

## Aplikace plazmové elektrolytické oxidace pro přípravu keramických vrstev na slitině Al-Si

### Application of Plasma Electrolytic Oxidation for the Preparation of Ceramic Layers on Al-Si Alloy

Ing. Roman Gabor, Ph.D.<sup>1</sup>; Ing. Karel Malaník, CSc.<sup>2</sup>; Ing. Stanislav Závodný<sup>2</sup>; Ing. Radomír Čerstvý<sup>3</sup>

<sup>1</sup> VÚHŽ a.s., 739 51 Dobrá, Česká republika

<sup>2</sup> MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o., Pohraniční 693/31, 706 02 Ostrava-Vítkovice, Regionální materiálově technologické centrum, detašované pracoviště VÚHŽ a.s., 739 51 Dobrá, Česká republika

<sup>3</sup> Západočeská univerzita v Plzni, Univerzitní 8, 306 14 Plzeň, Česká republika

*Předkládaný článek poskytuje základní informace týkající se přípravy a vlastností tenké keramické vrstvy na vybraných elektrochemicky oxidovatelných hliníkových slitinách. Oxidické vrstvy byly připraveny metodou plazmové elektrolytické oxidace v podmínkách potenciostatického módu v silně alkalickém elektrolytu. Modifikované povrchy hliníkových slitin byly tvořeny vnější a vnitřní porézní vrstvou, která byla dosažena při navržených procesních podmínkách odpovídajících požadavkům pro vytvoření obloukového výboje na rozhraní elektrolyt-anoda.*

*K hodnocení chemického složení, tloušťky a kvality povrchové oxidické vrstvy z pohledu korozní odolnosti byl použit skenovací elektronový mikroskop s připojeným mikroanalytickým systémem, rentgenový difraktometr, laboratorní měřicí systém určený ke stanovení elektrochemických parametrů a korozní komora určená k provedení testu v solné mlze. Výsledky hodnocení prokázaly, že modifikace povrchu přispěje k výraznému zvýšení korozní odolnosti a ukazují na možný potenciál využití techniky plazmové elektrolytické oxidace pro povrchové úpravy hliníkových slitin s vysokým obsahem křemíku.*

**Klíčová slova:** Al-Si slitina; plazmová elektrolytická oxidace; modifikace povrchu; keramická vrstva; chemické a fázové složení; korozní odolnost

*The presented article provides basic information concerning preparation and properties of thin ceramic layer on selected intricately electrochemically oxidizable aluminium alloys. Oxide layers have been prepared by plasma electrolytic oxidation under conditions of potentiostatic mode in strong alkaline electrolyte. Modified surfaces of aluminium alloys were formed by outer and inner porous layers, which were achieved under the proposed procedural conditions that meet the requirements for the formation of the arc discharge on the electrolyte-anode interface.*

*Scanning electron microscope with connected microanalytical system, x-ray diffractometer, laboratory measuring system destined for determination of electrochemical characteristics and corrosion chamber designed for salt spray testing were used for the evaluation of chemical composition, thickness, and quality of the surface oxide layer especially in light of corrosion resistance. The obtained results and performed evaluation established, that the modification of surface contributes despite of the layer porosity to significant increase of corrosion resistance and demonstrates the possible utilization potential of plasma electrolytic oxidation technique in the field of surface treatment of aluminium alloys with a high content of silicon. To meet the demanding requirements for enhanced corrosion resistance of aluminium alloys with increased content of silicon it is desirable to supply the application of plasma electrolytic oxidation with subsequent sealing of the porous layer by using an appropriate procedure and sealing agents.*

**Key words:** Al-Si alloy; plasma electrolytic oxidation; surface modification; ceramic layer; chemical and phase composition; corrosion resistance

Křemík je jedním z nejdůležitějších legujících prvků umožňující dosáhnout zlepšení slévateľnosti a obrobitelnosti slitin hliníku. Z hlediska průmyslové výroby patří slitiny hliníku s křemíkem k nejvýznamněji zastoupeným komerčním slitinám, které našly své uplatnění ve výrobě tvarově složitých tenkostěnných

odlitků pro automobilový průmysl. I přes významné výhody těchto slitin je oblast jejich použití omezena zejména špatnými tribologickými vlastnostmi a nízkou korozní odolností. Za účelem zvýšení těchto vlastností se tyto slitiny povrchově upravují pomocí metody eloxování (anodické oxidace), která má svá aplikační

omezení u slitin hliníku, a to především z pohledu zastoupení legujících prvků křemíku ( $\text{Si} \geq 5 \text{ hm. \%}$ ) a mědi ( $\text{Cu} \geq 3 \text{ hm. \%}$ ) [1].

Plazmová elektrolytická oxidace (PEO) je jedním z alternativních možností, kterou lze aplikovat vedle tradičního procesu eloxování hliníku a jeho slitin. PEO zahrnuje anodickou polarizaci povrchově upravované slitiny při napětí, které je zvoleno ve vztahu k dielektrickým vlastnostem materiálu, resp. k potřebnému průrazovému napětí. K vývoji oxidické vrstvy dochází v průběhu krátkodobých plasmatických výbojů v závislosti na chemickém složení oxidovaného materiálu, složení elektrolytu, elektrických parametrech (proudová hustota, elektrické napětí), provozní teplotě, době procesu a vzdáleností mezi elektrodami [2], [3].

Keramický povlak připravený procesem PEO má charakter dvou vrstev, a to vnější silně porézní vrstvy a vnitřní vrstvy s relativně malou velikostí pórů. Zvyšující se obsah křemíku má negativní vliv na tloušťku vrstvy, její tvrdost a rostoucí pórovitost, což může mít následně negativní vliv také na korozní odolnost [4].

## Metody a postupy plazmové elektrolytické oxidace

Pro účely aplikace PEO a dosažení povrchové modifikace umožňující zvýšení korozní odolnosti byly vybrány obtížně eloxovatelné slévarenské slitiny hliníku s křemíkem ( $\text{AlSi5Mg}$ ,  $\text{AlSi11Cu3Fe}$ ). Zkušební vzorky byly před aplikací procesu PEO odmaštěny a mořeny. Fyzikální a chemické hodnocení bylo provedeno na modifikovaných površích připravených metodou PEO v silně alkalickém elektrolytu ( $\text{pH} \geq 13$ ) při napětí 450 V po dobu 60 min. Experimenty byly provedeny v poloprovodní jednotce vyvinuté na řešitelském pracovišti, která umožňuje realizovat PEO slitin lehkých prvků.

## Stanovení tloušťky pomocí skenovacího elektronového mikroskopu

Pro stanovení detailního rozboru topografie povrchu a jeho chemického složení byl využit rastrovací elektronový mikroskop (REM) Quanta 450 FEG (FEI Company, USA) s autoemisním zdrojem, který umožňuje generovat a snímat dostupné informace z povrchů vodivých a nevodivých materiálů. Plná integrace REM s mikroanalytickým systémem TRIDENT-APEX 4 umožňuje celý systém provozovat v jednom uživatelském rozhraní. Integrovaný systém se skládá z energetické disperzního analyzátoru (EDX), vlnové disperzního analyzátoru (WDX) a zařízení pro difrakci zpětně odražených elektronů (EBSD) a umožňuje na povrchu studovaného vzorku provést lokální chemickou analýzu. Tloušťky povlaků byly hodnoceny z metalografického řezu pomocí softwaru SCANDIUM. Povrchy a tloušťky připravených vzorků byly sledovány v nízkovakuovém režimu.

## Stanovení chemického složení pomocí optického emisního spektrometru s buzením doutnavým výbojem

Pro stanovení chemického složení byl použit optický emisní spektrometr s buzením doutnavým výbojem LECO GDS850A. GDOES spektrometr je konstruován v uspořádání Paschen-Runge s ohniskovou vzdáleností 750 mm (Rowlandova kružnice). Dispersní systém tvoří holografické mřížky (2 400 vrypů) s rozlišením 0,025 nm a vlnovým rozsahem 119 – 600 nm. Pro buzení emisních spekter byl použit stejnosměrný budicí zdroj (DC) s anodou  $\varnothing 4 \text{ mm}$ . Spektrometr LECO GDS850A využívá duální vakuový systém. Jedna rotační olejová vývěva čerpá spolu s turbomolekulární pumpou vlastní komoru spektrometru, druhá pak výbojku (GDS zdroj). Pro analytické aplikace se jako pracovní plyn používá argon čistoty min. 99,998 % (40 psi/2,76 bar  $\pm 10 \%$ ). Stlačený vzduch nebo inertní plyn (40 psi/2,76 bar) bez příměsí vody, resp. oleje, se používá pro pneumatický systém.

## Stanovení strukturního složení modifikovaného povrchu pomocí rentgenové difrakce

Za účelem charakterizování struktury modifikovaných povrchových vrstev materiálů byly připravené vzorky změřeny na rentgenovém difraktometru X'Pert PRO MPD (PANalytical, Nizozemsko) pracujícím v difrakční konfiguraci Bragg-Brentáno s využitím rentgenového záření  $\text{CuK}\alpha$  (40 kV, 40 mA) o vlnové délce  $\lambda = 0,154187 \text{ nm}$ . Rentgenový difraktometr byl dále vybaven divergenční clonou  $\frac{1}{2}^\circ$ , Sollerovými clonami  $0,04 \text{ rad}$ , Ni filtrem pro potlačení  $\text{CuK}\beta$  složky rentgenového záření a rychlým polovodičovým detektorem X'Celerator. Měření byla provedena v rozsahu  $8 - 108^\circ$  rychlostí  $\approx 0,0711^\circ \cdot \text{s}^{-1}$  ( $\text{deg} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Naměřená data byla následně vyhodnocena s použitím analyzačního programu HighScore Plus firmy PANalytical a mezinárodní databáze práškových standardů PDF4+ 2015 (ICDD, USA).

## Korozní zkouška v solné mlze

Připravené povlaky byly podrobeny korozní zkoušce v neutrální solné mlze (NSS). Tato zkouška je mj. vhodná pro prokázání nespojitostí, jako jsou např. póry ve vytvořených povlacích. Vzorky byly vystaveny působení rozprašovaného roztoku NaCl s požadavky na zkušební prostředí stanovené normou ČSN EN ISO 9227 – Korozní zkoušky v umělých atmosférách – Zkoušky solnou mlhou, tj. koncentrace zkušební roztoku ( $50 \pm 5$ )  $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ , pH 6,5 až 7,2, teplota zkušebního prostředí ( $35 \pm 2$ )  $^\circ\text{C}$ . Rovnoměrná distribuce solné mlhy během zkoušky byla kontrolována průměrnou rychlostí hromadění sraženého zkušební roztoku z mlhy na ploše  $80 \text{ cm}^2$  – požadované hodnoty (1 až 2)  $\text{ml} \cdot \text{h}^{-1}$ . Zkušební povrchy vzorků byly exponovány ve sklonu cca  $25^\circ$  od vertikály. Kontrolou uvedených parametrů včetně měření rychlosti hromadění roztoku

(1,5 ml·h<sup>-1</sup>), pH nahromaděného roztoku (6,8) a koncentrace NaCl v nahromaděném roztoku (52,5 g·l<sup>-1</sup>) byl potvrzen soulad provedené zkoušky s požadavky uvedené normy.

### Elektrochemické měření

Měření elektrochemických charakteristik bylo prováděno pomocí laboratorně zhotoveného měřicího zařízení v modelovém roztoku NaCl, v cele s tříelektrodovým zapojením (pracovní elektroda – vzorek, pomocná elektroda – Pt síťka, referentní elektroda – nasycena kalomelová elektroda, solný můstek) na vymezené ploše

1 cm<sup>2</sup> při teplotě 25 ± 2 °C. Samovolné korozní potenciály byly odečítány po ustálení po 30 min., potenciál vzorku na počátku měření potenciodynamických křivek byl volen 100 mV pod  $E_{kor}$ , rychlost polarizace činila 1 mV·s<sup>-1</sup>.

### Výsledky a diskuse

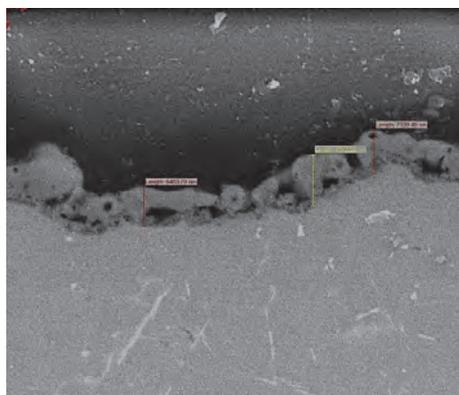
K ověření chemického složení vybraných slévárenských slitin AlSi5Mg, AlSi11Cu3Fe byl použit GDOES spektrometr, který potvrdil vysoké obsahy legujících prvků Cu, Si (tab. 1).

Tab. 1 Chemické složení hliníkových slitin (hm. %)

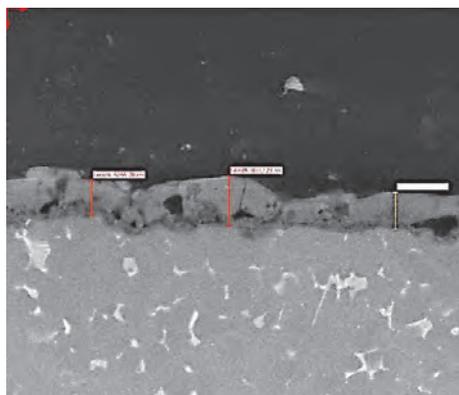
Tab. 1 Chemical composition of the aluminium alloys (wt. %)

Vzorek	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Si	Sn	Ti	Zn
AlSi5Mg	<0,01	0,11	0,55	0,28	0,02	<0,01	5,29	0,02	0,05	<0,01
AlSi11Cu3Fe	3,30	1,1	0,30	0,31	<0,01	0,10	11,8	<0,01	0,15	1,01

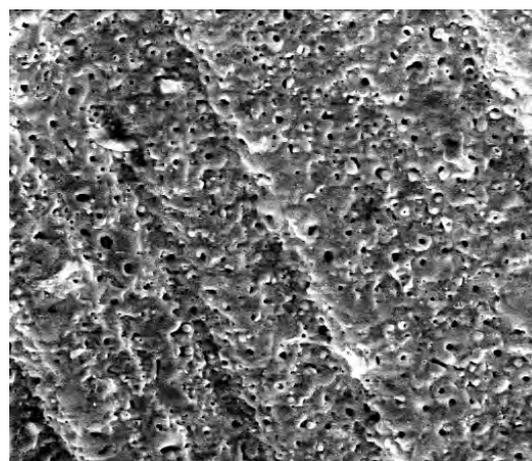
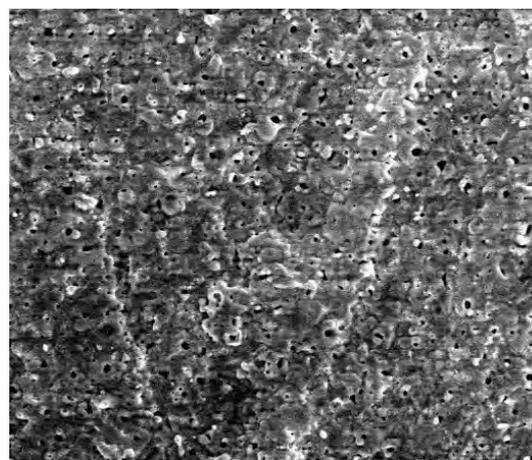
Na připravených metalografických vzorcích obou slitin s modifikovaným povrchem byla zjištěna při zvolených procesních podmínkách tloušťka vnější oxidické vrstvy 6,4 μm; 7,1 μm; 7,8 μm u slitiny AlSi5Mg a 5,8 μm; 8,2 μm; 6,4 μm u slitiny AlSi11Cu3Fe (obr. 1 a 2). Keramické povrchy vnější vrstvy připravené metodou PEO jsou vysoce porézní vzhledem k použitým procesním podmínkám. Tato skutečnost je dokumentovaná na obr. 3.



Obr. 1 Tloušťka vrstvy na slitině AlSi5Mg  
Fig. 1 Thickness of layer on the AlSi5Mg alloy

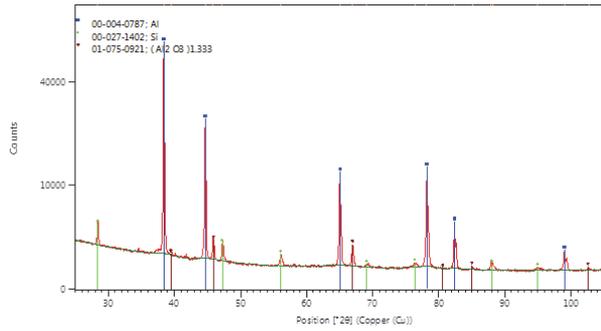


Obr. 2 Tloušťka vrstvy na slitině AlSi11Cu3Fe  
Fig. 2 Thickness of layer on the AlSi11Cu3Fe alloy

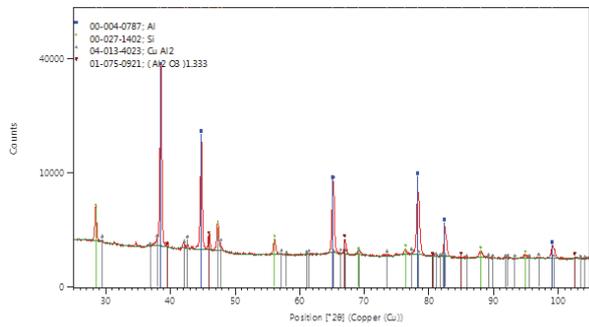


Obr. 3 Modifikované povrchy metodou PEO  
Fig. 3 Modified surfaces by the PEO method

Z provedené rentgenové difrakce byla potvrzena přítomnost oxidické fáze hliníku. Pravděpodobně se jedná o  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifikaci. Tato skutečnost byla zjištěna u obou keramických povrchů připravených metodou PEO na vzorcích slitin AlSi5Mg a AlSi11Cu3Fe (obr. 4, 5).



Obr. 4 Difrakce modifikovaného povrchu vzorku AlSi5Mg  
Fig. 4 Diffraction of the modified surface – sample AlSi5Mg



Obr. 5 Difrakce modifikovaného povrchu vzorku AlSi11Cu3Fe  
Fig. 5 Diffraction of the modified surface – sample AlSi11Cu3Fe

V rámci korozních zkoušek v solné mlze byla doba expozice volena s ohledem na vývoj změn stavu exponovaného povrchu zaznamenaných při průběžných kontrolách v intervalu 24 h.



Obr. 6 Výsledky korozních zkoušek v neutrální solné mlze povrchově neupravené slitiny AlSi5Mg  
Fig. 6 NSS corrosion test results of surface unmodified AlSi5Mg alloy before and after 24 h exposure

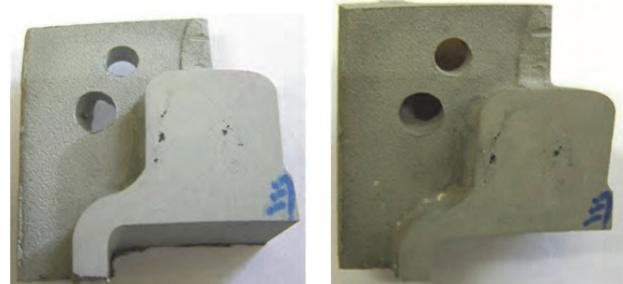


*před expozicí*



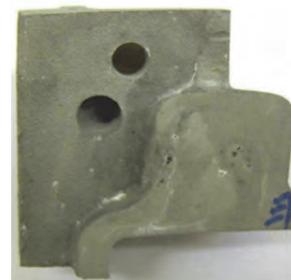
*po 24 h*

Obr. 7 Výsledky korozních zkoušek v neutrální solné mlze povrchově neupravené slitiny AlSi11Cu3Fe  
Fig. 7 NSS corrosion test results of surface unmodified AlSi11Cu3Fe alloy before and after 24 h exposure



*před expozicí*

*po 24 h*



*po 48 h*

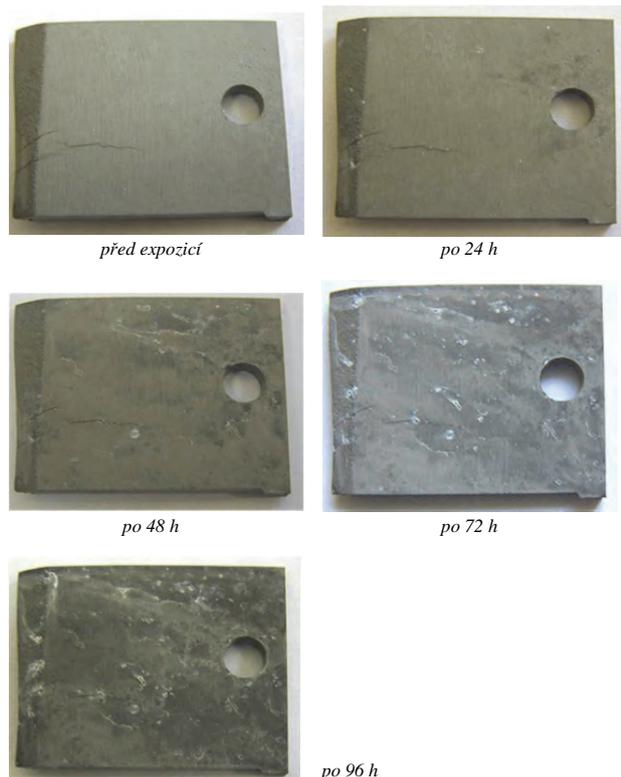


*po 72 h*



*po 96 h*

Obr. 8 Výsledky korozních zkoušek v neutrální solné mlze povrchově modifikované slitiny AlSi5Mg  
Fig. 8 NSS corrosion test results of surface modified AlSi5Mg alloy before and after 24 h, 48 h, 72 h and 96 h exposure



Obr. 9 Výsledky korozních zkoušek v neutrální solné mlze povrchově modifikované slitiny AlSi11Cu3Fe

Fig. 9 NSS corrosion test results of surface modified AlSi11Cu3Fe alloy before and after 24 h, 48 h, 72 h and 96 h exposure

Po expozici po dobu 24 h byl na nechráněných površích zaznamenán vysoký výskyt bílých korozních produktů a expozice těchto vzorků byla ukončena. Porovnáním těchto povrchů s příslušnými povrchy po anodizaci je zřejmá jejich ochranná funkce v daném typu a podmínkách zkoušky. Zpočátku ojedinělé, s postupem doby expozice přibývající bílé korozní body však patrně signalizují pórovitost těchto povlaků. Jako možnost ke zlepšení korozní odolnosti se proto jeví aplikace vhodných utěšňovacích prostředků.

V rámci hodnocení elektrochemických charakteristik Al-Si slitin s různým stavem povrchu bylo z naměřených korozních potenciálů a potenciodynamických křivek zjištěno, že

- samovolné korozní potenciály slitiny AlSi5Mg, resp. AlSi11Cu3Fe pro broušený a modifikovaný stav povrchu PEO nevykazují sice výrazné rozdíly; je však zřejmá tendence posunu  $E_{kor}$  modifikovaných povrchů pozitivním směrem (Tab. 2);
- rozpouštění AlSi slitin s anodizovaným povrchem probíhá v aktivním stavu;
- poměry proudových hustot vzorků AlSi slitin s povrchovou úpravou PEO vs. broušený povrch za daných potenciálů jsou velmi nízké (dosahovaly hodnot až  $1 \cdot 10^{-5}$ ). Zvýšení napětí při anodizaci má tak na sledovaný poměr příznivý vliv.

Tab. 2 Korozní potenciály Al-Si slitin s broušeným a modifikovaným stavem povrchu

Tab. 2 Corrosion potentials of Al-Si alloys with grinded and modified state of surface

Slitina	Stav povrchu	$E_{kor}$ (mV) (SCE)
AlSi5Mg	broušený	-706
	PEO/450 V	-702
	PEO/500 V	-690
AlSi11Cu3Fe	broušený	-698
	PEO/450 V	-684

Z provedených elektrochemických měření vyplývá, že modifikace povrchu procesem PEO má velmi pozitivní dopad na korozní odolnost Al-Si slitin, přestože povrchové vrstvy připravené za daných podmínek nejsou zcela kompaktní. Zřejmě jsou zde přítomny nečelistvosti (póry, popř. částice matrice), zasahující až k povrchu substrátu. Jedná se však o méně četné poruchy vzhledem k poměru proudových hustot anodizovaného a broušeného povrchu. Výsledky získané z elektrochemických měření jsou v souladu s poznatky získanými z korozních testů.

## Závěr

Provedené experimenty s cílem umožnit využití technologie PEO v průmyslové praxi pro zvýšení korozní odolnosti těžko eloxovatelných slitin s vyšším obsahem křemíku potvrdily aplikační potenciál této technologie. Z dosažených výsledků jednoznačně vyplývá, že pomocí aplikace technologie PEO je možné dosáhnout povrchů s vyšší korozní odolností ve srovnání s odlitky bez povrchové úpravy. Expoziční testy v solné mlze však prokázaly zvýšenou přítomnost pórů v keramické vrstvě, které z pohledu doby expozice negativně ovlivňují korozní odolnost celé keramické vrstvy. Proto budou v dalším výzkumu v souladu se záměry vedoucími k rozšíření aplikace technologie PEO pro přípravu korozně odolných oxidických vrstev na slitinách Al-Si ověřovány i možnosti utěsnění přítomných pórů.

## Poděkování

Tato práce vznikla při řešení projektu č. LO1203 "Regionální materiálově technologické výzkumné centrum - program udržitelnosti" financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

## Literatura

- [1] HAQUE, M. M., SHARIF A. Study on Wear Properties of Aluminium Silicon Piston Alloy. *Journal of Materials Processing Technology*, 118 (2001), 69–73, ISSN 0924-0136.
- [2] XUE, W., SHI, X., HUA, M., LI, Y. Preparation of Anti-corrosion Films by Microarc Oxidation on an Al-Si Alloy. *Applied Surface Science*, 253 (2007), 6118–6124, ISSN 0169-4332.
- [3] MOHEDANO, M., MATYKINA, E., ARRABAL, R., MINGO, B., PARDO, A. PEO of Pre-anodized Al-Si Alloys: Corrosion Properties and Influence of Sealings. *Applied Surface Science*, 346 (2015), 57–67, ISSN 0169-4332.
- [4] GENCER, A.E.G., TARAKCI, M. The Characterization of Oxide Based Ceramic Coating Synthesized on Al-Si Binary Alloys by Microarc Oxidation. *Surface & Coatings Technology*, 269 (2015), 100–107, ISSN 0257-8972.