

# PLAZEMSKI ELEKTROLITSKI POSTOPKI

Miha Čekada, Peter Panjan

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

## POVZETEK

Plazemski elektrolitski postopki so podobni elektrolizi, vendar potekajo pri bistveno višjih napetostih. Okoli obdelovanca nastane plazemska ovojnica, ki omogoči nastanek kompaktne plasti. Možno je legiranje površine z elementi iz elektrolita, za aluminijeve podlage pa je še posebno primerna plazemska elektrolitska oksidacija. Nastane prevleka aluminijevega oksida s korundno fazo, ki se odlikuje po bistveno višji trdoti in obrabni obstojnosti v primerjavi s prevlekami, pripravljenimi z anodno oksidacijo.

## Plasma electrolytic techniques

### ABSTRACT

Plasma electrolytic techniques are similar to electrolysis, however, they are conducted at much higher voltages. A plasma envelope forms around the workpiece, which enables the formation of a compact film. The surface can be alloyed by the elements from the electrolyte, while for aluminum substrates the plasma electrolytic oxidation is especially useful. An aluminum oxide coating containing the corundum phase forms, which has a much higher hardness and wear resistance compared to coatings prepared by anodic oxidation.

## 1 UVOD

Plazemska elektroliza (*plasma electrolysis*) je postopek, ki je po izvedbi podoben klasični elektrolizi, s pomembno razliko, da uporabljamo znatno višje napetosti. Zaradi tega so fizikalno-kemijski pojavi na površini elektrod popolnoma drugačni. V osnovni obliki se uporablja za kontrolirano oksidacijo površine, do neke mere primerljivo z anodno oksidacijo, tako da nastane kompaktna oksidna prevleka značilne debeline 100  $\mu\text{m}$ . Površino lahko legiramo z želenimi elementi, tako da izbrane spojine teh elementov dodajamo v raztopino. Dodajamo lahko lahke elemente (dušik, ogljik, bor), kjer dosežemo podobne pojave kot pri nitriranju, cementiranju ali boriranju, ali pa karbidotvorne kovine (volfram, molibden, vanadij). Plazemsko elektrolizo lahko uporabljamo tudi za čiščenje površin ali selektivno jedkanje prevlek.

Za plazemske elektrolitske postopke obstaja vrsta izrazov in kratic, ki pogosto označujejo isto tehnologijo ali pa je razlika med njimi minimalna. Za osnovno obliko tvorbe oksida je najbolj uveljavljen izraz plazemska elektrolitska oksidacija (*plasma electrolytic oxidation*, PEO), ki ga uporabljamo tudi v tem članku. Pogosto zasledimo tudi izraz *microarc oxidation* (ali *micro-arc oxidation*, MAO), včasih pa še vrsto drugih izrazov: *microplasma oxidation* (ali *micro-plasma oxidation*, MPO), *microarc discharge oxidation* (MDO), *plasma electrolytic anode treatment*, *anode spark electrolysis*, *anode oxidation under spark discharge*, *anodic spark oxidation*, *spark*

*anodizing*, *microplasmic process*. Opozoriti je treba tudi na uporabo izraza anodizacija (*anodizing*), ki se v osnovi nanaša na klasično anodno oksidacijo. Trda anodizacija (*hard anodizing*, pogosto tudi *hard coat* ali *hardcoat*) pa je izvedba anodne oksidacije v ohlajenem kislem elektrolitu, s čimer se doseže višjo trdoto kot pri klasični anodni oksidaciji.

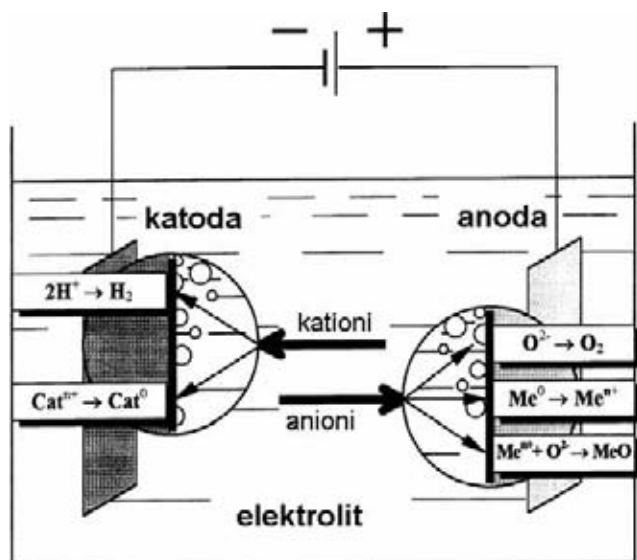
Za postopke legiranja se uporabljajo naslednji izrazi in kratice: *plasma electrolytic deposition* (PED), *plasma electrolytic saturation* (PES) in *anodic spark deposition* (ASD). Za legiranje s posameznimi elementi so v uporabi specifični izrazi in kratice: *plasma electrolytic carburizing* (PEC), *plasma electrolytic nitriding* (PEN), *plasma electrolytic boriding* (PEB).

V tem članku bomo najprej pogledali splošne značilnosti plazemskih elektrolitskih postopkov, nato pa se osredotočili na zaščito aluminija. Plazemsko elektrolizo jekla, titana in magnezija bomo le mimogrede omenili, čeprav je tako na znanstvenem kot tehnološkem nivoju obseg znanja primerljiv s področjem zaščite aluminija.

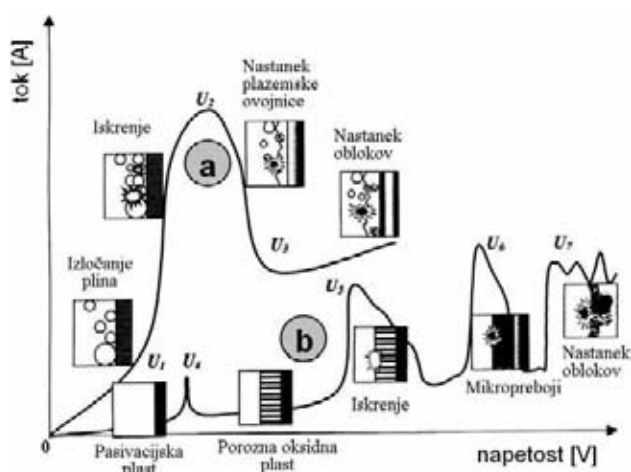
## 2 OSNOVE PLAZEMSKIH ELEKTROLITSKIH POSTOPKOV

Prve publikacije iz uporabe plazemskih elektrolitskih postopkov so iz začetka 80-ih let. Dober pregled nad plazemsko elektrolizo podajata dva članka<sup>(1,2)</sup>. Tematika je že tako razširjena, da je plazemskim elektrolitskim postopkom posvečena sekcija konference EUROMAT in posebna številka revije *Surface and Coatings Technology*. Članki iz konference leta 2003 so zbrani v številki 199/2–3 (september 2005), iz leta 2005 pa v številki 201/21 (avgust 2007).

Kot rečeno, je osnova plazemske elektrolize klasična elektroliza. V najosnovnejši izvedbi gre za elektrolizo vode, kjer se na katodi (priključena na negativno napetost) razvija vodik, na anodi (priključena na pozitivno napetost) pa kisik (slika 1). Če imamo v vodi raztopljene soli, kationi (pozitivno nabiti, po navadi kovine) potujejo proti katodi, anioni (negativno nabiti, npr.  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) pa proti anodi. Ob primernih pogojih (napetost, vrsta elektrolita, material anode) lahko na anodi poteče oksidacija kovine. Na katodi pride do odlaganja kationov, kar je osnova galvanskega nanosa (kromiranje, zlatenje itd.). Značilne napetosti so nekaj voltov, napetost je enosmerna, proces pa poteka pri sobni temperaturi.

Slika 1: Shema klasične elektrolize <sup>(1)</sup>

Pri klasični elektrolizi velja Faradayev zakon: tok in napetost sta sorazmerna. Če napetost povečamo preko določene meje, linearna zveza ne velja več. Nadaljnji postopek je odvisen od tega, ali se kisik iz vode izloča kot plin ali pride do tvorbe oksida. Če se na elektrodi izloča kisik (slika 2, krivulja a), se z rastočo napetostjo povečuje število mehurčkov, pride do luminiscence, lokalnega vretja elektrolita in do prebojev v mehurčkih. Mehurčki se začnejo združevati in pri dovolj visoki napetosti ( $U_2$ , reda velikosti 100 V) tanka ovojnica plina obliva celo elektrodo. Ker je padec napetosti skoncentriran le na tanko plast plina, nastane močno električno polje (do  $10^8$  V/m), ki sproži nastanek razelektritev. Pri višji napetosti ( $U_3$ ) tok nekoliko pade in pride do stacionarnega stanja, ki se ga uporablja za obdelavo površin (značilno okoli 400 V). Nadaljnje povečanje napetosti pripelje do

Slika 2: Napetostno-tokovna karakteristika pri procesih plazemske elektrolize: (a) sistem, kjer se kisik izloča kot plin, (b) sistem, kjer se kisik porablja za tvorbo oksida <sup>(1)</sup>

prebojev, ki pa imajo negativen vpliv na kakovost površine.

V sistemih, kjer se tvori oksid, je dinamika bolj zapletena (slika 2, krivulja b). Tvorbi pasivacijske plasti, ki jo dobimo pri klasični elektrolizi, sledi rast poroznega oksida. Pri višji napetosti pride do luminiscence ( $U_5$ ) in nato do mikroprebojev v plasti ( $U_6$ ), ki povzročijo pretaljevanje plasti. V tej fazi se mikrostruktura plasti zgosti, lahko pa pride tudi do legiranja z elementi iz elektrolita. Pri še višji napetosti ( $U_7$ ) nastanejo preboji do podlage, ki poškodujejo površino elektrode. V praksi redko naletimo na takšen postopen vrstni red pojavov, ampak pogosto nastajajo sočasno.

Temperatura elektrolita sicer ni dosti višja od sobne temperature, v ozkem območju plazme pa doseže nekaj tisoč stopinj Celzija. Za kratek čas se lokalno močno segreje tudi tanka plast na površini elektrode, ki pa se zaradi velike mase okoliškega materiala izjemno hitro ohladi (hitrost ohlajanja do  $10^8$  K/s). Pride tudi do pretaljevanja. Posledica hitrega ohlajanja je nastanek metastabilnih faz in prenasičenih trdnih raztopin, kot primer omenimo nastanek zelo trde korundne faze  $\alpha$ - $Al_2O_3$  pri plazemski elektrolitski oksidaciji aluminija. Pri postopkih legiranja površine dosežemo tudi za faktor 2,5 večje hitrosti difuzije v primerjavi s klasičnimi postopki (npr. plinsko nitiranje).

Oprema za plazemsko elektrolizo je v osnovi sestavljena iz električno izolirane posode z elektrolitom in sistemom za električno napajanje (slika 3). Za napajanje se uporablja izmenična ali pulzna enosmerna napetost, poročajo pa tudi o prvih uspešnih nanosih s pulzno izmenično napetostjo. Zaradi enostavne zasnove so postopki cenovno ugodnejši od vakuumskih postopkov, pa tudi od galvanskih postopkov. Priprava vzorca je enostavna, saj obsega le kemično čiščenje in razmaščevanje. Dodatna predobdelava, kot sta jedkanje ali aktivacija površine, ni potrebna. Ključna parametra za kakovost nanosa sta sestava elektrolita in pravilno krmiljenje napetosti, pomembni pa so tudi temperatura elektrolita, oblika elektrode in pravilno mešanje.

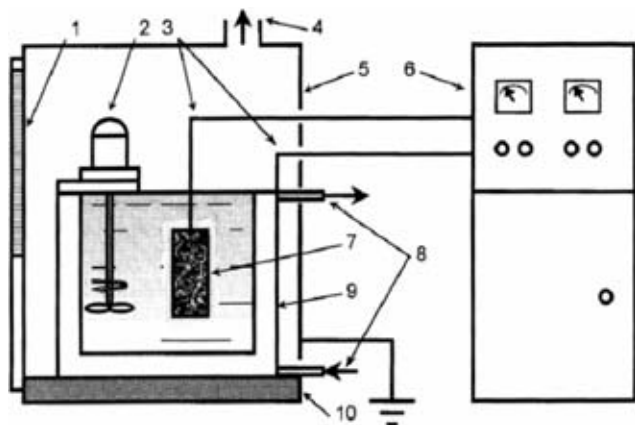
### 3 PLAZEMSKA ELEKTROLITSKA OKSIDACIJA ALUMINIJA

Plazemska elektrolitska oksidacija aluminija poteka po krivulji b slike 2. Zaporedje pojavov rasti prevleke je prikazano na sliki 4. V osnovi rastejo otočki amorfne  $Al_2O_3$ , med njimi nastajajo preboji, ki povzročijo pretaljevanje, utrjevanje in zgoščevanje materiala. Prevleka raste navznoter (proti podlagi) in navzven.

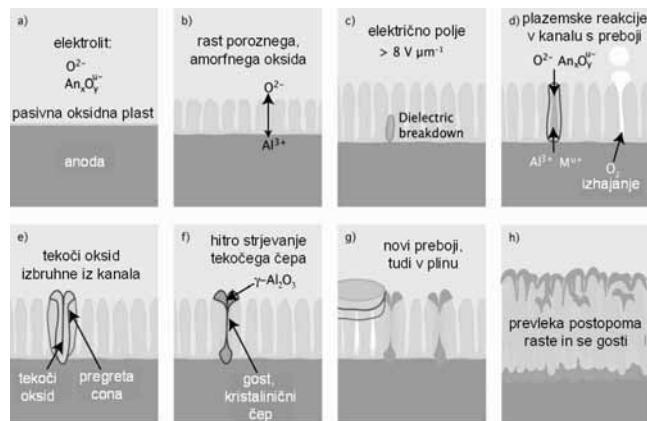
Na začetku je treba poudariti, da "prevleka" aluminijevega oksida, ki nastane pri plazemski elektrolitski oksidaciji, ni ostro ločena od podlage – namesto nanašanja prevleke na podlago je bolj ustrezno govoriti o transformaciji površinskega dela podlage. Značilna debelina tega področja je nekaj desetink milimetra, sestavljen pa je iz naslednjih plasti (slika 5):

- Porozna zunanja plast je pretežno sestavljena iz  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  in amorfne  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ima relativno nizko trdoto (500–1000 HV) in slabo obrabno obstojnost. Za večino aplikacij jo je treba pred uporabo odpolirati.
- Kompaktna notranja plast obsega poleg  $\gamma$ - in amorfne faze tudi znaten delež korundne faze  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ima visoko trdoto (900–2000 HV) in odlične mehanske lastnosti. Velikost kristalnih zrn je reda velikosti 100 nm, kombinacija trde korundne in mehke amorfne faze pa poleg visoke trdote zagotavlja tudi relativno veliko žilavost in odpornost proti širjenju razpok.
- Tanka, pretežno kovinska vmesna plast (ne navajajo je vsi viri).

Sicer pa je globinska porazdelitev elementov (še posebej, če dodajamo legirne elemente v elektrolit) precej kompleksna in močno odvisna od parametrov nanašanja. Kot velja splošno za plazemske elektrolitske postopke, lahko lastnosti prevleke znatno spreminjamo s parametri priprave, predvsem z napetostjo. Parametre nanašanja prilagodimo elementarni sestavi osnovnega materiala (vrsti legirnih elementov v zlitini). Vizualno je postopek kot izdatno iskrenje po površini, katerega intenziteta se s časom spreminja. Značilna hitrost rasti prevleke je  $1 \mu\text{m}/\text{min}$ . Debelina prevleke je v širokem obsegu 1–150  $\mu\text{m}$ , za večino aplikacij je primerno okoli 40  $\mu\text{m}$ . Večja debelina je priporočljiva v primerih intenzivne obrabe.

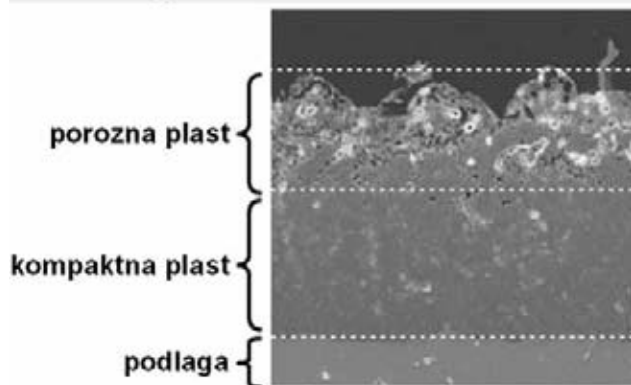
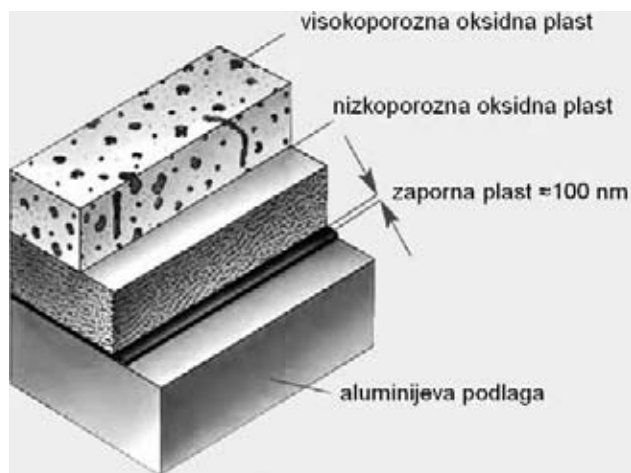


**Slika 3:** Shema sistema za plazemsko elektrolizo: (1) okno, (2) mešalo, (3) priključni kabli, (4) izpust, (5) ozemljeno ohišje, (6) napajalna enota, (7) obdelovanec, (8) hladilni sistem, (9) kad, (10) izolirna podlaga <sup>(1)</sup>



**Slika 4:** Pojavi med rastjo prevleke pri plazemski elektrolitski oksidaciji aluminija <sup>(13)</sup>

Oksidna prevleka se odlikuje po zelo dobri adheziji, kar je posledica zveznega prehoda iz prevleke v podlago. Če že pride do luščenja, pa je to posledica razpok v zgornjem delu osnovnega materiala. Prevleka tudi dobro obliva robove in notranje dele, brez nastajanja razpok <sup>(3)</sup>. Trdota je v obsegu 1700–2200 HV (za prevleke na osnovi korunda), kar je za faktor 5 več od anodno oksidiranega aluminija in za faktor 20 več od kovinskega aluminija. Trdota pa je precej odvisna od parametrov nanašanja, ki jih je treba



**Slika 5:** Shematski prikaz triplastne strukture oksidne prevleke <sup>(14)</sup> (zgoraj) in posnetek prereza oksidne prevleke, narejen z vrstičnim elektronskim mikroskopom <sup>(15)</sup> (spodaj)

prilagoditi danemu osnovnemu materialu. V primeru prekrivanja pločevine pride tudi do znatnega povečanja efektivnega elastičnega modula, tako je elastični modul sistema pločevina + prevleka tudi za faktor 3 večji od elastičnega modula neprekrivane pločevine.

Za keramične prevleke je v splošnem značilna slaba obstojnost proti utrujanju, vendar je pri oksidnih prevlekah, pripravljenih s plazemsko elektrolitsko oksidacijo, ta prispevek manj izrazit, kar je deloma posledica kompresijskih notranjih napetosti<sup>(4)</sup>. Hrapavost  $R_a$  prekritega izdelka se poveča na 10 % debeline prevleke, pri čemer pa se dimenzije izdelka povečajo le za 10–40 % debeline prevleke (preostali del plasti raste navznoter). Tudi korozijska obstojnost je precej boljša od obstojnosti golega aluminija<sup>(5)</sup> in nerjavnega jekla AISI 316<sup>(6)</sup>. Temperaturna obstojnost prevleke je dobra, saj omogoča kontinuirno izpostavljenost temperaturi do 500 °C in kratkotrajne šoke do 2000 °C. Oksidna prevleka je dober toplotni in električni izolator, pri čemer pa pri upornosti prevleke igra veliko vlogo debelina. Iz ekološkega razloga je pomembno, da elektroliti niso strupeni in ne vsebujejo kromatov in težkih kovin.

Obrabna obstojnost je za razred boljša od golega aluminija in primerljiva s kompoziti na osnovi WC, s tem da se vrhnja, porozna plast relativno hitro obrabi<sup>(1,5)</sup>. Tudi v primerjavi z nanosom  $Al_2O_3$  z detonacijo (*detonation gun*) in masivnim  $Al_2O_3$  je abrazijska, erozijska in drsna obraba manjša<sup>(7)</sup>. Koeficient trenja je sicer relativno visok, ga pa lahko s poliranjem vrhnje porozne plasti precej zmanjšamo. Dobre tribološke rezultate dobimo z mazanjem, za suho trenje pa je prevleka manj primerna<sup>(6)</sup>. Kljub slabim mehanskim lastnostim zunanje porozne plasti pa lahko prav pore uporabimo kot zalogo druge faze, npr. maziva. Mikroporoznost se razteza tudi v kompaktni plasti.

Posebno zanimiva je kasnejša impregnacija s PTFE, ki se ujame v pore znotraj oksidne plasti, kjer ostane kot zaloga maziva. Tako dobimo dvoplastno prevleko: trdo osnovno aluminij-oksido plast in vrhnjo samomazivno plast PTFE. Takšna kombinacija poleg zmanjšane trenja (koeficient trenja se zniža z 0,9 na 0,2) tudi olajša izbijanje obdelovanca iz orodja. V uporabi je tudi impregnacija s kovinami za povečanje žilavosti<sup>(8)</sup>. Poleg polimerov je možna kodepozicija kovin, nanos dodatne trde prevleke, barvanje ali lakiranje.

V elektrolit lahko dodajamo tudi ione drugih elementov, pogosto je dodajanje silikatov za tvorbo mulitne prevleke ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ), ki se odlikuje po nizki toplotni prevodnosti<sup>(9)</sup>. Plazemska elektrolitska oksidacija je lahko tudi eden od korakov večstopenjskega procesa zaščite površine (postopki dupleks, hibridni postopki). Poročajo o povečanju obstojnosti proti utrujanju in povečani mikrotrdoti, če aluminijevo

podlago predhodno utrdimo s peskanjem<sup>(10)</sup>. Prvi eksperimenti so bili tudi opravljeni v kombinaciji s PVD-postopki, in sicer so vzorec po plazemski elektrolitski oksidaciji spolirali, nanj pa s katodnim lokom nanесли prevleko TiN<sup>(11)</sup>. S tem so zmanjšali koeficient trenja v primerjavi s podlago brez dodatne TiN-prevleke.

Ena od odlik plazemske elektrolitske oksidacije je možnost nanašanja prevleke v manj dostopne predele (izvrtine, notranji deli cevi). Ne zadostno nanašanje v manj dostopne predele je namreč precejšnja ovira pri nekaterih drugih postopkih (npr. klasična elektroliza). V primeru aluminijeve cevi (dolžina 100 mm,  $\phi$  10 mm) je z uporabo standardne konfiguracije plazemske elektrolitske oksidacije debelina prevleke na sredini cevi padla na polovico glede na debelino na ustju cevi<sup>(12)</sup>. Z uporabo dodatne pomožne elektrode, vstavljene v cev, pa zaznavnega padca debeline sploh ni bilo več.

#### 4 SKLEP

Čprav so fizikalno-kemijske osnove plazemske elektrolize znani že desetletja, pa se je postopek v industriji uveljavil šele v zadnjih letih. Proizvajalci ponujajo na trgu prevleke pod najrazličnejšimi imeni, najbolj razširjena pa je plazemska elektrolitska oksidacija aluminija. Kljub višjim stroškom nanašanja prevleke ima tako zaščiten površina nekajkrat večjo trdoto in obrabno obstojnost v primerjavi s klasičnimi postopki zaščite aluminija.

#### LITERATURA

- <sup>1</sup>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
- <sup>2</sup>P. Gupta, G. Tenhundfeld, E.O. Daigle, D. Ryabkov, Electrolytic plasma technology: Science and engineering—An overview, *Surface and Coatings Technology* **201** (2007), 8746–8760
- <sup>3</sup>Aluminium tools cut costs of high volume moulding, [http://www.keronite.com/public/info/\\_keronite/Aluminium\\_tools\\_cut\\_costs\\_of\\_high\\_volume\\_moulding%20\\_2.pdf](http://www.keronite.com/public/info/_keronite/Aluminium_tools_cut_costs_of_high_volume_moulding%20_2.pdf)
- <sup>4</sup>B. Lonyuk, I. Apachitei, J. Duszczuk, The effect of oxide coatings on fatigue properties of 7475-T6 aluminium alloy, *Surface and Coatings Technology* **201** (2007), 8688–8694
- <sup>5</sup>X. Nie, E. I. Meletis, J. C. Jiang, A. Leyland, A. L. Yerokhin, A. Matthews, Abrasive wear/corrosion properties and TEM analysis of  $Al_2O_3$  coatings fabricated using plasma electrolysis, *Surface and Coatings Technology* **149** (2002), 245–251
- <sup>6</sup>T. B. Wei, F. Y. Yan, J. Tian, Characterization and wear- and corrosion-resistance of microarc oxidation ceramic coatings on aluminium alloy, *Journal of Alloys and Compounds* **389** (2005), 169–176
- <sup>7</sup>L. R. 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** (2003), 484–490
- <sup>8</sup>A. S. Shatrov, Light alloy-based composite protective multifunction coating, EP1231299, 1999

- <sup>9</sup>J. A. Curran, H. Kalkanci, Yu. Magurova, T. W. Clyne, Mullite-rich plasma electrolytic oxide coatings for thermal barrier applications, *Surface and Coatings Technology* **201** (2007), 8683–8687
- <sup>10</sup>D. T. Asquith, A. L. Yerokhin, Y. R. Yates, A. Matthews, Effect of combined shot-peening and PEO treatment on fatigue life of 2024 Al alloy, *Thin Solid Films* **515** (2006), 1187–1191
- <sup>11</sup>S. H. Awad, H. C. Qian, Deposition of duplex Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN coatings on aluminum alloys for tribological applications using a combined microplasma oxidation (MPO) and arc ion plating (AIP), *Wear* **260** (2006), 215–222
- <sup>12</sup>W.-C. Gu, G.-H. Lv, H. Chen, G.-L. Chen, W.-R. Feng, S.-Z. Yang, PEO protective coatings on inner surface of tubes, *Surface and Coatings Technology* **201** (2007), 6619–6622
- <sup>13</sup>J. A. Curran, The KERONITE process: Structure and Properties, 2006, <http://www.daksonline.dk/Program%20June%202006/JAC%20-%20D%20AKS%20Copenhagen.pdf>
- <sup>14</sup><http://www.aimt-group.com/177-0-grundlagen.php>
- <sup>15</sup>F. Jaspard-Mécuson, T. Czerwiec, G. Henrion, T. Belmonte, L. Du-jardin, A. Viola, J. Beauvir, Tailored aluminium oxide layers by bipolar current adjustment in the Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) process, *Surface and Coatings Technology* **201** (2007), 8677–8682