

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **240169**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **428884**

(51) Int.Cl.
C23C 16/44 (2006.01)
C25D 11/30 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **11.02.2019**

(54) **Powłoka hybrydowa na stopie magnezu oraz sposób jej otrzymywania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
24.08.2020 BUP 18/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
28.02.2022 WUP 09/22

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
RAFAŁ MOLAK, Konstancin-Jeziorna, PL
MICHAŁ TARNOWSKI, Warszawa, PL
ŁUKASZ NIEUŻYŁA, Jaworzno, PL
BARTOSZ MOROŃCZYK, Jawiszowice, PL
NATALIA PIOTROWSKA, Sochaczew, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Iwona Płodzich-Hennig

PL 240169 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest powłoka hybrydowa na stopie magnezu, która składa się z dwóch pojedynczych warstw naniesionych na stop magnezu oraz sposób jej otrzymywania.

W obecnych czasach stal jest nadal najpowszechniejszym materiałem konstrukcyjnym na świecie. Wysokie właściwości wytrzymałościowe, dobra odporność korozyjna, zmęczeniowa i na zużycie przez tarcie odpowiadają wymaganiom stawianym materiałom przeznaczonym na konstrukcje obciążone. W przemyśle lotniczym i motoryzacyjnym duża gęstość stali powoduje jednak w konsekwencji znaczne zużycie paliwa. Wpływa to na wysoki poziom emisji CO₂, a więc większe zanieczyszczenie powietrza i rozwój groźnych chorób u ludzi. Dodatkowo, podatne na wahania ceny gazu, destrukcja środowiska postępująca na skutek prowadzonych odwiertów oraz wyczerpujące się złoża ropy naftowej przyczyniły się do podjęcia kroków prowadzących do zmniejszenia zużycia paliwa [1]. Potwierdzeniem tych działań są zarządzenia Unii Europejskiej na temat redukcji emisji spalin w środkach transportu [2].

Obecnie rozwijanych jest równolegle kilka rozwiązań prowadzących do zmniejszenia zanieczyszczenia środowiska m.in. bardziej ergonomiczny kształt pojazdu, technologie hybrydowe w motoryzacji, nowoczesne paliwa napędowe oraz zmniejszenie masy pojazdu. Szczególnie w tym ostatnim obszarze ogromną rolę odgrywa inżynieria materiałowa. Opracowanie nowych, lekkich materiałów jest kluczowym wyzwaniem stawianym inżynierom materiałowym. Wykorzystanie do budowy pojazdu materiału o niskiej gęstości, a zarazem wysokiej wytrzymałości, prowadzi do zmniejszenia ciężaru konstrukcji, co w konsekwencji ogranicza zużycie paliwa, koszty eksploatacyjne i poprawia efektywność nowoczesnych środków transportu [3].

Jednym z możliwych rozwiązań jest zastosowanie na elementy konstrukcyjne stopów magnezu, charakteryzujących się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi w odniesieniu do ich masy. Wykorzystanie tych stopów wiąże się jednak z różnymi problemami, wśród których głównym jest niska odporność korozyjna tych materiałów. Poprawa odporności stopów na oddziaływanie środowiska pracy jest jednym z głównych kierunków prowadzonych dziś prac badawczo-rozwojowych.

Obecnie w przemyśle lotniczym, w celu poprawy odporności na korozję stopów magnezu powszechnie stosowane są powłoki chromianowe, co związane jest z niskim kosztem ich wytwarzania. Ze względu na szkodliwość związków chromu (VI), dąży się jednak do ograniczenia i późniejszego wyeliminowania stosowania tych powłok. Co więcej, słaba ochrona antykorozyjna tych powłok wymusza częste remonty pokrytych elementów. Producenci próbują się przed nimi zabezpieczać poprzez wprowadzanie procedur mycia elementów konstrukcyjnych co określony czas pracy. Zwiększa to jednak znacznie koszty eksploatacyjne, jest nieopłacalne ekonomicznie, a przy tym nie rozwiązuje problemu korozji.

Uwarunkowania ekonomiczne oraz środowiskowe stawiają przed producentami silników lotniczych konieczność podjęcia działań, w celu uzyskania nowego rodzaju wyrobu, bezawaryjnego, o długim okresie żywotności. Element konstrukcyjny musi zachowywać dobrą odporność na działanie środowiska korozyjnego, dobrą odporność na zużycie przez tarcie oraz musi być wytwarzany w procesach zaliczanych do przyjaznych dla środowiska naturalnego. Dodatkowo, wytworzona powłoka nie może znacząco zmieniać parametrów geometrycznych obrabianego elementu i musi być trwale związana z podłożem.

Z dostępnych technik wytwarzania warstw antykorozyjnych na stopach magnezu, plazmowe utlenianie elektrolityczne (*PEO – Plasma Electrolytic Oxidation*) umożliwia osiągnięcie bardzo dobrych parametrów odporności korozyjnej. Proces ten polega na przyłożeniu bardzo wysokich napięć, prowadzących do silnych wyładowań elektrycznych i powstania plazmy. Powstała plazma modyfikuje warstwę wierzchnią obrabianego elementu. Wynika z tego szereg korzyści m.in. duża szybkość osadzania (~1 μm/min), duża twardość, odporność na ścieranie i odporność korozyjna oraz dobra ochrona cieplna podłoża. Proces PEO najczęściej stosowany jest do wytwarzania grubych (rzędu dziesiątek lub setek mikrometrów) krystalicznych warstw tlenkowych o dobrej przyczepności na podłożach metali lekkich, takich jak aluminium, magnez i ich stopy. Mikrostruktura i właściwości wytworzonej warstwy zależą od składu chemicznego kąpeli, przygotowania podłoża oraz parametrów procesu takich jak: gęstość i częstotliwość prądu, czas obróbki [4, 5, 6]. W zależności od tych zmiennych można otrzymywać różne grubości, porowatości i chropowatości warstw, co przekłada się na ich różne właściwości funkcjonalne. Warstwa zbudowana jest zazwyczaj nie tylko z tlenku

i wodorotlenku magnezu, ale również ze związków magnezu, krzemu i fosforu (np. MgSiO_4 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) i innych, co wynika z zastosowanych elektrolitów.

Powierzchnie tlenkowe wytwarzane w procesie PEO w swojej naturze są porowate, gdyż istniejące w ich strukturze kratery wyładowcze są nieodzownym elementem procesu ich wytwarzania. W przypadku rozpatrywania ich jako powłok chroniących przed korozją jest to zjawisko niepożądane. Jednym z możliwych sposobów zminimalizowania efektu porowatości jest zwiększenie grubości warstwy PEO. Skutkuje to niestety wzrostem naprężeń własnych w warstwie (w funkcji wzrostu ich grubości), co w konsekwencji prowadzi do obniżenia ich właściwości użytkowych, a nawet do ich przedwczesnego zniszczenia na skutek pęknięć czy delaminacji. Ponadto stop magnezu wykazuje niski współczynnik tarcia, a zastosowanie warstwy PEO prowadzi do prawie 3-krotnego wzrostu współczynnika tarcia, co jest zjawiskiem niepożądanym z uwagi na potrzebę współpracy pomiędzy pokrytymi warstwą elementami konstrukcyjnymi przy zachowaniu ciągłości zabezpieczenia antykorozyjnego.

Znane są również powłoki diamentopodobne DLC (Diamond Like Carbon), które wytwarza się przy wykorzystaniu metody chemicznego osadzania z fazy gazowej (Chemical Vapour Deposition – CVD). Metoda CVD polega na tworzeniu na obrabianej powierzchni metali warstw powierzchniowych ze składników atmosfery gazowej. W procesie tworzenia warstwy biorą także udział składniki podłoża. Metodę CVD realizuje się w szczelnym reaktorze, w temperaturze 900–1100°C i przy ciśnieniu 1×10^5 – $1,5 \times 10^3$ Pa. Proces jest wykonywany w atmosferach gazowych, zawierających zwykle pary związków chemicznych stanowiące podstawowy składnik wytworzonej warstwy (węglkowej, azotkowej, borkowej, tlenkowej). Najczęściej atmosfery złożone są z lotnego halogenu pierwiastka dyfundującego oraz węgłowodoru, azotu, wodoru lub gazu obojętnego, np. argonu. W wyniku reakcji chemicznej zachodzącej na powierzchni metalu wydzielają się atomy ze związku. W klasycznej metodzie chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej CVD, reakcje chemiczne są aktywowane cieplnie. Znana jest także modyfikacja metody CVD pozwalająca na znaczące obniżenie temperatury procesu (nawet do temperatury pokojowej) wykorzystująca niskotemperaturową plazmę (Plasma Enhanced CVD – PECVD). Do aktywacji środowiska gazowego w próżniowej komorze roboczej stosuje się najczęściej prądy o częstotliwości radiowej (RFCVD – Radio Frequency CVD) lub mikrofalowej (MWCVD – Microwave CVD). Dzięki zastosowaniu tak wysokiej częstotliwości prądu tylko elektrony mogą nadażyć za zmianami pola elektrycznego, ich energia jest bardzo duża, natomiast cząstki i atomy gazu mogą pozostawać w temperaturze otoczenia. Wysokoenergetyczne elektrony mogą więc powodować np. dysocjację prekursorów w postaci gazowej, czy tworzenie się cząstek aktywnych w znacznie niższych niż normalnie temperaturach. Ponadto, ze względu na to, że plazma ma zwykle bardziej dodatni potencjał w stosunku do obrabianego materiału, podczas powstawania powłoki z fazy gazowej następuje jej jednoczesne rozpylanie w wyniku bombardowania jonami o wysokiej energii, co pozwala usunąć zanieczyszczenia oraz zwiększa gęstość powstającej powłoki. W przypadku powłok DLC lub powłok amorficznego węgla a-C zmieniając skład atmosfery roboczej oraz stosując różne parametry technologiczne procesu RFCVD można w szerokim zakresie sterować udziałem procentowym wiązań sp^3/sp^2 w powłoce węglowej, co ma kluczowe znaczenie w aspekcie właściwości użytkowych wytwarzanej powłoki.

Obecnie nie wykorzystuje się powłok DLC do zabezpieczenia elementów konstrukcyjnych ze stopów magnezu, co wynika bezpośrednio z kilku powodów. Jedną z głównych przeszkód w stosowaniu powłok DLC bezpośrednio na stopach magnezu jest duża różnica właściwości mechanicznych materiałów (metaliczne podłoże i warstwa DLC), prowadząca do powstania silnych naprężeń na granicy faz, co sprzyja słabej adhezji powłoki i zwiększa jej podatność na uszkodzenia. Każde uszkodzenie powłoki skutkujące przerwaniem jej ciągłości powoduje bardzo szybkie lokalne procesy korozyjne, prowadzące w konsekwencji do obniżenia właściwości mechanicznych elementów konstrukcyjnych. Kolejną przeszkodą jest fakt, że cienkie powłoki DLC stanowią mało efektywną ochronę przed uszkodzeniami mechanicznymi. Z kolei zwiększenie grubości powłoki jest z jednej strony nieekonomiczne, z uwagi na koszty procesu CVD, z drugiej zaś wprowadzałoby do powłoki dodatkowe naprężenia własne powodujące obniżenie jej adhezji do podłoża.

W rozwiązaniu według wynalazku, jako rozwiązanie alternatywne dla powszechnie stosowanych powłok chromianowych, zaproponowano zabezpieczenie stopu magnezu warstwową tlenkową PEO w połączeniu z diamentopodobną powłoką DLC. Każde z tych pokryć zastosowane oddzielnie nie jest w stanie spełnić wymagań funkcjonalnych, ze względu na ich niską odporność na uszkodzenia, niewielką adhezję do podłoża oraz ograniczoną ochronę przed korozją, wynikającą z ich

małej grubości (DLC) i porowatości (PEO). Jednak ich synergiczne działanie prowadzi do skutecznej poprawy właściwości korozyjnych, przy znacznym polepszeniu właściwości tribologicznych stopu magnezu, co w konsekwencji pozytywnie wpływa na trwałość wytworzonej powłoki hybrydowej (dwuwarstwowej) podczas pracy pokrytych elementów.

Przedmiotem wynalazku jest powłoka hybrydowa na stopie magnezu, charakteryzująca się tym, że jest dwuwarstwowa, przy czym pierwszą warstwą jest warstwa tlenkowa PEO o grubości od 1 do 50 μm , a drugą warstwę stanowi powłoka DLC o grubości od 0,1 do 2 μm .

Korzystnie, w powłoce według wynalazku warstwa tlenkowa PEO ma grubość w zakresie od 5 do 15 μm .

Korzystnie, w powłoce według wynalazku warstwa powłoki DLC ma grubość w zakresie od 0,5 do 1 μm .

Kolejnym przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania powłoki hybrydowej na stopie magnezu, charakteryzujący się tym, że na powierzchni stopu wytwarza się w pierwszej kolejności warstwę tlenkową PEO metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego. W procesie stosuje się elektrolit złożony z wodorotlenku sodu o stężeniu od 3 do 30 gramów na dm^3 i krzemianu sodu o stężeniu od 10 do 60 gramów na dm^3 . Warstwę wytwarza się przy pomocy prądu impulsowego prostokątnego, o gęstości od 4 do 7 A/dm^2 i częstotliwości prądu od 500 do 1500 Hz. W drugim etapie na tak otrzymaną warstwę tlenkową PEO nanosi się powłokę DLC metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej z wykorzystaniem niskotemperaturowej plazmy (RF-PECVD). Jako gazowy prekursor stosuje się metan (CH_4), a jako gaz pomocniczy stosuje się azot (N_2), przy czym stosunek N_2 do CH_4 zawiera się w zakresie od 0,15 do 0,25. Proces prowadzi się w komorze próżniowej, przy ciśnieniu od 0,1 Pa do 10 Pa, stosując generator prądu o częstotliwości radiowej (RF) o mocy od 100 do 600 W, przy izolacji elektrycznej obrabianego elementu.

Korzystnie, wytwarzanie warstwy tlenkowej PEO realizuje się w czasie od 5 do 20 minut.

Korzystnie, nanoszenie powłoki DLC realizuje się bez dodatkowego grzania, w czasie od 15 do 240 minut, w zależności od wymaganej grubości powłoki węglowej.

Sposób według wynalazku może znaleźć zastosowanie do wszelkich stopów magnezu. Przez stop magnezu rozumie się tu każdy stop zawierający co najmniej 87% wag. magnezu, a ponadto dodatki stopowe. Najczęściej jako dodatki stopowe stop magnezu będzie zawierał: aluminium, mangan, cynk, krzem, miedź, nikiel, ale może zawierać także inne, znane specjalistom, dodatki stopowe.

W sposobie według wynalazku warstwa tlenkowa PEO, naniesiona na powierzchnię stopu magnezu jako pierwsza, zapewnia wstępną ochronę korozyjną, a druga warstwa, czyli powłoka typu DLC, poprawia właściwości antykorozyjne. W wyniku nałożenia na warstwę tlenkową PEO drugiej warstwy w formie powłoki DLC uzyskuje się istotne obniżenie porowatości materiału oraz wyraźne obniżenie współczynnika tarcia. Uzyskany materiał charakteryzuje się dobrą odpornością korozyjną i elektrochemiczną oraz dobrymi właściwościami ślizgowymi.

Przyjęte parametry wytwarzania powłoki według wynalazku umożliwiły uzyskanie hybrydowej (dwuwarstwowej) powłoki PEO+DLC składającej się z warstwy PEO oraz powłoki DLC o optymalnej grubości, tj. zapewniających relatywnie nieduże naprężenia własne, a przy tym odpowiednią ochronę korozyjną. Warstwa PEO wytworzona na podłożu ze stopu magnezu pozwoliła na obniżenie gradientu naprężeń pomiędzy podłożem a warstwą DLC. Dodatkowo, warstwa PEO, z uwagi na swoją grubość, korzystnie wynoszącą około 7 μm , pozwoliła na znaczne podniesienie odporności mechanicznej w porównaniu z powłoką DLC. Z drugiej strony, powłoka DLC, korzystnie o grubości ok 1 μm , pozwoliła na uszczelnienie powłoki PEO, przekładające się bezpośrednio na polepszenie właściwości antykorozyjnych, przy jednoczesnej poprawie odporności na ścieranie w odniesieniu do powłoki PEO.

Powłoki hybrydowe według wynalazku typu PEO+DLC mogą być stosowane jako zabezpieczenie stopów magnezu, stosowanych w przemyśle samochodowym oraz lotniczym. Powłoki te są alternatywą dla obecnie stosowanych powłok chromianowanych, których produkcja jest bardzo szkodliwa dla środowiska i organizmów żywych, na skutek wykorzystywania w procesach związków chromu (VI) będącego kancerogennym dla żywych organizmów. Oprócz zabezpieczenia antykorozyjnego opracowane powłoki hybrydowe PEO+DLC charakteryzują się również obniżonym współczynnikiem tarcia w stosunku do materiału wyjściowego oraz do obecnie stosowanych powłok chromianowych.

Dzięki specyficznej konstrukcji powłoka hybrydowa według wynalazku typu PEO+DLC zapewnia odpowiednią ochronę korozyjną w warunkach badań w komorze solnej (min. 168 godz.), jak i elektrochemiczną oraz dwukrotnie podnosi odporność na zużycie ścierne w odniesieniu do warstw PEO.

W ramach przeprowadzonych badań analizowano możliwości wytwarzania powłok hybrydowych PEO+DLC na powierzchni stopu magnezu AZ-91E, o składzie chemicznym wg. normy ASTM B199 „Standard Specification for Magnesium – Alloy Permanent Mold Castings”. Podobnym składem jakościowo-ilościowym charakteryzują się także odlewnicze stopy magnezu: AZ91C, AM100A, AZ81A, AZ92A. Niemniej, wynalazek może znaleźć zastosowanie do jakichkolwiek odlewniczych stopów magnezu stosowanych na elementy konstrukcyjne.

Na rysunku przedstawiono:

Fig. 1 – obraz powierzchni powłoki tlenkowej PEO uzyskany przy wykorzystaniu Skaningowego Mikroskopu Elektronowego.

Fig. 2 – obraz powierzchni powłoki hybrydowej PEO+DLC według wynalazku uzyskany przy wykorzystaniu Skaningowego Mikroskopu Elektronowego.

Fig. 3 – Zestawienie krzywych potencjodynamicznych dla materiału podłoża (AZ-91E), obecnie stosowanej powłoki chromianowanej (Cr), warstwy PEO oraz powłoki hybrydowej PEO+DLC.

Fig. 4 – Ubytek masy dla poszczególnych próbek i odpowiadających im trzpieni.

Przedmiot wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach.

Przykład 1

Powłoki wytwarzano na powierzchni stopu magnezu AZ-91E, o składzie przedstawionym w Tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny stopu magnezu AXZ-91E

ASTM	Fe	Mg	Al	Mn	Zn	Si	Cu	Ni	Inne
AZ91E	0.005	pozostały	8.1-9.3	0.17-0.35	0.4-1	0.2	0.015	0.001	0.3
AZ91C	-	pozostały	8.1-9.3	0.13-0.35	0.4-1	0.3	0.1	0.01	0.3
AM100A	-	pozostały	9.3-10.7	0.10-0.35	0.3	0.3	0.1	0.01	0.3
AZ81A	-	pozostały	7-8.1	0.13-0.35	0.4-1	0.3	0.1	0.01	0.3
AZ92A	-	pozostały	8.3-9.7	0.10-0.35	1.6-2.4	0.3	0.25	0.01	0.3

Warstwę tlenkową PEO wytworzono metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego. Elektrolit złożony był z wodorotlenku sodu o stężeniu 5,6 g/dm³ i krzemianu sodu o stężeniu 15,8 g/dm³. Warstwę wytworzono przy pomocy prądu impulsowego prostokątnego, o gęstości 5 A/dm² i częstotliwości prądu 1000 Hz, w czasie 10 minut. Wytworzona warstwa miała grubość ok. 7 μm.

Następnie, na powierzchni powłoki tlenkowej PEO naniesiono powłokę DLC metodą RF-PECVD. Jako gazowy prekursor zastosowano metan (CH₄), a jako gaz pomocniczy azot (N₂), przy stosunku przepływów N₂/CH₄ = 0,2. Proces prowadzono w komorze próżniowej, przy ciśnieniu rzędu 10 Pa, stosując generator RF o mocy 300 W. Nanoszenie powłoki DLC realizowano bez dodatkowego grzania obrabianego elementu oraz przy jego izolacji elektrycznej. Czas procesu nanoszenia powłoki węglowej wynosił 120 minut. W rezultacie otrzymano powłokę hybrydową PEO+DLC o łącznej grubości ok. 7,5 μm.

Przykład 2

Obrazy SEM otrzymanych zgodnie z Przykładem 1 warstw PEO i powłok hybrydowych PEO+DLC są przedstawione na Fig. 1 i Fig. 2. Na podstawie przeprowadzonych obserwacji stwierdzono znaczne ograniczenie porowatości warstwy PEO na skutek nałożenia uszczelniającej warstwy DLC. W celu opisu ilościowego zaobserwowanych zmian na powierzchni próbek metodą analizy obrazu wyznaczono parametr opisujący porowatość. Dla każdej z powłok dokonano analizy przy wykorzystaniu zdjęć uzyskanych w pięciu różnych miejscach i wyznaczono wartość średnią. Uzyskane parametry opisujące ilościowo morfologię porów zestawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Porowatość powłok PEO oraz PEO+DLC

	PEO	PEO/DLC
Średnia średnica porów	2,23 ± 1,03 μm	1,15 ± 0,25 μm

Przykład 3

Celem scharakteryzowania odporności korozyjnej wytworzonych powłok hybrydowych PEO+DLC przeprowadzono badania metodą potencjodynamiczną oraz metodą badania w warunkach obojętnej mgły solnej.

Potencjodynamiczne badania korozyjne prowadzono w roztworze 3,5% NaCl. Wybrane środowisko miało na celu symulować wodę morską. Do przeprowadzania pomiarów wykorzystano potencjostat z trójelektrodowym układem, w którym badana próbka była elektrodą roboczą (WE), elektrodą odniesienia (RE) stanowiła nasycona elektroda chlorosrebrowa Ag|AgCl. Rolę elektrody pomocniczej (CE) spełniała natomiast platynowa blaszka. Układ badawczy w czasie pomiarów znajdował się w klatce Faradaya, w celu uniknięcia zakłóceń pochodzących z otoczenia. Pomiaru wykonywano w temperaturze ok. 20°C. Powierzchnia próbki eksponowana na działanie roztworu wynosiła 0,8 cm².

Na Fig. 3 zestawiono krzywe potencjodynamiczne dla materiału podłoża (AZ-91E), obecnie stosowanej powłoki chromianowanej (Cr), warstwy PEO oraz końcowej powłoki hybrydowej PEO+DLC. Na podstawie krzywych potencjodynamicznych, za pomocą ekstrapolacji prostych wyznaczono potencjał korozyjny i gęstość prądu korozyjnego, co zestawiono w Tabeli 3.

Tabela 3. Parametry dopasowania prostych Tafela dla porównywanych powłok

Próbka	Potencjał korozyjny E_{cor} [V]	Gęstość prądu korozyjnego j , [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
AZ91E	-1,44	26,31
Cr	-1,44	16,37
PEO	-1,31	1,24
PEO/DLC	-1,36	0,03

Stop AZ91E wykazuje małą odporność na korozję. Gęstość prądu korozyjnego jest bardzo wysoka. Powłoka chromianowa (Cr), mimo mniejszej gęstości prądu korozyjnego, nie zapewnia wymaganej ochrony przed korozją. Dużą różnicę można zaobserwować po wytworzeniu warstwy PEO. Dochodzi do opóźnienia rozpoczęcia procesów korozyjnych, o czym świadczy wyższy potencjał korozyjny. Obserwowany jest również istotny spadek gęstości prądu korozyjnego. Spadek szybkości korozji o rząd wielkości jest bardzo dobrym efektem świadczącym o znacznej poprawie ochrony antykorozyjnej. Z drugiej strony nachylenie krzywej w zakresie anodowym świadczy o tym, że ochrona podłoża przed korozją nie jest idealna i dochodzi w pewnym stopniu do roztwarzania podłoża. Nałożenie na warstwę PEO powłoki DLC, dodatkowo obniża intensywność procesów korozyjnych. Obserwuje się dalszy spadek gęstości prądu korozyjnego o 2 rzędy wielkości w odniesieniu do warstwy PEO, a przy tym nieznaczny spadek potencjału korozyjnego (części setne), co jest wartością pomijalną.

Badania korozyjne w atmosferze obojętnej mgły solnej przeprowadzono zgodnie z normą ASTM B-117 zgodną z PN-EN ISO 9227:2012. Stężenie roztworu NaCl wynosiło 50±5 g/dm³, jego pH 6,4, a średnia temperatura badania utrzymywana była na poziomie 35°C. Eksponowana powierzchnia powłoki wynosiła około 1,7 cm². Krawędzie boczne oraz powierzchnia tylna próbki zostały zabezpieczone żywicą polimerową. Po zakończeniu badań w komorze solnej dokonywano oceny wyglądu próbek wg zaleceń normy PN-EN ISO 10289:2002 podając wskaźnik ochrony Rp (Tabela 4) – zdolność powłoki ochronnej do ochrony metalu podłoża przed korozją wg. poniższego klucza:

Wartość wskaźnika ochrony R_p	Wyjaśnienie znaczenia wskaźnika R_p
10	nie występuje korozja podłoża
9	korozja podłoża na $\leq 0,1\%$ powierzchni próbki
8	korozja podłoża na $>0,1\%$, a $\leq 0,25\%$ powierzchni próbki
7	korozja podłoża na $>0,25\%$, a $\leq 0,5\%$ powierzchni próbki
6	korozja podłoża na $>0,5\%$, a $\leq 1,0\%$ powierzchni próbki
5	korozja podłoża na $>1,0\%$, a $\leq 2,5\%$ powierzchni próbki
4	korozja podłoża na $>2,5\%$, a $\leq 5,0\%$ powierzchni próbki
3	korozja podłoża na $>5,0\%$, a $\leq 10\%$ powierzchni próbki
2	korozja podłoża na $>10\%$, a $\leq 25\%$ powierzchni próbki
1	korozja podłoża na $>25\%$, a $\leq 50\%$ powierzchni próbki
0	korozja podłoża na $>50\%$ powierzchni próbki

Stan próbek kontrolowano w ustalonych odstępach czasowych, tj. 1 godz., 8 godz., 24 godz., 48 godz., 72 godz., 96 godz. oraz przy maksymalnym czasie ekspozycji wynoszącym 168 godz.

Tabela 4. Wskaźnik wyglądu próbek po określonym czasie ekspozycji w warunkach mgły solnej

Próbka	Czas ekspozycji w komorze solnej (godz.)					
	8	24	48	72	96	168
AZ-91E	7	4	3	1	1	0
Cr	9	8	7	5	0	0
PEO	9	9	7	6	3	0
PEO+DLC	10	9	9	9	7	6

Badania korozyjne prowadzone w obojętnej mgłę solnej wykazały znaczącą poprawę odporności korozyjnej po zastosowaniu powłoki DLC. Od 72 godzin widać przewagę w odporności korozyjnej powłoki DLC względem podłoża i pozostałych powłok. Po 168 godzinach, gdy zdecydowana większość powierzchni pozostałych próbek wykazywała oznaki korozji podłoża, powłoka DLC wykazywała takie oznaki tylko na mniej niż 1% swojej powierzchni. Powłoka Cr, będąc ca powłoką odniesienia uległa całkowitemu zniszczeniu już po 96 godzinach.

Przykład 4

Badania odporności na zużycie przez tarcie przeprowadzono metodą trzpień – płytka (z ang. *pin on plate*), gdzie trzpień wykonuje ruch posuwisto zwrotny na powierzchni badanej próbki. Trzpień wykonano ze stali narzędziowej NC6 poddanej ulepszeniu cieplnemu. Częstotliwość i amplituda ruchu trzpienia wynosiły odpowiednio $f = 1\text{H}$ z oraz $A = \pm 8\text{ mm}$. Badania prowadzono przez 1 h (3600 s), co pozwoliło na minięcie obszaru docierania i osiągnięcie stabilnego tarcia. Na podstawie testów wstępnych dobrano siłę obciążającą wynoszącą 40 N. Badania prowadzono bez użycia środka smarującego. Ubytek masy dla pary trzęcej trzpień/próbka zestawiono na Fig. 4.

Stop magnezu AZ-91E, zgodnie z danymi literaturowymi, charakteryzuje się małą odpornością na zużycie przez tarcie. Dlatego też w przypadku samego podłoża można zaobserwować duży ubytek masy ($0,0094 \pm 0,0002\text{ g}$). Podobnego rzędu wartości zostały zarejestrowane dla próbki z powłoką chromianową ($0,0107 \pm 0,0006\text{ g}$), co wskazuje na brak odporności powłoki Cr na zużycie ściernie.

Wytworzenie warstwy PEO na stop magnezu pozwoliło na obniżenie zużycia materiału nawet o połowę ($0,0049 \pm 0,0002\text{ g}$). Warto zauważyć, że w porównaniu do poprzednich próbek (AZ91 i Cr) wzrosło zużycie trzpienia. W warunkach takich metal trzpienia jest bardziej narażony na zużycie przez tarcie niż w kontakcie z innym materiałem metalicznym z uwagi na dużą twardość warstwy tlenkowej.

Najlepsze właściwości tribologiczne daje jednak zaproponowana powłoka hybrydowa PEO+DLC. Zużycie próbki jest prawie dwukrotnie mniejsze niż dla warstwy PEO oraz około 3,5 razy mniejsze niż dla niezabezpieczonego materiału podłoża ($0,0027 \pm 0,0001$ g). Wynika to z własności samosmarnych powłoki DLC, bogatej w wiązania sp^2 charakterystyczne dla grafitu oraz obecności wiązań sp^3 o znakomitych właściwościach tribologicznych będących pochodną właściwości charakterystycznych dla diamentu.

Literatura:

- [1] M.K. Kulecki, Magnesium and its alloys applications in automotive industry, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology Vol. 39, 2008, s. 851–865
- [2] <https://ec.europa.eu/clima/policies/transport>
- [3] M. Idzior, Kierunki zmian materiałowych w motoryzacji w świetle wymogów ekologii, MOTROL Vol. 9, 2007, s. 72–87
- [4] B.L. Jiang, Y.F. Ge, Micro-arc oxidation (MAO) to improve the corrosion resistance of magnesium (Mg) alloys, Corrosion prevention of magnesium alloy, Woodhead publishing 2013, s. 163–196
- [5] Gh.B. Darband, M. Aliofkhaezaei, P. Hamghalam, N. Valizade, Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications, Journal of Magnesium and alloys Vol. 5, 2017, s. 74–132
- [6] A.M. Kumar, S.H. Kwon, H.Ch. Jung, K.S. Shin, Corrosion protection performance of single and dual Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coating for aerospace applications, Materials Chemistry and Physics Vol. 149–150, 2015, s. 480–486
- [7] F. Mendoza, T.B. Limbu, B.R. Weiner, G. Moreli, Hot Filament Chemical Vapor Deposition: Enabling the Scalable Synthesis of Bilayer Graphene and Other Carbon Materials, [w] Chemical Vapor Deposition – Recent Advances and Applications in Optical, Solar Cells and Solid State Devices, rozdział 4, październik 2016.

Zastrzeżenia patentowe

1. Powłoka hybrydowa na stopie magnezu zawierająca warstwę tlenkową PEO, **znamienna tym**, że warstwa tlenkowa PEO stanowi pierwszą warstwę powłoki hybrydowej i ma grubość od 1 do 50 μm , a drugą warstwę stanowi warstwa powłoki DLC o grubości od 0,1 do 2 μm .
2. Powłoka według zastrz. 1 **znamienna tym**, że warstwa tlenkowa PEO ma grubość w zakresie od 5 do 15 μm .
3. Powłoka według zastrz. 1 **znamienna tym**, że warstwa powłoki DLC ma grubość w zakresie od 0,5 do 1 μm .
4. Powłoka według zastrz. 1 **znamienna tym**, że stopem magnezu jest stop zawierający co najmniej 87% wag. magnezu.
5. Sposób otrzymywania powłoki jak określono w którymkolwiek z zastrz. 1–4, **znamienny tym**, że na powierzchni stopu magnezu wytwarza się w pierwszej kolejności warstwę tlenkową PEO metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego, w której stosuje się elektrolit złożony z wodorotlenku sodu o stężeniu od 3 do 30 gramów na dm^3 i krzemianu sodu o stężeniu od 10 do 60 gramów na dm^3 , przy czym warstwę wytwarza się przy pomocy prądu impulsowego prostokątnego, o gęstości od 4 do 7 A/dm^2 i częstotliwości prądu od 500 do 1500 Hz, a następnie na tak otrzymaną warstwę tlenkową PEO nanosi się powłokę DLC metodą chemicznego osadzenia z fazy gazowej z wykorzystaniem niskotemperaturowej plazmy (RF-PECVD), w której jako gazowy prekursor stosuje się metan (CH_4), a jako gaz pomocniczy stosuje się azot (N_2), przy czym stosunek N_2 do CH_4 zawiera się w zakresie od 0,15 do 0,25, zaś proces prowadzi się w komorze próżniowej, przy ciśnieniu od 0,1 Pa do 10 Pa, stosując generator prądu o częstotliwości radiowej (RF) o mocy od 100 do 600 W, a nanoszenie powłoki DLC realizuje się przy izolacji elektrycznej obrabianego elementu.
6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że wytwarzanie warstwy tlenkowej PEO realizuje się w czasie od 5 do 20 minut.
7. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że nanoszenie powłoki DLC na warstwę PEO realizuje się w czasie od 15 do 240 minut.

Rysunki

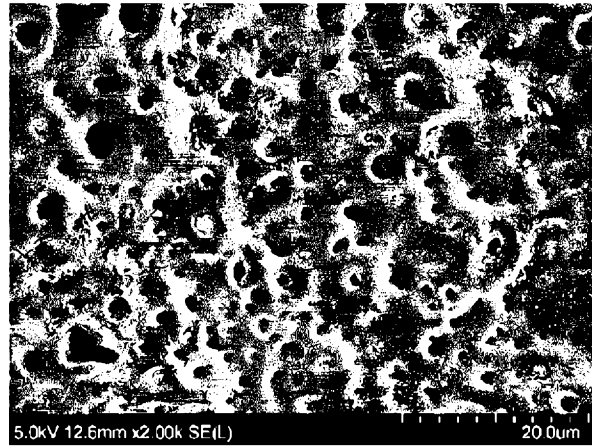


Fig. 1

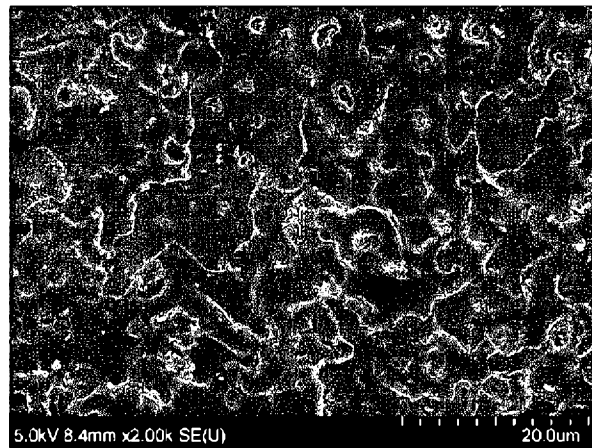


Fig. 2

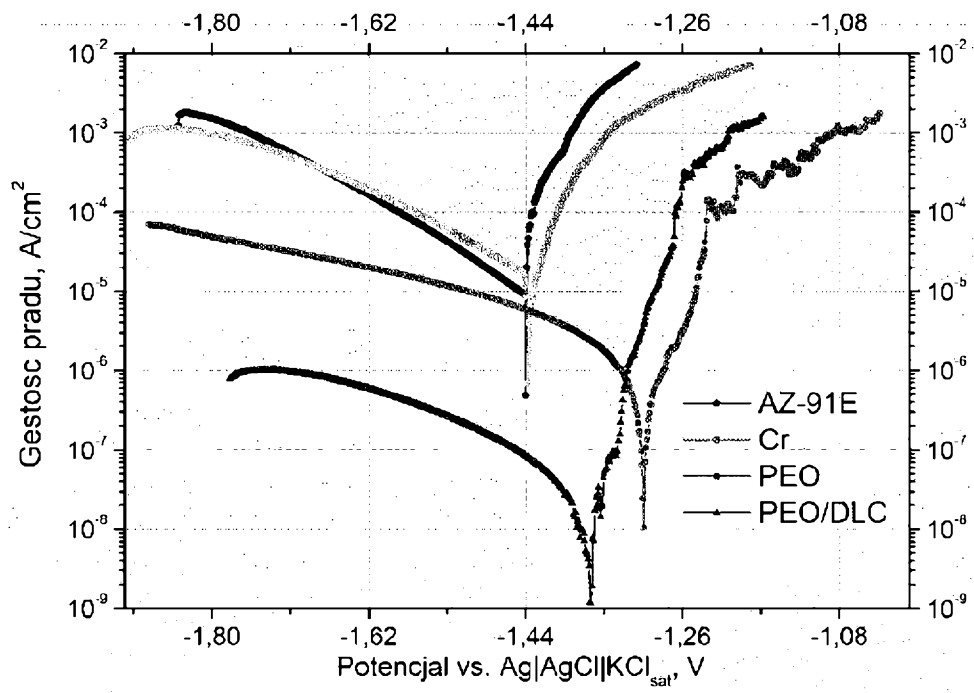


Fig. 3

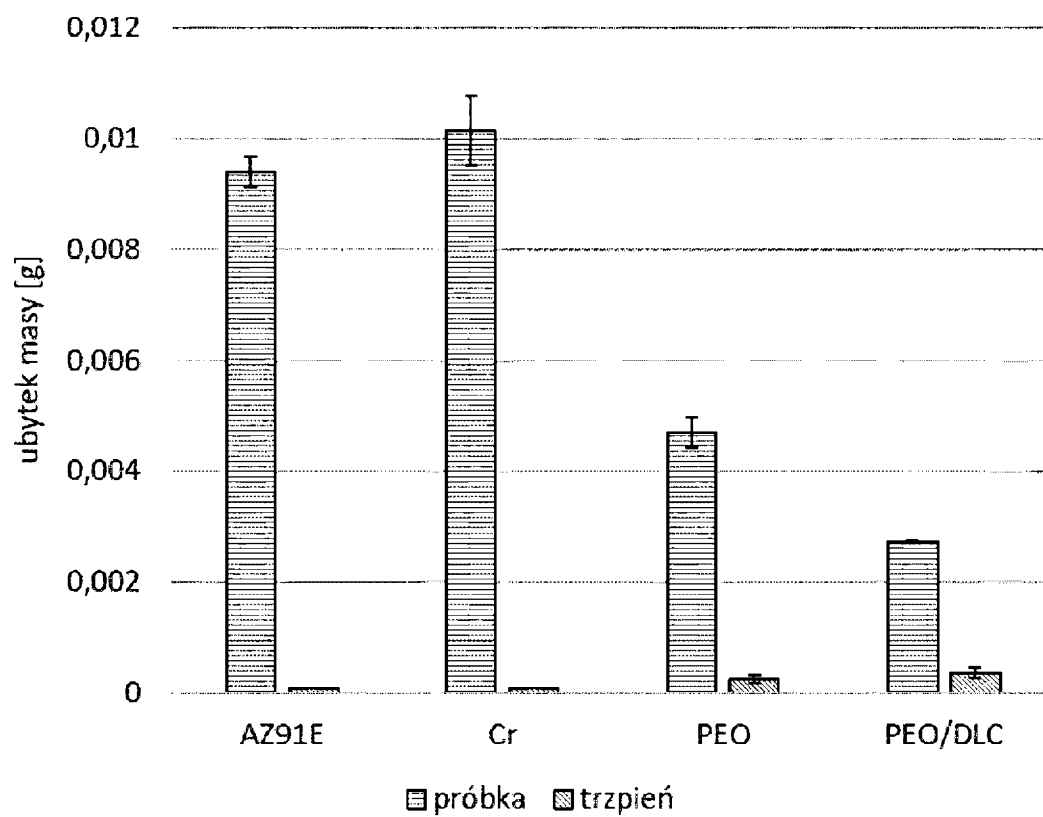


Fig. 4