

**Микола САХНЕНКО, Ганна КАРАКУРКЧИ, Марина ВЕДЬ, Тамара ЯРОШОК,  
Світлана РУДНЕВА, Андрій ГОРОХІВСЬКИЙ**

## **ПЛАЗМОВО-ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИЙ СИНТЕЗ ГЕТЕРООКСИДНИХ ПОКРИВІВ НА ВИСОКОЛЕГОВАНИХ СПЛАВАХ АЛЮМІНІЮ**

*Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”  
вул. Курпичова, 2, м. Харків, 61002. E-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua*

**Mykola SAKHNENKO, Ganna KARAKURKCHI, Maryna VED', Tamara YAROSHOK,  
Svitlana RUDNEVA, Andriy GOROHIVSKIY**

## **PLASMA-ELECTROLYTIC SYNTHESIS OF HETEROXIDE COATINGS ON HIGH- ALIGHTED ALUMINUM ALLOYS**

*National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”  
2, Kurpychova Str. Kharkiv, 61002, Ukraine. E-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua*

### **ABSTRACT**

The scientific principles of control of the composition of heteroxide coatings on aluminum alloys with transition metals are substantiated by varying the formulation of electrolytes, modes and parameters of synthesis by the method of plasma-electrolytic oxidation (PEO). The results of the research aimed to establish a patterns of electrochemical synthesis coatings both mono- and doped oxides in the modes of PEO. The influence of external conditions and internal factors on the structure, element composition, morphology and operating properties of the obtained materials is analyzed. It was established that the composition, surface morphology and functional properties of oxide coatings on aluminum alloys depend on the composition of electrolytes and oxidation mode. It is proved the possibility obtaining multicomponent oxide coatings with high adhesion in one-stage using PEO. It was established that the inclusion of cobalt on the oxide coatings on the aluminum alloy AK12M2MgN leads to formation of a mosaic three-dimensional surface structure, in which the PEO coating contain maximum of cobalt.

It is found that mixed oxides coatings systems Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO<sub>y</sub> and Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>y</sub>, CoO<sub>y</sub> as promising materials for heterogeneous catalysis can be prepared by electrochemical technology on metal substrates in PEO mode. According to the spectroscopy of the electrode impedance, equivalent schemes of substitution of heteroxide systems in different acidity medium have been established. Parameters of multicomponent oxide coatings have been determined, based on which the deep and current corrosion rates have been calculated. It was noted increase of their corrosion resistance in comparison with Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> caused by homogenization of the surface layer and the formation of smooth micro globular structure. The system Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>y</sub>, CoO<sub>y</sub> identified the highest catalytic properties with the total content of the dopants to 6 at.% in a bench test of the diesel engine in the forced modes reduces fuel consumption.

**KEY WORDS:** *aluminum alloys, multicomponent oxide coatings, dopant, hetero-oxide system, plasma electrolytic oxidation, corrosion resistance, surface morphology, electrode impedance spectroscopy .*

### **ВСТУП**

Проблема створення функціональних покриттів на поверхні металів і сплавів – протикорозійних, зміцнювальних, антифрикційних, магнітних, каталітичних та ін. має давню історію, але попри численні розв’язки та досягнуті успіхи залишається актуальною. Причина такого стану має декілька аспектів, кожний з яких є доволі значущим – науково-технічний, пов’язаний з необхідністю формувати покриття, які б відповідали новітнім вимогам за спектром властивостей; економічний, зумовлений необхідністю створювати конкурентоздатну продукцію; екологічний, важливість якого зумовлена пріоритетом сучасного екологічного імператива у визначенні динаміки взаємовідносин соціум – економіка; соціальний,

визначальною характеристикою якого в поточний час є доволі визначена деформація пріоритетів соціуму, та багато інших. Серед нагальних проблем, зумовлених як глобальними викликами сьогодення, так і буремними подіями на сході України, однією з домінант є безсумнівно енергетична незалежність держави, тому результати науково-технічних досліджень, здатних знизити гостроту енергетичних проблем, є конче затребуваними. Одним із найпоширеніших енергоносіїв є вуглеводневе паливо, а підвищення ефективності процесів керованого горіння є світовим трендом у широкому розумінні цього терміну. Одним із найбільш поширених і перспективних для вдосконалення є робочий процес у двигунах внутрішнього згорання (ДВЗ). Попри численні дослідження такий фізико-хімічний процес ще далекий від оптимального, тому будь-які спроби його вдосконалення вбачаються вельми доцільними. До перспективних напрямків вирішення цієї проблеми віднесено застосування внутрішньо циліндрового каталізу, навіть пілотні спроби застосування якого довели його привабливість [1]. Таким чином, формування каталітичних покривів на деталях камер згорання ДВЗ є важливим завданням. У поточний час як матеріал для виготовлення поршнів транспортних двигунів використовують високолегований сплав алюмінію АЛ25, головним легувальним компонентом якого є силіцій [2]. Відомо, що силуміни, як і інші високолеговані сплави алюмінію, важко піддаються поверхневій обробці за хімічними технологіями, тоді як застосування інших засобів і методів суттєво обмежене економічними показниками, значним терміном обробки, застосуванням прецизійного висококоштовного обладнання тощо. Найдоцільнішим для розв'язання цього завдання вбачається застосування плазмово-електролітного оксидування (ПЕО), за допомогою якого такий процес може бути реалізований одностадійно на серійному обладнанні [3]. Необхідність дослідження ПЕО процесу нанесення функціональних покривів на високолеговані сплави алюмінію і зумовило мету роботи.

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Формування моно- та гетерооксидних покривів здійснювали методом ПЕО у гальваностатичному режимі з лужних і дифосфатних електролітів, до складу яких додатково вводили сполуки перехідних металів у катіонній ( $\text{Co}^{2+}$ ) або аніонній ( $\text{MnO}_4^{2-}$ ) формі. Покриви наносили на зразки поршневого силуміну АК12М2МгН (АЛ25), хімічний склад якого наведено в табл. 1

Таблиця 1 Хімічний склад сплаву АЛ25, %

Table 1 Chemical composition of the АЛ25 alloy, %

Al	Si	Mn	Mg	Ni	Fe	Cr	Ti	Cu	Pb	Zn	Sn	Інше
79.5– 85.55	11– 13	0.3– 0.6	0.8– 1.3	0.8– 1.3	до 0.8	до 0.2	0.05– 0.2	1.5– 3.0	до 0.1	до 0.5	до 0.02	< 1.3

ПЕО здійснювали у термостатованій комірці з постійним перемішуванням та протічним циркуляційним охолодженням електроліту до 20...25 °С при густинах струму оксидування, які варіювали в інтервалі 3...10 А/дм<sup>2</sup>, протягом 30 min. Як матеріал катода використовували графітовий стержень. Елементний склад покривів визначали шляхом аналізу характеристичного рентгенівського спектру на енерго-дисперсійному спектрометрі INCA Energy 350.

Морфологію покривів досліджували сканівним електронним мікроскопом ZEISS EVO 40XVP, топографію і шорсткість поверхні – контактним методом із застосуванням сканівного зондового мікроскопа АСМ NT-206 (Microtestmaschine Co., зонд CSC-37, кантилівер В, латеральна розподільна здатність 3 nm).

Корозійні властивості синтезованих систем визначали методами поляризаційного опору та імпедансометрії [4]. Спектри електрохімічного імпедансу вимірювали за двохелектродною схемою із копланарними електродами площею 1 см<sup>2</sup>, розташованими на віддалі 1 см, на електрохімічному модулі Autolab-30 моделі PGSTAT301N Metrohm Autolab, спорядженому модулем FRA-2 (Frequency Response Analyzer), в інтервалі частот 10<sup>-2</sup>...10<sup>6</sup> Hz. Модулем керували за допомогою програми Autolab 4.9 за стандартною процедурою з наступним опрацюванням у пакеті Zview 2.0. Моделювання будови міжфазової межі здійснювали методом еквівалентних схем, аналізували параметри з похибкою моделювання еквівалентного кола не вище 10 %.

Оцінку впливу каталітичного покриття поверхні поршня на перебіг процесу згоряння і каталітичні перетворення токсичних сполук у циліндрі ДВЗ досліджували на одноциліндровому безнаддувному дизелі 1Ч12/14 [5] за частоти обертання колінчастого валу  $1400 \text{ min}^{-1}$ , що відповідав максимальному крутному моменту.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Хронограми напруги на сплаві АЛ25 під час формування оксидних покриттів  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_y$  у дифосфатних розчинах різної концентрації мають класичний вигляд (рис. 1), загальний характер якого не залежить від густини струму. В доіскровій області процес характеризується утворенням бар'єрного шару оксиду алюмінію, тому ділянки залежності  $U-t$  мають лінійний характер. Нахил хронограм на початковій ділянці відбиває швидкість оксидування, яка з підвищенням густини струму з 3 до  $10 \text{ A/dm}^2$  зростає. Зазначимо, що хронограми при  $i = 3 \dots 5 \text{ A/dm}^2$  вирізняються наявністю перегину при  $1 \dots 2 \text{ min}$ , який більш яскраво висвітлюється за низьких густин струму (рис. 1, залежність 1). Час виходу на режим іскріння зменшується з 6 до 1 min з ростом  $i$  у досліджуваному інтервалі, а напруга іскріння становить  $120 \dots 125 \text{ V}$ .

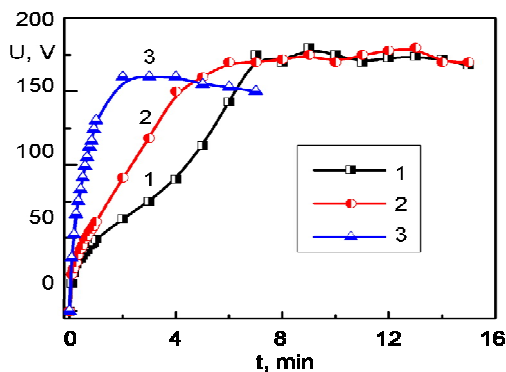


Рис. 1. Хронограми напруги при оксидуванні сплаву АЛ25 в дифосфатному електроліті за густин струму,  $\text{A/dm}^2$ : 1 – 3; 2 – 5; 3 – 10.

Fig. 1. Voltage chronograms for AL25 oxidizing in diphosphate electrolyte at current density,  $\text{A/dm}^2$ : 1 – 3; 2 – 5; 3 – 10.

Кінцева напруга формовки залежить від густини струму ПЕО і для  $i = 3 \dots 5 \text{ A/dm}^2$   $U_i$  складає  $160 \dots 170 \text{ V}$  та дозволяє вести ПЕО-обробку протягом 15 min і більше. Перегин на формувальній залежності вже не настільки явний, що свідчить про пришвидшення розчинення силіцію із поверхневих шарів і гомогенізації їх складу. При густині струму формовки  $10 \text{ A/dm}^2$  значення  $U_i$  не перевищує  $160 \text{ V}$ , проте оксидування стрімко проходить всі стадії і за 4 хвилини переходить у дуговий режим, тому ПЕО в даних умовах є недоцільним, оскільки сформований покрив руйнується дуговими розрядами.

Під час ПЕО інкорпорація кобальту до складу покриття відбувається у формі крапле- і сфероподібних включень синьо-фіолетового кольору. З підвищенням густини струму з 3 до  $5 \text{ A/dm}^2$  їх кількість зростає, відбувається утворення мозаїчної структури, яка рівномірно вкриває всю поверхню та має високу адгезію до основи. Оксидування при  $i = 10 \text{ A/dm}^2$  спричиняє інкорпорацію кобальту у формі об'ємних острівкових структур, та через високу швидкість переходу ПЕО у дуговий режим спостерігається тенденція до відшарування цих включень від основи. Таким чином, в результаті ПЕО на поверхні силуміну формується матриця оксиду алюмінію з інкорпорованими переплавами компонентів електроліту і самого сплаву (рис. 2).

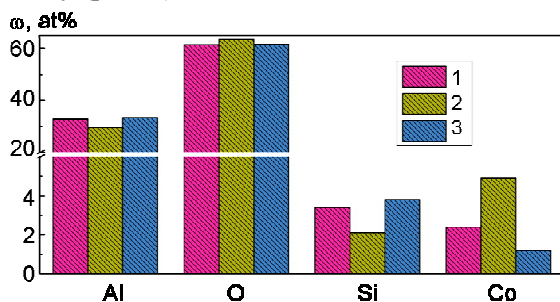


Рис. 2. Склад покриттів  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_y$ , сформованих за густин струму,  $\text{A/dm}^2$ : 1 – 3; 2 – 5; 3 – 10.

Fig. 2. Composition of coatings  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_y$  obtained at current density,  $\text{A/dm}^2$ : 1 – 3; 2 – 5; 3 – 10.

Встановлено, що з підвищенням густини струму оксидування вміст силіцію у поверхневих шарах оксидних покриттів знижується в 3–5 разів порівняно зі сплавом АЛ25 у вихідному

стані і не перевищує 4 at.%. Формування гетерооксидних покриттів з високим питомим електричним опором дозволяє вести процес ПЕО впродовж доволі значного терміну часу і одержувати оксидні шари, збагачені допувальним елементом, що знайшло підтвердження за результатами дослідження морфології [6], і хімічного складу поверхневого шару (рис. 2). Об'ємні мозаїчні структури вкривають оброблювану поверхню і містять в своєму складі до 5 at.% кобальту, тоді як вміст силіцію не перевищує 2 at.%. Одержані результати дозволяють визначати раціональний час ПЕО для одержання гетерооксидних покриттів заданого складу і морфології.

Важливою характеристикою для визначення доцільності застосування тих чи інших матеріалів є їхній хімічний опір до дії зовнішніх середовищ. Протикорозійні властивості оксидних покриттів на алюмінії та його сплавах, а також корозійну тривкість складних оксидних систем  $Al|Al_2O_3, MnO_y$ ;  $Al|Al_2O_3, CoO_y$ , синтезованих у ПЕО режимі, визначали за результатами потенціометрії та імпедансометрії електродів, експонованих у середовищах варійованої кислотності. Динаміку хімічного опору відбивають хронограми потенціалів корозії, а також значення елементів еквівалентних схем, якими візуалізують інформаційні відгуки окремих станів означених електрохімічних систем на зовнішню поляризацію.

Годографи імпедансу багатокомпонентних оксидних систем  $Al|Al_2O_3, MnO_y$  та  $Al|Al_2O_3, CoO_y$ , сформованих у ПЕО, мають ідентичний характер як у початковий період експозиції у корозивних середовищах, так і з часом експозиції. Геометрію годографів відбиває узагальнена модель Войта [7], за якою еквівалентну схему електрода можна надати послідовністю  $R-C$  ланцюгів (рис. 3, а), що різняться природою фізико-хімічних процесів і явищ, яким відповідають окремі елементи, та, істотно, сталими часу  $R-C$  ланцюгів. Перший із них відбиває властивості оксидного покриття, а другий – кінетику корозійних процесів. Розраховані з використанням параметра  $R_3$  еквівалентної схеми значення струмів і глибинних показників корозії гетерооксидних ПЕО покриттів (табл. 2) на 2–3 порядки величини менші порівняно з традиційно окисдованими у розчині сульфатної кислоти [3].

Потенціали корозії електродів зі складними оксидними покриттями значно позитивніші за відповідні значення для електродів, окисдованих за класичною технологією. Зниження швидкості корозії гетерооксидних систем при зростанні терміну експозиції у вільно аерованих середовищах (табл. 2) зумовлено тим фактом, що загальна поруватість сформованих у ПЕО режимі оксидів не перевищує 5 %.

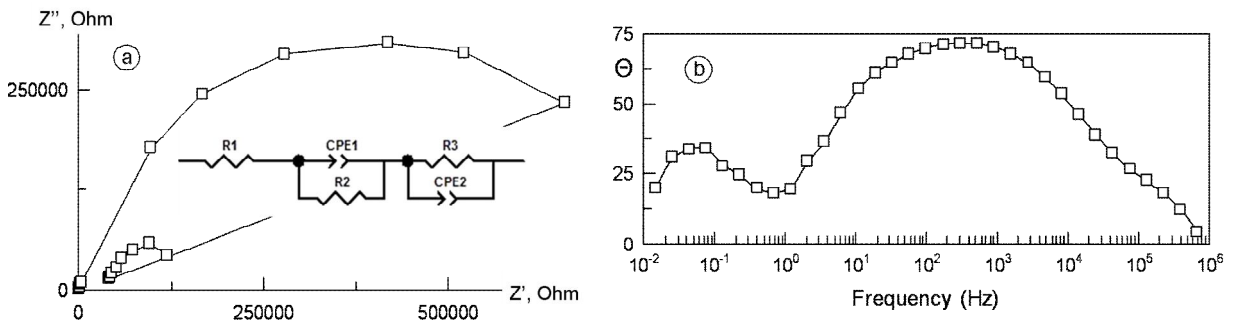


Рис. 3. Діаграма Найквіста (а) та частотна залежність фазового кута (b) для системи  $Al|Al_2O_3, CoO_y$ .

Fig. 3. Nequist plot (a) and frequency dependence of phase angle (b) for system  $Al|Al_2O_3, CoO_y$ .

Крім того, необхідно зауважити, що в об'ємі матеріалу пори сполучені між собою і до того ж містять надлишкову кількість кисню, який сприяє “заліковуванню” дефектів. Суттєво нижчі значення  $j_k$  кобальтвмісних систем за манганвмісні зумовлені, імовірно, вищим питомим електричним опором сполук кобальту порівняно з оксидами мангану, особливо  $MnO_2$ . Крім того, зменшення розміру зерен і шорсткості поверхні позитивно впливає на корозійну тривкість. Саме тому ПЕО покриття на  $Al_{25}$ , до складу яких входить кобальт, відрізняються мікроглобулярною морфологією поверхні [6], яка і забезпечує підвищення корозійного опору.

Омічна складова імпедансу (рис. 3) і потенціали корозії електродів із гетерооксидними ПЕО покриттями у лужному середовищі зменшуються, а ємнісна складова і швидкість руйнування зростають порівняно з нейтральним середовищем, що цілком істотно пов'язано з процесами хімічного розчинення амфотерних оксидів алюмінію.

Таблиця 2. Струмівий  $j_k$  і глибинний  $k_h$  показники корозії гетерооксидних ПЕО покриттівTable 2. Current  $j_c$  and deep  $k_h$  corrosion index of heteroxide PEO coatings

Корозивне середовище	Склад покриття		$j_k \cdot 10^6$ , A/cm <sup>2</sup>		$k_h \cdot 10^3$ , mm/year	
	№	Склад	1 day	30 days	1 day	30 days
0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	Al Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	3,4	0,39	37,03	4,25
	2	Al Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnO <sub>y</sub>	0,03	0,02	0,32	0,22
	3	Al Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoO <sub>y</sub>	0,04	0,004	0,44	0,04
0,01 M NaOH	1	Al Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	3,54	10,36	38,55	112,8
	2	Al Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnO <sub>y</sub>	2,12	0,52	23,09	5,66
	3	Al Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoO <sub>y</sub>	1,93	0,70	21,02	7,62
	4	Al Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,11	0,043	1,19	0,47

\* оксидний покриття, одержаний з електроліту на основі сульфатної кислоти.

Відгук ПЕО покриттів у цей період можна моделювати модифікованою схемою Ершлера-Рендлса, що описує активно-пасивний стан системи з частково блокованою поверхнею, на локальних ділянках якої (наприклад, у порах покриття) перебігає корозійне руйнування металу, стимульоване хімічним розчиненням оксидних сполук на дефектних ділянках.

## ВИСНОВКИ

1. Обґрунтовано головні зовнішні чинники, що впливають на склад і структуру та зумовлюють властивості гетерооксидних покриттів на високолегованих сплавах алюмінію. Проаналізовано внесок енергетичних параметрів електролізу на елементний склад і морфологію поверхні оксидних покриттів, оцінено їх вплив на формування функціональних властивостей. Встановлено, що ефективна ПЕО обробка сплаву АЛ25 для одержання покриттів Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CoO<sub>x</sub> з високим вмістом кобальту і розвиненою поверхнею реалізується під час оксидування за густин струму 3..5. A/dm<sup>2</sup> впродовж 20...40 min.

2. Наведено результати тестування синтезованих гетерооксидних покриттів за корозійно-електрохімічними показниками, одержаними гравіметрією та спектроскопією електродного імпедансу. Збіжність встановлених показників складала підґрунтя для визначення впливу складу покриттів на їх корозійну тривкість у середовищах різної кислотності і висвітлення ролі окремих легувальних компонентів та морфології поверхні. Зростання корозійної тривкості ПЕО системи Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO<sub>x</sub> порівняно з Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зумовлено гомогенізацією складу поверхневого шару та формуванням глобулярної морфології.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Парсаданов І.В., Сахненко М.Д., Хижняк В.О., Каракуркчі Г.В. Підвищення екологічності дизелів шляхом внутрішньоциліндрової нейтралізації токсичних речовин відпрацьованих газів // Двигатели внутреннего сгорания. – 2016. – №2. – С. 63–67
2. Functional mixed cobalt and aluminum oxide coatings for environmental safety / M.V. Ved', N.D. Sakhnenko, A.V. Karakurkchi, T.Yu. Myrna // Functional materials. – 2017. – Vol. 24, No 2. – P. 303–310.
3. Ведь М.В., Сахненко М.Д. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей – Харків: Вид. НТУ "ХПІ", 2010. – 272 с.
4. Першина К.Д., Каздобін К.О. Спектроскопія імпедансу електролітичних матеріалів. – К.: Освіта України, 2012. – 224 с.
5. Increasing the efficiency of intra-cylinder catalysis in diesel engines / I.V. Parsadanov, N.D. Sakhnenko, M.V. Ved' et al. // Issues of Chemistry and Chemical Technology. – 2017/ – No. 6. – P. 75–81.
6. Karakurkchi A., Sakhnenko M., Ved' M., Gorohivskiy A., Galak O., Menshov S., Matykin O. Cobalt and manganese oxide catalytic systems on valve metals in ecotechnologies / Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: Monograph. – Kyiv: KNUTD, 2017. – P. 214–223.
7. Электрохимический импеданс / З. Б. Стойнов, Б. М. Графов, Б. Саввова-Стойнова и др. – М.: Наука, 1991. – 336 с.