

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

**Богоявленська Олена Володимирівна**

УДК 621.35

**УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ МІКРОДУГОВОГО ОКСИДУВАННЯ СПЛАВІВ  
АЛЮМІНІЮ У ЛУЖНИХ СЕРЕДОВИЩАХ**

05.17.03 – технічна електрохімія

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків–2010

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі технічної електрохімії Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України.

**Науковий керівник:**

доктор технічних наук, доцент  
**Ведь Марина Віталіївна,**  
Національний технічний університет  
“Харківський політехнічний інститут”,  
професор кафедри загальної та неорганічної хімії

**Офіційні опоненти:**

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

кандидат технічних наук  
**Скнар Юрій Євгенович,**  
Український державний хіміко-технологічний університет,  
м. Дніпропетровськ,  
старший науковий співробітник

Захист відбудеться 17 червня 2010 р. о 15<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

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

Автореферат розісланий 6 травня 2010 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

Шабанова Г.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Поширене застосування алюмінію і його сплавів як сучасних конструкційних матеріалів та носіїв для активних систем різноманітного призначення обумовлено особливостями їх фізико-механічних та хімічних властивостей. Наявність у складі сплавів інтерметалічних сполук з манганом, залізом і міддю забезпечує поєднання міцності з легкістю виробів, однак, обумовлює гетерогенність поверхні, що суттєво знижує корозійну стійкість в агресивних середовищах та ускладнює процес анодного оксидування, особливо на значну товщину. Формування на сплавах алюмінію функціональних покриттів змішаними оксидами або оксидних шарів, допованих сполуками перехідних металів, у поточний час здійснюють шляхом просочування відповідними розчинами поруватих підкладок або дрібно-дисперсних субстратів з наступним їх термічним розкладанням, що не дозволяє досягти міцного зчеплення активного шару з носієм. Через це значний інтерес становлять технічні рішення, що дозволяють поєднувати оксидування сплавів з формуванням оксидів перехідних металів і забезпечують високу адгезію та рівномірний розподіл по поверхні.

За минулі роки в роботах Руднева В.С., Гордієнко П.С., Черненко В.І., Сніжко Л.О., Белозерова В.В., Шпаковського П.П. приділялася увага процесам оксидування пасивних металів у високоенергетичних полях. Однак, визначення умов оксидування багатокомпонентних сплавів алюмінію, як і обґрунтування складу електролітів і режимів мікродугового оксидування з метою формування покриттів змішаними оксидами не достатньо висвітлені.

Отже, удосконалення технології оксидування сплавів системи алюміній-мідь та алюміній-манган, розробка електролітів та технологічних режимів формування оксидних покриттів з високою корозійною стійкістю, опором абразивному зношуванню, діелектричними характеристиками та активністю у реакціях знешкодження газових викидів є актуальними завданнями, які визначили напрямок досліджень дисертаційної роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційну роботу виконано на кафедрі технічної електрохімії Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" в межах держбюджетних тем МОН України "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 покриттів з прогнозованими властивостями" (ДР №0107U000596), а також госпдоговірних робіт "Дослідження механізму корозійних процесів в системі метал-покриття-морська вода" (ЦНДІ КМ "Прометей", м. Санкт-Петербург, ДР 018.70090115), "Розробка технічних умов на перетворювач станцій катодного захисту" (ТОВ "ІНГИР", м. Харків), в яких здобувач була виконавцем окремих етапів.

**Мета дослідження** – удосконалення технології оксидування сплавів системи алюміній-мідь та алюміній-манган у лужних розчинах для одержання покриттів з високими корозійною стійкістю, опором абразивному зношуванню, діелектричними характеристиками та активністю у реакціях знешкодження газових викидів.

Для досягнення зазначеної мети поставлені наступні задачі:

- встановити кінетичні закономірності і механізм анодного окиснення сплавів алюмінію у лужних розчинах, обґрунтувати принципи вибору компонентів електроліту залежно від складу сплавів;

- розробити методологію підвищення питомої поверхні носія і нанесення покриттів змішаними оксидами на сплави алюмінію;
- встановити вплив технологічних параметрів на склад, морфологію та товщину оксидних покриттів і запропонувати електроліти та режими мікродугового оксидування;
- встановити зв'язок між складом оксидних покриттів та їх функціональними властивостями (корозійною стійкістю, опором абразивному зношуванню, мікротвердістю, активністю, діелектричними характеристиками);
- провести дослідно-промислові випробування технології мікродугового оксидування сплавів алюмінію і синтезу змішаних оксидних систем.

**Об'єктом дослідження** є електрохімічні та термохімічні процеси в приелектродному шарі та на міжфазових межах при формуванні оксидних покриттів на сплавах алюмінію.

**Предмет дослідження** – кінетичні закономірності та механізм реакцій анодного окиснення сплавів алюмінію у лужних розчинах, фізико-механічні та хімічні властивості оксидних покриттів.

**Методи дослідження.** При виконанні дисертаційної роботи використані сучасні фізичні та фізико-хімічні методи. Кінетичні параметри процесу анодного окиснення досліджували методом лінійної вольтамперометрії. Хімічний та фазовий склад, морфологію оксидних покриттів визначали за даними рентгенофлуоресцентного та рентгеноструктурного фазового аналізу, оптичної та скануючої електронної мікроскопії. Корозійну стійкість сплавів встановлювали методом потенціометрії та імпедансної спектроскопії. Мікротвердість покриттів за Вікерсом визначали методом втискання алмазної піраміди. Активність змішаних оксидних систем тестували в реакціях окиснення вуглеводнів.

**Наукова новизна отриманих результатів** полягає в тому, що вперше встановлено наступне:

- оксиди алюмінію при анодному окисненні сплавів системи алюміній-мідь у лужному електроліті (рН 10–12) утворюються при потенціалах  $-1,0$  –  $-0,8$  В, оксиди міді – при  $0,45$ – $0,55$  В, тоді як у розчинах дифосфатів за таких саме рН завдяки розчиненню інтерметалідів відбувається видалення міді з утворенням комплексів  $[\text{CuP}_2\text{O}_7]^{2-}$  та формується суцільний та гомогенний шар  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- механізм анодного окиснення сплавів алюмінію у лужних електролітах за присутності манганат(VII)-іонів, встановлений з аналізу характеристичних критеріїв, включає попередню хімічну взаємодію металу з оксоаніоном з утворенням оксидів  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_x\text{O}_y$  і наступне електрохімічне окиснення металу основної матриці та оксидів мангану, що є передумовою для одержання міцно зчеплених з підкладкою змішаних оксидних систем;
- при мікродуговому оксидуванні сплавів алюмінію у лужних розчинах манганатів (VII) паралельно електрохімічним реакціям відбуваються термоліз води і внутрішньо-молекулярні перетворення  $\text{MnO}_4^-$ -іонів, за рахунок чого формуються міцно зчеплені з підкладкою покриття змішаними оксидами  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_x\text{O}_y$ ;
- керування складом та властивостями оксидів на сплавах алюмінію можна здійснювати варіюванням концентрації лігандів ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ) в інтервалі  $0,5$ – $1,5$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\text{MnO}_4^-$ -іонів – в межах  $0,1$ – $0,5$  моль/дм<sup>3</sup>, густини струму поляризації  $10$ – $20$  А/дм<sup>2</sup>, напруги формування  $80$ – $140$  В,
- швидкість корозії окисдованих у розчинах дифосфатів у мікродуговому режимі сплавів алюмінію зменшується на 3 порядки, опір абразивному зношуванню і мікротвердість

зростають у 10 разів, а діелектрична міцність – до  $(3,5-5,5) \cdot 10^7$  В/м порівняно з традиційно окисдованими матеріалами за рахунок формування однорідних оксидних покриттів глобулярної морфології товщиною до 200 мкм;

- температура реакції окиснення бензолу за присутності сформованих на носії зі сплаву АМц змішаних оксидів  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_x\text{O}_y$  знижується до 180 °С, що запобігає утворенню токсичних оксидів нітрогену.

Знайшли подальший розвиток уявлення про механізм формування на сплавах алюмінію покриттів змішаними оксидами, за яким сукупність електрохімічних і термохімічних реакцій за участю компонентів електроліту і підкладки забезпечують підвищення адгезії та рівномірний розподіл активного шару складних оксидів.

**Практичне значення одержаних результатів** для галузі електрохімічних виробництв полягає в удосконаленні технологій мікродугового оксидування для підвищення корозійної стійкості та функціональних властивостей покриттів. Запропоновано технологію мікродугового оксидування сплавів системи алюміній-мідь, яка забезпечує формування товстошарових (100–200 мкм) гомогенних за складом оксидних покриттів з підвищеною корозійною стійкістю, опором абразивному зношуванню та напругою пробою. Розроблено електроліти та режими мікродугового оксидування, які дозволяють отримувати на сплавах алюмінію міцно зчеплені покриття змішаними оксидами  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_x\text{O}_y$ , які характеризуються низькою температурою реакцій окиснення вуглеводнів.

Ефективність запропонованих технологій оксидування доведена позитивними результатами лабораторно-промислових випробувань при створенні складних оксидних покриттів на електроізоляційних виробах у НДПКІ "Молнія" (м. Харків) та при формуванні корозійностійких систем для ТОВ "ІНГІР" (м. Харків). Матеріали на основі оксидних систем  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_x\text{O}_y$  використані для створення екологічно безпечних технологій у ТОВ "Екотехніка" (м. Харків).

Результати досліджень впроваджені в навчальному процесі кафедри «Технічна електрохімія» НТУ "ХПІ" при викладанні дисциплін за напрямком 0916 – хімічна технологія та інженерія.

Науково-технічну новизну розробок підтверджено 9 патентами України.

**Особистий внесок здобувача.** Положення і результати дисертаційної роботи отримані здобувачем особисто. Серед них: обґрунтування планів і програм експериментів з визначення кінетичних закономірностей та механізму анодного окиснення сплавів алюмінію у лужних розчинах, виконання досліджень щодо визначення впливу технологічних параметрів на склад, морфологію та товщину оксидних покриттів, визначення захисних властивостей та електричної міцності оксидних покриттів, каталітичних властивостей оксидних систем в модельній реакції виділення кисню, обробка та узагальнення результатів вольтамперометричних та імпедансних вимірювань, участь у випробуваннях і впровадженні. Постановка задач досліджень, аналіз і обговорення результатів виконані здобувачем спільно з науковим керівником.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення та результати роботи доповідались на: Міжнародному конгресі ВАКОР "Защита-92" (м. Москва, 1992 р.); Міжнародних науково-практичних конференціях "Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я" (м. Харків, 1996–2008 р.р.); V – IX Міжнародних конференціях-виставках "Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів" (м. Львів, 2000–2008 р.р.); 51-му з'їзді Міжнародного електрохімічного товариства (м. Варшава, Польща, 2000 р.); IV і V Українських електрохімічних з'їздах (м. Алушта,

2005 р. та м. Чернівці, 2008 р.); Всеросійській конференції "Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта" (м. Санкт-Петербург, Росія, 2007 р.); Всеукраїнській науково-технічній конференції "Молодіжний електрохімічний форум-2008" (м. Харків, 2008 р.); Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання-2009", (м. Харків, 2009 р.); Міжнародній конференції "Современные проблемы физической химии и электрохимии растворов" (м. Харків, 2009 р.).

**Публікації.** Основний зміст дисертації відображено у 37 наукових публікаціях, з них: 20 - у наукових фахових виданнях ВАК України, 9 патентів України.

**Структура й обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, додатків, списку літератури. Загальний обсяг дисертації становить 193 сторінки; з них 43 рисунки по тексту; 4 рисунки на 4 окремих сторінках; 22 таблиці по тексту; 3 таблиці на 3 сторінках; 6 додатків на 23 сторінках; список використаних літературних джерел з 185 найменувань на 20 сторінках.

### ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і задачі, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, обґрунтовано наукову новизну та практичну значущість роботи.

**Перший розділ** присвячено критичному аналізу науково-технічної інформації щодо методів оксидування сплавів алюмінію, поширених електролітів і режимів, механізмів утворення оксидних покриттів та їх функціональних властивостей. Проаналізовано сучасний стан проблеми отримання на поверхні мідьвмісних сплавів алюмінію суцільних гомогенних оксидних покриттів значної товщини з високим опором корозії та зношуванню. Висвітлено напрямки нанесення активних матеріалів для знешкодження газових викидів на поверхню алюмінію та його сплавів. На підставі аналізу сформульовано мету та задачі досліджень і шляхи їх вирішення.

У **другому розділі** наведено характеристику використаних матеріалів і електролітів, методику проведення експериментів, алгоритми обробки отриманих даних із зазначенням використаної технічної апаратури та похибок вимірювань. Досліджували сплави алюмінію марок А99, АМц, Д16, до складу яких входять інтерметаліди. Використовували реактиви марки "х.ч." та "ч.д.а.". Мікродугове оксидування сплавів алюмінію здійснювали за допомогою стабілізованих джерел постійного струму Б 5-44 і Б 5-50. Кінетичні параметри анодних реакцій визначали методами лінійної (ЛВА) вольтамперометрії з варіюванням швидкості розгортки потенціалу  $s=0,002-0,1$  В/с. Поляризаційні вимірювання виконували на потенціостатах ПИ-50-1 та РС-Pro M. Корозійну стійкість сплавів оцінювали на фоні  $1 \text{ моль/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$  (рН 7) та при додаванні  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рН 3) і  $\text{NaOH}$  (рН 11). Швидкість абразивного зношування матеріалів визначали методом Callotte, а активність тестували у реакції окиснення бензолу на спеціалізованому стенді. Склад газів на виході з реактору аналізували хроматографом ОКСИ 5М-5. Склад матеріалів та оксидних покриттів визначали рентгенофлуоресцентним аналізом за допомогою портативного ("СПРУТ") та енергодисперсійного (INCA Energy 350) спектрометрів. Морфологію покриттів досліджували скануючим електронним мікроскопом ZEISS EVO 40XVP (ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАНУ). Рентгенівський структурний аналіз покриттів проводили за допомогою приладу ДРОН-3. Мікротвердість за Вікерсом визначали на твердомірі ПМТ-3.

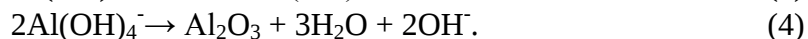
**Третій розділ** присвячений розробці способу поверхневої обробки сплавів алюмінію з метою створення розвиненої поверхні. Підвищення питомої поверхні досягали за рахунок керування процесами утворення та репасації пітінгу, для чого до складу електроліту

вводили  $\text{Cl}^-$ -іони – активатори пітингоутворення, та аніони-окисники –  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , що сприяють пасивації та запобігають руйнуванню. Встановлено, що із зростанням співвідношення концентрацій активаторів ( $c_a$ ) до інгібіторів ( $c_i$ ) стаціонарний потенціал  $E_c$ , потенціал пітингоутворення  $E_{\text{пу}}$  і репасивації пітингу  $E_{\text{рп}}$  зсуваються у негативний бік, а з підвищенням  $E_{\text{пу}}$  питома кількість пітингів та, відповідно, і площа поверхні зростають. Для досягнення поставленої мети підтримували потенціал підкладки у інтервалі від  $E_{\text{пу}}$  до  $E_{\text{рп}}$ . При значеннях  $\lg(c_a/c_i) > -0,3$  утворюються глибокі та поодинокі пітинги, що майже не репасивують, тому для рівномірного розподілу зон травлення найбільш придатним є співвідношення  $\lg(c_a/c_i) = -0,55 \text{--} -0,45$ .

Додатковим чинником, що дозволяє регулювати потенціал підкладки, є зовнішня імпульсна поляризація: швидке змінення потенціалу електрода до значень, позитивніших за  $E_{\text{пу}}$ ; витримка при  $E_{\text{пу}}$  протягом часу, достатнього для зародження пітингів; наступне зниження до  $E_{\text{рп}}$  для запобігання наскрізного руйнування підкладки. При цьому співвідношення  $c_a/c_i$  вже не має такого вирішального значення, тому сумарну концентрацію інгібіторів можна знизити. Відпрацювання режимів анодної імпульсної поляризації (тривалості імпульсу  $t_i$  та паузи  $t_n$ , шпаруватості імпульсів  $q$ , амплітуди  $I$  та густини  $j$  струму, питомої кількості електрики  $Q$ ) проводили шляхом аналізу питомої щільності зон травлення  $N$ ; ступенем збільшення поверхні  $k_p$  та візуальною оцінкою її морфології. Параметр  $k_p$  визначали за ємнісною складовою імпедансу до ( $C_0$ ) та після ( $C$ ) поляризації із співвідношення  $k_p = C/C_0$ . Ступінь розвинення поверхні зростає з підвищенням струму поляризації, але збільшення часу обробки при сталій амплітуді доцільно лише до значень питомої кількості електрики  $2000 \text{ Кл/дм}^2$ , тим більше що зі зростанням  $Q$  на поверхні з'являються пори з більшими радіусами. Таке явище обмежує співвідношення тривалості імпульсу та паузи. При зменшенні тривалості анодного імпульсу відбувається збільшення кількості пітингів на поверхні та  $k_p$ , тому що під час імпульсу відбувається зародження пітингів, а під час паузи – створюються умови як репасивації, так і наступної активації. При сталому співвідношенні  $c_a/c_i$  зменшення  $t_i$  з 5 до 0,5 мс сприяє зародженню пітингу та запобігає розвитку глибоких пітингів і перфорації зразка, внаслідок чого утворюється багато дрібних пітингів на поверхні вже існуючого, що забезпечує більш рівномірне розвинення поверхні. Встановлено, що пауза тривалістю 10 мс є достатньою для запобігання значному розтравлюванню поверхні: при триваліших паузах кількість пітингів зменшується, а зниження  $t_n$  викликає утворення глибоких крупних пітингів. Для досягнення рівномірного розподілу зон травлення по поверхні сплавів алюмінію рекомендовано електроліт складу, моль/дм<sup>3</sup>:  $\text{NaCl}$  – 0,1–0,2;  $\text{NaClO}_4$  – 0,05–0,1;  $\text{NaNO}_3$  – 0,03–0,06; та режими:  $j=20\text{--}30 \text{ А/дм}^2$ ;  $t_i=0,5\text{--}1,0 \text{ мс}$ ;  $t_n=10 \text{ мс}$ .

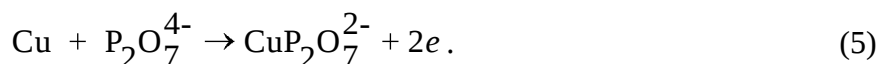
У **четвертому розділі** досліджено анодну поведінку сплавів алюмінію у лужних розчинах за присутності дифосфат- і манганат(VII)-іонів та визначено особливості технології МДО щодо формування покриттів змішаними оксидами  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_x\text{O}_y$  на сплавах алюмінію.

На підставі аналізу характеристичних критеріїв (критерію Семерано  $X_s$  і  $X_c$ , залежностей  $j_p\text{--}\lg s$ ,  $j_p/\sqrt{s}\text{--}s$ ,  $j_p\text{--}c$  тощо) запропоновано механізм процесу анодного окиснення алюмінію у слаболужних розчинах:



Анодна поляризаційна залежність (АПЗ) сплаву Д16 у розчині лугу (рис.1) суттєво відрізняється від вольтамперограми алюмінію наявністю двох піків, які відповідають окисненню легуючих елементів і інтерметалідів. Пік на АПЗ сплаву Д16 за потенціалу +0,35 В, пов'язаний з утворенням нерозчинних оксидних сполук при окисненні міді. Другий пік за потенціалів +2,0–2,2 В відповідає процесу окиснення мангану до оксоаніонів. Вольтамперограма сплаву АМц, який за складом легуючих компонентів посідає місце між А99 і Д16, цілком прогнозовано відбиває зниження струмів піків за потенціалів 0,35–0,45 В, що пояснюється меншим вмістом міді в АМц порівняно з Д16, а її відсутність в складі А99 – залежністю без екстремумів у наведеному діапазоні потенціалів. В той же час сплав АМц відрізняється підвищеним вмістом мангану, внаслідок чого і струм піку за потенціалів 1,9–2,1 В на ньому суттєво вищий за Д16.

Таким чином, у слаболужних розчинах створюються умови для формування досконалих плівок на поверхні чистого алюмінію, але для окисдування сплавів необхідно до складу електроліту додати ліганд, який утворюватиме з міддю розчинні комплексні сполуки. Запропоновано як ліганд використовувати дифосфат-іон, оскільки гідроліз солі  $K_4P_2O_7$  викликає залуження середовища. Сукупність характеристичних критеріїв окиснення мідьвмісних сплавів за присутності  $P_2O_7^{4-}$ -іонів при потенціалах 0,29–0,33 В (зсув потенціалу піку у негативний бік відносно отриманих у розчині лугу, характер концентраційної залежності струму та порядок реакції за  $P_2O_7^{4-}$ -іонами, близький до 1) вказує на стадію іонізації міді з наступною хімічною реакцією комплексоутворення



В той же час струм хвилі окиснення алюмінію практично не залежить від концентрації  $P_2O_7^{4-}$ , оскільки означені іони не беруть участі у реакції, а лише підвищують рН. Отже введення до складу електроліту дифосфат-іонів сприяє видаленню міді з поверхні сплаву і створює умови для отримання рівномірних оксидних покриттів значної товщини. За результатами аналізу складу покриттів, отриманих при мікродуговому окисдуванні сплаву Д16 у розчині дифосфату калію, доведено відсутність навіть слідів міді на поверхні (рис.2).

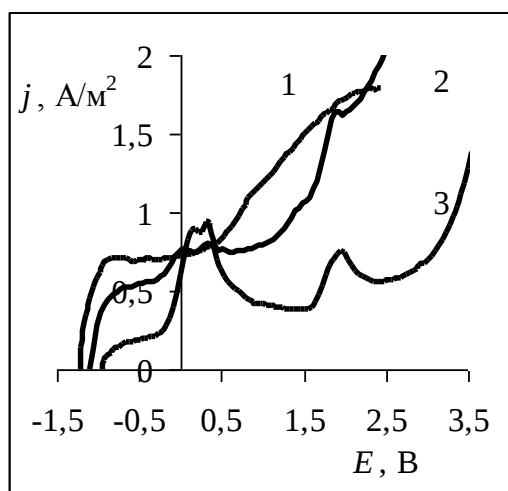


Рис.1 – Анодні поляризаційні залежності алюмінію (1), сплавів АМц (2) і Д16 (3) у

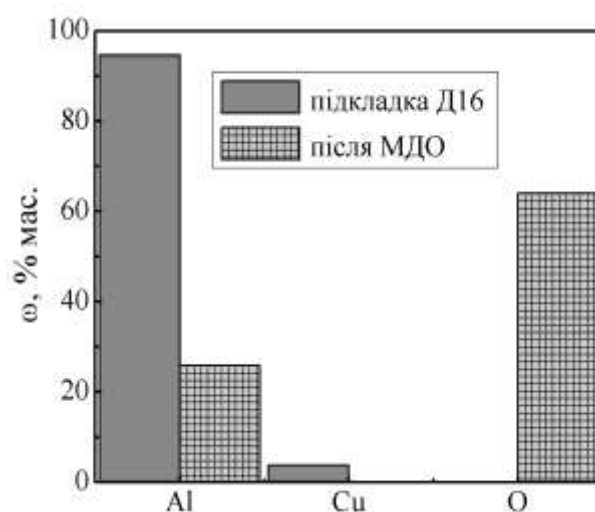
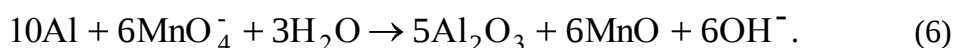


Рис.2 – Склад (% мас.) сплаву Д16 до та після 30 хвилин МДО у розчині

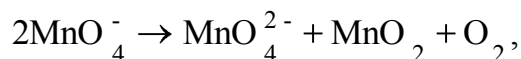
розчині, 1 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,005 моль/дм<sup>3</sup>  
 КОН при швидкості розгортки потенціалу  
 $5 \cdot 10^{-2}$  В/с

1 моль/дм<sup>3</sup> K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

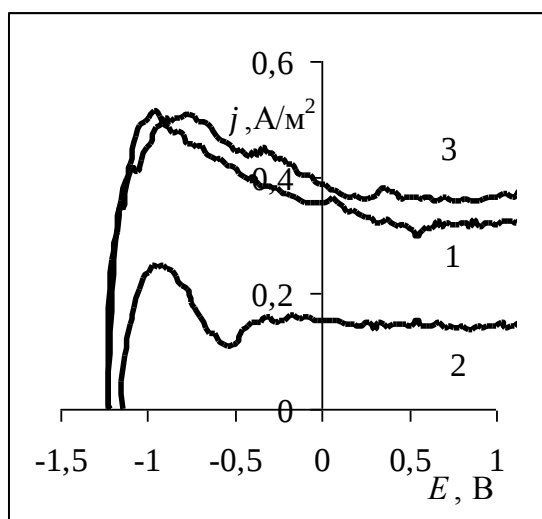
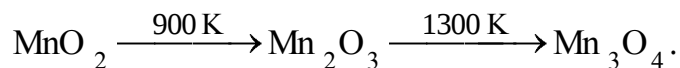
Анодна поведінка сплавів алюмінію у лужних розчинах, що містять манганат (VII)-іони, відрізняється від процесів анодного окиснення у розчинах КОН (рис.3). Характер вольтамперограм свідчить про пасивацію алюмінію і сплаву Д16 у присутності KMnO<sub>4</sub>: стаціонарні потенціали зсуваються у позитивний бік, а струм пасивного стану знижується за рахунок попередньої хімічної взаємодії алюмінію з MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>-іонами



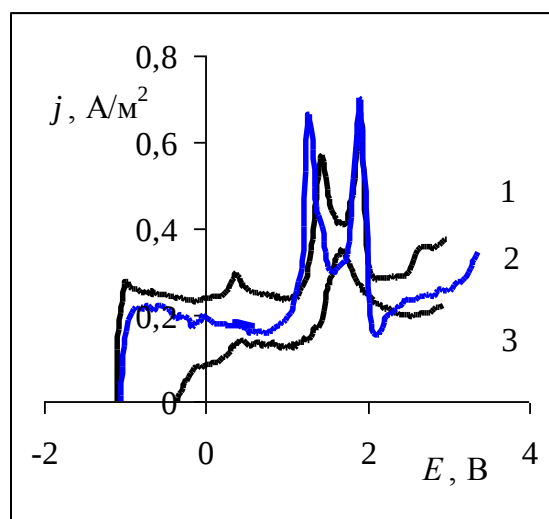
Отже, за присутності у лужному електроліті MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>-іонів створюються умови для формування змішаних оксидів Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> міцно "вмонтованих" в матрицю оксиду алюмінію. Додатковими чинниками, що забезпечують утворення міцно зчеплених покриттів значної товщини, є режими мікродугового окисдування, які обумовлюють в зонах мікродугових розрядів перебіг термохімічних реакцій за участю компонентів електроліту, зокрема реакцію



та диспропорціонування нестійких аніонів MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Манган (IV) оксид, що утворюється в обох випадках, може включатись до складу ґратки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з урахуванням близьких іонних радіусів Al<sup>3+</sup> (0,0535 нм) та Mn<sup>4+</sup> (0,053 нм), або зазнавати подальших високотемпературних перетворень



a



б

Рис.3 – Анодні поляризаційні залежності сплавів А99 (а) та Д16 (б) на фоні 1 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при додаванні, моль/дм<sup>3</sup>: 0,01 КОН (1); 0,01 КОН, 0,01 KMnO<sub>4</sub> (2); 0,01 КОН, 0,001 KMnO<sub>4</sub> (3); швидкість розгортки потенціалу  $s=5 \cdot 10^{-3}$  В/с

Таким чином, в низькотемпературній зоні і на межі оксид / електроліт утворюється головним чином  $\text{MnO}_2$ , а у високотемпературній зоні імовірно формування подвійного оксиду мангану змішаної валентності.

Характер формувальних залежностей у координатах напруга ( $U$ ) – час ( $\tau$ ), швидкості змінення напруги ( $dU/d\tau - U$ ) та значення напруженості електричного поля в оксидах, отриманих в розчинах  $\text{KOH}$ ,  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  та в присутності  $\text{KMnO}_4$ , суттєво різняться, оскільки питомі електричні провідності  $\text{MnO}_2$  і  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  на декілька порядків перевищують провідність  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Напруга іскріння  $U_i$  в електролітах на основі дифосфату калію вища, ніж у лужних електролітах без домішок, яка, в свою чергу перевищує  $U_i$  у розчинах  $\text{KMnO}_4$ . Ці факти і дані мікрорентгеноспектрального аналізу (табл.1) свідчать про включення оксидів мангану до складу отриманих в режимі МДО покриттів. На підставі аналізу впливу концентрації  $\text{KMnO}_4$  та напруги іскріння на вміст мангану в покриттях побудовано математичну модель, яка дозволяє прогнозувати склад змішаного оксиду.

Опрацьовані склади електролітів і режими електролізу, захищені патентами України, покладено в основу розробленої технології МДО сплавів алюмінію у лужних розчинах, яка викладена в технологічних інструкціях.

Таблиця 1 – Характеристики МДО покриттів

| Склад електроліту                                                     | Напруга іскріння, В | Товщина покриття, мкм | Склад металевої фази покриття, % | Фазовий склад покриття                                                                   |
|-----------------------------------------------------------------------|---------------------|-----------------------|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$                                      | 200                 | 240                   | Al – 98,7                        | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$                          |
| $\text{KOH}$ ; $c(\text{KMnO}_4)$ ,<br>моль/дм <sup>3</sup> :<br>0,01 | 140                 | 200                   | Mn–71,8; Al–28,2                 | $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , MnO,<br>$\text{Mn}_3\text{O}_4$ , $\gamma\text{-MnO}_2$ |
| 0,10                                                                  | 90                  | 100                   | Mn–96,4; Al–3,6                  | $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , MnO                                                     |
| 0,50                                                                  | 85                  | 110                   | Mn–98,3; Al–1,7                  | $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , MnO                                                     |

У п'ятому розділі наведено результати дослідження морфології та функціональних властивостей оксидних покриттів на сплавах алюмінію. Встановлено, що значення струмів та глибинних показників корозії зразків з А99 і АМц, окисдованих у мікродуговому режимі, на 2–3 порядки величини менші, а потенціали корозії позитивніші порівняно з традиційно окисдованими.

Зниження швидкості корозії таких систем при зростанні терміну експозиції у вільно аерованих середовищах обумовлено як більшою товщиною покриттів, так і тим фактом, що загальна поруватість сформованих в мікродуговому режимі оксидів не перевищує 5 %. Суттєво зростає пропорційно товщині і часу окисдування у розчині дифосфату калію корозійний опір сплаву Д16 (рис.4), що пояснюється гомогенізацією поверхні і формуванням більш досконалих оксидних покриттів. Найвищий опір абразивному зношуванню також притаманний оксидним покриттям, нанесеним на сплав Д16 у мікродуговому режимі з електролітів на основі дифосфату калію. Імовірно він забезпечується наявністю на поверхні алюмінію оксидів модифікацій  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  і  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , що формуються у високотемпературній зоні розрядного каналу, відрізняються найбільшою густиною (3,9–4,0 г/см<sup>3</sup>), твердістю (до 24 ГПа) і найменшою здатністю до гідратації (до 1 % води). Покриття може включати і переплавлені компоненти електроліту (оксиди калію та фосфору) у вигляді склоподібної субстанції. Одним з головних чинників впливу на механічні властивості покриттів є морфологія поверхні, яка залежить від складу електролітів і режимів формування.

Притаманна МДО покриттям на сплаві Д16 глобулярна структура (рис.5 а), забезпечує вищу мікротвердість (до 50–75 ГПа) та нижчу швидкість абразивного зношування  $\Delta l/\Delta t=0,05$  мкм/год, навіть при тестуванні кулькою з нанесеним шаром алмазної пасті. Такі покриття відрізняються і високою діелектричною міцністю, виміряною шляхом прикладання лінійно зростаючої постійної напруги негативної полярності до електричного пробного покриття, яка становить  $(3,5-5,5) \cdot 10^7$  В/м. Формування покриттів більш поруватої структури та зменшення розмірів зерен (рис.5 б), що відбувається при зниженні концентрації луку та підвищенні концентрації манганат-іонів в електроліті, приводить до зростання  $\Delta l/\Delta t=0,50$  мкм/год і погіршує механічні властивості.

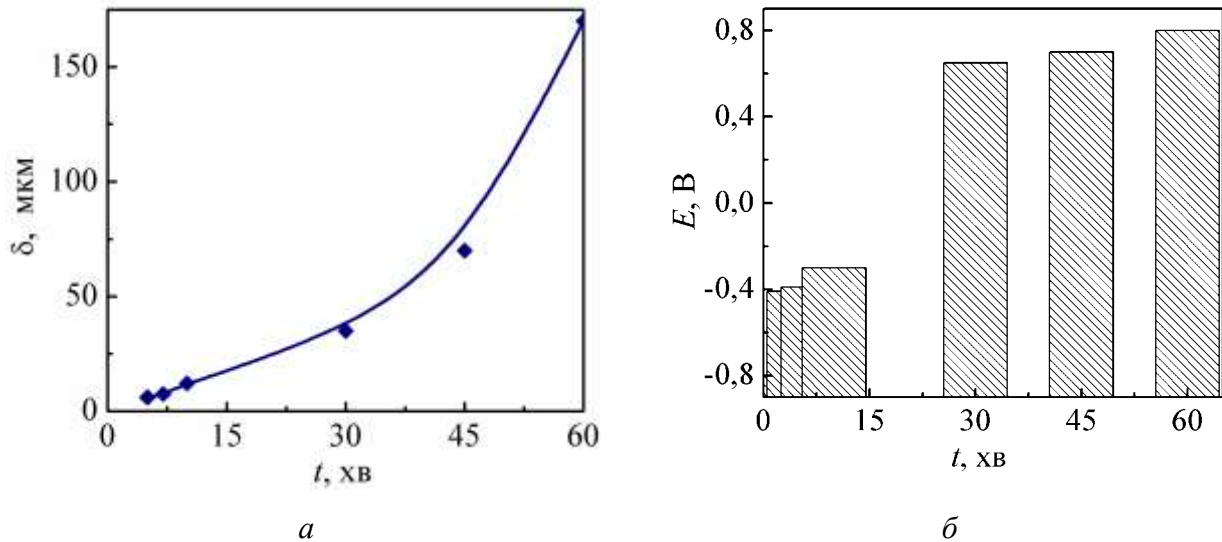


Рис.4 – Залежність товщини оксидного покриття (а) і потенціалу корозії (б) сплаву Д16 від часу мікродугового оксидування. Потенціали наведено за НВЕ.

Тестування проведено протягом 90 діб в аерованому розчині складу, моль/дм<sup>3</sup>:  
0,5 NaCl, 0,5 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рН 3)

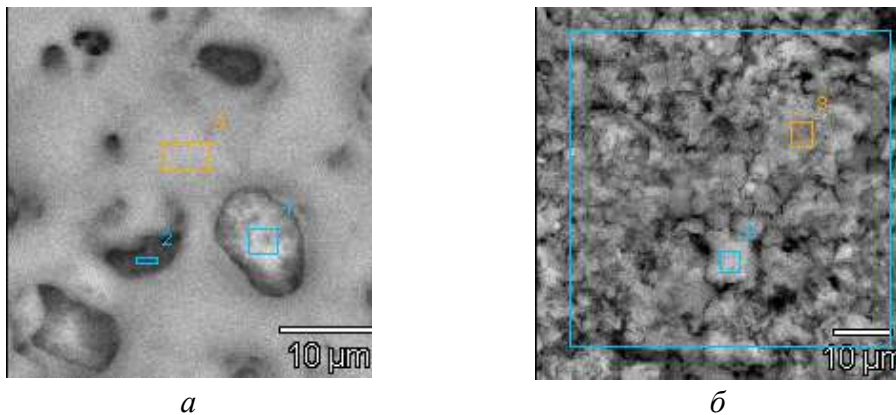


Рис. 5 – Мікрофотографії поверхні зразків Д16 | Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а) і А99 | Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (б) (x2500)

Водночас системи Al|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> виявляють активність у процесі гетерофазового окиснення бензолу повітрям. Тестуванням у проточному реакторі при варіюванні температури і питомої об'ємної швидкості газового потоку встановлено, що температура початку реакції  $T_3$  становить 150–170 °С, і майже в 2–3 рази нижче за  $T_3$  каталітичного контакту на основі шамоту SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>|Pd з вмістом паладію до 5 %. Отримані результати

свідчать, що при використанні матеріалів на основі складних оксидів для реакції окиснення вуглеводнів у випускних газах повністю відсутні оксиди нітрогену, імовірно, через низьку температуру перебігу реакції.

Таким чином, властивості МДО-покриттів на сплавах алюмінію обумовлюються їх складом і морфологією поверхні. Варіювання складу електролітів та режимів електролізу надає можливість керувати вмістом оксидотвірних елементів та структурою складних металоксидних систем, а отже і рівнем їх функціональних властивостей.

У **додатках** наведено акти випробування синтезованих матеріалів і технологій у НДПКІ "Молнія", ТОВ "Екотехніка", ТОВ "ИНГИР", впровадження наукового доробку в навчальний процес кафедри технічної електрохімії НТУ "ХПІ", а також технологічні інструкції на процеси мікродугового оксидування сплавів алюмінію і формування покриттів складними оксидами.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено науково-практичну задачу удосконалення технології мікродугового оксидування сплавів алюмінію у лужних розчинах для одержання покриттів з високими корозійною стійкістю, опором абразивному зношуванню, діелектричними характеристиками та активністю у реакціях знешкодження газових викидів.

1. Встановлено кінетичні закономірності та механізм анодних процесів на сплавах алюмінію у лужних розчинах, згідно з яким відбувається стадійне окиснення алюмінію з формуванням оксиду, інтерметалідів та легуючих елементів: міді – з утворенням нерозчинних оксидів, мангану – розчинних манганатів (VI і VII). Введення до складу електроліту дифосфат-іонів сприяє утворенню розчинних комплексних сполук міді, тому оксидне покриття утворюється рівномірним і суцільностим. Для формування змішаних оксидів  $Al_2O_3 \cdot Mn_xO_y$  обґрунтовано використання манганату (VII) калію, за присутності якого перебігає попередня хімічна реакція утворення змішаних оксидів, а в умовах мікродугових розрядів – термохімічні окисно-відновні перетворення, завдяки чому формуються міцно зчеплені з підкладкою оксидні покриття з високим вмістом мангану (до 98 % металічної фази) товщиною до 200 мкм.

2. Обґрунтовано введення до складу лужних електролітів оксидування манганату (VII) калію, завдяки чому залежно від концентрації  $KMnO_4$  покриття змішаними оксидами  $Al_2O_3 \cdot Mn_xO_y$  із заданим вмістом мангану формують у мікродуговому режимі в одну стадію. Запропоновано математичну модель, яка враховує вплив концентрації  $KMnO_4$  в електроліті та напруги іскріння на вміст мангану в покриттях та дозволяє прогнозувати склад змішаного оксиду.

3. Визначено, що керувати складом та товщиною оксидних покриттів на сплавах алюмінію залежно від їх природи можна шляхом вибору компонентів електроліту і режимів електролізу. Для одержання міцно адгезованих покриттів значної товщини мікродугове оксидування низьколегованих сплавів А99 і АМц доцільно проводити в слаболужних розчинах при густині струму 10–20 А/дм<sup>2</sup> до напруги 200–300 В; для систем алюміній-мідь (Д16 або В95) до складу електроліту необхідно вводити ліганд – дифосфата-іон (0,5–1,5 М), використовувати густину струму 10–30 А/дм<sup>2</sup>, напруга формування 180–200 В; покриття змішаними оксидами  $Al_2O_3 \cdot Mn_xO_y$  формують в присутності манганат (VII)-іонів до напруги 80...140 В.

4. Встановлено, що високий опір корозії (до 10<sup>-4</sup> мм/рік) та абразивному зношуванню (до 0,05 мкм/год), притаманний покриттям, отриманим мікродуговим оксидуванням сплаву

Д16 у розчині дифосфату калію, забезпечується глобулярною морфологією і наявністю модифікацій  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  і  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , що утворюються у високотемпературній зоні розрядного каналу. Активність змішаних оксидних систем  $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Mn}_x\text{O}_y$  у газофазових реакціях проявляється у зниженні температури окиснення вуглеводнів і обумовлена наявністю оксидів мангану в складі покриття та високою питомою площею поверхні.

5. Дослідно-промислові випробування та позитивні результати освоєння запропонованих технічних рішень на ТОВ "Екотехніка" (м. Харків), ТОВ "ІНГІР" (м. Харків), (НДПКІ "Молнія") довели технічну та економічну доцільність запропонованої технології мікродугового оксидування сплавів алюмінію і синтезу змішаних оксидних систем. Результати дисертаційної роботи використано у навчальному процесі кафедри технічної електрохімії НТУ "ХПІ".

#### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Богоявленская Е.В. Контроль стабильности адгезионного взаимодействия в системе металл-защитное покрытие / Е.В. Богоявленская, М.В. Ведь, Н.Д. Сахненко // Журнал прикладной химии. – Л.: Наука, 1991. – Т. 64, № 11. – С. 2335 – 2339.

Здобувачем проведені імпедансні вимірювання і розраховані параметри еквівалентних схем.

2. Богоявленская Е.В. Применение метода переменного тока импеданса для изучения кластерообразования в защитных покрытиях / Е.В. Богоявленская, Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь // Журнал прикладной химии. – Л.: Наука, 1992. – Т. 65, № 9. – С. 1960 – 1965.

Здобувачем розраховані параметри еквівалентних схем.

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

Здобувачем визначено чинники процесу синтезу активних сплавів.

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

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

5. Богоявленская Е.В. Электрохимическое поведение системы металл-покрытие в растворах серной кислоты / Е.В. Богоявленская, М.В. Ведь, Т.П. Ярошок // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ, 1998. – № 18. – С. 49 – 51.

Здобувачем проведено випробування корозійної стійкості покриттів.

6. Электрохимический контроль вторичных реакций в локальных объемах / О.В. Богоявленська, М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, Т.П. Ярошок, І.І. Степанова // Вопросы химии и химической технологии. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 1999. – № 1. – С. 293 – 294.

Здобувачем проведено оксидування мікроелектродів.

7. Формалізація опису процесів електрохімічного формування металоксидних систем / О.В. Богоявленська, М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, С.Г. Желавський, І.І. Степанова // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ, 1999. – № 90. – С. 3 – 5.

Здобувачем отримано та узагальнено експериментальні дані.

8. Оцінка імовірності деградації матеріалів під впливом фарадєївських реакцій / О.В. Богоявленська, М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, С.Г. Желавський, І.І. Степанова, Т.П. Ярошок

// Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів: ФМІ НАН України, 2000. – № 1. – Т. 2. – С. 617 – 622.

Здобувачем визначено чинники руйнування електродних матеріалів.

9. Дискриминация кинетических гипотез, реализующих прогнозные оценки срока службы систем металл-покрытие / О.В. Богоявленська, М.В. Ведь, М.Д. Сахненко, Т.П. Ярошок // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ, 2000. – № 115. – С. 35 – 39.

Здобувачем проведені імпедансні вимірювання і запропонована методика розрахунків активної поверхні.

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

Здобувачем досліджено вплив складу електроліту і режимів на склад змішаних покриттів на сплавах алюмінію.

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

Здобувачем проаналізовано вплив режимів поляризації на товщину і властивості змішаних оксидів алюмінію і мангану.

12. Закономерности формирования микродугового оксидирования систем для экотехнологий / Е.В. Богоявленская, М.В. Ведь, Т.П. Ярошок, Н.Д. Сахненко // Интегрированные технологии та энергосбережения. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2006. – № 1. – С. 109 – 114.

Здобувачем визначено кінетичні параметри реакцій окиснення алюмінію та його сплавів за присутності іонів кобальту (II) і манганату (VII).

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

Здобувачем визначено вплив режимів мікродугового оксидування на властивості покриттів.

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

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

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

Здобувачем визначено потенціали сплавів у розчинах ферум (III) хлориду.

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

Здобувачем досліджено механізм анодного розчинення алюмінію та його сплавів у присутності дифосфат-іонів.

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

Здобувачем досліджено вплив співвідношення концентрацій активаторів і інгібіторів пітингоутворення на ступінь розвинення поверхні.

18. Закономерности электросинтеза оксидов на сплавах алюминия / О.В. Богоявленська, М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, Т.П. Ярошок // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ, 2008.– № 1.– С. 131–136.

Здобувачем досліджено кінетичні закономірності окиснення сплавів у розчинах дифосфатів, сформульовано висновки.

19. Підвищення корозійної стійкості сплавів системи алюміній-мідь / О. Богоявленська, М. Сахненко, С. Лайон, М. Ведь, І. Зінь, Т. Ярошок, В. Штефан, // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів: ФМІ, 2008. – № 7. – С. 385 – 390.

Здобувачем досліджено кінетичні закономірності анодного окиснення сплаву Д16 та розраховані характеристичні критерії.

20. Закономірності електрохімічного формування покриттів складними оксидами на поверхні сплавів алюмінію та титану / О. В. Богоявленська, М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, Т. П. Ярошок, І. М. Зінь, С. А. Корній // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2008. – № 15. – С. 88 – 94.

Здобувачем відпрацьовано склад електроліту та режими оксидування.

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

Здобувачем оптимізовано режими електролізу.

22. Деклараційний пат. на корисну модель 4612 Україна, МПК 7 С 25D11/02. Електроліт для нанесення покриття діоксидом мангану на алюміній та його сплави / О. В. Богоявленська, М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, Т. П. Ярошок; 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.

23. Деклараційний пат. на корисну модель 7144 Україна, МПК С 25F5/00.– Спосіб обробки поверхні хромо-нікелевих сплавів / О. В. Богоявленська, М. В. Ведь, М. Д. Сахненко; заявник і власник патенту НТУ „ХПІ”.– №20040907503; заявл. 14.09.2004; опубл. 15.06.2005, Бюл. № 6.

Здобувачем визначено концентраційні межі компонентів електроліту.

24. Деклараційний пат. на корисну модель 9330 Україна, МПК 7 С25D11/02. Спосіб отримання кобальтвмісних покриттів на алюмінії та його сплавах / О.В. Богоявленська, М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, Т.П. Ярошок; заявник і власник патенту НТУ „ХПІ”–U2005 02607, заявл.22.03.2005; опубл.15.09.2005; Бюл. № 9.

Здобувачем визначено оптимальні режими процесу.

25. Деклараційний пат. на корисну модель 9332 Україна, МПК 7С25D11/02, 11/06. Спосіб отримання оксидних покриттів на алюмінії та його сплавах / О.В. Богоявленська, М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, Т.П. Ярошок, В.В. Раковський; заявник і власник патенту НТУ „ХПІ”.– U200502609, заявл.22.03.2005; опубл. 15.09.2005; Бюл. № 9.

Здобувачем опрацьовано режими мікродугового оксидування.

26. Пат. 74104 Україна, МПК 7С25D11/02, 11/04. Спосіб електролітичного нанесення покриття діоксидом мангану на алюміній та його сплави / О.В. Бого-явленська,

М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, Т.П. Ярошок; заявник і власник патенту НТУ „ХПІ”.– U2004 0604983, заявл.23.06.2004; опубл. 11.10.2005; Бюл. № 10.

Здобувачем визначено оптимальні режими мікродугового оксидування сплавів алюмінію для формування покриттів змішаними оксидами.

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

Здобувачем визначено оптимальні концентрації компонентів електроліту.

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

Здобувачем запропоновано концентраційні межі компонентів електроліту.

29. Пат. 89526 Україна, МПК C25D11/02.– Спосіб одержання оксидних покриттів на титані та його сплавах / О. В. Богоявленська, М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, Т. П. Ярошок; заявник і власник патенту НТУ „ХПІ”. – u2007 11445, заявл. 15.10.2007; опубл. 10.02.2010; Бюл. № 3.

Здобувачем відпрацьовано склади електролітів та режими оксидування.

30. Богоявленская Е.В. Электрохимический контроль коррозионного поведения объектов в агрессивных средах / Е.В. Богоявленская, М.В. Ведь, Б.И. Бай-рачный / Тезисы докладов межд. Конгресса ВАКОР “Защита-92”, 6-11 сентября 1992 г., Т.3. – М.: Нефть и газ, 1992. – С. 17–18.

Здобувачем реалізовано методику неруйнівного контролю корозії.

31. Применение имитационных моделей для прогнозирования ресурса покрытий / Е. В. Богоявленская, Н. Д. Сахненко, М. В. Ведь, К. В. Никифоров / Труды межд. научн. – техн. конф. ”Инф. технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье”. – Харьков, 30-31 мая 1996. – С. 111.

Здобувачем проведено імпедансні вимірювання і узагальнено результати.

32. Мониторинг локальных электрохимических процессов / Е.В. Богоявлен-ская, Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь, К.В. Никифоров, С.Г. Желавский / Труды межд. научн. – техн. конф. ”Инф. технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье”. – Харьков, 12-14 мая 1997. – С. 130 – 132.

Здобувачем реалізовано методику неруйнівного контролю швидкості пітингової та щілинної корозії.

33. Metal-polymer coating systems service life prediction as a trend of protective properties evaluation / E.V. Bogojavlenskaja, N.D. Sakhnenko, M.V. Ved, T.P.Yaro-shok / Mater. 51 Annual ISE Meet., Warsaw, Poland, 3-8 Sept. 2000.– On CD-ROM.

Здобувачем визначено вплив концентрації хлоридів на характер і швидкість локального руйнування сплавів.

34. Электрохимический синтез каталитически активных систем / Е.В. Богоявленская, Т.Н. Байрачная, Т.А. Ненастина, Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь, В.В. Штефан, / Сборник тезисов докладов Всерос. конф. с междунар. участием „Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта”.– СПб, 11-14 декабря 2007.– С. 151–153.

Здобувачем досліджено активність оксидів у реакції зпалення вуглеводнів.

35. Синтез складних оксидних покриттів на сплавах титану методом плазмово-електролітичного оксидування / Е.В. Богоявленская, М.В. Баніна, М.В. Ведь, Н.Д. Сахненко,

Т. П. Ярошок / Тези доповідей Всеукр. конф. студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання-2009", 21-22 квітня 2009 р. – Харьков: ХНУ, 2009.– С. 12–13.

Здобувачем відпрацьовано режими мікродугового оксидування.

36. Коррозионная стойкость допированных оксидных покрытий на титане / Е. В. Богоявленская, М. В. Банина, Н. Д. Сахненко, М. В. Ведь, Т. П. Ярошок / Тези доповідей науково-технічної конференції "Молодіжний електрохімічний форум", 22-25 вересня 2009 р. – Харьков: НТУ "ХП", 2009. – С. 49.

Здобувачем досліджено корозійну стійкість оксидних покриттів.

37. Электрохимический дизайн функциональных покрытий: закономерности формирования, принципы управления составом и свойствами / Е. В. Богоявленская, Н. Д. Сахненко, М. В. Ведь, В. В. Штефан, Т. П. Ярошок / Сборник тезисов докладов Междунар. конф. "Современные проблемы физической химии и электрохимии растворов", 1-4 декабря 2009 г. – Харьков: ХНУ, 2009.– С. 40.

Здобувачем запропоновано склад електроліту для нанесення покриття змішаними оксидами на алюміній.

### АНОТАЦІЇ

**Богоявленська О. В. Удосконалення технології мікродугового оксидування сплавів алюмінію у лужних середовищах. Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", Харків, 2010 р.

Дисертацію присвячено удосконаленню технології оксидування сплавів алюмінію для підвищення корозійної стійкості, опору абразивному зношуванню, діелектричних характеристик та активності у реакціях знешкодження газових викидів. На підставі аналізу кінетичних закономірностей встановлено, що при анодній поляризації у лужних електролітах відбувається послідовне окиснення основного металу до  $Al_2O_3$ , міді – до нерозчинних оксидів, а мангану – до оксоаніонів. За присутності пірофосфат-іонів утворюються розчинні комплекси міді, що сприяє гомогенізації поверхні і формуванню покриттів значної товщини; при додаванні манганат (VII)-іонів перебігає хімічне окиснення алюмінію та утворюються покриттів змішаними оксидами  $Al_2O_3 \cdot Mn_xO_y$ . Доведено, що в режимі мікродугового оксидування підвищення адгезії змішаних оксидів досягається за рахунок термохімічних реакцій за участю води і манганатів (VII). Обґрунтовано склад електролітів і визначено вплив режимів оксидування на склад, морфологію та властивості оксидних покриттів. Розроблено технологічну схему оксидування для одержання покриттів різноманітного призначення.

*Ключові слова:* анодне оксидування, корозійна стійкість, лужні електроліти, механізм реакцій, мікродугові режими, оксидні покриття, сплави алюмінію.

**Богоявленская Е. В. Совершенствование технологии микродугового оксидирования сплавов алюминия в щелочных средах. Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – техническая электрохимия. – Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт", 2010 г.

Диссертация посвящена совершенствованию технологии оксидирования сплавов системы алюминий-медь и алюминий-марганец для повышения коррозионной стойкости,

сопротивления абразивному износу, диэлектрических характеристик и активности в реакциях обезвреживания газовых выбросов. Методами линейной вольтамперометрии установлены кинетические закономерности анодного окисления сплавов и механизм реакций. Предложены способы увеличения истинной поверхности подложки за счет предварительной гальванохимической обработки в растворах с варьируемой концентрацией компонентов. Показано, что при анодной поляризации сплавов алюминия в щелочных электролитах происходит последовательное окисление основного металла до  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , меди – до нерастворимых оксидов, а марганца – до оксоанионов. В присутствии пирофосфат-ионов медь образует растворимые комплексы, что способствует гомогенизации поверхности и формированию совершенных покрытий значительной толщины; при добавлении манганат (VII)-ионов происходит химическое окисление алюминия и создаются условия для получения покрытий смешанными оксидами  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_x\text{O}_y$ . Предложена математическая модель, учитывающая влияние концентрации  $\text{KMnO}_4$  и напряжения искрения на содержание марганца в покрытиях, что позволило прогнозировать состав сметанного оксида. Обоснован состав электролитов и количественное соотношение компонентов, доказано, что в режиме микродугового оксидирования повышение адгезии смешанных оксидов достигается за счет термохимических реакций с участием воды и манганат (VII)-ионов. Определено влияние режимов оксидирования на состав, морфологию и свойства оксидных покрытий. Показано, что нанесение на медьсодержащие сплавы алюминия оксидных покрытий, в микродуговом режиме из дифосфатных электролитов, повышает коррозионную стойкость, сопротивление абразивному износу, твердость и напряжение пробоя в сравнении с традиционно оксидированными. В режиме микродугового оксидирования из электролитов на основе манганата (VII) калия получены прочно адгезированные покрытия смешанными оксидами  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_x\text{O}_y$ , применение которых снижает температуру окисления углеводородов и обеспечивает очистку газовых выбросов. Разработана технологическая схема микродугового оксидирования сплавов алюминия. Опытнo-промышленные испытания показали техническую и экономическую целесообразность предложенных технологий. Результаты диссертационной работы использованы на предприятиях г.Харькова и в учебном процессе.

*Ключевые слова:* анодное оксидирование, коррозионная стойкость, механизм реакций, микродуговые режимы, оксидные покрытия, сплавы алюминия, щелочные электролиты.

**Bogoyavlenska O. V. Improvement of the aluminum alloys microarc oxidizing in alkaline media. Manuscript.**

Thesis for granting the Degree of Candidate of Technical sciences in speciality 05.17.03 – Technical Electrochemistry. – National Technical University “Kharkiv Politechnical Institute”, 2010.

The thesis is dedicated to the improvement of aluminum alloys oxidizing technology for increasing of corrosion and abrasive wear resistance, dielectric characteristics and activity in gaseous wastes purification. Aluminum alloy was shown to oxidize sequentially into  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , copper – into the insoluble oxide, manganese – into the oxoanions in alkaline solutions. Soluble copper complexes generate in the presence of diphosphate-ions that leads to surface homogenization and thick continuous coatings forming. Electrolyte composition was grounded and was shown during microarc oxidizing the increase of mixed oxides adhesion due to the water and manganate (VII)-ions red-ox transformations under high temperatures. The influence of oxidizing modes onto composition, morphology and properties of the oxide coatings was determined. Developed technologies permit to form on the aluminum-copper alloys oxide coatings with high thickness,

corrosion and abrasive wear resistance, breakdown voltage; to obtain mixed oxides  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_x\text{O}_y$ , which decrease the temperature of benzene oxidizing. The principal scheme of aluminum alloys microarc oxidizing was developed.

*Key words:* alkaline electrolyte, aluminum alloys, anodic oxidizing, corrosion resistance, mechanism of the anodic reactions, microarc regime, oxide coatings.

Відповідальний за випуск  
к.т.н., доц. кафедри технічної електрохімії НТУ “ХПІ”  
Артеменко В.М.

Підписано до друку 06.04.2010 р. Формат 60х90 1/16.  
Папір офсетний Друк – різнографія. Гарнітура Times New Roman.  
Умовн. друк. арк. 0,9 Наклад 100 прим. Замовлення № 028264

---

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.  
**Свідоцтво № 24800170000040432 від 21.03.2001 р.**  
**61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 16**

---