

ŠTÚDIUM VPLYVU CHEMICKÉHO ZLOŽENIA ELEKTROLYTU NA MIKROTVRDOŠŤ VRSTVY VYTVORENEJ ANODICKOU OXIDÁCIU HLINÍKA

MIROSLAV BADIDA^a, MIROSLAV GOMBÁR^b, JÁN KMEC^c, LÝDIA SOBOŤOVÁ^a, ALENA VAGASKÁ^d a PETER MICHAL^d

^a Technická univerzita v Košiciach, Strojnícka fakulta, Letná 9, 042 00 Košice, ^b Elzin spol. s r.o., Budovateľska 38, 080 01 Prešov, ^c Prešovská univerzita v Prešove, Fakulta manažmentu, Konštantínova 16, 080 01 Prešov, ^d Technická univerzita v Košiciach, Fakulta výrobných technológií TU v Košiciach so sídlom v Prešove, Bayerova 1, 080 01 Prešov
gombar.mirek@gmail.com

Došlo 27.3.13, prepracované 26.9.13, prijaté 11.10.13.

Rukopis byl zařazen k tisku v rámci placené služby urychleného publikování.

Kľúčové slová: anodická oxidácia hliníka, mikrotvrdošť vrstvy, chemické zloženie elektrolytu

Úvod

Vlastnosti povrchových vrstiev vytvorených anodickou oxidáciou hliníka (AAO) predurčujú takto upravené hliníkové výrobky k širokému uplatneniu nielen v klasických oblastiach strojárstva, dopravy a stavebníctva, ale taktiež k potenciálnemu využitiu v oblasti magnetických záznamových nosičov¹, fotovoltaických solárnych článkov², filtrov³, chemických senzorov⁴, fotoniky⁵ a kovových nanodróto^{6,7}.

Väčšina experimentálnych prác v oblasti (mikro) tvrdosti je realizovaná pri „ťažkých“ podmienkach anodickej oxidácie, pod ktoré môžeme zahrnúť nízke teploty elektrolytu a často aj špeciálne chemické zloženie elektrolytov, pričom ich primárnym cieľom je určiť vysoké hodnoty mikrotvrdošti vrstiev⁸. Podľa Scota⁹, ktorý pre anodickú oxidáciu v kyseline sírovej pri konštantnej prúdovej hustote 4 A dm⁻² menil teplotu v rozsahu od -5 °C do +15 °C, je mikrotvrdošť ovplyvňovaná pri takýchto podmienkach v malej miere, s čím súvisí aj odolnosť voči opotrebeniu. Ďalšia štúdia publikovaná Koizumom¹⁰, ktorá sa zaoberá anodickou oxidáciou hliníka v galvanostatickom režime pri prúdových hustotách 1 až 8 A dm⁻² v elektrolyte tvorenom kyselinou sírovou a šľaveľovou pri teplotách elektrolytu v rozsahu -5 °C až +20 °C tvrdí, že v skúmanom intervale je mikrotvrdošť a odolnosť proti opotrebeniu takmer konštantná v intervale teplôt -5 °C až +5 °C bez

ohlada na aplikovanú prúdovú hustotu. Ďalej sa v tejto štúdiu tvrdí, že so zvýšením teploty elektrolytu dochádza postupne k znižovaniu hodnoty mikrotvrdošti, pričom výraznejší pokles je pri použití nižších hodnôt prúdovej hustoty. Toto tvrdenie je však potrebné brať s určitou rezervou, pretože doba anodickej oxidácie pri tomto experimente bola stále konštantná a to 45 min bez ohľadu na použité prúdové hustoty, v dôsledku čoho sa vytvárali a neskôr hodnotili vrstvy s väčšou hrúbkou, ktorá priamo ovplyvňuje výslednú hodnotu mikrotvrdošti a odolnosti proti opotrebeniu^{11–13}.

Na základe uvedeného prehľadu publikovaných prác z oblasti mechanických vlastností anodicky vytvorených vrstiev, zameraných predovšetkým na mikrotvrdošť, je dôraz kladený na vplyv teploty elektrolytu a aplikovanej prúdovej hustoty bez uvažovania ďalších faktorov. Na základe výskumu a skúseností autorov z priemyselnej praxe je nutné podotknúť, že hrúbka a fyzikálne vlastnosti vrstiev vytvorených anodickou oxidáciou hliníka predstavujú zložitý nelineárny dej, kde okrem teploty, napätia a doby anodickej oxidácie pôsobia aj chemické faktory. Tieto faktory však nepôsobí iba osamotene, ale predovšetkým v interakciách. Preto v tejto štúdiu je sledovaný nielen vplyv chemického zloženia elektrolytu, ale aj súčasný vplyv ďalších fyzikálnych faktorov vplyvujúcich jednak na hrúbku a jednak na mechanické vlastnosti vrstiev vytvorených anodickou oxidáciou hliníka v elektrolyte tvorenom kyselinou sírovou a kyselinou šľaveľovou. Pôsobenie mólovej koncentrácie kyseliny sírovej vzhľadom k spomenutým skutočnostiam je potrebné sledovať v interakcii s ostatnými uvažovanými faktormi pri konkrétnej prúdovej hustote a nie osamotene ako jediný efekt vplyvajúci na sledovaný parameter.

Napriek tomu, že anodická oxidácia hliníka a jeho zliatin našla široké uplatnenie v rôznych oblastiach priemyslu, veľký počet publikovaných prác, ktoré sa venujú mechanizmu tvorby vrstvy a jej vlastnostiam poukazuje na fakt, že dodnes nebol jednoznačne objasnený mechanizmus tvorby vrstvy a zároveň, že ako základný, tak aj aplikovaný výskum v tejto oblasti je stále aktuálny.

Experimentálna časť

Ako experimentálny materiál anódy bol použitý hliníkový plech s hrúbkou 0,5 mm s označením EN-AW-1050A-H24. Chemické zloženie experimentálneho materiálu je uvedené v tab. I.

Vzorok rozmeru 100 × 70 × 0,5 mm boli chemicky odmastené a následne boli opláchnuté demineralizovanou vodou a morené v roztoku hydroxidu sodného s koncentráciou 45 %, pri teplote 55 ± 2 °C po dobu 1 min. Samotná anodická oxidácia hliníka prebiehala na základe metodiky plánovaného experimentu so zvoleným centrálnym rotačným kompozitným plánom so 44 samostatnými realizáciami. Jednotlivé pokusy boli realizované na základe plánu experimentu ako kombinácia úrovni jednotlivých faktorov podľa tab. II.

Tabuľka I
Chemické zloženie / hmotnostný podiel legujúcich prvkov (%)

Si	Fe	Cu	Mn	Cr	Zn	Ti
0,25	0,40	0,05	0,01	0,01	0,07	0,05

Tabuľka II
Podmienky realizovaného experimentu

Kód faktora	Faktor	Jednotka	Kontrolované faktory				
			–2,37	–1	0	+1	+2,37
x_1	$c(\text{H}_2\text{SO}_4)$	mol dm^{-3}	0,09	0,87	1,43	1,99	2,76
x_2	$c(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)$	mol dm^{-3}	0,06	0,13	0,18	0,23	0,30
x_3	T	$^\circ\text{C}$	–1,78	12,00	22,00	32,00	45,78
x_4	t	min	1,22	15,00	25,00	35,00	48,78
x_5	U	V	6,43	8,50	10,00	11,50	13,57

Konštantné faktory			
materiál anódy :	AW-1050A-H24	materiál katódy :	AW-1050A-H24

Meranie mikrotvrdosti jednotlivých vzoriek bolo realizované 20 mm od horného okraja skúšobného plechu na priečných výbrusoch pomocou digitálneho tvrdomera CV-400DAT. Aplikované zaťaženie Vickersovho diamantového telieska s vrcholovým uhlom $136^\circ \pm 0,25^\circ$ bolo zvolené na hodnotu 10 g s dobou zaťažovania 10 s.

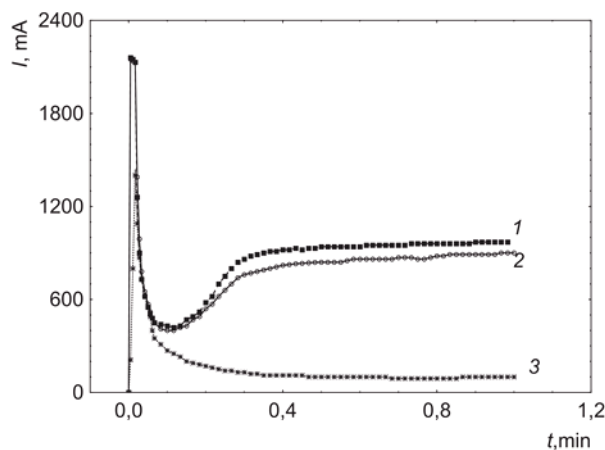
Výsledky a diskusia

Pre objasnenie kinetiky rastu anodických vrstiev a voľbu zloženia elektrolytu pre realizáciu experimentu boli vykonané tri samostatné pokusy so zaznamenávaním časovej závislosti prúdu pretekajúceho Hullovou vaňou (obr. 1). Výsledky sú v súlade so závermi publikovanými autormi Holická a spol.¹⁴, kde je zároveň vysvetlená kinetika rastu anodickej vrstvy.

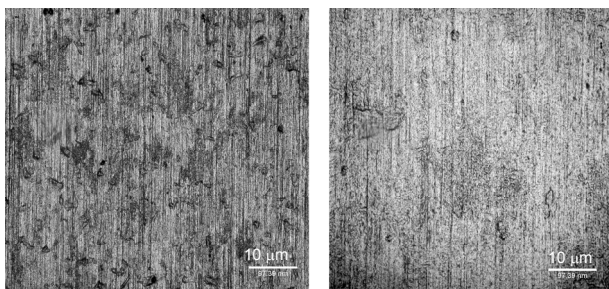
Z uvedeného obr. 1 vyplýva, že časová zmena celkového prúdu je pre všetky tri zloženia tvarovo veľmi podobná, teda je možné povedať, že k tvorbe bezpórovitej bariérovej vrstvy dochádza približne do prvých 10 sekúnd nezávisle od chemického zloženia elektrolytu a mólovej koncentrácie jednotlivých jeho zložiek. Avšak zmenu pozorujeme pri maximálnej hodnote prúdu, kde najvyššie namerané hodnoty sú pozorované pri elektrolyte tvorenom kyselínou sírovou. Mikroskopia povrchu vzoriek vytvorených v elektrolyte tvorenom H_2SO_4 s mólovou koncentráciou $2,243 \text{ mol dm}^{-3}$, pri teplote elektrolytu 18°C a dobe anodickej oxidácie 25 min sú zobrazené na obr. 2.

Analýza experimentálne získaných hodnôt mikrotvr-

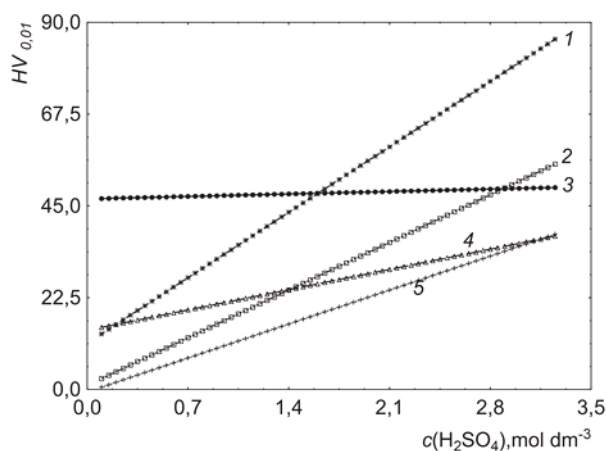
dosti vrstiev vytvorených anodikou oxidáciou hliníka v závislosti od mólovej koncentrácie H_2SO_4 pri konštantnej dobe anodickej oxidácie $t = 5 \text{ min}$ a pri konštantnom svorkovom napätí $U = 6,43 \text{ V}$, pri súčasnej zmene teploty elektrolytu (obr. 3) ukazuje na výrazne lineárnu závislosť skúmaných premenných. Najvyššie namerané hodnoty mikrotvrdosti sú dosiahnuté pri teplote -1°C . Ďalším ná-



Obr. 1. Časová závislosť celkového prúdu pre rôzne chemické zloženia elektrolytov; (1 – $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,243 \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = 0,166 \text{ mol dm}^{-3}$, $t = 1,00 \text{ min}$, $T = 22^\circ\text{C}$, $U = 12 \text{ V}$; 2 – $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,243 \text{ mol dm}^{-3}$, $t = 1,00 \text{ min}$, $T = 22^\circ\text{C}$, $U = 12 \text{ V}$; 3 – $c(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = 0,333 \text{ mol dm}^{-3}$, $t = 1,00 \text{ min}$, $T = 22^\circ\text{C}$, $U = 12 \text{ V}$)

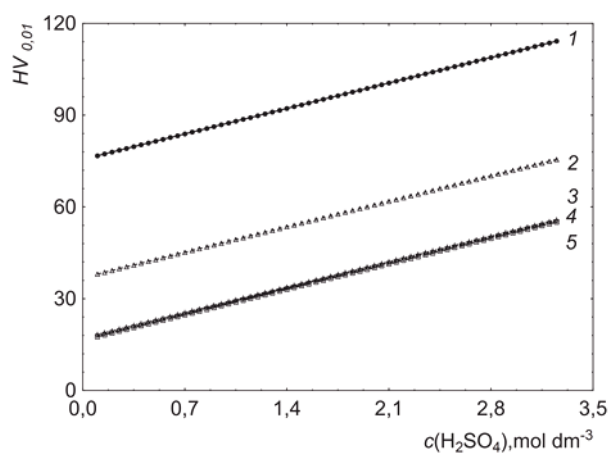


Obr. 2. Mikroštruktúra povrchu anodicky oxidovanej vrstvy

Obr. 3. Závislosť mikrotvrdości vrstvy na mólovej koncentrácie H₂SO₄ pri konštantnej dobe anodickej oxidácie $t = 5$ min a konštantnom napätí $U = 6,43$ V pre rôzne teploty elektrolytu (1: -1 °C; 2: 12 °C; 3: 45 °C; 4: 32 °C; 5: 22 °C)

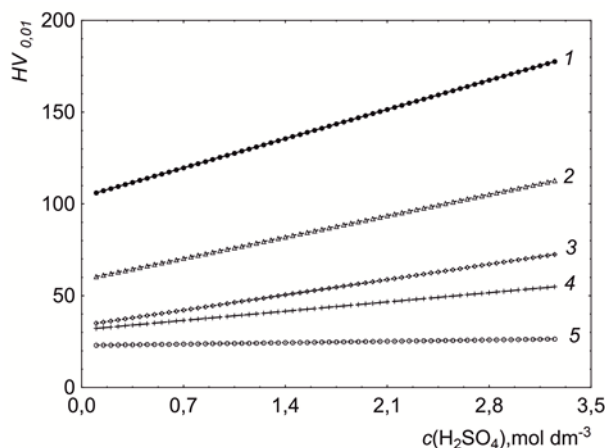
rastom teploty elektrolytu na hodnotu 12 °C, 22 °C a 32 °C dochádza k postupnému znižovaniu hodnôt mikrotvrdości, pričom je stále pozorovaný fakt, že zvyšovaním mólovej koncentrácie H₂SO₄ v elektrolyte dochádza k nárastu mikrotvrdości vrstvy.

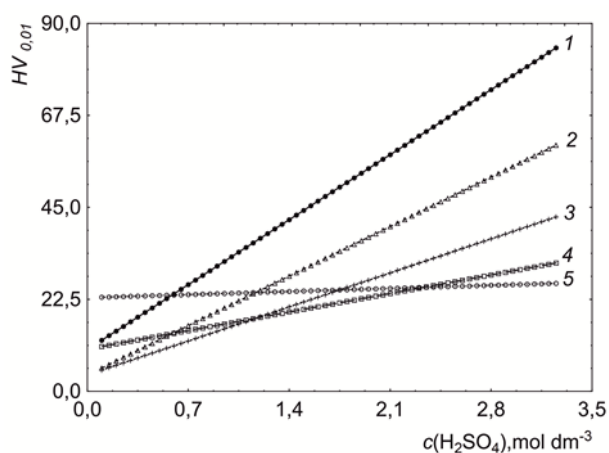
Zvýšením elektrického potenciálu na 10 V pri konštantnej dobe anodickej oxidácie $t = 5$ min pre rôzne teploty elektrolytu (obr. 4) pozorujeme výraznú závislosť mikrotvrdości vytvorenej anodickej vrstvy od mólovej koncentrácie H₂SO₄. Pri teplotách elektrolytu -1 °C, 12 °C a 22 °C je pri danom potenciáli a dobe anodickej oxidácie výsledná mikrotvrdosť takmer totožná. K jej zvýšeniu dochádza vplyvom zmeny teploty elektrolytu na 32 °C a 45 °C. Je to na jednej strane v rozpore zo všeobecne platnými pravidlami v oblasti vytvárania anodicky oxidovaných vrstiev, ale ak uvážime, že proces anodickej oxidácie predstavuje kombináciu dvoch súbežných reakcií a to jedna pre elektrochemický vznik kovového oxidu a druhá pre chemické rozpúšťanie toho istého oxidu v rovnakom elektrolyte,

Obr. 4. Závislosť mikrotvrdości vrstvy na mólovej koncentrácie H₂SO₄ pri konštantnej dobe anodickej oxidácie $t = 5$ min a konštantnom napätí $U = 10$ V pre rôzne teploty elektrolytu (1: 45 °C; 2: 32 °C; 3: 22 °C; 4: 12 °C; 5: -1 °C)

doba anodickej oxidácie použitá pri simulácii nie je dostatočne dlhá na to, aby sa prejavilo výrazné chemické rozpúšťanie vytváraného oxidu.

Ďalším zvýšením napätia na $13,5$ V pri zachovaní konštantnej doby anodickej oxidácie $t = 5$ min pre rôzne teploty elektrolytu (obr. 5) pozorujeme, že pri teplote elektrolytu -1 °C nedochádza k zmene hodnôt mikrotvrdości vplyvom zvýšenia mólovej koncentrácie H₂SO₄ v elektrolyte. Postupným zvyšovaním teploty elektrolytu na 12 °C a 22 °C sa tento vplyv stáva výraznejším, pričom maximálne hodnoty mikrotvrdości sú zaznamenané pri teplote elektrolytu 45 °C, pričom zvyšovanie týchto hodnôt spôsobuje aj zvyšovanie mólovej koncentrácie H₂SO₄ v elektrolyte.

Obr. 5. Závislosť mikrotvrdości vrstvy na mólovej koncentrácie H₂SO₄ pri konštantnej dobe anodickej oxidácie $t = 5$ min a konštantnom napätí $U = 13,5$ V pre rôzne teploty elektrolytu (1: 45 °C; 2: 32 °C; 3: 22 °C; 4: 12 °C; 5: -1 °C)



Obr. 6. Závislosť mikrotvrdoosti vytváratej vrstvy na mólovej koncentrácii H_2SO_4 pri konštantnej teplote elektrolytu $T = -1\text{ }^\circ\text{C}$ a konštantnom napätí $U = 13,5\text{ V}$ pre rôzne doby anodickej oxidácie (1: 45 min; 2: 35 min; 3: 25 min; 4: 15 min; 5: 5 min)

Z uvedených grafov nám vyplýva, že zmena hodnôt mikrotvrdoosti anodicky vytvorených vrstiev je lineárne závislá na zvyšovaní mólovej koncentrácie H_2SO_4 v elektrolyte, ale súčasne je nutné uvažovať aj ďalšie fyzikálne faktory pôsobiace v danom procese a to predovšetkým teplotu elektrolytu a veľkosť aplikovaného napätia. Práve napätie použité v procese anodickej oxidácie ovplyvňuje elektródový potenciál a zároveň elektrochemická anodická reakcia zodpovedná za vznik oxidu sa riadi Nernstovou rovnicou a tá je funkciou elektródového potenciálu.

Vplyv doby anodickej oxidácie ako predstaviteľa fyzikálnych faktorov pôsobiacich v procese vytvárania vrstvy pri teplote elektrolytu $-1\text{ }^\circ\text{C}$ a napätí $13,5\text{ V}$ dokumentuje obr. 6. Pri krátkej dobre anodickej oxidácie $t = 5\text{ min}$, hodnota mólovej koncentrácie H_2SO_4 v elektrolyte nemá vplyv na mikrotvrdosť vytvorenej vrstvy. Postupným zvyšovaním doby anodickej oxidácie v intervale 15 min až 45 min sa zvýšením mólovej koncentrácie H_2SO_4 zvyšuje aj mikrotvrdosť vrstvy a zároveň hodnota sledovaného parametra rastie s dobou anodickej oxidácie.

Záver

V predložennom príspevku sú zhrnuté výsledky experimentálneho výskumu, pri ktorom bol sledovaný vplyv mólovej koncentrácie kyseliny sírovej v elektrolyte na hodnotu mikrotvrdoosti vrstvy vytvorenej anodickou oxidáciou hliníka EN-AW-1050A-H24 pri konštantnej anódovej prúdovej hustote 1 A dm^{-2} . Analýzou sa preukázalo, že zvyšovaním mólovej koncentrácie kyseliny sírovej v elektrolyte dochádza k nárastu hodnôt mikrotvrdoosti vytváratej vrstvy. Avšak existujú podmienky, pri ktorých

toto tvrdenie neplatí, ako je zrejmé z obr. 3, obr. 5 a obr. 6. Pri napätí $U = 6,43\text{ V}$, dobe anodickej oxidácie 5 min a pri teplote elektrolytu $45\text{ }^\circ\text{C}$ nedochádza zvyšovaním mólovej koncentrácie kyseliny sírovej v elektrolyte k zvyšovaniu hodnoty mikrotvrdoosti vrstvy, rovnako ako pri napätí $U = 13,5\text{ V}$, dobe anodickej oxidácie $t = 5\text{ min}$ a teplote elektrolytu $T = -1\text{ }^\circ\text{C}$. Parciálnym cieľom príspevku bolo poukázať na skutočnosť, že pri experimentálnych prácach v oblasti povrchových úprav je výhodnejšie sledovať vplyv viacerých pôsobiacich činiteľov na sledovaný parameter vrstvy súčasne a nie iba ako osamotený efekt, pretože to môže viesť k nesprávnym výsledkom a záverom.

LITERATÚRA

1. Al Mawlawi D., Coombs N., Moskovits M.: *J. Appl. Phys.* 70, 4421 (1991).
2. Haberkorn N., Gutmann J.S., Theato P.: *ACS Nano* 3, 1415 (2009).
3. Gorokh G., Mozalev A., Solovej D., Khatko V., Llobet E., Correig X.: *Electrochim. Acta* 52, 1771 (2006).
4. Holtz J. H., Asher S. A.: *Nature* 389, 829 (1997).
5. Deubel M., von Freymann G., Wegener M., Pereira S., Busch K., Soukoulis C. M.: *Nat. Mater.* 3, 444 (2004).
6. Sauer G., Brehm G., Schneider S., Nielsch K., Wehrspohn R. B., Choi J., Hofmeister H., Gösele U.: *J. Appl. Phys.* 91, 3243 (2002).
7. Santos A., Vojkuvka L., Pallarés J., Ferré-Borrull J., Marsal L. F.: *Nanoscale Res. Lett.* 4, 1021 (2009).
8. Sheasby P. G., Pinner R.: *The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys*, 6. vyd., str. 743. ASM International, USA/ Finishing Publications Ltd, UK 2001.
9. Scott B. A.: *Trans. Inst. Met. Finish.* 43, 1 (1965).
10. Koizumi S., Ninagawa S., Ueda S. J.: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.* 19, 504 (1968).
11. Okubo K.: *Met. Finish.* 81, 63 (1983).
12. Guar A. P., Gabe D. R.: *Trans. Inst. Met. Finish.* 63, 1 (1985).
13. Fratila-Apachitei L. E., Duszczyk J., Katgerman L.: *Surf. Coat. Technol.* 165, 309 (2003).
14. Holická Ž., Chovancová M., Zemanová M.: *Chem. Listy* 94, 1081 (2000).

M. Badida^a, M. Gombár^b, J. Kmec^c, L. Sobotová^a, A. Vagaská^d, and P. Michal^d (^aDepartment of Environment, Technical University of Košice, Prešov, ^bElzin Ltd., Prešov, ^cDepartment of Management, University of Prešov, ^dDepartment of Mathematics, Informatics and Cybernetics, Technical University, of Košice, Prešov): **Study of the Influence of Chemical Composition of the Electrolyte on Microhardness of the Layer Formed by Anodic Oxidation of Aluminium**

With the aim to improve mechanical properties of the layer formed by anodic oxidation of Al on the material EN-AW-1050-H24 the microhardness of the layer was

investigated as a function of physical and chemical factors acting in the anodic oxidation at constant current density $J_A = 1 \text{ A dm}^{-2}$. The electrolyte was a mixture of H_2SO_4 and oxalic acid. Emphasis was put on the effect of H_2SO_4 concentration ranging from 0.09 to 2.76 mol dm^{-3} on the microhardness. In the experiment were carried out 44 separate attempts with the change of the current values of the individual factors under defined levels for each implementation. With this in mind, the surface treatment processes

are multifactorial systems where, except the main effects, reciprocal interactions are also very significantly influenced. Failure to respect these mutual relations of the operating agents, often leads to misconceptions and misinterpretations. Therefore, the paper also addresses the interaction of the chemical composition of the electrolyte with physical factors: time of anodizing, voltage and temperature of the electrolyte.