

Целью настоящей работы было исследование кинетики роста покрытий на алюминии в диапазоне напряжений порядка 300–550 В при поляризации электродов униполярными вольтастатическими импульсами частотой 15–120 Гц.

### *Методика эксперимента*

Покрyтия получали на предварительно полированном и обезжиренном сплаве алюминия 6082 (0,6% Mg; 1% Si; 0,7% Mn, Al – остальное) в электролите состава, г/л: KOH – 8, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> – 10. Электрический режим поддерживали импульсным источником тока с частотой следования импульсов 15–120 Гц. Длительность импульсов составляла 120 мс для всех экспериментов, паузу между импульсами регулировали в диапазоне 8, 16, 33 и 67 мс. Электролиз вели в течение часа. Толщину покрытий измеряли на шлифах с помощью металлографического микроскопа МИМ-8 (6 параллельных измерений).

**Результаты и обсуждение**

На рис.1 (а-г) показаны покрытия, полученные при различных электрических режимах.

На рис. 2 показаны зависимости максимальной плотности тока в импульсе (а) и количества электричества (б) от частоты следования импульсов при различных напряжениях.

Видно, что при высоких напряжениях (550–500 В) с ростом частоты количество электричества возрастает, в то время как при более низких (<500 В) эта зависимость практически отсутствует.

Известно, что при окисировании в искровом разряде существенную роль играют тепловые процессы [5], поэтому исследовали также рост толщины пленки в зависимости от количества энергии, израсходованной на электролиз (рис. 3).

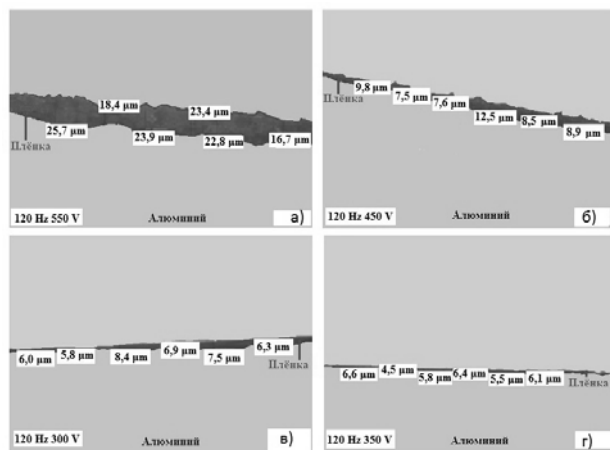


Рис. 1. Шлифы покрытий, полученных при частоте 120 Гц в течение 1 ч при напряжениях, В: а – 550; б – 450; в – 350; г – 300

Как и следовало ожидать минимальной толщиной обладают покрытия, полученные при сравнительно низких затратах энергии [6].

Процесс окисирования осуществляется за счет встречного переноса ионов алюминия и кислорода и описывается суммарной реакцией

(1):

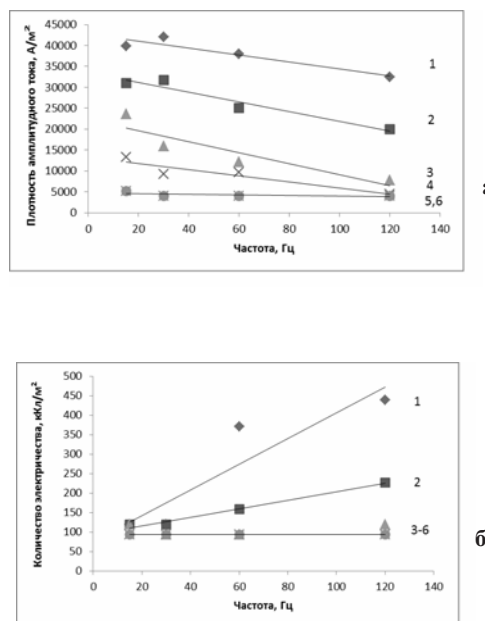
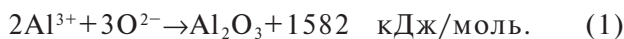


Рис. 2. Зависимость плотности тока в импульсе (а) и количества электричества (б), прошедшего в течение 1 ч, от частоты при напряжениях, В: 1 – 550; 2 – 500; 3 – 450; 4 – 400; 5 – 350; 6 – 300

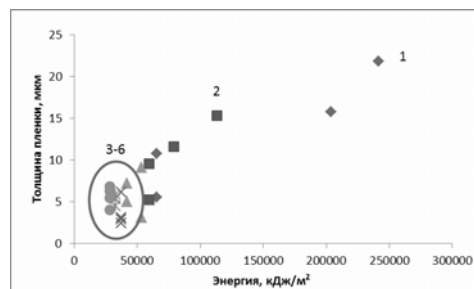


Рис. 3. Зависимость толщины пленки от количества энергии, израсходованной на электролиз в течение 1 ч при напряжениях, В: 1 – 550; 2 – 500; 3 – 450; 4 – 400; 5 – 350; 6 – 300

В настоящее время принято, что при обычном электрохимическом окисировании число переноса катионов алюминия составляет 0,44, а ионов кислорода – 0,56, поэтому область образования новых слоев оксида расположена вблизи границы «оксидная пленка-металл» [7].

При окисировании алюминия в чистых щелочных растворах формируются, как правило, барьерные оксидные пленки. При вольтамперостатическом окисирования ионный ток  $i_i$ , текущий через оксид, определяется напряженностью поля E по уравнению Гюнтершульце и Бетца:

$$i_i = i_0 \exp(\beta E), \quad (2),$$

где  $i_0$  – параметр, зависящий от температуры;  $\beta$  – параметр, определяемый природой металла и характеризующий энергию переноса иона через оксидную пленку. Для оксида алюминия величины  $E$ ,  $i_0$  и  $\beta$  принимают значения  $10^8$ – $10^9$  В/м,  $10^{-11}$ – $10^{-13}$  А/м<sup>2</sup> и  $1,0 \cdot 10^{-9}$ – $5,1 \cdot 10^{-8}$  м/В соответственно.

Анализ экспериментальных данных в координатах  $\ln(i_i)$ – $E$  приведен на рис. 4.

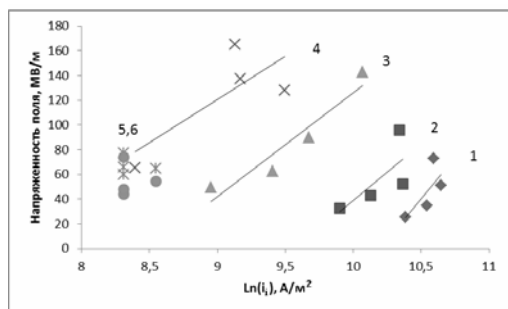


Рис. 4. Зависимость напряженности поля в оксиде от плотности тока в импульсе в диапазоне частот 15–120 Гц при напряжениях, В: 1 – 550; 2 – 500; 3 – 450; 4 – 400; 5 – 350; 6 – 300

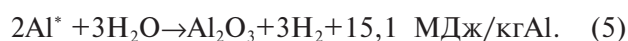
Видно, что в условиях искрения (прямые 1, 2) напряженность поля существенно ниже  $(20\text{--}80) \cdot 10^6$  В/м, чем это требуется для переноса заряда в оксиде барьерного типа. Повышение частоты поляризующего напряжения приводит к снижению напряженности поля. При напряжениях 300–350 В существенной зависимости в координатах  $\ln(i_i)$ – $E$  не наблюдается. Это связано с тем, что при искрении ток, текущий через оксид, складывается из ионной и электронной составляющих, при этом только первая отвечает за рост оксида.

При пробое оксидной пленки ионная проводимость оксида сменяется электронной, происходит разряд гидроксил-ионов с выделением газообразного кислорода. В момент прохождения искрового импульса под воздействием потоков электронов на аноде возникают плоские, локализованные на небольших участках поверхности источники тепла, под действием которого металл на поверхности электрода плавится и частично испаряется. В результате этого к концу импульса образуется лунка, в значительной части заполненная расплавленным и перегретым металлом. Такая картина наблюдается при относительно небольших удельных мощностях источника тепла  $10^4$ – $10^5$  Вт/см<sup>2</sup> и длительности импульса 1,0–0,01 мс. При этом из лунки удаляется не более 5–40% металла. При больших значениях удельной мощности ( $10^6$  Вт/см<sup>2</sup>) и

длительности импульса порядка 1 мкс доля испарения может составить до 80% металла. Таким образом, удаление металла из лунки в результате испарения идет за счет гидро- и газодинамических процессов [8].

В работе [9] показано, что искровой разряд возникает при толщине первичного оксида около 1 мкм. Размеры микроарядов достигают нескольких сотен микрон, а время их жизни составляет ~47, ~98 и ~335 мс при 300, 370 и 430 В соответственно. В каждом разряде при тех же напряжениях наблюдали отдельные искры амплитудой  $5,3 \pm 1,1$ ,  $9,8 \pm 1,3$  и  $26,8 \pm 0,7$  В. При напряжениях порядка 300 В диаметр разрядов составляет примерно 100 мкм, однако с ростом напряжения (370–430 В) наряду с мелкими существуют разряды диаметром до 200 мкм. При напряжениях порядка 370 В на поверхности возникают многочисленные газовые пузыри, которые концентрируются вокруг искровых разрядов. При этом наблюдается аномальный выход анодного газа, а в его состав входит до 90 об.% водорода [10], что не получило, на наш взгляд, должного объяснения.

При возникновении искрового разряда средняя температура в искре составляет примерно 3500 К [11]. Основная энергия расходуется на диспергирование металла за счет плавления, испарения, разбрызгивания. Разогретые частицы металла реагируют с водой, образуя оксиды и гидроксиды:



Высокотемпературные продукты реакций быстро охлаждаются в режиме «заковки», что приводит к формированию неравновесных структур. Одновременно идут реакции термического разложения воды [3] и твердофазного синтеза тугоплавких соединений (оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазах, муллита  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), что подтверждается результатами фазового анализа [12]. Там же было установлено, что гидроксид алюминия в составе покрытий отсутствует. Следовательно, происхождение оксида алюминия на поверхности анода может объясняться не только реакцией (1), но и термическим разложением гидроксидов, образовавшихся по реакциям (3) и (4), однако точно оценить вклад этих реакций в суммарное количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$  достаточно сложно.

Механизм образования в разряде муллита можно представить следующим образом. Противоположно заряженные ионы гидроокиси алю-

миния  $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$ ,  $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$  и  $SiO_3^{2-}$  подвергаются взаимной коагуляции, при которой происходит захват коллоидных примесей, в частности, кремнезема. Гель оксида алюминия адсорбирует силикат-ионы с образованием прочного адсорбционного комплекса. Гидрат окиси алюминия осаждается на частицах кремнезема путем конденсации либо адгезии.

По оценкам авторов работы [12], энергозатраты на диспергирование алюминия при высоких напряжениях составляют 3–4 (кВт·ч)/кг. Грубую оценку массы диспергированного под действием импульса металла  $m_{Al}$  можно выполнить по формуле

$$m_{Al} = \eta \frac{1}{3} \rho \frac{D^2}{4} \delta, \quad (6)$$

где  $\eta$  – доля поверхности под разрядами,  $\rho$  – плотность металла,  $D$  – диаметр лунки,  $\delta$  – толщина пленки.

По массе алюминия (уравнение (6)) и стехиометрическим уравнениям (3)–(5) можно рассчитать выход основных анодных продуктов (оксида/гидроксида алюминия и водорода) только по параметрам искровых разрядов. В работах [13,14] было показано, что в процессе электролиза характеристики разрядов изменяются:

а) доля поверхности под разрядами уменьшается с 0,96 до 0,76;

б) диаметр отдельных разрядов со временем возрастает с 10 до 200 мкм;

в) плотность разрядов на поверхности падает в диапазоне  $10^{-1}$ – $150^{-1}$ .

На рис. 5 приведены результаты модельного расчета объема выделившегося водорода и толщины покрытий, полученных при ряде допущений:

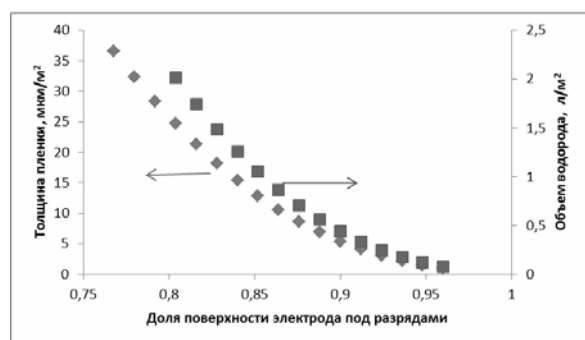


Рис. 5. Модельный расчет толщины оксида и объема водорода, образовавшегося в условиях анодного искрения по реакциям (2)–(4)

Видно, что результаты расчета, в частности, толщина пленки, очень близки к экспериментальным данным, полученным при напряжениях искрения – 550 и 500 В при частоте

120 Гц.

### Выводы

1. Предложена качественная модель электро- и термохимических процессов, определяющих рост оксида в анодно-искровом разряде; оценена защитная роль неорганических полимеров в щелочном растворе оксидирования.

2. Показано, что при напряжениях искрения (>450 В) для алюминия в щелочном электролите масса (толщина) покрытий и выход газа определяются динамикой изменения разрядов в процессе анодно-искрового оксидирования и долей поверхности под ними. Масса диспергированного алюминия, толщина пленки оксида и объем водорода были рассчитаны с учетом диаметров искр, плотности металла и доли поверхности электрода под разрядами. Расчетные значения толщины пленок практически совпали с экспериментальными, полученными в вольтастатическом режиме электролиза.

3. Прецизионная оценка эффективности метода возможна лишь при анализе продуктов термохимических реакций – оксида, содержания алюминия в электролите, объема и состава анодного газа.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Одынец Л. Л., Орлов В.М. Анодные окисные пленки. Л.: Наука, 1990. – 200 с.
2. Thompson G.E. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications // Thin Solid Films. – 1997. – Vol.297. – P.192-201.
3. Dunleavy C.S., Curran J.A., Clyne T.W. Self-similar scaling of discharge events through PEO coatings on aluminium // Surface and Coatings Technology. – 2011. – Vol.206. – № 6. – P.1051-1061.
4. Байрамов Р.К., Бугров А.В. Термодинамическая вероятность протекания возможных реакций в зоне искрового разряда при электроэрозии алюминия в водных растворах // Цветные металлы – 2009. – № 12. – С.87-90.
5. Кузьмичева Л.А., Максимов А.И., Титова Ю.В. Иницирование окислительно-восстановительных процессов в растворах электролитов под действием тлеющего разряда атмосферного давления // Электронная обработка материалов. – 2005. – № 3. – С.41-45.
6. Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions / Snizhko L.O., Yerokhin A.L., Pilkington A., Gurevina N.L., Misnyankin D.O., Leyland A., Matthews A. // Electrochimica Acta. – 2004 – Vol.49 – P.2085-2095.
7. Role of metal ion impurities in generation of oxygen gas within anodic alumina / Shimizu K., Habazaki H., Skeldon P., Thompson G.E., Wood G.C. // Electrochimica Acta. – 2002. – Vol.47. – P.1225-1228.
8. Изучение состава и кинетики образования продуктов эрозии металлической загрузки электроразрядного ре-



актера / Даниленко Н.Б., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А., Юрмазова Т.А., Галанов А.И., Балухтин П.В. // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т.78. – № 9. – С.1463-1468.

9. *Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation* / C.S. Dunleavy, I.O. Golosnoy, J.A. Curran, T.W. Clyne // *Surface and Coatings Technology*. – 2009. – Vol.203. – P.3410-3419.

10. *Mizuno T., Akimoto T., Ohmori T.* Confirmation of anomalous hydrogen generation by plasma electrolysis // Proc. 4th Meeting of Japan CF Research Society. Iwate, Japan. – 2003. – P.27.

11. *Curran J.A., Clyne T.W.* Porosity in plasma electrolytic oxide coatings // *Acta Materialia*. – 2006. – Vol.54. – P.1985-1993.

12. *Хайнацкий С.А., Смалько А.А., Зубенко А.А.* Экспериментальное исследование некоторых закономерностей эрозии алюминиевых и железных гранул при высоковольтных электрических разрядах в реакторе с металлической нагрузкой // *Электронная обработка материалов*. – 2005. – № 4. – С.62-65.

13. *Spatial characteristics of discharge phenomena in plasma electrolytic oxidation of aluminium alloy* / Yerokhin A.L., Snizhko L.O., Gurevina N.L., Leyland A., Pilkington A., Matthews A. // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – Vol.177-178. – P.779-783.

14. *Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium* / Yerokhin A.L., Snizhko L.O., Gurevina N.L., Leyland A., Pilkington A., Matthews A. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2003. – Vol.36. – P.2110-2120.

Поступила в редакцию 23.09.2014

#### FEATURES OF THE MECHANISM OF ALUMINIUM OXIDATION BY ANODIC SPARKING

*L.A. Snizhko, N.L. Gurevina, O.A. Kalinichenko, D.A. Misnyankin, V.A. Golovenko*

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

*The qualitative model of electro- and thermochemical processes that determine the oxide growth in anodic spark mode in alkaline solution with additions of inorganic polymers is proposed. The weight of the coatings and gas output at the sparking voltage (>450 V) are determined by changes in spark sizes and path of anodic surface beneath them. It is suggested that the main processes under sparking are aluminium dispersion and interaction between aluminium particles and water vapour. Mass of dispersed aluminium, thickness of oxide film and hydrogen volume are calculated in accordance with stoichiometric equations taking into account the spark diameters, density of metal and part of the electrode surface under discharges. Calculated film thicknesses coincide with the experimental values obtained by voltastatic electrolysis. It is shown that the electrochemical stage of anodic spark oxidation process is responsible for a primary barrier layer (up to 1 mm) formation. The subsequent electrical breakdown of this layer causes secondary thermochemical reactions. It is established that at the frequency range of 50 to 120 Hz the efficiency of the process increases.*

**Keywords:** aluminium oxide; anodic spark deposition; film thickness.

#### REFERENCES

1. Odynets L.L., Orlov V.M., *Anodnye oksidnye plenki* [Anodic oxide films]. Nauka, Leningrad, 1990. 200 p. (in Russian).

2. Thompson G.E. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. *Thin Solid Films*, 1997, vol. 297, pp. 192-201.

3. Dunleavy C.S., Curran J.A., Clyne T.W. Self-similar scaling of discharge events through PEO coatings on aluminium. *Surface and Coatings Technology*, 2011, vol. 206, no. 6, pp. 1051-1061.

4. Bajramov R.K., Bugrov A.V. Termodinamicheskaja verojatnost' protekanija vozmozhnyh reakcij v zone iskrovogo razrjada pri jelektrojerozii aljuminija v vodnyh rastvorah [Thermodynamic probability of possible reactions occurred in a spark zone at an aluminum electroerosion in water solutions]. *Cvetnye metallu*, 2009, vol. 12, pp. 87-90. (in Russian).

5. Kuz'micheva L.A., Maksimov A.I., Titova Ju.V. Inicirovanie oksiditel'no-vosstanovitel'nyh processov v rastvorah jelektrolitov pod dejstviem tlejušhego razrjada atmosfernogo davlenija [Initiation of oxidation-reduction processes in electrolytic solutions under the influence of the glow discharge at atmospheric pressure]. *Elektronnaja obrabotka materialov*, 2005, vol. 3, pp. 41-45. (in Russian).

6. Snizhko L.O., Yerokhin A.L., Pilkington A., Gurevina N.L., Misnyankin D.O., Leyland A., Matthews A., Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*, 2004, vol. 49, pp. 2085-2095.

7. Shimizu K., Habazaki H., Skeldon P., Thompson G.E., Wood G.C., Role of metal ion impurities in generation of oxygen gas within anodic alumina. *Electrochimica Acta*, 2002, vol. 47, pp. 1225-1228.

8. Danilenko N.B., Savel'ev G.G., Javorovskij N.A., Jurmazova T.A., Galanov A.I., Baluhtin P.V. Izuchenie sostava i kinetiki obrazovanija produktov jerozii metallicheskoj zagruzki jelektrozrazjadnogo reaktora [The study of composition and formation kinetics of erosion products of the metallic charge in an electric-discharge reactor]. *Zhurnal prikladnoj khimii*, 2005, vol. 78, no. 9, pp. 1463-1468. (in Russian).

9. Dunleavy C.S., Golosnoy I.O. Curran, J.A., Clyne T.W. Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 2009, vol. 203, pp. 3410-3419.

10. Mizuno T., Akimoto T., Ohmori T., Confirmation of anomalous hydrogen generation by plasma electrolysis. *Proc. 4th Meeting of Japan CF Research Society*. Japan, Iwate, 2003, pp. 27.

11. Curran J.A., Clyne T.W. Porosity in plasma electrolytic oxide coatings. *Acta Materialia*, 2006, vol. 54, pp. 1985-1993.

12. Hajnackij S.A., Smal'ko A.A., Zubenko A.A. Jeksperimental'noe issledovanie nekotoryh zakonomernostej jerozii aljuminievyh i zheleznyh granul pri vysokovol'tnyh jelektricheskikh razrjadah v reaktore s metallicheskoj zagruzkoj [The experimental investigation of some regularities of erosion of aluminium and iron granules at high-voltage electric discharges in the reactor with metal charging]. *Elektronnaja obrabotka materialov*, 2005, vol. 4, pp. 62-65. (in Russian).

13. Yerokhin A.L., Snizhko L.O., Gurevina N.L., Leyland A., Pilkington A., Matthews A. Spatial characteristics of discharge phenomena in plasma electrolytic oxidation of aluminium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2004, vol. 177-178, pp. 779-783.

14. Yerokhin A.L., Snizhko L.O., Gurevina N.L., Leyland A., Pilkington A., Matthews A. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2003. vol. 36, pp. 2110-2120.