

РЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ФОРМУВАННЯ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНИХ НАНОКОМПОЗИТИВ

Каракуркчі Г. В., Сахненко М. Д., Єрмоленко І. Ю.,
Корогодська А. М., Яр-Мухамедова Г. Ш.

ВСТУП

Сучасний стан розвитку науки та техніки характеризується зростанням жорсткості умов експлуатації технологічного обладнання у багатьох галузях промисловості при постійному посиленні вимог до якості та рівня основних характеристик матеріалів, із яких воно виготовляється. Одним із ефективних технологічних підходів, що дозволяє вирішити окреслену проблему, є нанесення на поверхню металевих конструкційних матеріалів електрохімічних функціональних покриттів¹. Зазначений метод відноситься до технологій інженерії поверхні (*surface engineering*). Він поєднує методи деформування, модифікування й нанесення зміцнювальних та захисних плівок і покриттів, сформованих в різний спосіб². В цілому, на оброблюваному матеріалі утворюється поверхневий функціональний шар, що за сукупністю властивостей суттєво переважає показники оброблюваного матеріалу³. Технології *surface engineering* є ресурсозберігаючими⁴, адже для досягнення необхідного (заданого) рівня функціональних та експлуатаційних властивостей достатнім є лише модифікування поверхневого шару виробу, що суттєво зменшує ресурсні та енергетичні витрати на виробництво.

На даний час методи інженерії поверхні, зокрема формування функціональних електрохімічних покриттів, застосовуються для

¹ Yar-Mukhamedova G.Sh., Sakhnenko N. D., Ved M. V. Nanocomposite electrolytic coatings with defined functional properties. Almaty: Kazakh University, 2020. 180 p.

² Суслов А. Г., Безъязычный В. Ф., Панфилов Ю. В., Бишутин С. Г. Инженерия поверхности деталей. М. : Машиностроение, 2008. 320 с.

³ Ved' M. V., Sakhnenko, N. D., Yermolenko, I. Y., Nenastina T. A. Nanostructured Functional Coatings of Iron Family Metals with Refractory Elements. In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds) Nanochemistry, Biotechnology, Nanomaterials, and Their Applications. NANO 2017. Springer Proceedings in Physics. 2018. Vol. 214. P. 3–34.

⁴ Сахненко М. Д., Ведь М. В., Каракуркчі Г. В., Єрмоленко І. Ю., Зюбанова С. І. Ресурсозаощаджувальна технологія відновлення зношених деталей. *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2013. № 2. С. 9–13.

зміцнення і захисту поверхонь поширених конструкційних матеріалів^{5, 6} (низьколегована сталь, сірий чавун, леговані сплави вентильних металів), в т. ч. під час експлуатації в агресивних середовищах⁷.

Актуальність та затребуваність розробок зазначеного науково-технологічного напрямку підкреслюється значною кількістю робіт закордонних та вітчизняних вчених, присвячених синтезу електрохімічних покриттів^{8, 9}, та дослідженню їх характеристик^{10, 11}. Проте розроблені покриття, як правило, володіють лише окремими функціональними властивостями, що обмежує їх широке технологічне застосування.

Одним із варіантів вирішення окресленої проблеми є синтез металоксидних систем, зокрема композитних електрохімічних покриттів, моно- та гетерооксидних нанокompозитів. Завдяки особливостям структуро- і фазоутворення при формуванні такі тонкошарові матеріали мають комплекс підвищених функціональних властивостей. Це дозволяє розширити сферу їх застосування, що особливо важливо в несприятливих умовах експлуатації (підвищений тиск, температура, тертя тощо). В той же час, проблемним місцем залишається неможливість з єдиних позицій здійснювати дизайн означених матеріалів (формування покриттів із заданими якісними та кількісними параметрами). Технологічні процеси виробництва є малокерованими, надто складними та затратними. Тому актуальним напрямом досліджень є розроблення екологічно безпечних та ресурсощадних технологій формуванням поліфункціональних електрохімічних покриттів

⁵ Sulka G. Nanostructured Anodic Metal Oxides. Elsevier, 2020. 484 p.

⁶ Похмурський В. І., Студент М. М., Довгунік В. М., Похмурська Г. В., Сидорак І. Й. Електродугові відновні та захисні покриття. Львів, 2005. 192 с.

⁷ Liu X., Chu P. K., Ding Ch. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2004. Vol. 47, Is. 3–4. P. 49–121. doi:10.1016/j.mser.2004.11.001.

⁸ Rudnev V. S. Micro- and nano-formations on the surface of plasma electrolytic oxide coatings on aluminum and titanium. *Surface and Coating Technology*. 2013. Vol. 235. P. 134–143.

⁹ Nabyouni, G., Saeidi, Sh., Kazeminezhad, I. Magnetic and nanostructural characteristics of electrodeposited superalloy (Ni-Fe-Mo) thin films. *Research and Reviews in Materials Science and Chemistry*. 2012. Vol. 1, No. 1. P. 1–14.

¹⁰ Karakurkchi A. V., Sakhnenko N. D. Functional coatings on valve metals in surface treatment technologies. *Actual problems of natural sciences: modern scientific discussions*: Collective monograph. Riga: Izdevniecība “Baltija Publishing”, 2020. P. 275–299.

¹¹ Токарева И. А., Байрачный Б. И. Наноструктурированные анодные оксидные покрытия на вентильных металлах – задачи и возможности. *Наносистемы, наноматериали, нанотехнології: Збірник наукових праць*. 2017. Т. 15, № 4. С. 713–740.

(нанокомпозитів) на поширених конструкційних матеріалах, що і обумовило мету даної роботи.

1. Електрохімічні нанокомпозити розширеної функціональності: особливості формування та основні властивості

Розробка, одержання та застосування поліфункціональних покриттів з наперед заданими експлуатаційними характеристиками потребують встановлення зв'язків між умовами формування покриттів, їх складом та функціональними властивостями, а також визначення алгоритмів планування процесу електрохімічного формування залежно від складу оброблюваного матеріалу. Таким чином, комплексний підхід у визначенні зазначених зв'язків (рис. 1) дозволить встановити шляхи керування процесом поверхневої електрохімічної обробки матеріалу та властивостями синтезованого покриття.

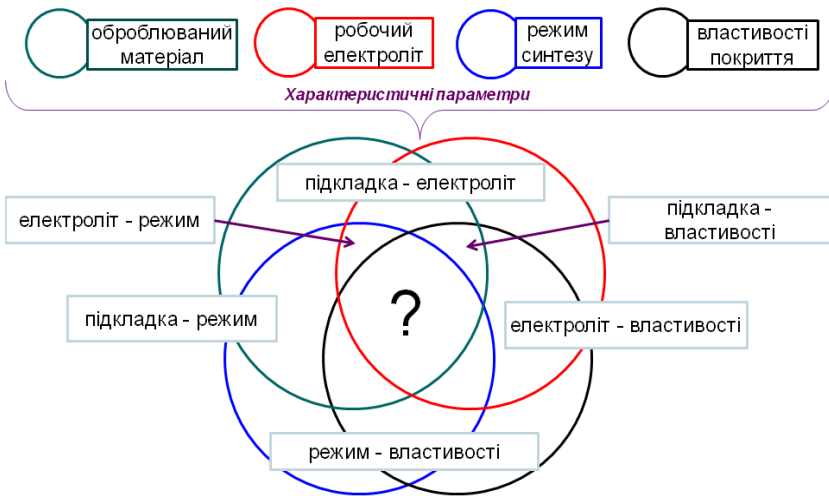


Рис. 1. Ланки кортежу для визначення шляхів керування процесом формування електрохімічних покриттів

Принциповим аспектом досліджуваних технологій є, зокрема, природа носія, на поверхні якого здійснюється поверхнева модифікація¹²,

¹² Эпельфельд А. В., Белкин П. Н., Борисов А. М., Васин В. А., Крит Б. Л., Людин В. Б., Сомов О. В., Сорокин В. А., Суминов И. В., Францкевич В. П. Современные технологии модификации поверхности материалов и нанесения защитных покрытий : в 3 т. / Т. 1 : Микродуговое оксидирование. СПб. : Реноме, 2017. 648 с.

оскільки в більшості випадків саме від цього буде залежати технологія формування, призначення, області застосування, продуктивність, температурний режим, ресурс та основні експлуатаційні характеристики синтезованого матеріалу. Це можна пояснити впливом умов електрохімічного синтезу на структуру та морфологію поверхні оброблених матеріалів. Тому окрема роль відводиться обґрунтуванню ефективних способів і технологій формування нанокompозитних систем.

Синтез електрохімічних нанокompозитів здійснювали: катодним осадженням на підкладках зі сталі (Ст. 3, 08 КП) та сірого чавуну (СЧ 18), а також плазмо-електролітним окисдуванням сплавів алюмінію (АД0, АЛ25) й титану (ВТ1-0, ОТ4-1). Формування здійснювали у комплексних цитратних та дифосфатних електролітах з додаванням солей металів-допантів¹³ (перехідних та тугоплавких елементів). Лабораторна установка для формування покриттів включала: джерело постійного струму, електролітичну комірку із примусовим перемішуванням електроліту, робочі електроди, датчик температури. Для синтезу покриттів в імпульсному режимі в систему додатково вводили потенціостат ПІ-50-1.1 з програматором ПР-8. Електроосадження проводили при температурі робочих розчинів 25–30°C. Поверхню зразків готували механічною обробкою, знежируванням, травленням та промиваннями після кожної технологічної операції.

Морфологію поверхні сформованих нанокompозитів досліджували з використанням сканівного електронного мікроскопа ZEISS EVO 40XVP (Німеччина). Хімічний склад покриттів визначали на енергодисперсійному спектрометрі Oxford INCA Energy 350 (Великобританія) з інтегрованим програмним середовищем SmartSEM. Топографію поверхневих шарів вивчали методом атомно-силової мікроскопії на мікроскопі НТ-206, зонд CSC-37. Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН-2 в монохроматизованому Со-Ка випромінненні ($\alpha=1.7902\text{Å}$). Мікротвердість матеріалів і покриттів визначали з використанням мікротвердоміра ПМТ-3 відповідно ISO 2819:2017. Адгезійну міцність контролювали якісними методами. Корозійну стійкість покриттів визначали методами аналізу поляризаційних залежностей та спектроскопії електродного імпедансу з використанням електрохімічного модуля Autolab-30 PGSTAT301N Metrohm Autolab,

¹³ Вєдь М. В., Сахненко М. Д. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей. Харків : Новое слово, 2010. 272 с.

оснащеного модулем FRA-2. Оцінку каталітичних властивостей здійснювали за параметрами модельних реакцій.

Особливості одержання та властивості нанокмпозитів Fe-Co-WO_x(MoO_x)

У попередніх дослідженнях було вивчено кінетичні закономірності процесу осадження заліза та кобальту з молібденом (вольфамом) у тернарне покриття¹⁴. Було показано, що, по-перше, при співосадженні відбувається конкурентне відновлення сплавотвірних компонентів (заліза, кобальту та молібдену). По-друге, відновлення оксометалатів (WO₄²⁻, MoO₄²⁻) відбувається як під час електрохімічної стадії, так і під час наступної хімічної реакції взаємодії адсорбованими атомами водню з проміжними оксидами вольфраму (молібдену).

Внесок кожної з цих реакцій у катодний процес залежить, зокрема, від виду поляризації. Також було встановлено, що використання імпульсного струму сприяє більш повному відновленню вольфраму (молібдену), що істотно впливає на вміст тугоплавкого компонента, так і на вміст кисню в покритті¹⁵. Очевидно, що це впливатиме на структуру синтезованого матеріалу та його властивості.

Морфологія поверхні покриттів Fe-Co-WO_x, осаджених на постійному струмі, є мікроглобулярною, на ній візуалізуються зерна із середнім розміром 2–6 мкм (рис. 2, а). Застосування імпульсного струму дозволяє одержувати покриття з більш рівномірною поверхнею (рис. 1, б, в). В той же час підвищується ефективність процесу: при густині струму 3 А/дм² вихід за струмом становить 60–65 %, а при 5 А/дм² – 75–78 %.

Покриття, сформовані імпульсним струмом, збагачені вольфрамом (до 13 ат. %) та відрізняються більш рівномірно розвиненою поверхнею, що утворена агломератами зерен розміром 2–4 мкм, які сформовані з окремих сфероїдів розміром до 1 мкм (рис. 2, в). Формування мікроглобулярної структури поверхні, обумовлене наявністю в покритті вольфраму, дозволяє очікувати підвищення мікротвердості, корозійної стійкості та каталітичної активності покриттів.

¹⁴ Єрмоленко І. Ю., Каракуркчі Г. В., Ведь М. В., Сахненко М. Д. Гальванічні покриття тернарними сплавами заліза: формування, властивості. Харків : ФОП Бровін О. В., 2019. 248 с.

¹⁵ Каракуркчі А. В., Ведь М. В., Сахненко Н. Д., Зюбанова С. И., Ермоленко И. Ю. Электроосаждение двойных и тройных сплавов железа из цитратных электролитов. *Нанотехнологии. Наука и производство*. 2014. Т. 30, № 3. С. 24–26.

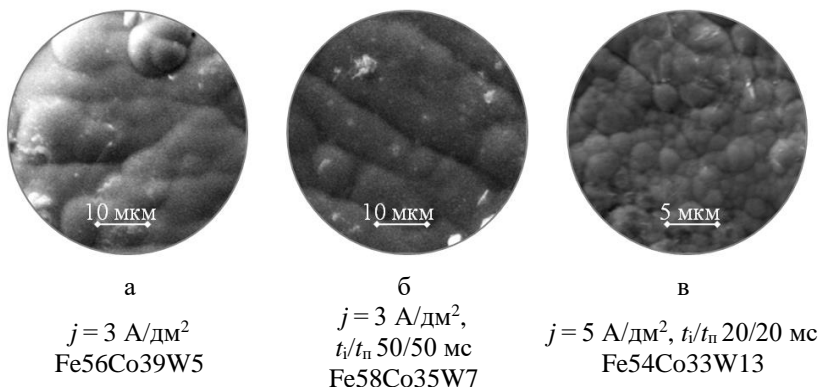


Рис. 2. Морфологія і склад (в перерахунку на метал) ω (ат. %) покриттів Fe–Co–WO_x, осаджених постійним (а) та імпульсним (б, в) струмом

Конкуренте співосадження Co з Mo при формуванні покриттів Fe-Co-MoO_x відзеркалюється їх збагаченням кобальтом за рахунок молібдену при збільшенні концентрації компонентів електроліту. Вміст молібдену у сформованих покриттях може сягати 15–31 ат. % при концентрації Co на рівні 26–48 ат. % (в перерахунку на метал). Морфологія покриттів Fe-Co-MoO_x є більш глобулярною (рис. 3), що відзеркалює особливості співосадження сплавотвірних компонентів. Покриття характеризуються макронеоднорідністю, про що свідчить істотна відмінність вмісту компонентів на виступах та упадинах.

При використанні постійного струму компоненти співосаджуються у співвідношенні $\omega(\text{Fe}) : \omega(\text{Co}) : \omega(\text{Mo}) \sim 1 : 1 : 1$. Проте, спостерігається нерівномірний розподіл компонентів по поверхні покриття (рис. 3, а). Також вони характеризуються високим вмістом кисню як на виступах, так і в упадинах. Висока концентрація кисню у складі покриттів свідчить про неповне відновлення молібдат-іонів до оксидів молібдену MoO_x, що дозволяє розглядати їх як композиційні загального складу Fe–Co–MoO_x.

Для покриттів, отриманих імпульсним струмом (рис. 3, б, в), співвідношення компонентів визначається, як $\omega(\text{Fe}) : \omega(\text{Co}) : \omega(\text{Mo}) \sim 3 : 2 : 1$. Така поведінка системи пов'язана з особливостями механізму співосадження, в тому числі зміною швидкості парціальних реакцій відновлення сплавотвірних компонентів та виділення газоподібного водню. Таким чином, перехід до імпульсного струму дозволяє

одержувати більш рівномірний розподіл легувальних компонентів у поверхневих шарах синтезованих покриттів¹⁶.

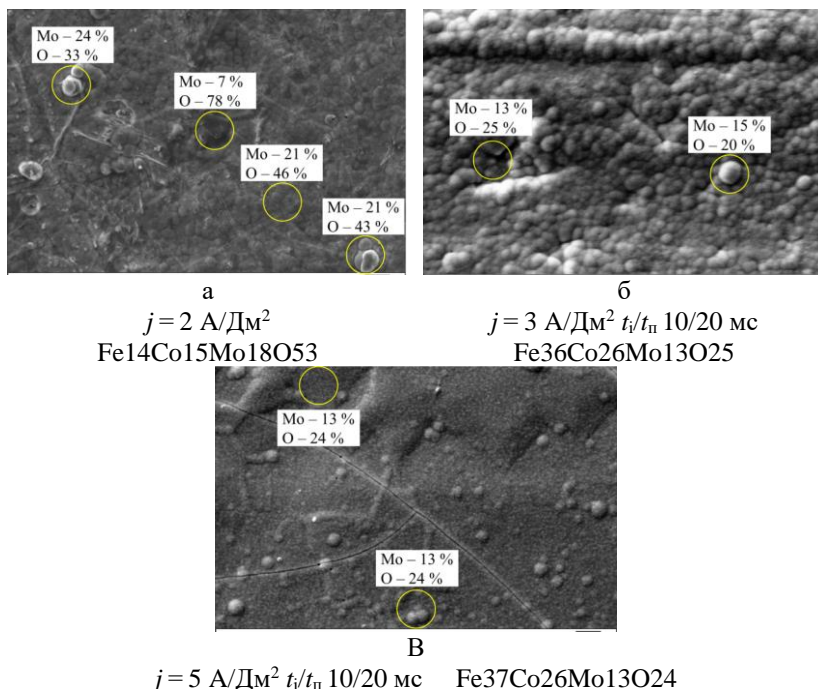


Рис. 3. Морфологія і склад ω (ат. %) покриттів Fe-Co-MoO_x, осаджених постійним (а) та імпульсним (б, в) струмом

Встановлено, що сформовані тернарні покриття Fe та Co з Mo і W містять зміцнювальну фазу оксидів тугоплавких металів (WO_x, MoO_x), що також дозволяє позиціонувати їх як нанокompозити¹⁷. Враховуючи особливості структури та склад синтезованих матеріалів,

¹⁶ Yermolenko I., Ved' M., Karakurkchi A., Proskurina V., Sknar I., Kozlov Ya., Sverdlivkova O., Sigunov O. Research into influence of the electrolysis modes on the composition of galvanic Fe-Co-Mo coatings. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. No. 3/12(87). P. 9–15.

¹⁷ Sachanova Yu. I., Sakhnenko N. D., Ved M. V., Yermolenko I. Yu., Pospelov A. P. The role of electrolysis regimes in the formation of metal and metal oxide coatings from complex citrate electrolytes. *Promising materials and processes in applied electrochemistry* : Monograph / editor-in-chief V S. Barsukov. Kyiv : KNUTD, 2020. P. 100–107.

покриття прогнозовано мають комплекс підвищених функціональних властивостей.

Встановлено, що одержані наноккомпозити Fe–Co–WO_x і Fe–Co–MoO_x мають високу адгезію до матеріалу основи та зберігають її за механічних навантажень. Указані тернарні покриття за показниками мікротвердості у 2,5–3,5 рази перевершують матеріал підкладки (Ст 3, СЧ18). Наявність на поверхні кислотних оксидів з високою хімічною стійкістю сприятиме підвищенню корозійного опору матеріалів та прояву каталітичної активності в електрохімічній реакції виділення водню. Це підтверджується результатами експериментальних досліджень указаних властивостей¹⁸.

Визначено, що за глибинним показником корозії запропоновані тернарні покриття відносяться до класу «стійких» у кислому середовищі та «вельми стійких» у нейтральному та лужному середовищах. Встановлено, що показники величини струму обміну електрохімічної реакції виділення водню з розчинів різної кислотності на синтезованих покриттях співвідносяться з аналогічними показниками для металів родини платини та проявляють вищу електрокаталітичну активність порівняно з індивідуальними металами.

Крім того, покриття Fe–Co–WO_x і Fe–Co–MoO_x демонструють магнітні властивості за рахунок присутності у їх складі кобальту.

Результати оцінки комплексу властивостей наноккомпозитів Fe–Co–WO_x (MoO_x) дозволяють надати рекомендації щодо практичного застосування синтезованих покриттів (рис. 4).

Особливості одержання та властивості наноккомпозитів на сплавах алюмінію та титану

Доведено, що синтез металоксидних покриттів на вентильних металах доцільно здійснювати плазмо-електролітним оксидуванням у лужних розчинах електролітів¹⁹. За рахунок перебігу сукупності хімічних, електрохімічних та термохімічних реакцій, які перебігають на межі метал-електроліт, формується матриця оксиду основного металу, в яку інкорпорується оксиди допувальних компонентів. Особливістю електрохімічного синтезу покриттів в даний спосіб є можливість формування композиційних покриттів в електролітах як на основі диспергованих оксидів металів-допантів, так і оксоаніонів металів.

¹⁸ Сахненко Н. Д., Овчаренко О. О., Вєдь М. В. Металоксидні наноккомпозити : синтез і властивості : монографія. Харків : ФОП Бровін О. В., 2019. 156 с.

¹⁹ Protsenko V. S., Tsurkan A. V., Vasil'eva E. A., Baskevich A. S., Korniy S. A., Cheipesh T. O., Danilov F. I. Fabrication and characterization of multifunctional Fe/TiO₂ composite coatings. *Materials Research Bulletin*. 2018. Vol. 100. P. 32–41.

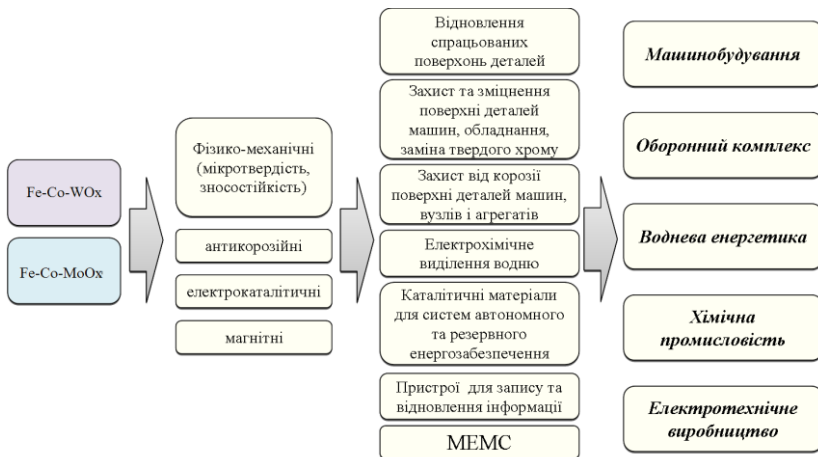


Рис. 4. Перспективні галузі застосування нанокompозитів Fe-Co-WO_x(MoO_x)

Морфологія поверхні та вміст легувальних компонентів у синтезованому покритті значною мірою залежить від природи сполуки металу-допantu (рис. 5). Формування гетерооксидних шарів із розчинів на основі диспергованих оксидів, зокрема MoO₃, дозволяє одержати рівномірні низькопоруваті покриття з вмістом допувального компоненту в межах 3–4 мас. % (в перерахунку на метал) (рис. 5, а). В той же час, введення металу-допantu в формі оксоаніона (молібдата/вольфрамата), сприяє зростанню його вмісту у поверхневому шарі модифікованої поверхні (5, б, в).

Слід зазначити, що збільшення вмісту солі металу-допantu в електроліті та підвищення густини струму обробки, сприяє формуванню покриттів, збагачених тугоплавким компонентом, більш рівномірно розподіленим по поверхні²⁰.

В той же час показано, що з підвищенням вмісту тугоплавкого компоненту у покритті (на прикладі TiO₂·W_xO_y) спостерігається зникнення великих кластерів та формування більш досконалої мікроглобулярної структури покриття, що утворена сферодісними зернами діаметром до 1 мкм та тороподібними структурами оксидів титану. При підвищенні вмісту тугоплавкого компоненту у синтезованих покриттях до 50 мас. % (10 ат. %) і вище, на поверхні візуалізується сітка

²⁰ Гнеденков С. В., Синєбрюхов С. Л., Сергиєнко В. И. Композиционные многофункциональные покрытия на металлах и сплавах, формируемые плазменным электролитическим окислением. Владивосток : Дальнаука, 2013. 460 с.

мікротріщин через високі внутрішні напруження. Причиною цього є висока густина струму формування та значний вміст допувального компоненту.

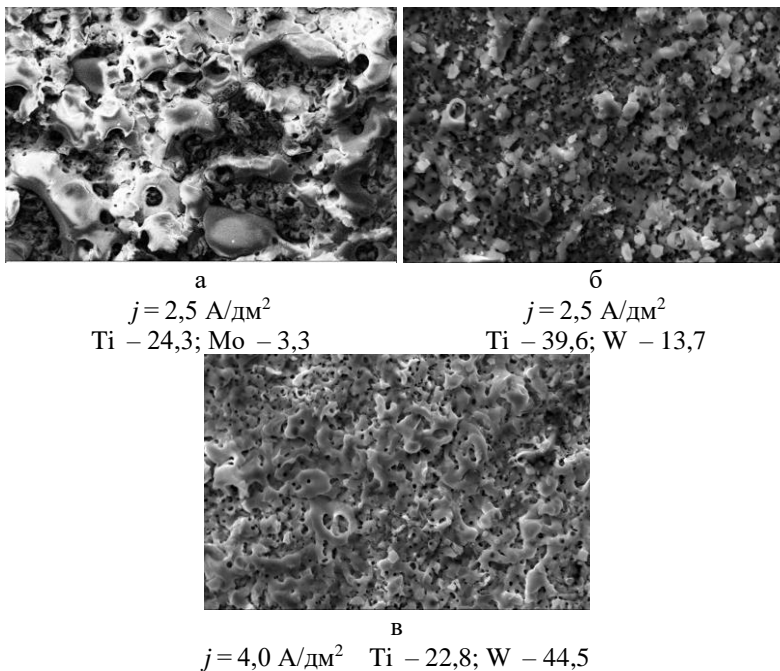


Рис. 5. Морфологія поверхні ($\times 2000$) та вміст основних компонентів нанокompозитів: $\text{TiO}_2 \cdot \text{Mo}_x\text{O}_y$ (а), $\text{TiO}_2 \cdot \text{W}_x\text{O}_y$ (б)

Дослідженнями топографії поверхневих шарів встановлено, що при допуванні поверхневих шарів тугоплавкими компонентами збільшується їх питома площа за рахунок формування більш розвинених структур. Поверхня синтезованих матеріалів утворена агломератами зерен сфероїдної форми, що складаються із утворень розміром до 100 нм. В цілому, одержані результати співвідносяться із дослідженнями морфології поверхні. Термічна обробка синтезованих покриттів сприяє зменшенню розмірів як зерен, так і їх агломератів на 15–20 %, що свідчить про вирівнювання поверхневого шару. Враховуючи аналіз хімічного складу покриттів можна передбачити, що візуалізовані структури є переплавами основного металу та компо-

ментів електроліту, що утворені в термохімічних реакціях під час ПЕО. Це і пояснює згладжену мікроглобулярну поверхню сформованих покриттів. Прогнозовано формування більш рівномірної та розвиненої поверхні буде сприяти підвищенню функціональних властивостей одержаних металоксидних систем²¹, зокрема каталітичних.

Рентгеноструктурним аналізом встановлено формування оксидної матриці металу-носія, до складу якої інкорпоровані оксиди цільових компонентів (перехідних та тугоплавких елементів). Особливості фазової структури сформованих оксидних покриттів в сукупності з розвиненою поверхнею і значним вмістом цільових активних компонентів є передумовою підвищення функціональних властивостей синтезованих матеріалів.

Введення до складу синтезованого оксидного покриття металів-допантив поряд із трансформацією його морфології, топографії та хімічного складу, призводить до зміцнення поверхні. Крім того, за аналізом глибинного показника корозії встановлено, що синтезовані гетерооксидні системи на сплавах титану (алюмінію) мають вищі показники корозійної стійкості, ніж оксидні покриття, сформовані за традиційною технологією оксидування.

Дослідженнями каталітичної активності показано, що сформовані композитні матеріали, доповані тугоплавкими компонентами, виявляють активність у модельних реакціях знешкодження токсичних речовин.

В цілому за результатами комплексу проведених досліджень зроблено висновки, що чинниками варіативності розробленої технології виступають співвідношення компонентів електроліту, густина струму оксидування; напруга іскріння та формування покриттів та час електрохімічної обробки, зміна яких дозволяє впливати на якісні та кількісні параметри модифікованої поверхні та синтезованого нанокompозиту.

На основі аналізу комплексу проведених експериментальних досліджень та вивчення функціональних властивостей одержаних плазмо-електролітних покриттів, сформовано рекомендації щодо галузей практичного використання синтезованих матеріалів (рис. 6).

²¹ Хімач Н. Ю., Полункін Є. В. Наноструктуровані каталізатори. *Каталіз и нефтехимия*. 2012. № 21. С. 86–98.

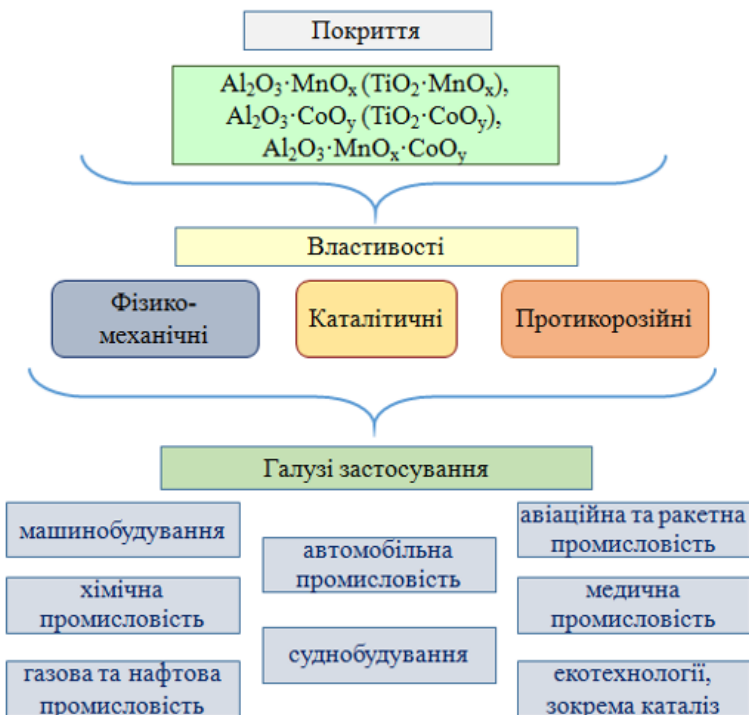


Рис. 6. Перспективні галузі застосування нанокompозитів на вентильних металах

2. Особливості організації технологічного процесу електрохімічного формування поліфункціональних нанокompозитів

Ресурсозбереженість, економічна та екологічна привабливість запропонованих технологічних розробок базується на чинниках, серед яких слід виділити використання нетоксичних робочих розчинів з відносно низькими концентраціями компонентів при збереженні тривалого терміну безвідмовної експлуатації електролітів. Крім того, позитивним аспектом запропонованих технологій слід вважати широке застосування нестационарних режимів (уніполярного імпульсного струму або плазмо-електролітного оксидування)²², що дозволяє здійснювати керований синтез покриттів із широким діапазоном вмісту

²² Rudnev V. S. Multiphase Anodic Layers and Prospects of Their Application. *Protection of Metals*. 2008. Vol. 44, No 3. P. 263–272.

легувальних компонентів, варійованим фазовим складом і властивостями, що суттєво розширяє області практичного застосування розроблених нанокompозитів.

Техніко-економічне обґрунтування застосування окреслених технологічних розробок полягає у скороченні кількості технологічних операцій (стадій) та загальної тривалості технологічного процесу формування покриттів із розвиненою поверхнею, високою адгезією до металу-носія та заданими функціональними властивостями. Позитивним є відсутність етапів обов'язкової підготовки поверхні металу-носія та фінішної обробки сформованого покриття.

Основу для розробки технологій поліфункціональних нанокompозитів складають результати комплексних досліджень впливу кількісних характеристик робочих розчинів (концентрація та співвідношення компонентів електроліту) і режимів формування на склад та властивості цільових покриттів, наведені у першому підрозділі.

Узагальнена схема розроблених технологій (рис. 7) враховує модульний підхід в організації та функціонуванні виробничих ліній, що включає основні етапи гальванохімічної обробки.

Це дозволяє ефективно використати робочу площу підприємства з урахуванням наявних технологічних ділянок, скоротити час на монтаж, обслуговування, ремонт та модернізацію робочого обладнання, а також оптимізувати роботу персоналу щодо забезпечення технологічного процесу та контролю за ним. Таким чином, організацію технологічного процесу можна надати послідовністю модулів із набором певної кількості технологічних операцій.

«Підготовчий модуль» включає операції по механічній підготовці та хімічній обробці поверхні матеріалу-носія. Механічна підготовка може включати абразивну обробку, шліфування та полірування поверхні до заданих показників шорсткості (за потребою), що зазначається в конструкторській документації. Хімічна обробка передбачає очищення та знежирення поверхні шляхом видалення залишків полірувальних сумішей, паст, жирових плям, мастил, інших змащувальних матеріалів, які здійснюють хімічним травленням у лужних розчинах відповідно до розроблених технологічних інструкцій. Важливим є забезпечення достатньої кількості промивань, зокрема каскадних, з метою видалення залишків означених матеріалів та робочих розчинів. З урахуванням вимог до температури робочих розчинів та рекомендованого часу обробки, доцільно використовувати автоматизовані блоки управління та контролю за проведенням зазначених технологічних операцій.



Рис. 7. Узагальнена схема організації технологічного процесу електрохімічного формування поліфункціональних нанокompозитів

«Електрохімічний модуль» є основою технологічного процесу та власною оригінальною розробкою («ноу-хау») запропонованих

електрохімічних технологій формування нанокомпозитів¹. Модуль поєднує «блок приготування електроліту» та «блок електрохімічного формування» покриттів на визначених деталях (виробах). Особливості внутрішньої організації блоків обумовлюються видом металу-носія та типом (якісним складом) покриття, що формується²³.

Так, для блоку приготування електроліту важливим є порядок введення реагентів, що пояснюється використанням сполук, схильних до комплексоутворення²⁴.

Наприклад, для формування нанокомпозитів Fe-Co-W(Mo) одним із визначальних чинників стабільності електролітів є конкуруючі реакції гідролізу заліза (III) та протонування цитрат-іонів, які проявляються в протилежних тенденціях змінення рН електроліту. Отже, необхідно враховувати, що послідовність введення реагентів до розчину при приготуванні електролітів істотно впливає на кислотність і, відповідно, спектр іонних форм, що утворюються. Таким чином, приготування робочого електроліту передбачає окреме розчинення всіх компонентів з наступним змішуванням у визначеній послідовності (рис. 8).

Приготування електроліту для формування покриттів Fe-Co-W(Mo) здійснюють з водних розчинів компонентів, які змішують у наступній послідовності: для формування комплексів розчин натрію цитрату ділять на три частини, які при перемішуванні додають до розчинів заліза (III) сульфату, кобальту сульфату та натрію вольфрамату (молібдату) (рис. 8). Розчин натрію вольфрамату (молібдату) з натрію цитратом ділять на дві частини, кожен з яких при перемішуванні додають до розчинів заліза (III) сульфату з натрію цитратом та кобальту сульфату з натрію цитратом. Наступним кроком розчин заліза (III) сульфату з натрію цитратом і натрію вольфраматом і розчин кобальту сульфату з натрію цитратом і натрію вольфраматом додають до електролізеру. Після цього до розчину додають попередньо розчинений при 50 °С натрію сульфат та розчинену при 95 °С боратну кислоту, розчин доводять дистильованою водою до розрахункового об'єму та витримують протягом доби для встановлення іонних рівноваг. Проводять контроль рН електроліту, який за умов дотримання послідовності змішування реагентів становить 4,3 – 4,5; за необхідності рН електроліту коригують розчином NaOH (нас.) або розчином H₂SO₄ до значення 4,3–4,5.

²³ Сахненко М., Каракуркчі Г., Ненастіна Т., Єрмоленко І., Корогодська А. Особливості технології КЕП для еко-та енерготехнологій. *Вісник НТУ «ХП»*. Серія: *Нові рішення у сучасних технологіях*. 2021. № 3. С. 89–96.

²⁴ Ермоленко І. Ю. Исследование особенностей катодного восстановления железа из электролитов на основе Fe (III). *Технологический аудит и резервы производства*. 2014. Т. 4, № 1. С. 44–48.

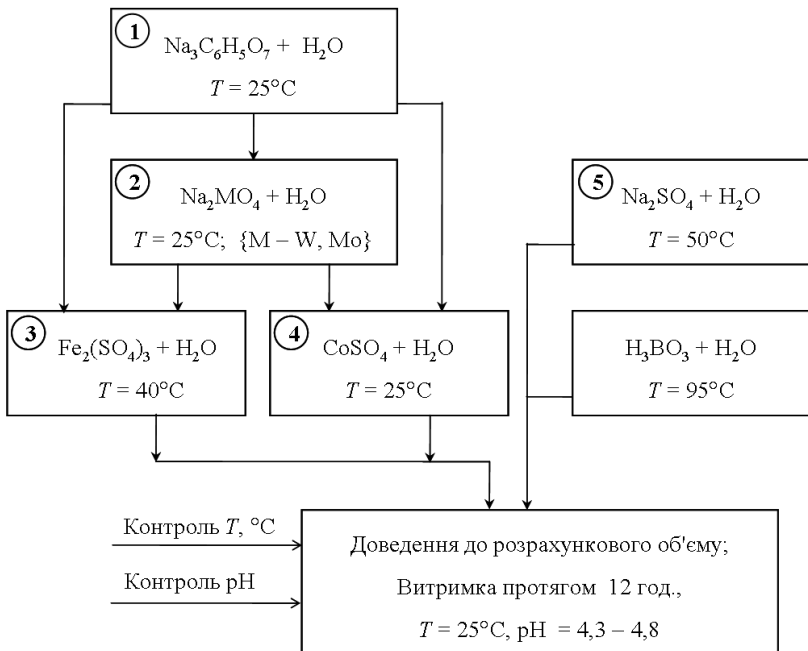


Рис. 8. Організація «блоку приготування електроліту» для формування нанокompозитів Fe-Co-W(Mo)

Особливістю приготування електроліту для формування покриття Fe-Co-Mo, є те, що його кислотність після встановлення іонних рівноваг у розчині має становити 4,80 – 4,85, тому після приготування електроліт витримують протягом 12 годин, проводять контроль pH та за необхідності коригують розчином натрію гідроксиду (нас.) або розчином сульфатної кислоти до значення 4,80–4,85.

В той же час для дифосфатних електролітів плазмо-електролітного оксидування вентильних металів це пов'язано із здатністю оксоаніонів $P_2O_7^{4-}$ до протонування та комплексоутворення, що зумовлює варіювання pH електроліту внаслідок існування в розчині різних іонних форм²⁵. Врахування цього параметру забезпечує необхідні характеристики й стабільність робочих електролітів в експлуатації, а також ефективність запропонованих способів їх коригування.

²⁵ Ненастина Т. А., Сахненко Н. Д., Вєдь М. В. Электродные процессы с участием пиррофосфатных комплексов. *Вісник НТУ «ХПИ»*. 2013. № 64(1037). С. 93–97.

Внутрішня організація (побудова) «блоку електрохімічного формування», насамперед, залежить від типу конструкційного матеріалу, на поверхні якого здійснюється електрохімічний синтез нанокompозиту. Враховуючи комплекс одержаних науково-практичних результатів, можна надати наступний варіант його внутрішньої організації (рис. 9).

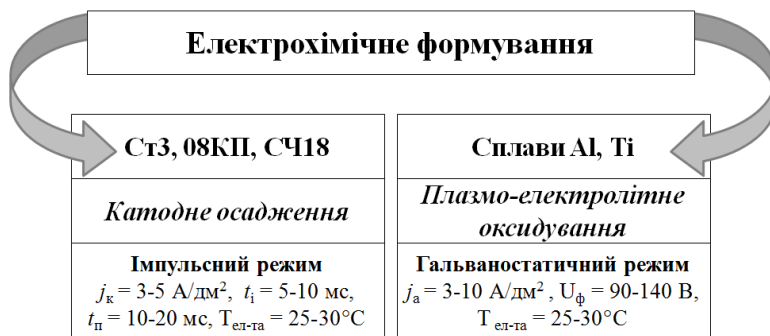


Рис. 9. Варіант «електрохімічного блоку» синтезу нанокompозитів

В цілому слід зауважити, що при організації електрохімічного модуля доцільно передбачити використання автоматизованого блоку управління процесом із контролем його основних параметрів, що необхідно для досягнення заданих характеристик цільового продукту під час формування. Параметрами контролю є показники електроліту (температура та рН) та робочі параметри технологічного процесу.

Наприклад, для плазмо-електролітного формування нанокompозитів доцільно передбачити автоматичне програмування показників напруги під час синтезу покриттів. Налаштування блоку управління здійснюється таким чином, щоб для перебігу процесу у мікроплазмовому (мікродуговому) режимі забезпечити надання управляючих сигналів на джерело струму, на зниження/підвищення густини струму обробки за умови перевищення/зменшення напруги на ванні понад установлені межі. Це дозволить оптимізувати технологічний процес за показниками стабільності та керованості, а також підвищити якість цільового продукту за рахунок підтримання більш жорстких умов синтезу покриттів.

«Фінішний модуль» передбачає проведення операцій каскадного промивання виробів (деталей) у ваннах із теплою та холодною водою для видалення залишків робочого електроліту, сушіння готової продукції відповідно до умов, визначених технологічними

інструкціями. Після цього здійснюється перевірка якості формування покриттів та їх основних характеристик у блоці контролю.

Якісний контроль сформованого покриття здійснюється за зовнішнім виглядом і міцністю зчеплення з металом-носієм. Покриття повинно рівномірно вкривати оброблену поверхню, не мати тріщин, сколів відшарування та здуття. Контроль міцності зчеплення покриттів з металом-носієм контролюють методами полірування, зламу та нагріву. Після проведення визначених циклів випробувань на контрольованій поверхні не має спостерігатися здуття або відшарування покриття. Розтріскування покриття без відшарування при цьому не враховується. Кількісними параметрами контролю є товщина покриттів, їх питомий опір, механічні показники (мікротвердість, швидкість абразивного зношування), поруватість (за наявності вимог конструкторської документації), хімічний та фазовий склад.

Відповідно до технологічних інструкцій (конструкторської документації) за потребою може здійснюватись фінішна механічна обробка виробів (деталей) зі сформованим покриттям для досягнення необхідних геометричних розмірів.

В цілому, для технологічного процесу, організованого з урахуванням зазначених особливостей, прогнозованим є зниження вартості готової продукції за рахунок зменшення витрат на запуск виробництва, обслуговування та модернізацію виробничих ліній при підвищенні безпеки працюючого персоналу.

Особливості організації технологічного процесу формування електрохімічних нанокмпозитів

На виробництві технологічний процес реалізують з використанням автоматичних автооператорних ліній. Формування покриттів здійснюють у гальванічних ваннах зі склопластику, поліпропілену, інших подібних матеріалів або з листової сталі з наступним футеруванням хімічно стійкими матеріалами (резиною, поліетиленом, тощо). Ванни обов'язково оснащують системами водяного охолодження проточною водою та примусового перемішування робочого розчину, а також шинами зі сплаву алюмінію. Для забезпечення технології формування джерело струму повинно передбачати регулювання вихідної напруги та за потужністю забезпечувати обробку розрахованої кількості деталей.

Підвіски для виробів виготовляються для ванн та деталей конкретних геометричних розмірів, конфігурацій та типів. Підвіски обов'язково ізолюються пластизолем або іншими спеціальними електроізоляційними матеріалами, за виключенням місць контакту із деталлю. Жорсткість контакту між деталлю та підвіскою має забезпечуватись різьбовим з'єднанням або іншим примусовим притискачем.

Для запобігання негативного впливу викидів із технологічних ванн їх обладнують витяжними пристроями. Вибір типу бортового відсмоктувача визначається вимогами до санітарно-гігієнічних умов праці, конструкцією та техніко-економічними розрахунками обладнання. Відсмоктувачі виготовляють з вініпласту, поліпропілену або інших хімічно стійких матеріалів.

До технологічного обладнання, що використовується в технологічному процесі, висуваються вимоги щодо наявності трьохфазної електричної мережі ($U = 380 \text{ В}$, $f = 50 \text{ Гц}$) для забезпечення електроживлення процесу, обладнання витяжною примусовою вентиляцією для видалення газових або крапельних викидів з поверхні ванни або боксу, в якому вона розміщена, а також достатньої площі технологічних приміщень.

Під час технологічного процесу небезпечними та шкідливими виробничими чинниками є: підвищений рівень електробезпеки через використання потужних джерел електричного струму, що при порушенні правил експлуатації може викликати електротравми; токсична дія хімічних речовин через використання значної кількості агресивних електролітів та розчинів; підвищена температура робочого обладнання та виробів, тощо.

Обладнання та інструмент, що використовуються у технологічних процесах, мають відповідати вимогам державних стандартів, технічним умовам та технічній документації.

Категорії приміщень та виробничих будівель визначаються відповідно до існуючих норм в залежності від кількості та вибухонебезпеки матеріалів та речовин, що в них розміщуються. Завантаженість робочих приміщень технологічним обладнанням, як правило, не повинна перевищувати 25 %. Розміщення технологічного обладнання рекомендовано здійснювати таким чином, щоб забезпечити послідовність технологічних операцій та максимально зменшити кількість потоків вантажів, особливо тих, що рухаються у зворотних напрямках та можуть перетинатися. Рекомендовано обладнання майданчиків для складання виробів (деталей) біля робочих місць. Категорично заборонено складання продукції у проходах та коридорах.

Враховуючи особливості організації технологічного процесу та наявного обладнання, працівники мають проходити медичний огляд та періодичну перевірку знань техніки безпеки відповідно до діючих законодавчих норм. Працюючий персонал має бути забезпечений спецодягом, гумовими рукавицями, захисними окулярами та прогумованими фартухами.

Слід зауважити, що розроблена технологія є ресурсозберігаючою та передбачає утилізацію тепла, що виділяється під час електрохімічного

синтезу, зокрема плазмо-електролітного формування, шляхом направлення потоку теплоносія на підтримку температурного режиму ванн теплового та гарячого промивання.

SWOT-аналіз результатів дослідження

Strengths. Сильними сторонами розроблених технологій є їх ресурсозбереженість та можливість поверхневої електрохімічної обробки широкого кола металевих конструкційних матеріалів (низьколегована сталь, сірий чавун, сплави алюмінію та титану) із синтезом на їх поверхні поліфункціональних композитних покриттів.

Позитивним фактором використання розроблених технологічних підходів є можливість формування рівномірних та щільних тонкошарових нанокompозитів на здійснення електрохімічного синтезу у нетоксичних робочих електролітах із можливістю гнучкого керування цільовими властивостями синтезованих матеріалів варіюванням основних параметрів процесу.

Weaknesses. Слабкі сторони запропонованих технологій пов'язані із необхідністю використання систем контролю та підтримання технологічних параметрів процесу електрохімічної обробки в указаних інтервалах залежно від типу оброблюваного матеріалу. Недодержання рекомендованих параметрів може бути однією із причин зниження якісних та кількісних параметрів синтезованих покриттів. Організація технологічного процесу в цілому потребує використання систем автоматизації та контролю, а також додержання робочим персоналом заходів електробезпеки.

Opportunities. Перспективи подальшого розвитку запропонованих технологій пов'язані з їх подальшою уніфікацією, зокрема з адаптацією до електрохімічної обробки конструкційних матеріалів інших типів. В той же час окремим напрямом досліджень є розширення спектра функціональних властивостей синтезованих нанокompозитів за рахунок розширення кола допантів, що інкорпуються до їх металевої матриці, в т.ч. досягнення синергетичного ефекту на адитивності властивостей компонентів сформованих металоксидних систем. Прогнозовано це дозволить підвищити ефективність та розширити сферу їх використання.

Threats. Складність використання одержаних результатів дослідження може бути пов'язана із декількома факторами. Основними з них є: якість оброблюваного конструкційного матеріалу та реактивів для приготування робочих розчинів, а також додержання рекомендованих параметрів електрохімічного синтезу. Крім того, важливе значення має оснащення технологічних ділянок сучасним обладнанням. Перевага має надаватися мобільним багатофункціональним системам із функціями програмування та автоматизації технологічного процесу.

Додаткові витрати підприємств під час впровадження запропонованих технологій передусім будуть пов'язані із модернізацією існуючих гальванічних ділянок, закупівлею сертифікованих матеріалів та обладнання, підвищення кваліфікації робочого персоналу.

ВИСНОВКИ

Катодним осадженням та плазмо-електролітною обробкою у лужних розчинах комплексних цитратних та дифосфатних електролітів з додаванням солей металів-допантів на поширених конструкційних матеріалах сформовані металоксидні покриття, що володіють комплексом підвищених функціональних характеристик (мікротвердість, корозійна тривкість, каталітична активність). Визначені основні чинники впливу, варіювання яких дозволяє гнучко керувати процесом електрохімічного синтезу, а відтак і властивостями одержаних матеріалів. Показано, що за оцінкою морфології та топографії поверхневих шарів з урахуванням фазової структури, синтезовані матеріали є нанокompозитами, що складаються із матриці (фази) основного металу, в яку інкорпоровані додаткові компоненти. Визначені особливості є передумовою комплексу підвищених функціональних характеристик. Запропоновані електрохімічні технології позиціонуються як ресурсозберігаючі та екологічно безпечні.

Виявлені закономірності стали основою для розроблення узагальненої схеми організації технологічного процесу формування поліфункціональних композитів на основі модульного підходу.

АНОТАЦІЯ

Проведено комплекс досліджень щодо визначення особливостей формування електрохімічних покриттів із заданими якісними та кількісними параметрами на поширених конструкційних матеріалах (низьколегована сталь, сірий чавун, сплави вентильних металів). Отримані результати стали підґрунтям розробки ресурсозберігаючої електрохімічної технології синтезу поліфункціональних нанокompозитів.

Встановлено чинники варіативності розроблених технологій, варіювання яких дозволяє впливати на параметри модифікованої поверхні та керувати синтезом цільового покриття. Проведений комплекс експериментальних досліджень та аналіз функціональних властивостей одержаних систем, дозволили сформувати рекомендації щодо галузей практичного використання синтезованих матеріалів. Встановлені закономірності використані під час розроблення узагальненої схеми технологічного процесу з використанням модульного підходу в організації та функціонуванні виробничих ліній з контролем якості готової продукції.

Ресурсозбереженість, економічна та екологічна привабливість запропонованих технологічних розробок полягає у скороченні кількості

технологічних операцій (стадій) та загальної тривалості технологічного процесу формування покриттів із розвинутою поверхнею, високою адгезією до металу-носія та заданими функціональними властивостями.

Подяки

Дослідження виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України в рамках проекту ДР № 0121U109542.

Література

1. Yar-Mukhamedova G.Sh., Sakhnenko N. D., Ved M. V. Nano-composite electrolytic coatings with defined functional properties. *Almaty: Kazakh University*, 2020. 180 p.

2. Суслов А. Г., Безъязычный В. Ф., Панфилов Ю. В., Бишутин С. Г. Инженерия поверхности деталей. М. : Машиностроение, 2008. 320 с.

3. Ved' M. V., Sakhnenko, N. D., Yermolenko, I. Y., Nenastina T. A. Nanostructured Functional Coatings of Iron Family Metals with Refractory Elements. In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds) *Nanochemistry, Biotechnology, Nanomaterials, and Their Applications. NANO 2017. Springer Proceedings in Physics*. 2018. Vol. 214. P. 3–34.

4. Сахненко М. Д., Ведь М. В., Каракуркчі Г. В., Єрмоленко І. Ю., Зюбанова С. І. Ресурсозаощаджувальна технологія відновлення зношених деталей. *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2013. № 2. С. 9–13.

5. Sulka G. *Nanostructured Anodic Metal Oxides*. Elsevier, 2020. 484 p.

6. Похмурський В. І., Студент М. М., Довгунік В. М., Похмурська Г. В., Сидорак І. Й. Електродугові відновні та захисні покриття. Львів, 2005. 192 с.

7. Liu X., Chu P. K., Ding Ch. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2004. Vol. 47, Is. 3–4. P. 49–121. doi:10.1016/j.mser.2004.11.001.

8. Rudnev V. S. Micro- and nano-formations on the surface of plasma electrolytic oxide coatings on aluminum and titanium. *Surface and Coating Technology*. 2013. Vol. 235. P. 134–143.

9. Nabiyouni, G., Saeidi, Sh., Kazeminezhad, I. Magnetic and nanostructural characteristics of electrodeposited supermalloy (Ni-Fe-Mo) thin films. *Research and Reviews in Materials Science and Chemistry*. 2012. Vol. 1, No. 1. P. 1–14.

10. Karakurkchi A. V., Sakhnenko N. D. Functional coatings on valve metals in surface treatment technologies. *Actual problems of natural sciences: modern scientific discussions* : Collective monograph. Riga : Izdevniecība “Baltija Publishing”, 2020. P. 275–299.

11. Токарева И. А., Байрачный Б. И. Наноструктурированные анодные оксидные покрытия на вентильных металлах – задачи и возможности. *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии: Сборник научных праць*. 2017. Т. 15, № 4. С. 713–740.

12. Эпельфельд А. В., Белкин П. Н., Борисов А. М., Васин В. А., Крит Б. Л., Людин В. Б., Сомов О. В., Сорокин В. А., Суминов И. В., Францкевич В. П. Современные технологии модификации поверхности материалов и нанесения защитных покрытий : в 3 т. / Т. 1 : Микродуговое оксидирование. Реноме СПб, 2017. 648 с.

13. Ведь М. В., Сахненко М. Д. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей. Харків : Новое слово, 2010. 272 с.

14. Ермоленко І. Ю., Каракуркчі Г. В., Ведь М. В., Сахненко М. Д. Гальванічні покриття тернарними сплавами заліза: формування, властивості. Харків : ФОП Бровін О. В., 2019. 248 с.

15. Каракуркчи А. В., Ведь М. В., Сахненко Н. Д., Зюбанова С. И., Ермоленко И. Ю. Электроосаждение двойных и тройных сплавов железа из цитратных электролитов. *Нанотехнологии. Наука и производство*. 2014. Т. 30, № 3. С. 24–26.

16. Yermolenko I., Ved' M., Karakurkchi A., Proskurina V., Sknar I., Kozlov Ya., Sverdlukovska O., Sigunov O. Research into influence of the electrolysis modes on the composition of galvanic Fe–Co–Mo coatings. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. No. 3/12(87). P. 9–15.

17. Sachanova Yu. I., Sakhnenko N. D., Ved M. V., Yermolenko I. Yu., Pospelov A. P. The role of electrolysis regimes in the formation of metal and metal oxide coatings from complex citrate electrolytes. *Promising materials and processes in applied electrochemistry* : Monograph / editor-in-chief V S. Barsukov. Kyiv : KNUITD, 2020. P. 100–107.

18. Сахненко Н. Д., Овчаренко О. О., Ведь М. В. Металоксидні наноккомпозити : синтез і властивості : монографія. Харків: ФОП Бровін О. В., 2019. 156 с.

19. Protsenko V. S., Tsurkan A. V., Vasil'eva E. A., Baskevich A. S., Korniy S. A., Cheipesh T. O., Danilov F. I. Fabrication and characterization of multifunctional Fe/TiO₂ composite coatings. *Materials Research Bulletin*. 2018. Vol. 100. P. 32–41. doi:10.1016/j.materresbull.2017.11.051

20. Гнеденков С. В., Синябрюхов С. Л., Сергиенко В. И. Композиционные многофункциональные покрытия на металлах и сплавах, формируемые плазменным электролитическим оксидированием. Владивосток : Дальнаука, 2013. 460 с.

21. Хімач Н. Ю., Полункін Є. В. Наноструктуровані каталізатори. *Каталіз і нефтехімія*. 2012. № 21. С. 86–98.

22. Rudnev V. S. Multiphase Anodic Layers and Prospects of Their Application. *Protection of Metals*. 2008. Vol. 44, No 3. P. 263–272.

23. Сахненко М., Каракуркчі Г., Ненастіна Т., Єрмоленко І., Корогодська А. Особливості технології КЕП для еко-та енерготехнологій. *Вісник НТУ «ХПИ». Серія: Нові рішення у сучасних технологіях*. 2021. № 3. С. 89–96.

24. Ермоленко И. Ю. Исследование особенностей катодного восстановления железа из электролитов на основе Fe (III). *Технологический аудит и резервы производства*. 2014. Т. 4, № 1. С. 44–48.

25. Ненастина Т. А., Сахненко Н. Д., Ведь М. В. Электродные процессы с участием пиррофосфатных комплексов. *Вісник НТУ «ХПИ»*. 2013. № 64(1037). С. 93–97.

Information about the authors:

Karakurkchi Hanna Volodymyrivna,

Doctor of Technical Sciences, Senior researcher,
Head of the Scientific and Methodological Department,
National Defense University of Ukraine
named after Ivan Cherniakhovskiy
28, Povitroflotskyi ave., Kyiv, 03049, Ukraine

Sakhnenko Mykola Dmytrovych,

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Head of the Department of Physical Chemistry
National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”
2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine

Yermolenko Iryna Yuriivna,

Doctor of Technical Sciences, Senior researcher,
Associate Professor at the Physical Chemistry Department
National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”
2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine

Korogodskaya Alla Mykolaivna,

Doctor of Technical Sciences,
Head of the Department of General and Inorganic Chemistry
National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”
2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine

Yar-Mukhamedova Gulmira Sharipovna,

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor,
Institute of Experimental and Theoretical Physics,
Al-Farabi Kazakh National University
71, Al-Farabi ave., Almaty, 050040, Kazakhstan