

## РЕСУРСОЩАДНІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ В РЕАЛІЗАЦІЇ ПАРАДИГМИ ІНДУСТРІЇ 4.0

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

### ВСТУП

Проблема створення високоефективних технологій в електрохімічному матеріалознавстві набуває особливого значення в поточний час в наслідок декількох обставин. По-перше, особливу актуальність трансформація економіки набуває з огляду на воєнний стан в Україні, зумовлений російською навалою, що стало викликом для всієї світової спільноти. По-друге, така перебудова промислового виробництва має здійснюватись відповідно до вимог Індустрії 4.0, що є світовим трендом сучасності в розвинених країнах. Дійсно, кіберфізичні системи створюють віртуальні копії об'єктів фізичного світу, контролюють фізичні процеси і приймають децентралізовані рішення. Вони здатні об'єднуватись в одну мережу, взаємодіяти в режимі реального часу, самоналагоджуватися і самонавчатися. Важливу роль відіграють інтернет-технології, що забезпечують комунікації між персоналом та машинами. Підприємства виробляють продукцію відповідно до вимог індивідуального замовника, оптимізуючи собівартість виробництва. Саме на засадах Індустрії 4.0 ґрунтується і спектр електрохімічних технологій, що реалізуються із залученням великих баз даних, хмарних та інтернет-технологій, засобів штучного інтелекту та інших сучасних засобів організації електрохімічних систем і промислового виробництва<sup>1</sup>.

Зауважимо, що підґрунтя такого напрямку еволюції електрохімічних технологій в Україні не є надбанням лише сьогодення, а ґрунтується на значних здобутках наукових шкіл країни, зокрема і харківських політехніків. Істотно, обсяг монографії не дозволяє провести детальний аналіз наших численних напрацювань з проблеми енерго-, матеріало- та ресурсозаощадження, серед яких гальванохімія багатокомпонентних і синергетичних сплавів<sup>2,3</sup>, нанорозмірних

---

<sup>1</sup> Колбасов Г. Я., Кублановський В. С., Берсірова О. Л., Сахненко М. Д., Ведь М. В., Кутий О. І., Решетняк О. В., Посудієвський О. Ю. Електрохімія функціональних матеріалів і систем. *Укр. Хім. Журнал*, 2021. Т. 86. № 3. С. 61–76.

<sup>2</sup> Ведь М. В., Сахненко М. Д. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей: монографія. Харків: НТУ «ХПІ», 2010. 272 с.

композитів з металевою і оксидною матрицями<sup>4,5</sup>, наноламінатів, моно- та гетерооксидних покриттів з широким спектром функціональних властивостей різноманітного призначення<sup>6,7</sup>, електрохімічний моніторинг захисних металевих, оксидних та полімерних покриттів і прогнозування їх ресурсу в умовах експлуатації<sup>8,9</sup>, та ін. За таких обставин зосередимо увагу лише на деяких взаємопов'язаних аспектах електрохімічного матеріалознавства, які є актуальними в поточний час.

При створенні наукоємної продукції, до числа якої за всіма системотвірними ознаками підпадають і інноваційні технології електрохімічного синтезу вищезначених матеріалів і покриттів пріоритет віддають функціональним властивостям останніх – електро- і фотокаталітичним, протикорозійним, фізико-механічним, трибологічним, магнітним, резистивним, сенсорним і т. і., при цьому враховують і можливість керування топографією осадів для створення напередзаданого ступеня розвинення поверхні і кристалічності, фрактальність, текстуру, морфологію, поруватість, внутрішні напруження та інші важливі параметри матеріалів. Якщо обмежити коло розглянутих питань лише проблемами інженерії поверхні, як одному з наріжних каменів електрохімічного матеріалознавства, то

---

<sup>3</sup> Байрачная Т., Ведь М., Сахненко Н. Электролитические сплавы вольфрама. Получение и свойства : монография. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. 164 с.

<sup>4</sup> Karakurkchi H., Ved' M., Yermolenko I., Sakhnenko M. Electrolytic coatings Fe-Mo(W) and Fe-Mo-W, Monograph. LAP VDM Publishing, Saarbrücken, Germany, 2019. 194 p.

<sup>5</sup> Yar-Mukhamedova G.Sh., Sakhnenko N. D., Ved M. V. Nanocomposite electrolytic coatings with defined functional properties. Almaty : Kazakh University, 2020. 180 p.

<sup>6</sup> Maryna V. Ved', Nikolay D. Sakhnenko, Iryna Yu. Yermolenko, and Tatyana A. Nenastina. Nanostructured Functional Coatings of Iron Family Metals with Refractory Elements. Chapter 1 in the book *Nanochemistry, Biotechnology, Nanomaterials, and Their Applications*, Springer Proceedings in Physics 214, O. Fesenko, L. Yatsenko (eds.). Springer International Publishing AG, part of Springer Nature, 2018. P. 3–34.

<sup>7</sup> G. G. Yar-Mukhamedova, M. Ved', N. Sakhnenko, T. Nenastina. Composition electrolytic coatings with given functional properties. *Applied Surface Science*, Publisher: IntechOpen, London, UK, 2019, P. 93–109.

<sup>8</sup> Каракуркчі Г. В., Сахненко М. Д., Майба М. В., Горохівський А. С. Функціональні покриття в інженерії поверхні деталей силових установок автомобільної та бронетанкової техніки. *Науково-технічні підходи до вирішення актуальних проблем розбудови сектору безпеки і оборони* : колективна монографія. Одеса : Видавничий дім «Гельветика», 2021. С. 210–236.

<sup>9</sup> Yermolenko I. Y., Karakurkchi H. V., Ved M. V., Sakhnenko N. D. The Investigation of Morphology, Topography, and Surface Fractality of Heterooxide Composite Coatings. In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds) *Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications*. NANO 2020. *Springer Proceedings in Physics*. 2021. Vol. 263. P. 459–479.

попри бажання аналізувати фазичні кінетичні закономірності перебігу численних спряжених і суміщених стадій, зосередимось лише на практичних аспектах, які саме і зумовлюють інноваційність технологій.

Загальновідомо, що головне завдання поверхневої обробки цільових виробів, як однієї зі стадій виробництва кінцевої продукції, полягає в наданні поверхні матеріалу, з якого виготовляють конкретну деталь, зазвичай з низькими споживчими характеристиками і тому не вельми коштовного, деякої наперед заданої сукупності важливих функціональних властивостей шляхом формування на оброблюваній поверхні покриття, який саме і забезпечує затребувані характеристики і відповідає за їх функціональне призначення. Іншим аспектом цієї проблеми є поверхнева обробка висококолегованих матеріалів, сенс якої полягає або у наданні відповідної морфології, зокрема нержавіючим сталям як носіям каталітичних покриттів, або сплавам алюмінію та титану з метою інкорпорації в поверхневі оксидні шари легувальних компонентів для створення відповідних сенсорних, електро- і фотокаталітичних систем. Сенс проблеми в даному випадку зумовлений високим хімічним опором означених матеріалів і гетерорезистивністю оброблюваної поверхні, що суттєво ускладнює застосування електрохімічних технологій, як найменш вартісних, для розв'язання завдань інженерії поверхні. Одним з найефективніших шляхів подолання перелічених перешкод вважаємо запропоновану свого часу М. В. Ведь<sup>10</sup> парадигму електрохімічного матеріалознавства, яка полягає у гомогенізації оброблюваних поверхонь і анігіляції їх гетерорезистивності розпаралелюванням анодних процесів з метою розчинення легувальних елементів з поверхневих шарів та одночасного оксидування основної матриці сплаву.

Виклад саме такої концепції застосування електрохімічних технологій для розв'язання завдань інженерії поверхні і обумовив напрям даної роботи.

## **1. Електрохімічна гомогенізація поверхні висококолегованих сплавів**

Сплави алюмінію (СА) в теперішній час є широко розповсюдженими конструкційними матеріалами в багатьох галузях, зокрема авіаційній і хімічній, комунальному господарстві і т.і. Високі фізико – механічні властивості сплавів, зокрема, дуралюмінів, зумовлені застосуванням легувальних елементів, таких як магній, манган, мідь і силіцій, за присутності яких утворюються інтерметалічні сполуки (ІМС), які призводять до збагачення поверхні значною кількістю локальних структур, від нано- до мезорозмірних, доля яких може бути значно.

---

<sup>10</sup> Ведь Марина Віталіївна. Науковці України – еліта держави. Том VI. К.: Видавництво ЛОГОС Україна, 2020. С. 215.

Легування алюмінію магнієм, манганом, залізом, кремнієм, міддю і іншими компонентами підвищує міцність, твердість, сприяє набуттю жароміцності та інших властивостей. В той же час відбуваються також і небажані зміни: неминуче знижується електропровідність, у багатьох випадках погіршується корозійна стійкість в агресивних середовищах, підвищується відносна щільність. Причиною цього є гетерогенність структури і поверхні матеріалів, зумовлена утворенням інтерметалічних сполук легувальних компонентів з основним металом і домішками, що ускладнює процес обробки алюмінієвих сплавів, особливо з нанесенням покриттів значної товщини. Це створює проблему стабілізації таких гетерорезистивних металевих систем і розробки теоретичного підґрунтя технологічних операцій обробки сплавів для зменшення гетерогенності. На інтерметаліди припадає значна частина поверхні високолегованих СА, а оскільки електродні потенціали ІМС суттєво різняться, в умовах експлуатації сплави являють собою гетерорезистивну систему. Локалізація означених ІМС в приповерхневому шарі зумовлює відмінність корозійно-електрохімічних властивостей сплавів, враховувати які можна з використанням безрозмірного параметра  $\theta_i$  – питомої площі поверхні, на яку припадає даний структурний елемент. Так, для сплавів типу Д16 значна доля поверхні припадає на інтерметалід Al-Cu-Mg, тому граничний стан можна описати як:

$$\theta(\text{ІМС}) \gg 0, \theta(\text{Al}) > 0, \theta(\text{Cu}) \rightarrow 0, \theta(\text{Mg}) \rightarrow 0. \quad (1)$$

Легування сплаву АМц манганом позитивно впливає на його корозійно-електрохімічну поведінку завдяки утворенню  $\text{Al}_6(\text{Fe}, \text{Mn})$ ,  $\text{AlFeSiMn}$  та інших сполук з від'ємним електродним потенціалом<sup>11</sup>, однак при загальному зниженні гетерорезистивності поверхні відбувається зростання її реакційної здатності, тому варіативність електродних потенціалів СА і ІМС в широких межах (табл. 1) необхідно враховувати при розробці складів електролітів і режимів анодного оксидування. Зокрема, підвищений вміст міді негативно впливає на товщину і мікротвердість оксидів, тому на сплавах Д1 і Д16 можна одержати оксидні покриття товщиною 30...50 мкм, а якщо вміст міді перевищує 5%, то товстошарове оксидування не застосовують взагалі.

---

<sup>11</sup> Сияевский В. С., Вальков В. Д., Калинин В. Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. 2-е изд. М. : Металлургия, 1986. 368 с.

**Потенціали корозії  $E_{кор}$  алюмінієвих сплавів та інтерметалідів  
в розчині 0,5 М NaCl**

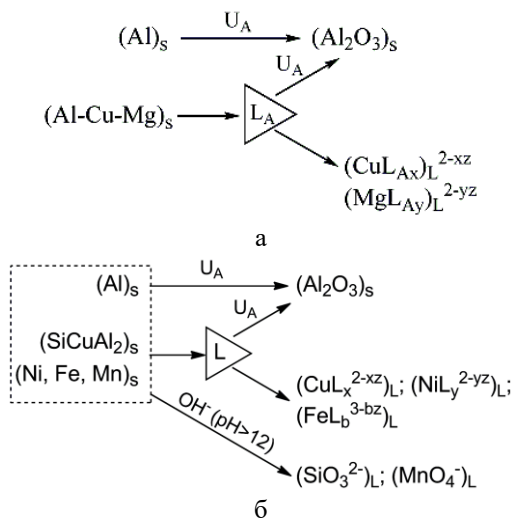
Система	$-E_{кор}, В$
Д16Т, Д1Т	0,37...0,39
АМц	0,62...0,69
Al <sub>2</sub> Cu	0,37...0,42
Al <sub>2</sub> CuMg	0,67...0,69
Al <sub>6</sub> Mn	0,58...0,61
Al <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub>	0,93...1,00
Al <sub>2</sub> MgSi	1,15
Al <sub>3</sub> Fe	0,14...0,33
Al <sub>3</sub> Ni	0,21...0,49
Mn (Fe, Si)	0,52

Силіційвмісним сплавам типу АЛ25 та ін. притаманні ті ж самі закономірності, які визначають їхні фізико-хімічні властивості та суттєво ускладнюють застосування електрохімічних технологій в інженерії поверхневої обробки. Тому можна очікувати, що ефективність процесів окисування високолегованих сплавів алюмінію буде суттєво вища, якщо парціальні реакції анодного процесу розпаралелити, тобто реалізувати процес анодної обробки в межах вищенаведеної парадигми електрохімічного матеріалознавства. Візуалізувати сенс такої парадигми можна, якщо результат реалізації електрохімічного процесу  $V$ , що перебігає в умовах зовнішньої поляризації струмом  $j_A$  за присутності в електроліті визначеного реактанта  $L$ , надати граничним співвідношенням питомих площ локалізації окремих структурних елементів, до яких, окрім ІМС, віднесено і  $MOx$  – оксиди основної матриці сплаву

$$V(L) \xrightarrow{j_A} \begin{cases} \theta(MOx) \rightarrow 1 \\ \theta(ІМС) \rightarrow 0 \end{cases} \quad (2)$$

Таким чином, для ефективного анодного окисування високолегованих сплавів типу Al-Cu-Mg, Al-Si, Al-Cu-Mn-Fe та ін. необхідно створити умови, за яких парціальні реакції окиснення складових СА перебігатимуть одночасно, а їх швидкості будуть співставимими. Таку процедуру можна надати схемою (рис. 1), що враховує одночасний перебіг декількох реакцій, зокрема анодного окисування алюмінію з основної матриці сплаву  $(Al)_S$  та його інтерметалідів  $(Al-Cu-Mg)_S$  і

(SiCuAl<sub>2</sub>)<sub>s</sub>, а також іонізацію сплавотвірних компонентів з утворенням комплексів, здатних розчинитись в об'ємі електроліту.



**Рис. 1. Схема паралельних реакцій при анодному окисуванні сплавів алюмінію Д16 (а) та АЛ25 (б) при напрузі  $U_A$  за присутності ліганду L**

Це можливо за умови введення до складу електроліту ліганду L, який задовольняв би ряду вимог, серед яких:

- здатність до утворення комплексів  $(M_xL_y)_L$  зі сплавотвірними легувальними елементами ІМС, зокрема такими як Cu, Mn і Mg;
- висока розчинність ліганду і утворених комплексів,
- сумісність з компонентами електроліту окисування,
- нетоксичність і індиферентність ліганду до електродних реакцій;
- термічна та хімічна стабільність, зокрема стійкість проти окиснення повітрям,
- бажано невисока собівартість реагента.

За результатами опрацювання інформаційних баз даних серед обмеженої кількості імовірних лігандів, що задовольняли б означеному переліку висунутих суперечливих вимог, нами обрано<sup>12</sup> дифосфат-іон

<sup>12</sup> Nikolay D. Sakhnenko, Maryna V. Ved, and Ann V. Karakurkchi. Nanoscale Oxide PEO Coatings Forming from Diphosphate Electrolytes. Chapter 38: in the book *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications, Springer Proceedings*

різних ступенів протонування  $L_A \in \{P_2O_7^{4-}, HP_2O_7^{3-} \dots\}$ . На користь правочинності такої гіпотези свідчить той факт, що константи нестійкості дифосфатних комплексів сплавотвірних елементів СА (табл. 2) відбивають їх достатньо високу міцність і знаходяться практично в одному інтервалі  $pK \approx 8,0$ .

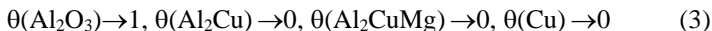
При цьому високий рівень рН розчинів дифосфату ( $pH > 9$ ) сприяє розчиненню таких елементів, як силіцій і манган, оскільки перший є нестійким у лужних середовищах, а другий виявляє здатність до розчинення з утворенням оксоаніонів.

Таблиця 2

**Константи нестійкості дифосфатних комплексів компонентів сплаву Д16**

<b>Комплексоутвірний іон</b>	<b>pK<sub>1</sub></b>	<b>pK<sub>1,2</sub></b>
Cu <sup>2+</sup>	7,6	12,45
Mg <sup>2+</sup>	7,2	-
Ni <sup>2+</sup>	5,82	7,19
Zn <sup>2+</sup>	8,7	11,0
Fe <sup>3+</sup>	?	5,55

Міцність дифосфатних комплексів зазвичай зменшується при протонуванні ліганду, тому обробку необхідно вести при достатньо високих значеннях рН, коли вказаний аніон присутній або в повністю депротонованій ( $pH \geq 8,5$ ), або монопротонованій формі. При обробці СА, що різняться складом легувальних компонентів від вищезгаданих, керування міцністю утворюваних комплексів можна варіюванням рН розчину. В цих умовах найбільш інформативною оцінкою динаміки і ефективності процесу формування оксидного покриття з високими функціональними властивостями буде, як на цьому наголошувалось вище, змінення питомих площ локалізації структурних елементів СА, головним чином ІМС, і утворюваних оксидів алюмінію, яке, по аналогії з (2) можна надати в формі співвідношень:



Сукупність одержаних даних склала підґрунтя для розробки наукових підстав керування процесом анодного оксидування високолегованих сплавів алюмінію в межах запропонованої схеми (рис. 1) і дозволила підійти до обґрунтування складу робочих розчинів і

технологічних режимів електролізу. Зазначимо, що саме в межах запропонованої парадигми, як структурного елемента Індустрії 4.0 в царині електрохімічних технологій, стає можливим реалізувати ще один із наріжних аспектів електрохімічного матеріалознавства – повна відмова від емпіричних пошуків складів електролітів, параметрів і режимів електролізу на користь результатам розрахунків.

## **2. Енерго- та ресурсощадні технології анодної обробки високолегованих сплавів алюмінію і титану**

Зразки промислових сплавів алюмінію і титану товщиною 2,0 мм піддавали анодному окисдуванню в різних за складом розчинах електролітів. Застосовували кислі ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), лужні ( $\text{KOH}$ ) і дифосфатні ( $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) розчини варійованої концентрації. Окисдування проводили як в класичному варіанті доіскрового фарадеївського анодування, так і в плазмоелектролітному режимі при гальваностатичній поляризації густиною струму 500–2000 А/м<sup>2</sup> і кінцевою напругою 120–240 В. Окисдування здійснювали із застосуванням примусового охолодження.

Для дослідження поверхні зразків використовували сканівний електронний мікроскоп ZEISS EVO 40XVP. Зображення поверхні зразків отримували за допомогою реєстрації вторинних електронів (BSE) шляхом сканування електронного пучка по поверхні, які дозволяли з високою роздільною здатністю та контрастністю досліджувати топографію поверхні. Світлини поверхні отримували при збільшеннях 100–2000, для обробки зображень використовували програмне середовище Smart SEM. Хімічний склад поверхні досліджували за характеристичним рентгенівським спектром, який реєстрували енерго-дисперсійним спектрометром INCA Energy 350. Збудження рентгенівського випромінювання здійснювали опроміненням зразків пучком електронів з енергією 15 кеВ. Поляризаційні дослідження проводили на потенціостаті IPC Pro–M. Швидкість сканування потенціалу варіювали в межах  $s = 10^{-3}$ – $10^{-1}$  В/с. З аналізу вольтамограм визначали головні кінетичні параметри електродних реакцій – коефіцієнти Тафеля, коефіцієнт переносу заряду  $\alpha$  та густину струму обміну  $j_0$ .

Загальновідомо застосування методів плазмоелектролітного окисдування (ПЕО) (мікродугового, анодноіскрового) для одержання оксидних покриттів на вентильних металах<sup>13, 14</sup>.

---

<sup>13</sup> Черненко В. И., Снежко Л.А., Папанова И.И., Литовченко К. И. Теория и технология анодных процессов при высоких напряжениях. К. : Наукова думка, 1995. 208 с.

<sup>14</sup> Суминов И. В. Плазменно-электролитическое окисдирование (теория, технология, оборудование) / И.В. Суминов, А.В. Эпельфельд, В.Б. Людин и др. М. : ЭКОМЕТ, 2005. 368 с.



Застосування запропонованих нами дифосфатів лужних металів в ролі головних компонентів електролітів для ПЕО дозволило наносити оксидні покриття значної товщини на сплави алюмінію і титану різного складу і природи. ПЕО обробка таких сплавів дозволяє формувати багатофункціональні покриття з широким комплексом властивостей: міцних і зносостійких, каталітично активних і електроізоляційних, термо- та корозійностійких і т.і.

Раніше було встановлено<sup>15</sup>, що швидкість зростання напруги формування оксидного покриття  $dU/dt$ , яка свідчить про утворення бар'єрного шару, має максимальне значення на чистому алюмінії, тоді як вихід на режим іскріння для сплавів (АМц, Д16, АЛ25 та ін.) відбувається впродовж більшого терміну часу. Цей факт пояснюється витрачанням частини анодного струму на парціальні процеси розчинення ІМС з поверхневого шару сплавів.

Справедливість висунутих гіпотез повністю підтверджується і характером анодних поляризаційних залежностей (АПЗ) алюмінію і його сплавів. Так, аналіз кінетичних закономірностей оксидування досліджуваних сплавів (рис. 2) дозволив зробити висновок, що ПЕО означених матеріалів перебігає за класичним механізмом із розділенням процесу обробки на характеристичні області відповідно до наявних модельних уявлень<sup>16</sup>.

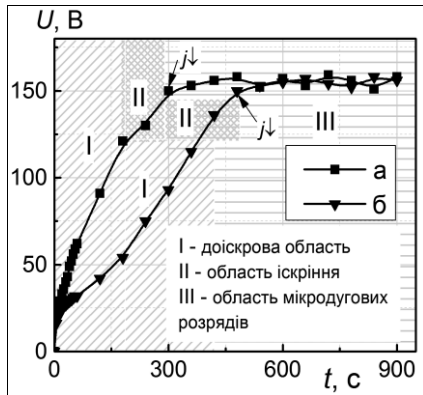
Початковий етап анодування з інтенсивним газовиділенням та стрімким зростанням напруги (доіскрова область) змінюється областю іскріння при досягненні  $U_i = 120-135$  В. За напруги 145–150 В процес переходить в область мікродугових розрядів, що візуалізується вигином залежності  $U-t$  та практично незмінним значенням  $U$ .

Даний режим при незначних осциляціях напруги в межах та  $U_{\phi} = 150-155$  В є оптимальним для формування оксидного шару. Під час ПЕО досліджуваних зразків протягом 15 хв не спостерігався перехід процесу в область дугових розрядів, який би характеризувався різким падінням напруги оксидного шару та його руйнуванням.

---

<sup>15</sup> Вєдь М. В., Лисачук Г. В., Богоявленская Е. В., Ярошок Т. П., Сахненко Н. Д. Закономерности формирования МДО систем для экотехнологий *Интегрированные технологии та энергосбережения*. 2006. № 1, С. 109–114.

<sup>16</sup> Terleeva O. P., Belevantsev V. I., Slonova A. I., Boguta D. L., Rudnev V. S. Comparison analysis of formation and some characteristics of microplasma coatings on aluminum and titanium alloys. *Prot. Met.* 2006. Vol. 42, No. 3, P. 272–278.



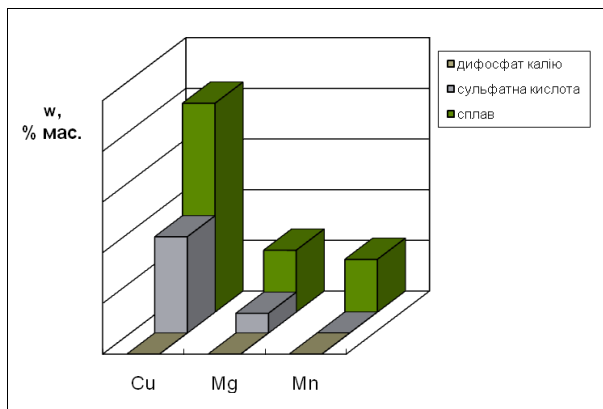
**Рис. 2. Формувальні залежності  $U-t$  плазмо-електролітного оксидування силумінів: АЛ30 (а), АК21 (б) впродовж 15 хв.**

Аналіз окремих ділянок одержаних залежностей в кожній із характеристичних областей дозволяє оцінити кінетичні закономірності процесу оксидування. Враховуючи те, що кристали кремнію у складі досліджуваних сплавів екранують оброблювану поверхню, кількісні параметри процесу обробки будуть залежати від його вмісту. Так, кут нахилу  $U-t$ -залежності для сплаву АК21 ( $\omega(\text{Si})$  21 мас. %) є меншим, ніж для сплаву АЛ30 ( $\omega(\text{Si})$  11 мас. %), тобто для виходу на режим іскріння сплаву із вищим вмістом Si необхідно більше часу, що саме і пов'язано із етапом гомогенізації оброблюваної поверхні. Поява додаткових, по відношенню до монометалевого алюмінію, хвиль і піків на АПЗ сплавів АМц і Д16 за наявності дифосфату калію на фоні 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , як і суттєве зростання струму пасивації, також відбиває участь легувальних елементів і ІМС в анодних реакціях. Зокрема, поряд з формуванням оксиду алюмінію відбувається глибоке окиснення мангану (до манганату VI або VII), про що свідчить не тільки наявність піку на АПЗ, а і той факт, що на поверхні зразків, окисдованих як в розчинах сульфатної кислоти, так і дифосфату калію, за результатами аналізу рентгенівських спектрів слідів мангану не виявлено (рис. 3).

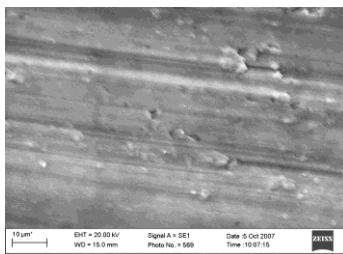
Зазначимо, що для ПЕО в сульфатних розчинах спостерігається зменшення вмісту міді і магнію, хоча в незначній мірі присутні сульфур (вмовірно, у вигляді сульфат-іонів), а у складі оксидної плівки, одержаної в розчині дифосфату, легувальні елементи відсутні повністю та наявні такі елементи як калій і фосфор, імовірно у вигляді переплаву дифосфату калію.

При цьому топографія поверхні досліджуваних зразків (Рис. 4) відбиває перехід від майже ювенільної поверхні (а) до локального анодного розчинення легувальних елементів і оксидування алюмінію

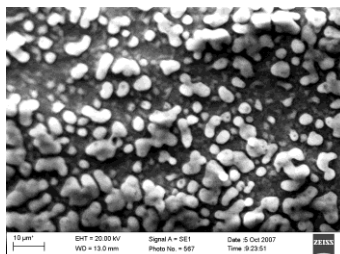
(б, в) з формуванням бар'єрної оксидної плівки та утворенням товстощарового покриву в режимі ПЕО (г).



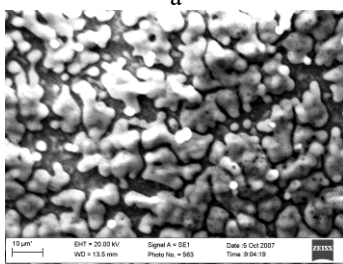
**Рис. 3.** Зміна вмісту головних легувальних компонентів (мас. %) в поверхневому шарі сплаву Д16 після 30 хв. ПЕО в розчинах дифосфату кальцію і сульфатної кислоти.



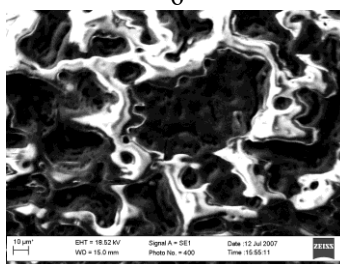
а



б



в



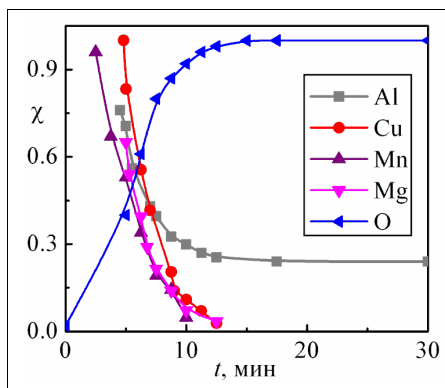
г

**Рис. 4.** Топографія поверхні сплаву Д 16 при ПЕО протягом 5 (а), 7 (б), 10 (в) та 30 (г) хвилин

В останньому випадку наявна глобулярна структура, мікропори часто сполучені між собою. Можна стверджувати, що на поверхні конверсійного шару присутня тривимірна структура-мережка, яка по глибині шару стає менш явною. За оцінкою авторів<sup>17</sup> загальна поруватість такого конверсійного шару є відносно низькою (близько 5%), що сприяє одержанню конверсійного покриття більшої товщини і поліпшує його захисні властивості.

Таким чином, гомогенізація поверхні СА за рахунок електрохімічної обробки у високоенергетичних полях в розчинах дифосфатів або інших реагентів, що задовольняють сформульованим вище вимогам, дозволяє суттєво підвищити їх функціональні властивості.

Візуалізувати динаміку вмісту легувальних компонентів у поверхневому шарі оброблюваного сплаву в процесі ПЕО можна безрозмірним параметром  $\chi = \omega(t)/\omega_s$ , тобто відношенням поточного вмісту компонента в поверхневому шарі до початкового значення. Хронограми  $\omega(t)$  (Рис. 5) відбивають зміну стану поверхні електрода, ідентичність геометрії – аналогію процесів, а деякий статистичний розкид зумовлений застосуванням результатів вимірювань на локальних ділянках поверхні при її скануванні.



**Рис. 5. Хронограми вмісту легувальних компонентів в поверхневому шарі сплаву Д16 при ПЕО в розчинах дифосфатів**

Формалізований опис стану поверхні  $\chi(t)$  відбиває той практично важливий факт, що час завершення ПЕО співпадає з майже повним розчиненням легувальних компонентів з поверхневого шару сплаву.

<sup>17</sup> J. A. Curran, T. W. Clyne Porosity in plasma electrolytic oxide coatings. *Acta Materialia*. 2006. V. 54. P. 1985–1993.

В той же час відомо, що при оксидуванні сплаву Д16 в режимі ПЕО в електролітах, що не містять дифосфати, вміст легувальних елементів в поверхневому шарі зменшується незначно<sup>18</sup>, зокрема, вміст Mn до 0,25 %, Fe – 0,2 %, а Cu – лише до 3,0 % мас.

Оксидування титану, порівняно з оксидуванням інших вентиляльних металів (алюмінію, ніобію, танталу), є найскладнішим процесом. Причина цього обумовлена можливістю утворення оксидів титану TiO<sub>x</sub> різного складу (0,75 < x < 1,3), а також Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та TiO<sub>2</sub>, які різняться структурою, хімічними та фізичними властивостями. Послідовність стадій окиснення титану відбиває схема:



яка враховує імовірність взаємодії за певних умов TiO<sub>2</sub> з металічним титаном і утворення нижчих оксидів та твердих розчинів. Тому залежності  $U(t)$  і  $dU/dt$  при оксидуванні титану, ідентичні за геометрією до відповідних залежностей алюмінію, однак відрізняються більш значними коливаннями напруги впродовж всього процесу. Зменшення швидкості  $dU/dt$  у доіскровій області свідчить, що водночас з формуванням оксидного шару на титані відбувається і його розчинення, причому перебіг конкуруючих реакцій зумовлює загальну нестабільність процесу: на залежностях спостерігаються горизонтальні плато і навіть незначне збільшення  $dU/dt$  внаслідок утворення оксидів з різним питомим опором.

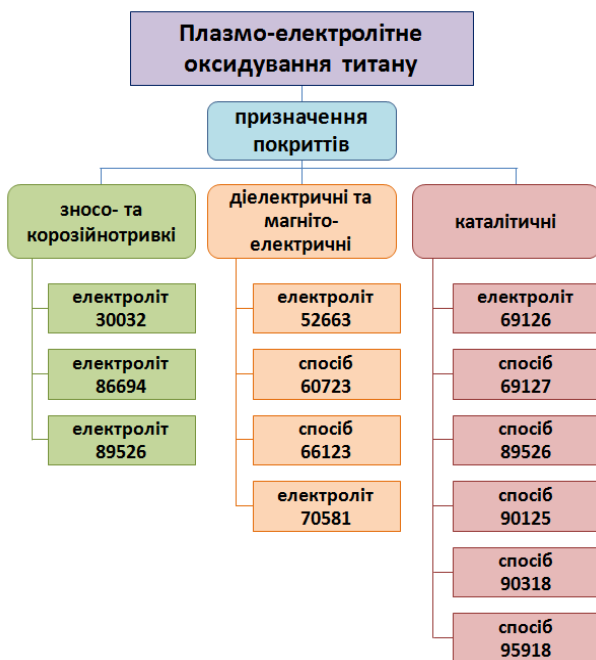
Нестабільність похідної  $dU/dt$  в іскровій та мікродуговій областях і навіть зсув її у негативний бік пов'язані з рядом обставин, зокрема:

- зменшенням опору оксиду, що утворюється, внаслідок появи зон іскрового пробоя півки;
- зниженням питомого опору діоксиду титану при зростанні температури у зоні розрядів;
- можливим відновленням діоксиду титану металічним титаном до оксидів з нижчою валентністю, які завдяки напівпровідниковому або металічному характеру також мають більш низький опір та ін.

Та навіть з огляду на такий стан речей вищенаведені складності не завадили розробці технологічних засад до створення високоефективних варіативних процесів синтезу функціональних покриттів різноманітного призначення на сплавах титану, відбитком чого є узагальнена схема, яка враховує лише деякі з наших напрацювань, захищених патентами України (рис. 6).

---

<sup>18</sup> Долговесова И. П., Баковец В. В., Никифорова Г. Л. и др. Морфология пленок оксида алюминия, сформированных в концентрированной серной кислоте. *Защита металлов*. 1987. Т. 23, № 7. С. 699–702.



**Рис. 6.** Узагальнена схема синтезу функціональних моно- та гетерооксидних покриттів на сплавах титану<sup>19</sup>.

Наведена схема дає наочне уявлення про ефективність варіативних технологій поверхневої обробки сплавів титану із застосуванням запропонованої парадигми електрохімічного матеріалознавства в інженерії поверхні.

## ВИСНОВКИ

1. Запропоновано загальну парадигму електрохімічного матеріалознавства в царині інженерії поверхні високолегованих сплавів алюмінію і титану для створення ресурсо- та енергоощадних технологій відповідно до вимог Індустрії 4.0. Запропонована методологія ґрунтується на засадах гальванохімічної обробки високолегованих сплавів в режимі плазмоелектролітного оксидування за присутності лігандів, здатних утворювати міцні комплекси з легувальними

<sup>19</sup> Сахненко Н. Д., Вєдь М. В., Майба М. В. Конверсионные и композиционные покрытия на сплавах титана : монографія. Харьков : НТУ «ХПИ», 2015. 178 с.

компонентами сплавів, що сприяє гомогенізації поверхні та зниженню її гетерорезистивності.

2. Сформульовано вимоги до лігандів, в водних розчинах яких можна здійснювати процес анодування високолегованих сплавів вентильних металів за одночасного перебігу двох процесів: окиснення матриці основного металу з утворенням шару оксидного покриву та іонізації сплавотвірних і домішкових елементів з утворенням в розчині комплексних сполук приблизно однакової міцності, що сприяє стабілізації розчину оксидування.

3. Оксидування сплавів алюмінію і титану у розчинах електролітів за присутності дифосфатів лужних металів в режимах ПЕО дозволяє гомогенізувати поверхню і призводить до анігіляції її гетерорезистивності, що сприяє формуванню монооксидних матриць оброблюваного металу. Саме за таких умов синтезовані покриття мають значну товщину і низьку поруватість у порівнянні з оксидними шарами, одержаними при класичному оксидуванні у фарадеївських режимах, а побудована динамічна модель розчинення легувальних елементів сплавів відбиває фізичний сенс окремих стадій процесу і механізм перетворень.

4. Сформовані оксидні системи мають регульовану морфологію поверхні та високу адгезію до основного металу і є перспективними для застосування в численних галузях виробництва, які вимагають високої корозійної тривкості та зносостійкості, значного ресурсу в умовах експлуатації, як платформи для формування каталітичних покриттів у системах повітря- і водоочищення, нейтралізації відпрацьованих газів транспортних двигунів внутрішнього згоряння та інших інноваційних технологіях.

## **АНОТАЦІЯ**

Запропоновано загальну парадигму електрохімічного матеріалознавства високолегованих сплавів алюмінію і титану для створення ресурсо- та енергоощадних технологій відповідно до вимог Індустрії 4.0. Запропонована методологія ґрунтується на засадах гальвано-хімічної обробки сплавів в режимі плазмоелектролітного оксидування за присутності лігандів, здатних утворювати в розчинах електролітів міцні комплекси з легувальними компонентами сплавів. Сформульовано вимоги до лігандів, в водних розчинах яких анодування високолегованих сплавів відбувається за одночасного перебігу двох процесів: окиснення матриці основного металу з утворенням шару оксидного покриву та іонізації сплавотвірних і домішкових елементів з утворенням в розчині комплексних сполук приблизно однакової міцності. Такі властивості лігандів сприяють гомогенізації поверхні та

обумовлюють зниження її гетерорезистивності стабілізацію розчину оксидування. Доведено, що оксидування сплавів алюмінію і титану у розчинах електролітів за присутності дифосфатів лужних металів в режимах ПЕО дозволяє гомогенізувати поверхню аніглювати її гетерорезистивність з формуванням монооксидних матриць оброблюваного металу. Синтезовані покриття мають значну товщину і низьку поруватість у порівнянні з одержаними за класичним оксидуванням у фарадеївських режимах. Високі функціональні властивості, зокрема і рівень адгезії до основного металу, зумовлює перспективи застосування таких покриттів на високолегованих сплавах вентиляльних металів в численних галузях виробництва.

### **Подяки**

Дослідження було проведено за підтримки Міністерства освіти і науки України в рамках проекту (ДР № 0121U109542).

### **Література**

1. Колбасов Г. Я., Кублановський В. С., Берсірова О. Л., Сахненко М. Д., Ведь М. В., Кутий О. І., Решетняк О. В., Посудієвський О. Ю. Електрохімія функціональних матеріалів і систем. *Укр. Хім. Журнал*, 2021. Т.86, № 3, С. 61–76.

2. Ведь М. В., Сахненко М. Д. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей : монографія . Харків : НТУ «ХП», 2010. 272 с.

3. Байрачная Т., Ведь М., Сахненко Н. Электролитические сплавы вольфрама. Получение и свойства : монография. Saarbrücken : LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. 164 с.

4. Karakurkchi H., Ved' M., Yermolenko I., Sakhnenko M. Electrolytic coatings Fe-Mo(W) and Fe-Mo-W, Monograph. LAP VDM Publishing, Saarbrücken, Germany, 2019. 194 p.

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

6. Maryna V. Ved', Nikolay D. Sakhnenko, Iryna Yu. Yermolenko, and Tatyana A. Nenastina. Nanostructured Functional Coatings of Iron Family Metals with Refractory Elements. *Nanochemistry, Biotechnology, Nanomaterials, and Their Applications*, Springer Proceedings in Physics 214, O. Fesenko, L. Yatsenko (eds.). Springer International Publishing AG, part of Springer Nature 2018. P. 3–34. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-92567-7\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-92567-7_1)

7. G. Yar-Mukhamedova, M. Ved', N. Sakhnenko, T. Nenastina. Composition electrolytic coatings with given functional properties. *Applied*



*Surface Science*, Publisher: IntechOpen, London, UK, 2019, P. 93–109. DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.84519>

8. Каракуркчі Г. В., Сахненко М. Д., Майба М. В., Горохівський А. С. Функціональні покриття в інженерії поверхні деталей силових установок автомобільної та бронетанкової техніки. *Науково-технічні підходи до вирішення актуальних проблем розбудови сектору безпеки і оборони* : колективна монографія. Одеса : Видавничий дім «Гельветика», 2021. С. 210–236.

9. Yermolenko I. Y., Karakurkchi H. V., Ved M. V., Sakhnenko N. D. The Investigation of Morphology, Topography, and Surface Fractality of Heterooxide Composite Coatings. In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds) *Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications*. NANO 2020. Springer Proceedings in Physics. 2021. Vol. 263. P. 459–479. DOI [https://doi.org/10.1007/978-3-030-74741-1\\_31](https://doi.org/10.1007/978-3-030-74741-1_31)

10. Ведь Марина Віталіївна. Науковці України – еліта держави. Том VI. К.: Видавництво ЛОГОС Україна, 2020. С. 215.

11. Синявский В. С., Вальков В. Д., Калинин В. Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. 2-е изд. М.: Металлургия, 1986. 368 с.

12. Nikolay D. Sakhnenko, Maryna V. Ved, and Ann V. Karakurkchi. Nanoscale Oxide PEO Coatings Forming from Diphosphate Electrolytes. Chapter 38: in the book *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications*, *Springer Proceedings in Physics* 195. O. Fesenko, L. Yatsenko (eds.). Springer International Publishing AG, 2017. P. 507–531. DOI: [10.1007/978-3-319-56422-7\\_38](https://doi.org/10.1007/978-3-319-56422-7_38).

13. Черненко В. И., Снежко Л.А., Папанова И.И., Литовченко К. И. Теория и технология анодных процессов при высоких напряжениях. К. : Наукова думка, 1995. 208 с.

14. Суминов И. В. Плазменно-электролитическое окисление (теория, технология, оборудование) / И.В. Суминов, А.В. Эпельфельд, В. Б. Людин и др. М.: ЭКОМЕТ, 2005. 368 с.

15. Ведь М. В., Лисачук Г. В., Богоявленская Е. В., Ярошок Т. П., Сахненко Н. Д. Закономерности формирования МДО систем для экотехнологий *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2006. № 1, С. 109–114.

16. Terleeva O. P., Belevantsev V. I., Slonova A. I., Boguta D. L., Rudnev V. S. Comparison analysis of formation and some characteristics of microplasma coatings on aluminum and titanium alloys. *Prot. Met.* 2006. Vol. 42, No. 3, P. 272–278. DOI: [10.1134/S0033173206030106](https://doi.org/10.1134/S0033173206030106).

17. J. A. Curran, T. W. Clyne Porosity in plasma electrolytic oxide coatings. *Acta Materialia*. 2006. V. 54. P. 1985–1993.

18. Долговесова И. П., Баковец В. В., Никифорова Г. Л. и др. Морфология пленок оксида алюминия, сформированных в

концентрированной серной кислоте. *Защита металлов*. 1987. Т. 23, № 7. С. 699–702.

19. Сахненко Н. Д., Вєдь М. В., Майба М. В. Конверсионные и композиционные покрытия на сплавах титана : монографія. Харьков : НТУ «ХПИ», 2015. 178 с.

**Information about the authors:**

**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

**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, Povitroflotskiy ave., Kyiv, 03049, 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

**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

**Korniy Sergiy Andriiovych,**

Doctor of Engineering, Senior researcher,  
Head of the Department  
H. V. Karpenko Physico-Mechanical Institute  
of the National Academy of Sciences of Ukraine  
5, Naukova str., Lviv, 79060, Ukraine