

ТРИБОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕО ШАРІВ, СИНТЕЗОВАНИХ НА ПЛАЗМОВИХ Al–Ti–Cu ПОКРИТТЯХ

М. М. СТУДЕНТ, І. М. ПОГРЕЛЮК, В. М. ГВОЗДЕЦЬКИЙ,
Х. Р. ЗАДОРЖНА, Г. Г. ВЕСЕЛІВСЬКА

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

Досліджено трибологічні характеристики оксидних шарів, синтезованих плазмоелектролітним оксидуванням (ПЕО) у слаболужному електроліті в імпульсному катодно-анодному режимі на плазмових Al–Ti–Cu покриттях, напилених на підкладку із алюмінієвого сплаву Д16. Встановлено, що у парі тертя ПЕО шар–сталева кулька найвищу зносотривкість забезпечує вибірковий перенос, зумовлений міддю у структурі шару, а у парі тертя ПЕО шар–керамічна кулька – високоміцна фаза Al_2TiO_5 .

Ключові слова: *плазмоелектролітне оксидування покриттів, оксидокерамічне покриття, трибологічні характеристики, алюмінієвий сплав Д16, плазмові Al–Ti–Cu покриття.*

The tribological characteristics of oxide layers synthesized by plasma electrolytic oxidation (PEO) in a weakly alkaline electrolyte in the pulsed cathodic-anodic mode on plasma Al–Ti–Cu coatings sprayed on a substrate D16 aluminum alloy are investigated. It was established that in the PEO layer-steel ball friction pair, the highest wear resistance is provided by selective transfer due to the presence of copper in the layer structure, and in the PEO layer-ceramic ball friction pair, the high-strength Al_2TiO_5 phase is provided.

Keywords: *plasma electrolytic oxidation of coatings, oxide ceramic coating, tribological characteristics, D16 aluminum alloy, plasma Al–Ti–Cu coatings.*

Вступ. Поряд з термічною і хіміко-термічною обробками конструкційних сплавів, які передбачають високотемпературний нагрів деталей, сьогодні інтенсивно розвиваються технології їх оброблення без нагріву з формуванням на поверхні нанокристалічних структур [1–3], які не тільки підвищують зносотривкість [4], а й слугують бар'єром для проникнення водню [5], а також комбіновані технології – нанесення газотермічних покриттів із вентильних сплавів із подальшим синтезом на їх поверхні оксидних шарів на основі корунду [6].

Оксидні шари, синтезовані плазмоелектролітною обробкою (ПЕО) у слаболужному електроліті в імпульсному режимі, застосовують для захисту вентильних матеріалів від зношування та корозії. Через менший об'єм оксиду магнію, ніж магнієвого сплаву, синтезований на ньому оксидний шар має сітку мікротріщин, що суттєво зменшує його твердість, зносо- та корозійну тривкість [7–10]. Внаслідок значно більшого об'єму оксиду титану, ніж титанового сплаву, у синтезованому на ньому оксидному шарі виникають високі напруження стиску, що призводить до його викришування за більших товщин. ПЕО шари на титанових сплавах володіють незначною мікротвердістю (800 HV), абразивною зносотривкістю, але мають високі трибологічні характеристики [11–14]. Оксидним шарам, синтезованим на алюмінієвих сплавах, притаманні найбільша твердість (1600... 2000 HV), висока абразивна зносо- та корозійна тривкість, проте погіршені трибологічні властивості [15–21].

Мета дослідження – синтезувати ПЕО шари на напилених плазмових покриттях зі суміші порошків титану та алюмінію та визначити їх трибологічні характеристики.

Методика випробувань. Трибологічні характеристики плазмоелектролітно окисдованих плазмових покриттів, напилених зі суміші порошків чистого алюмінію, алюмініду титану (Ti_3Al) та чистої міді в різних пропорціях (65 mass% Ti + 35 Al (покриття А), 35 mass% Ti + 65 Al (покриття В) та 55 mass% Ti + 35 Al + 10 Cu (покриття С) досліджували у парах тертя зі сталевою (№ 1–3) та керамічною (№ 1а–3а) кульками.

Мікротвердість та модуль Юнга шарів визначали методом локального навантаження жорстким індентором на багатофункціональному приладі “Мікрон-гамма” [22]. Для електронно-мікроскопічних досліджень використовували сканувальний електронний мікроскоп ZEISS EVO 40XVP зі системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy. Плазмові покриття напиляли на установці “Київ-7”.

Трибологічні характеристики та зносотривкість ПЕО шарів вивчали на установці осциляційного тертя, застосовуючи контртіла – сталеву (ШХ15–HRC 64) та керамічну (Al_2O_3) кульки \varnothing 9 mm за навантаження 10 МПа без мащення та з мащенням мінеральним мастилом I20, синтетичним мастилом EDGE 5W-40, емульсолем Hydroway 1060 та гліцериним. Знос шарів визначали за площею перетину сліду зношування на поверхні оксидного шару, яку фіксували профілометром [23, 24]. Для рентгенівського фазового аналізу покриття використовували дифрактометр ДРОН-3,0М (CuK_{α} -випромінювання) в кроковому режимі (крок $0,05^\circ$, експозиція в точці 10...15 s, $2\Theta = 15...120^\circ$, напруга на катоді 30 kV, струм 10 mA). Уточнювали результати за відомими моделями структури Cu, CuO, Al та Al_2O_3 методом багатопрофільного аналізу Рітвельда [25], вживаючи програмний пакет GSAS [26].

Експериментальні результати та їх обговорення. Структура ПЕО шарів на плазмових Al–Ti–Cu покриттях. Плазмове покриття А складається із ламелей Ti_3Al та алюмінію і міцно зчеплене із основою – сплавом Д16 (рис. 1а, б). Синтезовані на ньому плазмоелектролітні шари також повторюють його ламелярну будову. Фазовим аналізом виявили в ньому дві оксидні фази – $\gamma-Al_2O_3$ та TiO_2 .

Плазмове покриття В також складається із ламелей алюмінію та Ti_3Al . Структура ПЕО шарів, синтезованих на ньому, достатньо однорідна. Фазовим аналізом в ньому виявили фази $\gamma-Al_2O_3$ та Al_2TiO_5 (рис. 1с, d).

Плазмове покриття С має ламелярну будову і складається із ламелей Ti_3Al , алюмінію та міді (подовгуваті білі ламелі). У структурі ПЕО шару, синтезованому на ньому, переважає оксидна фаза TiO_2 . Однак у деяких місцях зустрічаються ділянки оксидної фази $\gamma-Al_2O_3$ (рис. 1е, f). Під час ПЕО мідні ламелі у плазмових розрядних каналах трансформуються у наночастинки та втілюються в ПЕО шар, розташовуючись переважно у його пустотах та мікротріщинах. Розмір наночастинок міді не перевищує 100 nm, тому їх не виявили за малого збільшення.

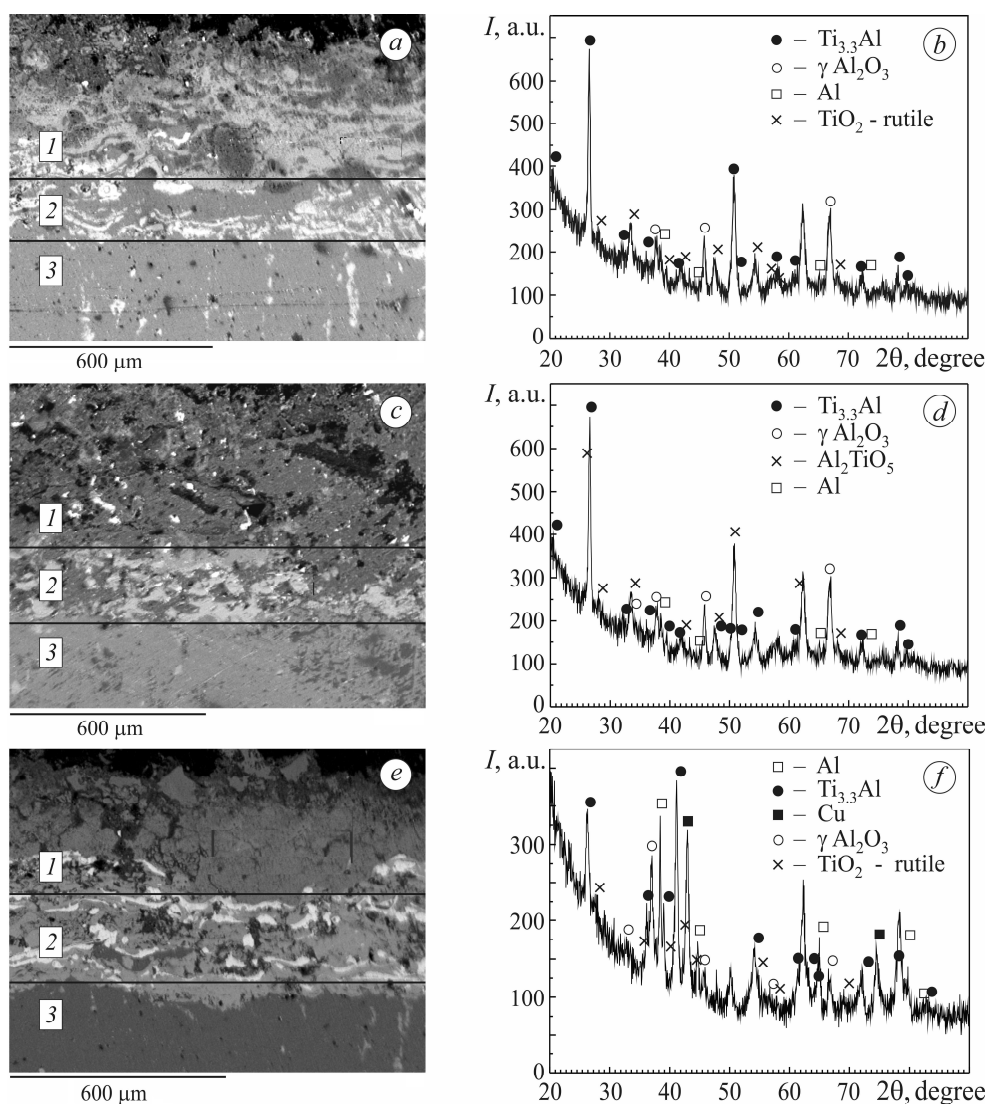


Рис. 1. Структура (а, с, е) та дифрактограми (b, d, f) ПЕО шару, синтезованого на плазмових покриттях А (а, b), В (с, d) і С (е, f): 1 – ПЕО шар; 2 – плазмове покриття; 3 – сплав Д16.

Fig. 1. Structures (a, c, e) and X-ray diffraction patterns (b, d, f) of the plasma electrolytic treatment PEO layer synthesized on plasma coatings A (a, b), B (c, d) and C (e, f):

1 – PEO layer; 2 – plasma coating; 3 – D16 alloy.

Трибологічні характеристики пари тертя ПЕО шар–сталева кулька. За тертя без мащення коефіцієнт тертя пари № 1 (ПЕО шар на покритті А–сталева кулька) вищий і становить 0,25. Зі збільшенням вмісту алюмінію у шарі на покритті В або міді у шарі на покритті С він зменшується до 0,18 (пари № 2 та 3, відповідно). За використання мастил (мінерального, синтетичного та емульсолу Hydroway) – до 0,08...0,1, а гліцерину – до 0,15 (рис. 2а).

За випробовувань без мащення коефіцієнт тертя пар № 1 та 2 зростає впродовж всього періоду випроб. При цьому поверхня шарів під дією абразивних частинок зношується, про що свідчать профілограми доріжок зношування, на яких видно борозенки. Мідь у ПЕО шарі, слугуючи твердим мастилом, змінює характер профілограм, суттєво згладжуючи їх.

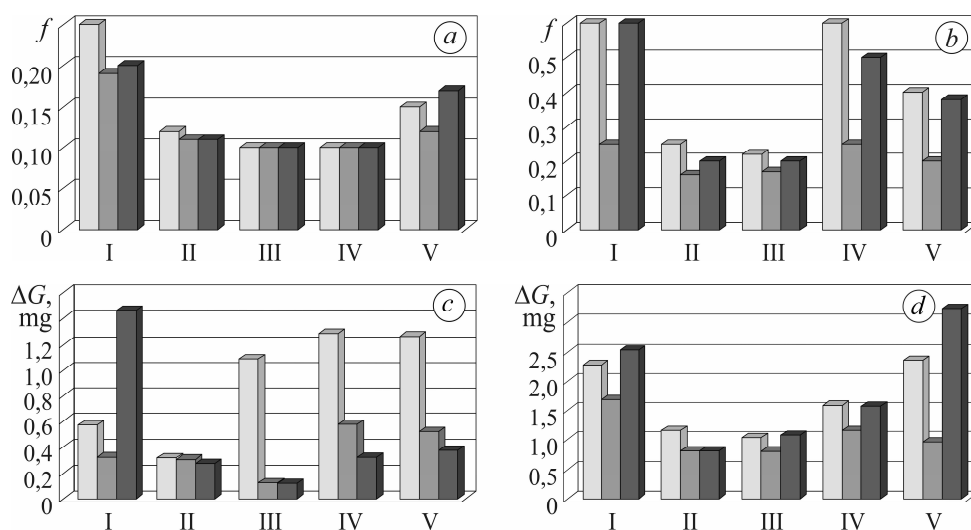


Рис. 2. Зміна коефіцієнта тертя f (a, b) та зносотривкості ΔG (c, d) (за втратою маси шару) пар тертя ПЕО шар–сталева кулька (a, c) та ПЕО шар–керамічна кулька (b, d) залежно від мастильного середовища: світлі стовпчики – пара тертя № 1; сірі – № 2; темні – № 3; I – без мащення; II, III – з мастилами марок I20, 5W-30; IV – з емульсолем Hydroway; V – з гліцерином.

Fig. 2. Change of friction coefficient f (a, b) and wear resistance ΔG (c, d) (by loss of mass of layer) of friction pairs PEO layer–steel ball (a, c) and PEO layer–ceramic ball (b, d) depending oiling medium: light columns – friction pair № 1; gray – № 2; dark– № 3; I – without oiling; II, III – with oils I20, 5W-30; IV – with emulsol Hydroway; V – with glycerol.

Для пари тертя № 3 коефіцієнт тертя з тривалістю випробовувань практично не зростає і лише наприкінці незначно збільшується. З додаванням у зону тертя мастила він стабільний впродовж усього часу випроб.

Зносотривкість шарів у парі тертя ПЕО шар–сталева кулька. Під час випробовувань за тертя без мащення найвищу зносотривкість має пара тертя № 2 (рис. 2c), що зумовлено великою кількістю оксидних фаз та Al_2TiO_5 у структурі шару.

Як свідчать результати наноіндентування, у структурі ПЕО шару на покритті В є ділянки підвищених мікротвердості (~ 30 GPa за Месром) та модуля пружності ($E = 245$ GPa). Очевидно, таку високу мікротвердість забезпечує фаза Al_2TiO_5 з високим питомим об'ємом, яка збільшує напруження стиску та зменшує пористість, а отже, підвищує мікротвердість.

Мідні часточки у структурі ПЕО шару суттєво зменшують його зносотривкість за тертя без мащення (пара № 3). Як свідчить спектральний аналіз, на поверхні доріжок тертя намазується мідь, яку легко здирають абразивні часточки.

За додавання в зону тертя мастила, навпаки, найзносотривкіші шари з міддю (рис. 2c). У цьому випадку мідна плівка на поверхні ПЕО шару значно знижує його знос, сприяючи вибіркового переносу.

Трибологічні характеристики пари тертя ПЕО шар–керамічна кулька. Найменший коефіцієнт тертя зафіксовано для пари тертя № 2a як за тертя без мащення, так і з мастилом (рис. 2b). У першому випадку він зростає в часі випробовувань. Це, можливо, пов'язано із наявністю у структурі цього шару фази Al_2TiO_5 з підвищеними трибологічними характеристиками. За умов мащення коефіцієнт тертя для всіх пар стабільний упродовж випробовувань.

Знос ПЕО шарів тут інтенсивніший, ніж у парі зі сталеву кулькою (рис. 2d). За випробовувань без мащення знос ПЕО шару в парі із керамічною кулькою у 2–3 рази більший, ніж у парі зі сталеву. З додаванням мастила ця різниця зростає на порядок. Найзносотривкіший ПЕО шар на покритті В, що зумовлено фазою Al_2TiO_5 з поліпшеними трибологічними властивостями.

ВИСНОВКИ

Виявлено, що у структурі ПЕО шару на плазмових покриттях, які містять 65 mass% Ti та 35 Al, переважають оксидні фази $\gamma-Al_2O_3$ та TiO_2 ; з 35 mass% Ti + 65 Al – фази $\gamma-Al_2O_3$ та Al_2TiO_5 ; з 55 mass% Ti + 35 Al + 10 Cu – окрім фази TiO_2 , є ділянки оксидної фази $\gamma-Al_2O_3$, а мідь концентрується переважно в порожнинах та мікротріщинах ПЕО шару. У парі ПЕО шар–сталеву кулька високу зносотривкість забезпечує вибіркового перенос, зумовлений міддю, а в парі тертя ПЕО шар–керамічна кулька – високоміцна фаза Al_2TiO_5 .

1. *Mechanical fabrication methods of nanostructured surfaces* / H. Nykyforchyn, V. Kyryliv, O. Maksymiv, and O. Zvirko // Handbook of modern coating technologies. Fabrication methods and functional properties. – Amsterdam, Elsevier. – 2021. – P. 25–67. <https://doi.org/10.1016/C2012-0-06047-4>
2. *Nykyforchyn H., Kyryliv V., and Maksymiv O. Effect of nanostructuring for structural steels on their wear hydrogen embrittlement resistance* // Solid State Phenomena. – 2015. – **225**. – P. 65–70.
3. *Influence of hydrogen on the mechanical properties of steels with the surface nanostructure* / H. Nykyforchyn, E. Lunarska, V. Kyryliv, and O. Maksymiv // Nanoplasmonics, Nano-Optics, Nanocomposites, and Surf. Studies. – Springer Proc. in Phys. – 2015. – **167**. – P. 457–465.
4. *Serviceability of 60KH2M roll steel with surface nanostructure* / V. I. Kyryliv, B. P. Chaikovs'kyi, O. V. Maksymiv, A. V. Shal'ko, and P. Ya. Sydor // Materials Science. – 2017. – **52**, № 6. – P. 848–853 <https://doi.org/10.1007/s11003-017-0030-x>
5. *Fatigue and corrosion fatigue of the roll steels with surface nanostructure* / V. Kyryliv, B. Chaikovs'kyi, O. Maksymiv, and B. Mykytchak // J. of Nano Research. – 2018. – **51**. – P. 92–97.
6. *The properties of oxide-ceramic layers with Cu and Ni inclusions synthesizing by PEO method on top of the gas-spraying coatings on aluminium alloys* / V. Hutsaylyuk, M. Student, V. Posuvailo, O. Student, Y. Sirak, V. Hvozdet's'kyi, P. Maruschak, and H. Veselivska // Vacuum. – 2020. – **179**. – Article Number: 109514.
7. *Plasma electrolytic oxidation of the magnesium alloy MA8 in electrolytes containing TiN nanoparticles* / D. V. Mashtalyar, S. V. Gnednikov, S. L. Sinebryukhov, I. M. Imshinetskiy, and A. V. Puz'a // J. of Mat. Sci. & Techn. – 2017. – **33**. – P. 461–468.
8. *Wear behavior of plasma electrolytic oxidation (PEO) and hybrid coatings of PEO and laser on MRI 230D magnesium alloy* / G. Rapheal, S. Kumar, C. Blawert, and Narendra B. Dahotre // Wear. – 2011. – **271**. – P. 1987–1997.
9. *Electrochemical properties of the PEO coatings on AZ31 magnesium alloy produced by different technologies* / H. V. Pokhmurs'ka, M. D. Klapkiv, V. M. Posuvailo, M. M. Student, S. Muecklich, and I. Ozdemir // Materials Science. – 2015. – **51**, № 1. – P. 114–120.
10. *Influence of particle additions on corrosion and wear resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy* / Xiaopeng Lu, Carsten Blawert, Karl Ulrich Kainer, Tao Zhang, Fuhui Wang, and M. L. Zheludkevich // Surf. & Coat. Techn. – 2018. – **352**. – P. 1–14.
11. *Simultaneous reduction of wear and corrosion of titanium, magnesium and zirconium alloys by surface plasma electrolytic oxidation treatment* / H. M. Nykyforchyn, V. S. Agarwala, M. D. Klapkiv, and V. M. Posuvailo // Adv. Mat. Res. – 2008. – **38**. – P. 27–35.
12. *Yongkun Qin, Dangsheng Xiong, and Jianliang Li Tribological properties of laser surface textured and plasma electrolytic oxidation duplex-treated Ti6Al4V alloy deposited with MoS2 film* // Surf. & Coat. Techn. – 2015. – **269**. – P. 266–272.
13. *Chen Y., Cheng T., and Nie X. Wear failure behaviour of titanium-based oxide coatings on a titanium/alloy under impact and sliding forces* // J. of Alloys and Comp. – 2013. – **578**. – P. 336–344.
14. *A significant improvement of the wear resistance of Ti6Al4V alloy by a combined method of magnetron sputtering and plasma electrolytic oxidation (PEO)* / Shi-hang Kang, Wen-bin Tu,

- Jun-xiang Han, Zhi Li, and Ying-liang Cheng // Surf. & Coat. Techn. – 2019. – **358**. – P. 879–89.
15. *Friction* behavior of iron-carbon alloys in couples with plasma-electrolytic oxide-ceramic layers synthesized on D16T alloy / M. M. Student, V. M. Dovhunyuk, V. M. Posuvailo, I. V. Koval'chuk, and V. M. Hvozdet's'kyi // Material Science. – 2017. – **53**, № 3. – P. 359–367.
 16. *Sliding* wear behaviour of plasma electrolytic oxidation coating on pure aluminium / Yongfeng Jiang, Yingyue Zhang, Yefeng Bao, and Ke Yang // Wear. – 2011. – **271**. – P. 1667–1670.
 17. *Effects* of cathodic voltages on structure and wear resistance of Plasma electrolytic oxidation coatings formed on aluminium alloy / Qingbiao Li, Jun Liang, Baixing Liu, Zhenjun Peng, and Qing Wang // Appl. Surf. Sci. – 2014. – **297**. – P. 176–181.
 18. *The effect* of electrolyte composition on the plasma electrolyte oxidation and phase composition of oxide ceramic coatings formed on 2024 aluminium alloy / V. M. Posuvailo, V. V. Kulyk, Z. A. Duriagina, I. V. Koval'chuk, M. M. Student, and B. D. Vasylyv / Archives of Mat. Sci. & Eng. – 2020. – **105**, № 2. – P. 49–55. DOI10.5604/01.3001.0014.5761.
 19. *Evaluation* of the mechanical properties of combined metal-oxide-ceramic layers on aluminum alloys // M. M. Student, V. V. Shmyrko, M. D. Klapkiv, I. M. Lyasota, and L. N. Dobrovols'ka // Materials Science. – 2014. – **50**, № 2. – P. 290–295.
 20. *Corrosion* resistance of plasma-electrolytic layers on alloys and coatings of the Al–Cu–Mg system for various modes of heat treatment / M. M. Student, V. M. Posuvailo, H. H. Veselivska, Y. Y. Sirak, and R. A. Yatsyuk // Materials Science. – 2018. – **53**, № 6. – P. 789–795.
 21. *The role* of hydrogen in the formation of oxide-ceramic layers on aluminum alloys during their plasma-electrolytic oxidation / V. Hutsaylyuk, M. Student, V. Posuvailo, O. Student, V. Hvozdet's'kyi, P. Maruschak, and V. Zakiev // J. of Mat. Res. & Techn. – 2021. – **14**. – P. 1682–1696.
 22. *Игнатович С. Р., Закеев И. М.* Универсальный микро-наноиндентометр “МИКРОН-ГАММА” // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2011. – **77**, № 1. – С. 61–67.
 23. *Influence* of the composition of electrolyte for hard anodizing of aluminum on the characteristics of oxide layer / M. M. Student, I. M. Pohrelyuk, V. M. Hvozdet's'kyi, H. H. Veselivska, K. R. Zadorozhna, R. S. Mardarevych, and Y. V. Dzioba // Materials Science. – 2021. – **57**, № 2. – P. 240–247. DOI10.1007/s11003-021-00538-x
 24. *Improvement* of wear resistance of aluminum alloy by HVOF method / V. Hutsaylyuk, M. Student, Kh. Zadorozhna, O. Student, H. Veselivska, V. Gvozdet's'kyi, P. Maruschak, H. Pokhmurska // J. of Mat. Res. & Techn. – 2020. – **9**, № 6. – P. 16367–16377.
 25. *The rietveld* method / Ed.: R. A. Young. – Oxford University Press., 2000. – 298 p.
 26. *Larson A. C. and von Dreele R. B.* GSAS–General Structure Analysis System, LANSCE, MS-H805, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM 87545 USA. – 1994. – 178 p.

Одержано 30.12.2021