

УДК 620.197.2:677.631.2

М.Д.Клапків¹, Н.Ю.Імбірович², В.М.Посувайло¹, С.І.Остап'юк³¹Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка НАНУ¹,²Луцький національний технічний університет²,³Тернопільський національний педагогічний університет ім. В.Бойко³

ПЛАЗМОЕЛЕКТРОЛІТНЕ ОКСИДУВАННЯ ЛЕГКИХ СПЛАВІВ І НАПИЛЕНИХ ШАРІВ

В даній роботі наведено результати плазмоелектролітного оксидування (ПЕО) на алюмінієвих, магнієвих, цирконієвих, титанових та танталових сплавах. Приведено механізми формування високотемпературної оксидокераміки на цих сплавах. Показано, що покриття, синтезовані на вентильних металах мають високі фізико-механічні та корозійні характеристики.

Оксидокерамічні ПЕО- покриття на даний час реалізовані на Al, Mg, Ti, Zr, Ta та їхніх сплавах. У достатньо повній мірі встановлено електрофізичні параметри процесів у електролітах різних класів, встановлено кореляційні залежності між напругою, густиною струму, хімічним складом технологічних електролітів та товщиною і твердістю отримуваних покриттів [1-4].

Для деяких сплавів та електролітів відомі кінетичні залежності приросту товщини покриття в часі, що дає можливість синтезувати покриття заданої товщини [5-8]. Фізико-хімічною основою процесу плазмоелектролітного оксидування є газофазні реакції в системі метал-електроліт, які реалізуються в плазмі іскрових розрядних каналів при електричному пробіі приелектродного проміжку і первинної природної оксидної плівки.

Параметри плазми в електричних розрядах при синтезі оксидокерамічних структур на Al, Mg, Zr – сплавах досліджено в роботах [9-12], де встановлено температуру плазми, ступінь її іонізації, діаметри розрядних каналів та їх тривалість розрядів. Термодинаміка процесу і механізм утворення оксидів розглянуто в роботах [13,14].

З огляду на те, що первинні оксиди утворюються при високих температурах і при охолодженні, коли затухає іскровий пробій, формуються у вигляді оксидокерамічних шарів у роботах [10,13;15;] досліджували їх фазовий склад. У залежності від марки (хімічного складу) Al – сплавів отримують оксидокерамічні шари з різним вмістом α , γ , δ , η – фаз, що визначає в подальшому їх функціональні властивості, зокрема кількісний вміст α -фази визначає твердість та зносостійкість цих шарів [4,16-18].

Конкретний вміст певних фаз регулюється не тільки хімічним складом сплавів, але також параметрами процесу [3, 4, 19]. Властивості покриттів на цих сплавах досліджено в багатьох роботах, зокрема в [1] встановлено залежності товщини і твердості від режимів процесу і складу електролітів; в [1, 20-23] досліджено зносотривкість покриттів; в [24-27] корозійні властивості.

За узагальненими даними, в більшості випадків, на алюмінієвих сплавах отримують покриття товщиною до 500 мкм з мікротвердістю 12 – 25 ГПа; на магнієвих сплавах - товщиною до 250 мкм з мікротвердістю 8 – 12 ГПа; на титанових – 100 мкм з $H_u=6 – 10$ ГПа; цирконієвих – 250 мкм і 8 – 12 ГПа [20].

Оксидокерамічні ПЕО- покриття за критерієм опірності зносу в залежності від їх твердості мають переваги перед іншими зносостійкими матеріалами (рис.1).

Корозійна стійкість оксидокерамічних покриттів за даними короткотривалих електрохімічних досліджень на 1 – 3 порядки вища у порівнянні з вихідними сплавами (за винятком титанових сплавів). Крім того усі оксидокерамічні покриття є діелектриками або напівпровідниками з великою шириною забороненої зони і тому мають добрі ізоляційні властивості.

Характерною особливістю ПЕО-покриттів є залишкова наскрізна пористість [28, 29]. У той час, як за умов граничного тертя наявність пор може сприяти утримуванию мастила, що зменшує коефіцієнт тертя і величину зношування, у корозійних середовищах при довготривалій експлуатації наскрізні пори можуть приводити до корозії основного металу і відшарування покриттів. Найпростішим і дешевим методом ущільнення ПЕО-покриттів є кип'ятіння у воді [30].

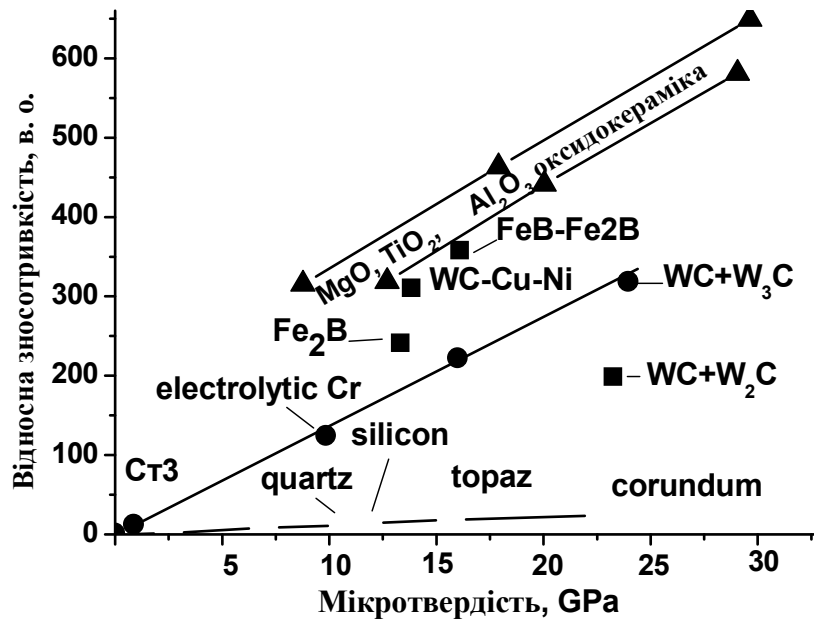


Рис.1. Взаємозв'язок між твердістю і відносною зносостійкістю різних матеріалів

Як видно з приведеного аналізу, за експлуатаційними властивостями оксидокерамічних шарів на Al, Mg, Ti, Zr, Ta – сплавах суттєву перевагу мають покриття на основі Al_2O_3 . В роботі [31] було показано, що напилення газотермічних покриттів з алюмінієвих сплавів на сплави магнію та титану з подальшою ПЕО-обробкою дозволяє одержувати оксидокерамічні покриття з властивостями на рівні ПЕО-покриттів на алюмінієвих сплавах. Використання такого комплексного підходу дозволяє створювати оксидокерамічні покриття на інших сплавах, які не піддаються ПЕО-обробці, наприклад на сталях та чавунах [32].

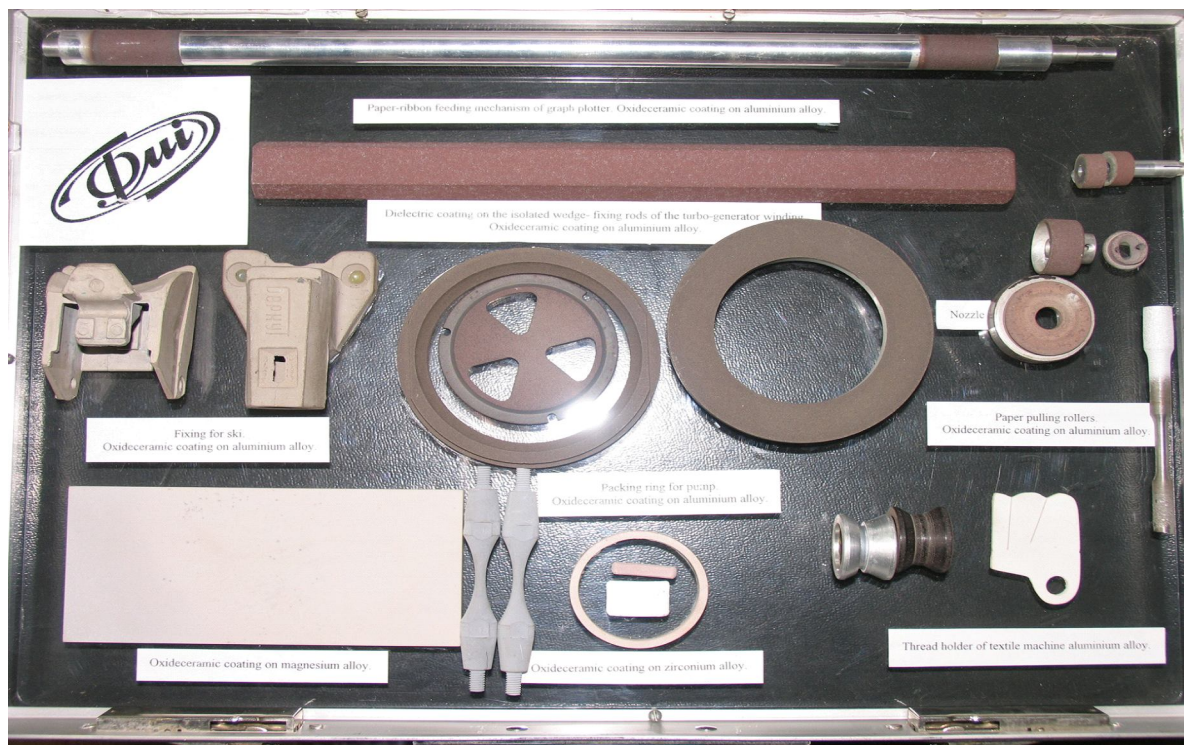


Рис.2. Деталі і зразки з оксидокерамічними покриттями



Рис.3. Деталі роторного двигуна (а), сепаратора (б), (в) і газового лічильника (г) з оксидокерамічними покриттями на алюмінієвих сплавах.

У літературі наявні також поодинокі дані про особливості і механізми формування ПЕО-шарів на фазово-неоднорідних підкладках, зокрема композиційних матеріалах на основі алюмінію та інших металів [18, 20, 33,34].

У ФМІ НУНУ розроблено технології створення зносо- і корозійностійких покриттів на Al, Mg, Ti, Zr, Ta та їх сплавах, зокрема, на паперопротяжних роликах, фіксуючих клинах турбогенераторів, лижних кріпленнях, деталях ниткопротяжних механізмів, деталях запірної арматури (рис.2), деталях роторного двигуна, сепараторах таблеток, на немагнітних деталях лічильників газу, тепла і води (рис.3), соплах плазмотронів, деталях поліграфічного обладнання тощо. Також розроблено рекомендації щодо створення металооксидокерамічних покриттів на напилених на різних сплавах електродугових шарах із дротів в алюмінієвій оболонці для підвищення зносостійкості та відновлення геометричних розмірів.

1. A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Dowey. Plasma electrolysis for surface engineering// Surface and Coatings Technology 122 (1999) 73–93.
2. Клапків М. Д., Повстяна Н.Ю., Никифорчин Г. М. Створення конверсійних оксидокерамічних покриттів на цирконієвих та титанових сплавах// Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2006. – 2. С. 117–81.
3. Nykyforchyn H.M., Agarwala V.S., Klavkiv M.D., Posuvailo V.M. Simultaneous reduction of wear and corrosion of titanium, magnesium and zirconium alloys by surface plasma electrolytic oxidation treatment // Advanced Materials Research Vol. 38 (2008) pp 27-35.
4. Nykyforchyn H.M., Klavkiv M.D., Posuvailo V.M. Properties of oxide – ceramic coating on aluminium alloys synthesized in electrolyte plasma// International Conference on Advanced Materials ICAM'97, Strasbourg, France/Surface and coatings technology Elsevier.1998.-P.219-221.
5. A.L. Yerokhin, L.O. Snizhko, N.L. Gurevina, A. Leyland, A. Pilkington, A. Matthews. Spatial characteristics of discharge phenomena in plasma electrolytic oxidation of aluminium alloy/Surface and Coatings Technology 177 –178 (2004) 779–783.

6. J.A. Curran, H. Kalkanci, Yu. Magurova, T.W. Clyne, Mullite-rich plasma electrolytic oxide coatings for thermal barrier applications//Surface & Coatings Technology 201 (2007) 8683–8687.
7. L. Rama Krishna, K.R.C. Somaraju, G. Sundararajan. The tribological performance of ultra-hard ceramic composite coatings obtained through microarc oxidation//Surface and Coatings Technology 163 –164 (2003) 484–490
8. V.A. Fyedorov, I.M. Gubkin MINKh&GP Collection of Works vol. 185, MINKh&GP, Moscow, 1985, p. 22, in Russian.
9. Клапків М. Д., Никифорчин Г. М., Посувайло В. М. Спектральний аналіз електролітної плазми в умовах синтезу оксиду алюмінію // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 1994. – № 3. – С. 70–81.
10. T. Paulmier, J.M. Bell, P.M. Fredericks. Development of a novel cathodic plasma/electrolytic deposition technique. Part 2: Physico-chemical analysis of the plasma discharge//Surface & Coatings Technology 201 (2007) 8771–8781.
11. Klapkiv M.D., Posuvailo V.M. Thermodynamic analysis of chemical reactions during the synthesis of oxide – ceramic on aluminium alloys in electrolyte plasma// International Conference and Exhibition Micro Materials, Berlin, Germani, 16-18 April 1997.-P.1207-1210.
12. Клапків М.Д. Моделирование синтеза оксидокерамических покрытий в разрядных каналах системы металл-электролит// Фіз.-хім.механіка матеріалів.-1999.-№2.-С.111.
13. Клапків М. Д., Чучмарьов О. С., Сидор П. Я., Посувайло В. М. Термодинаміка взаємодії алюмінію, магнію та цирконію з компонентами електролітної плазми //Фіз.-хім.механіка матеріалів.-2000.-№1.-С.56-65.
14. L.O. Snizhko, A.L. Yerokhin, N.L. Gurevina, D.O. Misnyankin, A. Pilkington, A. Leyland, A. Matthews. A model for galvanostatic anodizing of Al in alkaline solutions//Electrochimica Acta50 (2005) 5458-5464.
15. J.A. Curran, T.W. Clyne Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium//Surface & Coatings Technology 199 (2005) 168– 176.
16. A.L. Yerokhin, T. A. Shatrov, V. Samsonov, P. Shashkov, A. Pilkington, A. Leyland, A. Matthews. Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process//Surface & Coatings Technology 199 (2005) 150– 157.
17. J.A. Curran, H. Kalkanci, Yu. Magurova, T.W. Clyne. Mullite-rich plasma electrolytic oxide coatings for thermal barrier applications Surface & Coatings Technology 201 (2007) 8683–8687.
18. R. Arrabal, E. Matykina, T. Hashimoto, P. Skeldon, G.E. Thompson. Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys // Surface & Coatings Technology. – 203 . – 2009 . – P. 2207–2220.
19. M.D. Klapkiv, H.M. Nykyforchyn, V.M. Posuvailo; Properties of synthesised oxide-ceramic coatings in electrolyte plasma on aluminium alloys, Surface and Coatings Technology 100-101 (1998) 219.
20. Nykyforchyn H.M., Pokhmurskii V.I., Klapkiv M.D, Student M.M., Ippolito J. Electrochemical characteristics of PEO treated electric arc coatings on light weight alloys. Advanced Materials Research Vol.138 (2010) pp. 55-63.
21. X. Nie, E.I. Meletis, J.C. Jiang, A. Leyland, A.L. Yerokhin, A. Matthews Abrasive wear corrosion properties and TEM analysis of Al₂O₃ coatings fabricated using plasma electrolysis// Surface and Coatings Technology 149 (2002) 245–251.
22. Y.M. Wang, B.L. Jang, T.Q. Lei, L.X. Guo. Microarc oxidation coatings formed on Ti6Al4V in Na₂SiO₃ system solution: Microstructure, mechanical and tribological properties// Surface and Coatings Technology 201 (2006) 82-89.
23. L. Ceschini, E. Lanzoni, C. Martini, D. Prandstraller, G. Sambogna Comparison of dry sliding friction and wear of Ti6Al4V alloy treated by plasma electrolytic oxidation and PVD coating// Wear 264 (2008) 86–95.
24. A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews. Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti6Al4V alloy// Surface and Coatings Technology 130 _2000. 195-206
25. R.C. Barik, J.A. Wharton, T. R.J.K. Wood, K.R. Stokes, R.L. Jones. Corrosion, erosion and erosion–corrosion performance of plasma electrolytic oxidation (PEO) deposited Al₂O₃ coatings// Surface & Coatings Technology 199 (2005) 158– 167.
26. C. Blawert, V. Heitmann, W. Dietzel, H. M. Nykyforchyn and M. D. Klapkiv. Influence of process parameters on the corrosion properties of electrolytic conversion plasma coated magnesium alloys. Surface and Coatings Technology 201 (2007) 8709-8714.
27. Nykyforchyn H.M., Agarwala V.S., Klapkiv M.D., Posuvailo V.M. Simultaneous reduction of wear and corrosion of titanium, magnesium and zirconium alloys by surface plasma electrolytic oxidation treatment // Advanced Materials Research Vol. 38 (2008) pp 27-35.

28. W. Dietzel, M. Klapkiv, H. Nykyforchyn, V. Posuvailo, C. Blawert. Porosity and corrosion properties of electrolyte plasma coatings on magnesium alloys / *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. - 2004. - №5. - С. 13. – 17.
29. J.A. Curran, T.W. Clyne Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium *Surface & Coatings Technology* 199 (2005) 168– 176.
30. Вплив додатків води на якість наповненого анодно-оксидного покриття. В.Т.Яворський, І.П. Мерцало, М.Д. Клапків, Л.В.Савчук, В.Т.Олинець. / *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. - 2003. - №5. - С. 114. – 117.
31. Pokhmurskii V., Nykyforchyn G., Student M., Klapkiv M., Pokhmurska H., Wielage B., Grund T., A. Wank. Plasma electrolytic oxidation of arc sprayed aluminium coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, Volume 16(5-6) Mid-December 2007, pp. 998-1004. 1059-9630 (Print) 1544-1016 (Online)
32. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). И.В. Суминов, А.В. Эпельфельд, В.Б. Людин, Б.Л. Крит, А.М. Борисов М.: «ЭКОМЕТ», 2005. - 368 с.
33. Shihai Cui, Jianmin Han, Yongping Du, Weijing Li. Corrosion resistance and wear resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on metal matrix composites // *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 5306–5309.
34. Zhenqiang Wu, Yuan Xia, Guang Li, Fangtao Xu. Structure and mechanical properties of ceramic coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation on aluminized steel // *Applied Surface Science* 253 (2007) 8398–8403.