

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
„ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

Ведь Марина Віталіївна

УДК 621.35

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОКРИТТІВ  
СПЛАВАМИ МЕТАЛІВ  $d^{4-9}$  ТА ЗМІШАНИМИ ОКСИДАМИ ДЛЯ  
ЕКОТЕХНОЛОГІЙ

05.17.03 – технічна електрохімія

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Харків – 2008

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі технічної електрохімії в Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор  
**Байрачний Борис Іванович**,  
Національний технічний університет  
“Харківський політехнічний інститут”,  
завідувач кафедри технічної електрохімії

Офіційні опоненти: доктор технічних наук,  
старший науковий співробітник  
**Донченко Маргарита Іванівна**,  
Національний технічний університет України  
“Київський політехнічний інститут”, м. Київ,  
професор кафедри технології електрохімічних  
виробництв

доктор хімічних наук, професор  
**Кошель Микола Дмитрович**  
Український державний хіміко-технологічний  
університет, м. Дніпропетровськ,  
завідувач кафедри технічної електрохімії

доктор хімічних наук, професор  
**Ларін Василь Іванович**  
Науково-дослідний інститут хімії  
Харківського національного університету  
ім. В.Н. Каразіна, м. Харків,  
директор

Захист відбудеться “ 9 ” жовтня 2008 р. о 12 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розісланий “ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2008 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

Шабанова Г.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** З огляду на нагальні вимоги сьогодення, пріоритетними вбачаються науково-технічні розробки по створенню ресурсозощаджувальних технологій екологічного і енергогенеруючого спрямування. У вирішенні цих завдань непересічна роль належить електрохімічним технологіям як при створенні новітніх функціональних, зокрема, каталітично активних (КА) покриттів, так і в реалізації взаємних перетворень різних видів енергії, об'єднуючим ланцюгом яких є електрокаталіз.

Активність найбільш перспективної групи каталітичних матеріалів (КМ)–сплавів, що не містять платиноїдів, змінюється залежно від складу нелінійно і може значно перевищувати активність окремих металів. Цим і обумовлено увагу до визначення оптимального складу сплавів та встановленню взаємозв'язку КА із сукупністю фундаментальних фізико-хімічних параметрів твердої фази. Такі прогностичні зв'язки, попри їх надзвичайну наукову значущість і практичну цінність, наразі не мають достатнього наукового підґрунтя і переважно базуються на емпіричних залежностях та евристичних підходах. Керування властивостями електрохімічних сплавів і вмістом компонентів здійснюється, головним чином, варіюванням складу електролітів, але такий шлях доцільний при співосаженні металів, близьких за механізмом відновлення. Якщо ж один з компонентів відновлюється з катіону або комплексу, а другий – з оксоаніону, а механізми реакцій суттєво різняться, керування складом покриттів вимагає залучення більш ефективних засобів електролізу, які б враховували багатовекторність чинників.

Застосування сплавів алюмінію і титану, як сучасних конструкційних матеріалів, обумовлено унікальністю їх фізико-механічних властивостей, але електрохімічне формування КМ на таких сплавах ускладнено наявністю фазових оксидів, видалення яких приводить до інтенсифікації контактного обміну. Через це значний інтерес становлять способи, що дозволяють поєднувати оксидування з нанесенням оксидів перехідних металів, хоча далекими від вирішення залишаються і забезпечення міцного зчеплення та рівномірного розподілу шару КМ по поверхні носія, підвищення його питомої поверхні та регулювання поруватості. Саме ці питання відбивають сенс важливої науково-технічної проблеми створення сучасних каталітично-активних матеріалів засобами новітніх електрохімічних технологій, рівень вирішення якої недостатній, а розв'язання є безумовно актуальним для багатьох галузей промислового комплексу України, що й складає напрямок дисертаційного дослідження.

**Зв'язок з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана на кафедрі технічної електрохімії НТУ “Харківський політехнічний інститут” у відповідності до завдань проекту фундаментальних робіт ДКНТ України 3.3/399 (наказ №52 від 22.03.1994 р.) та проектів МОН України № 3.4/436 “Дослідження кінетики електродних реакцій під час синтезу електро-

каталітичних матеріалів” (наказ № 72 від 17.03.1997 р.), “Розробка методів знезараження викидів у атмосферу технологічних газів, включаючи оксиди азоту, із застосуванням електрохімічно синтезованого оксидно-металевого каталізатора” (ДР № 0193U0242771), “Дослідження електрохімічних закономірностей синтезу металічних та металоксидних матеріалів для розробки процесів катодного відновлення металів і сплавів, анодного окиснення та знезараження токсичних промислових викидів” (ДР № 0197U001927), “Розробка теоретичних підстав формування матеріалів з каталітичними та захисними властивостями на композитних носіях для електрохімічних систем підвищеної надійності” (ДР №0101U001802), “Дослідження закономірностей синтезу та деградації електрохімічних систем природоохоронної та ресурсозаощаджувальної спрямованості” (ДР №0104U003016), “Дослідження закономірностей електрохімічного синтезу функціональних покривів з прогнозованими властивостями” (ДР №0107U000596), програмою проекту №2276 УНТЦ “Нові органічні провідники. Фізико-хімічні властивості. Удосконалення синтезу органічних провідників”, Угодами про наукову співпрацю між НТУ“ХП” та Інститутом фізичної хімії АН Польщі (м.Варшава) на 1997–2000 та 2001–2003 р.р., а також господарних робіт “Дослідження та розробка принципів глибокого травлення фольги” і “Дослідження корозійної стійкості конструкційних матеріалів і прогнозування терміну їх служби в умовах роботи теплообмінників для систем гарячого водопостачання” з АТ “Співдружність-Т”, в яких здобувач була відповідальним виконавцем або виконавцем окремих етапів.

**Мета і завдання дослідження.** Мета дослідження – розробка наукових основ електрохімічних технологій каталітично-активних покриттів сплавами та оксидами перехідних металів на підставі розвитку уявлень про синергізм функціональних властивостей та імовірність їх прогнозування із залученням гіпотези про зв’язок каталітичної активності з фундаментальними термодинамічними характеристиками сплавоутворюючих елементів.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

- встановити природу зв’язку між фундаментальними характеристиками сплавоутворюючих компонентів та каталітичною активністю покриттів сплавами і оксидами у гетерогенних окисно-відновних реакціях;
- побудувати моделі досліджуваних електрохімічних систем з урахуванням структурної неоднорідності поверхні та локального характеру перетворень для визначення ефективних способів керування кінетикою реакцій та прогнозування функціональних властивостей синтезованих матеріалів;
- розробити способи електрохімічної обробки корозійно-стійких металевих носіїв для забезпечення необхідної їх морфології та високої адгезії;
- встановити механізм і кінетичні закономірності електродних реакцій при формуванні покриттів бінарними сплавами металів  $d^{4-9}$  з відновленням електродноактивних частинок подібної та відмінної будови;

- визначити вплив складу електролітів та параметрів електролізу на склад, морфологію поверхні і структуру покриттів та обґрунтувати способи керування вмістом сплавоутворюючих компонентів;

- теоретично обґрунтувати можливість створення каталітично-активних покриттів складними оксидами на поверхні сплавів алюмінію при оксидуванні у високоенергетичних режимах та експериментально довести їх ефективність;

- дослідити зв'язок між складом, морфологією поверхні покриттів та їх функціональними властивостями;

- провести широку експериментальну перевірку матеріалів у модельних середовищах та технологічних умовах.

*Об'єкт дослідження* – електрохімічні процеси синтезу каталітично-активних покриттів сплавами та складними оксидами для екотехнологій.

*Предмет дослідження* – закономірності формування покриттів бінарними сплавами та складними оксидами, їх склад і структура, каталітична активність та корозійна стійкість.

*Методи досліджень.* Спектр сучасних електрохімічних методів вимірювань – статична, динамічна та циклічна вольтамперія, імпульсна поляризація, імпедансна спектроскопія використано для дослідження кінетичних закономірностей електродних реакцій, визначення корозійної стійкості та каталітичної активності матеріалів у модельних реакціях. Методи потенціо- та рН-метрії, потенціометричного титрування залучено для встановлення іонних рівноваг у розчинах. Склад покриттів визначено методами фотоколориметрії і електрогравіметрії, рентгенофлуоресцентної та енерго-дисперсійної спектроскопії; морфологію поверхні, розподіл елементів по товщині покриттів контролювали методами оптичної та електронної, зокрема растрової та скануючої мікроскопії, мікрофотографії отримували при збільшеннях 100-10000 разів; структуру матеріалів визначали рентгеноструктурним аналізом; фізико-механічні характеристики покриттів контролювали за їх мікротвердістю та абразивним зношуванням. Корозійну стійкість оцінювали за даними волюмо-, гравіметрії та поляризаційним опором, який розраховували з поляризаційних залежностей та спектрів електродного імпедансу; каталітичну активність матеріалів визначали хроматографічним аналізом продуктів газофазових окисно-відновних реакцій на спеціалізованих імітаційних стендах та в умовах експлуатації. Для визначення природи впливу окремих чинників на стан складних електрохімічних систем та встановлення функціональних залежностей використовували методи імітаційного моделювання та засоби штучного інтелекту (штучні нейронні мережі).

### **Наукова новизна одержаних результатів.**

Запропоновано принципи електрохімічного дизайну функціональних покриттів сплавами та складними оксидами перехідних металів, що враховують варіативність механізмів формування, встановлено критерії оцінки та прогнозування властивостей. Вперше:

- застосовано штучні нейронні мережі до опису і прогнозування функціональних властивостей бінарних електрохімічних сплавів, а різницю енергій зв'язку „метал – елемент” використано як показник каталітичної активності;
- обґрунтовано і реалізовано методологію поверхневої обробки пасивних металів із застосуванням нестационарних режимів електролізу та розчинів, які одночасно містять активатори і інгібітори розчинення металів;
- запропоновано узагальнені схеми співосадження вольфраму в сплав з кобальтом і нікелем, які є розвиненням уявлень про механізми відновлення металів і враховують імовірність формування сплавів через утворення активованих гетероядерних комплексів та атомарного водню, що бере участь у наступній хімічній стадії електродного процесу; визначено параметри, які дозволяють керувати складом, морфологією поверхні і функціональними властивостями покриттів;
- запропоновано загальний підхід до підвищення корозійної стійкості дуралюмінів, як носіїв КМ, шляхом їх мікродугового оксидування в присутності лігандів – дифосфат-іонів, що утворюють комплекси з легуючими компонентами сплавів алюмінію і сприяють гомогенізації поверхні та зниженню її гетерорезистивності за рахунок одночасного перебігу двох парціальних реакцій: окиснення алюмінію з формуванням оксидного покриття та іонізації домішкових елементів з утворенням розчинних сполук;
- теоретично обґрунтовано і експериментально доведено можливість формування міцно зчеплених з підкладкою покриттів змішаними оксидами у паралельних електрохімічних, термохімічних реакціях і внутрішньомолекулярних перетвореннях при мікродуговому оксидуванні сплавів алюмінію в присутності манганатів (VII) та катіонів  $Co^{2+}$ . На підставі термодинамічного аналізу високотемпературних хімічних реакцій у розрядних каналах і приелектродному шарі обґрунтовано узагальнену схему перетворень при співосадженні оксидів мангану або кобальту з оксидами алюмінію;
- встановлено вплив складу електролітичних сплавів металів  $d^{4-9}$  і оксидних покриттів на каталітичну активність, корозійну стійкість, мікротвердість, доведено їх ефективність у електрохімічному виділенні водню і високотемпературному окисненні вуглеводнів, що не поступаються платидам.

**Практичне значення одержаних результатів.** Наукові основи електрохімічного синтезу функціональних покриттів сплавами некоштовних металів і змішаними оксидами склали підґрунтя технологій електролітичних сплавів Co-W, Ni-W, Ni-Cu, Ni-Pd як каталітичних матеріалів для зпалювання вуглеводнів, знешкодження газових викидів автотранспорту, електролітичного виділення водню, які не поступаються платидам за температурою реакції та ступенем перетворення монооксиду карбону в діоксид. Запропоновано технологію поверхневої обробки корозійностійких сталей, яка забезпечує рівномірне розвинення поверхні зі збереженням механічної міцності. Розроблена технологія мікро-

дугового оксидування сплавів алюмінію забезпечує гомогенізацію поверхні й формування оксидного міцно адгезованого покриття значної товщини (100...300 мкм), що дозволяє на порядок величини підвищити корозійну стійкість і твердість. Запропоновані мікродугові режими забезпечують формування на алюмінії і його сплавах каталітично активних матеріалів – змішаних оксидів ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mn}_x\text{O}_y$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}_x\text{O}_y$ ) з розвиненою поверхнею, які характеризуються низькою температурою реакцій окиснення вуглеводнів.

Матеріали на основі сплавів Co-W, Ni-W, Ni-Pd пройшли випробування при очищенні газових викидів дизельних двигунів у лабораторії каталізу ТОВ “Екотехніка” (м.Харків) та виявили каталітичну активність і працездатність, близькі до платиноїдів. Оксидні системи  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mn}_x\text{O}_y$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}_x\text{O}_y$ , випробувані на ЗАТ „Севєродонецьке об’єднання Азот”, мають характеристики (температура реакції, ступінь відновлення оксидів нітрогену), близькі до платинових каталізаторів. Запропоновані технології використані при формуванні каталітичних покриттів сплавами вольфраму та оксидних систем  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mn}_x\text{O}_y$  для другого ступеня блоку каталітичного очищення пересувної сміттєспалювальної установки ПМУ-150 розробки НВФ “Технологія” ПСНЦ НАН України (м.Харків). В НТУ “ХП” результати досліджень використані в навчальному процесі при викладанні дисциплін за напрямком 0916 – хімічна технологія та інженерія. Технічну новизну розробок підтверджено п’ятнадцятьма патентами України.

**Особистий внесок здобувача.** Всі наукові положення і результати, наведені в дисертації, отримано особисто здобувачем, яка брала безпосередню участь в усіх етапах роботи. На основі аналізу інформаційних джерел здобувачем систематизовано літературні дані з моделювання каталітичної активності матеріалів, електрохімічного синтезу покриттів сплавами і складними оксидами перехідних металів на носіях різної природи, сучасний погляд на механізм і кінетику електродних процесів синтезу таких матеріалів. Здобувачем висунуто і обгрунтовано гіпотези про механізм осадження синергетичних сплавів  $d^{4-9}$  металами та імовірність формування покриттів складними оксидами на алюмінії та його сплавах у високоенергетичних полях за рахунок не тільки електрохімічних, а й термохімічних реакцій; обгрунтовано вибір об’єктів та складено плани і програми досліджень; проведено комплекс вимірювань і синтезів, інтерпретацію та узагальнення експериментальних даних; визначено механізм і кінетику електродних процесів; встановлено фізико-хімічні, електрохімічні властивості отриманих матеріалів та їх технологічні характеристики; сформульовано висновки та рекомендації; запропоновано технології електрохімічного синтезу покриттів та розроблено технологічні схеми для їх реалізації.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення та результати робіт доповідались на: Конгресі ВАКОР “Защита-92” (Москва, 1992), Міжнародних науково-технічних конференціях “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я” (1993–2007, Харків); IV (1998) – VIII (2006)

Міжнародних конференціях-виставках “Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів” (Львів); Польсько-японському симпозиумі “Environmental effects on high technology materials” (Закопане, Польща, 1997); I (Гданськ, Польща, 1999), II (Бордо, Франція, 2003) та III (Гданськ, Польща, 2007) Міжнародних конференціях “Environmental degradation of engineering materials (EDEM)”; I (Київ, 1995), II (Дніпропетровськ, 1999), III (Львів, 2002) та IV (Малий Маяк, 2005) Українських електрохімічних з’їздах; 51 (Варшава, Польща, 2000) та 53 (Дюсельдорф, Німеччина, 2002) з’їздах Міжнародного електрохімічного товариства; Міжнародному симпозиумі з корозійної та водневої деградації “Advances in Corrosion Science and Application” (Закопане, Польща, 2003); Науково-практичній конференції „100 лет производственной и научной работы ЦЗЛ ГП „Завод им. Малышева” (Харків, 2003); виїзних сесіях Наукових рад НАН України з проблем “Електрохімія” та “Неорганічна хімія” (Львів 2006, Миргород 2007, Малий Маяк 2007); 5-ій Міжнародній конференції “Водородная экономика и водородная обработка материалов” (Донецьк, 2007); Відкритій науково-технічній конференції науковців і спеціалістів ФМІ “Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи” (Львів, 2007); Міжнародній конференції “Modern Physical chemistry for advanced materials (MPC’07)” (Харків, 2007); Всеросійській конференції з міжнародною участю “Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта” (Санкт-Петербург, Росія, 2007); 13-му Всепольському корозійному симпозиумі “New achievements in corrosion research and engineering” (Порай, Польща, 2007).

**Публікації.** Основні наукові положення і результати дисертації опубліковано у 69 наукових працях, серед яких: 43 статті у фахових виданнях ВАК України, 15 патентів України, 1 навчальний посібник.

**Структура та об’єм роботи.** Дисертаційна робота складається з вступу, 7 розділів, висновків, додатків. Повний обсяг дисертації становить 375 сторінок; 116 ілюстрацій по тексту, 13 ілюстрацій на 8 сторінках; 52 таблиці по тексту, 7 таблиць на 8 сторінках; 10 додатків на 37 сторінках; 374 найменувань використаних літературних джерел на 39 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** обґрунтовано актуальність проблеми, показано зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами, сформульовано мету і завдання дослідження, висвітлено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, особистий внесок здобувача та апробацію результатів.

**Перший розділ** присвячено системному аналізу науково-технічної літератури з проблем електрохімічного формування поліфункціональних багатокомпонентних систем, висвітлено стан найбільш важливих питань, пов’язаних з темою дисертації. Визначено характерні ознаки і коло матеріалів для екотехно-



логій, яким притаманні корозійна стійкість, механічна міцність і ефективність у гетерогенних окисно-відновних реакціях у розчинах електролітів і за участю газів. Зроблено акцент на сучасні тенденції дизайну каталітично-активних матеріалів, визначено чинники, які забезпечують розвинення поверхні металічних носіїв з жаростійких сталей і сплавів алюмінію, фактори впливу на склад, морфологію і структуру електролітичних покриттів сплавами і змішаними оксидами. Розглянуто здобутки методів імітаційного моделювання, нечітких множин та засобів штучного інтелекту для опису і прогнозування складних фізико-хімічних систем. Окреслено коло невирішених питань та показано перспективність застосування електрохімічних технологій для створення матеріалів із заданими властивостями.

У **другому розділі** наведено характеристику матеріалів, електролітів, модельних середовищ, обґрунтовано вибір методів досліджень, випробувань, аналізу складу і властивостей матеріалів; надано характеристику обладнання, використаного при виконанні експериментів; описано алгоритми обробки експериментальних даних, методів моделювання і розрахунків.

**Третій розділ** присвячено встановленню взаємозв'язку між фундаментальними характеристиками сплавоутворюючих компонентів та каталітичною активністю покриттів сплавами і змішаними оксидами у гетерогенних окисно-відновних реакціях. Показано, що ранжування поширених у каталізі металів (М) за енергією їх зв'язку з хімічними елементами (Е) – складовими молекул ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{C}_x\text{H}_y$ )  $E_{\text{M-E}}$  не завжди віддзеркалює каталітичні властивості, але служить мірою спорідненості металу до елемента. Висунуто гіпотезу, що різниця енергій зв'язків „метал – елемент 1”  $E_{\text{M-E}_1}$  і „метал – елемент 2”  $E_{\text{M-E}_2}$ , яку визначають як  $\Delta E_{\text{E}_1\text{-E}_2}^{\text{M}} = E_{\text{M-E}_1} - E_{\text{M-E}_2}$ , і буде одним з головних чинників, що кількісно характеризує вплив природи матеріалу на руйнування міжатомних зв'язків у реагентах складу „ $\text{E}_1\text{-E}_2$ ”.

Однією зі стадій гетерогенних каталітичних реакцій на поверхні металів у розчинах та газовій фазі неодмінно буде адсорбція та утворення активованого комплексу з частковим або повним перенесенням заряду, на яку найсуттєвіше впливають природа та властивості каталізатору. Отже, при прогнозуванні КА матеріалу в різноманітних окисно-відновних реакціях можна застосовувати ідентичні підходи, які ґрунтуються на аналізі сукупності термодинамічних і фізико-хімічних параметрів КМ, оскільки зовнішні впливи є переважно чинниками кінетики процесу, а термодинамічні – відбивають імовірність його реалізації. За таких передумов для оцінки КА металів у реакціях відновлення або розриву зв'язку елемента з атомом гідрогену можна, на наш погляд, використовувати модельну реакцію електролітичного виділення водню, а для реакцій окиснення або руйнування зв'язку елемента з атомом кисню – виділення кисню. Універсальною кінетичною характеристикою процесу вважають густину струму обміну реакції виділення водню  $j_{\text{H}}^0$ , бо вона, на відміну від коефіцієнтів Тафеля, ві-

дбиває вплив природи електрода на кінетику як прямих, так і зворотніх реакцій і визначається при рівноважному потенціалі. Крім того, на відміну від перенапруги реакції,  $j_{\text{H}}^0$  не залежить від струму поляризації, тому дозволяє порівнювати властивості каталітичних матеріалів в електродних і інших реакціях.

Залежність  $j_{\text{H}}^0 - \Delta E_{\text{H-O}}^{\text{M}}$  (рис.1), попри деяке розсіювання, має визначений тренд. Відхилення від загальної тенденції зростання  $j_{\text{H}}^0$  при збільшенні  $\Delta E_{\text{H-O}}^{\text{M}}$  для вольфраму можна пояснити аномально високою енергією його зв'язку з гідрогеном, що і зумовлює гальмування стадії рекомбінації та видалення водню.

Рис.1. Взаємозв'язок густини струму обміну реакції електролітичного виділення водню на металах з різницею енергій  $\Delta E_{\text{H-O}}^{\text{M}}$

Ідентичний порядок розташування металів за зростанням  $\Delta E_{\text{H-O}}^{\text{M}}$  та  $\Delta E_{\text{H-C}}^{\text{M}}$  дає підстави вважати, що метали (Pt, Pd, W, Mo, Ni, Co, Fe), які є каталізаторами реакції виділення водню, тобто руйнування зв'язку Н–О, виявлятимуть активність і в руйнуванні зв'язків “гідроген – карбон”. Дійсно, сплави нікелю є каталізаторами не тільки реакції відновлення гідрогену з водних розчинів і гідрогенізації вуглеводнів, а й процесу зпалювання останніх, хоча перші дві є реакціями відновлення, а третя – окиснення.

Ефективність КМ залежить не тільки від енергетичних, а й широкого спектру фізико-хімічних, фізико-механічних властивостей, геометричних, структурних параметрів тощо. Зазвичай ці матеріали є складними багатокомпонентними системами (змішаними оксидами, сплавами, мультишаровими структурами) з неявними або нелінійними залежностями між властивостями та характеристиками системоутворюючих елементів. Встановлення взаємозв'язку „склад – властивості” та прогнозування функціональних властивостей таких систем є неоднозначним, тому у випадках, коли зв'язок між вихідними змінними і функціями відгуку досить складний і не може бути визначений в термінах звичайних кореляцій, для розв'язання завдань прогнозування, класифікації або керування застосовують апарат штучних нейронних мереж (ШНМ). Для прогнозування КА металів в роботі застосовано ШНМ різної архітектури, спільними рисами яких є кількість входів і виходів. Сукупність металів було розподілено на навчальну та тестову вибірки. Після попереднього аналізу як вихідні параметри для моделювання використано наступні: питомий електричний опір  $\rho$ ; теплопровідність  $\kappa$ ; теплоємність  $c_p$ ; енергію кристалічних ґраток  $E_{\text{M-M}}$ ; енергію зв'язку метал–гідроген  $E_{\text{M-H}}$ ; енергію зв'язку метал–оксиген  $E_{\text{M-O}}$ ; різницю енергій зв'язку метал–гідроген та метал–оксиген  $\Delta E_{\text{H-O}}^{\text{M}}$ ; координаційне число  $k_c$ ; міжатомну відстань  $r_a$ ; ступінь окиснення  $s.o.$ ; іонний радіус  $r_i$ ; температуру плавлення  $T_{\text{пл}}$ ; стандартну ентропію металу  $S_{\text{M}}$ ; стандартну ентропію оксиду  $S_{\text{ОК}}$ . Функція відгуку – густина струму обміну реакції виділення водню у кислому та лужному середовищах.

Процедуру прогнозування було відпрацьовано на металах та розповсюджено на сплави варійованого складу. Встановлено відміну архітектури ШНМ для адитивних (Ni-Pd) та синергетичних сплавів (рис.2 а). Так, найбільш прийнятною ШНМ для моделювання і прогнозування каталітичних властивостей синергетичних сплавів, наприклад, Ni-Cu, виявився багатошаровий перцептрон з 2 прихованими шарами (рис.2 б), для якого відносна похибка при тестуванні не перевищує 0,2 %.

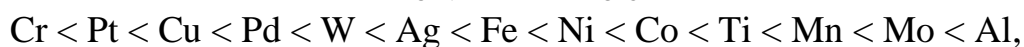
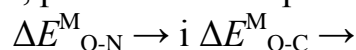
Рис.2. Залежність густини струму обміну реакції виділення водню від складу сплавів (а): Ni-Pd (1), Cu-Ni (2); структура ШНМ для моделювання каталітичної активності сплаву Cu-Ni (б); кореляція між розрахованими та експериментальними значеннями  $\lg j_{\text{H}}^0$  (в)

Найбільші вагові коефіцієнти (інтенсивне забарвлення трикутників на рис.2 б) отримані для параметрів:  $\Delta E_{\text{H-O}}^{\text{M}}$ ;  $\kappa$ ;  $\kappa\text{ч}$ ;  $r_{\text{a}}$ ; с.о.;  $r_i$ ;  $S_{\text{M}}$ , тоді як вплив  $S_{\text{OK}}$  на  $j_{\text{H}}^0$  дещо менший. Співставлення експериментальних значень  $j_{\text{H}}^0$  з розрахованими за результатами функціонування ШНМ свідчить про високу взаємоузгодженість даних (рис.2 в). Каталітичні властивості сплаву Ni-Pd з мінімальною похибкою можна прогнозувати із застосуванням досить простої ШНМ – радіальної базисної функції з одним прихованим шаром.

Застосування ШНМ довело, що до кола найвпливовіших на КА сплавів чинників відносяться енергетичні, електричні та геометричні параметри:

- різницю енергій зв'язку метал–гідроген і метал–оксиген, що віддзеркалює вплив природи металу на перерозподіл електронної густини зв'язків у реагентах і підтверджує справедливість висунутої в розділі гіпотези;
- питомий електричний опір металу, що відбиває гальмування перенесення електричних зарядів через межу розділу фаз електродний матеріал – електродоліт;
- координаційне число, яке характеризує акцепторні властивості металу;
- міжатомну відстань, яка забезпечує певний рівень та умови адсорбційної взаємодії.

Позитивні результати моделювання КА електродних матеріалів у реакції виділення водню дають підстави для розповсюдження такого підходу до оцінки впливу природи металу на руйнування (утворення) зв'язків N–N, N–O і C–O в інших сполуках. До передумов можна віднести, зокрема, однаковий порядок розташування металів у рядах, ранжованих за різницями енергій зв'язків



який дозволяє зробити висновок про аналогічний характер їх впливу на процес руйнування зв'язків N–O і C–O. Це означає, що при зпалюванні вуглеводнів вірогідність утворення CO ( $\frac{1}{2}\Delta H_{298\text{C-O}}^0 = 538,2$  кДж/моль) та окиснення його до

CO<sub>2</sub> ( $\frac{1}{2}\Delta H^0_{298\text{CO-O}} = 266,1$  кДж/моль) зростатиме від алюмінію до платини. Таким чином, зменшенню  $\Delta E^M_{\text{O-C}}$  і  $\Delta E^M_{\text{O-N}}$  відповідає зростання каталітичної активності металів у процесах зпалювання вуглеводнів і окиснення CO до CO<sub>2</sub> та зниження імовірності утворення оксидів нітрогену. У повній відповідності з означеним тенденція до зменшення  $\Delta E^M_{\text{O-N}}$  спостерігається для металів,  $j^0_{\text{H}}$  для яких вища (рис.1). Істотно, що змінення  $\Delta E^M_{\text{O-N}}$  жодним чином не пов'язано з характером взаємодії металів з водородом, але ж відбиває їх спорідненість до кисню. Антибатний характер трендів свідчить: каталітична активність металів у реакції виділення водню зростає при збільшенні різниці  $\Delta E^M_{\text{H-O}}$  за винятком тих металів, яким притаманна значна спорідненість до водороду, а імовірність утворення зв'язку N–O ( $\frac{1}{2}\Delta H^0_{298} = 315,8$  кДж/моль) при руйнуванні молекул O<sub>2</sub> ( $\frac{1}{2}\Delta H^0_{298} = 249,15$  кДж/моль) та N<sub>2</sub> ( $\frac{1}{2}\Delta H^0_{298} = 472,65$  кДж/моль) у тому ж ряду зменшується. Отже, наявність взаємоузгодженості між елементами підмножин  $\lg j^0_{\text{H}}$  і  $\Delta E^M_{\text{H-O}}$  та  $\Delta E^M_{\text{O-N}}$  дозволяє використовувати модельну реакцію виділення водню з водних розчинів для оцінки каталітичних властивостей матеріалів.

У четвертому розділі розглянуто теоретичні підстави поверхневої обробки пасивних металів, як носіїв КМ. Топологію локального розвинення поверхні схильного до пасивації металу надамо структурним графом  $G(S,t)$  (рис.3), який є сукупністю окремих станів  $S_i$ , інтенсивності переходів між якими відповідають швидкості прямих ( $\lambda_{ij}$ ) та зворотних реакцій ( $\mu_{ji}$ ). Окремі стани ланцюга  $S_4, S_6 \dots S_8$  відповідають стадіям зародження  $S_4$  і розвитку  $S_6$  пітингу, утворенню стійких пітингів  $S_7$  та кінцевому стану електрода з розвиненою поверхнею  $S_8$ .

Рис.3. Граф станів пасивного металу, що відображає розвинення його поверхні за рахунок локального розчинення за пітинговим механізмом:  $S_0$  – вихідний стан;  $S_1$  – стан пасивності;  $S_2$  – локальне розчинення;  $S_3$  – рівномірне розчинення;  $S_4$  – зародження пітингу;  $S_5$  – формування виразків;  $S_6$  – стабільний пітинг;  $S_7$  – стійкий (безсмертний) пітинг;  $S_8$  – кінцевий стан поверхні

Інтенсивності  $\lambda_{46}, \lambda_{67}, \lambda_{68}$  відбивають розвинення, а  $\mu_{62}$  та  $\mu_{74}$  – їх репасивацію з урахуванням того, що стан  $S_7$  відповідає руйнуванню металу, а для тонкостінних матеріалів – їх перфорації. Інтенсивності  $\mu_{62}$  та, особливо,  $\mu_{74}$  будуть ненульовими лише за рахунок зовнішніх керуючих впливів. Граф  $G(S,t)$  містить фрагмент марківського ланцюга  $S_0 \dots S_2$  і два цикли  $S_2-S_4-S_6$  та  $S_4-S_6-S_7$ , тому за теорією випадкових процесів така електрохімічна система не буде мати стаціонарного стану, що зумовлює необхідність застосування нестационарного електролізу для обробки поверхні. Варіативність стану  $G(S,t)$  відбиває той факт, що і активно-пасивні переходи, і неодноразове відтворення циклу активація – розвиток – репасивація для досягнення стану  $S_8$  притаманні багатьом схильним до пасивації металам.

Опис процесу поверхневої обробки металів надамо математичним співвідношенням, що апроксимує його у вигляді поляризаційних залежностей або іншій формі з урахуванням ряду обставин:

- на поверхні металу присутня пасивна плівка, сформована з оксидів  $MO_x$ , гідроксидів або інших сполук;
- до складу розчину входять принаймі 2 види не індиферентних до електродної реакції частинок – іони-активатори (А) та пасиватори або інгібітори (І);
- ініціювання початкових стадій пітингоутворення є наслідком заміщення пасивуючих частинок поверхневого комплексу нуклеофілами (аніонами А).

Відомо, що  $Cl^-$ -іони утворюють на поверхні металу активовані комплекси, які сприяють розвитку пітингів, а оксоаніони з високою окиснювальною здатністю ( $ClO_4^-$ ,  $NO_3^-$ ) обумовлюють пасивацію. Зниження співвідношення концентрацій активаторів ( $c_a$ ) і інгібіторів ( $c_i$ ) викликає підвищення стаціонарного потенціалу  $E_c$ , потенціалу пітингоутворення  $E_{пу}$  і репасивації  $E_{рп}$ . У нейтральних та слаболужних хлоридвмісних розчинах пітинги утворюються при потенціалах, більших за  $E_{пу}$ , а при потенціалах, негативніших  $E_{пу}$ , виникнення нових пітингів не відбувається, хоча вже існуючі здатні розвиватися. Зі зсувом  $E_{пу}$  у позитивний бік збільшується кількість пітингів на одиниці поверхні, що приводить до зростання її питомої площі. Отже, можна встановити співвідношення  $c_a/c_i$  для рівномірного розподілу зон травлення необхідної глибини на поверхні при виключенні перфорації. Це потребує режимів поляризації, які забезпечили б програмовану зміну потенціалу електрода. Так, для зародження найбільшої кількості пітингів доцільна схема поляризації, що включає підвищення потенціалу до значень, позитивніших за  $E_{пу}$ ; експозицію при цьому потенціалі для розвитку поверхні (не досягаючи потенціалу транспасивності, щоб зашкодити переходу  $S_1 \rightarrow S_3$ ); наступне зниження до  $E_{рп}$  для запобігання перфорації. Такій схемі відповідає імпульсне анодне травлення.

Оцінку впливу режимів поляризації (тривалості імпульсу  $t_i$  та паузи  $t_{п}$ , шпаруватості імпульсів  $q$ , амплітуди  $I$  або густини  $j$  струму поляризації, питомої кількості електрики  $Q$ ) на характер і морфологію поверхні здійснювали за питомою щільністю пітингів  $N$  та ступенем збільшення поверхні  $k_p$ , який визначали за ємнісною складовою імпедансу перед ( $C_0$ ) та після ( $C$ ) обробки  $k_p = C/C_0$ . Реалізація процесу розвинення поверхні  $P\{S(t)\}$ , що еквівалентна переходу  $S_0 \rightarrow S_8$ , вимагає одночасної оптимізації параметричних векторів А (склад розчину) та В (режими електролізу)

$$P\{S(t)\} = k_p (A \cap B),$$

де  $A \in \{c_a, c_i, c_a/c_i, c_a+c_i\}$ ,  $B \in \{j, t_i, t_{п}, q, Q, t_{ел}\}$ .

Кінцевий стан  $S_8$ , крім означених, відбивають параметри:  $\delta$  – товщина оброблюваного шару (у багатьох випадках – функціонального покриття);  $R$  – радіус пітингів,  $h$  – їхня глибина. Виходячи з відомих вимог до стану  $S_8$ , його

геометричні параметри можна надати інтервальними оцінками:  $\delta \leq 30 \dots 50$  мкм;  $R \approx 10 \dots 30$  мкм;  $h \approx 10 \dots 30$  мкм. За таких умов результати застосування  $P\{S(t)\}$  можна оцінити як  $N \approx 10^5$  см<sup>-2</sup>,  $k_p \approx 10$ .

Зменшення тривалості анодного імпульсу зсуває потенціал електрода під час паузи у позитивний бік, при цьому зростають  $N$  та  $k_p$ , оскільки під час імпульсу відбувається зародження пітингів, а під час паузи – створюються умови як для репасивації, так і наступної активації. При сталому співвідношенні  $c_a/c_i$  зменшення  $t_i$  з 5 до 0,5 мс сприяє нуклеації пітингу та знижує імовірність розвитку глибоких пітингів, наслідком чого є утворення багатьох дрібних на поверхні вже існуючого, що сприяє рівномірному розвиненню поверхні. Встановлено, що пауза тривалістю 10 мс є достатньою для запобігання значному розтравлюванню, збільшення  $t_{\text{п}}$  призводить до зниження кількості пітингів, а зменшення  $t_{\text{п}}$  викликає утворення глибоких крупних пітингів, тобто ініціює перехід  $S_6 \rightarrow S_7$ , який погіршує механічні властивості носія.

З ростом  $j$  підвищується ступінь розвинення поверхні, але збільшення питомої кількості електрики (часу обробки при сталій амплітуді) позитивно впливає на  $k_p$  лише до  $Q \leq 2000$  Кл/дм<sup>2</sup>, оскільки зі зростанням  $Q$  на поверхні з'являються пори з більшими радіусами (табл.1), а подальше підвищення часу поляризації для розвинення поверхні не має сенсу. Температурні залежності  $k_p$  мають максимум при  $t \approx 60$  °С, особливо при  $Q > 2000$  Кл/дм<sup>2</sup>, що можна пояснити прискоренням пітингової корозії в інтервалі температур 20...60 °С, яка і забезпечує зростання поверхні, але подальше підвищення температури викликає рівномірне розчинення металу по всій поверхні.

Таблиця 1. Вплив енергетичних параметрів електролізу на морфологію поверхні алюмінію при  $j=30$ А/дм<sup>2</sup>

Кількість електрики, Кл/дм <sup>2</sup>	$k_p$	Питома щільність пітингів $N$ , см <sup>-2</sup>	Характер пітингів
1000	3,5	4500	Дрібний, нерівномірно розподілений по поверхні
1500	4,2	6000	Середньої глибини, нерівномірно розподілений по поверхні
2000	7,5	14000	Дрібний та середньої глибини, рівномірно розподілений по поверхні
3000	6,4	15000	Середньої глибини та глибокий розгалужений, рівномірно розподілений по поверхні

Для обробки нержавіючих сталей (НС) запропоновано електроліти на основі ферум (III) хлориду, у складі якого наявні активатори (Cl<sup>-</sup>) і інгібітори (Fe<sup>3+</sup>) пітингоутворення. Роль іонів Fe<sup>3+</sup> пояснюється встановленням позитивного потенціалу  $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0,77 + 0,059 \lg(c_{\text{Fe}^{3+}}/c_{\text{Fe}^{2+}})$ , що і обумовлює репаси-

вацію пітингів. Потенціали  $E_c$ ,  $E_{рп}$  та  $E_{пу}$  сталей у розчинах  $FeCl_3$  значно зростають порівняно з розчинами натрій хлориду, як і для алюмінію у присутності іонів-інгібіторів.

Певне співвідношення  $c_a/c_i$  в електроліті встановлюється завдяки здатності солей феруму (III) до гідролізу:



де  $K_1$  і  $K_2$  – константи гідролізу за першим і другим ступенями відповідно. Реакції гідролізу викликають зниження рН та створюють умови для ефективного розчинення навіть пасивних металів. Залежності  $lg c(Fe^{3+}) - lg c(Cl^-)$ , отримані обчисленням іонних рівноваг з урахуванням гідролізу і вимірюванням рН розчинів  $FeCl_3$  різної концентрації, мають лінійний характер і описуються рівнянням  $lg a_{Cl^-} = 0,97 lg a_{Fe^{3+}} + 0,5$ , яке відбиває зв'язок концентрації інгібітора, необхідної для гальмування пітинга на залізі та НС, з концентрацією активатора. Цей факт, як і характер залежностей  $E_c$  та  $E_{пу}$  від  $c(Cl^-)$ , підтверджують інгібування пітингів іонами  $Fe^{3+}$ , тому ступінь розтравлювання поверхні можна регулювати варіюванням концентрації розчину  $FeCl_3$ . Оскільки  $E_c$  аустенітної НС Х18Н10Т у концентрованих (2,8...5,6 М) розчинах позитивніший за  $E_{рп}$ , то репасивація не відбувається, а процес хімічного травлення є самодовільним і перебігає без додаткового впливу, однак, локальний розвиток глибоких пітингів носить хаотичний характер. При розведенні розчину  $FeCl_3$  до 1...1,2 М потенціали  $E_c$ ,  $E_{пу}$  і  $E_{рп}$  закономірно зростають, причому  $E_c < E_{рп}$  і відбувається репасивації, тому для інтенсифікації травлення необхідно застосовувати зовнішню поляризацію.

При анодній обробці НС в імпульсному режимі з підвищенням  $j$  в інтервалі 2,5...7 А/дм<sup>2</sup> за сталої частоти спостерігається зростання кількості зон травлення, їх глибини і радіусів, при  $j = 7...11$  А/дм<sup>2</sup> процес стабілізується за кількістю та розмірами зон травлення, а при  $j > 11$  А/дм<sup>2</sup> відбувається укрупнення пітингів. З аналізу екстремальних залежностей  $N - f$  та  $N - q$  встановлено тривалість імпульсів  $t_i$  (2,5...5 мс) та співвідношення  $t_i/t_{п} = 3...7$ , що відповідають максимальному розвиненню поверхні при збереженні тенденції до утворення неглибоких пітингів напівкульової форми.

Рис.4. Структурна схема процесу обробки поверхні пасивних металів і сплавів

На підставі проведених досліджень запропоновано електроліти, режими і загальну технологічну схему процесу розвинення поверхні сплавів алюмінію (СА) та НС (рис.4), яка може здійснюватись як шляхом керованої хімічної взаємодії матеріалу з компонентами розчинів  $\mu(t)$  в умовах самодовільного розчинення ( $\Delta G < 0$ ), так і під впливом зовнішньої поляризації  $j(t)$  у корозивних розчинах ( $\Delta G > 0$ ). Варіативну частину технології складають параметричні вектори А1...А4, що відбивають внесок складу і співвідношення компонентів розчину (А1), електричних і часових параметрів зовнішньої поляризації (А2), геометри-

чних параметрів поверхневої обробки – глибини і розміру пітингів, їх питомої кількості та граничного рівня розвинення поверхні  $k_p$  (A3), а також хімічної природи металу або сплаву, що піддають обробці (A4).

Співставлення результатів моделювання  $P\{S(t)\}=f(Q)$  довело адекватність розрахункових залежностей, що ґрунтуються на висунутих гіпотезах, кількісним характеристикам ( $N$ ,  $k_p$ ,  $R$ ) поверхні СА і НС після обробки за запропонованою технологією.

У **п'ятому розділі** узагальнено кінетичні закономірності і механізм електроосадження деяких сплавів металів  $d^{4-9}$ . Метали подібної електронної конфігурації і різної активності співосаджували у сплави (Ni-Cu і Ni-Pd) з комплексних дифосфатних електролітів. За рахунок змінення концентрацій солей сплавоутворюючих елементів у розчині на користь більш активного ( $c(\text{Ni}^{2+})/c(\text{Cu}^{2+}) \geq 3$ ) та надполяризації при відновленні купруму відбувається осадження покриття Ni-Cu варійованого складу. Співвідношення нікелю з паладієм у широкому діапазоні вмісту елементів у покритті неможливо досягти лише зміною концентрацій відповідних солей, тому запропоновано полілігандну систему Pd-NH<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>, для якої константи нестійкості ( $K_{\text{H}}[\text{PdNH}_3\text{P}_2\text{O}_7]^{2-} = 5 \cdot 10^{-29}$ ) значно менші, ніж комплексів нікелю  $K_{\text{H}}([\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{P}_2\text{O}_7]^{2-}) = 6 \cdot 10^{-9}$ . Характерними ознаками систем Ni<sup>2+</sup>/Cu<sup>2+</sup> і Ni<sup>2+</sup>/Pd<sup>2+</sup> є, по-перше, можливість незалежного відновлення сплавоутворюючих компонентів, а, по-друге, схожість механізмів формування сплавів. Доведено, що для обох систем електродний процес включає хімічну реакцію дисоціації дифосфатних комплексів, що передусь стадії розряду, та відновлення позитивно заряджених аміакатних комплексів нікелю та паладію. Ідентичність природи окремих стадій, як і закономірностей їх перебігу, дозволяє надати механізм сплавоутворення узагальненою схемою (рис.5 а), яка враховує швидкості об'ємної  $v_d$  та поверхневої  $v_{ds}$  дифузії компонентів з об'єму розчину ( $x=\infty$ ) до поверхні електрода ( $x=0$ ) або реакційного шару ( $x=\delta_p$ ); електрохімічні  $k_{si}$ , прямі  $k_{fi}$  і зворотні  $k_{bi}$  хімічні реакції; іонні рівноваги в електроліті за участю лігандів (L) та іонний добуток води  $K_w$ ; суміщену реакцію катодного виділення водню; утворення ад-атомів ( $O_{\text{ад}}$ ) або атомів кристалічної ґратки ( $O_{\text{кг}}$ ). Здатність нікелю, міді та паладію утворювати катодні осади окремо віддзеркалюють напрямки **a** і **b** (рис.5 а), які реалізуються паралельно і не є взаємообумовленими.

Електрокристалізація сплавів вольфраму відбувається через відновлення вольфраматів, що за механізмом відрізняється від електрохімічного осадження металів з гідратованих або комплексних, навіть, полілігандних та змішаних систем. Ознаками цієї відмінності, на наш погляд, є наступні:

- відновлення вольфраматів до металу з водних розчинів практично не відбувається внаслідок перебігу конкуруючої реакції виділення водню і утворення оксидних сполук з невисокою електричною провідністю, які блокують



поверхню електрода. Але з металами родини феруму вольфрам співосаджується у сплави, до складу яких входить у повністю відновленому стані.

- Вольфрамати, як різновид комплексних систем з лігандом  $[O^{2-}]$ , до попередньої дисоціації не здатні. Форма їх існування залежить від рН розчину завдяки конденсації та дезоксигенації за схемою:  $7H^+ + 6WO_4^{2-} \leftrightarrow HW_6O_{21}^{5-} + 3H_2O$ , тому за будь-якого рН на катоді відновлюватиметься негативна частина.
- Вольфрам в оксоаніоні має максимальний ступінь окиснення +6, тому його відновлення вимагає перенесення 6 електронів та суттєво залежить від рН середовища, водночас перебіг реакції завжди приводить до залуження.
- Вольфрамати є оксигенвмісними лігандами, і одночасно вольфрам (VI) має вільні орбіталі для координації з іншими донорами і може формувати гетероядерні комплекси.

Відсутність єдиного погляду на механізм осадження вольфраму в сплав вимагає визначення кінетичних закономірностей процесу. Встановлено, що електрохімічна поведінка систем  $M^{2+}-Cit-WO_4^{2-}$  (де  $M = Co, Ni$ ) тотожня:  $E_c, E_n$  та  $E_{n/2}$  негативніші за відповідні потенціали у розчинах  $M^{2+}-Cit$ ; густина струму хвиль зменшується, а нахил у координатах  $\Delta E - \lg j$  зростає при додаванні  $WO_4^{2-}$ ; потенціали  $E_{n/2}$  при співосадженні нікелю або кобальту у сплав з вольфрамом знаходяться у досить вузькому інтервалі  $-0,68...-0,78$  В. Сукупність фактів свідчить про ідентичність механізму співосадження кобальту і нікелю з вольфрамом. Аналіз кінетичних параметрів електродних реакцій і характеристичних критеріїв (табл.2) свідчить про розряд змішаного поліядерного комплексу  $[MCitWO_4]^{3-}$ . Залежність вмісту вольфраму у сплавах  $\omega(W)$  від співвідношення концентрацій  $WO_4^{2-}$  і катіонів металів-співосаджувачів при сталому складі за іншими компонентами і рН 6 має максимум при  $c(WO_4^{2-})/c(M^{2+}) = 0,75...1,1$ , а кількість  $WO_4^{2-}$ -іонів у комплексі, що розряджається, становить  $x(WO_4^{2-})=1$ . Цитрат-іони виконують роль ліганда для  $Co^{2+}(Ni^{2+})$  і вольфраму (VI), їх кількість у координаційній сфері становить  $x(Cit)=1$ . Той факт, що порядок реакції за цитрат-іонами дорівнює нулю, вказує, що вони входять до складу поліядерного комплексу, який розряджається. Зростання струму катодного піку при підвищенні швидкості розгортання потенціалу, наявність максимуму на залежностях  $j_{па}/j_{пк} - \lg s$ , причому  $j_{па}/j_{пк} < 1$  (рис.6 б криві 3, 4), і підвищення  $j_{пк}/c$  при зменшенні  $c(WO_4^{2-})$  свідчать, що відновлення  $[MCitWO_4]^{3-}$  гальмується стадіями перенесення заряду та наступною хімічною реакцією при  $c(WO_4^{2-})/c(Co^{2+}) \leq 1$  (рис.6 б криві 1, 2), як і для системи  $Co^{2+}-Cit$  (рис.8 а), а зі збільшенням  $c(WO_4^{2-})/c(Co^{2+})$  зростають кінетичні ускладнення та вплив адсорбції реагенту.

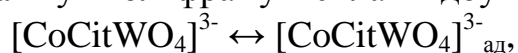
Рис.5. Узагальнені схеми осадження сплавів Ni-Cu (Pd) із моно- і полілігандних комплексних електролітів (а) і W-Ni (Co) (б)

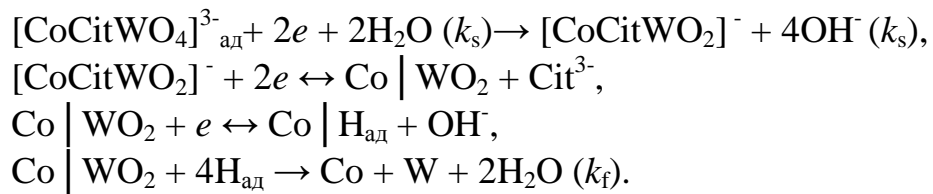
Підвищення  $c(\text{WO}_4^{2-})$  до 0,01 М при  $c(\text{Co}^{2+})=0,005$  М змінює характер залежності  $j_{\text{па}}/j_{\text{пк}}-s$  на антибатну, що вказує на гальмування наступної хімічної реакції саме за участю вольфраматів. Отже, вольфрамати або проміжні продукти їх електрохімічного відновлення беруть участь у наступній необоротній хімічній стадії. Залежність  $\omega(\text{W})$  у сплавах Ni(Co)-W від рН має максимум в інтервалі рН 6,5...7,5, який відповідає і найбільшій перенапрузі виділення водню. Відомо, що на металах родини феруму при низьких густинах струму поляризації відновлення водню лімітується стадією перенесення заряду, а зі зростанням  $j_i$  – гальмуванням стадії рекомбінації. Оскільки утворення сплавів відбувається при досить негативних потенціалах за високих  $j_i$ , у нейтральному середовищі на металах родини феруму накопичуються адсорбовані атоми водню  $\text{H}_{\text{ад}}$ , і цілком природним виглядає припущення, що однією зі стадій процесу сплавоутворення у системі  $\text{M}^{2+}-\text{WO}_4^{2-}-\text{Cit}$  буде хімічна взаємодія продуктів неповного електрохімічного відновлення вольфрамат-іонів з  $\text{H}_{\text{ад}}$ .

Таблиця 2. Кінетичні параметри електродних реакцій на X18H10T на фоні 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при варіюванні концентрації реагентів (швидкість розгортання потенціалу  $s=0,01$  В/с)

Склад електроліту	Концентрація $c_i$ , моль/дм <sup>3</sup>	Кількість лігандів $x_L$	Порядок реакції $p_i$	Критерій Семерано $X_s$	$\alpha z$
$\text{Co}^{2+}$	0,005	–	1	0,36	0,88
$(0,005 \text{ М } \text{Co}^{2+}) \text{ Cit}^{3-}$	0,005	1	0	0,4	0,65
	0,01			0,29	0,63
	0,02			0,47	0,62
$(0,005 \text{ Co}^{2+}; 0,2 \text{ М } \text{Cit}^{3-})$ $\text{WO}_4^{2-}$	0,001	1	0	0,55	0,4
	0,002			0,4	0,47
	0,005			0,34	0,42
	0,01			0,4	0,4
$\text{Ni}^{2+}$	0,005	–	1	0,5	0,87
$(0,005 \text{ М } \text{Ni}^{2+}) \text{ WO}_4^{2-}$	0,001	0,3	0,1	0,45	0,63
	0,005			0,49	0,59
	0,01			0,5	0,59
$(0,005 \text{ М } \text{Ni}^{2+}; 0,005 \text{ М } \text{WO}_4^{2-})$ $\text{Cit}^{3-}$	0,005	1	0	0,38	0,7
	0,015			0,33	0,64
	0,03			0,25	0,59
	0,05			0,23	0,48
$(0,005 \text{ М } \text{Ni}^{2+}; 0,02 \text{ М } \text{Cit}^{3-})$ $\text{WO}_4^{2-}$	0,001	1	0	0,5	0,45
	0,005			0,4	0,42
	0,01			0,4	0,4

На підставі аналізу сукупності експериментальних даних і значень порядків реакцій за електродноактивними реагентами, можна вважати, що сумісне відновлення кобальту і вольфраму в сплав відбувається за механізмом:





Узагальнена схема сплавоутворення у системі  $\text{M}^{2+}$ -Cit-  $\text{WO}_4^{2-}$  (рис.5 б) відбиває взаємообумовленість відновлення металів з урахуванням імовірності реакцій за участю частинок, що різняться зарядами і природою: комплексів  $\text{ML}_m$ , аніонів  $\text{WO}_4^{2-}$ , проміжних оксидів  $\text{W}_m\text{O}_n$ , атомів  $\text{H}_{\text{ад}}$  та ін. Враховано також імовірність формування сплавів через утворення активованих комплексів  $[\text{ML}_m\text{-WO}_4^{2-}]_{\text{ак}}$  і атомарного гідрогену, який відіграє важливу роль у хімічній стадії електродного процесу, а також вплив рН розчину на ступінь протонування цитратів і форми вольфрамат-іонів. Запропонована схема візуалізує шляхи керування процесом сплавоутворення через свідомий вибір складу електроліту (співвідношення концентрацій сплавоутворюючих компонентів, комплексотворювачів і лігандів, рН тощо) та режимів електролізу (густини струму, тривалості імпульсів та пауз, частоти імпульсів та ін.), що сприятимуть більш повному перебігу як електрохімічних, так і хімічних реакцій.

Рис.6. Залежність співвідношення струмів прямої ( $j_{\text{пк}}$ ) та зворотної ( $j_{\text{па}}$ ) хвиль циклічних вольтамперограм (ЦВАГ) на сталі X18H10T у розчині 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,005 М  $\text{CoSO}_4$  при додаванні, моль/дм<sup>3</sup>: а – Cit 0,005 (1), 0,01 (2), 0,02 (3), 0,05 (4); б – у присутності 0,025 М Cit при додаванні  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  0,001 (1), 0,002 (2), 0,005 (3), 0,01 (4)

Покриття сплавами, осаджені в гальваностатичному режимі, характеризуються поруватістю, яка віддзеркалює наскрізні шляхи виділення водню, і макронеоднорідністю поверхні, про що свідчить суттєва різниця вмісту компонентів покриттів на виступах  $\omega_{\text{вл}}$  та в упадинах  $\omega_{\text{вп}}$  поверхні. Так, при  $j = 0,5 \text{ А/дм}^2$   $\omega_{\text{вл}}(\text{W})$  перевищує  $\omega_{\text{вп}}(\text{W})$  майже на 12 %, однак при зростанні  $j$  ця різниця нівелюється при загальному підвищенні  $\omega(\text{W})$ . Концентрація нікелю  $\omega_{\text{вл}}(\text{Ni})$  також більша за  $\omega_{\text{вп}}(\text{Ni})$ , але ця різниця не змінюється при зростанні  $j$ , хоча загальний вміст зменшується. Отже, підвищення густини струму сприяє відновленню вольфраму в сплав. Застосування імпульсних режимів дозволило суттєво знизити поруватість і підвищити рівномірність складу осаджених покриттів, оскільки вміст сплавоутворюючих елементів є практично однаковим на виступах і упадинах в інтервалі  $j_i = 10 \dots 15 \text{ А/дм}^2$ , а  $\omega(\text{W})$  зростає порівняно з гальваностатичним режимом на 15...20 %. Вихід сплаву за струмом підвищується на 10...15 %, але залежність має екстремальний характер з максимумом в інтервалі  $j_i = 12,5 \dots 17,5 \text{ А/дм}^2$ . Покриття сплавом Ni-W з  $\omega(\text{W}) = 36 \dots 42 \%$  мас. і Wc 45...52 % осаджуються в інтервалі частот  $f = 45 \dots 450 \text{ Гц}$ . Ідентичні залежності  $\omega(\text{W})$  та Wc притаманні і сплаву Co-W, причому тривалості імпульсів і пауз  $t_i = 2 \dots 5 \text{ мс}$  і  $t_{\text{п}} = 20 \dots 50 \text{ мс}$  є найефективнішими. Зниження Wc сплавів при  $t_i > 5 \text{ мс}$

пояснюється інтенсифікацією реакції виділення водню, а зростання  $t_{\text{п}} > 50$  мс знижує ефективність електролізу.

Вплив рН на процес сплавоутворення віддзеркалюється зростанням  $\omega(\text{W})$ , наприклад, в сплаві Co-W (від 8 до 55 % мас.) та зміною морфології осаду від пластинчастої (рис.7 а) до дрібнокристалічної (рис.7 б) і, навіть, сферолітної (рис.7 в) при підвищенні рН в інтервалі 5,2...7,3. Таку поведінку пояснено впливом рН на форму існування електродноактивних частинок і склад комплексів, які розряджаються, що дозволяє керувати вмістом вольфраму в сплаві і за рахунок варіювання кислотності електроліту.

У **шостому розділі** розглянуто особливості механізму, кінетичні закономірності і технологічні аспекти формування покриттів змішаними оксидами на сплавах алюмінію.

Рис.7. Морфологія поверхні та склад покриттів сплавом Co-W на підкладках Х20Н80 з електроліту 0,3 М Cit, 0,25 М CoSO<sub>4</sub>, 0,1 М Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> при рН: а – 5,3; б – 7,03; в – 7,3;  
 $j_i=12,5$  А/дм<sup>2</sup>,  $t_i = 2$  мс,  $t_{\text{п}} = 20$  мс

Ефективність анодної обробки, як і корозійна стійкість конструкційних сплавів алюмінію, зміцнених інтерметалічними сполуками (ІМС), зокрема Al-Cu-Mg та Al-Cu-Mn-Fe, значно зростають, якщо під час оксидування створити умови для паралельного перебігу парціальних реакцій. Таку процедуру можна надати схемою (рис.8), що враховує одночасний перебіг двох реакцій – анодного оксидування алюмінію з основної матриці сплаву (Al)<sub>s</sub> та ІМС (Al-Cu-Mg)<sub>s</sub>, а також іонізацію сплавоутворюючих компонентів з утворенням розчинних комплексів. Для цього до складу електроліта необхідно ввести ліганд L, що задовольняв би ряду вимог, серед яких найважливішими є такі:

- здатність до утворення достатньо міцних комплексів  $(M_xL_y)_L$  з елементами ІМС, такими як Cu, Mn і Mg;
- висока розчинність як самого ліганда, так і утворених комплексів;
- нетоксичність ліганда та продуктів імовірних перетворень за його участю;
- сумісність з компонентами електроліту оксидування;
- термічна і хімічна стабільність, стійкість проти окиснення киснем повітря.

Рис.8. Схема перетворень поверхневих шарів основної матриці сплавів алюмінію (Al)<sub>s</sub> та інтерметаліду (Al-Cu-Mg)<sub>s</sub> при анодній поляризації напругою  $U_A$  в розчині ліганду L

Серед обмеженої кількості імовірних лігандів нами обрано дифосфат-іон різних ступенів протонування  $L \in \{P_2O_7^{4-}, HP_2O_7^{3-}, \dots\}$ , який відповідає висунутим вимогам, а константи нестійкості дифосфатних комплексів складових ІМС відбивають їх високу міцність і знаходяться практично в одному інтервалі значень. Високий рівень рН розчинів дифосфату (рН > 9) сприяє розчиненню і таких ле-

гуючих елементів, як силіцій і манган, які у лужному середовищі окиснюються з утворенням оксоаніонів.

Обґрунтованість висунутих гіпотез повністю підтверджується характером анодних поляризаційних залежностей (АПЗ) алюмінію і його сплавів. Поява додаткових, у порівнянні з чистим алюмінієм, хвиль та піків на АПЗ сплавів АМц і Д16 у фоновому електроліті (1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) в присутності дифосфата калію, як і суттєве зростання струму пасивації, обумовлена участю в анодних реакціях саме легуючих елементів і ІМС. Одночасно з формуванням оксиду алюмінію відбувається перехід компонентів сплаву в розчин, причому в інтервалі потенціалів 2,0...2,1 В пік на АПЗ обох сплавів може бути приписаний реакціям глибокого окиснення мангану (до манганату VI або манганату VII). На користь цього свідчить і наявність піку на АПЗ у фоновому електроліті, а також відсутність слідів мангану на поверхні зразків, окисдованих в розчинах і сульфатної кислоти, і дифосфату калію (рис. 9). Поява на АПЗ сплаву Д16 у розчині дифосфату калію при потенціалах 1,46...1,50 В хвилі, що відсутня в фоновому розчині, є свідченням розчинення ІМС і виходу в електроліт іонів міді з наступним утворенням дифосфатного комплексу. Сукупність одержаних даних склала підґрунтя наукових підстав керування процесом оксидування СА, оптимізації складу робочих розчинів і режимів електролізу.

Одним з найефективніших способів поверхневої обробки та формування змішаних оксидів на схильних до пасивності металах є режим мікродугового оксидування (МДО). Динаміку вмісту головних легуючих компонентів  $\omega(t)$  у поверхневому шарі сплаву Д16 в процесі МДО надамо хронограмами безрозмірного параметру  $\chi = \omega(t)/\omega_s$ , тобто відношення поточного значення вмісту легуючого компонента у поверхневому шарі СА  $\omega(t)$  до початкового значення  $\omega_s$ .

Рис.9. Змінення вмісту легуючих компонентів (мас. %) у поверхневому шарі сплаву Д16 після МДО протягом 30 хв. у розчинах  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  та  $\text{H}_2\text{SO}_4$

На формалізованих залежностях вмісту компонентів від часу електролізу (рис.10) можна виділити три незалежних ділянки: лінійну на початку експозиції, наступний близький до експоненційного спад і лінійну ділянку при значній тривалості електролізу. Таку геометрію хронограм елементного складу поверхні за окремими компонентами  $\omega(t)$  можна надати асимптотикою

$$\chi(t) \in \begin{cases} 1, & 0 \leq t \leq t_0 \\ \lambda(t), & t_0 \leq t < \infty \end{cases},$$

де  $\lambda(t)$  – функція, яка відбиває втрату легуючих компонентів поверхневим шаром сплаву при МДО;  $t_0$  – параметр локалізації, тобто час імунного стану електрода до початку зміни складу поверхні.

Опис динамічної ділянки хронограм  $\chi(t)$  полягає у визначенні аналітичного вигляду функції  $\lambda(t)$ , яку в найпростішому випадку можна надати рівнянням

$$\lambda(t) = a \cdot t^b,$$

де  $a$  – параметр масштабу,  $b$  – параметр форми. Експериментальні дані  $\chi(t)$  апроксимуються залежністю з параметрами, значення яких наведені у табл.3. Параметру локалізації  $t_0$  відповідає тривалість ділянки виходу формовочних залежностей  $U(t)$  на напругу запалювання мікродугових розрядів. Значення  $t_0$  обумовлено технологічними характеристиками електролізу та складом електроліту і зменшується із зростанням густини струму. Значення параметрів масштабу для елементів ІМС утворюють декілька груп:  $4 \cdot 10^2$  для алюмінію і купруму,  $1,2 \cdot 10^2$  – для магнію та 5,0 – для мангану. За фізичним сенсом параметра  $a$  можна вважати, що швидкість реакцій за участю Al і Cu суттєво вища, ніж останніх, що цілком збігається з результатами кінетичних досліджень. Але найцікавіших висновків можна дійти з аналізу параметру форми  $b$ , який, імовірно, характеризує особливості механізму реакцій. Близькі значення  $b$  для купруму та магнію відповідають їх розчиненню до двохзарядних катіонів  $M^{2+}$  з наступним утворенням аніонних комплексів, тоді як відмінне значення  $b$  для мангану відбиває утворення оксоаніонів  $MnO_4^-$  або  $MnO_4^{2-}$ . Більш глибоке окиснення мангану зумовлює низьку швидкість процесу, тобто величину  $a$ . Алюміній утворює оксидну плівку (значно нижча величина  $b$ ), а інкорпорацію кисню відбиває позитивне дробове значення параметру форми. За таких обставин створюються умови до безперервного моніторингу стану поверхні і розробки інструментальних засобів керування процесом оксидування.

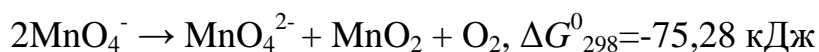
Таблиця 3. Параметри функції відмови сплаву Д16 при МДО у розчинах дифосфатів

Елемент у поверхневому шарі	$a$	$b$	$t_0$ , хвилин
Al	400	-1,15	5...10
Cu	400	-3,3	3...5
Mg	121	-3,0	3...5
Mn	5,0	-2,0	$\leq 5$
O	25,8	0,36	$\leq 5$

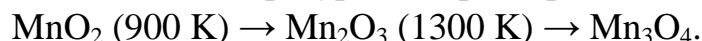
Рис.10. Формалізована хронограма вмісту легуючих компонентів у поверхневому шарі сплаву Д16 під час МДО у розчинах дифосфатів

Іншою важливою особливістю МДО є встановлена нами імовірність електрохімічного співосадження на поверхні СА в присутності оксоаніонів та/або катіонів різної природи багатокомпонентних оксидних систем. Висунуто гіпотезу про можливість створення в режимі МДО умов для перебігу електрохімічних і термохімічних перетворень, внаслідок яких відбувається формування міцно адгезованих покриттів.

На підставі термодинамічного аналізу імовірних високотемпературних хімічних реакцій у розрядному каналі, приелектродному шарі та на межі оксид / електроліт сукупність процесів формування металоксидних систем (МОС), що перебігають у лужному розчині в присутності оксоаніону (перманганату), надано схемою (рис.11). Електрохімічне окиснення алюмінію і кисню супроводжується термолізом води у високотемпературній зоні з утворенням молекул  $O_2$  і радикалів  $OH^\cdot$ , які дисоціюють з утворенням частинок  $O$  і  $O^-$ , що дифундують у фазовому оксиді та окиснюють метал. Одночасно перебігають реакції термічного внутрішньмолекулярного окиснення-відновлення перманганат-іонів



та диспропорціонування нестійких аніонів  $MnO_4^{2-}$  (рис.11). Манган (IV) оксид, що утворюється в обох випадках, може включатися до складу ґратки  $Al_2O_3$  з урахуванням близьких іонних радіусів  $Al^{+3}$  (0,0535 нм) та  $Mn^{+4}$  (0,053 нм), або зазнавати подальших високотемпературних перетворень:



Таким чином, в низькотемпературній зоні і на межі оксид / електроліт утворюється головним чином  $MnO_2$ , а у високотемпературній зоні імовірно формування подвійного оксиду мангану змішаної валентності. Питомі електричні провідності  $MnO_2$  і  $Mn_3O_4$  на декілька порядків перевищують провідність  $Al_2O_3$ , тому напруга іскріння виявляється нижчою порівняно з електролітом окиснення алюмінію.

Рис.11. Схема перетворень при мікродуговому окисдуванні сплавів алюмінію в розчині перманганату калію

За рахунок кристалізації оксидів мангану одночасно з оксидом алюмінію, що зазнає високотемпературних фазових перетворень, забезпечується міцне зчеплення МОС з підкладкою і рівномірний розподіл по поверхні. Напруженість електричного поля  $E_{ок}$  у МДО покриттях, сформованих у системі  $Al|KOH$ , становить  $2,49 \cdot 10^8$  В/м, тоді як для системи  $Al|KOH, KMnO_4$  зменшується зі зростанням концентрації  $KMnO_4$ , що також є свідченням включення до складу покриття оксидів мангану з вищою, відносно  $Al_2O_3$ , провідністю. Результати аналізу МДО покриттів (рис.12) підтверджують наявність шару  $Mn_xO_y$  із співвідношенням  $y:x \rightarrow 2:1$ . Товщина оксидних покриттів зростає із збільшенням густини струму поляризації та напруги іскріння  $U_i$ , а остання змінюється антибатно концентрації  $KMnO_4$  (табл.4). На відміну від попередньо розглянутих систем, у  $Co$  (II) вмісних електролітах при анодній поляризації СА в доіскровому режимі одночасно перебігають парціальні реакції окиснення алюмінію, кисню і  $Co^{2+}$ . Утворені оксиди  $Co_2O_3$  і  $CoO_2$  за рахунок термохімічних реакцій перетворюються на більш стійкі  $Co_3O_4$  та  $CoO$ :  $CoO_2 (-O_2) \rightarrow Co_2O_3 (-O_2) \rightarrow Co_3O_4$

(-O<sub>2</sub>) → CoO. Останній у високотемпературній зоні взаємодіє з оксидом алюмінію з утворенням CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Порядок анодної реакції  $p(\text{Co}^{2+}) \approx 0,9...1,0$ . Товщина покриттів оксидами  $\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_x\text{O}_y$  з підвищенням струму поляризації практично не зростає, а напруженість поля наближається до характеристик покриттів  $\text{O}_3$ . Підвищення ж тривалості МДО приводить до зростання товщини покриття, але вміст кобальту в ньому майже не змінюється. Встановлені закономірності покладено в основу розробки складів електролітів і технології МДО сплавів алюмінію для формування покриттів змішаними складними оксидами або гомогенізації поверхні.

Таблиця 4. Кількісні параметри формування складних оксидних покриттів Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>

$c(\text{KMnO}_4)$ , моль/дм <sup>3</sup>	$j$ , А/м <sup>2</sup>	Кінцева на- пруга форму- вання $U_k$ В	Товщина покриття $h$ , мкм	$E_{\text{ок}} \cdot 10^{-6}$ , В/м	Вміст мангану в металічній фазі покриття $\omega(\text{Mn})$ , % мас.
0,05	600	174	9	13,5	71
	1200	213	52	3,6	
	2100	240	66	3,0	
0,1	600	120	14	12	96,4
	1500	190	98	2,5	
	2100	204	104	1,2	
0,5	600	90	–	–	98,4
	1200	105	108	1,0	
	1500	110	131	0,8	

Рис.12. Склад покриттів, отриманих при МДО алюмінію в розчині калію перманганату

**Сьомий розділ** присвячено визначенню функціональних властивостей синтезованих покриттів, а також результатам лабораторних і дослідно-промислових випробувань. Корозійна стійкість електролітичних сплавів Co(Ni)-W зростає з підвищенням вмісту вольфраму за рахунок полегшення переходу до пасивного стану, особливо у кислому середовищі, та майже стабілізується при  $\omega(\text{W}) > 20$  % мас. (рис.13 а, б). Швидкість корозії сплаву Ni-Pd практично лінійно змінюється із вмістом нікелю (рис.13 в), оскільки навіть у кислому середовищі паладій кородує тільки з кисневою деполяризацією, а покриття Ni-Pd – зі змішаною воднево-кисневою.

Мікротвердість покриттів сплавами зростає з вмістом вольфраму в межах  $H_V = 500...700$  завдяки зменшенню розмірів зерен та аморфізації при  $\omega(\text{W}) \geq 50$  % мас. Стійкість до абразивного зношування, визначена методом *Callotte*, виявилась максимальною для МДО покриттів, отриманих на сплаві Д16 у розчинах дифосфатів.



Однією з найважливіших характеристик КМ є їхня активність у реакції електрохімічного виділення водню, яка наразі набуває надзвичайного значення з огляду на проблеми водневої енергетики. На сплавах Co(Ni)-W величина  $j_{\text{H}}^0$  (рис.13 а, б) суттєво перевищує показники сплавоутворюючих металів, досягаючи максимуму при  $\omega(\text{W}) = 20 \dots 40$  % мас., що дозволяє віднести ці сплави до синергетичних і збігається з результатами попереднього прогнозування. Каталітична активність Ni-W у реакції виділення водню значно вища за Co-W, чим і пояснюються менші значення Vc(Ni-W). Вказані концентраційні інтервали відповідають утворенню ІМС  $\text{Co}_3\text{W}$  і  $\text{Ni}_4\text{W}$ , а при підвищенні  $\omega(\text{W})$  у сплаві Co-W – інтерметаліду  $\text{W}_6\text{Co}_7$ . Коефіцієнти Тафеля реакції відновлення гідрогену на сплавах ( $a_{\text{EW}}$  і  $b_{\text{EW}}$ ) змінюються відносно параметрів сплавоутворюючих металів ( $a_{\text{E}}$ ,  $b_{\text{E}}$  і  $a_{\text{W}}$ ,  $b_{\text{W}}$ ) та знаходяться у межах  $a_{\text{W}}(b_{\text{W}}) < a_{\text{EW}}(b_{\text{EW}}) < a_{\text{E}}(b_{\text{E}})$ , віддзеркалюючи змінення механізму процесу.

Рис.13. Залежність швидкості корозії  $k_{\text{h}}$  і густини струму обміну реакції виділення водню  $\lg j_{\text{H}}^0$  у розчині 0,01 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на сплавах Co-W (а), Ni-W (б), Pd-Ni (в) і Ni-Cu (г) від вмісту сплавоутворюючих елементів

Активність покриттів сплавом Ni-Pd у реакції виділення водню лінійно знижується з підвищенням вмісту нікелю, але залишається досить високою в інтервалі  $\omega(\text{Ni}) = 5 \dots 35$  % мас. (рис.15 в). Сплав Ni-Pd є твердим розчином нескінченної розчинності, тому його характеристики лінійно змінюються від більш активного й корозійностійкого компонента (Pd) до менш благородного (Ni), що відбиває адитивність властивостей.

Покриття сплавами Co-W, Ni-W, Ni-Pd оптимального, з огляду на електролітичне виділення водню, складу, протестовано у ролі каталізаторів реакції безполум'яного окиснення бензолу. З температурних залежностей вмісту ді-і монооксиду карбону на виході реактора визначено так звану температуру “запалення”  $T_3$ , яка знижується на електролітичних сплавах Co-W на 80 °С, Ni-Pd – на 130 °С, Ni-W – на 200 °С порівняно з паладієвим каталізатором на керамічному носії. Глибина окиснення бензолу на електролітичних сплавах зростає практично вдвічі, при цьому на виході реактору відсутні оксиди нітрогену, тоді як на традиційному КМ їх вміст становить 2...2,5 мг/м<sup>3</sup>. Ефективність матеріалів проявляється в зниженні температури, за якої починається зменшення вмісту оксиду карбону (II), тобто його перетворення в діоксид. Ступінь перетворення  $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$  на сплавах досягає 98...99 % при питомій об’ємній швидкості потоку  $w=20000$  год<sup>-1</sup> та знижується до 94...96 % при  $w=40000$  год<sup>-1</sup>, залишаючись на рівні каталізаторів-платинідів. Відзначемо кореляцію між КА сплавів у реакції виділення водню та їх здатністю знижувати  $T_3$  окиснення бензолу. Синтезовані матеріали, у відповідності до висунутих в розділі 3 гіпотез, сприяють розриву зв’язку “гідроген – карбон” тотожно впливу на руйнування зв’язку “гідро-

ген – оксиген”. В той же час, ступінь і температура перетворення монооксиду карбону вища на вольфрамвмісних сплавах порівняно з Ni-Pd та паладієвим каталізатором, імовірно, через вищу спорідненість вольфраму до оксигену. Висока КА електролітичних сплавів не тільки в електрохімічних процесах, а й у газофазових реакціях дозволила рекомендувати їх для використання в каталітичних конверторах вихідних газів.

Таблиця 5. Глибинний показник швидкості корозії  $k_h$  металоксидних систем

Середовище	Система	$k_h \cdot 10^3$ , мм/рік	
		1 доба	30 діб
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Al Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,03	4,25
	Al Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	0,32	0,22
	Al Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	0,44	0,04
NaOH	Al Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,55	112,8
	Al Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	23,09	5,66
	Al Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	21,02	7,62
	Al Al <sub>2</sub> O <sub>3(i)</sub>	1,19	0,47

Високий корозійний опір МДО покриттів Al<sub>2</sub>O<sub>3(i)</sub> і змішаними оксидами порівняно з традиційно окисдованим у розчині сульфатної кислоти СА (табл.5) пояснюється значною товщиною та меншою поруватістю, а також високим електричним опором систем Al|Al<sub>2</sub>O<sub>3(i)</sub> і Al|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, який обу-

мовлює стабільні захисні властивості покриттів у нейтральному середовищі. Система Al|Al<sub>2</sub>O<sub>3(i)</sub> характеризується найпозитивнішими  $E_c$  та найвищою корозійною стійкістю і у лужному середовищі, яка перевершує звичайні оксидні покриття майже на три порядки величини, та зростає з часом експозиції. Така поведінка зумовлена утворенням при іскровому анодуванні склоподібної плівки з високою адгезією, поруватість якої знижується по товщині в напрямку підкладки. Отже, анодування СА при високих напругах дозволяє суттєво підвищити корозійний опір покриттів.

Системи Al|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> і Al|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> виявили високу каталітичну активність у реакції окиснення бензолу і забезпечили зниження  $T_z$  до 170 °С, внаслідок чого оксиди нітрогену взагалі не утворюються. Ступінь перетворення X(CO) на оксидних системах досягає 96...99 % при  $w = 20\ 000$  год<sup>-1</sup> і практично не змінюється при  $w = 40\ 000$  год<sup>-1</sup> і температурах від 250 °С, що пояснюється значним розвиненням поверхні матеріалу. Ефективність системи Al|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> в реакції перетворення CO→CO<sub>2</sub> перевищує Al|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> через вищу спорідненість кобальту до оксигену порівняно з манганом.

Проведені дослідно-промислові випробування і тестування синтезованих матеріалів в експлуатаційних умовах довели їх високу ефективність, що дозволило виготовити на їх основі конвертори газових викидів для сміттєспалювальної пересувної установки.

**Удодатках** наведено технологічні інструкції на виготовлення функціональних покриттів сплавами і складними оксидами; акти експериментальних та дослідно-промислових випробувань розроблених матеріалів; акти впровадження результатів в промисловість та навчальний процес; довідка про апробацію на виїзній сесії Наукової ради з проблеми “Електрохімія” НАН України.

## ВИСНОВКИ

В роботі розв’язано важливу науково-практичну проблему обґрунтованого створення наукових основ електрохімічних технологій покриттів сплавами та складними оксидами із залученням гіпотези про синергетичний вплив компонентів покриттів на їх функціональні властивості.

1. Встановлено зв’язок між фундаментальними характеристиками металів і їх каталітичною активністю у гетерогенних окисно-відновних реакціях, обумовлений впливом на перерозподіл та руйнування міжатомних зв’язків, кількісним чинником якого є різниця енергій зв’язку метала з елементами, що утворюють молекулу реагенту.

2. Запропоновано каталітичну активність матеріалів тестувати у реакції електрохімічного виділення водню, швидкість якої залежить саме від природи електрода і різниці енергій зв’язку „метал – водень” і „метал – кисень”. Кореляція між послідовністю металів, ранжованих за різницею енергій  $\Delta E = E_{M-H} - E_{M-O}$ , і густиною струму обміну водню склала підґрунтя для оцінювання та прогнозування каталітичної активності покриттів в реакціях за участю вуглеводнів з використанням різниці енергій зв’язку „метал – водень” і „метал – карбон”.

3. Запропоновано гальванохімічну обробку сплавів алюмінію і нержавіючих сталей, що використовують як носії каталітичних систем, проводити у розчинах, які містять активатори та інгібітори пітингоутворення, шляхом анодної імпульсної поляризації, за якої створюються умови для гнучкого керування геометрією та ступенем розвинення поверхні. Побудована імітаційна модель відбиває вплив компонентів електроліту, енергетичних і часових параметрів імпульсного електролізу на окремі стадії процесу, що дозволило оптимізувати процес за критерієм максимуму питомої поверхні. Доведено, що запропонована технологія забезпечує рівномірне розгалуження зон травлення та зростання площі поверхні без зниження міцності матеріалу.

4. Обґрунтовано механізм та встановлено кінетичні параметри електродних процесів формування сплавів вольфраму з кобальтом і нікелем та показано, що розряд відбувається з гетероядерного комплексу  $[CoCitWO_4]^{3-}_{ад}$  стадійно, а водночас з електрохімічним відбувається також і хімічне відновлення вольфраматів атомами водню, умови для якого створюються завдяки гальмуванню рекомбінації водню на металах родини феруму при високих густинах струму, зокрема при застосуванні імпульсних режимів поляризації.

5. Із застосуванням штучних нейронних мереж проведено моделювання каталітичної активності електролітичних сплавів і встановлено, що при  $\omega(W)$  25...35 % їх характеристики є максимальними, наближаються до показників платинових металів і свідчать про синергетичну дію сплавоутворюючих компонентів. Режими електроосадження, оптимізовані за параметрами  $V_c$  та  $\omega(W)$ , забезпечують синтез покриттів синергетичними Ni-W, Co-W, Ni-Cu та адитивними Ni-Pd сплавами заданого складу і морфології.

6. Запропоновано загальний підхід до підвищення корозійної стійкості дуралумінів шляхом їх МДО в розчинах дифосфату калію, що забезпечує одночасний перебіг двох парціальних реакцій: окиснення алюмінієвої матриці з утворенням оксидного покриття та іонізації сплавоутворюючих і домішкових елементів з утворенням розчинних комплексних сполук приблизно однакової міцності, що сприяє стабілізації розчину окисдування, гомогенізації поверхні та зниженню її гетерорезистивності. Параметри побудованої динамічної моделі відбивають фізичний сенс окремих стадій процесу, механізм і кінетику перетворень. Розроблені електроліти та режими обробки дозволили на три порядки підвищити корозійну стійкість сплавів алюмінію.

7. Висунуто та доведено гіпотезу про можливість синтезу міцно адгезованих багатокомпонентних оксидних систем в електрохімічних, термохімічних реакціях і внутрішньо-молекулярних перетвореннях, умови для яких створюються при мікродуговому окисдуванні сплавів алюмінію (титану) в присутності оксометалатів ( $MnO_4^-$ ) або катіонів ( $Co^{2+}$ ) перехідних металів. Розроблені електроліти і режими електролізу забезпечують формування функціональних покриттів з підвищеними механічними, протикорозійними, каталітичними властивостями.

8. Експериментальна перевірка функціональних властивостей покриттів сплавами і складними оксидами у модельних середовищах та технологічних умовах довела їх високу корозійну стійкість, опір абразивному зношуванню, мікротвердість та каталітичну активність у процесах електролітичного виділення водню і окиснення вуглеводнів, як перспективних матеріалів для енергетики та екотехнологій.

9. Розроблені матеріали пройшли дослідно-промислові випробування на ТОВ „Екотехніка”, ЗАТ „Сєверодонецьке об'єднання Азот” та виявили високий рівень функціональних властивостей. Покриття сплавами вольфраму та складними оксидами систем  $Al|Al_2O_3$ ,  $Mn_xO_y$  і  $Al|Al_2O_3$ ,  $Co_xO_y$  було впроваджено у виробництво при конструюванні і виготовленні блоку каталітичного очищення пересувної сміттєспалювальної установки ПМУ-150 на НВФ “Технологія” Південно-східного наукового центру НАН України.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Сахненко М.Д. Основи теорії корозії та захисту металів: Навчальний посібник / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Ярошок Т.П. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2005. – 240 с.

Здобувачем узагальнено матеріал щодо корозійної стійкості металів, схильних до пасивації, та прогнозування їх поведінки в умовах експлуатації.

2. Электрохимический синтез катализаторов очистки газовых выбросов от оксидов азота / Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Мозговая А.Г., Богоявленская Е.В., Кравцов Я.В. // Гальванотехника и обработка поверхности. – М.: РХТУ, 1993. – Т. 1. – № 1. – С. 53 – 55.

Здобувачем запропоновано склад каталітично активних сплавів, визначено чинники технологічного процесу.

3. Электрохимический контроль коррозионного поведения объектов в агрессивных средах / Ведь М.В., Байрачный Б.И., Сахненко Н.Д., Богоявленская Е.В. // Защита металлов. – М.: Наука, 1994. – Т. 30. – № 1. – С. 105 – 107.

Здобувачем обгрунтовано використання імпедансної спектроскопії для неруйнівного контролю корозійних процесів у гетерорезистивних системах.

4. Сахненко Н.Д. Импеданс электродов с блокированной поверхностью / Сахненко Н.Д., Байрачный Б.И., Ведь М.В. // Электрохимия. – М.: Наука, 1994. – Т. 30. – № 12. – С. 1442 – 447.

Здобувачем інтерпретовані результати імпедансної спектроскопії та розраховані параметри елементів еквівалентних схем заміщення.

5. Прогнозирование каталитической активности металлоксидных систем в реакциях очистки газовых выбросов от оксидов азота / Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Вестфрид Ю.В., Степанова И.И. // Журнал прикладной химии. – СПб: Наука, 1996. – Т. 69. – № 9 – С. 1505 – 1509.

Здобувачем побудована модель, яка враховує вплив головних чинників на каталітичну активність покриттів мідь-нікель, та доведена її адекватність.

6. Изучение склонности нержавеющей сталей к питтинговой коррозии в системах горячего водоснабжения / Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Капустенко П.А., Желавский С.Г. // Журнал прикладной химии. – СПб: Наука, 1998. – Т. 71. – № 1 – С. 80 – 83.

Здобувачем запропоновано підходи до формалізації та опису процесу пітингоутворення, побудовано топологічну модель розвитку пітингів.

7. Анализ питтингостойкости нержавеющей сталей в системах горячего водоснабжения / Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Капустенко П.А., Желавский С.Г. // Защита металлов. – М.: Наука, 1998. – Т. 34. – № 4. – С. 378 – 383.

Здобувачем проведено експериментальну перевірку моделі зародження та розвитку пітингів на поверхні пасивних металів.

8. Sakhnenko N.D. Stability control of adhesion interaction in a protective coating/metal system / Sakhnenko N.D., Ved M.V., Nikiforov K.V. // J. Adhesion Science and Technology. – Zeist: VSP, 1998. – V. 12. – № 2. – P. 175 – 183.

Здобувачем запропоновано неруйнівний метод визначення питомої площі порушення адгезії за результатами імпедансометрії.

9. Сахненко Н.Д. Электрохимические процессы с высоким уровнем локализации / Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Желавский С.Г. // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ, 1999. – № 1. – С. 291 – 293.

Здобувачем опрацьовано електрохімічні методи визначення критеріїв локальних фарадеївських реакцій.

10. Формалізація опису процесів електрохімічного формування металоксидних систем / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Желавський С.Г., Степанова І.І., Богоявленсь-

ка О.В. // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: Вища школа, 1999. – № 90. – С. 3 – 5.

Здобувачем узагальнено експериментальні дані та сформульовано висновки.

11. Оцінка імовірності деградації матеріалів під впливом фарадеївських реакцій / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Желавський С.Г., Богоявленська О.В., Степанова І.І., Ярошок Т.П. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів: ФМІ НАН України, 2000. – № 1. – Т. 2. – С. 617 – 622.

Здобувачем встановлено динаміку руйнування електродних матеріалів в умовах експлуатації та чинники, що її обумовлюють.

12. Ведь М.В. Электрохимические системы: синтез, диагностика, управление / Ведь М.В., Сахненко Н.Д. // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: Вища школа, 2000. – № 115. – С. 100 – 105.

Здобувачем запропоновано нові інформаційні підходи до формалізації електрохімічних систем та моделювання їх динаміки.

13. Сахненко М.Д. Электрохимичні методи діагностики матеріалів та захисних покриттів / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Желавський С.Г. // Питання розвитку газової промисловості України. – Харків: УкрНДІГаз, 2001. – Вип. 28. – С. 88 – 95.

Здобувачем розроблено методологію моніторинга електрохімічних та корозійних властивостей металічних і оксидних покриттів.

14. Электрохимичний моніторинг захисних покриттів / Ведь М.В., Сахненко М.Д., Штефан В.В., Желавська Ю.А. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів: ФМІ НАН України, 2002. – № 3. – Т. 1. – С. 364 – 366.

Здобувачем визначено головні критерії відмови захисних покриттів та проаналізовано закономірності їх накопичення.

15. High-conductivity organic metals as electrode materials / Pospelov A., Sakhnenko N., Ved M., Alexandrov Yu. // Material Science. – Wroclaw: WPW, 2002. – V. 20. – № 3. – P. 65 – 72.

Здобувачем запропоновано використання імпульсної поляризації для керування процесом зародкоутворення та швидкістю електрохімічного синтезу речовин на чужорідній підкладці.

16. Получение гальванических сплавов никель–вольфрам с прогнозируемой каталитической активностью / Ладыгин О.С., Артеменко В.М., Ведь М.В., Сахненко Н.Д. // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2003. – № 13. – С. 17 – 32.

Здобувачем узагальнено результати експерименту та обґрунтовано використання імпульсних режимів поляризації.

17. Функціональні електрохімічні покриття з прогнозованими властивостями / Сахненко М.Д., Александров Ю.Л., Артеменко В.М., Ведь М.В., Желавський С.Г., Штефан В.В., Ладигін О.С. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів: ФМІ НАН України, 2004. – № 4. – Т. 1. – С. 334 – 339.

Здобувачем визначено залежність каталітичної активності сплавів Ni-Cu і Ni-W від їх складу та побудовано прогностичну модель.

18. Ведь М.В. Диагностика начальных стадий электрокристаллизации синтетических металлов / Ведь М.В., Штефан В.В., Сахненко Н.Д. // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ, 2004. – № 6. – С. 106 – 110.

Здобувачем інтерпретовані результати імпедансометрії на різних стадіях формування нової фази та запропоновано використання таких систем для опрацювання режимів електролізу та візуалізації зв'язку режим – морфологія.

19. Вєдь М.В. Функціональні покриття на алюмінії та його сплавах / Вєдь М.В., Ярошок Т.П., Богоявленська О.В. // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2005. – № 15. – С.43 – 46.

Здобувачем висунуто гіпотезу про можливість нанесення змішаних оксидів мангану і алюмінію за рахунок паралельного перебігу електрохімічних, термохімічних реакцій та внутрішньомолекулярного окиснення / відновлення при мікродуговому оксидуванні сплавів алюмінію у розчині манганату (VI) калію.

20. Властивості анодних покриттів на алюмінії та його сплавах / Богоявленська О.В., Сахненко М.Д., Вєдь М.В., Ярошок Т.П., Раковський В.В. // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2005. – № 25. – С.51 – 54.

Здобувачем проаналізовано вплив складу електроліту і режимів поляризації на товщину і протикорозійні властивості змішаних оксидів алюмінію і мангану, сформульовано висновки.

21. Вєдь М.В. Принципи керування процесом електрохімічної формоутворюючої обробки сплавів / Вєдь М.В. // Вестник науки и техники. – Харьков: ООО “ХДНТ”, 2005. – № 4 (23). – С. 48 – 55.

22. Вєдь М.В. Особенности формирования марганец- и кобальтсодержащих оксидных покрытий на сплавах алюминия / Вєдь М.В. // Вопросы химии и химической технологии.– Днепропетровск: УДХТУ, 2005. – № 6. – С.153 – 156.

23. Закономерности формирования микродугового оксидирования систем для экотехнологий / Вєдь М.В., Богоявленская Е.В., Ярошок Т.П., Сахненко Н.Д. // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2006. – № 1. – С. 109 – 114.

Здобувачем визначено кінетичні параметри реакцій окиснення алюмінію та його сплавів, встановлено механізм процесу у присутності іонів кобальту (II) і манганату (VII).

24. Ненастіна Т.О. Закономерности образования полилигандных комплексов палладия (II) / Ненастіна Т.О., Вєдь М.В., Сахненко М.Д. // Вестник науки и техники. – Харьков: ООО “ХДНТ”, 2006. – № 1 – 2 (24 – 25). – С. 59 – 66.

Здобувачем запропоновано шляхи зближення рівноважних потенціалів нікелю і паладію за рахунок утворення полілігандних систем при введенні до амонійного електроліту додаткового ліганду – дифосфат-іонів.

25. Функціональні оксидні покриття на сплавах алюмінію: синтез та діагностика / Вєдь М., Богоявленська О., Сахненко М., Ярошок Т. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів: ФМІ НАН України, 2006. – № 5. – Т. 2. – С. 728 – 733.

Здобувачем обґрунтовано стратегію формування складних оксидів на поверхні сплавів алюмінію, визначено вплив режимів мікродугового оксидування на властивості покриттів.

26. Ненастіна Т.А. Электродные процессы с участием пирофосфатных комплексов / Ненастіна Т.А., Вєдь М.В., Сахненко Н.Д. // Вісник НТУ “ХПІ”.– Харків: НТУ “ХПІ”, 2006. – № 11.– С. 137 – 144.

Здобувачем запропоновано механізм відновлення пірофосфатних комплексів паладію та нікелю.

27. Коррозионная стойкость конверсионных покрытий сплава Д16 / Штефан В.В., Вєдь М.В., Сахненко Н.Д., Меньшикова Ю.В. // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2006. – № 12. – С. 116 – 121.

Здобувачем виконано термодинамічні розрахунки окисної здатності оксометалатів до формування конверсійних шарів на алюмінії.

28. Особливості анодного окиснення сплавів алюмінію у присутності оксоаніонів / Вєдь М.В., Сахненко М.Д., Ярошок Т.П., Богоявленська О.В., Шевченко Р.О. // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2006. – № 13. – С. 10 – 15.

Здобувачем визначено вплив природи оксоаніону на процес формування покриттів оксидами на сплавах алюмінію.

29. Електрохімічна формуюча обробка поверхні корозійностійких сплавів / Ведь М.В., Сахненко М.Д., Богоявленська О.В., Ненастіна Т.О. // Вопросы химии и химической технологии. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2006. – № 3. – С. 123 – 127.

Здобувачем узагальнено результати дослідження схильності нержавіючих сталей до пітингової корозії, висунуто гіпотезу про доцільність поверхневої обробки у розчинах хлориду феруму (III) та доведено її працездатність.

30. Особливості кінетики електроосадження вольфраму з  $d^{6-8}$  елементами / Ведь М.В., Штефан В.В., Сахненко М.Д., Байрачна Т.М. // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2006. – № 25. – С. 68 – 75.

Здобувачем запропоновано механізм співосадження вольфраму з кобальтом (нікелем) у сплав, який включає стадію хімічної взаємодії проміжних оксидів вольфраму з адсорбованими атомами водню.

31. Ведь М.В. Электроосаждение каталитически активных покрытий сплавами никеля / Ведь М.В. // Экологические и ресурсосбережение. – Киев: Институт газа НАНУ, 2006. – № 4. – С. 60 – 65.

32. Ненастіна Т.А. Закономерности электроосаждения сплава палладий–никель из полилигандного электролита / Ненастіна Т.А., Ведь М.В., Сахненко Н.Д. // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2006. – № 43. – С. 97 – 101.

Здобувачем визначено механізм сплавоутворення з полілігандного електроліту, сформульовано висновки.

33. Ведь М.В. Закономірності анодної формуючої обробки сплавів / Ведь М.В. // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2006. – № 44. – С. 70 – 76.

34. Ведь М.В. Моделирование процессов бесхроматной обработки сплавов алюминия / Ведь М.В., Сахненко Н.Д., Штефан В.В. // Коррозия: материалы, защита. – М.: ИФХ и Э РАН, 2007. – № 1. – С. 33 – 37.

Здобувачем побудовано імітаційні моделі та алгоритм прогнозування корозійної стійкості конверсійних шарів на сплаві Д16.

35. Ved M. Simulation of the Chromate free treatment for aluminum alloys using artificial neuron networks / Ved M., Sakhnenko N., Shtefan V. // Advances in Materials Science. – Gdansk: GTU, 2007. – V. 7, № 2 (12). – P. 284 – 289.

Здобувачем запропоновано застосування штучних нейронних мереж для оптимізації процесу формування захисних покриттів на сплавах алюмінію.

36. Байрачная Т.Н. Анодное поведение вольфрама в цитратном электролите / Байрачная Т.Н., Ведь М.В., Сахненко Н.Д. // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2007. – № 9. – С. 100 – 103.

Здобувачем запропоновано механізм анодного окиснення вольфраму у цитратних розчинах, сформульовано висновки.

37. Закономірності осадження сплаву кобальт–вольфрам імпульсним струмом / Штефан В.В., Ведь М.В., Сахненко М.Д., Помошник Л.В., Фоміна Л.П. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів: ФМІ, 2007. – № 3. – С. 113 – 116.

Здобувачем проведено аналіз та узагальнення експериментальних даних, визначено вплив режимів поляризації на склад покриттів.

38. Electrochemical synthesis of catalytic active alloys / T. Nenastina, T. Bairachnaya, M. Ved, V. Shtefan, N. Sakhnenko // Functional materials. – Kharkov: Institute of Single Crystals, 2007. – V. 14, № 3. – С. 395 – 400.



Здобувачем встановлено закономірності утворення сплавів в системах  $Ni^{2+}/Pd^{2+}$ ,  $M^{2+}/WO_4^{2-}$ , сформульовано висновки.

39. Ведь М.В. Формирование покрытий оксидами марганца и кобальта на сплавах алюминия / Ведь М.В., Сахненко Н.Д. // Коррозия: материалы, защита. – М.: ИФХ и Э РАН, 2007. – № 10. – С. 36 – 41.

Здобувачем розроблено методологію формування покриттів складними оксидами, запропоновано схеми електрохімічних і термохімічних перетворень у зоні розрядного каналу.

40. New approach to catalytic Co-W alloy electrodeposition / M. Ved, V. Shtefan, T. Bairacnaya, N. Sakhnenko // Functional Materials. – Kharkov: Institute of Single Crystals, 2007. – V. 14. – P. 580 – 584.

Здобувачем встановлено закономірності впливу природи метала-співосаджувача і ліганда на процес катодного відновлення вольфрамат-іонів.

41. Oxide film formed on Ti by the microarc anodic method / E. Lunarska, O. Chernyayeva, M. Ved, N. Sakhnenko // Ochrona przed Korozja. – Gdansk: GTU, 2007. – № 11A. – P. 265 – 269.

Здобувачем досліджено вплив складу електроліту і режимів мікродугового оксидування на склад і морфологію поверхні сплавів титану.

42. Анодна поведінка алюмінію у водних розчинах дифосфату / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Ярошок Т.П., Богоявленська О.В., Баніна М.В. // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2007. – № 32. – С. 16 – 19.

Здобувачем запропоновано механізм анодного розчинення алюмінію та його сплавів у присутності дифосфат-іонів, сформульовано висновки.

43. Моделювання поверхневої обробки пасивних металів / Ведь М.В., Сахненко М.Д., Богоявленська О.В., Ненастіна Т.О. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів: ФМІ, 2008. – № 1. – С. 69 – 75.

Здобувачем проведено математичне моделювання процесу, аналіз даних, сформульовано висновки та запропоновано технологічну схему поверхневої обробки.

44. Закономерности электросинтеза оксидов на сплавах алюминия / Ведь М.В., Сахненко М.Д., Ярошок Т.П., Богоявленская Е.В. // Вопросы химии и химической технологии. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2008. – № 1. – С. 131 – 136.

Здобувачем запропоновано механізм гомогенізації поверхні сплавів алюмінію у присутності дифосфатів, встановлено і інтерпретовано параметри моделі МДО, сформульовано висновки.

45. Пат. 23824А Україна, МКІ В 01 J 37/02. Спосіб одержання каталізатора відновлення оксидів азоту на основі неблагородних металів / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Богоявленська О.В., Степанова І.І.; заявник і власник патенту НТУ „ХПІ”. – №97052097; заявл. 06.05.97; опубл. 16.06.98, Бюл. № 4.

Здобувачем обґрунтовано режими електролізу та запропоновано формулу винаходу.

46. Деклараційний пат. на корисну модель 4612 Україна, МПК 7 С 25D11/02. Електроліт для нанесення покриття діоксидом мангану на алюмінії та його сплави / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Ярошок Т.П., Богоявленська О.В.; заявник і власник патенту НТУ „ХПІ”. – №2004 0604971, заявл. 23.06.2004; опубл. 17.01.2005, Бюл. № 1.

Здобувачем запропоновано ввести до складу електроліту калію манганат (VII) для отримання змішаного оксиду.

47. Деклараційний пат. на корисну модель 7144 Україна, МПК С 25F5/00.– Спосіб обробки поверхні хромонікелевих сплавів / Ведь М.В., Сахненко М.Д., Богоявленська О.В.– №20040907503; заявл. 14.09.2004; опубл. 15.06.2005, Бюл. № 6.

Здобувачем визначено концентраційні межі компонентів електроліту та режими електролізу.

48. Деклараційний пат. на корисну модель 9330 Україна, МПК 7 С25D11/02. Спосіб отримання кобальтвмісних покриттів на алюмінії та його сплавах / Сахненко М.Д.,

Ведь М.В., Ярошок Т.П., Богоявленська О.В.; заявник і власник патенту НТУ „ХПІ”.– U2005 02607, заявл.22.03.2005; опубл.15.09.2005; Бюл. № 9.

Здобувачем визначено оптимальні режими процесу.

49. Деклараційний пат. на корисну модель 9332 Україна, МПК 7C25D11/02, 11/06. Спосіб отримання оксидних покриттів на алюмінії та його сплавах / Сахненко М.Д., Богоявленська О.В., Ведь М.В., Ярошок Т.П., Раковський В.В.; заявник і власник патенту НТУ „ХПІ”.– U200502609, заявл.22.03.2005; опубл. 15.09.2005; Бюл. № 9.

Здобувачем запропоновано використати мікродугове оксидування для формування захисних покриттів значної товщини, опрацьовано режими.

50. Пат. 74104 Україна, МПК 7C25D11/02, 11/04. Спосіб електролітичного нанесення покриття діоксидом маргану на алюмінії та його сплави / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Ярошок Т.П., Богоявленська О.В.; заявник і власник патенту НТУ „ХПІ”.– U2004 0604983, заявл.23.06.2004; опубл. 11.10.2005; Бюл. № 10.

Здобувачем запропоновано використання мікродугового оксидування сплавів алюмінію у розчинах оксометалатів для формування покриттів змішаними оксидами.

51. Деклараційний пат. на корисну модель 14574 Україна, МПК C25D3/02. Електроліт для нанесення покриття на жаростійкі сплави / Ненастіна Т.О. Ведь М.В., Сахненко М.Д.; заявник і власник патенту НТУ „ХПІ”.– U200511573, заявл.05.12.2005; опубл. 15.05.2006; Бюл. № 5.

Здобувачем запропоновано ввести до складу електроліту додатковий ліганд – дифосфат-іон, сформульовано формулу винаходу.

52. Деклараційний пат. на корисну модель 16429 Україна, МПК C25D 3/02, C25D 5/02. Спосіб нанесення покриттів залізом та його сплавами / Александров Ю.Л., Сахненко М.Д., Ведь М.В., Бурік О.В.; заявник і власник патенту НТУ „ХПІ”.– U200600625, заявл.23.01.2006; опубл. 15.08.2006; Бюл. № 8.

Здобувачем опрацьовано режими електролізу та проведено випробування корозійної стійкості покриттів.

53. Пат. на корисну модель 17906 Україна, МПК C25D3/56. Спосіб нанесення покриття сплавами нікель–вольфрам / Ладигін О.С., Штефан В.В., Ведь М.В., Сахненко М.Д.; заявник і власник патенту НТУ „ХПІ”.– U200604477, заявл.21.04.2006; опубл. 16.10.2006; Бюл. № 10.

Здобувачем оптимізовано режими електролізу, обґрунтовано формулу винаходу.

54. Пат. на корисну модель 21244 Україна, МПК C23C22/05, C23C22/82. Електроліт для одержання захисного покриття на алюмінії та його сплавах / Штефан В.В., Ведь М.В., Сахненко М.Д.– U200607748, заявл.10.07.2006; опубл. 15.03.2007; Бюл. № 3.

Здобувачем визначено концентраційні інтервали оксометалатів в електроліті, сформульовано формулу винаходу.

55. Пат. на корисну модель 21347 Україна. МПК C25D11/04. Електроліт для анодування сплавів алюмінію / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Ярошок Т.П., Богоявленська О.В.; заявник і власник патенту НТУ „ХПІ”.– U200609575, заявл.04.09.2006; опубл. 15.03.2007; Бюл. № 3.

Здобувачем обґрунтовано склад електроліту та формулу винаходу.

56. Пат. на корисну модель 24601 Україна, МПК C25D 3/56. Спосіб нанесення покриття сплавом кобальт–вольфрам / Штефан В.В., Ведь М.В., Сахненко М.Д., Помошник Л.О.; заявник і власник патенту НТУ „ХПІ”.– U2007 00961, заявл. 30.01.2007; опубл. 10.07.2007; Бюл. № 10.

Здобувачем визначено вплив режимів електролізу на склад покриття сплавом.

57. Пат. на корисну модель 27995 Україна, МПК C25D 3/56. Електроліт для нанесення покриття сплавом паладій–нікель на неблагородні метали та їх сплави / Ненастіна Т.О., Ведь М.В., Сахненко М.Д.– U2007 06576, заявл. 12.06.2007; опубл. 26.11.2007; Бюл. № 19. Здобувачем досліджено вплив концентрацій компонентів електроліту на склад та вихід за струмом сплаву.

58. Пат. на корисну модель 28023 Україна, МПК C25D 3/56. Спосіб нанесення покриття сплавом паладій–нікель на неблагородні метали та їх сплави / Ненастіна Т.О. Ведь М.В., Сахненко М.Д.; заявник і власник патенту НТУ „ХПІ”.– u2007 07103, заявл.25.06.2007; опубл. 26.11.2007; Бюл. № 19.

Здобувачем обгрунтовано використання імпульсних режимів для розширення концентраційного діапазону компонентів сплаву.

59. Пат. на корисну модель 30072 Україна, МПК C25D 11/04. Електроліт для анодування сплавів титану / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Ярошок Т.П., Богоявленська О.В.; заявник і власник патенту НТУ „ХПІ”.– u2007 11446, заявл.15.10.2007; опубл. 11.02.2008; Бюл. № 3. Здобувачем запропоновано формулу винаходу.

60. Закономірності електрохімічної поведінки міжфазової межі та кінетики її трансформації у водних розчинах / Байрачний Б.І., Сахненко М.Д., Ведь М.В., Кравцов Я.В. / Тез. доп. I Укр. електрохім. з'їзду. – Київ: ІЗНХ, 1995. – С. 7.

Здобувачем обгрунтовано методику контролю корозійної поведінки металів.

61. Мониторинг локальных электрохимических процессов / Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Богоявленская Е.В., Никифоров К.В., Желавский С.Г. / Труды между. научн. – техн. конф. ”Инф. технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье”. – Харьков, 1997. – С. 130 – 132.

Здобувачем запропоновано методологію неруйнівного контролю швидкості пітингової та щілинної корозії.

62. Дослідження локальних корозійних процесів та прогнозування їх динаміки з застосуванням системного підходу / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Нікіфоров К.В., Желавський С.Г. / Матеріали IV міжнар. конф. – виставки ”Корозія – 98”. – Львів, 1998. – С. 429 – 432.

Здобувачем узагальнено результати досліджень та побудовано топологічні схеми процесів.

63. Analysis of local electrochemical processes during material degradation under environmental and operating conditions / Sakhnenko N.D., Ved M.V., Zhelavskiy S.G., Stepanova I.I. / Mater. 51 Annual ISE Meet., Warsaw, Poland, 2000. – On CD-ROM.

Здобувачем визначено вплив головних чинників на характер і швидкість локального руйнування під впливом фарадеївських реакцій.

64. Ved M. Simulation of stainless steel pitting corrosion / Ved M., Sakhnenko N., Zhelavskiy S. / Proc. Int. Symp. on Corrosion and Hydrogen Degradation, 2003. – Warsaw : IPhC, 2003. – P. 171 –176.

Здобувачем узагальнено результати досліджень та побудовано математичні моделі пітингової корозії нержавіючих сталей.

65. Pitting corrosion: probability prediction and rate simulation / Sakhnenko N., Ved M., Yaroshok T., Zhelavskiy S. / Proc.2-nd Int. Conf. “EDEM–2003” Bordeaux (France), 2003. – on CD-ROM.

Здобувачем запропоновано алгоритм прогнозування швидкості пітингової корозії нержавіючих сталей.

66. Ведь М.В. Оценка перспектив применения покрытий сплавами для электрохимических систем водородной энергетики / Ведь М.В., Сахненко Н.Д. / Водородная экономика и

водородная обработка материалов. Труды 5 междунар. конф. – Донецк: ДонНТУ, 2007. – Т. 1. – С. 413 – 417.

Здобувачем узагальнено результати досліджень каталітичної активності синергетичних сплавів, що не поступаються платиноїдам, та доведено їх ефективність у реакції виділення водню.

67. Electrochemical synthesis of catalytic active alloys / Nenastina T., Bayrachnaja T., Ved M., Sakhnenko N. / "Modern Physical chemistry for advanced materials (MPC'07)", Book of abstracts. – Харків: ХНУ, 2007. – С. 285 – 287.

Здобувачем визначено оптимальний склад каталітично-активних сплавів, сформульовано висновки.

68. Електрохімічні та корозійні властивості бінарних сплавів вольфраму / Байрачна Т.М., Штефан В.В., Ведь М.В., Сахненко М.Д. / Труды відкритої наук. – техн. конф. молодих науковців і спеціалістів ФМІ. – Львів: ФМІ, 2007. – С. 168 – 171.

Здобувачем встановлено взаємозв'язок корозійної стійкості сплавів з вмістом тугоплавкого металу та механізмом його руйнування у розчинах різної кислотності.

69. Электрохимический синтез каталитически активных систем / Байрачная Т.Н., Ненастина Т.А., Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Штефан В.В., Богоявленская Е.В. / Сборник тезисов докладов Всерос. конф. с междунар. участием „Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта”. – СПб, 2007. – С. 151–153.

Здобувачем висунуто гіпотезу про кореляцію між каталітичною активністю сплавів Co-W, Ni-W, Ni-Pd у реакції електролітичного виділення водню і реакціях зпалення вуглеводнів і доведено її справедливості.

## АНОТАЦІЇ

**Ведь М.В. Електрохімічний синтез функціональних покриттів сплавами металів  $d^{4-9}$  та змішаними оксидами для екотехнологій. - Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2008.

Дисертацію присвячено розробці наукових основ технологій функціональних покриттів сплавами перехідних металів та змішаними оксидами. З використанням штучних нейронних мереж встановлено зв'язок каталітичної активності металів і сплавів у гетерогенних окисно-відновних реакціях з їх фундаментальними фізико-хімічними характеристиками. Досліджено закономірності та запропоновано способи поверхневої обробки металевих носіїв для розвинення їх поверхні. Встановлено кінетичні закономірності сплавоутворення в полілігандних системах  $Ni-Cu(Pd)-P_2O_7^{4-}(NH_3)$  і  $Co^{2+}(Ni^{2+})-Cit-WO_4^{2-}$  та обґрунтовано імпульсні режими формування покриттів для розширення діапазону вмісту сплавоутворювачів. Доведено гіпотезу про можливість підвищення корозійної стійкості купрумвмісних сплавів алюмінію при мікродуговому оксидуванні в розчинах дифосфатів, у яких паралельно перебігають парціальні реакції формування оксиду алюмінію і окиснення інтерметалідів з утворенням розчинних комплексів, що забезпечує гомогенізацію поверхні. Встановлені в роботі закономірності покладено в основу технології форму-

вання міцно адгезованих покриттів змішаними оксидами на сплавах алюмінію в мікродуговому режимі в електролітах, що містять манганат(VII)- або  $\text{Co}^{2+}$ -іони. На підставі дослідження і тестування корозійної стійкості, механічних і каталітичних властивостей покриттів синергетичними Ni-W, Co-W, Ni-Cu та адитивними Ni-Pd сплавами і змішаними оксидами  $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Mn}_x\text{O}_y$  і  $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Co}_x\text{O}_y$  визначено оптимальний склад матеріалів, які не поступаються платиідам при розв'язанні завдань екотехнології та електрохімічної енергетики.

*Ключові слова:* екотехнології, електрохімічна енергетика, електрохімічний синтез, імпульсний електроліз, каталітична активність, мікродугове оксидування, покриття змішаними оксидами, полілігандні системи, синергізм, сплави.

**Ведь М.В. Электрохимический синтез функциональных покрытий сплавами металлов  $d^{4-9}$  и смешанными оксидами для экотехнологий. Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.03 – техническая электрохимия.– Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2008.

Диссертация посвящена разработке научных основ электрохимических технологий функциональных покрытий сплавами переходных металлов сходного и различного электронного строения и смешанными оксидами. С использованием искусственных нейронных сетей установлена связь каталитической активности металлов и сплавов в гетерогенных окислительно-восстановительных реакциях с их фундаментальными физико-химическими характеристиками, одной из которых является разница энергий связи металла с элементами – составляющими молекул реагента. Это позволило проводить количественную оценку активности аддитивных и синергетических сплавов в гетерофазных каталитических превращениях и прогнозировать свойства материалов в зависимости от их состава. Установленные закономерности положены в основу разработки электролитов и режимов поверхностной обработки коррозионностойких сталей и сплавов алюминия, как носителей функциональных покрытий, для развития поверхности при сохранении механической прочности материала. Показано, что осуществлять гибкое управление процессом поверхностной обработки можно в электролитах, содержащих одновременно ингибиторы и активаторы питтингообразования, изменяя соотношение ингредиентов. На основе установленных кинетических закономерностей сплавообразования в системах  $\text{Ni-Cu(Pd)-P}_2\text{O}_7^{4-}(\text{NH}_3)$  и  $\text{Co}^{2+}(\text{Ni}^{2+})\text{-Cit-WO}_4^{2-}$  обоснованы составы электролитов и целесообразность применения импульсных режимов электролиза, обеспечивающих рост эффективности процесса и варьирование содержания сплавообразующих металлов в составе покрытий. Выдвинута и доказана гипотеза о возможности повышения коррозионной стойкости

упрочненных медьсодержащих сплавов алюминия при их микродуговом оксидировании в растворах дифосфатов, в которых параллельно протекают парциальные реакции формирования оксида алюминия и окисления компонентов интерметаллидов с образованием растворимых комплексов, что способствует гомогенизации поверхности. Выявленные закономерности положены в основу технологии синтеза прочно адгезированных покрытий смешанными оксидами на сплавах алюминия в режиме микродугового оксидирования в электролитах, содержащих манганат(VII)- или  $\text{Co}^{2+}$ -ионы. Показано, что формирование металлоксидных систем  $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Mn}_x\text{O}_y$  и  $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Co}_x\text{O}_y$  является результатом электрохимических и термохимических, а также внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакций. На основе результатов исследования и тестирования коррозионной стойкости, каталитической активности, микротвердости и стойкости к абразивному износу покрытий синергетическими Ni-W, Co-W, Ni-Cu, аддитивными Ni-Pd сплавами и смешанными оксидами  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Mn}_x\text{O}_y$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Co}_x\text{O}_y$  установлен оптимальный состав материалов, не уступающих платинидам при реализации заданий экотехнологий и электрохимической энергетики.

*Ключевые слова:* импульсный электролиз, каталитическая активность, микродуговое оксидирование, покрытия смешанными оксидами, полилигандные системы, синергизм, сплавы, экотехнологии, электрохимическая энергетика, электрохимический синтез.

**Ved M.V. Electrochemical synthesis of functional coatings by metal  $d^{4-9}$  alloys and mixed oxides for ecotechnologies. Manuscript.**

Thesis for granting the Degree of the Doctor of Technical Sciences according to the speciality 05.17.03 – Technical Electrochemistry.– National Technical University “Kharkiv Polytechnical Institute”, Kharkiv, 2008.

The thesis deals with scientific basis of functional coatings technologies by both transition metals alloys of analogous and differ electron configuration and mixed oxides. The interrelation between metal (alloy) catalytic activity in heterogeneous red-ox reactions and their fundamental physico-chemical characteristics were established using artificial neuron networks. The regular trends were investigated and electrolysis technology was proposed for surface treatment of corrosion resistant alloys. This one allows surface area increase retaining of mechanical strength. Mechanism and kinetics of alloy deposition in polyligand systems Ni–Cu(Pd)– $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}(\text{NH}_3)$  and  $\text{Co}^{2+}(\text{Ni}^{2+})$ –Cit– $\text{WO}_4^{2-}$  investigation provides reason for electrolytes composition and pulse electrolysis regimes, allowing the alloying elements concentration range raising. The hypothesis on corrosion resistance of aluminum cuprum-containing alloys increase due to their microarc oxidizing in sodium diphosphate solutions was given proved. Such electrolytes provide occurring of partial reactions: aluminum oxide formation parallel with alloying elements oxidation in soluble complex form, leaving to

surface homogenization. The technology of strength adherent mixed oxide coatings formation on aluminum alloys using microarc oxidizing in manganese(VII)- or  $\text{Co}^{2+}$ -ions containing solutions was designed. The tests of corrosion resistance, mechanical and catalytic properties of synergetic Ni-W, Co-W, Ni-Cu and additive Ni-Pd alloys as well as oxide systems  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_x\text{O}_y$  allow to determine the optimal composition similar by properties to platinum metals for ecotechnology and electrochemical energetics.

*Keywords:* electrochemical synthesis, electrolytic alloys, heteronucleus complexes, pulse electrolysis, mixed oxide coatings, microarc oxidizing, polyligand systems, ecotechnologies, electrochemical energetics.

Відповідальний за випуск  
к.т.н., проф. кафедри технічної електрохімії  
НТУ „ХПІ” Якименко Г.Я.

Підписано до друку 27.08.2008 р. Формат 60x84/16.  
Папір офсетн. Друк – різнографічний. Умовн. друк. арк. 1,9  
Гарнітура Times New Roman. Наклад 100 прим. Замовлення № 262647

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.  
Свідоцтво № 04058841 Ф0050331 від 21.03.2001 р.  
61024, м. Харків, вул. Фрунзе, 16