

**Марина ВЕДЬ, Микола САХНЕНКО, Ольга ОБЧАРЕНКО, Світлана ЗЮБАНОВА,
Андрій ГОРОХІВСЬКИЙ, Ганна КАРАКУРКЧІ, Марина СЛАВКОВА**

КОРОЗІЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛ-ОКСИДНИХ І КОМПОЗИТНИХ СИСТЕМ

*Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"
вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002. E-mail: vmv@kpi.kharkov.ua*

**Maryna VED, Mykola SAKHNENKO, Olga OVCHARENKO, Svitlana ZYUBANOVA,
Andriy GOROHIVSKIY, Ganna KARAKURKCHI, Maryna SLAVKOVA**

CORROSION AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF THE METAL-OXIDE AND COMPOSITE SYSTEMS

*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"
21, Frunze Str., Kharkiv, 61002, Ukraine. E-mail: vmv@kpi.kharkov.ua*

ABSTRACT

The results of the research aimed to establish a patterns of electrochemical synthesis coatings both mono- and doped oxides in the modes of plasma electrolytic oxidation (PEO), as well as composite systems of metal matrix reinforced with an oxide phase are presented. 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 titanium and 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. Doping of a titanium matrix with zirconium and zinc oxides allows to raise essentially their photocatalytic properties both due to the formation of large globules on the smoothed surface of mixed oxide systems Ti/TiO_x, ZnO и Ti/TiO_x, ZrO₂ containing dopant to 3 at.% in terms of metal, as well as by the synergetic effect. Increased corrosion and abrasion resistance for PEO systems Ti/TiO_x, ZrO₂ is caused by chemical properties of the dopant and uniform micro globular surface morphology.

It is found that mixed oxides coatings systems Al/Al₂O₃, CoO_x и Al/Al₂O₃, MnO_x, CoO_x as promising materials for heterogeneous catalysis can be prepared by electrochemical technology on metal substrates in PEO mode. It was noted increase of their corrosion and abrasion resistance in comparison with Al/Al₂O₃ caused by homogenization of the surface layer and the formation of smooth micro globular structure. The system Al/Al₂O₃, MnO_x, CoO_x 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 by 1–3%, decreases NO_x emissions and substantially improves environmental performance.

Composite coatings based on electrochemical metal copper and nickel matrices reinforced by 1,5 at.% nano-sized particles of the hardening phase Al₂O₃, have a significantly higher physical and mechanical properties – micro-hardness, tensile strength and yield strength compared with monometallic materials. It is found that one of the factors contributing to almost doubling of these characteristics is a decrease in the grain size which also improves corrosion resistance of the coatings in spite of their heterogeneity.

KEY WORDS: *aluminium and titanium alloys, oxide coatings, plasma electrolytic oxidation, composite coatings, reinforced phase, corrosion and abrasion resistance, catalytic and photocatalytic properties, surface morphology.*

ВСТУП

Актуальним завданням сьогодення вбачається розроблення наукового підґрунтя керованого синтезу новітніх матеріалів і, що особливо важливо, тонкошарових оксидних покриттів і зміцнених фольг. Новітні розробки в галузі створення метал-оксидних систем і формування армованих композитних електрохімічних покриттів (КЕП) останнім часом набули нового сенсу,

що зумовлено можливістю створення матеріалів з широким спектром властивостей, зокрема високою корозійною тривкістю у середовищах різної агресивності [1–3], пластичністю [4, 5], опором зношуванню [6–8], а також каталітичних шарів на металічних носіях [9–12]. Галузі застосування таких матеріалів і виробів з них доволі розгалужені – від наноелектроніки, біо- і медтехніки до каталітичних перетворювачів в екотехнологіях, але розмаїття технологічних середовищ висуває підвищені вимоги до їх хімічного опору. Найпоширенішими способами синтезу означених матеріалів є плазмово-електролітичне оксидування (ПЕО) [1–3, 6–8] та електрофоретичне осадження [6, 11]. З огляду на варіативність складу та структури означених матеріалів важливою складовою їх застосування є визначення чинників корозійної тривкості та функціональних властивостей.

Робота присвячена аналізу та узагальненню впливу складу і морфології поверхні конверсійних ПЕО покривів на сплавах титану та алюмінію і композиційних систем на їх функціональні властивості та корозійну тривкість.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Формування конверсійних покривів оксидами на сплавах титану (BT1-0) проводили методом ПЕО в гальваностатичному режимі з пірофосфатних електролітів, до складу яких додатково вводили сполуки перехідних металів у катіонній формі (Zn^{2+}) або як дисперговані оксиди (ZrO_2). ПЕО BT1-0 здійснювали у термостатованій комірці з постійним перемішуванням та протічним циркуляційним охолодженням електроліту до 20–25 °С при густинах струму оксидування, які варіювали в інтервалі 1–5 А/дм², протягом 30 хв. ПЕО сплаву алюмінію AL25 виконували за густин струму 5–25 А/дм² в електролітах на основі розчинів 0,005 М КОН або 0,4 М $K_4P_2O_7$ з додаванням (0,05–0,10)М $KMnO_4$ та/або (0,05–0,10)М $CoSO_4$, рН 10–12.

Фольгу на основі міді або нікелю, армовану нанорозмірним оксидом алюмінію, формували на носіях з полірованої нержавіючої сталі X18H10T, адгезовані КЕП аналогічного складу – на сталі 20 з пірофосфатного електроліту міднення або сульфаматного нікелювання з варіюваним вмістом дисперсної фази Al_2O_3 [4, 5]. Електроосадження проводили в гальваностатичному режимі за густини струму 2 – 3 А/дм².

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 мікроскопу ACM NT-206 (Microtestmaschine Co., зонд CSC-37, кантилівер В, латеральна розподільна здатність 3 нм).

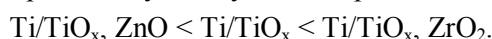
Корозійні властивості синтезованих систем визначали методами поляризаційного опору та імпедансометрії [10], каталітичну і фотокаталітичну активність у модельних реакціях тестували як у [6, 11–14], механічні властивості композитів контролювали згідно [4, 5, 7].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Склад електроліту і режими ПЕО суттєво впливають на склад, морфологію і шорсткість поверхні оксидних покривів, одержаних на сплаві BT1-0. До складу синтезованих у пірофосфатному електроліті покривів, які мають нерівномірно розвинену глобулярну поверхню, входять оксиди фосфору та калію. Рельєф поверхні згладжений, а розмір глобул коливається в межах 200–600 нм (рис. 1 *a*). Включення ZrO_2 (3 ат.% у перерахунку на метал) до складу покривів, одержаних з його дисперсії у базовому електроліті, призводить до формування рівномірніше розвиненої поверхні, а розмір гранул зменшується до 100–400 нм (рис. 1 *b*). Втім поверхня зразків стає більш глобулярною і рівномірною за присутності ZnO (3 ат.% у перерахунку на метал) у складі покривів (рис. 1 *c*). Саме такий характер поверхні сприяє поліпшенню фізико-механічних властивостей, хімічного опору, а також зростанню каталітичної активності матеріалу. Як доведено результатами тестування [10], фотокаталітична активність оксидних систем зростає в ряді



а корозійна тривкість і опір абразивному зношуванню в ряді



Така послідовність зумовлена вищою хімічною активністю та пластичністю оксиду цинку проти ZrO_2 .

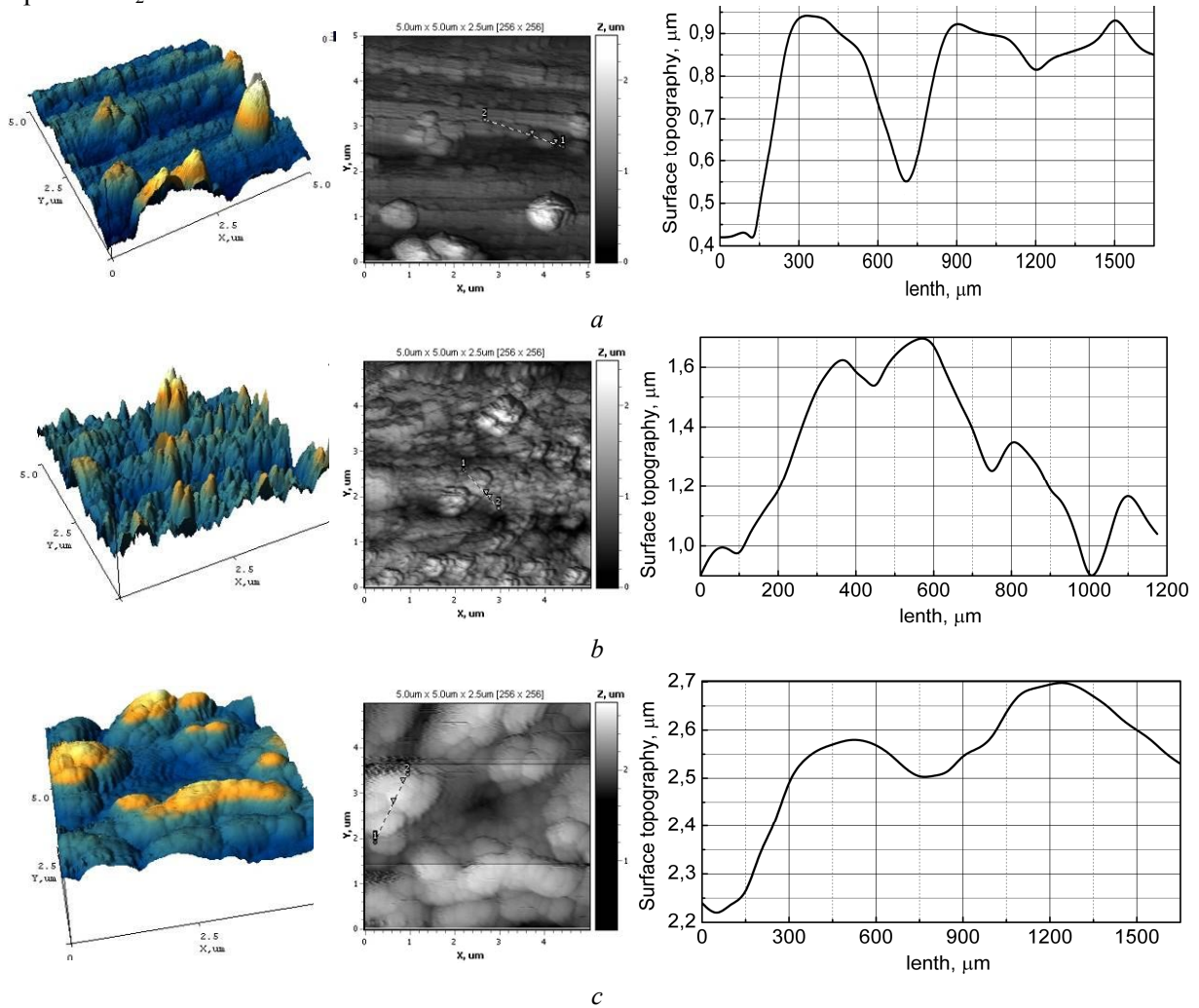


Рис. 1. 3D і 2D карти поверхні та переріз зерна між маркерами 1–2 оксидних покривів на сплавi BT1-0: *a* – Ti/TiO_x; *b* – Ti/TiO_x, ZrO₂ (3 ат.% Zr); *c* – Ti/TiO_x, ZnO (3 ат.% Zn). Площа сканування 5x5 мкм.

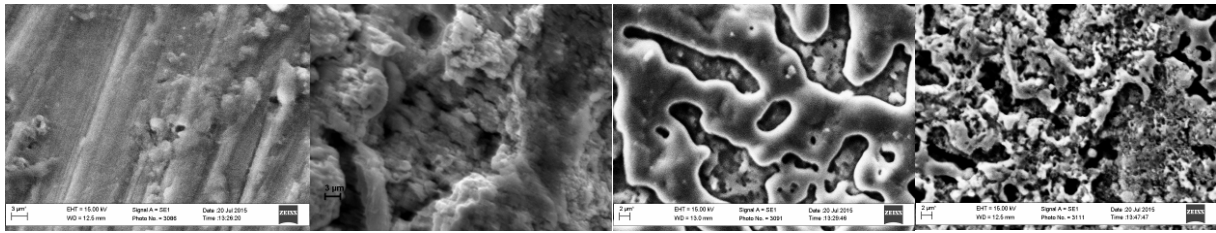
Fig. 1. 3D and 2D surface maps and cross section profile of oxide covers on titanium alloy VT1-0: *a* – Ti/TiO_x; *b* – Ti/TiO_x, ZrO₂ (3 at.% Zr); *c* – Ti/TiO_x, ZnO (3 at.% Zn). Scanning area 5x5 μm.

Одним із перспективних напрямків з підвищення ефективності нейтралізації токсидів відпрацьованих газів двигунів внутрішнього згоряння є впровадження внутрішньоциліндрового каталізу шляхом нанесення каталітичного шару на поверхню поршневої групи камери згоряння. Саме тому виникає проблема формування ПЕО змішаних покривів на високолегованому сплавi AL25. Результати досліджень довели, що з лужного електроліту, який містить 0,05M KMnO₄, формуються покриви змішаними оксидами Al₂O₃ і MnO_x, для яких $x=1,75-1,85$ (рис. 2 *b*), а зростання стехіометричного індексу x відбувається з підвищенням густини струму оксидування. Наявність у поверхневому шарі MnO₂, як і розвинення поверхні порівняно із монооксидними системами (рис. 2 *a*), забезпечує підвищення каталітичної активності [13]. ПЕО покриття на AL25, до складу яких входить кобальт, відрізняються мікроглобулярною морфологією поверхні (рис. 2 *c*), яка, як було доведено у [7], забезпечує підвищення корозійно-механічного опору. Як показали результати досліджень [13, 14], за зростанням каталітичної активності в модельній реакції окиснення CO до CO₂, корозійною тривкістю і опором абразивному зношуванню ПЕО системи можна надати ранжованим рядом:



Втім, найвагомiші результати щодо каталітичних властивостей одержані на змішаних оксидних системах Al/Al₂O₃, MnO_x, CoO_x, нанесених на поршень камери згоряння. Означені системи при

досить невисокому вмісті допантив мають розвинену мікроглобулярну поверхню (рис. 2 *d*) і забезпечують зниження годинної витрати палива на 1–3% і зменшення викидів NO_x на режимах роботи дизельного двигуна, де їх концентрація є найвищою. Це пояснюється зниженням температури запалення повітряно-паливної суміші на поверхні каталізатора $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$, MnO_x , CoO_x , до складу якого входять нестехіометричні оксиди різної термічної стійкості [10].



$\omega(E)$, at%

O – 57,0; Al – 43,0	O – 59,6; Al – 6,7; Mn – 33,7	O – 64,0; Al – 34,7; Co – 1,3	O – 60,7; Al – 33,6 Mn – 5,2; Co – 0,5
<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>

Рис. 2. Мікрофотографії поверхні ($\times 2000$) та елементний склад ПЕО покриттів на сплаві AL25, одержаних з електролітів: *a* – $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$; *b* – KOH , KMnO_4 ; *c* – $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, CoSO_4 ; *d* – $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, CoSO_4 , KMnO_4 .

Fig. 2. Surface micrographs ($\times 2000$) and elemental composition of the PEO coatings formed on the AL25 in electrolytes : *a* – $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$; *b* – KOH , KMnO_4 ; *c* – $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, CoSO_4 ; *d* – $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, CoSO_4 , KMnO_4 .

Поверхня синтезованих систем $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ є досить розвинутою, але КЕП (рис. 3 *a*) порівняно із фольгою (рис. 3 *b*) більш шорсткі, дрібнокристалічні, характеризуються широким діапазоном розмірів зерен у межах однакової області сканування. Слід також відзначити, що наночастинки Al_2O_3 мають тенденцію до злипання та утворення конгломератів. Профіль перетину кристаліту між маркерами 1 і 2 свідчить, що розмір зерен КЕП 50–300 нм, тоді як у фольги – 180–200 нм. Різниця виступів та упадин рельєфу КЕП розподілена нерівномірно по перетину і коливається у межах 10–300 нм на відміну від рівномірно розподіленої різниці 100 нм для фольги.

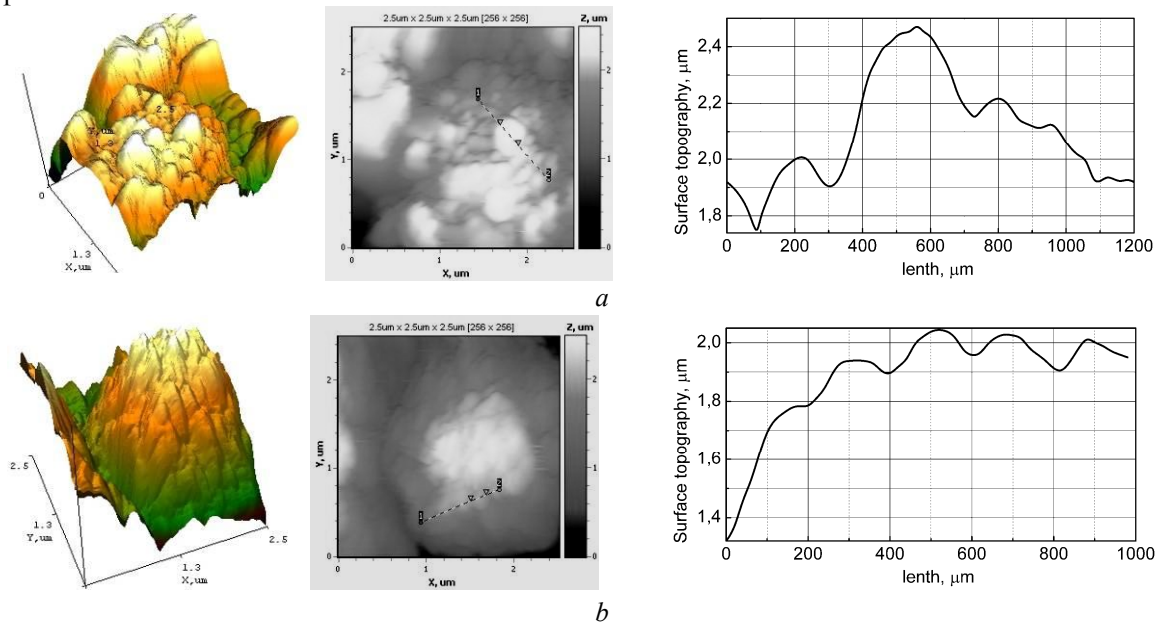


Рис. 3. 3D і 2D карти поверхні та переріз зерна між маркерами 1–2 КЕП $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (*a*) і фольги (*b*) з вмістом Al_2O_3 1,5 at.% (у перерахунку на метал). Площа сканування $2,5 \times 2,5$ мкм.

Fig. 3. 3D and 2D surface maps and cross section profile of $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ CEC (*a*) and foil (*b*) with Al_2O_3 content 1,5 at.% (in terms of metal). Scanning area $2,5 \times 2,5$ μm .

Така релаксація поверхні фольги проти адгезованого покриття зумовлена саме властивими електролітичному нікелю значними внутрішніми напруженнями. Загалом механічні властивості армованої фольги суттєво зростають при підвищенні вмісту зміцнювальної фази до 1,5 ат. % (у перерахунку на метал): мікротвердість 1800–2900 МПа, межа текучості 150–980 МПа, межа міцності 550–1200 МПа при незначному зниженні пластичності. Формування рівномірно глобулярної структури матеріалів сприяє не тільки поліпшенню механічних властивостей, але забезпечує високий рівень корозійної тривкості у хлоридвмісних розчинах. За глибинним показником корозії $k_h=10^{-3}$ мм/рік Ni-Al₂O₃ КЕП і фольгу можна віднести до групи вельми стійких матеріалів [15].

КЕП і фольга Cu-Al₂O₃ виявились більш рівномірними (рис. 4) проти системи Ni-Al₂O₃. Як видно з рис. 4 *a*, розмір зерна міді у армованому оксидом алюмінію покритві зменшується відносно середнього розміру зерна чистої міді 5–7 мкм. Частинки зміцнювальної фази за даними рентгеноспектрального аналізу розташовуються як у тілі зерна, так і по межах зерен. На поверхні фольги Cu-Al₂O₃ формуються глобули зерен сферичної форми (рис. 4 *b*), а на виступах поверхні домінує фаза Al₂O₃. Профіль перетину кристаліту між маркерами 1 і 2 вказує на розмір зерен КЕП у кристаліті до 200 нм, тоді як у фольги – до 100 нм. Збільшення вмісту Al₂O₃ у фользі сприяє зростанню межі міцності до 500 МПа, межі текучості до 360 МПа, мікротвердості – 1500 МПа без втрати пластичності.

Корозійні випробування одержаних матеріалів довели, що, незважаючи на наявність другої фази та підвищення гетерогенності системи в цілому, швидкість корозії КЕП Cu-Al₂O₃ у хлоридвмісних середовищах становить $k_h=2 \cdot 10^{-3}$ мм/рік, тому матеріали можна віднести до групи підвищено стійких [5]. Вочевидь, зменшення розміру зерен і шорсткості поверхні позитивно впливають не тільки на механічні властивості, а й на корозійну тривкість КЕП.

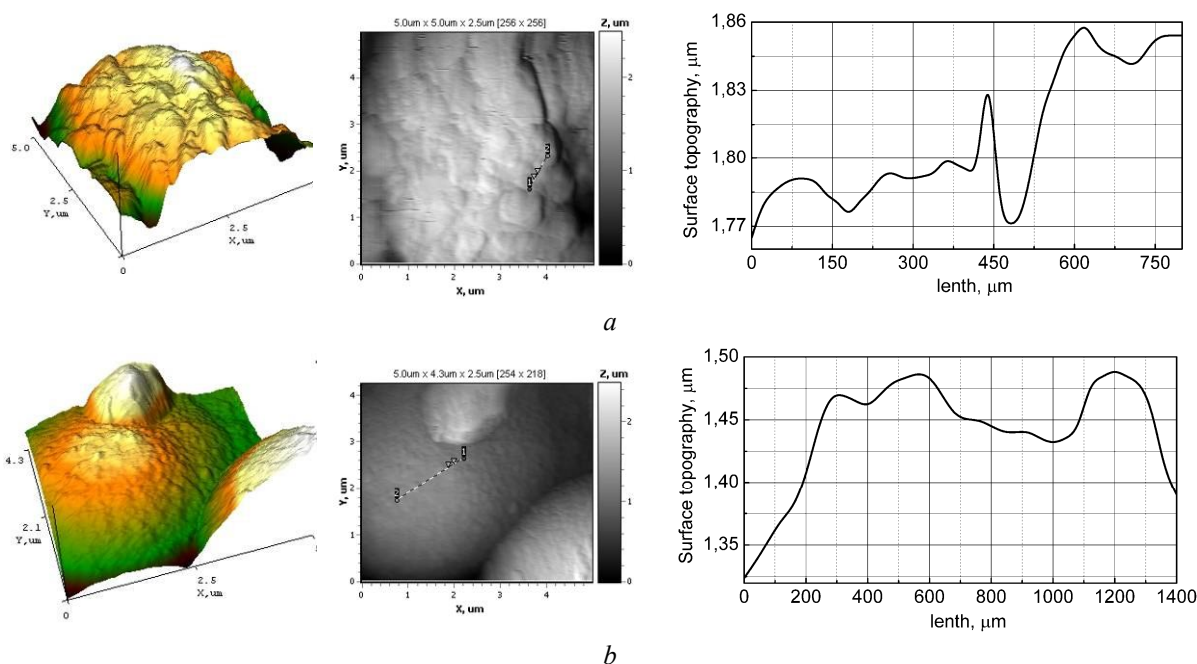


Рис. 4. 3D і 2D карти поверхні та переріз зерна між маркерами 1–2 КЕП Cu-Al₂O₃ (*a*) і фольги (*b*) з вмістом Al₂O₃ 1,5 ат. % (у перерахунку на метал). Площа сканування 5x5 мкм.

Fig. 4. 3D and 2D surface maps and cross section profile of Cu-Al₂O₃ CEC (*a*) and foil (*b*) with Al₂O₃ content 1,5 at. % (in terms of metal). Scanning area 5x5 μm.

ВИСНОВКИ

1. Склад, морфологія поверхні, а, відповідно, і функціональні властивості ПЕО покриттів на сплавах титану і алюмінію залежать від складу електролітів і режимів формування. Плазмово-електролітичне оксидування дозволяє в одну стадію одержувати багатокомпонентні оксиди з високою адгезією до підкладки.

2. Формування крупних згладжених глобул на поверхні змішаних оксидних систем Ti/TiO_x, ZnO з вмістом ZnO (3 ат.% у перерахунку на метал) забезпечує високий рівень фото-каталітичних властивостей. Підвищення опору корозії та абразивному зношуванню ПЕО систем Ti/TiO_x, ZrO₂ зумовлене хімічними властивостями оксиду-допantu та рівномірною мікроглобулярною морфологією поверхні.

3. Зростання корозійної тривкості та опору абразивному зношуванню ПЕО систем Al/Al₂O₃, CoO_x порівняно з Al/Al₂O₃ зумовлено гомогенізацією поверхневого шару за складом і формуванням глобулярної згладженої морфології. Найвищі каталітичні властивості виявила система Al/Al₂O₃, MnO_x, CoO_x, яка за сумарного вмісту допantів до 6 ат.% забезпечує зниження годинної витрати палива на 1–3 % і зменшення викидів NO_x при стендових випробуваннях дизельного двигуна у форсованих режимах і суттєво поліпшує його екологічні показники.

4. Інкорпорація нанорозмірних частинок армувальної фази Al₂O₃ до матриці основного металу сприяє зменшенню розмірів зерен і поліпшенню механічних властивостей композитів. Вміст оксиду алюмінію 1,5 ат.% (у перерахунку на метал) у КЕП і фользі на основі нікелю та міді забезпечує підвищення мікротвердості, межі міцності і межі текучості матеріалу удвічі проти монометалічних систем. За корозійною тривкістю у хлоридвмісному середовищі покриття віднесено до групи вельми стійких.

ЛІТЕРАТУРА

1. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В. и др. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. – М.: Техносфера, 2011. – 464 с.
2. Rudnev V.S., Yarovaya T.P., Kon'shin V.V. et al. Anodic Spark Coatings on Titanium and AMЦМ Alloy from Baths Containing Aluminum Polyphosphate Complexes // Protection of Metals. – 2003. – V. 39, No 2. – P. 160-165.
3. Terleeva O.P., Belevantsev V.I., Slonova A.I. et al. Comparison analysis of formation and some characteristics of microplasma coatings on aluminum and titanium alloys // Protection of Metals. 2006. – V. 42, No 3. – P. 272–278.
4. Sakhnenko N.D., Ovcharenko O.A., Ved' M.V. Electrochemical Synthesis of Nickel-Based Composite Materials Modified with Nanosized Aluminum Oxide // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2015. – Vol. 88, No. 2. – P. 267-271.
5. Sakhnenko M.D., Ovcharenko O.O., Ved' M.V., Lyabuk S.I. Physicomechanical Properties of Cu–Al₂O₃ Electroplating Compositions // Materials science. – 2015. – Vol. 50, No. 5. – P. 646-652.
6. Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Майба М.В. Конверсионные и композиционные покрытия на сплавах титана : монография. – Х.: Вид. НТУ "ХПИ", 2015. – 176 с.
7. Lunarska E., Chernayeva O., Ved M., Sakhnenko N. Oxide film formed on Ti by the microarc anodic method // Ochrona przed Korozja. – 2007. – № 11A. – P.265-269.
8. Podchernyaeva I. A., Panashenko V. M., Vereshchaka V. M. et al. Microstructure of fracture of a laser-electric spark coating on titanium after abrasive wear // Materials Science. – 2009. – V. 45, No 5. – P. 734-739.
9. Krieger T.A. High-temperature XRD studies of the phase transformations in a MnO_x/Al₂O₃ catalyst for deep oxidation of hydrocarbons / Krieger T.A., Tsybulya S.V., Tsyulnikov P.G. // Reaction Kinetics and Catalysis Letters.– 2002.– V. 75, № 1. – P. 141-146.
10. Ведь М.В., Сахненко М.Д. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей – Харків : Вид. НТУ "ХПИ", 2010. – 272 с.
11. Sakhnenko N., Ved M., Bykanova V. Characterization and photocatalytic activity of Ti/TinOm-ZrxOy coatings for azo-dye degradation // Functional Materials. – 2014. – Vol. 21, No. 4. – P. 492-497.
12. Bykanova V.V., Sakhnenko N.D., Ved' M.V. Synthesis and Photocatalytic Activity of Coatings Based on the TixZnyOz System // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2015. – Vol. 51, No. 3. – P. 276-282.
13. Андрощук Д.С., Сахненко М.Д., Ведь М.В., Ярошок Т.П. Формування покриттів оксидами мангану на високолегованих сплавах алюмінію // Вопросы химии и химической технологии. – 2015. – № 1. – С. 38-43.
14. Парсаданов І.В., Сахненко М.Д., Ведь М.В. та ін. Дослідження дизеля з каталітичним покриттям поверхні камери згоряння // Двигатели внутреннего сгорания. – 2015. – № 2. – С. 69-72.
15. Sakhnenko N., Ovcharenko O., Ved M. Copper (nickel) based composite coatings reinforced with nanosized oxides // Functional Materials. – 2015. – Vol.22, No 1. – P.105-109.