

УДК. 535.33; 537.53; 542.91

ДОСЛІДЖЕННЯ СПЕКТРІВ ВИПРОМІНЮВАННЯ ЕЛЕКТРОЛІТНОЇ ПЛАЗМИ ПІД ЧАС СИНТЕЗУ ОКСИДОКЕРАМІЧНИХ ПОКРИВІВ НА СПЛАВАХ Д16 ТА АД33

В. М. ПОСУВАЙЛО

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Досліджено спектри випромінювання електролітної плазми під час синтезу оксидокерамічних покриттів на алюмінієвих сплавах АД33 та Д16. За вимірюванням розширення лінії водню H_{α} встановлено густину електронів у плазмі $(5,2 \dots 5,7) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Температуру електронів розраховано за відносними інтенсивностями випромінювання атомів (Al I – 3082,15 Å; Al I – 3092,7 Å; Al I – 3944,8 Å; Al I – 3961,5 Å) та іонів алюмінію (Al II – 3586,9 Å) і вона дорівнює $(6,9 \dots 7,6) \cdot 10^3 \text{ K}$. Показано, що після 7 min синтезу оксидокерамічного покриття на сплаві Д16 у спектрі присутні лінії випромінювання Cu I – 3247,54 Å та Cu I – 3273,95 Å, які є найчутливішими. За 7 min формується оксидокерамічний покриття завтовшки 5...10 μm . Найімовірніше, що на цій відстані розрядні канали діятимуть на максимальну кількість включень інтерметалідів і міді в плазмі стане найбільше.

Ключові слова: оксидокерамічні покриття, електролітна плазма, спектри випромінювання, густина електронів, температура електронів, найчутливіші лінії випромінювання.

Розроблення нових екологічно чистих технологій нанесення високоефективних і надійних покриттів для захисту і зміцнення металевих виробів є сьогодні одним з найактуальніших завдань сучасної науки і техніки. Це зумовлено агресивністю застосовуваних технологічних середовищ і жорсткістю умов експлуатації виробів, що призводить до підвищення вимог до конструкційних матеріалів. Одним з нових і перспективних видів поверхневої обробки та зміцнення, головно металевих матеріалів, є плазмоелектролітне оксидування (ПЕО). Метод ПЕО дає змогу отримувати багатофункціональні керамоподібні, зносо-, корозійно-, тепло-тривкі, електроізоляційні і декоративні покриття з унікальним комплексом фізико-хімічних властивостей для застосування у різних областях техніки [1–3]. Фізико-хімічні характеристики покриттів, отриманих методом ПЕО, суттєво ліпші, ніж покриттів, сформованих методами класичного анодування, оксидування тощо. Однак поряд з високою мікротвердістю, зносо- та корозійною тривкістю деталей з ПЕО шарами ця технологія є високоенергозатратною. Швидкість синтезу оксидокерамічного шару під час ПЕО не більше 2 $\mu\text{m}/\text{min}$, а енергозатрати вищі на порядок порівняно з класичним анодуванням.

Мета роботи – дослідити елементний та іонний склад електролітної плазми, а також механізм формування оксидокерамічних покриттів на алюмінієвих сплавах.

Методи та матеріали. Досліджували алюмінієві сплави АД33 (0,7 mass% Fe; 0,4 ...0,5 Si; 0,15 Mn; 0,04...0,35 Cr; 0,15 Ti; 0,15...0,4 Cu; 0,8...1,2 Mg; 0,25 Zn; решта Al) та Д16 (0,5 mass% Fe; 0,5 Si; 0,3...0,9 Mn; 0,1 Cr; 0,15 Ti; 3,8...4,9 Cu; 1,2...1,8 Mg; 0,25 Zn; решта Al). У Д16 на 4,5 mass% більше міді, ніж в АД33 за майже однакової кількості всіх інших легувальних елементів.

Контактна особа: В. М. ПОСУВАЙЛО, e-mail: posuvaylo@ipm.lviv.ua

Синтезували оксидокерамічні покриття на сплавах АД33 та Д16 на установці ІМПЕЛОМ 2 за методикою [4]. Електролітну плазму досліджували за допомогою спектрофотометра С-115 в режимі емісії за методикою [5]. Порівнювали спектри випромінювання цих сплавів, отримані в електролітах 1 g/l КОН та 1 g/l LiOH за густини струму 20 A/dm² та часу синтезу покриттів від 2 до 40 min.

Результати та обговорення. У двох сплавах на початку синтезу спектри однакові. Як і раніше [5, 6], спостерігали суцільні спектри випромінювання електронів, лінійчасті – атомів та іонів, смугасті – молекул та радикалів. На основі результатів [7–9] за довжинами хвиль ліній випромінювання визначили атоми та іони, які існують у розрядних каналах (див. таблицю).

Параметри ліній у спектрах випромінювання

λ , Å	E_n , eV	E_b , eV	I , р.у.	Перехід	J
Al I – 3082,15	0	4,02	24	$3p^2P_0 - 3d^2D$	1/2 – 3/2
Al I – 3092,7	0,01	4,02	26	$3p^2P_0 - 3d^2D$	3/2 – 5/2
Al I – 3092,7	0,01	4,02	20	$3p^2P_0 - 3d^2D$	3/2 – 5/2
Al I – 3944,8	0	3,14	24	$3p^2P_0 - 4s^2S$	1/2 – 1/2
Al I – 3961,5	0,01	3,14	26	$3p^2P_0 - 4s^2S$	3/2 – 1/2
Al II – 3586,5	11,85	15,30	2000	$3d^3D - 4f^8F^0$	3 – 4
Al II – 3586,9	11,85	15,30	500	$3d^3D - 4f^8F^0$	3 – 3
Al II – 3587,0	11,85	15,30	1000	$3d^3D - 4f^8F^0$	2 – 3
Al II – 3587,1	11,85	15,30	50	$3d^3D - 4f^8F^0$	3 – 2
Al II – 3587,3	11,85	15,30	500	$3d^3D - 4f^8F^0$	2 – 2
Al II – 3587,4	11,85	15,30	500	$3d^3D - 4f^8F^0$	1 – 2
H $_{\alpha}$ – 6562,8	10,20	12,09	3000	$2p^2P_0 - 3d^2D$	3/2 – 1/2
H $_{\beta}$ – 4861,3	10,20	12,75	500	$2p^2P_0 - 4d^2D$	1/2 – 3/2
Li I – 6707,7	0	1,85	700	$2s^2S - 2p^2P^0$	1/2 – 3/2
Li I – 6707,9	0	1,85	300	$2s^2S - 2p^2P^0$	1/2 – 1/2
Al III – 7881,8	20,55	22,13	9	$4d^2D - 5p^2P^0$	5/2 – 3/2
Al III – 7882,5	20,55	22,13	6	$4d^2D - 5p^2P^0$	3/2 – 3/2
Al III – 7905,5	20,55	22,12	8	$4d^2D - 5p^2P^0$	3/2 – 1/2
O I – 5130,5	12,88	15,59	5	$5p^3P - 7d^3P^0$	2,1 – 1
O I – 5130,6	12,88	15,59	5	$5p^3P - 7d^3P^0$	0 – 1
O I – 5146,1	12,88	15,59	7	$5p^3P - 7d^3P^0$	2,1 – 2
O I – 5274,9	10,9	13,34	2	$3p^3P - 7d^3D^0$	1 – 2,1
O I – 5275,1	10,9	13,34	4	$3p^3P - 7d^3D^0$	2 – 3,2,1
O I – 5290,7	10,05	16,39	6	$3p^1D - 5d^1F^0$	3 – 4
O II – 4638,8	27,95	25,64	6	$3s^4P - 3p^4D^0$	1/2 – 3/2
O II – 4641,8	22,98	25,65	9	$3s^4P - 3p^4D^0$	3/2 – 5/2
O II – 4649,1	22,98	25,65	10	$3s^4P - 3p^4D^0$	5/2 – 7/2
O II – 4650,8	22,97	25,363	6	$3s^4P - 3p^4D^0$	1/2 – 1/2

Продовження таблиці

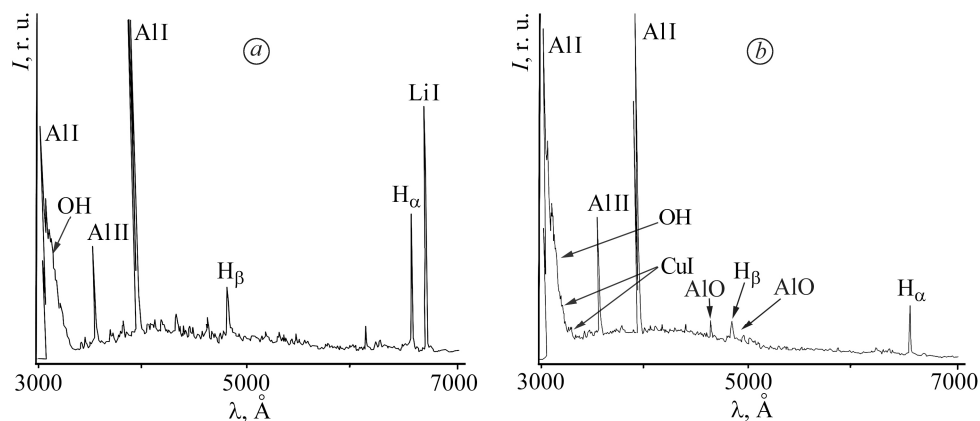
О II – 4661,6	22,98	25,64	9	$3s^4P - 3p^4D^0$	3/2 – 3/2
О II – 4871,6	28,83	31,37	5	$3p^{12}P^{10} - 3d^{12}D$	3/2 – 5/2
Сu I – 3247,5	0	3,83	10000	$3d^{10}4s^2S - 3d^{10}4p^2P^0$	1/2 – 3/2
Сu I – 3273,9	0	2,78	10000	$3d^{10}4s^2S - 3d^{10}4p^2P^0$	1/2 – 1/2

Примітка: E_n і E_b – енергія нижнього та верхнього рівня відповідно, I – інтенсивність випромінювання, J – повний електронний момент.

Крім того, коли покриття синтезували в електролітах на основі гідроксиду літію, то в спектрі спостерігали інтенсивне випромінювання атомів літію на довжині хвилі 6707 Å. Густина та температура електронів, розраховані за методами [10–13], становлять $(5,2...5,7) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ та $(6,9...7,6) \cdot 10^3 \text{ K}$ відповідно.

Після 2 min синтезу у спектрах випромінювання спостерігали широку смугу з червоним відтінком, кант якої починається на довжині хвилі $\lambda = 3064 \text{ Å}$, а закінчується на $\lambda = 3300 \text{ Å}$. За результатами праць [6, 14–16] це випромінювання радикала ОН під час його переходу зі збудженого стану $A^2\Sigma^+$ в основний $X^2\Sigma^+$. Смуга утворилася внаслідок перекриття віток R_1, R_2, Q_1, Q_2 . На довжинах хвиль $\lambda = 3064 \text{ Å}$ та $\lambda = 3067 \text{ Å}$ спостерігаємо випромінювання R-ліній коливного переходу $v' = 0, v'' = 0$.

Зі збільшенням тривалості синтезу оксидокерамічних покриттів у спектрах виділяються смуги з червоним відтінком (див. рисунок *b*) та чітко вираженими кантами, що відповідають переходу молекули АІО зі збудженого $B^2\Sigma^+$ в основний стан $X^2\Sigma^+$. Інтенсивні канти смуг між коливними переходами основних коливних рівнів $v' = 0, v'' = 0$ відповідають довжинам хвиль першого збудженого рівня основного стану $X^2\Sigma^+$ ($\lambda = 4842 \text{ Å}$) та основного рівня $B^2\Sigma^+ v'' = 1, v' = 0$ ($\lambda = 5079 \text{ Å}$), а також основного рівня основного стану $X^2\Sigma^+$ та першого збудженого рівня $B^2\Sigma^+ v'' = 0, v' = 1$ ($\lambda = 4648 \text{ Å}$) [6, 14–16].



Спектри випромінювання електролітної плазми під час синтезу оксидокерамічного покриття на сплавах АД33 (*a*) та Д16 (*b*).

Radiation spectra of electrolyte plasma during the synthesis of oxide-ceramic coating on AD33 (*a*) and Д16 (*b*) alloys.

На початку синтезу випромінювання сплавів Д16 та АД33 однакове. Після 7 min у спектрах, отриманих на сплаві Д16, спостерігаємо піки на довжинах хвиль $\lambda = 3247,5 \text{ Å}$ та $\lambda = 3274,0 \text{ Å}$, які накладаються на коливний спектр радика-

ла ОН (див. рисунок *a*). За результатами [7–9] це найчутливіші лінії випромінювання міді, що першими проявляються у спектрах. Водночас на сплаві АД33 цих ліній у спектрі випромінювання немає. Це підтверджує гіпотезу [17] про існування в плазмовому каналі атомів міді у збудженому стані.

Відомо, що для забезпечення максимальної міцності леговані міддю алюмінієві сплави гартують та штучно або природно старять. Внаслідок цього крупні частинки CuAl_2 розчиняються і сплав отримує однофазну структуру α -твердого розчину з концентрацією $\text{Cu} \sim 4 \text{ mass\%}$. Через швидке гартування інтерметаліди не встигають виділитись, тоді отримують пересичений твердий розчин міді в алюмінії. На етапі старіння, яке відбувається за підвищених чи звичайних температур, в об'ємах пересиченого розчину міді формуються зони Гін'є–Престона, в яких концентрація Cu має проміжне значення між пересиченим розчином та інтерметалідом CuAl_2 . За гартування та відпалу сплаву Д16 при 200°C внаслідок дифузії та зростання концентрації міді в твердому розчині збільшуються зони Гін'є–Престона та виділяється проміжна θ' - CuAl_2 фаза [18] розміром $> 10 \mu\text{m}$ [19–22], яка за складом відповідає фазі θ - CuAl_2 , але має власну структуру.

На початкових (доіскрових) етапах синтезу оксидокерамічних покриттів у лужному середовищі, яким є електроліт, інтерметаліди CuAl_2 відіграють роль катодних включень, навколо яких відбувається анодне розчинення алюмінієвої основи та інтерметалідів, на поверхні яких формується напівпровідникова плівка CuO на відміну від діелектричної, яка утворюється на поверхні алюмінію. Після запалювання іскрових розрядів на поверхні зразка температура основи сягає $> 300 \text{ K}$ [23], що призводить до збільшення розміру інтерметалідів. Після 7 min синтезу товщина оксидокерамічного покриття зростає до $5 \dots 10 \mu\text{m}$. Враховуючи розміри інтерметалідних включень, найімовірніше, що власне на цій відстані розрядні канали діятимуть на максимальну їх кількість і міді в плазмі стане найбільше.

Під дією розрядних каналів дрібнодисперсні включення CuAl_2 плавляться та переходять у газоподібний стан, що підтверджується випромінюванням найчутливіших ліній міді. Слід зазначити, що в плазмі відбувається атомізація не тільки основного металу, а й електроліту та існує висока імовірність взаємодії атомів міді з киснем з подальшим відновленням оксиду міді оксидом алюмінію [17].

ВИСНОВКИ

Досліджено спектри випромінювання електролітної плазми під час синтезу оксидокерамічних покриттів на алюмінієвих сплавах АД33 та Д16. Встановлено параметри плазми. Випромінювання найчутливіших ліній міді ідентифікується в спектрі після 7 min синтезу оксидокерамічного покриття на сплаві Д16. Упродовж цього часу на поверхні сплаву формується покриття товщиною $5 \dots 10 \mu\text{m}$. Найімовірніше, що на цій відстані розрядні канали діятимуть на максимальну кількість інтерметалідних включень і міді в плазмі стане найбільше. Згідно з моделлю [24], після загасання іскрового каналу закривається парогазова бульбашка і відповідно доокиснюються всі присутні в ній атоми металів та потрапляють в оксидний шар. Це підтверджують запропоновані [17] механізми, де поряд із реакціями окиснення всіх елементів сплаву в плазмовому каналі відбуваються вторинні реакції алюмотермічного відновлення оксидів міді, ізобарно-ізотермічний потенціал окиснення якої є менш від'ємний, ніж алюмінію. Алюмотермічне відновлення оксиду міді призводить до формування композиційного оксидокерамічного шару на основі алюмінію та виділень міді.

РЕЗЮМЕ. Исследованы спектры излучения электролитной плазмы в процессе синтеза оксидокерамических покрытий на алюминиевых сплавах АД33 и Д16. По уширению линии водорода H_α определена плотность электронов в плазме $(5,2 \dots 5,7) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Температура электронов рассчитана по относительным интенсивностям излучения атомов ($\text{Al I} - 3082,15 \text{ \AA}$; $\text{Al I} - 3092,7 \text{ \AA}$; $\text{Al I} - 3944,8 \text{ \AA}$; $\text{Al I} - 3961,5 \text{ \AA}$) и ионов алюминия

(Al II – 3586,9 Å) и она составляет $(6,9...7,6) \cdot 10^3$ К. Показано, что после 7 min синтеза оксидокерамического покрытия на сплаве Д16 в спектре присутствуют линии излучения Cu I – 3247,54 Å и Cu I – 3273,95 Å, которые являются самыми чувствительными. За это время толщина оксидокерамического покрытия возрастет до 5...10 μm и наиболее вероятно, что на этом расстоянии разрядные каналы начнут действовать на максимальное количество интерметаллидов и содержание меди в плазме станет максимальным.

SUMMARY. The radiation spectra of electrolyte plasma during the synthesis of oxide-ceramic coatings on aluminum AD33 and D16 alloys were studied. The density of electrons in plasma $(5.2...5.7) \cdot 10^{16}$ cm⁻³ is calculated by broadening the hydrogen line H_α. The electron temperature is calculated from the relative intensity of atoms emission (Al I 3082.15 Å; Al I 3092.7 Å; Al I 3944.8 Å; Al I 3961.5 Å) and aluminum ions (Al II 3586.9 Å) and it equals $(6.9...7.6) \cdot 10^3$ K. It is shown that in the spectrum after 7 min of synthesis of an oxide-ceramic coating on D16 alloy the emission lines Cu I – 3247.54 Å and Cu I – 3273.95 Å are present, which are the most sensitive. During this time, the thickness of the oxide-ceramic coating will increase to 5...10 μm and it is more likely that at this distance the discharge channels will influence on the maximum amount of intermetallic inclusion and the copper content in the plasma will be maximal.

1. *Plasma electrolysis for surface engineering* / A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S. J. Doney // *Surface and Coating Technology*. – 1999. – **122**. – P. 73–93.
2. *Plasma electrolytic oxidation of arc-sprayed aluminum coatings* / V. I. Pokhmurskii, H. M. Nykyforchyn, M. M. Student, M. D. Klapkiv, H. V. Pokhmurska, T. Grund, B. Wielage, A. Wank // *J. of Thermal Spray Technology*. – 2007. – **16**, № 5–6. – P. 998–1004.
3. *Porosity and corrosion properties of electrolyte plasma coatings on magnesium alloys* / W. Dietzel, M. Klapkiv, H. Nykyforchyn, V. Posuvailio, C. Blawert // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2004. – **40**, № 5. – С. 13–17.
(*Porosity and corrosion properties of electrolyte plasma coatings on magnesium alloys* / W. Dietzel, M. Klapkiv, H. Nykyforchyn, V. Posuvailio, C. Blawert // *Materials Science*. – 2004. – **40**, № 5. – P. 585–595.)
4. *Клапків М. Д.* Визначення фізико-хімічних параметрів процесу синтезу в електролітній плазмі оксидокерамічних покриттів на алюмінієвих сплавах: автореф. дис. ... к.т.н. – Львів, 1995. – 16 с.
5. *Клапків М. Д., Ницифорчин Г. М., Посувайло В. М.* Спектральний аналіз електролітної плазми в умовах синтезу оксиду алюмінію // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 1994. – **30**, № 3. – С. 70–81.
(*Klapkiv M. D., Nykyforchyn H. M., Posuvailo V. M.* Spectral analysis of an electrolytic plasma in the process of synthesis of aluminum oxide // *Materials Science*. – 1994. – **30**, № 3. – P. 333–343.)
6. *Посувайло В. М., Клапків М. Д.* Ідентифікація смугастих спектрів випромінювання в умовах синтезу оксиду алюмінію в електролітній плазмі // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 1997. – **33**, № 3. – С. 119–120.
(*Posuvailo V. M., Klapkiv M. D.* Identification of the band emission spectra under the conditions of synthesis of Al₂O₃ in electrolytic plasmas // *Materials Science*. – 1997. – **33**, № 3. – P. 383–385.)
7. *Стриганов А. Р., Одинцова Г. А.* Таблицы спектральных линий атомов и ионов: справ. – М.: Энергоиздат, 1982. – 310 с.
8. *Таблицы спектральных линий* / А. Н. Зайдель, В. К. Прокофьев, С. М. Райский, В. А. Славный, Е. Я. Шрейдер. – М.: Наука, 1969. – 782 с.
9. *NIST atomic spectra database (ver. 5.3)* [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://physics.nist.gov/asd>
10. *Грим Г.* Спектроскопия плазмы. – М.: Атомиздат, 1969. – 452 с.
11. *Griem H. R., Kolb A. C., and Shen K. Y.* Broadening of hydrogen lines in a plasma // *Phys. Rev.* – 1959. – **116**, № 4. – P. 4–16.
12. *Грим Г.* Уширение спектральных линий в плазме. – М.: Мир, 1978. – 442 с.
13. *Методы исследования плазмы* / Под ред. В. Лохте-Хольтгревена. – М.: Мир, 1971. – 552 с.

14. Пирс Р., Гейдон А. Отождествление молекулярных спектров. – М.: Изд-во иностр. лит., 1949. – 240 с.
15. Герцберг Г. Спектры и строение простых свободных радикалов. – М.: Мир, 1978. – 208 с.
16. Luminescence of the $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ band system of AlO during plasma electrolytic oxidation of aluminum / S. Stojadinović, M. Perić, M. Petković, R. Vasilić, B. Kasalica, I. Belča // *Electrochimica Acta*. – 2011. – **56**, № 27. – P. 10122–10129.
17. Gibbs energy calculation of electrolytic plasma channel with inclusions of copper and copper oxide with Al-base / V. M. Posuvailo, M. D. Klapkiv, M. M. Student, Y. Y. Sirak, H. V. Pokhmurska // *Mater. Sci. and Eng.* – 2017. – **181**. – P. 157–168.
18. Influence of heat treatment on kinetics of senescence of the natural microcomposite of Al–CuAl₂ / V. Ye. Semenenko, A. A. Kasilov, T. A. Kovalenko // *Вісник Харківськ. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна. Сер. Фіз.* – 2012. – **991**, № 1 (53). – P. 90–94.
19. Peculiarities of corrosion fatigue damage of surface-hardened aluminium alloys / V. Pokhmurskii, A. Nakonieczny, M. Khoma, V. Vynar, L. Kwiatkowski // *Inzynieria powierzchni*. – 2005. – № 2A. – S. 117–121.
20. Корозійна тривкість плазмоелектролітних шарів на сплавах та покриттях системи Al–Cu–Mn за різної термообробки / М. М. Студент, В. М. Посувайло, Г. Г. Веселівська, Я. Я. Сірак, Р. А. Яцюк // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2017. – **53**, № 6. – С. 42–47.
21. Трибологічні властивості комбінованих метало-оксидокерамічних шарів на легких сплавах / М. М. Студент, В. М. Довгунік, М. Д. Клапків, В. М. Посувайло, В. В. Шмирко, А. Р. Киця // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2012. – **48**, № 2. – С. 55–64.
(Tribological properties of combined metal-oxide-ceramic layers on light alloys / M. M. Student, V. M. Dovhnyuk, M. D. Klapkiv, V. M. Posuvailo, A. R. Kytysya // *Materials Science*. – 2012. – **48**, № 2. – P. 180–190.)
22. Вплив мікроструктури на корозійні пошкодження поверхні ЕДП з дроту Al–Mn у вихідному стані та з плазмоелектролітними покриттями / І. Б. Івасенко, В. М. Посувайло, М. М. Студент, Г. Г. Веселівська, Я. Я. Сірак, Ю. М. Коваль, Н. Ю. Імбірович // *Міжвуз. зб. “Наукові нотатки”*. – 2016. – № 54. – С. 141–145.
23. Optical emission spectroscopy of plasma electrolytic oxidation process on 7075 aluminum alloy / Xuan Yang, Lin Chen, Yao Qu, Run Liu, Kejian Wei, Wenbin Xue // *Surface & Coatings Technology*. – 2017. – **324**, № 15. – P. 18–25.
24. Клапків М. Д. Моделювання синтезу оксидокерамічних покриттів у розрядних каналах системи “метал–електроліт” // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 1999. – **35**, № 2. – С. 111–116.
(Klapkiv M. D. Simulation of synthesis of oxide-ceramic coatings in discharge channels of a metal–electrolyte system // *Materials Science*. – 1999. – **35**, № 2. – P. 279–283.)

Одержано 16.08.2017