

## КОРОЗИЙНІ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИВІВ НА СПЛАВІ АК12М2МГN, СФОРМОВАНИХ ПЛАЗМОВО-ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИМ ОКСИДУВАННЯМ

Г. В. КАРАКУРКЧИ, М. Д. САХНЕНКО, М. В. ВЕДЬ,  
С. І. ЗЮБАНОВА, І. І. СТЕПАНОВА

*Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"*

Запропоновано ефективні режими формування конверсійних покриттів змішаними оксидами плазово-електролітичним оксидуванням (ПЕО) алюмінієвих сплавів у пірофосфатних і лужних електролітах. Встановлено, що зі зміною концентрації компонентів електроліту та параметрів ПЕО (густини струму та часу обробки) формуються оксидні покриття, що складаються з матеріалу металевої матриці та оксидів перехідних металів різних складу та морфології, які очікувано впливають на їх функціональні властивості. Змішані оксидні покриття, сформовані в режимі ПЕО, мають мікроглобулярну структуру й зменшений розмір конгломератів, підвищену мікротвердість, корозійно та зносотривкі. Враховуючи мікроглобулярну структуру поверхні та склад оксидних покриттів  $Al | Al_2O_3 \cdot MnO_x$  і  $Al | Al_2O_3 \cdot CoO_x$ , можна очікувати, що отримані матеріали виявлятимуть каталітичну активність в окисно-відновних реакціях за участю кисню, зокрема, у робочих процесах у двигунах внутрішнього згоряння.

**Ключові слова:** сплав АК12М2МгN, плазмово-електролітичне оксидування, метал-оксидна система, змішані оксиди, опір корозії, мікротвердість.

**Вступ.** Сплави алюмінію широко застосовують у різних галузях промисловості (авіа- та машинобудуванні, медицині, хімічній промисловості, комунальному господарстві), тому висувають низку вимог до їх корозійної тривкості, механічної міцності, трибологічних та інших характеристик. Зокрема, для підвищення ефективності двигунів внутрішнього згоряння (ДВЗ) використовують каталізатори окиснення вуглеводневого палива поділяють на дві групи: на основі шляхетних металів (найчастіше Pd і Pt) і оксидів перехідних металів (Mn, Co, Fe тощо), здебільшого складних (шпінелі, перовскіти, гексаалюмінати) [2]. За високих температур суттєві переваги притаманні каталізаторам на основі оксидів мангану з високою термолабільністю і спорідненістю до кисню [3], а високотемпературні його оксиди забезпечують термостабільність каталізаторів і значно підвищують їх активність. У камерах ДВЗ доцільно каталітичний шар наносити безпосередньо на поверхню поршнів, які найчастіше виготовляють з ливарних високолегованих силумінів, зокрема АК12М2МгN [4]. Найперспективнішим методом формування тонкошарових покриттів на пасивних металевих поверхнях є плазово-електролітичне оксидування (ПЕО) [5], яке дає можливість формувати конверсійні шари, що містять як оксиди металу, так і компоненти електроліту або продукти їх електро- та термохімічних перетворень у високоенергетичних режимах [6, 7]. Проте ПЕО силумінів ускладнено через значну кількість легувальних елементів та інтерметалічних сполук, тому, варію-

ючи хімічний склад анодних шарів, можна значно поліпшити їх фізичні та хімічні властивості [8], а також розширити функціональні можливості металів і сплавів.

Ефективність анодного окиснення алюмінієвих сплавів, зокрема АК12М2МgN, що містять перехідні метали або інтерметалічні сполуки Al–Cu–Ni та Al–Cu–Mn–Fe, залежить від співвідношення електричного опору оксидів основного металу і легувальних компонентів [9]. ПЕО сплаву АК12М2МgN супроводжується утворенням оксидів, що проявляють не тільки різну провідність, але й диференційовану термостійкість [10], що суттєво обмежує можливість формувати якісні покриття наперед визначеного складу і потребує інноваційних підходів до обґрунтування складу електроліту і режимів ПЕО. Крім того, в умовах експлуатації особливу увагу приділяють терміну служби матеріалів, а головні чинники, що впливають на цю характеристику (корозійна та зносостійкість), залежать саме від складу та якості поверхневих оксидних шарів. Тому мета цього дослідження – обґрунтувати склад електролітів та режими ПЕО для формування на поверхні сплаву АК12М2МgN змішаних каталітично-активних оксидів зі заданим вмістом мангану або кобальту, яким притаманні високі хімічний опір, мікротвердість та зносостійкість.

**Матеріали та методи випробувань.** Досліджували зразки зі сплаву АК12М2МgN з робочою поверхнею  $0,5 \text{ cm}^2$ . Підготовка поверхні охоплювала послідовні процедури механічного полірування, травлення в лужному розчині, ретельне промивання дистильованою водою і сушіння. Розчини електролітів для попередньої обробки і ПЕО готували зі сертифікованих реагентів на дистильованій воді. Мангановмісні покриття формували в електролітах на основі  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  гідроксиду натрію або пірофосфату калію з додаванням  $0,1 \dots 0,3 \text{ mol/dm}^3 \text{ MnSO}_4$  або  $\text{KMnO}_4$ , а кобальтовмісні –  $0,4 \text{ M K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  з додаванням  $0,1 \text{ M CoSO}_4$ .

ПЕО сплаву виконували за допомогою стабілізованого джерела В5-50, яке підтримувало напругу до  $300 \text{ V}$ , в електролізері з перемішуванням і примусовим охолодженням електроліту до температур  $25 \dots 30^\circ\text{C}$ . Густина струму окиснення змінювали в діапазоні  $5 \dots 25 \text{ A/dm}^2$ , час обробки – від 20 до 40 min. Оскільки кінетика ПЕО металів суттєво залежить від кислотності електроліту, важливо моніторити рН розчинів.

Хімічний склад покриттів визначали рентгенофлуоресцентним методом з допомогою портативного спектрометра “СПРУТ”. Аналізували мінімум у трьох точках з подальшим усередненням отриманих значень. Похибка визначення вмісту компонентів становила  $\pm 1 \text{ at.}\%$ . Для верифікації результатів здійснювали енергодисперсійну рентгенівську спектроскопію, застосовуючи електронно-зондовий мікроаналізатор Oxford INCA Energy 350 (збуджували рентгенівське випромінювання, опромінюючи зразки пучком електронів з енергією  $15 \text{ keV}$ ), інтегрованого в систему сканівного електронного мікроскопа ZEISS EVO 40XVP (SEM). Зображення отримували реєстрацією вторинних електронів шляхом сканування електронним пучком, що дало можливість вимірювати з високою роздільною здатністю і контрастністю. Обробляли зображення, застосовуючи програмне середовище SmartSEM.

Морфологію поверхні покриттів вивчали методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) з допомогою мікроскопа NT-206. Сканували за допомогою контактної зонда CSC-37 (латеральна і вертикальна роздільна здатність  $2$  і  $0,2 \text{ nm}$  відповідно; зонд – кантилівер В, радіус наконечника  $10 \text{ nm}$ ). Візуалізували результати шляхом реконструкції рельєфу у вигляді 2D- і 3D-topography карт.

Корозійну поведінку окисдованих зразків визначали методом спектроскопії електродного імпедансу (CEI) у 3%-му NaCl при  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . CEI реєстрували в двоелектродній комірці з планарно розташованими на відстані  $1 \text{ cm}$  електродами площею  $1 \text{ cm}^2$ . Для вимірювань використовували електрохімічний модуль

Autolab-30 моделі PGSTAT301N Metrohm Autolab, оснащений аналізатором частот FRA-2 в інтервалі  $10^{-2} \dots 10^6$  Hz. Керували модулем за допомогою програми Autolab 4.9 за стандартною процедурою з подальшим обробленням масивів даних у пакеті Zview 2.0. Моделювали будову та стан міжфазної межі методом еквівалентних схем заміщення, до уваги брали лише параметри, похибка визначення яких не перевищувала 10%.

Мікротвердість покриттів і матеріалу носія визначали методом вдавлювання алмазної піраміди на твердометрі ПМТ-3 під навантаженням 100...200 г і за витримки 10 s після 24 h старіння покриттів за кімнатної температури. Вимірювали мінімум у шести точках з подальшим усередненням даних, товщина покриттів становила не менше 30  $\mu\text{m}$ .

**Результати та їх обговорення.** Встановили, що ПЕО сплаву АК12М2MgN у розчині 0,5 М  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , 0,1 М  $\text{KMnO}_4$  можна реалізувати лише у двостадійному режимі: перша стадія – оксидування за густини струму  $2 \text{ A/dm}^2$  упродовж 10 min; друга – за густини струму до  $20 \text{ A/dm}^2$  упродовж 10 min.

Стабільне іскроутворення, що забезпечує одночасне електрохімічне формування оксидів і перебіг термохімічних реакцій за участю води і перманганату [6], відбувається за напруги  $U_s = 80 \dots 90 \text{ V}$ , а кінцева напруга формування  $U_{fn}$  не перевищувала  $140 \dots 180 \text{ V}$ . Оскільки для чистого алюмінію параметри ПЕО вищі на  $50 \dots 70 \text{ V}$ , можна припустити, що змішані оксиди, які виникають на поверхні сплаву, електропровідніші, ніж  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Дійсно, результати мікрорентгеноспектрального аналізу вказують, що в поверхневих шарах домінують оксиди алюмінію і силіцію, тоді як легувальні компоненти (мідь, нікель, залізо тощо) практично відсутні або їх вміст незначний. Кількість мангану в покритті зростає порівняно з матеріалом підкладки; однак його недостатньо (12,4 mass% або 5 at.%), щоб забезпечити високу каталітичну активність. Іншими негативними чинниками є значна різниця у складі оксидних шарів та нерівномірний розподіл компонентів на різних ділянках поверхні.

Ефективне оксидування сплаву АК12М2MgN, на відміну від сплаву Д16 з таким самим вмістом міді [11], в електролітах на основі пірофосфату калію не забезпечується. Очевидно, це можна пояснити досить значним відсотком силіцію і температурною залежністю електричного опору його оксиду. Справді, зі зниженням питомого електричного опору  $\text{SiO}_2$  на 16 порядків зі зростанням температури у зоні локального пробоя припиняється іскріння, знижується формувальна напруга і уповільнюються термохімічні реакції. Враховуючи це, зменшили вміст  $\text{SiO}_2$  у поверхневих шарах, тому ПЕО виконували в розчині на основі гідроксиду натрію, який сприяє видаленню силіцію з поверхневих шарів у вигляді розчинних силікатів. Концентрацію  $\text{NaOH}$  обирали так, щоб не викликати хімічного розчинення оксиду алюмінію і матриці основного металу. Для цього використали електроліт  $0,005 \text{ NaOH}$  і  $0,05 \text{ mol/dm}^3 \text{ KMnO}_4$ . Оксидування силуміну в лужно-перманганатному розчині за вищих густин струму майже вдвічі скорочує час ПЕО порівняно з оксидуванням у пірофосфатно-перманганатному електроліті під час одержання покриттів однакової товщини.

Лужно-перманганатний електроліт забезпечує ефективне оксидування сплаву у двостадійному режимі: перша стадія – за початкової густини струму  $20 \text{ A/dm}^2$ ; друга – зменшення густини струму  $i_f$  до  $5 \dots 10 \text{ A/dm}^2$  після виходу процесу на стійке іскріння (рис. 1a). Напруга іскріння зростає до  $140 \dots 150 \text{ V}$  (рис. 1b), а кінцева оксидування становить  $220 \dots 240 \text{ V}$ , що свідчить про утворення досконаліших оксидних покриттів з підвищеною тривкістю до локального перегріву.

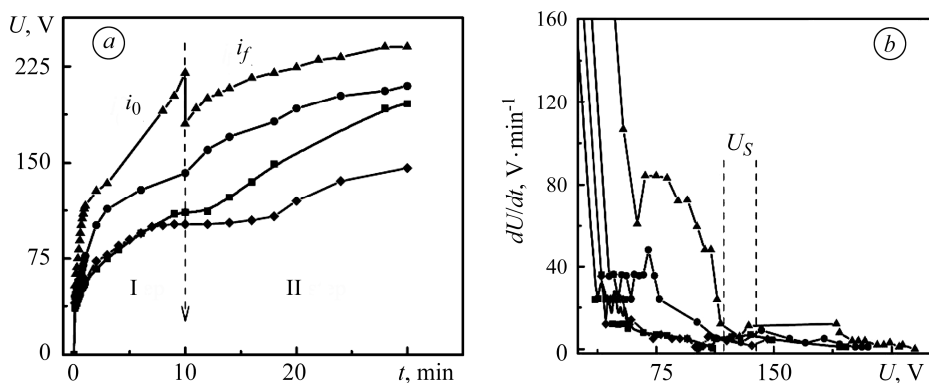


Рис. 1. Хронограми напруги (а) та швидкості її зміни (b) під час ПЕО сплаву АК12М2MgN в електроліті 0,005 М NaOH і 0,05 М  $\text{KMnO}_4$  за початкової густини струму  $i_0 = 20 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  та подальшого її зменшення до  $i_f = 20$  (◆); 15 (■); 10 (●) та  $5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  (▲). I і II – стадії окисдування.

Fig. 1. Voltage chronograms (a) and voltage variation (b) in plasma electrolytic oxidation (PEO) of AK12M2MgN alloy in electrolyte 0.005 M NaOH and 0.05 M  $\text{KMnO}_4$  at initial current density  $i_0 = 20 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  and its following decrease to  $i_f = 20$  (◆); 15 (■); 10 (●) and  $5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  (▲). I and II – stages of oxidation.

Поверхневий склад і морфологія оксидних покриттів, що сформувалися у лужно-перманганатному електроліті, значно відрізняються від отриманих у пірофосфатно-перманганатному (рис. 2). Насамперед слід зауважити, що розподіл елементів тут рівномірніший, мабуть, через високу швидкість окисдування. Крім того, на поверхневих шарах відсутні не лише сліди легувальних металів, а й значно менше алюмінію і силіцію, тоді як концентрація мангану зростає майже на порядок, причому зі збільшенням густини струму вона підвищується. Отже, оксиди  $\text{MnO}_x$ , для яких індекс за киснем  $x = 1,71\text{--}1,87$ , інкорпорується до оксиду алюмінію і утворюють зовнішній шар покриття. Одночасне окисдування і перебіг термохімічних реакцій за участю перманганату в зоні іскріння забезпечують високу адгезію та вміст мангану на рівні 60...70 mass%. Товщина оксидного шару залежить від складу електроліту, густини струму, часу ПЕО і для досліджуваних зразків становить 15...30  $\mu\text{m}$ .

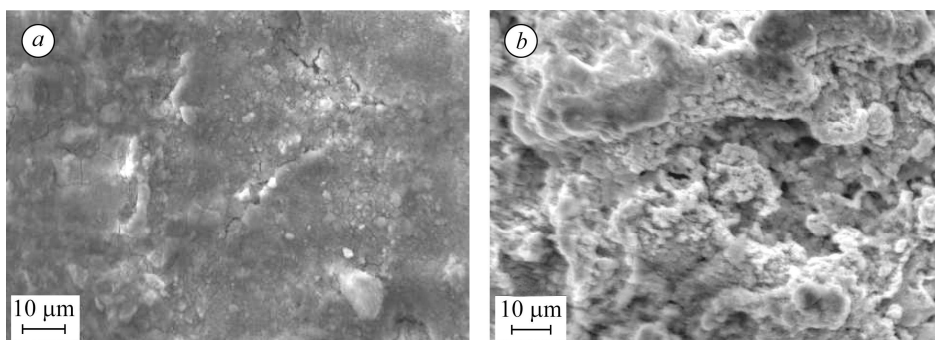


Рис. 2. Морфологія і склад покриттів після ПЕО сплаву АК12М2MgN у пірофосфатно-перманганатному (а) та лужно-перманганатному (b) електролітах.  
Склад покриттів (at.%): а – 55,44 O; 0,31 Mg; 41,04 Al; 1,39 Si; 1,72 Mn; 0,09 Fe;  
b – 61,04 O; 2,75 Al; 0,41 Si та 35,8 Mn.

Fig. 2. Morphology and composition of the coatings after PEO of AK12M2MgN alloy in the diposphate-permanganate electrolyte (a) and alkaline-permanganate (b) electrolytes.  
Coatings composition (at.%): a – 55.44 O; 0.31 Mg; 41.04 Al; 1.39 Si; 1.72 Mn; 0.09 Fe;  
b – 61.04 O; 2.75 Al; 0.41 Si and 35.8 Mn.

Поверхня системи  $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_x$ , сформована в лужно-перманганатному електроліті, стає розвиненішою і наноглобулярною (рис. 3). На ній утворюються конусоподібні конгломерати зі середнім діаметром 80...100 nm, а різниця висот виступів та западин не перевищує 200 nm (рис. 3b). Манган достатньо рівномірно розподілений на них (рис. 3b), тоді як вміст алюмінію значно нижчий, а кисню – суттєво вищий на виступах. Такий розподіл елементів цілком природний і ілюструє запропонований механізм формування гетерооксидних покриттів [6].

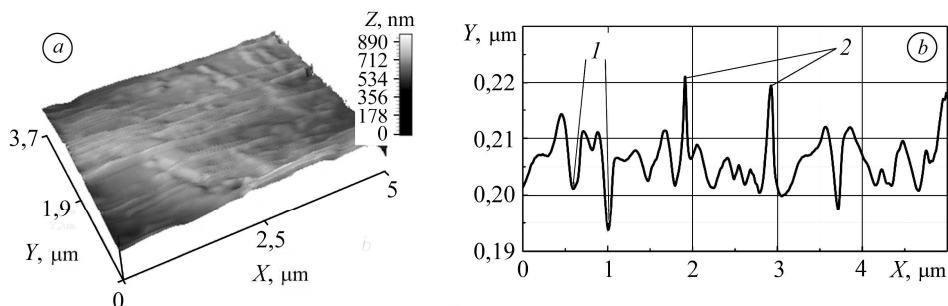


Рис. 3. 3D-карта (a) та профіль поверхні (b) змішаної оксидної системи  $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_x$  з вмістом мангану 30,8 at.%. Площа сканування  $5 \times 5 \mu\text{m}$ . Склад поверхні (at.%): 1 – 24,6 Al; 27,5 Mn; 47,9 O; 2 – 6,9 Al; 32,7 Mn; 60,4 O.

Fig. 3. 3D-map (a) of the surface and cross-section profile (b) for mixed-oxide system  $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_x$  with manganese content 30.8 at.%. Scanning area  $5 \times 5 \mu\text{m}$ . Composition of the surface (at.%): 1 – 24.6 Al; 27.5 Mn; 47.9 O; 2 – 6.9 Al; 32.7 Mn; 60.4 O.

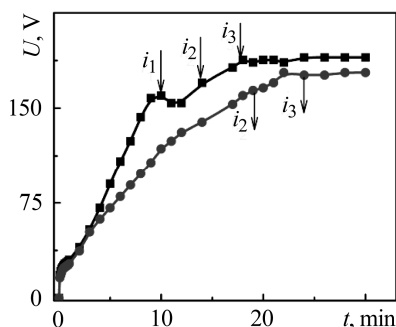


Рис. 4. Хронограми напруги при ПЕО зразків в електроліті 0,4 M  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , 0,1 M  $\text{CoSO}_4$  за початкової густини струму  $i_0 = 5$  (●) та  $10 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  (■) та подальшого її зменшення до  $i_f = 4; 3; 2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ .

Fig. 4. PEO voltage chronograms for samples in electrolyte 0.4 M  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , 0.1 M  $\text{CoSO}_4$  at initial current density  $i_0 = 5$  (●) and  $10 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  (■) and its following decrease to  $i_f = 4; 3; 2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ .

Відомо, що підвищити каталітичну активність змішаних оксидних систем у реакціях окиснення вуглеводнів можна, вводячи до їх складу кобальт. Аналіз анодної поведінки сплаву АК12М2MgN у пірофосфаті калію, який містить сіль кобальту (II), свідчить, що швидкість окиснення на порядок нижча, ніж у перманганатно-пірофосфатному електроліті. Це пояснюють різними електричним опором та термостабільністю оксидів мангану та кобальту [12], які утворюються на поверхні сплаву. Враховуючи інтенсифікацію ПЕО в розведених розчинах, змішані оксиди кобальту і алюмінію формували в електроліті 0,4 M  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , 0,1 M  $\text{CoSO}_4$ . ПЕО має відбуватись в режимі спадної потужності, причому слід задавати вищу початкову густину струму, щоб сформувати бар'єрну плівку оксиду алюмінію на підкладці сплаву за одночасного окиснення легувальних компонентів (особливо силіцію), для утворення розчинних речовин, що сприяє гомогенізації поверхні сплаву. Після переходу процесу у режим стабільного іскріння густину струму зменшували, щоб сформувати змішаний оксидний шар. Густина струму  $i_0$  для першої стадії ПЕО у розчині кобальт-пірофосфат не перевищує  $5 \dots 10 \text{ A} / \text{dm}^2$  (рис. 4), тоді як на другій доцільно застосовувати густину струму  $i_f = 2 \dots 4 \text{ A} / \text{dm}^2$ .

Параметри ПЕО також залежать від складу електроліту: напруга іскріння  $U_i$  становить 115...120 V, а кінцева напруга формування  $U_f = 140...160$  V. Слід зауважити, що значення всіх параметрів зростають з розведенням електроліту і підвищенням густини струму. Вміст кобальту в змішаних оксидах і рівномірність його розподілу на поверхні також збільшуються з ростом густини струму.

Додавання кобальту до складу оксидних покриттів призводить до формування окремих сфероїдних острівців блакитно-фіолетового кольору. Під час обробки їх кількість зростає, вони зливаються і утворюють мозаїчні конгломерати (рис. 5b, c).

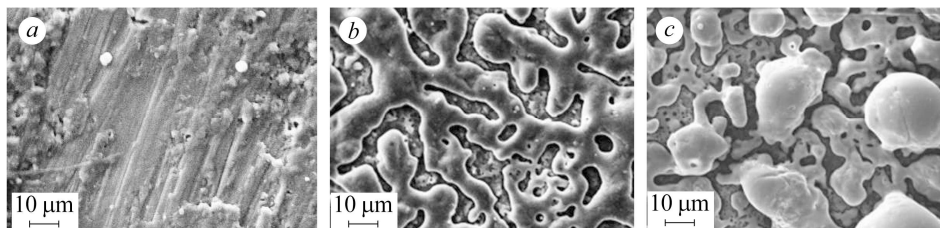


Рис. 5. Морфологія поверхні і склад ПЕО покриттів (at.%) на сплаві АК12М2МgN:  
*a* – система  $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3$ , одержана в електроліті  $0,4 \text{ M K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  за густини струму  $i_0 = 8 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ ; *b, c* – змішані оксидні системи  $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$ , сформовані у двостадійному режимі ПЕО ( $i_0 = 8 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ ,  $i_f = 2,5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ ) в пірофосфатному електроліті з додаванням  $0,05$  (*b*) та  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CoSO}_4$  (*c*) ( $\times 1000$ )  
*a* – 40,5 Al at.%; 53,7 O; 5,4 Si; 0,4 Mn; *b* – 33,3 Al at.%; 8,7 Co; 55,2 O; 2,8 Si;  
*c* – 48,7 Al at.%; 23,6 Co; 25,9 O; 1,8 Si).

Fig. 5. Surface morphology and composition (at.%) of PEO coatings on AK12M2MgN alloy:  
*a* –  $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3$  system obtained in  $0.4 \text{ M K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  electrolyte at current density  $i_0 = 8 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ ;  
*b, c* – mixed-oxide systems  $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$  obtained in PEO two-stage mode ( $i_0 = 8 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ ,  $i_f = 2.5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ ) in diphosphate electrolyte with addition of  $0.05$  (*b*) and  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CoSO}_4$  (*c*) ( $\times 1000$ ) (*a* – 40.5 Al at.%; 53.7 O; 5.4 Si; 0.4 Mn; *b* – 33.3 Al at.%; 8.7 Co; 55.2 O; 2.8 Si; *c* – 48.7 Al at.%; 23.6 Co; 25.9 O; 1.8 Si).

Необхідно додати, що склад багатокомпонентних оксидів залежить не тільки від густини струму ПЕО і складу електроліту, а й від співвідношення концентрацій компонентів, хоча підвищення концентрації пірофосфату не є бажаним, оскільки призводить до зниження ефективності ПЕО.

Що вищий вміст кобальту, то розвиненіша поверхня покриття. Сформовані оксидні системи з 8...30 at.% кобальту мають високорозвинену мікроглобулярну поверхню і нижчу концентрацію домішок порівняно з покритвом  $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3$ , синтезованим у чистому пірофосфатному електроліті (рис. 5a), що важливо для забезпечення високої каталітичної активності матеріалу [2]. Аналіз складу оксидних систем свідчить про нестехіометричне співвідношення вмісту кобальту і кисню на поверхні, що також сприяє каталітичним процесам з участю кисню. АСМ аналіз підтвердив, що поверхня системи  $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$  з 8...12 at.% кобальту (рис. 6) мікроглобулярна, має високу шорсткість і більші розміри конгломератів проти системи  $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_x$ .

Змішані оксидні покриття складаються зі сфероїдних конгломератів зі середнім розміром  $1...2 \mu\text{m}$ , які зливаються і утворюють ділянки гладкої поверхні зі сферичними конгломератами розміром  $6...8 \mu\text{m}$ . Шорсткість поверхні можна оцінити за розміром конгломерату на перерізі покриття (рис. 6). Крім того, відаль між виступами і западинами на поверхні оксидів становить від  $0,3$  до  $1,2 \mu\text{m}$  з чергуванням сфероїдних і тороподібних структур.

Корозійну поведінку сплаву з оксидними покриттями значних товщини та омичного опору доцільно оцінювати за СЕІ. У координатах Найквіста і Бодє

(рис. 7), досліджувані системи можна описати еквівалентними схемами, що містять два R–C ланцюги (рис. 8).

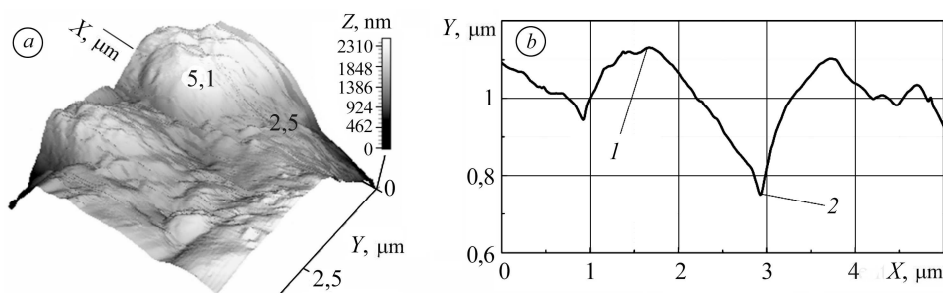


Рис. 6. 3D-карта (а) та профіль поверхні (b) змішаної оксидної системи  $\text{Al} \mid \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$  з вмістом кобальту 8,7 ат.%. Площа сканування  $5 \times 5 \mu\text{m}$ . Склад поверхні (ат.%): у виступі 1 – 17,8 Al; 13,4 Co; 68,8 O; в западині 2 – 44,1 Al; 7,1 Co; 48,8 O.

Fig. 6. 3D-map (a) of the surface and cross-section profile (b) for mixed oxide system  $\text{Al} \mid \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$  with cobalt content 8.7 at.%. Scanning area  $5 \times 5 \mu\text{m}$ . Composition of the surface (at.%): in the protrusion 1 – 17.8 Al; 13.4 Co; 68.8 O; in cavity 2 – 44.1 Al; 7.1 Co; 48.8 O.

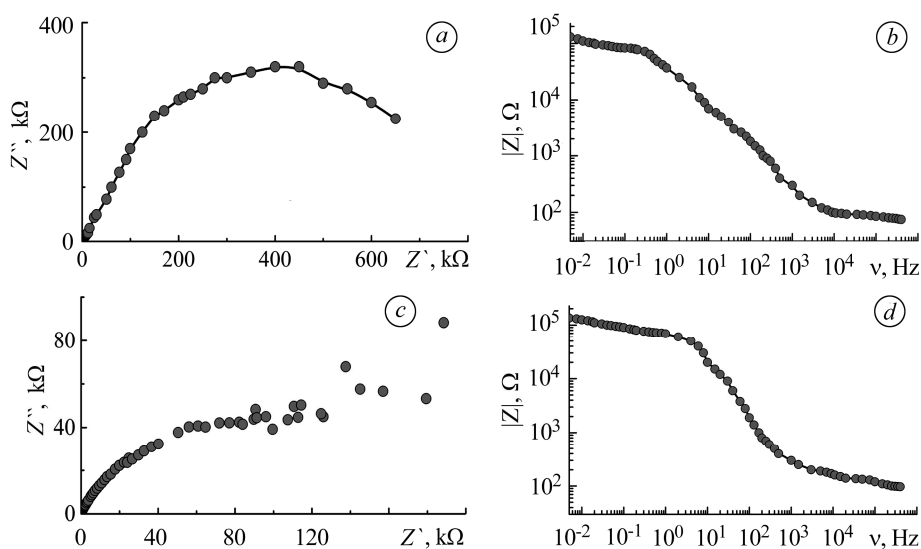


Рис. 7. Діаграми Найквіста (а, с) і Бode (b, d) для систем  $\text{Al} \mid \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$  (а, b) і  $\text{Al} \mid \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_x$  (с, d).

Fig. 7. Nyquist (a, c) and Bode (b, d) diagrams for the  $\text{Al} \mid \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$  (a, b) and  $\text{Al} \mid \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_x$  (c, d) systems.

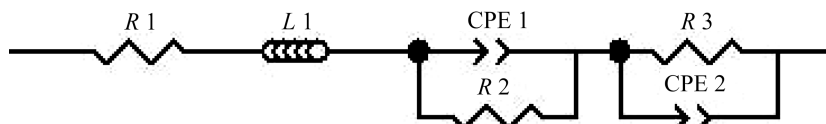


Рис. 8. Узагальнена еквівалентна схема заміщення електродів зі змішаними оксидними покриттями.

Fig. 8. Generalized equivalent scheme for electrodes substitution with mixed oxide coatings.

Підставою для такого твердження є два напівкола на діаграмах Найквіста (рис. 7а та с) і дві горизонтальні ділянки на діаграмах Боді (рис. 7b та d). Зсув центрів напівкіл нижче осі абсцис та розсіювання експериментальних даних свідчать про гетерорезистивність оксидних систем, наявність принаймні двох оксидних фаз і декількох шляхів провідності, зокрема, іонної у порах покривів. Напівколо на високих частотах відтворює внесок оксиду алюмінію у загальний імпеданс електродів, а на низьких – оксиду перехідного металу.

Елементами т. зв. схем Войта, що описують мультифазні системи (рис. 8), є: R1 – опір електроліту, L1 – опір індуктивності, CPE1 – ємність міжфазової межі  $MO_x$ -підкладка (де M – Co або Mn) та її опір R2, CPE2 – ємність міжфазової межі  $Al_2O_3$ -підкладка та її опір R3. Елементи CPE відображають фрактальність фаз і гальмування перенесення заряду через межу поділу фаз, що обумовлено або високим хімічним опором оксидних шарів, або пасивацією металу підкладки. Опір індуктивності L1 спричинений здатністю мангану та кобальту утворювати гідратовані оксидні плівки змінної валентності. Фазовий кут залишається негативним у всьому діапазоні частот.

Отже, опір корозії системи  $Al | Al_2O_3 \cdot CoO_x$  майже на порядок вищий, ніж системи  $Al | Al_2O_3 \cdot MnO_x$ . Комбінація двох напівколових залежностей на діаграмі Найквіста (рис. 7а) пов'язана із включенням до складу покривів нестехіометричних оксидів кобальту. На відміну від кобальтовмісних покривів  $Al_2O_3 \cdot MnO_x$  мають вищу провідність і нижчий опір корозії, причому на низьких частотах розсіювання результатів зростає (рис. 7с).

Важливим аспектом практичного застосування металооксидних покривів є їхні фізико-механічні властивості. Під час зміни навантаження від 100 до 200 g мікротвердість підкладки зі сплаву АК12М2MgN змінюється в межах 260...280 HV, тоді як за присутності на поверхні оксидних покривів  $Al | Al_2O_3 \cdot MnO_x$  завтовшки 50  $\mu m$  (час оброблення 20 min) зростає за таких самих навантажень до 1500...1800 HV. Мікротвердість поверхневих шарів оксидних систем  $Al | Al_2O_3 \cdot CoO_x$  сягає 3100...3300 HV. Це пояснюють інкорпорацією емалеподібних утворень до складу покривів та глобулярнішою структурою поверхні [13]. Іншою імовірною причиною підвищення мікротвердості кобальтовмісних покривів є заміщення алюмінію кобальтом у ґратці корунду. Втім, слід зауважити, що кількість паралельних вимірювань зростає до 6–8, оскільки через складний рельєф і неоднорідність поверхні відтворюваність результатів погіршується. Таким чином, можна очікувати, що гетерооксидні покриви, сформовані на ливарному сплаві АК12М2MgN, виявлятимуть каталітичну активність в окисно-відновних реакціях за участю кисню [14], і будуть затребуваними в таких галузях промислового виробництва, як транспортне машинобудування, хімічна промисловість, комунальне господарство.

### ВИСНОВКИ

Під час оксидування ливарного алюмінієвого сплаву АК12М2MgN у режимі ПЕО зі зміною співвідношення між гідроксид- і перманганат-йонами міняється напруга іскроутворення та утворюються оксиди, тому можна керувати процесом і формувати досконаліші оксидні покриви, тривкі до локального перегріву. Збільшення товщини покриву та вмісту оксиду мангану досягають гомогенізацією оброблюваної поверхні внаслідок розпаралелення анодного процесу, забезпечуючи одночасне формування змішаних оксидів у присутності гідроксид-йонів і розчинення легувальних компонентів сплаву. Змішані оксидні системи  $Al_2O_3 \cdot CoO_x$  з вмістом кобальту 8...30 at.% отримано на сплаві АК12М2MgN двостадійним плазмово-електролітним оксидуванням у пірофосфатному електроліті з додаванням сульфату кобальту (II). Встановлено, що поверхнева концентрація силіцію в змішаних покривах у два–три рази менша, ніж у системі  $Al | Al_2O_3$  або оброблю-



ваному сплаві АК12М2МgN. Встановлено нестехіометричне співвідношення вмісту кобальту і кисню в покритвах, а також зростання кількості кобальту в змішаному оксиді зі збільшенням концентрації йонів кобальту в електроліті. У той же час морфологія поверхні системи  $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$  змінюється від рівномірно шорсткої до мікроглобулярної, що містить досить великі сферіди з підвищеним вмістом кобальту. Враховуючи наноглобулярну структуру поверхні системи  $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_x$  і мікроглобулярну систему  $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$ , а також склад оксидних покривів, можна обґрунтовано очікувати, що отримані матеріали виявлятимуть каталітичну активність в окисно-відновних реакціях за участю кисню.

**РЕЗЮМЕ.** Предложены эффективные режимы формирования конверсионных покрытий смешанными оксидами плазменно-электролитическим оксидированием (ПЭО) алюминиевых сплавов в пирофосфатных и щелочных электролитах. Установлено, что с изменением концентрации компонентов электролита и параметров ПЭО (плотности тока и времени обработки) формируются оксидные покрытия, состоящие из материала металлической матрицы и оксидов переходных металлов различного состава и морфологии, которые ожидаемо влияют на функциональные свойства. Смешанные оксидные покрытия, сформированные в режиме ПЭО, имеют микроглобулярную структуру и меньший размер конгломератов, повышенную микротвердость, коррозионную и износостойкость. Учитывая микроглобулярную структуру поверхности и состав оксидных покрытий  $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_x$  и  $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$ , можно ожидать, что полученные материалы будут проявлять каталитическую активность в окислительно-восстановительных реакциях с участием кислорода, в частности, рабочих процессах в двигателях внутреннего сгорания.

**Ключевые слова:** сплав АК12М2МgN, плазменно-электролитическое оксидирование, металл-оксидная система, смешанные оксиды, сопротивление коррозии, микротвердость.

**SUMMARY.** The effective regimes of the formation of the mixed oxides conversion coatings by plasma-electrolytic oxidizing (PEO) of the aluminum alloys in pyrophosphate and alkaline electrolytes are proposed. It is established that variation in the concentration of the electrolyte components and PEO parameters (current density and treatment time) provides the formation of oxide coatings consisting of the basic matrix materials and the transition metal oxides of different composition and morphology that are expected to affect their functional properties. Mixed oxide coatings formed in a PEO mode characterized by microglobular structure with reducing the conglomerate size have an increased microhardness, corrosion and wear resistance. Considering microglobular structure of the surface and composition of oxide coatings  $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_x$  and  $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$  it can be expected that the obtained materials will exhibit catalytic activity in redox reactions involving oxygen, in particular, in working processes in internal combustion engines.

**Keywords:** АК12М2МgN alloy, plasma electrolytic oxidation, metal oxide system, mixed oxides, corrosion resistance, microhardness.

1. Fong K. F. and Lee C. K. Performance analysis of internal-combustion-engine primed trigeneration systems for use in high-rise office buildings in Hong Kong // Appl. Energy. – 2015. – **160**. – P. 793–801.
2. Stiles A. B. Catalyst Supports and Supported Catalysts: Theoretical and Applied Concepts. – Butterworth-Heineman, 1987. – 270 p.
3. Predicting the catalytic activity of metal oxide systems in treatment of exhaust gases to remove nitrogen oxides / N. D. Sakhnenko, M. V. Ved, Yu. V. Vestfrid, I. I. Stepanova // Russ. J. Appl. Chem. – 1996. – **69**, № 9. – P. 1346–1350.
4. Glazoff M. V., Zolotarevsky V. S., and Belov N. A. Casting Aluminum Alloys. – Oxford: Elsevier, 2007. – 544 p.
5. Plasma electrolysis for surface engineering / A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S. J. Dowey // Surface and Coating Technology. – 1999. – **122**, № 2–3. – P. 73–93.
6. Formation of coatings of mixed aluminum and manganese oxides on the AL25 alloy / N. D. Sakhnenko, M. V. Ved', D. S. Androshchuk, S. A. Korniy // Surface Engng. and Appl. Electrochemistry. – 2016. – **52**, № 2. – P. 145–151.

7. *Моделювання поверхневої обробки пасивних металів* / М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, О. В. Богоявленська, Т. О. Ненастіна // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2008. – **44**, № 1. – С. 69–75.  
(*Modeling of the surface treatment of passive metals* / M. V. Ved', M. D. Sakhnenko, O. V. Bohoyavlens'ka, T. O. Nenastina // Materials Science. – 2008. – **44**, № 1. – P. 79–86.)
8. *A study of synthesis and properties of manganese-containing oxide coatings on alloy VT1-0* / N. D. Sakhnenko, M. V. Ved, A. V. Karakurkchi, A. V. Galak // Eastern-European J. of Enterprise Technologies. – 2016. – **3**, № 5 (81). – P. 37–43.
9. *Mchardy J. and Ludwig F. Electrochemistry of Semiconductors and Electronics: Processes and Devices.* – William Andrew, 1992. – 374 p.
10. *Electrical Switching in Thin Film Structures Based on Transition Metal Oxides* / A. Pergament, G. Stefanovich, V. Malinenko, A. Velichko // Advances in Condensed Matter Physics. – 2015. – 26 p. doi:10.1155/2015/654840.
11. *Комп'ютерне моделювання нейронними мережами безхроматного оброблення алюмінієвих сплавів* / М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, В. В. Штефан, С. Б. Лайон, С. В. Олейник, Л. М. Білий // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2008. – **44**, № 2. – С. 57–61.  
(*Computer modeling of the nonchromate treatment of aluminum alloys by neural networks* / M. V. Ved', M. D. Sakhnenko, V. V. Shtefan, S. B. Lyon, S. V. Oleinyk, L. M. Bilyi // Materials Science. – 2008. – **44**, № 2. – P. 216–221.)
12. *Functional mixed cobalt and aluminum oxide coatings for environmental safety* / M. V. Ved', N. D. Sakhnenko, A. V. Karakurkchi, T. Yu. Myrna // Functional materials. – 2017. – **24**, № 2. – P. 303–310.
13. *Mixed alumina and cobalt containing plasma electrolytic oxide coatings* // G. Sh. Yarmukhamedova, M. V. Ved', A. V. Karakurkchi, N. D. Sakhnenko // 2017 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – **213**, 012020. – 6 p. doi:10.1088/1757-899X/213/1/012020
14. *Application of oxide-metallic catalysts on valve metals for ecological catalysis* / A. Karakurkchi, N. Sakhnenko, M. Ved', A. Galak, S. Petrukhin // Eastern-European J. of Enterprise Technologies. – 2017. – **5**, № 10 (89). – P. 12–18.

Одержано 11.06.2019