

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО, ТЕХНОЛОГІЇ ТА ОБЛАДНАННЯ СУЧАСНИХ МАШИНОБУДІВНИХ І ХАРЧОВИХ ВИРОБНИЦТВ

УДК 621.793

[0000-0003-0998-7588] **В. М. Посувайло**¹, канд. техн. наук,
[0000-0002-5302-3623] **М. В. Шовкопляс**²,
[0000-0001-5222-3810] **М. М. Романів**²,
e-mail: romaniv2809@ukr.net
[0000-0001-9670-1570] **В. Ю. Малінін**³

¹Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060, Україна

²Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу
вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76019, Україна

³Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
б-р академіка Вернадського, 36, Київ, 03142, Україна

ПОРІВНЯННЯ МЕТОДІВ ПОВЕРХНЕВОГО ЗМІЦНЕННЯ ДЕТАЛЕЙ МАШИН ПОКРИТТЯМИ

У статті проведено аналіз та порівняння найбільш поширених методів поверхневого зміцнення деталей машин покриттями. Відзначено, що шляхом використання захисних покриттів можна вирішувати низку науково-технічних проблем машинобудування, забезпечуючи комплексне раціональне використання властивостей основи деталі та властивостей матеріалу захисного покриття. Мета дослідження – провести аналіз і порівняння сучасних методів поверхневого зміцнення деталей машин металевими електрохімічними хромовими та оксидними покриттями і встановити тенденції їх розвитку. Для проведення досліджень технологій нанесення електрохімічних хромових покриттів на сталь та алюміній і формування оксидних покриттів на алюмінієвих литих та деформованих сплавах у режимі анодування та плазмоелектролітичного оксидування в електроліті застосували системний підхід і використали бібліографічний метод. Під час досліджень використовували електронні ресурси бібліографічних реферативних баз даних: Scopus, Web of Science, Google Scholar. Досліджено технологічні процеси нанесення металевих електрохімічних хромових покриттів на сталь, мідь та алюміній. Розглянуто процеси електролізу в спокійному та проточному електроліті на основі шестивалентного та тривалентного хрому за різних струмових режимів. Вивчено формування оксидних покриттів на алюмінієвих деформованих, литих сплавах та напилених алюмінієвих шарах, а також магнієвих сплавах. Встановлено, що тверде анодування забезпечує одержання оксидних покриттів меншої товщини порівняно з інноваційним методом – плазмоелектролітичним оксидуванням. Описано хімічні, електро- та плазмохімічні реакції під час утворення шарів оксидних покриттів. Проведено порівняння технологічних режимів нанесення та властивостей сформованих покриттів. Наукова новизна отриманих результатів дослідження полягає у застосуванні системного підходу до аналізу та порівняння сучасних методів формування металевих електрохімічних хромових та оксидних покриттів і визначенні перспектив їх подальшого вдосконалення. Практична значущість – обґрунтовано раціональний вибір металевих та оксидних покриттів для зміцнення деталей машин.

Ключові слова: технологічний процес, катод, анод, електрохімічне хромове покриття, оксидне покриття, анодування, плазмоелектролітичне оксидування, мікротвердість.

Вступ. Сучасні машини та обладнання експлуатуються в екстремальних умовах за дії високих температур, статичних і динамічних навантажень в агресивних середовищах із вмістом твердих абразивних частинок. Перелічені чинники призводять до інтенсивного корозійно-механічного зношування деталей машин, а їх заміна потребує зупинки дорого-

вартісного обладнання на ремонт, що спричиняє додаткові витрати. Тому пріоритетною задачею машинобудування є забезпечення випуску надійної в експлуатації та конкурентоспроможної на внутрішньому й зовнішньому ринках продукції. Використання традиційних конструкційних матеріалів для виготовлення відповідальних деталей машин не за-

безпечує повною мірою високі вимоги до якості їх робочих поверхонь. У процесі експлуатації машин та обладнання зношуються зазвичай лише тонкі поверхневі шари деталей, які знаходяться в контакті у вузлах тертя, що призводить до виходу з ладу виробу за незначної втрати геометричних розмірів зазначених деталей. Тому для підвищення надійності та довговічності виробів машинобудівного виробництва перспективним є використання функціонально орієнтованих технологій для зміцнення покриттями деталей як на стадії виготовлення нових, так і відновлення під час ремонту зношених деталей.

Проведені дослідження технологічних процесів виготовлення деталей машин показали, що серед різноманіття методів нанесення металевих покриттів найбільш поширеними є електрохімічне хромування й оксидування. У зв'язку з підвищенням вимог до екологічної безпеки гальванічних виробництв та розвитку зелених технологій дослідники в основному зосереджуються на розробці компонентних складів електролітів для нанесення покриттів на основі сполук тривалентного хрому та режимів електролізу взамін шестивалентного хрому, який є токсичним, а також на вдосконаленні технологій електрохімічного хромування деталей у проточному електроліті з використанням електрохімічних комірок, що значно зменшує площу контакту електроліту із навколишнім середовищем.

В останні роки інтенсивно розвиваються нові технології формування оксидних покриттів на металах вентильної групи – плазмоелектролітичним (мікродуговим) оксидуванням, які забезпечують одержання зносостійких і корозійнотривких шарів великої товщини, що забезпечує збільшення обсягів використання алюмінієвих, магнієвих і титанових сплавів у різних галузях промисловості для виготовлення відповідальних деталей машин та обладнання.

Однак у літературі практично відсутні відомості щодо порівняння технологічних режимів нанесення покриттів в електроліті, зокрема для хромування, анодування і плазмоелектролітичного оксидування та властивостей одержаних покриттів.

Мета та задачі дослідження. Провести аналіз і порівняння сучасних методів поверхневого зміцнення деталей машин металевими електрохімічними хромовими та оксидними покриттями і встановити тенденції їх розвитку.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- розглянути технології електрохімічного хромування;
- розглянути технології анодування;
- розглянути технології плазмоелектролітичного оксидування.

Методика досліджень. Для проведення досліджень технологій нанесення електрохімічних хромових покриттів на сталь і алюміній та формування оксидних покриттів на алюмінієвих литих і деформованих сплавах у режимі анодування та плазмоелектролітичного оксидування в електроліті застосували системний підхід і використали бібліографічний метод. Під час досліджень використовували електронні ресурси бібліографічних реферативних баз даних: Scopus, Web of Science, Google Scholar.

Виклад основного матеріалу. Для підвищення довговічності деталей машин використовують технологічні методи, які забезпечують формування поверхневих шарів на робочих поверхнях із покращеними фізико-механічними властивостями. Серед функціонально орієнтованих технологій, які забезпечують формування зносо- та корозійнотривких покриттів варто відзначити електрохімічне хромування, анодування та плазмоелектролітне оксидування в електроліті.

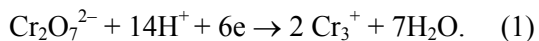
Захисні зносо- та корозійнотривкі покриття на деталях машин повинні задовольняти наступним вимогам [1]:

- 1) бути суцільними, ізолюючи метал від корозивного середовища;
- 2) бути механічно стійкими (зносотривкими) і мати високу адгезію до металу основи;
- 3) добуток розчинності фазових складових покриття не повинен перевищувати 10^{-6} моль/л;
- 4) об'єм захисного покриття повинен бути більшим за об'єм металу, що йде на утворення покриття ($V_{\text{п}}/V_{\text{м}} = 1 \dots 2,5$);
- 5) площа пор у захисному покритті не повинна перевищувати 0,01 %.

Електрохімічне хромування. Найпоширенішим із вищенаведених способів захисту відповідальних деталей машин є хромування. Тверде хромування використовують на промислових компонентах, які повинні працювати за жорстких умов експлуатації: високі температури, навантаження, тертя, абразивне зношування. Тверде хромування забезпечує стійкість до зносу та корозії, а також дозволяє відновити зношені деталі до точних розмірів. Хромові пок-

риття мають низький коефіцієнт тертя, тверді та термостійкі, мають добру адгезію до основи, забезпечують стійкість до корозії [2-4]. Основні промислові вироби, на деталі яких наносять тверді хромові покриття – двигуни, шасі літаків, обладнання для нафтових свердловин, колінчасті вали, пневматичні та гідравлічні циліндри, поршневі, плунжерні та відцентрові насоси, обладнання для виготовлення паперу, пресформи, штампи, бурові долота й обладнання для енергетичної та гірничої промисловості тощо, яке зазнає корозійно-абразивного зношування. Ці покриття повинні мати відповідну твердість, зносостійкість, адгезію, втомну міцність, корозійну стійкість та шорсткість поверхні. Крім цього, є й специфічні характеристики, такі як знос гідравлічного ущільнення, що є актуальним для циліндрів гідроприводів та насосів.

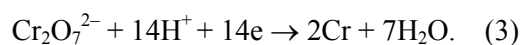
Товщини хромових покриттів досить високі, тому деталі можуть бути покриті кількома шарами. Хром в основному осаджують з висококонцентрованих розчинів. Типовий склад ванни з шестивалентним хромом: хромово кислота $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 225–300 г/л; сірчана кислота H_2SO_4 – 2,25–3,0 г/л. Температура електроліту – 45–60 °С. Сила струму – 15,5–31,0 А/дм². Аноди в основному свинцеві з до додатками 7 % олова. Після розчинення хромової та сірчаної кислот робочий розчин містить хромвмісні іони $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , HCrO_4^- , $\text{O}_3\text{CrOS}_3^{2-}$. На катоді у процесі електролізу проходять одночасно декілька процесів [5]: електрохімічне відновлення Cr^{+6} до Cr^{+3} ; електрохімічне відновлення Cr^{+6} до металевого Cr; електрохімічне відновлення водню; утворення суцільної металеві плівки. Для осадження хрому потрібні сторонні аніони, наприклад SO_4^{2-} . Вони, адсорбуючись на окисненій катодній поверхні, утворюють розчинні комплекси, які переходять в розчин, знімаючи оксидну плівку. Це дає можливість для проходження катодної реакції



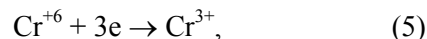
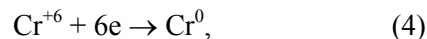
Крім цього, відбувається реакція



Після досягнення певного катодного потенціалу починається реакція електровідновлення хрому



У зоні електроосадження на катоді покриття відбувається проходження кількох спряжених реакцій:



Крім сполук хрому, ванни для твердого хромування також містять каталізатори реакцій осадження. Зазвичай це сульфатні або фторидно-сульфатні каталізатори з низькими концентраціями (~1 % концентрації хромової кислоти). Деталі в процесі хромування наводнюються внаслідок електрохімічних реакцій, що відбуваються на поверхні та в самому покритті. Для покращення функціональних властивостей нанесені покриття потребують відпалу. В роботі [6] дослідили формування хромових покриттів із різних електролітів і вивчили їх структуру. Встановлено, що трибологічні властивості хромових покриттів, отриманих із електролітів, що містять іони тривалентного хрому, нижчі ніж у покриттів, отриманих із електролітів, що містять шестивалентний хром. Показано, що застосування термічної обробки – відпалу за температури 180 °С протягом двох годин – забезпечує підвищення зносостійкості хромового покриття.

Більшість сполук шестивалентного хрому розчинні у воді та є сильними окислювачами. Шестивалентні та тривалентні сполуки хрому різняться за своїм впливом на здоров'я людей та навколишнє середовище, при цьому шестивалентна форма є набагато небезпечнішою. Короточасні наслідки впливу шестивалентного хрому (наприклад крапель хромової кислоти або хроматного пилу) включають подразнення очей, подразнення дихальних шляхів, чхання або сенсibiliзацію; за високих концентрацій гостре вдихання може викликати виразки в носовій перегородці. У чутливих людей вдихання шестивалентного хрому може викликати напад астми. Відомо, що тривале вдихання шестивалентного хрому викликає рак легень, а також може призвести до пошкодження слизової оболонки носа, перфорації носової перегородки й астми [7-9].

Крім санітарних, є ще й певні функціональні недоліки цього методу: це складна підготовка поверхні деталі перед процесом електрохімічного хромування, низька адгезія покриттів, складність видалення домішок із ванни для покриття, проблеми з очищенням розчину для промивання покритих деталей (внаслідок чого утворюється велика кількість шестивалентного хрому), а також перерви або

зміни струму під час нанесення покриття. При шестивалентному хромуванні стоки промивної води необхідно обробляти діоксидом сірки або бісульфатом натрію, щоб зменшити вміст Cr(VI) та перевести його до Cr(III). Кількість шламу, що утворюється в результаті використання шестивалентного процесу, приблизно в 30 разів більша, ніж під час тривалентного процесу. Екологічна небезпека процесу змусила до пошуків заміни шестивалентного хромування, хоча самі покриття мають високі функціональні властивості, зокрема, високу твердість 1000 HV, товщину – 250 мкм, незначно понижують втомну міцність вихідних матеріалів та можуть бути поверхнево оброблені обкочуванням [10]. В праці [11] показана роботоздатність хромованих штоків поршневих насосів двосторонньої дії в напружено-деформованому стані. Перспективним методом заміни шестивалентного хромування є тривалентне хромування. Тривалентний хром нетоксичний, нешкідливий та не є окислювачем. Набагато легше дотримуватись вимог щодо якості повітря. Вплив тривалентного хрому на порядок нижчий. Під час тривалентного хромування значно зменшуються витрати на утилізацію електроліту. Утворення осаду гідроксиду зменшується в 10–20 разів, оскільки тривалентний хром зазвичай працює при концентраціях хрому приблизно 4–20 г/л, а у ваннах для шестивалентного хромування – 150–300 г/л. Воду, що використовується для промивання деталей після хромування необхідно очищати. Крім того, тривалентне хромування має низку технічних переваг. Ванна для тривалентного хромування не чутлива до змін струму. Допускається незначна кількість хлоридів сульфатів на поверхні деталей, яка залишається з попередніх операцій. А внесення хлоридів сульфатів порушує баланс каталізатора в шестивалентному процесі хромування.

Особливості процесу тривалентного хромування міді та сталі викладені відповідно в працях [12, 13]. Для процесу тривалентного хромування використовували імпульси катодної та анодної полярності з періодом релаксації між ними. Для хромування були використані як плоскі зразки, так і труби різного діаметра та довжин. Процес відбувався в рухомому електроліті, що рухався по внутрішній поверхні труб, який перекачувався насосом із резервуара з електролітом. Це дозволило моделювати та оптимізувати технологічні пара-

метри процесу тривалентного хромування внутрішніх поверхонь і розробити склад робочої електролітичної ванни для проточного хромування [13]. Нанесено покриття з тривалентного хрому на плоскі зразки та внутрішні поверхні сталевих труб. Вибрано оптимальні діапазони (32–35 А/дм²) густин струмів і частотні характеристики, за яких утворюються хромові покриття та тривалість катодних та анодних імпульсів. Хромові покриття отримано за різних частотних параметрів за густини струму 35 А/дм². Проведено дослідження впливу масштабного фактора зразків на параметри процесів. Проведено аналіз впливу діаметрів і довжини сталевих труб на якість покриттів з тривалентного хрому. Досліджено адгезію, зносостійкість і твердість покриттів. Для зменшення впливу водню зразки після хромування відпалювали за температури 190 °С протягом 24 годин. Покриття, отримані методом тривалентного хромування порівняно з шестивалентними, показали, що у них дещо нижча твердість, але інші експлуатаційні параметри практично не поступаються шестивалентному хромуванню.

Випробовування на втомну міцність взірців хромованої сталі в спокійному електроліті та анодно-струминним методом показали незначне зменшення границі втомної міцності [14].

У дослідженні [15] побудовано математичну модель процесу, на основі якої були розраховані оптимальні значення технологічних параметрів процесу хромування для отримання максимальної мікротвердості, мінімального зношування. Встановлено, що для забезпечення високих експлуатаційних показників деталей з хромовим покриттям оптимізацію слід проводити за величиною мінімального зносу. Визначено оптимальні технологічні параметри процесу: масове співвідношення концентрацій компонентів $C = 79,5$; густина струму $i = 133,5$ А/дм²; швидкість потоку електроліту в електрохімічній комірці $v = 114,7$ см/с; температура електроліту $T = 59,3$ °С.

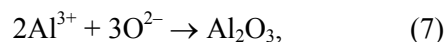
Аналіз літературних джерел, присвячених електрохімічному хромуванню в проточному електроліті [12-15], показав, що покриття наносять за більш високих густин струму, і водночас забезпечуються більш рівномірне нанесення шару покриття з низькою шорсткістю, а також більш висока швидкість нанесення покриття та підвищений вихід хрому за струмом.

Хромування широко застосовується також і для захисту алюмінієвих сплавів [16]. Гальванічне хромування хоча й є екологічно небезпечним, все ще посідає важливе місце, особливо у літако- та ракетобудуванні, оскільки хромові покриття мають високі функціональні властивості. Крім цього, активно розробляються також нові, більш екологічно безпечні, методи зміцнення алюмінієвих сплавів, наприклад анодуванням.

Метод твердого анодування. Алюмінієві сплави мають високу питому міцність та поліпшені ливарні властивості, низьку питому вагу і температуру плавлення та знайшли широке застосування в автомобіле-, авіабудуванні, ракетобудуванні, поліграфічній і текстильній промисловості. Проте цим сплавам притаманна низька корозивна тривкість та зносотривкість. У промисловості для відповідальних деталей в основному використовуються високоміцні алюмінієві сплави з великою кількістю легувальних елементів, наприклад цинку (Zn), магнію (Mg), міді (Cu) і кремнію (Si). Зміцнення сплавів проводять шляхом термічної обробки, що приводить до формування складної мікроструктура, яка містить інтерметаліди та включення різних фаз. Додавання легуючих елементів істотно підвищує механічні властивості сплавів, але для корозійної тривкості основи має шкідливі наслідки. Це особливо яскраво проявляється на сплавах системи Al–Cu. Різниця потенціалів між локальними ділянками під час потрапляння електропровідного розчину корозивного середовища призводить до утворення мікрогальванічних елементів і вибіркового розчинення більш активної (анодної). Найпоширенішим типом корозії алюмінієвих сплавів є точкова корозія, а самі сплави мають невисоку твердість. Для підвищення фізико-механічних властивостей сплавів необхідно використовувати захисні покриття. Найчастіше використовують способи штучного вирощування оксиду на поверхні алюмінію – анодування в електроліті [17-19].

Тверде анодування базується на використанні високої спорідненості алюмінію до кисню. Анодування – це електрохімічний процес, в якому алюмінієва основа штучно окислюється і на ній утворюється товста оксидна плівка. Свою назву процес отримав від того факту, що алюміній використовується як анод в електролітичній комірці. На анод подається додатна, а на катод (нержавіюча сталь) –

від’ємна напруга. Під час підведення напруги на поверхні алюмінію утворюються катіони алюмінію (Al^{3+}), а на межі розділу метал–електроліт формується оксид алюмінію, який утворюється за такими реакціями:



Ці процеси наочно ілюструються схемою [20], зображеною на рисунку 1.

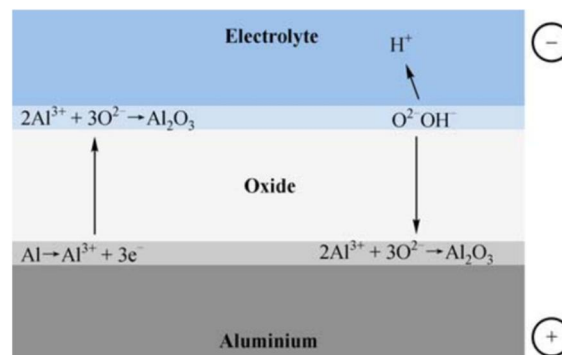


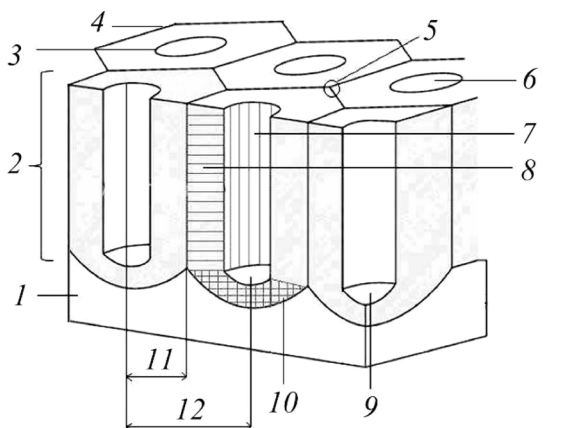
Рисунок 1 – Схема утворення оксиду алюмінію під час анодування [20]

Кисень O^{2-} та радикали OH^- утворюються внаслідок гідролізу води, оскільки електронна провідність оксиду алюмінію дуже низька, а провідність електроліту та алюмінію висока. Основний спад напруги відбувається власне на оксиді. Це призводить до формування високої електричної напруженості поля 10^6 до 10^7 В/м, яка є достатньою для забезпечення росту оксиду внаслідок іонної міграції. Оскільки алюміній анодує у водному електроліті, адсорбована вода на аноді буде розкладатись, утворюючи негативно заряджені іони O^{2-} та OH^- . Ці аніони мігрують у напрямку до позитивно зарядженої анодної підкладки. Залежно від напруженості електричного поля, складу та температури електроліту іони оксиду алюмінію будуть безпосередньо виходити в електроліт. Це призводить до формування характерної для анодних покриттів поруватої оксидної структури. Ефективність перетворення і, отже, кінцева морфологія плівки залежатимуть від балансу між зростанням оксиду та розчиненням оксиду (через прямий викид і хімічну атаку агресивним електролітом). Розробці умов синтезу анодних покриттів присвячено велику кількість праць, в яких розглянуто вплив складу електролітів, температури, напруг та їх зміни на товщину, склад, розміри пор, корозійну і зносостійкість анод-

них покриттів. Одним із технологічно простих та дешевих методів, який дозволяє формувати зносостійкі плівки на алюмінії, є тверде анодування. Для нього характерним є анодування в сірчано-кислих електролітах за понижених температур [17, 21]. Однак цей метод має свої недоліки: поверхневі шари мають низьку твердість (500 HV) та зносотривкість.

Оксидний шар на алюмінії складається з тонкого бар'єрного шару, розташованого на межі поділу метал-анодний шар, зовнішньої пористої ділянки з циліндричними порами, що виходять з поверхні анодного шару до бар'єрного. Анодний шар містить щільно розташовані стовпчасті шестикутні комірки з центральною циліндричною порою (рисунк 2) [21].

Оксидний шар на поверхні алюмінієвих сплавів формується у вигляді стовпчиків із сильно гідратованого оксиду алюмінію $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. Кількість молекул у шарі визначається режимом його формування. За анодування в сірчано-кислотному електроліті діаметр пори типової анодної комірки становить ~25 нм, а бар'єрний шар завтовшки 10...30 нм. Вихід продуктів синтезу зсували у бік виходу $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ шляхом збільшення концентрації кисню в електроліті [22], зокрема, вводячи кисень, перекис водню тощо в зону реакції, а також охолоджуючи електроліт, щоб збільшити швидкість росту, товщину оксиду, його твердість та зносотривкість.



1 – алюміній; 2 – Al_2O_3 ; 3 – пора; 4 – комірка;
5 – потрійна точка; 6 – гирло пори; 7 – стінка пори;
8 – стінка комірки; 9 – основа пори;
10 – бар'єрний шар; 11 – радіус комірки;
12 – відстань між порами

Рисунок 2 – Схематичне зображення анодного шару на алюмінії [21]

Встановлені залежності товщини покриттів від концентрації перексиду водню та озону в електроліті наведено на рисунку 3 [22].

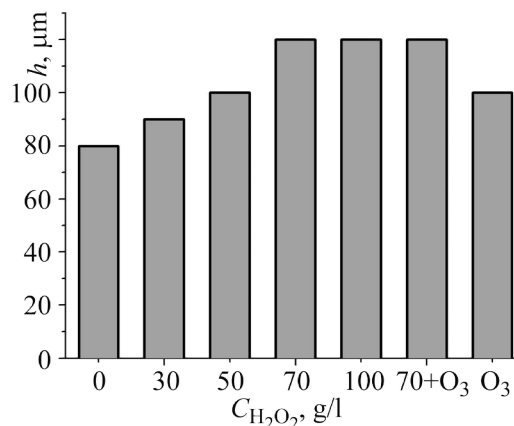


Рисунок 3 – Залежність товщини анодного шару від концентрації H_2O_2 в базовому електроліті [22]

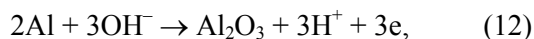
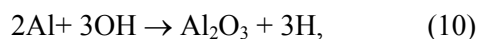
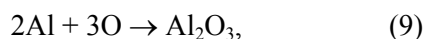
Показано [22], що оптимальний вміст перекису водню в електроліті не повинен перевищувати 30 г/л. За цієї концентрації мікротвердість покриття зростає з 360 HV до 680 HV. Додаткове підвищення мікротвердості отримують термічною обробкою покриттів, а підвищення корозійної тривкості – додатковим заповненням пор оксидами хрому. Максимальна мікротвердість анодованих покриттів сягає 1000 HV.

Плазмоелектролітне оксидування. Ще одним інноваційним способом отримання зносо- та корозійнотривких оксидних покриттів є плазмоелектролітне оксидування (ПЕО), що дозволяє формувати захисні оксидокерамічні покриття на вентильних металах (Al, Ti, Zr, Mg), які утворюються внаслідок прикладання анодної напруги до непровідної оксидної плівки. Покриття формують на компактному алюмінії та його сплавах, на литих алюмінієвих сплавах, магнії, напиленому шарі алюмінієвого покриття на компактну основу [23, 24]. Метод ПЕО є подальшим розвитком вищеприписаного методу анодування, за якого внаслідок взаємодії металу з електролітом під дією електричного струму (без виникнення електричного пробоя) формується тонка оксидна плівка. Оксидні покриття, отримані методом ПЕО, мають, на відміну від анодованих, полікристалічну структуру, товсті, тверді з високою адгезією до основи та діелектричними властивостями. Позитивною характеристикою методу ПЕО є використання екологіч-

но чистих лужних електролітів. Як електроліти використовують водні розчини лугів або кислот. Особливо широко ці методи досліджені для формування зносо- та корозійнотривких покриттів на алюмінієвих сплавах. Оксидне покриття формують в електролітній плазмі за прикладання напруги до зразка, зануреного в робочий електроліт, і до електрода, яким зазвичай слугує ванна, виготовлена із нержавіючої сталі. Під час ПЕО за перевищення напруги пробою діелектричної плівки (понад 100 V) на поверхні зразків формуються іскрові розряди, в каналах яких проходить синтез високотемпературних фаз оксиду алюмінію.

У праці [25] розроблено модель синтезу оксидокерамічного покриття в розрядному каналі системи метал–електроліт, схему якої зображено на рисунку 4.

Формування оксиду може проходити як за прямими реакціями взаємодії алюмінію з киснем та радикалами OH^- [26]:



так і через проміжні сполуки AlO , Al_2O , AlO_2 та Al_2O_2 :

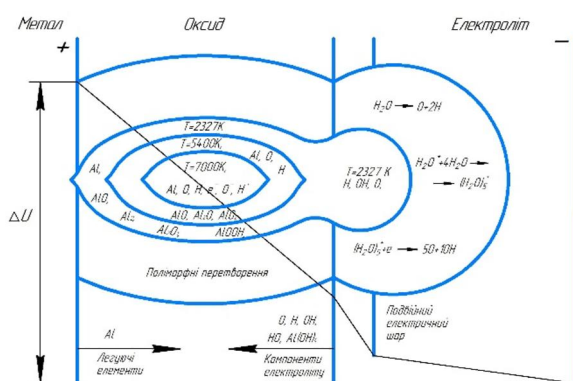
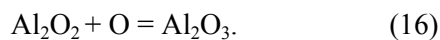
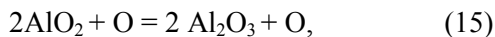
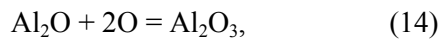
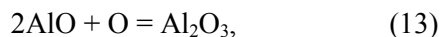


Рисунок 4 – Схематичне представлення процесу синтезу Al_2O_3 у розрядному каналі [25]

На базі теоретичних та експериментальних досліджень процесу ПЕО було запропоновано ідею збільшення виходу продуктів реакцій шляхом додаткового введення в склад

електроліту H_2O_2 , яку підтверджено результатами низки досліджень [27, 28].

Останнім часом широко застосовується формування захисних та зносо- та корозійнотривких покриттів на алюмінієвих сплавах у різних електролітах та на різних електричних режимах. У праці [29] досліджено процес старіння лужно-силікатних електролітів і втрату їх роботоздатності. З часом використання у них зменшується концентрація носіїв зарядів, особливо K, Na, Si. Вони відкладаються в зовнішньому шарі покриття, зменшується швидкість росту оксидного покриття, хоча зростають вміст $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ та концентрація гідрооксидів алюмінію. Також оксидні покриття, отримані в старих електролітах, мають меншу поруватість, яка є однією з найважливіших характеристик захисної дії цих покриттів. В дослідженні [30], використовуючи багатороздільну функцію релевантності для локалізації та подальшої сегментації поверхневих об'єктів оксидно-керамічних покриттів, запропоновано експрес-метод визначення розмірів пор та їх кількості.

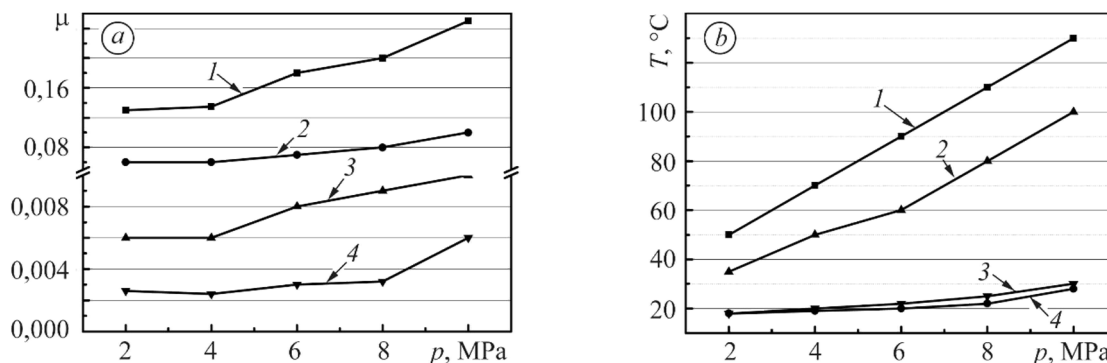
У праці [31] досліджено вплив складу висококонцентрованих лужно-силікатних електролітів з додатками фосфату та гліцерину на якість шарів ПЕО на магнієвому сплаві AZ31. Також розглянуто вплив ультразвуку, підведеного в електролітну ванну. Процес контролювали шляхом запису електричних змінних процесу за допомогою реєстратора перехідних процесів та спостереження за явищами розряду на поверхні зразка за допомогою швидкісної цифрової камери. Дослідження проводилося на основі плану експериментів. Розглянуто вплив зміни технологічних параметрів процесу на товщину, твердість та корозійну стійкість покриттів.

В дослідженні [32] встановлено, що товщина сформованих ПЕО покриттів на сплаві Д16 в лужному електроліті майже прямолінійно змінюється з часом обробки. Протягом ПЕО на сплаві Д16 після 10 хв синтезу формується покрив товщиною 8...12 мкм, після 60 хв – 50...70 мкм, а після 120 хв – товщина покриву зростає до 80...120 мкм. Встановлено, що оксидокерамічні покриття товщиною від 50 мкм до 70 мкм, сформовані за 60 хв, мають найвищу корозійну тривкість в 3 %-му розчині NaCl у воді, що зумовлено найменшою кількістю та густиною дефектів порівняно з покриттями товщиною $\sim 8...12$ мкм та $\sim 80...120$ мкм.

Автори [32] пояснюють це тим, що зростання часу синтезу до 60 min спричиняє перехід мікроіскрового розряду в іскровий, за якого температура плазми становить 6000...8000°K, кількість розрядів зменшується, проте зростає їхня тривалість. Утворюються пори невеликого діаметра. Після 100 хв синтезу потужність розрядів суттєво зростає, іскровий режим переходить в мікродуговий: кількість розрядів зменшується, збільшується їхня тривалість, зростають розміри та знижу-

ється температури плазми до 5000...6000 K. Внаслідок цього формуються пори більшого діаметра. Крім цього, на поверхні оксидокераміки можуть утворюватися тріщини.

У праці [33] досліджено трибологічну поведінку вуглецевих матеріалів у парах із оксидним покриттям, сформованим на алюмінієвому сплаві Д16Т. Як мастило використовували: мінеральну оливу I-20; мінеральну оливу I-20 із додатком водного розчину гліцерину (рисунок 5).



1, 3 – сталь 45; 2, 4 – чавун СЧ 21-40; 1, 2 – мінеральна олива I-20; 3, 4 – відповідно із додатком 1 % та 2,5 %-го водного розчину гліцерину

Рисунок 5 – Усереднені значення коефіцієнта тертя (а) та температури триборозігріву (б) у фрикційних парах оксидне покриття – залізовуглецеві сплави за різних контактних навантажень в мастильних середовищах [33]

Встановлено, що за фрикційної взаємодії сталей із оксидним покриттям в оливо-гліцериновій суміші реалізуються режими вибіркового перенесення. Виявлено, що такі контактні трибопари роботоздатні до питомих навантажень, вищих за 10 МПа. Встановлено, що тут різко знижуються не тільки знос, але й коефіцієнт тертя та температура триборозігріву контактних пар (час випробувань за кожного навантаження – 4 h). Так, коефіцієнт тертя сталі 45 у парі з оксидним покриттям зменшується в ≈ 40 разів, а в парі із чавуном – в ≈ 15 разів, водночас температура триборозігріву знижується в ≈ 4 рази [33]. Проведено аналіз фазового складу оксидокерамічних покриттів. Встановлено, що для оксидних покриттів, синтезованих на сплаві Д16Т, мікротвердість становить від 18 ГПа до 20 ГПа. Це пов'язано з високим вмістом у складі покриття високотемпературної фази α - Al_2O_3 ($\approx 70\%$).

Досліджено [34] вплив легування алюмінієвих сплавів міддю, магнієм, кремнієм, цинком та літієм на фазовий вміст, товщину

та мікротвердість оксидно-керамічних покриттів, сформованих ПЕО. Встановлено, що усі ці покриття складаються з α -, γ - та δ -фаз Al_2O_3 . У разі легування кремнієм утворюється також Al_2SiO_5 . Товщина оксидного покриття досягає максимум 500 мкм.

Обговорення результатів. Розглянуто три технологічні методи формування захисних покриттів на деталях зі сталей та алюмінієвих сплавів: електрохімічне хромування, анодування та плазмоелектролітичне оксидування. Кожен із цих методів має як низку переваг, так і певні недоліки. Технологічні режими для різних процесів формування покриттів та фізико-механічні властивості цих покриттів наведено в таблиці 1.

У зв'язку з підвищенням вимог до екологічної безпеки і розробкою зелених технологій перспективними є дослідження, спрямовані на заміну електрохімічного хромування в електролітах із вмістом сполук шестивалентного хрому [15] на більш безпечне – на основі сполук тривалентного хрому [13].

Таблиця 1 – Порівняння різних технологічних процесів формування покриттів та їх фізико-механічних властивостей

Показник	Електрохімічне хромове покриття			Оксидне покриття	
	нанесене в спокійному електроліті [5], [ГОСТ 9305-84]	нанесене в проточному електроліті [15]	нанесене в проточному електроліті [13]	тверде анодування [17, 20, 21]	плазмо-електролітичне оксидування [24]
Характеристика електроліту	Сильно-токсичний, Cr(VI)	Сильно-токсичний, Cr(VI)	Низько-токсичний, Cr(III)	Сильно-токсичний, H ₂ SO ₄	Низько-токсичний, силікатний
Напруга, В	4–12	4–15	4–12	<90	<1000
Густина струму, А/дм ²	45–60	60–150	32–35	2,5–5	10–30
Швидкість росту покриття, мкм/хв	0,3–0,7	0,6–1,8	0,5–1,7	0,6–1,1	0,6–1,8
Товщина покриття, мкм	100	350	150	20–100	500
Мікротвердість, ГПа	7,4–10,7	11,9	9,5	2,4	18–20

У праці [23] проведено порівняння твердого анодування та мікродугового оксидування, і одержані результати корелюють з результатами нашого дослідження.

Крім вибору матеріалів покриття для захисту деталей машин від корозії та зношування, необхідно проводити розрахунок напружено-деформованого стану покриття із оксидним шаром під дією довільно орієнтованих локальних навантажень для оптимізації міцності товщини шарів цього покриття [35, 36], а також враховувати зміну напруженого стану деталей з покриттями в процесі експлуатації [37, 38].

Дослідниками [39] розглянуто розподіл покриттів за частотою їх нанесення під час зміцнення поверхні деталей машин електрохімічними методами. Результати статистичних досліджень показують однорідність вибірок і виявляють зв'язок між кількістю підприємств, які продають певний вид покриття, тобто частотою нанесення певного виду покриття на деталі в різних країнах світу (США, Японія, Італія, Франція, Німеччина, Великобританія, Іспанія, Канада, Мексика, Росія, ПАР). Перевірки гіпотези про тісний зв'язок між рядами покриттів показали, що виявлено достовірну кореляцію між розподілом покриттів за частотою їх застосування серед усіх країн. На основі отриманих результатів досліджень було складено узагальнений рейтинг частоти використання всіх покриттів за даними різних країн. Металеві покриття розташували в ряд за спадною частотою їх нанесення в такому порядку: Cr > Ni > Zn > Cu > Cd. Результати рейтингу

покриттів показали, що найбільш часто наносять електрохімічними методами металеві хромові та нікелеві покриття, а серед неорганічних неметалевих покриттів – оксидні, а потім фосфатні. Це важливо не лише для розуміння структури ринку покриттів, а й для визначення пріоритетних напрямів проведення науково-технічних досліджень, що узгоджується із результатами наших досліджень.

Висновки. На основі результатів критичного порівняльного аналізу технологій нанесення електрохімічних хромових покриттів на сталь і алюміній та формування оксидних покриттів на алюмінієвих литих та деформованих сплавах у режимі анодування і плазмоелектролітичного оксидування в електроліті можна зробити наступні висновки. Розглянуто процеси електролізу в спокійному електроліті та в проточному електроліті на основі сполук шестивалентного й тривалентного хрому за різних технологічних режимів. Суттєвими перевагами електрохімічного хромування (особливо в проточному електроліті) є висока зносостійкість і незначне зниження межі втомної міцності сталевих деталей. Власне, ці властивості істотно знижені на зразках із анодними й оксидокерамічними покриттями. Крім цього, хромування істотно підвищує зносостійкість та корозійну стійкість деталей. Вивчено формування оксидних покриттів на алюмінієвих деформованих, литих сплавах та напиленних алюмінієвих шарах, а також магнієвих сплавах. Встановлено, що тверде анодування забезпечує одержання оксидних покриттів меншої товщини порівняно

з інноваційним методом – плазмоелектролітичним оксидуванням. Тверде анодування найбільш низькозатратний процес і його широко застосовують для обробки поршнів двигунів внутрішнього згоряння та формування покриттів на великогабаритних деталях. Плазмоелектролітне оксидування алюмінієвих сплавів – найбільш енергозатратний технологічний процес, але в ньому найпростіша підготовка поверхні деталей перед синтезом оксидних покриттів, на відміну від усіх досліджених методів. Також за допомогою плазмоелектролітичного оксидування можна синтезувати оксидокерамічні покриття з максимальною твердістю 2400 HV, які більш ніж вдвічі підвищують зносостійкість деталей зі сталі. Ще однією суттєвою перевагою цього методу є використання екологічно безпечних електролітів порівняно з іншими процесами нанесення гальванічних покриттів. Вибір методу захисту залежить від матеріалу деталі та умов її експлуатації у складі машини. *Наукова новизна отриманих результатів* дослідження полягає в системному підході до аналізу та порівнянні сучасних методів формування металевих електрохімічних хромових та оксидних покриттів, а також у визначенні перспектив їх подальшого вдосконалення. *Практична значущість* – обґрунтовано раціональний вибір металевих та оксидних покриттів для зміцнення деталей машин.

У подальших дослідженнях планується зосередитись на зниженні енергоємності процесів формування покриттів та їх екологічній безпеці.

Подяка. Дослідження проводилося в рамках проекту, що фінансується Міністерством освіти і науки України за рахунок видатків загального фонду державного бюджету: «Розробка екологічно чистої технології хромування в проточному електроліті довгомірних деталей зі складною топологією поверхні», Д 8-21-П (ПК 0121U109591, 2021–2022 pp.).

Список використаних джерел

- [1] N. D. Tomashov, *Theory of Corrosion and Protection of Metals: The Science of Corrosion*, Boris H. Tytell and Isidore Geld, Eds. Michigan, USA: Macmillan, 1966.
- [2] Z. Zeng, and J. Zhang, "Electrodeposition and tribological behavior of amorphous chromium-alumina composite coatings", *Surface and coatings technology*, vol. 202, no. 12, pp. 2725-2730, 2008.
- [3] O. V. Safonova, L. N. Vykhodtseva, N. A. Polyakov, J. C. Swarbrick, M. Sikora, P. Glatzel, and V. A. Safonov, "Chemical composition and structural transformations of amorphous chromium coatings electrodeposited from Cr (III) electrolytes", *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 1, pp. 145-153, 2010.
- [4] V. S. Protsenko, and F. I. Danilov, "Chromium electroplating from trivalent chromium baths as an environmentally friendly alternative to hazardous hexavalent chromium baths: comparative study on advantages and disadvantages", *Clean Technologies and Environmental Policy*, vol. 16, no. 6, pp. 1201-1206, 2014.
- [5] В. Т. Яворський, О. І. Кунтий, та М. С. Хома, *Електрохімічне нанесення металевих, конверсійних та композиційних покриттів*. Львів: Львівська політехніка, 2000.
- [6] A. Liang, L. Ni, Q. Liu, and J. Zhang, "Structure characterization and tribological properties of thick chromium coating electrodeposited from a Cr (III) electrolyte", *Surface and coatings technology*, vol. 218, pp. 23-29, 2013.
- [7] B. H. Alexander, H. Checkoway, L. Wechsler, N. J. Heyer, J. M. Muhm, and T. P. O'Keefe, "Lung cancer in chromate-exposed aerospace workers", *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, vol. 38, no. 12, pp. 1253-1258, 1996.
- [8] S. T. Abrahami, J. M. de Kok, H. Terryn, and J. M. Mol, "Towards Cr(VI)-free anodization of aluminum alloys for aerospace adhesive bonding applications: A review", *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, vol. 11, no. 3, pp. 465-482, 2017.
- [9] Air quality guidelines for Europe, 2nd ed. World Health Organization. Regional Office for Europe. Copenhagen, Denmark, 2000.
- [10] M. Korzynski, A. Pacana, and J. Swanek, "Fatigue strength of chromium coated elements and possibility of its improvement with slide diamond burnishing", *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, no. 12, pp. 1670-1676, 2009.
- [11] В. В. Остапович, Л. Я. Роп'як, та А. С. Величкович, "Дослідження напружено-деформованого стану вкритої хромовим покривом ділянки штока поршневого насоса двосторонньої дії в умовах

- позаштатного навантаження", *Методи та прилади контролю якості*, №. 2, с. 118-125, 2013.
- [12] L. Sziráki, E. Kuzmann, K. Papp, C. U. Chisholm, M. R. El-Sharif, and K. Havancsák, "Electrochemical behaviour of amorphous electrodeposited chromium coatings", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 133, no. 2-3, pp. 1092-1100, 2012.
- [13] B. Kagajwala, T. D. Hall, M. Inman, E. J. Taylor, B. Griffin, G. Cushnie, R. Taylor, M. Jaworowski, and J. Bonivel, "Functional trivalent chromium electroplating of internal diameters", *Products Finishing*, vol. 1, no. 2, 2013. [Online]. Available: <https://www.pfonline.com/articles/functional-trivalent-chromium-electroplating-of-internal-diameters>. Accessed on: July 17, 2021.
- [14] V. Kvedaras, J. Vilys, V. Čiuplys, and A. Čiuplys, "Fatigue strength of chromium-plated steel", *Materials Science*, vol. 12, no. 1, pp. 16-18, 2006.
- [15] L. Ropyak, and V. Ostapovych, "Optimization of process parameters of chrome plating for providing quality indicators of reciprocating pumps parts", *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, vol. 2, no. 5 (80), pp. 50-62, 2016.
- [16] C. F. Oduoza, E. Khan, and T. Sihra, "Chromium electroplating of aluminium alloys using electroless nickel as underlayer", *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, vol. 2, pp. 59-74, 2014.
- [17] И. Н. Францевич, А. Н. Пилянкевич, и А. И. Вольфсон, *Анодные оксидные покрытия на металлах и анодная защита*, Киев, Украина: Наукова думка, 1985.
- [18] A. M. Abd-Elnaiem, and A. Gaber, "Parametric study on the anodization of fabricating nano-pores template", *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 8, pp. 9741-9751, 2013.
- [19] D. R. Gabe, "Hard anodizing – what do we mean by hard?", *Metal Finishing*, vol. 100, no. 11-12, pp. 52-58, 2002.
- [20] M. Paz Martínez-Viademonte, S. T. Abrahami, T. Hack, M. Burchardt, and H. Terryn, "A review on anodizing of aerospace aluminum alloys for corrosion protection", *Coatings*, vol. 10, no. 11, art. no. 1106, 2020.
- [21] J. M. Torrescano Alvarez, "Hard anodic films for aluminium alloys". Ph.D. thesis, Univ. of Manchester, Manchester, UK, 2018.
- [22] M. M. Student, I. M. Pohrelyuk, V. M. Hvozdettskyi, H. H. Veselivska, Kh. R. Zadorozhna, R. S. Mardarevych, and Y. V. Dzioba, "Influence of the composition of electrolyte for hard anodizing of aluminum on the characteristics of oxide layer", *Materials Science*, vol. 57, no. 2, pp. 240-247, 2021.
- [23] X. Lu, C. Blawert, Y. Huang, H. Ovi, M. L. Zheludkevich, and K-U. Kainer, "Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO₂ particles", *Electrochimica Acta*, vol. 187, pp. 20-33, 2016.
- [24] V. Pokhmurskii, H. Nykyforchyn, M. Student, M. Klapkiv, H. Pokhmurska, B. Wielage, T. Grund, and A. Wank, "Plasma electrolytic oxidation of arc-sprayed aluminum coatings", *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 16, no. 5-6, pp. 998-1004, 2007.
- [25] M. D. Klapkiv, "Simulation of synthesis of oxide-ceramic coatings in discharge channels of a metal-electrolyte system", *Materials Science*, vol. 35, no. 2, pp. 279-283, 1999.
- [26] M. D. Klapkiv, O. S. Chuchmarev, P. Ya. Sydor, and V. M. Posuvailo, "Thermodynamics of the interaction of aluminum, magnesium and zirconium with components of an electrolytic plasma", *Materials Science*, vol. 36, no. 1, pp. 66-79, 2000.
- [27] V. M. Posuvailo, V. V. Kulyk, Z. A. Duriagina, I. V. Koval'chuck, M. M. Student, and B. D. Vasylyv, "The effect of electrolyte composition on the plasma electrolyte oxidation and phase composition of oxide ceramic coatings formed on 2024 aluminium alloy", *Archives of Materials Science and Engineering*, vol. 105, no. 2, pp. 49-55, 2020.
- [28] M. M. Student, H. H. Veselivska, O. S. Kalakhan, K. R. Zadorozhna, and Y. Y. Sirak, "Influence of the conditions of plasma-electrolytic treatment of D16T aluminium alloy on its corrosion resistance in 3% NaCl solution", *Materials Science*, vol. 56, no. 4, pp. 550-559, 2021.
- [29] J. Martin, P. Leone, A. Nominé, D. Veys-Renaux, G. Henrion, and T. Belmonte, "Influence of electrolyte ageing on the plas-

- ma electrolytic oxidation of aluminium", *Surface and Coatings Technology*, vol. 269, pp. 36-46, 2015.
- [30] I. B. Ivasenko, V. M. Posuvailo, M. D. Klapkiv, V. A. Vynar, and S. I. Ostap'yuk, "Express method for determining the presence of defects of the surface of oxide-ceramic coatings", *Materials Science*, vol. 45, no. 3, pp. 460-464, 2009.
- [31] F. Simchen, L.-M. Rymer, M. Sieber, and T. Lampke, "Composition of highly concentrated silicate electrolytes and ultrasound influencing the plasma electrolytic oxidation of magnesium", *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 19th Chemnitz Seminar on Materials Engineering – 19. Werkstofftechnisches Kolloquium*, March 16–17, 2017. Chemnitz, Germany, vol. 181, art. no. 012040, 2017.
- [32] M. M. Student, I. B. Ivasenko, V. M. Posuvailo, H. H. Veseliv's'ka, A. Yu Pokhmurs'kyi, and Ya. Ya. Sirak, "Influence of the porosity of a plasma-electrolytic coating on the corrosion resistance of D16 alloy", *Materials Science*, vol. 54, no. 6, pp. 899-906, 2019.
- [33] M. M. Student, V. M. Dovhunyk, V. M. Posuvailo, I. V. Koval'chuk, and V. M. Hvozdet's'kyi, "Friction behavior of iron-carbon alloys in couples with plasma-electrolytic oxide-ceramic layers synthesized on D16T alloy", *Materials Science*, vol. 53, no. 3, pp. 359-367, 2017.
- [34] H. M. Nykyforchyn, M. D. Klapkiv, and V. M. Posuvailo, "Properties of synthesized in electrolyte plasma oxide-ceramic coatings on aluminum alloys", *Surface and Coatings Technology*, vol. 100-101, pp. 219-221, 1998.
- [35] I. P. Shatskyi, L. Y. Ropyak, and M. V. Makoviichuk, "Strength optimization of a two-layer coating for the particular local loading conditions", *Strength of Materials*, vol. 48, no. 5, pp. 726-730, 2016.
- [36] L. Y. Ropyak, M. V. Makoviichuk, I. P. Shatskyi, I. M. Pritula, L. O. Gryn, and V. O. Belyakovskiy, "Stressed state of laminated interference-absorption filter under local loading", *Functional Materials*, vol. 27, no. 3, pp. 638-642, 2020.
- [37] L. Y. Ropyak, A. S. Velychkovych, V. S. Vytvytskyi, and M. V. Shovkoplias, "Analytical study of "crosshead - slide rail" wear effect on pump rod stress state", *Journal of Physics: Conf. Series*, vol. 1741, no. 1, art. no. 012039, 2021.
- [38] O. Bazaluk, O. Dubei, L. Ropyak, M. Shovkoplias, T. Pryhorovska, and V. Lozynskiy, "Strategy of compatible use of jet and plunger pump with chrome parts in oil well", *Energies*, vol. 15, no. 15, art. no. 83, 2022.
- [39] E. G. Vinokurov, T. F. Burukhina, and I. S. Kuroshev, "Ranking of metallic and non-metallic coatings in the electrochemical surface treatment sector", *Tsvetnye Metally*, no. 4, pp. 54-58, 2021.

References

- [1] N. D. Tomashov, *Theory of Corrosion and Protection of Metals: The Science of Corrosion*, Boris H. Tytell and Isidore Geld, Eds. Michigan, USA: Macmillan, 1966.
- [2] Z. Zeng, and J. Zhang, "Electrodeposition and tribological behavior of amorphous chromium-alumina composite coatings", *Surface and coatings technology*, vol. 202, no. 12, pp. 2725-2730, 2008.
- [3] O. V. Safonova, L. N. Vykhodtseva, N. A. Polyakov, J. C. Swarbrick, M. Sikora, P. Glatzel, and V. A. Safonov, "Chemical composition and structural transformations of amorphous chromium coatings electrodeposited from Cr (III) electrolytes", *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 1, pp. 145-153, 2010.
- [4] V. S. Protsenko, and F. I. Danilov, "Chromium electroplating from trivalent chromium baths as an environmentally friendly alternative to hazardous hexavalent chromium baths: comparative study on advantages and disadvantages", *Clean Technologies and Environmental Policy*, vol. 16, no. 6, pp. 1201-1206, 2014.
- [5] V. T. Yavors'kyi, O. I. Kuntyy, and M. S. Khoma, *Electrochemical application of metal, conversion and composite coatings*. L'viv: L'viv's'ka politekhnika, 2000 [in Ukrainian].
- [6] A. Liang, L. Ni, Q. Liu, and J. Zhang, "Structure characterization and tribological properties of thick chromium coating electrodeposited from a Cr (III) electrolyte", *Surface and coatings technology*, vol. 218, pp. 23-29, 2013.

- [7] B. H. Alexander, H. Checkoway, L. Wechsler, N. J. Heyer, J. M. Muhm, and T. P. O'Keeffe, "Lung cancer in chromate-exposed aerospace workers", *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, vol. 38, no. 12, pp. 1253-1258, 1996.
- [8] S. T. Abrahimi, J. M. de Kok, H. Terryn, and J. M. Mol, "Towards Cr(VI)-free anodization of aluminum alloys for aerospace adhesive bonding applications: A review", *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, vol. 11, no. 3, pp. 465-482, 2017.
- [9] Air quality guidelines for Europe, 2nd ed. World Health Organization. Regional Office for Europe. Copenhagen, Denmark, 2000.
- [10] M. Korzynski, A. Pacana, and J. Cwanek, "Fatigue strength of chromium coated elements and possibility of its improvement with slide diamond burnishing", *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, no. 12, pp. 1670-1676, 2009.
- [11] V. V. Ostapovych, L. Ya. Rop'yak, and A. S. Velychkovych, "Investigation of the stress-strain state of the chrome-plated area of the double-acting piston pump rod under free-load conditions", *Metody ta prylady kontrolyu yakosti*, no. 2, pp. 118-125, 2013 [in Ukrainian].
- [12] L. Sziráki, E. Kuzmann, K. Papp, C. U. Chisholm, M. R. El-Sharif, and K. Havancsák, "Electrochemical behaviour of amorphous electrodeposited chromium coatings", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 133, no. 2-3, pp. 1092-1100, 2012.
- [13] B. Kagajwala, T. D. Hall, M. Inman, E. J. Taylor, B. Griffin, G. Cushnie, R. Taylor, M. Jaworowski, and J. Bonivel, "Functional trivalent chromium electroplating of internal diameters", *Products Finishing*, vol. 1, no. 2, 2013. [Online]. Available: <https://www.pfonline.com/articles/functional-trivalent-chromium-electroplating-of-internal-diameters>. Accessed on: July 17, 2021.
- [14] V. Kvedaras, J. Vilys, V. Čiuplys, and A. Čiuplys, "Fatigue strength of chromium-plated steel", *Materials Science*, vol. 12, no. 1, pp. 16-18, 2006.
- [15] L. Ropyak, and V. Ostapovych, "Optimization of process parameters of chrome plating for providing quality indicators of reciprocating pumps parts", *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, vol. 2, no. 5 (80), pp. 50-62, 2016.
- [16] C. F. Oduoza, E. Khan, and T. Sihra, "Chromium electroplating of aluminium alloys using electroless nickel as underlayer", *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, vol. 2, pp. 59-74, 2014.
- [17] I. N. Franczevich, A. N. Pilyankevich, and A. I. Vol'fson, *Anode oxide coatings on metals and anode protection*. Kiev: Naukova dumka, 1985 [in Russian].
- [18] A. M. Abd-Elnaiem, and A. Gaber, "Parametric study on the anodization of fabricating nano-pores template", *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 8, pp. 9741-9751, 2013.
- [19] D. R. Gabe, "Hard anodizing – what do we mean by hard?", *Metal Finishing*, vol. 100, no. 11-12, pp. 52-58, 2002.
- [20] M. Paz Martínez-Viademonte, S. T. Abrahimi, T. Hack, M. Burchardt, and H. Terryn, "A review on anodizing of aerospace aluminum alloys for corrosion protection", *Coatings*, vol. 10, no. 11, art. no. 1106, 2020.
- [21] J. M. Torrescano Alvarez, "Hard anodic films for aluminium alloys". Ph.D. thesis, Univ. of Manchester, Manchester, UK, 2018.
- [22] M. M. Student, I. M. Pohrelyuk, V. M. Hvozdet'skyi, H. H. Veselivska, Kh. R. Zadorozhna, R. S. Mardarevych, and Y. V. Dzioba, "Influence of the composition of electrolyte for hard anodizing of aluminum on the characteristics of oxide layer", *Materials Science*, vol. 57, no. 2, pp. 240-247, 2021.
- [23] X. Lu, C. Blawert, Y. Huang, H. Ovi, M. L. Zheludkevich, and K-U. Kainer, "Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO₂ particles", *Electrochimica Acta*, vol. 187, pp. 20-33, 2016.
- [24] V. Pokhmurskii, H. Nykyforchyn, M. Student, M. Klapkiv, H. Pokhmurska, B. Wielage, T. Grund, and A. Wank, "Plasma electrolytic oxidation of arc-sprayed aluminum coatings", *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 16, no. 5-6, pp. 998-1004, 2007.
- [25] M. D. Klapkiv, "Simulation of synthesis of oxide-ceramic coatings in discharge channels of a metal-electrolyte system", *Materi-*

- als Science, vol. 35, no. 2, pp. 279-283, 1999.
- [26] M. D. Klapkiv, O. S. Chuchmarev, P. Ya. Sydor, and V. M. Posuvailo, "Thermodynamics of the interaction of aluminum, magnesium and zirconium with components of an electrolytic plasma", *Materials Science*, vol. 36, no. 1, pp. 66-79, 2000.
- [27] V. M. Posuvailo, V. V. Kulyk, Z. A. Duriagina, I. V. Koval'chuk, M. M. Student, and B. D. Vasylyv, "The effect of electrolyte composition on the plasma electrolyte oxidation and phase composition of oxide ceramic coatings formed on 2024 aluminium alloy", *Archives of Materials Science and Engineering*, vol. 105, no. 2, pp. 49-55, 2020.
- [28] M. M. Student, H. H. Veselivska, O. S. Kalakhan, K. R. Zadorozhna, and Y. Y. Sirak, "Influence of the conditions of plasma-electrolytic treatment of D16T aluminium alloy on its corrosion resistance in 3% NaCl solution", *Materials Science*, vol. 56, no. 4, pp. 550-559, 2021.
- [29] J. Martin, P. Leone, A. Nominé, D. Veys-Renaux, G. Henrion, and T. Belmonte, "Influence of electrolyte ageing on the plasma electrolytic oxidation of aluminium", *Surface and Coatings Technology*, vol. 269, pp. 36-46, 2015.
- [30] I. B. Ivasenko, V. M. Posuvailo, M. D. Klapkiv, V. A. Vynar, and S. I. Ostap'yuk, "Express method for determining the presence of defects of the surface of oxide-ceramic coatings", *Materials Science*, vol. 45, no. 3, pp. 460-464, 2009.
- [31] F. Simchen, L.-M. Rymer, M. Sieber, and T. Lampke, "Composition of highly concentrated silicate electrolytes and ultrasound influencing the plasma electrolytic oxidation of magnesium", *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 19th Chemnitz Seminar on Materials Engineering – 19. Werkstofftechnisches Kolloquium, March 16–17, 2017. Chemnitz, Germany*, vol. 181, art. no. 012040, 2017.
- [32] M. M. Student, I. B. Ivasenko, V. M. Posuvailo, H. H. Veseliv's'ka, A. Yu Pokhmurs'kyi, and Ya. Ya. Sirak, "Influence of the porosity of a plasma-electrolytic coating on the corrosion resistance of D16 alloy", *Materials Science*, vol. 54, no. 6, pp. 899-906, 2019.
- [33] M. M. Student, V. M. Dovhunyuk, V. M. Posuvailo, I. V. Koval'chuk, and V. M. Hvozdet's'kyi, "Friction behavior of iron-carbon alloys in couples with plasma-electrolytic oxide-ceramic layers synthesized on D16T alloy", *Materials Science*, vol. 53, no. 3, pp. 359-367, 2017.
- [34] H. M. Nykyforchyn, M. D. Klapkiv, and V. M. Posuvailo, "Properties of synthesised in electrolyte plasma oxide-ceramic coatings on aluminum alloys", *Surface and Coatings Technology*, vol. 100-101, pp. 219-221, 1998.
- [35] I. P. Shatskyi, L. Y. Ropyak, and M. V. Makoviichuk, "Strength optimization of a two-layer coating for the particular local loading conditions", *Strength of Materials*, vol. 48, no. 5, pp. 726-730, 2016.
- [36] L. Y. Ropyak, M. V. Makoviichuk, I. P. Shatskyi, I. M. Pritula, L. O. Gryn, and V. O. Belyakovskiy, "Stressed state of laminated interference-absorption filter under local loading", *Functional Materials*, vol. 27, no. 3, pp. 638-642, 2020.
- [37] L. Y. Ropyak, A. S. Velychkovych, V. S. Vytvytskyi, and M. V. Shovkopliias, "Analytical study of "crosshead - slide rail" wear effect on pump rod stress state", *Journal of Physics: Conf. Series*, vol. 1741, no. 1, art. no. 012039, 2021.
- [38] O. Bazaluk, O. Dubei, L. Ropyak, M. Shovkopliias, T. Pryhorovska, and V. Lozynskiy, "Strategy of compatible use of jet and plunger pump with chrome parts in oil well", *Energies*, vol. 15, no. 15, art. no. 83, 2022.
- [39] E. G. Vinokurov, T. F. Burukhina, and I. S. Kuroshev, "Ranking of metallic and non-metallic coatings in the electrochemical surface treatment sector", *Tsvetnye Metally*, no. 4, pp. 54-58, 2021.

V. M. Posuvailo¹, Ph. D.,
M. V. Shovkoplias²,
M. M. Romaniv²,
e-mail: romaniv2809@ukr.net
V. Yu. Malinin³

¹Karpenko physico-mechanical institute of the NAS of Ukraine
Naukova st. 5, Lviv, 79060, Ukraine

²Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas
Karpatska st. 15, Ivano-Frankivsk, 76019, Ukraine

³G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the NAS of Ukraine
Academician Vernadsky blvd, 36, Kyiv, 03142, Ukraine

COMPARISON OF METHODS OF SURFACE STRENGTHENING OF MACHINE PARTS BY COATINGS

The article analyzes and compares the most common methods of surface hardening of machine parts with coatings. It is noted that by using protective coatings it is possible to solve a number of scientific and technical problems of mechanical engineering, providing a comprehensive rational use of the properties of the base of the part and the properties of the material of the protective coating. The purpose of the study is to analyze and compare modern methods of surface hardening of machine parts with metal electrochemical chrome and oxide coatings and to establish trends in their development. A systematic approach and bibliographic method have been used to study the technologies of electrochemical chromium coatings on steel and aluminum and the formation of oxide coatings on cast and deformed aluminum alloys in the anodizing mode and plasma electrolytic oxidation in the electrolyte. Electronic resources of bibliographic abstract databases, such as Scopus, Web of Science, Google Scholar, have been used in the research. Technological processes of application of metal electrochemical chrome coatings on steel, copper and aluminum have been studied. The processes of electrolysis in quiet and flowing electrolyte based on hexavalent and trivalent chromium under different current regimes are considered. The formation of oxide coatings on aluminum deformed, cast alloys and sprayed aluminum layers, as well as magnesium alloys has been studied. It is established that solid anodizing provides oxide coatings of smaller thickness compared to the innovative method - plasma electrolytic oxidation. Chemical, electro- and plasma-chemical reactions during the formation of oxide coating layers are described. The comparison of technological modes of drawing and properties of the formed coverings is carried out. The scientific novelty of the obtained research results is the application of a systematic approach to the analysis and comparison of modern methods of forming metal electrochemical chromium and oxide coatings and determination of the prospects for their further improvement. Practical significance - a rational choice of metal and oxide coatings to strengthen machine parts is justified.

Keywords: technological process, cathode, anode, electrochemical chromium coating, oxide coating, anodizing, plasma electrolytic oxidation, microhardness.

Стаття надійшла 30.11.2021

Прийнято 20.12.2021