

ФУНКЦІОНАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ПОТРЕБ ОБОРОННОЇ СФЕРИ: ТЕХНОЛОГІЧНІ РІШЕННЯ ТА СФЕРИ ЗАСТОСУВАННЯ

Каракуркчі Г. В., Сахненко М. Д., Індиков С. М.

ВСТУП

Сучасні оборонні та військові технології висувають вельми високі вимоги до конструкційних матеріалів, що використовуються для виготовлення зразків озброєння та військової техніки, окремих вузлів, агрегатів та деталей. Це зумовлено жорсткими умовами функціонування, їх інтенсивною експлуатацією під час ведення бойових дій, а також потребою у швидкому відновленні втрачених робочих функцій при проведенні ремонтних робіт.

В таких умовах затребуваними та економічно обґрунтованими стають різноманітні технології модифікування поверхні, за яких на оброблюваній поверхні формується покриття із чітко визначеними властивостями. Сфера застосування покриттів різного функціонального призначення дуже широка¹, зокрема зміцнення і захист поверхні, надання їй підвищення каталітичних властивостей, тепло- й електропровідності, зносостійкості, тощо.

Технології поверхневої обробки із нанесенням тонкоплівкових покриттів, зокрема електрохімічних, досить поширені в оборонній промисловості США. Підприємства-виробники техніки військового та цивільного призначення використовують гальванічні покриття різними індивідуальними металами (міддю, нікелем, кадмієм, хромом, оловом сріблом), хімічне осадження металевих компонентів, анодування вентильних металів, зокрема, сплавів алюмінію. Міністерство оборони США використовує систему стандартів (MIL-SPEC), що визначає вимоги до технологічних процесів одержання та характеристик і властивостей сформованих покриттів.

Прикладом використання таких покриттів є програма армії США Smart Coatings^{TM2}, яка передбачає проведення досліджень, спрямованих на розробку систем покриття для військової техніки. Покриття, що використовуються, володіють унікальними властивостями, такі як

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 Zunino J. U.S. Army Development of Active Smart CoatingsTM System for Military Vehicles. NSTI-Nanotech. 2005. Vol. 3. P. 387–390.

саморемонт, вибіркове видалення, стійкість до корозії, чутливість, здатність модифікувати фізичні властивості покриттів, зміна забарвлення та попередження логістичного персоналу, коли цистерни або зброя потребують більш масштабного ремонту. При цьому також використовуються електрохімічні покриття, сформовані гальванічним методом або анодуванням.

Таким чином, одним із ефективних технологічних шляхів зміцнення і захисту металевих поверхонь є модифікація поверхневого шару металу за рахунок нанесення на робочу поверхню виробів електрохімічних функціональних покриттів, які здатні забезпечити необхідні експлуатаційні характеристики³.

Впровадження у виробничу та ремонтну практику електрохімічних поліфункціональних покриттів є дуже важливим і перспективним напрямом сучасного хімічного матеріалознавства, яке повною мірою має слугувати потребам оборонної сфери⁴. Це обумовлено тим, що варіювання компонентного складу та умов електрохімічного синтезу можна гнучко керувати властивостями синтезованих матеріалів відповідно до експлуатаційних потреб, технологічні процеси є нескладними та можуть бути швидко адаптовані до цільових потреб. Крім того, такі покриття можуть бути нанесені на широку номенклатуру розповсюджених конструкційних матеріалів, зокрема в польових умовах, в т.ч. завдяки використанню мобільних технологічних модулів.

Таким чином, опрацювання способів одержання функціональних електрохімічних матеріалів для потреб оборонної сфери є вельми актуальним та зумовило мету даної роботи.

1. Сучасні технологічні підходи до формування електрохімічних функціональних покриттів

Електрохімічні технології віднесено до числа найбільш ефективних напрямів синтезу поліфункціональних систем методами фізико-неорганічної хімії, що надають змогу гнучко керувати вмістом компонентів, швидкістю їх співосадження і станом поверхні за рахунок варіювання як складу електролітів, так і режимів поляризації.

Застосування електрохімічних методів не тільки сприяє реалізації переходів між окремими ланками взаємообумовленого ланцюга «параметри процесу – склад і структура матеріалу – властивості, функції – галузь

³ 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.

⁴ Галак О.В., Каракуркчі Г.В, Сахненко М.Д., Вєдь М.В. Пропозиції щодо подальшого вдосконалення засобів колективного захисту за досвідом антитерористичної операції. Збірник наукових праць Військової академії (м. Одеса). 2017. № 2 (8) С. 15–20.

використання», а й складає підґрунтя для їх моніторингу та керування перебігом перетворень. Саме за рахунок цього формують покриття різноманітного якісного та кількісного складу із заданим комплексом функціональних властивостей⁵ (синергетичних або адитивних).

Дослідження способів формування та властивостей електрохімічних функціональних покриттів вже у фокусі наукового пошуку вітчизняних та зарубіжних дослідників, що засвідчується значною кількістю публікацій та патентів за даним напрямом.

Одним із ефективних способів одержання металоксидних систем на вентильних металах, зокрема сплавах алюмінію та титану, є метод ПЕО, що за сутністю представляє собою електрохімічне формування анодних оксидних шарів при потенціалах іскріння та пробую. Під час оксидування оброблюваної поверхні в лужних електролітах при високій напрузі формуються композитні гетерооксидні покриття, що складаються з оксидної матриці металу-носія (основного металу), в яку інкорпоровані оксиди металів-допантів⁶.

У загальному випадку характеристики синтезованих покриттів будуть залежати від природи оброблюваного матеріалу, типу та складу електроліту, параметрів ПЕО-обробки⁷.

Особливістю реалізації процесів плазмо-електролітної обробки є міграція електричних розрядів по поверхні оброблюваного матеріалу. Отже, визначальною ознакою ПЕО-технологій, що зумовлює як функціональні властивості, так і галузь застосування сформованих покриттів, є висока температура, яка досягається у розрядних каналах при анодному формуванні, що приводить до випаровування розчинів електролітів та переплавлення їх мінеральної складової. Саме за рахунок цього створюються умови не тільки для формування оксидної матриці металу-носія, а й інкорпорації до її складу компонентів розчину та продуктів їх перетворення.

Серед переваг метода можна відзначити відносну простоту технології; можливість формування в одну стадію матриці металу-носія та безпосередньо каталітично активного шару; керування властивостями

⁵ Clyne T. W., Troughton S. C. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. *International Materials Reviews*. 2018. P. 127–162.

⁶ Gupta P., Tenhundfeld G., Daigle E. O., Ryabkov D. Electrolytic plasma technology: Science and engineering – An overview. *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 201, No. 21. P. 8746–8760. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.11.023.

⁷ 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.

поверхневих оксидних шарів за рахунок варіювання складу робочих електролітів та режимів ПЕО; формування покриттів на виробач складної форми⁸.

Технології ПЕО більш повно опрацьовані для вентиляльних металів, хоча існує певна кількість розробок присвячена формуванню ПЕО-покриттів на їх легованих сплавах та інших конструкційних матеріалах. Це обумовлює певні обмеження щодо широкого впровадження методу ПЕО у масове виробництво.

Позитивним аспектом застосування технології плазмо-електролітної обробки є можливість формування композитних оксидних покриттів на деталях складної форми.

На основі ПЕО-технологій на даний час розроблено та активно просувається певна кількість комерційних продуктів.

Новим вектором практичного застосування ПЕО-технологій є композитні металоксидні покриття поршневої групи двигунів автомобільної та бронетанкової техніки. Прикладами покриттів цього типу є *Lokasil* та *Alusil* (Kolbenschmidt)⁹, *Silumal* (Mahle) або їх варіації. Указані технології використовуються провідними компаніями-автовиробниками автомобілів, зокрема Mercedes-Benz, Honda, Porsche, Rolls-Royce Group, General Electric, BMW, Volvo, Jaguar. В той же час у відкритих джерелах відсутня інформація щодо складу та технології одержання даних покриттів через комерційну таємницю. У науковій літературі та відкритих джерелах наявна інформація щодо керамікоподібних композитних (металоксидних) покриттів деталей поршневої групи ДВЗ, що формуються електрохімічними методами, зокрема методом плазмо-електролітного оксидування¹⁰. Прикладом такої інноваційної технології є покриття *SIA Microlat*, що отримало назву «топокомпозит».

Наведені приклади практичного використання композитних оксидних покриттів поршневої групи двигуна свідчить про актуальність та затребуваність розробок в даній галузі.

Також окремий перспективний напрям пов'язаний із застосуванням зазначених функціональних матеріалів у каталітичних конверторах

⁸ Похмурський В. І., Студент М. М., Довгунік В. М., Похмурська Г. В., Сидорак І. Й. Електродугові відновні та захисні покриття. Львів, 2005. 192 с.

⁹ Alusil – Cylinder Blocks for the new AUDI V6 and V8 SI Engines. KS Aluminium Technologie AG. Germany, Neckarsulm : Kolbenschmidt Pierburg Group. 12 p.

¹⁰ Парсаданов І. В., Сахненко М. Д., Вєдь М. В., Карягін І. М., Хижняк В. О., Андрощук Д. С. Дослідження дизеля з каталітичним покриттям поверхні камери згоряння. *Двигуни внутрішнього згоряння*. 2015. № 2. С. 69–72.

знешкодження синтетичних і техногенних токсикантів¹¹ з метою облаштування фільтровентиляційних систем стаціонарних об'єктів і транспортних засобів та об'єктів бронетехніки, які експлуатуються в умовах техногенного забруднення довкілля, зокрема в зонах військових конфліктів.

В цілому, досягнення сучасних хімічних технологій мають бути використані а інтересах енергетичної, економічної, екологічної та національної безпеки держави.

2. Особливості плазмо-електролітного формування функціональних покриттів

ПЕО вентильних металів традиційно проводять в гомогенних лужних електролітах, які відрізняються високою стабільністю та зручністю коригування в процесі експлуатації і дозволяють варіювати в широких межах якісний і кількісний склад сформованих покриттів. Використання електролітів цього типу дозволяє ефективно обробляти сплави різного хімічного складу і формувати оксидні покриття, доповані одним або більше компонентами¹².

Знайшли застосування також і електроліти-суспензії, що складаються з базового гомогенного електроліту і добавок порошків різної природи і ступеня дисперсності. У цьому випадку крім електрохімічних та термохімічних перетворень зростання товщини покриття відбувається за рахунок механічного захоплення частинок з робочого розчину.

Введення до складу оксидних систем на основі Al_2O_3 (TiO_2) додаткових компонентів сприятиме набуттю різноманітних функціональних властивостей синтезованих оксидно-металевих систем.

Варіюванням компонентного складу робочого електроліту до складу оксидних поверхневих шарів можуть бути введені сполуки перехідних, благородних, рідкісних і розсіяних елементів, неметали^{13,14}.

Для формування оксидних покриттів з підвищеною хімічною і термічною стійкістю поверхневі шари алюмінію і титану допували

¹¹ Burange A. S., Gawande M. B. Role of Mixed Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. 2016. P. 1–19.

¹² Alexey K., Zinigrad M. A Universal Electrolyte for the Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminum and Magnesium Alloys. *Materials and Design*. 2015. Vol. 88. P. 302–309.

¹³ Monfort F., Berkani A., Matykina E., Skeldon P., Thompson G. E., Habazaki H., Shimizuc K. Development of anodic coatings on aluminium under sparking conditions in silicate electrolyte. *Corrosion Science*. 2007. Vol. 49. P. 672–693. doi:10.1016/j.corsci.2006.05.046.

¹⁴ Banakh O., Journot T., Gay P., Matthey J., Csefalvay C., Kalinichenko O., Sereda O., Moussa M., Durual S., Snizhko L. Synthesis by anodic-spark deposition of Ca- and P-containing films on pure titanium and their biological response. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2016. Vol. 52, No 3. P. 257–262.

іонами нікелю і заліза з розчинів поліфосфатів¹⁵. Плазмо-електролітна обробка алюмінію в боратних електролітах дозволяє отримувати оксидні покриття з високими показниками мікротвердості¹⁶. ПЕО титану в розчині ортофосфорної кислоти з додаванням нітрату міді сприяє формуванню поруватих покриттів оксиду титану, які володіють бактерицидними властивостями¹⁷. Оксидуванням титану в електролітах з додаванням оксиду цирконію отримані композиційні покриття $Ti/Ti_nO_m \cdot Zr_xO_y$, що проявляють фотокаталітичні властивості¹⁸.

Аналіз підходів щодо ПЕО сплавів алюмінію (титану) свідчить про можливість обробки указаних матеріалів у гальваностатичному режимі, оскільки в режимі постійного струму спостерігається «заліковування» дефектів оксидних покриттів та формування поверхні з більш рівномірною морфологією.

З огляду проведеного наукового пошуку, для поверхневої модифікації та ПЕО-обробки вентильних металів доцільно проводити в лужних електролітах на основі дифосфату з додаванням солей металів-допантів. Успішне вирішення завдань наукового обґрунтування складу і співвідношення компонентів електроліту, а також оптимізації режимів і параметрів електролізу, створюють передумови для розробки технології покриттів з підвищеним ресурсом, хімічним опором до впливу технологічних середовищ і абразивного зносу, підвищеними трибологічними характеристиками та каталітичної активністю в гетерофазних перетвореннях.

Для досліджень були використані зразки сплавів алюмінію та титану різної форми. Плазмо-електролітний синтез покриттів здійснювали із комплексних дифосфатних електролітів ($c(K_4P_2O_7)=1,0$ моль/дм³, у тому числі із додаванням металів-допантів (кобальту, мангану, молібдену, ванадію, цирконію). Електрохімічне формування ПЕО покриттів проводили з використанням лабораторної установки, що містила високовольтне джерело постійного струму, електрохімічну комірку та

¹⁵ Ma C., Lu Y., Sun P., Yuan Y., Jing X., Zhang M. Characterization of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Mg–Li alloy in an alkaline polyphosphate electrolyte. *Surface and Coatings Technology*. 2011. Vol. 206, No 2-3. P. 287–294. doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.07.019.

¹⁶ Li H. X., Rudnev V. S., Zheng X. H., Yarovaya T. P., Song R. G. Characterization of Al₂O₃ ceramic coatings on 6063 aluminum alloy prepared in borate electrolytes by micro-arc oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. Vol. 462, No 1. P. 99–102. doi: 10.1016/j.jallcom.2007.08.046.

¹⁷ Rokosz K., Hryniewicz T., Raen S., Chapon P., Dudek L. GDOES, XPS, and SEM with EDS analysis of porous coatings obtained on titanium after plasma electrolytic oxidation. *Surface and Interface Analysis*. 2017. Vol. 49, No 4. P. 303–315. doi: 10.1002/sia.6136.

¹⁸ Sakhnenko N. D., Ved M. V., Bykanova V. V. Characterization and photocatalytic activity of Ti/Ti_nO_m·Zr_xO_y coatings for azo-dye degradation. *Functional materials*. 2014. Vol. 21, No. 4. P. 492–497.

прилади контролю перебігу технологічного процесу (вольтметр, амперметр). Технологічні параметри формування ПЕО-покриттів: густина струму – 1,0–5,0 А/дм², напруга процесу – 90–160 В, час формування – 15–30 хв.

Морфологію поверхні сформованих оксидних покриттів досліджували з використанням сканівного електронного мікроскопа ZEISS EVO 40XVP (Німеччина). Топографію поверхневих шарів вивчали методом атомно-силової мікроскопії на мікроскопі НТ-206, зонд CSC-37. Хімічний склад покриттів визначали з використанням енерго-дисперсійного спектрометра Oxford INCA Energy 350 (Великобританія) з інтегрованим програмним середовищем SmartSEM. Дослідження фізико-механічних властивостей проводили з використанням мікротвердоміра ПМТ-3 й металографічного мікроскопу НЕОРНОТ-21. Контроль адгезійної міцності здійснювався якісними методами відповідно до вимог ISO 2819:2017.

Плазмо-електролітним оксидуванням досліджуваних зразків у запропонованих технологічних режимах в робочих електролітах були одержані рівномірні покриття¹⁹.

Введення до складу робочих дифосфатних електролітів солей перехідних та тугоплавких елементів дозволяє формувати гетерооксидні покриття варійованого складу (рис. 1).

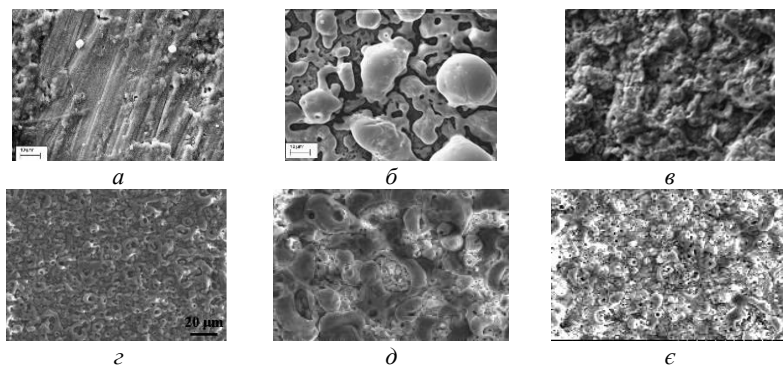


Рис. 1. Морфологія ПЕО-покриттів: а – Al₂O₃, б – Al₂O₃·CoO_x, в – Al₂O₃·MnO_y, г – TiO₂; д – TiO₂·CoO_x; з – TiO₂·MnO_y. Збільшення ×500

¹⁹ Karakurkchi A. V., Sakhnenko N. D., Ved' M. V., Luhovskyi I. S., Drobakha H. A., Mayba M. V. Features of plasma electrolytic formation of manganese- and cobalt-containing composites on aluminum alloys. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 2019. Article ID 6381291, 13 p. doi:10.1155/2019/6381291.

Синтезовані гетерооксидні покриття є суцільними. Їх забарвлення залежить від типу допувального компоненту. Спостерігається трансформація морфології поверхневих шарів синтезованих покриттів. В цілому, за рахунок інкорпорації металів-допантів до складу покриттів, поверхневий шар стає більш розвиненим. При цьому зберігається загальна структура, встановлена для оброблених металів під час ПЕО у розчинах дифосфатів²⁰.

В досліджуваному інтервалі густин струму плазмо-електролітної обробки можна формувати покриття із вмістом металів-допантів на рівні 3,0–23,0 мас. %^{21,22}.

Враховуючи аналіз хімічного складу покриттів можна передбачити, що синтезовані покриття будуть мати підвищені функціональні властивості.

3. Комплекс властивостей та сфери застосування синтезованих функціональних матеріалів

ПЕО сплавів алюмінію (титану) широко використовують для створення тонкоплівкових матеріалів із різними функціональними властивостями²³, основними з яких є каталітичні, антифрикційні, діелектричні, зносостійкі. Варіювання складу сформованих металооксидних систем за рахунок інкорпорації до оксидної матриці металу-носія цільових компонентів, що містяться в електроліті, дозволяє одержувати матеріали із синергетичними властивостями та розширеною гауззю застосування.

Топографія поверхневих шарів

Структурний стан синтезованих матеріалів можна охарактеризувати сукупністю показників, основними з яких є форма, розмір та орієнтація кристалітів, що утворюють поверхню оксидного шару.

²⁰ Sakhnenko N. D., Ved' M. V., Karakurkchi A. V.. Effect of Doping Metals on the Structure of PEO Coatings on Titanium. *International Journal of Chemical Engineering*. 2018. Vol. 2018. Article ID 4608485, 10 pages. <https://doi.org/10.1155/2018/4608485>.

²¹ Каракуркчі Г. В., Сахненко М. Д., Ведь М. В., Горохівський А. С., Богданова К. Б., Степанова І. І. Морфологія та структура керамікоподібних ПЕО-покривів на сплавах Al. *Перспективні матеріали та процеси в прикладній електрохімії*: монографія / за заг. ред. В. З. Барсукова. Київ: КНУТД, 2019. С. 210–225.

²² Yar-Mukhamedova G., Ved M., Karakurkchi A., Sakhnenko M., Atchibayev R. Research on the improvement of mixed titania and Co(Mn) oxide nano-composite coatings. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2018. No. 369. 012019, 6 p. doi:10.1088/1757-899X/369/1/012019.

²³ Karakurkchi A., Sakhnenko M., Ved' M., Yermolenko I., Pavlenko S., Yevsieiev V., Pavlov Y., Yemanov V. Determining features of application of functional electrochemical coatings in technologies of surface treatment. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. Materials Science*. 2019. Vol. 3, No. 12(99). P. 29–38. doi:10.15587/1729-4061.2019.171787.

Аналіз топографії поверхні сформованих оксидних покриттів (рис. 2) свідчить про високий ступінь її розвинення, і наявність глобулярних сфероїдних або конусоподібних структур²⁴. Інкorporація допувальних компонентів (кобальту та мангану) до складу покриттів зумовлює зміну морфології, а відтак і топографії їх поверхні, збільшуючи розмір кристалітів, що утворюють покриття. Збагачення поверхневого шару цільовим активним компонентом підвищує показники шорсткості, що притаманно всім дослідженим гетерооксидним системам.

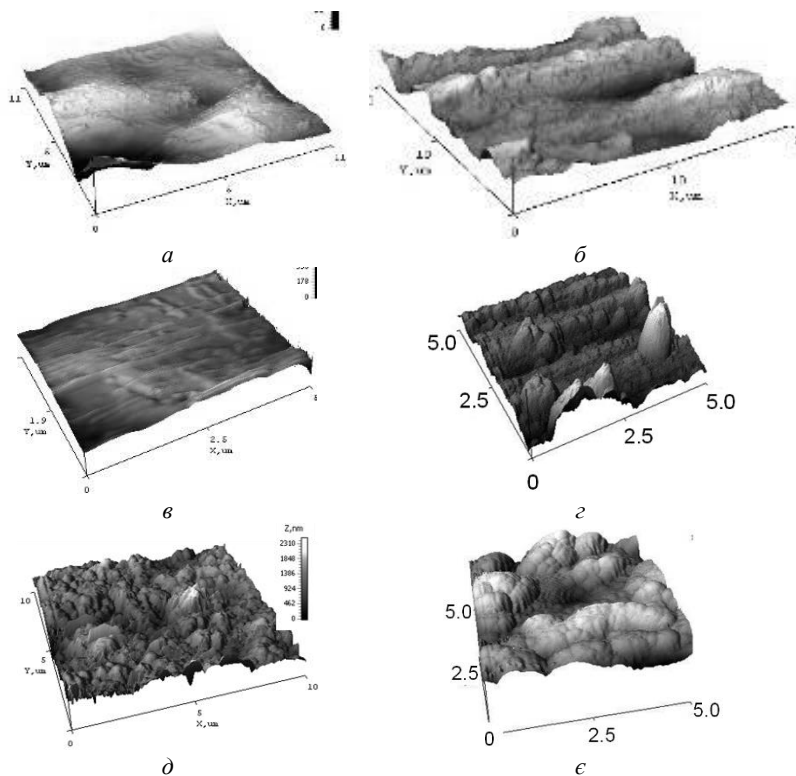


Рис. 2. Топографія поверхні покриттів: а – Al_2O_3 , б – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$, в – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_x$, г – TiO_2 ; д – $\text{TiO}_2 \cdot \text{CoO}_x$; є – $\text{TiO}_2 \cdot \text{MnO}_x$. Область сканування 5×5 мкм

²⁴ Сахненко М.Д., Вєдь М.В., Каракуркчі Г.В., Галак О.В. Особливості одержання металоксидних каталітичних систем плазово-електролітичним оксидуванням алюмінію та титану в пірофосфатних електролітах. *Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічні технології та екологія.* № 22(1194). 2016. С. 171–176.

Шорсткість покриттів $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_y$ є вищою на 20–25% порівняно із показниками монооксидних систем Al_2O_3 та систем, допованих манганом. Найнижчі показники шорсткості притаманні системі $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_x$ – порівняно із Al_2O_3 вони зменшуються майже у 5 разів. Для покриттів на сплавах титану встановлено аналогічну залежність, а саме – показники шорсткості зростають в ряду $\text{TiO}_2 \cdot \text{MnO}_x < \text{TiO}_2 < \text{TiO}_2 \cdot \text{CoO}_y$.

Фізико-механічні властивості

При поліруванні, шліфуванні та інших видах механічної обробки зразків окисдованих сплавів не виявлено відшарування, зламів та відколів покриття від поверхні носія (рис. 3).

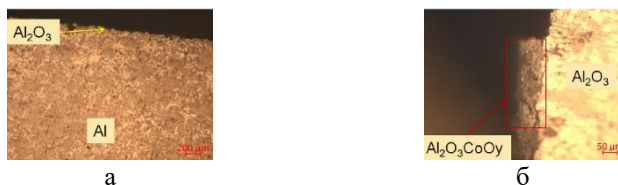


Рис. 3. Металографічні шліфи сформованих плазмо-електролітичних покриттів на алюмінії

Нагрівання окисдованих зразків до 200°C не змінює морфологію поверхневого шару (рис. 4), не викликає розтріскування покриттів та не впливає на міцність його зчеплення з металом-носієм.

Це обумовлено особливостями процесу плазмо-електролітичного окисдування, а саме виникненням значного локального градієнту температур у зонах пробою оксидного шару та залежністю розподілення таких зон від складу матеріалу. Таким чином фазовий склад синтезованих методом ПЕО гетерооксидних шарів²⁵ забезпечує їх термостійкість та лабільність щодо кисню.

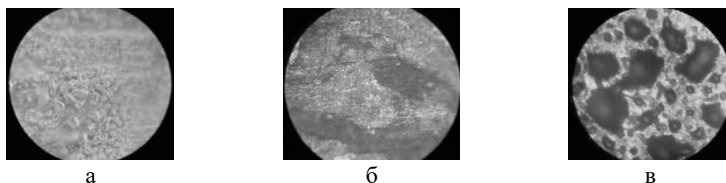


Рис. 4. Поверхня ПЕО-покриттів на алюмінії: а – Al_2O_3 , б – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_x$, в – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_y$, після термічної обробки

²⁵ Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Karakurkchi A. V., Gorohivskiy A. S. Synthesis of catalytic cobalt-containing coatings on alloy AL25 surface by plasma electrolytic oxidation. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2017. Т. 8. № 1. С. 73–79.

Змінення фазової структури поверхневих шарів в процесі плазмо-електролітного формування та утворення оксидної матриці металу-носія, як і інкорпорація оксидів металів-допантів, обумовлюють підвищення механічних характеристик синтезованих матеріалів, зокрема мікротвердості (рис. 5).

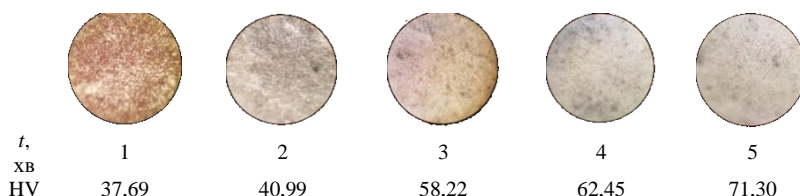


Рис. 5. Змінення морфології та динаміка мкротвердості HV (кг/мм²) покриття Al₂O₃ під час ПЕО протягом 5 хв.

В цілому, найвищі показники мікротвердості має оксидна матриця металу-носія α -Al₂O₃, введення допувальних компонентів сприяє зменшенню HV внаслідок заміщення певної кількості оксиду алюмінію оксидами металів-допантів. Це цілком очікуваний результат, оскільки відомо, що саме фаза α -Al₂O₃, яка формується у високотемпературній зоні розрядного каналу, відрізняється найбільшою густиною (3,9 – 4,0 г/см³) та твердістю (до 24 ГПа)²⁶.

На підставі комплексу досліджень структурних та морфологічних особливостей синтезованих ПЕО-систем можна припустити, що одним із головних чинників, які забезпечують високий рівень механічних властивостей покриттів, крім їхньої природи та структури, є морфологія та топографія поверхневих шарів, що в свою чергу, залежить від складу електролітів та режимів ПЕО.

Каталітичні властивості

Каталітичну активність синтезованих гетерооксидних систем тестували в модельній реакції окиснення CO до CO₂ з використанням лабораторного стенду з трубчастим проточним реактором.

За результатами досліджень показано, що для синтезованих гетерооксидних покриттів температура запалення T_i, що співвідноситься з початком ефективної роботи каталізатора, становить: для покриттів на алюмінії в інтервалі 170–230 К, для покриттів на титані – 250–280 К.

При тестуванні доведено, що використання одержаних покриттів дозволяє досягти конверсії CO на рівні 70–100 % для манганвісних

²⁶ He J, Cai Q. Z., Luo H. H. Influence of silicon on growth process of plasma electrolytic oxidation coating on Al-Si alloy. *Journal of Alloys and Compaunds*. 2009. Vol. 471. P. 395–399.

систем, а також 68–81 % для гетероксидних систем, допованих кобальтом.

Високий рівень каталітичних властивостей синтезованих матеріалів обумовлено сукупністю таких показників, як хімічний склад, морфологія та топографія поверхневих шарів. Значна кількість активних центрів та розвинена поверхня покриття дозволяють розглядати одержані функціональні матеріали, як каталізатори для знешкодження широкого спектру токсикантів²⁷.

Рекомендації щодо сфер практичного застосування

Проведений комплекс експериментальних досліджень та аналіз функціональних властивостей одержаних плазмо-електролітних покриттів, дозволили сформувавши рекомендації щодо галузей практичного використання синтезованих матеріалів, а саме: зміцнення і захист поверхні у виробництві та ремонтних технологіях²⁸, екологічний каталіз та інші екотехнології²⁹, технології подвійного призначення³⁰, що стосуються до зазначених сфер.

ВИСНОВКИ

Використання електрохімічних поліфункціональних покриттів для потреб оборонної сфери дозволить суттєво підвищити експлуатаційні характеристики конструкційних матеріалів, що використовуються для виготовлення деталей озброєння та військової техніки. Велими перспективним напрямом вбачається їх використання у ремонтній практиці. Позитивним аспектом організації технологічного процесу синтезу електрохімічних функціональних покриттів є можливість використання мобільних технологічних модулів, що дозволяє організувати виробничі та ремонтні ділянки в стаціонарних та польових умовах.

Використання методу плазмо-електролітного оксидування дозволяє формувати на розповсюджених конструкційних матеріалах функціональні покриття, доповані додатковими компонентами. Варіюванням складом

²⁷ Karakurkchi A., Sakhnenko M., Ved M., Galak A., Petrukhin S. Application oxide-metall catalysts on valve metals in environmental catalysis. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 5, No. 10(89). P. 12–18. doi:10.15587/1729-4061.2017.109885.

²⁸ 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.

²⁹ 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.

³⁰ Галак О.В., Каракуркчі Г.В., Грибинук Я.В. Фільтровентиляційні установки (агрегати) стаціонарні та на броньованих об'єктах. *Системи озброєння та військова техніка*. 2016. № 4(48). С. 5–9.

робочих електролітів та режимів формування можна гнучко керувати властивостями синтезованих функціональних матеріалів.

Одержані електрохімічні покриття володіють підвищеними функціональними характеристиками та можуть бути використані для зміцнення і захисту поверхні, як каталітичні матеріали для знешкодження токсикантів різного походження.

АНОТАЦІЯ

Проведено огляд сучасних технологічних підходів до формування функціональних покриттів для потреб оборонної сфери. Показано, що електрохімічними методами на розповсюджених конструкційних матеріалах можна формувати покриття, що володіють комплексом підвищених функціональних властивостей. Означені технології поверхневої обробки із нанесенням тонкоплівкових електрохімічних покриттів повною мірою відповідають підходам, що застосовуються оборонним відомством США за аналогією програми Smart Coatings™.

Досліджено особливості плазмо-електролітного формування функціональних покриттів із електролітів на основі дифосфатів на лабораторних зразках алюмінію та титану. Встановлено оптимальні технологічні параметри синтезу зазначених електрохімічних покриттів методом плазмо-електролітного оксидування.

З використанням сучасних методів досліджень визначено комплекс функціональних властивостей одержаних покриттів (склад, морфологія та топографія поверхневих шарів, показники міцності та мікротвердості, каталітична активність). Аналіз одержаних результатів дозволив окреслити сфери практичного застосування синтезованих матеріалів для потреб оборонної сфери та технологій подвійного призначення.

Література

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. Zunino J. U.S. Army Development of Active Smart Coatings™ System for Military Vehicles. NSTI-Nanotech. 2005. Vol. 3. P. 387–390.

3. 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.

4. Галак О.В., Каракуркчі Г.В, Сахненко М.Д., Ведь М.В. Пропозиції щодо подальшого вдосконалення засобів колективного захисту за досвідом антитерористичної операції. Збірник наукових праць Військової академії (м. Одеса). 2017. № 2 (8) С. 15–20.

5. Clyne T. W., Troughton S. C. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. *International Materials Reviews*. 2018. P. 127–162.

6. Gupta P., Tenhundfeld G., Daigle E. O., Ryabkov D. Electrolytic plasma technology: Science and engineering – An overview. *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 201, No. 21. P. 8746–8760. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.11.023.

7. 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.

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

9. Alusul – Cylinder Blocks for the new AUDI V6 and V8 SI Engines. KS Aluminium Technologie AG. Germany, Neckarsulm : Kolbenschmidt Pierburg Group. 12 p.

10. Парсаданов І. В., Сахненко М. Д., Ведь М. В., Карягін І. М., Хижняк В. О., Андрощук Д. С. Дослідження дизеля з каталітичним покриттям поверхні камери згоряння. *Двигуни внутрішнього згоряння*. 2015. № 2. С. 69–72.

11. Burange A. S., Gawande M. B. Role of Mixed Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. 2016. P. 1–19.

12. Alexey K., Zinigrad M. A Universal Electrolyte for the Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminum and Magnesium Alloys. *Materials and Design*. 2015. Vol. 88. P. 302–309.

13. Monfort F., Berkani A., Matykina E., Skeldon P., Thompson G. E., Habazaki H., Shimizuc K. Development of anodic coatings on aluminium under sparking conditions in silicate electrolyte. *Corrosion Science*. 2007. Vol. 49. P. 672–693. doi:10.1016/j.corsci.2006.05.046.

14. Banakh O., Journot T., Gay P., Matthey J., Csefalvay C., Kalinichenko O., Sereda O., Moussa M., Durual S., Snizhko L. Synthesis by anodic-spark deposition of Ca- and P-containing films on pure titanium and their biological response. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2016. Vol. 52, No 3. P. 257–262.

15. Ma C., Lu Y., Sun P., Yuan Y., Jing X., Zhang M. Characterization of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Mg–Li alloy in an alkaline polyphosphate electrolyte. *Surface and Coatings Technology*. 2011. Vol. 206, No 2-3. P. 287–294. doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.07.019.

16. Li H. X., Rudnev V. S., Zheng X. H., Yarovaya T. P., Song R. G. Characterization of Al₂O₃ ceramic coatings on 6063 aluminum alloy prepared in borate electrolytes by micro-arc oxidation. *Journal of Alloys and*

Compounds. 2008. Vol. 462, No 1. P. 99–102. doi: 10.1016/j.jallcom.2007.08.046.

17. Rokosz K., Hryniewicz T., Raaen S., Chapon P., Dudek L. GDOES, XPS, and SEM with EDS analysis of porous coatings obtained on titanium after plasma electrolytic oxidation. *Surface and Interface Analysis*. 2017. Vol. 49, No 4. P. 303–315. doi: 10.1002/sia.6136.

18. Sakhnenko N. D., Ved M. V., Bykanova V. V. Characterization and photocatalytic activity of $Ti/Ti_nO_m \cdot Zr_xO_y$ coatings for azo-dye degradation. *Functional materials*. 2014. Vol. 21, No. 4. P. 492–497.

19. Karakurkchi A. V., Sakhnenko N. D., Ved' M. V., Luhovskyi I. S., Drobakha H. A., Mayba M. V. Features of plasma electrolytic formation of manganese- and cobalt-containing composites on aluminum alloys. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 2019. Article ID 6381291, 13 p. doi:10.1155/2019/6381291.

20. Sakhnenko N. D., Ved' M. V., Karakurkchi A. V.. Effect of Doping Metals on the Structure of PEO Coatings on Titanium. *International Journal of Chemical Engineering*. 2018. Vol. 2018. Article ID 4608485, 10 pages. <https://doi.org/10.1155/2018/4608485>.

21. Каракуркчі Г. В., Сахненко М. Д., Ведь М. В., Горохівський А. С., Богданова К. Б., Степанова І. І. Морфологія та структура керамікоподібних ПЕО-покривів на сплавах Al. *Перспективні матеріали та процеси в прикладній електрохімії*: монографія / за заг. ред. В. З. Барсукова. Київ: КНУТД, 2019. С. 210–225.

22. Yar-Mukhamedova G., Ved M., Karakurkchi A., Sakhnenko M., Atchibayev R. Research on the improvement of mixed titania and Co(Mn) oxide nano-composite coatings. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2018. No. 369. 012019, 6 p. doi:10.1088/1757-899X/369/1/012019.

23. Karakurkchi A., Sakhnenko M., Ved' M., Yermolenko I., Pavlenko S., Yevsieiev V., Pavlov Y., Yemanov V. Determining features of application of functional electrochemical coatings in technologies of surface treatment. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. Materials Science*. 2019. Vol. 3, No. 12(99). P. 29–38. doi:10.15587/1729-4061.2019.171787.

24. Сахненко М.Д., Ведь М.В., Каракуркчі Г.В., Галак О.В. Особливості одержання металоксидних каталітичних систем плазмово-електролітичним окисдуванням алюмінію та титану в пірофосфатних електролітах. *Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічні технології та екологія*. № 22(1194). 2016. С. 171–176.

25. Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Karakurkchi A. V., Gorohivskiy A. S. Synthesis of catalytic cobalt-containing coatings on alloy AL25 surface by plasma electrolytic oxidation. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2017. Т. 8. № 1. С. 73–79.

26. He J, Cai Q. Z., Luo H. H. Influence of silicon on growth process of plasma electrolytic oxidation coating on Al-Si alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 471. P. 395–399.

27. Karakurkchi A., Sakhnenko M., Ved M., Galak A., Petrukhin S. Application oxide-metall catalysts on valve metals in environmental catalysis. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 5, No. 10(89). P. 12–18. doi:10.15587/1729-4061.2017.109885.

28. 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.

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

30. Галак О.В., Каракуркчі Г.В., Грибинук Я.В. Фільтровентиляційні установки (агрегати) стаціонарні та на броньованих об'єктах. *Системи озброєння та військова техніка*. 2016. № 4(48). С. 5–9.

Information about the authors:

Karakurkchi Hanna Volodymyrivna,

Doctor of Technical Sciences, Senior Researcher,
Head of the Scientific and Methodological Department
National Defence University of Ukraine named after Ivan Cherniakhovskyi
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

Indykov Serhii Mykolaiovych,

Postgraduate Student at the Department of Physical Chemistry
National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»
2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine