

УДК 621.35+621.43

doi:10.20998/2413-4295.2021.02.15

ФУНКЦІОНАЛЬНІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПОКРИТТЯ У ТЕХНОЛОГІЯХ ПОДВІЙНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Г. В. КАРАКУРКЧИ^{1*}, М. Д. САХНЕНКО², І. Ю. ЄРМОЛЕНКО², С. М. ІНДИКОВ²,
Н. В. ГОРОХІВСЬКА², В. В. САРАЙ¹

¹Військовий інститут танкових військ Національного технічного університету «ХПІ», Харків, УКРАЇНА

²кафедра фізичної хімії, Національний технічний університет «ХПІ», Харків, УКРАЇНА

*e-mail: anyutikukr@gmail.com

АНОТАЦІЯ Проаналізовано технологічні підходи до застосування функціональних електрохімічних покриттів у технологіях цивільного та військового призначення. Показано, що наявні технічні рішення спрямовані на вирішення задач зміцнення і захисту поверхонь та детоксикації середовищ від забруднювальних агентів природного та техногенного походження. Електрохімічні покриття на основі тріади заліза, леговані тугоплавкими металами, підвищують корозійну тривалість, мікротвердість та зносостійкість поверхонь. Синтезовані методом плазмо-електролітного оксидування на сплавах алюмінію та титану гетерооксидні покриття, доповані перехідними металами, володіють каталітичними властивостями по нейтралізації токсичних речовин у газовій та рідкій фазах. Досліджено особливості електрохімічного формування функціональних покриттів на конструкційних матеріалах різного типу. Показано, що катодним осадженням постійним та імпульсним струмом на маловуглецевій сталі та сірому чавуні формуються рівномірні тернарні покриття Fe-Mo-W та композиційні системи Fe-Co-Mo (Fe-Co-W), що володіють підвищеною корозійною тривалістю та механічними показниками порівняно із матеріалом металу-основи. Одержані тонкошарові покриття рекомендовані для відновлення та зміцнення зношених поверхонь, зокрема в технологіях ремонту озброєння та військової техніки. Встановлено, що плазмо-електролітну обробку поршневого силуміну у дужних розчинах на основі дифосфатів синтезовані гетерооксидні системи, що проявляють активність у зменшенні кількості токсичних викидів двигунів внутрішнього зоряння та зниження годинної витрати палива. Показано, що наноконкомпозитні покриття на титані проявляють фотокаталітичну активність по деструкції модельних забруднювальних агентів. Одержані матеріали володіють комплексом підвищених функціональних властивостей та є перспективними для застосування у промисловому та ремонтному виробництві сектору, в т.ч. для сектору безпеки і оборони.

Ключові слова: електрохімічне покриття; катодне осадження; плазмо-електролітне оксидування; наноконкомпозит; функціональні властивості

FUNCTIONAL ELECTROCHEMICAL COATINGS IN DUAL-USE TECHNOLOGIES

Н. KARAKURKCHI¹, М. SAKHNENKO², І. YERMOLENKO², S. INDYKOV²,
N. HOROKHIVSKA², V. SARAI¹

¹Military Institute of Armored Forces of National Technical University "KhPI", Kharkiv, UKRAINE

²Department of Physical Chemistry of National Technical University "KhPI", Kharkiv, UKRAINE

ABSTRACT Technological approaches to the application of functional electrochemical coatings in civil and military technologies are analyzed. It is shown that the existing technical solutions are aimed at solving the problems of strengthening and protection of surfaces and detoxification of environments from pollutants of natural and man-made origin. Electrochemical coatings based on the iron triad, doped with refractory metals, increase corrosion resistance, microhardness and wear resistance of surfaces. Doped with transition metals heteroxide coatings, which are synthesized by the method of plasma electrolytic oxidation on aluminum and titanium alloys have catalytic properties to neutralize toxic substances in the gas and liquid phases. Peculiarities of electrochemical formation of functional coatings on construction materials of different types are investigated. It is shown that cathodic deposition by direct and pulsed current on low-carbon steel and gray cast iron forms uniform ternary coatings of Fe-Mo-W and composite systems of Fe-Co-Mo (Fe-Co-W), which have increased corrosion resistance and mechanical properties compared to base metal material. The obtained thin-layer coatings are recommended for the restoration and strengthening of worn surfaces, in particular in the technology of repair of weapons and military equipment. It was found that plasma-electrolyte treatment of piston silumin in alkaline solutions based on diphosphates synthesized heteroxide systems that are active in reducing the number of toxic emissions of internal star engines and reducing hourly fuel consumption. It is shown that nanocomposite coatings on titanium show photocatalytic activity on the destruction of model pollutants. The obtained materials have a set of enhanced functional properties and are promising for use in industrial and repair production, including the security and defense sector.

Keywords: electrochemical coating; cathodic deposition; plasma electrolyte oxidation; nanocomposite; functional properties

Вступ

Розвиток техніки і модернізація обладнання у багатьох галузях промисловості (хімічна,

нафтопереробна, машино- і приладобудування) висувають підвищені вимоги до фізико-механічних властивостей конструкційних матеріалів та сплавів. Зокрема технології інженерії поверхні (*surface*

engineering) об'єднують сучасні та перспективні методи модифікації поверхні конструкційних матеріалів та сплавів, що дозволяє одержувати поліфункціональні покриття із широкою галуззю застосування [1–3].

У той же час, ринок військових та оборонних технологій висуває дуже високі вимоги до конструкційних матеріалів, що використовуються для виготовлення зразків бронетанкового озброєння та військової техніки в цілому, а також їх окремих деталей, вузлів та агрегатів [4,5]. Це обумовлено, насамперед, жорсткими умовами функціонування, інтенсивною експлуатацією, потребою у швидкому відновленні втрачених робочих функцій. Таким чином, затребуваними є технології модифікування поверхні, за яких на оброблюваній поверхні формується покриття із чітко визначеними властивостями. Сфера застосування покриттів різного функціонального призначення дуже широка: протикорозійний захист, підвищення міцності, електропровідності, тепло- та зносостійкості [6–8].

Крім того, одним із перспективних напрямів впровадження та застосування нанотехнологій у хімічному матеріалознавстві та хімічних технологіях є широке застосування каталітичних матеріалів [9,10]. Це сприяє створенню енерго-, ресурсо- та матеріалоощадних технологій, що покликані забезпечити енергетичну, економічну та екологічну безпеку держави. Особливо актуальними та затребуваними такі технології є для функціонування каталітичних конверторів подвійного призначення [11], що забезпечують знешкодження техногенних токсикантів та безпечні умови функціонування структур сектору безпеки і оборони, а також цивільного населення в зонах розміщення потенційно небезпечних об'єктів. Використання каталітичних процесів вимагає мінімального обладнання, що дозволяє їх автономне застосування на об'єктах без доступу до електрики. Слід зазначити, що технології поверхневої обробки із нанесенням тонкоплівкових покриттів, зокрема електрохімічних, досить поширені в оборонній промисловості США. Підприємствами-виробниками техніки військового та цивільного призначення використовується гальванічне нанесення покриттів індивідуальними металами (нікелем, хромом, кадмієм, сріблом, міддю, оловом), анодування алюмінію та його сплавів, хімічне осадження. Система стандартів міністерства оборони США (MIL-SPEC) чітко регламентує вимоги до процесу формування та властивостей (характеристик) одержаних покриттів [12].

Прикладом використання таких покриттів є програма армії США Smart Coatings™ [13]. Програмою передбачено проведення досліджень, спрямованих на розробку систем покриття для військової техніки, що включає в себе унікальні властивості, такі як саморемонт, вибіркоче видалення, стійкість до корозії, чутливість, здатність модифікувати фізичні властивості покриттів, зміна

забарвлення та попередження логістичного персоналу, коли цистерни або зброя потребують більш масштабного ремонту. При цьому також використовуються електрохімічні покриття, сформовані гальванічним методом або анодуванням [14,15].

Тому науковий та практичний інтерес до розробки поліфункціональних електрохімічних покриттів є вельми актуальним та обумовлений перспективами створення на їх основі високоефективних технологій, в тому числі подвійного призначення.

Мета та задачі роботи

Метою роботи є обґрунтування можливостей використання електрохімічних функціональних покриттів в технологіях подвійного призначення.

Для досягнення визначеної мети необхідно вирішити наступні задачі:

провести аналіз існуючих технологічних підходів до зміцнення і захисту поверхні, детоксикації середовищ від забруднювальних агентів;

визначити технологічні особливості електрохімічного формування функціональних покриттів на конструкційних матеріалах різного типу;

дослідити можливість електрохімічного синтезу функціональних покриттів на сталі, сірому чавуні, сплавах алюмінію та титану, визначити їх основні характеристики та надати рекомендації щодо галузей практичного застосування.

Матеріали і методи

Формування електрохімічних покриттів здійснювали на підкладках зі сталі 3 (Ст 3), сірого чавуну СЧ 18 та вентиляних металів (алюмінію АЛ25 та титану ВТ1-0) (табл.1).

Таблиця 1 – Склад робочих електролітів для формування електрохімічних покриттів

Покриття	Метал-носіє	Електроліт	
		номер	склад, моль/дм ³
Fe-Mo-W	Ст 3, СЧ 18	№ 1	[16]
Fe-Co-Mo		№ 2	[17]
Fe-Co-W		№ 3	
Al ₂ O ₃ ·CoO _x	АЛ25	№ 4	0,1 K ₄ P ₂ O ₇ , 0,4 CoSO ₄
Al ₂ O ₃ ·MnO _y		№ 5	0,05 KOH, 0,005 KMnO ₄
TiO ₂ ·CuO·ZnO	ВТ1-0	№ 6	1,0 K ₄ P ₂ O ₇ , 0,5 оксидів (CuO, ZnO)

Лабораторна установка для формування покриттів включала: джерело постійного струму, електролітичну комірку із примусовим перемішуванням електроліту, робочі електроди, датчик температури. Для нанесення покриттів в імпульсному режимі в систему вводили потенціостат ПІ-50-1.1 з програматором ПР-8. Під час формування

гетерооксидних покриттів на сплавах алюмінію/титану додатково використовували систему охолодження електролітичної комірки та прилади контролю робочих параметрів процесу.

Процес проводили при температурі робочих розчинів 20-25°C. Поверхню зразків готували механічною обробкою, знежирюванням, травленням та промиваннями після кожної технологічної операції.

Характеристика режимів електрохімічного синтезу наведена у табл. 2.

Таблиця 2 – Характеристика режимів формування функціональних покриттів

Покриття	Режим формування	Густина струму, А/дм ²
Fe-Mo-W	гальвано-	3,5...6,5
Fe-Co-Mo	статичний /	2,5...5,0
Fe-Co-W	імпульсний	4,0...5,5
Al ₂ O ₃ ·CoO _x	гальвано-	3,0...5,0
Al ₂ O ₃ ·MnO _y	статичний	15,0...20,0
TiO ₂ ·CuO·ZnO	(ПЕО)	4,0...5,0

Для дослідження морфологічних характеристик поверхні зразків використовували сканівний електронний мікроскоп ZEISS EVO 40XVP. СЕМ-фотографії поверхні отримували при збільшеннях 1000 та 2000 разів. Для обробки зображень використовували програмне середовище SmartSEM. Хімічний склад синтезованих покриттів досліджували за допомогою аналізу характеристичного рентгенівського спектру, який реєстрували за допомогою енерго-дисперсійного спектрометра INCA Energy 350. Збудження рентгенівського випромінювання здійснювали опроміненням зразків пучком електронів з енергією 15 кеВ. Топографію поверхні та шорсткість синтезованих покриттів визначали за допомогою сканівного атомно-силового зондового мікроскопу (АСМ) NT-206. Сканування проводили контактним методом з використанням зонду CSC-37, кантілеверу В з латеральною розподільною здатністю 3 нм. Площа сканування 5×5 мкм.

Вклад основного матеріалу

Покриття для зміцнення і захисту поверхні

Останнім часом значна увага в технологіях реновації, зміцнення і захисту поверхні розповсюджених конструкційних матеріалів (сталей та чавунів) приділяється процесам формування електрохімічних покриттів на основі тріади заліза, легованих додатковими компонентами [18,19]. Поєднання цінних властивостей сплавотвірних металів дозволяє одержувати покриття із підвищеними показниками корозійної тривкості, мікротвердості, зносостійкості на деталях із низьколегованої сталі та чавуну [20,21].

Авторами [22,23] запропоновані бінарні покриття сплавами Fe-Mo(W) і Fe-Cr із вмістом

легувальних компонентів на рівні 3...7 %. Для формування покриттів використовують сульфатні електроліти заліза(II) із добавками солей легувальних компонентів. Одержані покриття характеризуються підвищеними механічними властивостями та можуть використовуватись, зокрема, для зміцнення і відновлення клапанів та наконечників рульових тяг, а також у ремонтному виробництві. Слід зауважити, що можливість осаджувати у вигляді компонентів сплавів такі тугоплавкі метали, як вольфрам та молібден, викликає особливий практичний інтерес оскільки у чистому вигляді вони не можуть бути осаджені із водних розчинів, проте володіють цінними функціональними властивостями та можуть значно покращити якість більш дешевих та доступних матеріалів. Роботи по електроосадженню багатокомпонентних покриттів сплавами Мо і W з металами підгрупи заліза інтенсивно проводились під керівництвом Е. J. Podlaha [24-26]. Для формування покриттів Ni-Fe-Mo-W дослідники пропонують комплексний цитратний електроліт на основі сульфату нікелю з додаванням молібдату та вольфрамату натрію та боратної кислоти й сульфату заліза(II). Проте одержані покриття містять незначну кількість легувальних тугоплавких компонентів (до 8,0 мас.%), а їх поверхня є нерівномірною, з великою кількістю утворень неправильної форми та тріщин. У роботах [27, 28] наведені результати досліджень щодо формування тернарних сплавів заліза і кобальту з тугоплавкими компонентами. Для одержання покриттів Fe-Co-Mo та Fe-Co-W використовувались цитратні електроліти заліза(III). зазначається, що формувати покриття можна як в режимі постійного струму, так і нестационарним електролізом. Проте доцільність застосування нестационарних режимів електролізу при електроосадженні тернарних синергетичних сплавів підгрупи заліза з Мо і W підтверджується дослідженнями [29,30].

Отримані результати показують, що ефективним інструментом управління складом і морфологією, а отже, і властивостями покриттів є концентрації сплавотвірних компонентів в електроліті і густина струму обробки.

Каталітичні системи детоксикації забруднювальних агентів

Застосування сплавів алюмінію (титану) достатньо поширене на сьогодні та має значні перспективи подальшого розвитку. Ці сплави використовуються в транспортному та хімічному машинобудуванні, автомобільній промисловості, в авіації, ракетно-космічній та атомній техніці, в будівництві [31,32], тощо. Важливим напрямом є використання цих матеріалів як носіїв каталітичних систем та каталізаторів для нейтралізації токсичних речовин у газовій та рідкій фазах [33,34].

Зокрема, підвищення робочих характеристик та модифікування робочої поверхні деталей ДВЗ із поршневих силумінів можна здійснювати шляхом нанесення функціональних покриттів з нанесенням

гальванічного покриття, лазерним легуванням (наплавленням), осадженням із газової фази, а також плазмовим та плазмово-дуговим напилюванням [35–37]. Проте, наразі означені технології не досить поширені через значну собівартість реалізації та технологічну складність.

Ефективним способом формування покриттів цільового призначення на вентильних металах (в т.ч. сплавах алюмінію та титану) є плазмо-електролітне оксидування (ПЕО). Особливість ПЕО у порівнянні із класичним анодуванням полягає в оксидуванні поверхні у водних розчинах електролітів за високої напруги під дією короткотермінових електричних розрядів [38,39]. У таких високоенергетичних режимах за рахунок реалізації електрохімічних та термохімічних реакцій відбувається формування високорозвиненої оксидної матриці основного металу з інкорпорованими сполуками або переплавами компонентів електроліту [40]. Саме технологію ПЕО можна розглядати як ефективний спосіб обробки деталей поршневих двигунів внутрішнього згорання (ДВЗ) із алюмінієвих сплавів (силумінів) [41]. Перевагами даного електрохімічного способу є простота технологічного обладнання, нетоксичність робочих розчинів, відсутність етапу попередньої підготовки деталей, можливість ефективно обробки складно-профільованих та великогабаритних виробів.

Синтезовані в такий спосіб гетерооксидні системи мають високу каталітичну активність за рахунок поверхневої неоднорідності хімічного складу, наприклад, відхилення від стехіометрії, інкорпорації домішок з диференцьованими донорно-акцепторними властивостями, а також поверхневої локалізації хімічних сполук різної природи [42]. При цьому вони тривалий час зберігають працездатність в умовах дії високих температур і тиску, що загалом притаманно процесам нейтралізації токсичних компонентів [43]. Високі показники корозійної стійкості, механічної міцності і здатність до регенерації забезпечують тривалий термін експлуатації каталітичних матеріалів даного типу [44].

Можливість електрохімічного синтезу функціональних покриттів на прикладі деталей поршневої групи ДВЗ наведено у дослідженнях [45–50]. У роботі [45] надано результати досліджень щодо використання технології ПЕО для зміцнення робочих поверхонь блоку циліндрів ДВЗ. Показано технологічну можливість реалізації ПЕО великогабаритних відливок силумінів з одержанням якісного оксидного шару. Авторами [46] досліджено можливість та перспективи використання технології ПЕО для ремонту та відновлення геометрії робочих поверхонь деталей двигунів із силумінів. В роботі [47] наведено результати експериментальних досліджень щодо зміцнення поверхні поршня ASP80 зі сплаву АК12 методом ПЕО у лужно-силікатному електроліті. Під час стендових випробувань встановлено, що інтенсивність зношування поршня з нанесеним покриттям зменшується у 2,5 рази. Авторами [48]

встановлено зниження шляхової та транспортної витрати палива на 5–7% під час використання ПЕО-покриттів на поршнях ДВЗ порівняно із типовими поршнями двигуна. У роботах [49,50] експериментально підтверджено підвищення ефективності та економічності ДВЗ при використанні поршнів з теплоізоляційним покриттям оксиду алюмінію, який одержують гальвано-плазмовою обробкою штатних поршнів двигунів.

Перспективним напрямом застосування ПЕО є формування фотокаталітичних покриттів на сплавах титану [51]. Введення в оксидну матрицю TiO_2 оксидів перехідних та тугоплавких металів прогнозовано дозволить підвищити активність таких гетерооксидних систем [52,53]. У підсумку це дозволить використати синтезовані поліфункціональні покриття як основу для безреагентного очищення газових та водних середовищ від токсичних агентів.

Таким чином, проведений аналіз дає змогу зробити висновок, що спосіб синтезу електрохімічних покриттів залежить від типу оброблюваного матеріалу, а функціональні властивості покриттів – від технологічних параметрів процесу формування.

У попередніх дослідженнях авторами вже досягнуті певні позитивні результати щодо формування покриттів багатокомпонентними сплавами [54,55], а також гетерооксидних покриттів та нанокомпозитів на сплавах титану [56,57] та алюмінію [58,59]. За результатами досліджень обґрунтовано вибір оптимальних складів електролітів та режимів електролізу для одержання покриттів із високим вмістом допантив. Одержані результати ґрунтуються на багаторічному досвіді авторів щодо електрохімічного дизайну та технологій поліфункціональних покриттів, починаючи з селекції компонентів, через системні дослідження кінетичних закономірностей і виявлення механізму процесів, до розробки технологічних регламентів і проведення дослідно-промислових випробувань.

Наявний масив науково-практичних результатів є підґрунтям для подальших досліджень, спрямованих на розвиток технологічних підходів до електрохімічного синтезу функціональних покриттів, що сприятиме розробці нових й перспективних технічних рішень в галузі хімічних технологій для потреб сектору безпеки і оборони.

Обговорення результатів

Аналіз результатів проведених експериментальних досліджень свідчить про можливість ефективного формування тонкоплівкових поліфункціональних покриттів на розповсюджених конструкційних матеріалах.

Електрохімічні покриття для зміцнення і захисту поверхні нелегованої сталі та сірого чавуну.

Сформовані на Ст 3 та СЧ 18 покриття Fe-Mo-W не мають тріщин та є рівномірними по всій площі

оброблених зразків. Поверхня синтезованих покриттів складається з агломератів зерен сферичної форми (рис. 1, а), що можна пояснити включенням вольфраму до їхнього складу. Сумарний вміст тугоплавких компонентів у поверхневих шарах складає 35–37 ат. % (у перерахунку на метал).

При формуванні покриттів сплавом Fe-Co-W встановлено конкурентне осадження заліза з кобальтом і вольфрамом. Вказаних режимах електролізу можливе одержання покриттів із низькою поруватістю, рівномірним розподілом елементів по поверхні, вмістом W до 6 – 12 ат. % і кобальту до 32 – 47 ат. %. Морфологія поверхні покриттів Fe-Co-W є мікроглобулярною та утворена агломератами зерен сферичної форми розміром до 1 мкм (рис. 1, б).

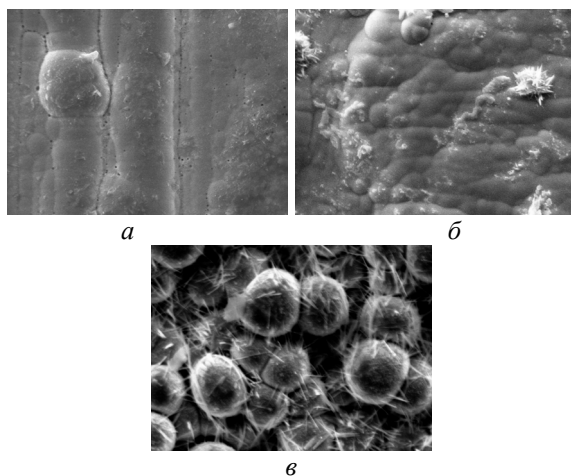


Рис. 1 – СЕМ-зображення покриттів багатокомпонентними сплавами заліза та кобальту з тугоплавкими компонентами: а – Fe-Mo-W, б – Fe-Co-W, в – Fe-Co-Mo. Збільшення $\times 2000$.

Конкурентне співосадження Co з Mo при формуванні сплаву Fe-Co-Mo віддзеркалюється збагаченням покриття кобальтом за рахунок молібдену при збільшенні концентрації компонентів електроліту. Вміст молібдену у сформованих покриттях може сягати 15 – 31 ат. % при концентрації Co на рівні 26 – 48 ат. %. Морфологія покриттів Fe-Co-Mo змінюється від дрібнокристалічної до глобулярної з підвищенням густини катодного струму під час електролізу (рис. 1, в). Синтезоване покриття характеризується макронеоднорідністю, про що свідчить істотна відмінність вмісту компонентів на виступах та упадинах. Перехід до імпульсного струму електрохімічного синтезу дозволяє одержувати більш рівномірний розподіл легувальних компонентів у поверхневих шарах сформованих покриттів.

Тернарні покриття Fe та Co з Mo і W можна розглядати як композиційні, що містять зміцнювальну фазу оксидів тугоплавких металів, тобто мають демонструвати підвищену поверхневу міцність і твердість. Наявність на поверхні кислотних оксидів з високою хімічною стійкістю сприятиме підвищенню корозійного опору матеріалів та прояву каталітичної

активності у гетерогенних окисно-відновних реакціях за участю кисню. Це підтверджується результатами експериментальних досліджень вказаних властивостей. Визначено, що за глибинним показником корозії запропоновані тернарні покриття відносяться до класу «стійких» у кислому середовищі та «вельми стійких» у нейтральному та лужному середовищах. Одержані покриття сплавами Fe-Mo-W, Fe-Co-W і Fe-Co-Mo мають високу адгезію до матеріалу основи та зберігають її за механічних навантажень. Зазначені тернарні покриття за показниками мікротвердості у 2,5 – 3,5 рази перевершують матеріал підкладки (Ст 3, СЧ 18). Сплави Fe-Co-W і Fe-Co-Mo також демонструють магнітні властивості за рахунок присутності у їх складі кобальту.

Покриття Fe-Mo-W були використані для відновлення зношеної чавунної колодки (рис. 2) з наступним тестуванням антифрикційних властивостей (коефіцієнта тертя) одержаної поверхні.

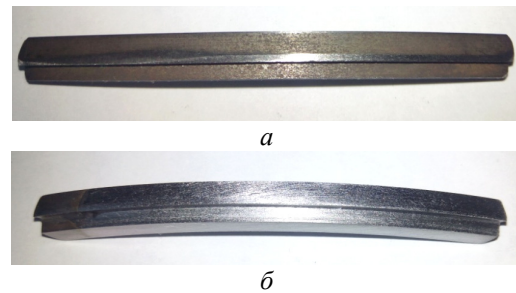


Рис. 2 – Колодка із чавуну СЧ18 без покриття (а) та колодка з покриттям Fe-Mo-W (б)

Дослідження на серійній машині 2070 СМТ-1 при ступеневому навантаженні спряжених зразків від 0,2 кН до 0,8 кН за схемою «диск – колодка» довели, що коефіцієнт тертя для відновленої поверхні у 3–4 рази нижчий, ніж для основного металу (СЧ 18).

Таким чином, за сукупністю фізико-механічних та експлуатаційних властивостей електрохімічні покриття сплавами заліза з кобальтом та тугоплавкими металами можуть бути рекомендовані для ефективного відновлення та зміцнення зношених поверхонь з маловуглецевої сталі та чавуну у технологіях ремонту бронетанкового озброєння та військової техніки [60].

Одним з найбільш проблемних місць розробленого технологічного підходу є вплив матеріалу підкладки (матеріалу-носія) на процес електроосадження. Це пов'язано з тим, що для електрохімічних покриттів ключовими факторами, які визначають їх якість, є рівномірність нанесення і міцність зчеплення з основним металом. Наявність забруднень і неоднорідностей поверхні оброблюваного матеріалу істотно знижує адгезійні характеристики сформованих електрохімічних покриттів, може бути причиною їх здуття та відшарування. Тому в процесі підготовки поверхні матеріалу перед формуванням електрохімічних

покриттів особлива увага приділяється видаленню технічних і жирових забруднень, продуктів корозії і м'якому травленню (освітленню).

Каталітичні плазмо-електролітні покриття для зниження токсичних викидів ДВЗ

Плазмо-електролітним оксидуванням високоремністого силуміну АЛ 25 у лужних розчинах електролітів 4 та 5 (табл. 1) на зразках зазначеного поршневого сплаву одержано рівномірні оксидні покриття із вмістом перехідних металів (кобальту або мангану). Послідовним оксидуванням в означених електролітах можна одержати змішаний гетерооксидний шар оксидів мангану та кобальту [61].

Морфологія поверхні змішаних гетерооксидних покриттів змінюється з інкорпорацією металів-допантів до матриці оксиду алюмінію. Включення кобальту відбувається у вигляді сфероїдних острівкових структур синьо-фіолетового кольору. В процесі оксидування такі мозаїчні структури рівномірно вкривають всю поверхню зразка. Вміст кобальту в поверхневих оксидних шарах сягає 24 ат. % (рис. 3, а).

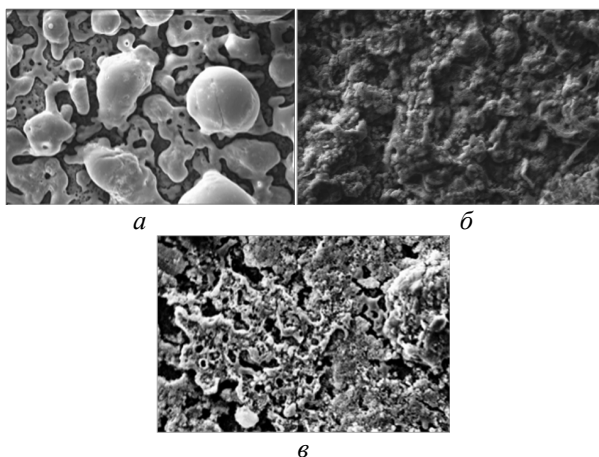


Рис. 3 – СЕМ-зображення гетерооксидних покриттів на АК12М2М2Н: а – $Al|Al_2O_3 \cdot CoO_x$, б – $Al|Al_2O_3 \cdot MnO_y$, в – $Al|Al_2O_3 \cdot CoO_x, MnO_y$. Збільшення $\times 1000$.

ПЕО силуміну у манганвмісному лужному електроліті забезпечує формування рівномірного коричнево-чорного гетрооксидного шару із вмістом мангану до 35 ат.%. Поверхня покриття є мікроглобулярною, на ній візуалізовано значну кількість конгломератів, утворених дрібними сфероїдами (рис. 3, б). Двостадійне оксидування з формуванням шару змішаних оксидів кобальту та мангану дозволяє одержати дрібнодисперсне порувате покриття. Сумарний вміст допантів у складі поверхневих шарів сягає 25-30 ат. % (рис. 3, в). Наведений аналіз хімічного складу сформованих гетерооксидних покриттів доводить ефективність ПЕО-обробки поршневого силуміну щодо зниження вміст кремнію у поверхневих шарах до 3 ат. %, що є однією із вимог до високої каталітичної активності модифікованої поверхні.

Одержані гетерооксидні покриття мають високий ступінь розвинення поверхні (рис. 4), що підтверджено результатами дослідження топографії поверхневих шарів із використанням атомно-силової мікроскопії.

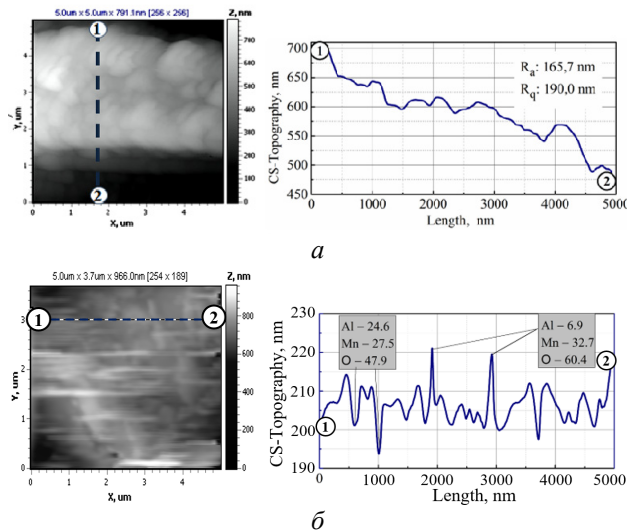


Рис. 4 – 2D-карти поверхні та профіль перетину поверхні між маркерами 1 та 2 покриття: $Al|Al_2O_3, CoO_x$ (а); $Al|Al_2O_3, MnO_y$ (б). Площа сканування 5×5 мкм.

У поєднанні із значним вмістом допантів у складі гетерооксидного покриття рівномірно-глобулярний характер і висока ступінь розвинення поверхні є передумовами високої каталітичної активності одержаних систем [62].

Результати апробації розробленої технології для ПЕО поршнів ДВЗ зразків озброєння та військової техніки, що стоїть на озброєнні Збройних Сил України та інших структур сектору безпеки і оборони, засвідчили можливість її використання для зниження кількості токсичних викидів (CO, NO_x) на 10–15 % зниження годинної витрати палива до 4–6 % для кожної одиниці техніки [63].

Розроблені покриття можуть знайти застосування в технологіях внутрішньоциліндрового каталізу з метою зниження токсичності викидів двигунів та підвищення їх паливної економічності.

Фотокаталітичні наноконкомпозити для детоксикації забруднювальних агентів

Плазмо-електролітним оксидуванням на сплав титану ВТ1-0 сформовані рівномірні покриття $TiO_2 \cdot CuO \cdot ZnO$ (рис. 5), що мають високу адгезію до оброблюваного сплаву.

Варіювання складу робочих електролітів та режимів ПЕО забезпечують гнучке керування морфологією поверхневих шарів та складом синтезованих покриттів, що впливатиме на їх функціональні властивості [64], зокрема активність у деструкції модельних токсичних агентів.

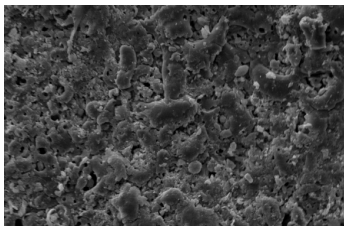


Рис. 5 – СЕМ-зображення нанокompозиту $TiO_2:CuO-ZnO$, сформованого у режимі ПЕО на сплаві титану ВТ1-0

Встановлено, що ступінь розкладання азобарвника метилового жовтогогарячого під дією ультрафіолетового випромінювання складає 75–85%, що свідчить про наявність фотокаталітичних властивостей у синтезованих нанокompозитних покриттів.

Таким чином, під час досліджень встановлено, що матеріал металу-носія (оброблюваного сплаву), склад робочого електроліту та режим електрохімічного синтезу впливають як на особливості реалізації технологічного процесу одержання функціонального матеріалу, так і на склад та властивості синтезованих електрохімічних покриттів [65]. Практична цінність одержаних результатів полягає в їх застосуванні при створенні широкого спектру *smart*-матеріалів для екокаталізу, хімічної енергетики та автотранспортної галузі.

Загалом для визначення оптимальних умов синтезу електрохімічних покриттів та тестування властивостей одержаних функціональних матеріалів доцільно використовувати кортеж «умови синтезу → склад → структура → властивості», що у сукупності буде визначати складати базис подальших досліджень щодо розробки функціональних матеріалів.

Висновки

Проведено аналіз наявних технологічних підходів до зміцнення і захисту поверхні та детоксикації середовищ від забруднювальних агентів із використанням електрохімічних покриттів.

Визначено технологічні особливості електрохімічного формування функціональних покриттів на конструкційних матеріалах різного типу.

Встановлено, що сформовані катодним осадженням тернарні покриття Fe-Mo-W та композиційні системи Fe-Co-Mo (Fe-Co-W), підвищують корозійну тривкість, мікротвердість та зносостійкість поверхонь із маловуглецевої сталі та сірого чавуну. В той же час плазмо-електролітним оксидуванням на сплавах алюмінію та титану одержані гетерооксидні покриття та нанокompозити, що володіють каталітичними властивостями по нейтралізації токсичних речовин у газовій та рідкій фазах.

Доведено, що матеріал оброблюваного сплаву, склад робочого електроліту та режим

електрохімічного синтезу впливають на особливості реалізації технологічного процесу одержання функціонального матеріалу, а також на склад та властивості синтезованих електрохімічних систем. Одержані функціональні покриття можуть бути використані при створенні *smart*-матеріалів для екокаталізу, хімічної енергетики та автотранспортної галузі.

Список літератури

1. Суслов А. Г., Безъязычный В. Ф., Панфилов Ю. В., Бишутин С. Г. *Инженерия поверхности деталей: монография*. Москва: Машиностроение, 2008. 320 с.
2. Токарева И. А., Байрачный Б. И. Наноструктурированные анодные оксидные покрытия на вентильных металлах – задачи и возможности. *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии: Сборник научных работ*. 2017. Т. 15, № 4. С. 713–740.
3. Dearnly P. A. *Introduction to Surface Engineering*. Cambridge University Press, 2017. 325 p.
4. Fedyk I. Certified by battle. Ukrainian's armored vehicles in the combat actions in Donbass. *Ukrainian Defense Review*. 2017. № 1. С. 18–21.
5. Гуляев А. В. Адаптация системы технического обслуживания и ремонту озброєння та військової техніки до нового вигляду Збройних Сил України. *Системи озброєння і військова техніка*. 2012. № 4 (32). С. 18–21.
6. Yar-Mukhamedova G. Sh., Sakhnenko N. D., Ved M. V. *Nanocomposite electrolytic coatings with defined functional properties*. Almaty: Kazakh University, 2020. 180 p.
7. Rudnev V. S. Multiphase Anodic Layers and Prospects of Their Application. *Prot. Met.* 2008. Vol. 44. No 3. P. 263–272. doi:10.1134/S0033173208030089.
8. Rudnev V. S., Lukiyanchuk I. V., Vasilyeva M. S., Medkov M. A., Adigamova M. V., Sergienko V. I. Aluminum- and titanium-supported plasma electrolytic multicomponent coatings with magnetic, catalytic, biocide or biocompatible properties. *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 307, Part C, 1219–1235. doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.060.
9. Grison C., Escande V., Biton J. *Ecocatalysis. A New Integrated Approach to Scientific Ecology*. Elsevier, 2015. 100 p.
10. Kašpar J., Fornasiero P., Hickey N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. *Catal. Today*. 2003. Vol. 77. Iss. 4. P. 419–449. doi:10.1016/S0920-5861(02)00384-X.
11. Галак О. В., Каракуркчі Г. В., Грибинюк Я. В. Фільтровентиляційні установки (агрегати) стаціонарні та на бронеоб'єктах. *Системи озброєння та військова техніка*. 2016. № 4(48). С. 5–9.
12. Finishes, coatings, and sealants, for the protection of aerospace weapons systems. MIL-STD-7 179. Department of defense standard practice, 1997. 27 p.
13. Zunino J., Battista L., Colon N. U.S. Army Development of Active Smart Coatings™ System for Military Vehicles. *NSTI-Nanotech*. 2005. Vol. 3. P. 387–390.
14. Hamdy Makhlof A. S. *Handbook of Smart Coatings for Materials Protection*. Woodhead Publishing, 2014. 656 p.
15. Anodic coatings for aluminum and aluminum alloys. MIL-A-8625F, 2003. 25 p.
16. Ved M. V., Sakhnenko N. D., Karakurkchi A. V., Yermolenko I. Yu. Electroplating and functional properties

- of Fe-Mo and Fe-Mo-W coatings. *Iss. Chem. Chem. Technol.* 2014. No. 5–6 (98). P. 53–60.
17. Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Yermolenko I. Y., Nenastina T. A. Nanostructured Functional Coatings of Iron Family Metals with Refractory Elements. *Nanochemistry, Biotechnology, Nanomaterials, and Their Applications. NANO 2017*. 2018. Vol. 214. P. 3–34. doi:10.1007/978-3-319-92567-7_1.
18. Yapontseva Y. S., Dikuser A. I., Kyblanovskii V.S. Study of the composition, corrosion, and catalytic properties of Co-W alloys electrodeposited from a citrate pyrophosphate electrolyte. *Surf. Engin. Appl. Electrochem.* 2014. No. 50. P. 330–336. doi:10.3103/S1068375514040139.
19. Silkin S., Gotelyak A., Tsytsaru N., Dikuser A. Size effect of microhardness of nanocrystalline Co-Wcoatings produced from citrate and gluconate solutions. *Surf. Engin. Appl. Electrochem.* 2015. Vol. 51. P. 228–234. doi:10.3103/S106837551503014X.
20. Tsytsaru N., Dikuser A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobanova Zh., Sidel'nikova S., Belevskii S., Yapontseva Yu., Bersirova O., Kublanovskii V. Tribological and corrosive characteristics of electrochemical coatings based on cobalt and iron superalloys. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2009. Vol. 48. No. 7–8. P. 419–428. doi:10.1007/s11106-009-9150-7.
21. Bobanova Zh. I., Dikuser A. I., Cesiulis H., Tsytsaru N. I., Prosycevas I. Micromechanical and tribological properties of nanocrystalline coatings electrodeposited from citrate-ammonia solutions. *Russ. J. Electrochem.* Vol. 45. No. 8. P. 895–901. doi:10.1134/S1023193509080096.
22. Летов С. С., Серебровский В. В., Афанасьев Е. А. Применение электроосажденных бинарных покрытий на основе железа для упрочнения и восстановления деталей машин. *Инструмент и технологии*. 2012. № 2. С. 26–32.
23. Гадалов В. Н., Серебровский В. И., Скрипина Ю. В. Реновация машиностроительной и сельскохозяйственной техники гальваническими железохромистыми покрытиями с применением цементации. *Известия Юго-Западного государственного университета*. 2012. № 1–2. С. 90–94.
24. Tsytsaru N., Cesiulis H., Donten M., Sort J., Pellicer E., Podlaha-Murphy E. J. Modern Trends in Tungsten Alloys Electrodeposition with Iron Group Metals. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2012. Vol. 48. No. 6. P. 491–520. doi:10.3103/S1068375512060038.
25. Podlaha E. J., Landolt D. Induced codeposition: III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt and iron. *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144. No. 5. P. 1672–1680.
26. Podlaha-Murphy E. J. Electrodeposition of Ni-Fe-Mo-W Alloys. 1st Quarterly Report January-March, 2013. *NASF Surf. Technol. White Papers*. 2013. Vol. 77. 12. P. 11-17.
27. Sun S., Bairachna T., Podlaha E. J. Induced Codeposition Behavior of Electrodeposited NiMoW Alloys. *J. Electrochem. Soc.* 2013. Vol. 160. No. 10. P. 434–440.
28. Silva M., Kola A., Duarte K., Sun S., Podlaha E. J. Plating of NiW, NiMo and NiMoW with and without Fe: Induced codeposition mechanism. *National Association for Surface Finishing Annual Conference and Trade Show, SUR/FIN 2014*. 2014. Vol. 1. P. 575–596.
29. Yermolenko I. Yu., Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Sachanova Y. I. Composition, Morphology, and Topography of Galvanic Coatings Fe-Co-W and Fe-Co-Mo. *Nanosc. Res. Lett.* 2017. Vol. 12. P. 352. doi:10.1186/s11671-017-2128-3.
30. Сахненко М., Ведь М., Каракурчі Г., Єрмоленко І., Зюбанова С. Ресурсозаощаджувальна технологія відновлення зношених деталей. *Інтегровані технології та ресурсозбереження*. 2013. № 2. С. 9–13.
31. Okada A. *Innovative materials for automotive industry*. New York: Nova Science Publishers, 2010. 147 p.
32. Glazoff M. V., Zolotarevsky V. S., Belov N. A. *Casting Aluminum Alloys*. Elsevier, Oxford, 2007. 544 p.
33. Lukiyanchuk I. V., Rudnev V. S., Tyrina L. M. Plasma electrolytic oxide layers as promising systems for catalysis. *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 307. Part C. P. 1183–1193.
34. Karakurkchi A. V., Sakhnenko M. D., Ved' M. V., Gorohivskiy A. S., Galak O. V., Menshov S. M., Matykin O. V. Cobalt and manganese oxide catalytic systems on valve metals in ecotechnologies. *Prot. Mater. Proc. Appl. Electrochem.*: monogr. Kyiv : KNUTD, 2017. P. 214–223.
35. Колмыков Д. В., Гончаров А. Н. Комбинированные методы упрочнения. *Вісник Сумського національного аграрного університету*. 2012. Вип. 6 (24). С. 46–50.
36. Мазуренко Є. А., Герасимчук А. І., Овсянников В. П. Хімічне осадження з газової фази, синтез функціональних матеріалів (огляд). *Фізика і хімія твердого тіла*. 2001. Т.2. № 3. С. 339–349.
37. Bobzin K., Ernst F., Richardt K., Schlaefel T., Verpoort C., Flores G. Thermal spraying of cylinder bores with the Plasma Transferred Wire Arc process. *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. No. 18. P. 4438–4443. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.04.023.
38. Jiang B. L., Wang Y. M. Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys. *Surf. Engin. light alloys*. 2010. P. 110–154. doi:10.1533/9781845699451.2.110.
39. Gupta P., Tenhundfeld G., Daigle E. O., Ryabkov D. Electrolytic plasma technology: Science and engineering – An overview. *Surf. Coat. Technol.* 2007. Vol. 201, Iss. 21. P. 8746–8760. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.11.023.
40. Сахненко М. Д., Ведь М. В., Каракурчі Г. В., Галак О. В. Особливості одержання металоксидних каталітичних систем плазмово-електролітичним окисдуванням алюмінію та титану в пірофосфатних електролітах. *Вісник НТУ «ХПІ»*. № 22(1194). С. 171–176.
41. Dudareva N. Yu., Abramova M. M. The Structure of Plasma Electrolytic Coating Formed on Al-Si alloys by the Micro Arc Oxidation Method. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2016. Vol. 52, No. 1. P. 128–132. doi:10.1134/S2070205116010093.
42. Burange A. S., Gawande M. B. Role of Mixed Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. 2016. P. 1–19.
43. Korotcenkov Gh. *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*. 2018. 618 p.
44. Sulka G. *Nanostructured Anodic Metal Oxides*. Elsevier, 2020. 484 p.
45. Криштал М. М., Ясников И. С., Ивашин П. В., Полуниин А. В. О применении технологии микродугового окисирования для ремонта и восстановления изделий из силуминов. *Авиационная и ракетно-космическая техника*. 2012. № 3 (34). С. 225–228.
46. Krishtal M. M. Oxide Layer Formation by Micro-Arc Oxidation on Structurally Modified Al-Si Alloys and Applications for Large-Sized Articles Manufacturing. *Adv. Mater. Research*. 2009. Vol. 59. P. 204–208. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.59.204.
47. Бутусов И. А., Дударева Н. Ю. Исследование влияния микродугового окисирования на износостойкость поршня ДВС. *Наука и образование*. 2013. 9. С. 127-144.
48. Степанов В. А. Улучшение эксплуатационных показателей автомобилей микродуговым

- оксидированием днищ поршней двигателей. *Science and world*. 2014. № 1 (5). С. 115–117.
49. Марченко А. П., Шпаковский В. В., Пильов В. В. Підвищення економічності бензинового двигуна на різних режимах роботи при застосуванні частково-динамічної теплоізоляції поршнів. *Вісник НТУ «ХПІ»*. 2013. № 32 (1005). С. 106–110.
50. Марченко А. П., Шпаковский В. В. Влияние корундового слоя на рабочих поверхностях поршней на процесс сгорания в ДВС. *Двигатели внутреннего сгорания*. 2011. № 2. С. 24–28.
51. Sakhnenko M., Karakurkchi A., Galak A., Menshov S., Matykin O. Examining the formation and properties of TiO₂ oxide coatings with metals of iron triad. *East-Europ. J. Enterpr. Technol.* 2017. Vol. 2. No 11(86). P. 4–10. doi:10.15587/1729-4061.2017.97550.
52. Khairy M., Zakaria W. Effect of metal-doping of TiO₂ nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes. *Egyptian J. of Petroleum*. 2014. Vol. 23. P. 419–426.
53. DohLeviE-MitroviE Z., DohLeviE-MitroviE Z., Stojadinovi E S., Lozzi L., Aškrabi E S., RosiE M., TomiE N., PaunoviE N., LazoviE S., NikoliE M. G., Santucci S. WO₃/TiO₂ composite coatings: Structural, optical and photocatalytic properties. *Mater. Res. Bull.* 2016. Vol. 83. P. 217–224. doi:10.1016/j.materresbull.2016.06.011.
54. Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Koziar M. Ternary cobalt-molybdenum-zirconium coatings for alternative energies. *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 421. Part A. P. 68–76. doi:10.1016/j.apsusc.2017.01.196.
55. Ermolenko I. Yu., Sakhnenko N. D., Zyubanov S. I., Sachanova Yu. I. Methods for controlling the composition and morphology of electrodeposited Fe–Mo and Fe–Co–Mo coatings. *Surf. Engin. Appl. Electrochem.* 2017. Vol. 53. No. 6. P. 525–532. doi: 10.3103/S1068375517060138.
56. Сахненко Н. Д., Ведь М. В., Майба М. В. *Конверсионные и композиционные покрытия на сплавах титана: монография*. Харьков: НТУ «ХПИ», 2015. 176 с.
57. Sakhnenko N. D., Ved' M. V., Karakurkchi A. V. Effect of Doping Metals on the Structure of PEO Coatings on Titanium. *Intern. J. Chem. Engin.* 2018. Vol. 2018. Article ID 4608485, 10 p. doi. 10.1155/2018/4608485.
58. Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Karakurkchi A. V., Gorohivskiy A.S. Synthesis of catalytic cobalt-containing coatings on alloy AL25 surface by plasma electrolytic oxidation. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*. 2017. Vol. 8. No. 1. P. 73–79.
59. Karakurkchi A. V., Sakhnenko N. D., Ved' M. V., Luhovskiy I. S., Drobakha H. A., Mayba M. V. Features of plasma electrolytic formation of manganese- and cobalt-containing composites on aluminum alloys. *Adv. Mater. Sci. Engin.* 2019. Vol. 2019. Article ID 6381291, 13 p. doi:10.1155/2019/6381291.
60. Каракуркчі Г. В., Ведь М. В., Єрмоленко І. Ю., Сахненко М. Д. *Електролітичні покриття сплавами заліза для зміцнення і захисту поверхні*. Харків: ФОП Панов, 2017. 200 с.
61. Karakurkchi A., Sakhnenko M., Ved' M., Yermolenko I., Pavlenko S., Yevsieiev V., Pavlov Y., Yemanov V. Determining features of application of functional electrochemical coatings in technologies of surface treatment. *East-Europ. J. Enterpr. Technol.* 2019. Vol. 3, No. 12 (99). P. 29–38. doi:10.15587/1729-4061.2019.171787.
62. Method of formation of oxide nanodisperse coatings on aluminium alloys: pat. 4978 Republic of Kazakhstan, C25D 3/12, C25D 11/02, C25D 11/04, C25D 11/06. 2019/1012.2; declar. 18.11.2019, publ. 29.05.2020, Bul. № 21.
63. Parsadanov I. V., Sakhnenko M. D., Khyzhnyak V. O., Karakurkchi H. V. Improving the environmental performance of engines by intra-cylinder neutralization of toxic exhaust gases. *Internal Combustion Engines*. 2016, Vol. 2. P. 63–67. doi: 10.20998/0419-8719.2016.2.12.
64. Low J., Yu J., Jaroniec M., Wageh S., Al-Ghamdi A. A. Heterojunction Photocatalysts. *Adv. Mater.* 2017. Vol. 29. 1601694. doi:10.1002/adma.201601694.
65. Wong Y. H., Affendy M. G., Lau S. K. Effects of anodisation parameters on thin film properties: a review. *Mater. Sci. Technol.* 2017. No. 33. P. 699–711. doi:10.1080/02670836.2016.1193654.

References (transliterated)

1. Suslov A. G., Bez'yazyichnyiy V. F., Panfilov Yu. V., Bishutin S. G. *Inzheneriya poverhnosti detaley: monografiya* [Engineering of parts surfaces]. Moscow, Mashinostroenie, 2008, 320 p.
2. Tokareva I. A., Bayrachnyiy B. I. Nanostrukturirovannyye anodnyie oksidnyie pokryitiya na ventilnyih metallah – zadachi i vozmozhnosti [Nanostructured anodic oxide coatings on valve metals – challenges and opportunities]. *Nanosystemy, nanomaterialy, nanotekhnolohiyi: Zbirnyk naukovykh prats'*, 2017, Vol. 15, no. 4, pp. 713–740.
3. Dearnly P. A. *Introduction to Surface Engineering*. Cambridge University Press, 2017, 325 p.
4. Fedyk I. Certified by battle. Ukrainian's armored vehicles in the combat actions in Donbass. *Ukrainian Defense Review*, 2017, no. 1, pp. 18–21.
5. Hulyayev A. V. Adaptatsiya systemy tekhnichnoho obsluhovuvannya i remontu ozbroyennya ta viys'kovoyi tekhniki do novoho vyhlyadu Zbroynykh Syl Ukrayiny [Adaptation of the system of maintenance and repair of armaments and military equipment to the new type of the Armed Forces of Ukraine]. *Systemy ozbroyennya i viys'kova tekhnika*. 2012. no. 4 (32). pp. 18–21.
6. Yar-Mukhamedova G. Sh., Sakhnenko N. D., Ved M. V. *Nanocomposite electrolytic coatings with defined functional properties*. Almaty: Kazakh University, 2020, 180 p.
7. Rudnev V. S. Multiphase Anodic Layers and Prospects of Their Application. *Prot. Met.*, 2008, Vol. 44, no. 3, pp. 263–272, doi:10.1134/S0033173208030089.
8. Rudnev V. S., Lukiyanchuk I. V., Vasilyeva M. S., Medkov M. A., Adigamova M. V., Sergienko V. I. Aluminum- and titanium-supported plasma electrolytic multicomponent coatings with magnetic, catalytic, biocide or biocompatible properties. *Surf. Coat. Technol.*, 2016, Vol. 307, Part C, 1219–1235, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.060.
9. Grison C., Escande V., Biton J. *Ecocatalysis. A New Integrated Approach to Scientific Ecology*. Elsevier, 2015. 100 p.
10. Kašpar J., Fornasiero P., Hickey N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. *Catal. Today*, 2003, Vol. 77, Iss. 4, pp. 419–449, doi: 10.1016/S0920-5861(02)00384-X.
11. □alak O. V., Karakurkchi H. V., Hrybnyuk Y. V. Fil'troventylyatsiyni ustanovky (ahrehaty) statsio-narni ta na broneob" yektakh [Filter ventilation units (units) stationary and on armored objects]. *Systemy ozbroyennya i viys'kova tekhnika*, 2016, no. 4(48), pp. 5–9.
12. Finishes, coatings, and sealants, for the protection of aerospace weapons systems. MIL-STD-7 179. Department of defense standard practice, 1997, 27 p.

13. Zunino J., Battista L., Colon N. U.S. Army Development of Active Smart Coatings™ System for Military Vehicles. *NSTI-Nanotech.*, 2005, Vol. 3, pp. 387–390.
14. Hamdy Makhlof A. S. *Handbook of Smart Coatings for Materials Protection*. Woodhead Publishing, 2014, 656 p.
15. Anodic coatings for aluminum and aluminum alloys. MIL-A-8625F, 2003, 25 p.
16. Ved M. V., Sakhnenko N. D., Karakurkchi A. V., Yermolenko I. Yu. Electroplating and functional properties of Fe-Mo and Fe-Mo-W coatings. *Iss. Chem. Chem. Technol.*, 2014, no. 5–6 (98), pp. 53–60.
17. Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Yermolenko I. Y., Nenastina T. A. Nanostructured Functional Coatings of Iron Family Metals with Refractory Elements. *Nanochemistry, Biotechnology, Nanomaterials, and Their Applications. NANO 2017*, 2018, Vol. 214, pp. 3–34, doi:10.1007/978-3-319-92567-7_1.
18. Yapontseva Y. S., Dikuser A. I., Kyblanovskii V.S. Study of the composition, corrosion, and catalytic properties of Co-W alloys electrodeposited from a citrate pyrophosphate electrolyte. *Surf. Engin. Appl. Electrochem.*, 2014, no. 50, pp. 330–336, doi:10.3103/S1068375514040139.
19. Silkin S., Gotelyak A., Tsyntaru N., Dikuser A. Size effect of microhardness of nanocrystalline Co-Wcoatings produced from citrate and gluconate solutions. *Surf. Engin. Appl. Electrochem.*, 2015, Vol. 51, pp. 228–234, doi:10.3103/S106837551503014X.
20. Tsyntaru N., Dikuser A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobanova Zh., Sidel'nikova S., Belevskii S., Yapontseva Yu., Bersirova O., Kublanovskii V. Tribological and corrosive characteristics of electrochemical coatings based on cobalt and iron superalloys. *Powder Metall. Met. Ceram.*, 2009, Vol. 48, no. 7–8, pp. 419–428, doi:10.1007/s11106-009-9150-7.
21. Bobanova Zh. I., Dikuser A. I., Cesiulis H., Tsyntaru N. I., Prosycevas I. Micromechanical and tribological properties of nanocrystalline coatings electrodeposited from citrate-ammonia solutions. *Russ. J. Electrochem.*, Vol. 45, no. 8, pp. 895–901, doi:10.1134/S1023193509080096.
22. Letov S. S., Serebrovskiy V. V., Afanasev E. A. Primenenie elektroosazhdennykh binarnykh pokrytiy na osnove zheleza dlya uprochneniya i vosstanovleniya detaley mashin [Application of iron-based electrodeposited binary coatings for hardening and restoration of machine parts]. *Instrument i tehnologii*, 2012, no. 2, pp. 26–32.
23. Gadalov V. N., Serebrovskiy V. I., Skripina Yu. V. Renovatsiya mashinostroitelnoy i selskhozaystvennoy tehniki galvanicheskimi zhelezohromistyimi pokrytiyami s primeneniem tsementatsii [Renovation of machine-building and agricultural machinery with electroplated iron-chromium coatings using cementation]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta*, 2012, no. 1–2, pp. 90–94.
24. Tsyntaru N., Cesiulis H., Donten M., Sort J., Pellicer E., Podlaha-Murphy E. J. Modern Trends in Tungsten Alloys Electrodeposition with Iron Group Metals. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2012, Vol. 48, no. 6, pp. 491–520, doi:10.3103/S1068375512060038.
25. Podlaha E. J., Landolt D. Induced codeposition: III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt and iron. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, Vol. 144, no. 5, pp. 1672–1680.
26. Podlaha-Murphy E. J. Electrodeposition of Ni-Fe-Mo-W Alloys. 1st Quarterly Report January-March, 2013. *NASF Surf. Technol. White Papers*, 2013, Vol. 77, no. 12, pp. 11–17.
27. Sun S., Bairachna T., Podlaha E. J. Induced Codeposition Behavior of Electrodeposited NiMoW Alloys. *J. Electrochem. Soc.*, 2013, Vol. 160, no. 10, pp. 434–440.
28. Silva M., Kola A., Duarte K., Sun S., Podlaha E.J. Plating of NiW, NiMo and NiMoW with and without Fe: Induced codeposition mechanism. *National Association for Surface Finishing Annual Conference and Trade Show, SUR/FIN 2014*, 2014, Vol. 1, pp. 575–596.
29. Yermolenko I. Yu., Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Sachanova Y. I. Composition, Morphology, and Topography of Galvanic Coatings Fe-Co-W and Fe-Co-Mo. *Nanosc. Res. Lett.*, 2017, Vol. 12, pp. 352, doi:10.1186/s11671-017-2128-3.
30. Sakhnenko M., Ved' M., Karakurkchi H., Yermolenko I., Zyubanova S. Resursozashchadzhuval'na tehnologiya vidnovlennya znoshenykh detaley [Resource-saving technology for restoration of worn parts]. *Intehrovani tehnolohiyi ta resursozberezhennya*, 2013, no 2, pp. 9–13.
31. Okada A. *Innovative materials for automotive industry*. New York: Nova Science Publishers, 2010. 147 p.
32. Glazoff M. V., Zolotorevsky V. S., Belov N. A. *Casting Aluminum Alloys*. Elsevier, Oxford, 2007, 544 p.
33. Lukiyanchuk I. V., Rudnev V. S., Tyrina L. M. Plasma electrolytic oxide layers as promising systems for catalysis. *Surf. Coat. Technol.*, 2016, Vol. 307, Part C, pp. 1183–1193.
34. Karakurkchi A. V., Sakhnenko M. D., Ved M. V., Gorohivskiy A. S., Galak O. V., Menshov S. M., Matykin O. V. Cobalt and manganese oxide catalytic systems on valve metals in ecotechnologies. *Prom. Mater. Proc. Appl. Electrochem.: monogr.* Kyiv : KNUTD, 2017, pp. 214–223.
35. Kolmykov D.V., Goncharov A.N. Kombinirovannyye metody uprochneniya [Combined methods of hardening]. *Bulletin of Sumy National Agrarian University*, 2012, Iss. 6 (24), pp. 46–50.
36. Mazurenko Ye. A., Herasymchuk A. I., Ovsyannykov V. P. Khimichne osazhennya z hazovoyi fazy, syntezy funktsional'nykh materialiv (ohlyad) [Chemical deposition from the gas phase, synthesis of functional materials (review)]. *Fizyka i khimiya tverdoho tila*, 2001, Vol. 2, no. 3, pp. 339–349.
37. Bobzin K., Ernst F., Richardt K., Schlaefer T., Verpoort C., Flores G. Thermal spraying of cylinder bores with the Plasma Transferred Wire Arc process. *Surf. Coat. Technol.*, 2008, Vol. 202, no. 18, pp. 4438–4443, doi:10.1016/j.surfcoat.2008.04.023.
38. Jiang B. L., Wang Y. M. Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys. *Surf. Engin. light alloys*, 2010, pp. 110–154, doi:10.1533/9781845699451.2.110.
39. Gupta P., Tenhundfeld G., Daigle E. O., Ryabkov D. Electrolytic plasma technology: Science and engineering – An overview. *Surf. Coat. Technol.*, 2007, Vol. 201, Iss. 21, pp. 8746–8760, doi:10.1016/j.surfcoat.2006.11.023.
40. Sakhnenko M. D., Ved' M. V., Karakurkchi H. V., Halak O. V. Osoblyvosti oderzhannya metaloksydnykh katalitychnykh system plazmovo-elektrolitychnym oksyduvannym alyuminiyu ta tytanu v pirofosfatnykh elektrolitakh [Peculiarities of obtaining metal oxide catalytic systems by plasma-electrolytic oxidation of aluminum and titanium in pyrophosphate electrolytes]. *Visnyk NTU «KhPI»*, 2016, no. 22 (1194), pp. 171–176.
41. Dudareva N. Yu., Abramova M. M. The Structure of Plasma Electrolytic Coating Formed on Al-Si alloys by the Micro Arc Oxidation Method. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2016, Vol. 52, no. 1, pp. 128–132, doi:10.1134/S2070205116010093.

42. Burange A. S., Gawande M. B. Role of Mixed Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, 2016, pp. 1–19.
43. Korotcenkov Gh. *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*. 2018, 618 p.
44. Sulka G. *Nanostructured Anodic Metal Oxides*. Elsevier, 2020, 484 p.
45. Krishtal M. M., Yasnikov I. S., Ivashin P. V., Polunin A. V. O primeneniі tehnologii mikrodogovogo oksidirovaniya dlya remonta i vosstanovleniya izdeliy iz siluminov [On the use of micro-arc oxidation technology for the repair and restoration of products made of silumin]. *Aviatsionnaya i raketno-kosmicheskaya tehnika*, 2012, no. 3 (34), pp. 225–228.
46. Krishtal M. M. Oxide Layer Formation by Micro-Arc Oxidation on Structurally Modified Al-Si Alloys and Applications for Large-Sized Articles Manufacturing. *Adv. Mater. Research*, 2009, Vol. 59, pp. 204–208, doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.59.204.
47. Butusov I. A., Dudareva N. Yu. Issledovanie vliyaniya mikrodogovogo oksidirovaniya na iznosostoykost porshnya DVS [Study of the effect of microarc oxidation on the wear resistance of the internal combustion engine piston]. *Nauka i obrazovanie*, 2013, no. 9, pp. 127–144.
48. Stepanov V. A. Uluchshenie ekspluatatsionnykh pokazateley avtomobiley mikrodogovyim oksidirovaniem dnish porshney dvigateley [Study of the effect of microarc oxidation on the wear resistance of the internal combustion engine piston]. *Science and world*, 2014, no. 1(5), pp. 115–117.
49. Marchenko A. P., Shpakovskiy V. V., Pylov V. V. Pidvyshhennya ekonomichnosti benzy novogo dvyguna na riznyx rezhy max roboty pry zastosuvanni chastkovodynamichnoyi teploizolyaciyi porshniv [Improving the efficiency of the gasoline engine in different modes of operation with the use of partial-dynamic insulation of pistons]. *Visnyk NTU «KhPI»*, 2013, no. 32(1005), pp. 106–110.
50. Marchenko A. P., Shpakovskiy V. V. Vliyanie korundovogo sloya na rabochih poverhnostyah porshney na protsess sgoraniya v DVS [The effect of the corundum layer on the working surfaces of the pistons on the combustion process in the internal combustion engine]. *Internal combustion engines*, 2011, no. 2, pp. 24–28.
51. Sakhnenko M., Karakurkchi A., Galak A., Menshov S., Matykin O. Examining the formation and properties of TiO₂ oxide coatings with metals of iron triad. *East-Europ. J. Enterp. Technol.*, 2017, Vol. 2, no. 11(86), pp. 4–10. doi:10.15587/1729-4061.2017.97550.
52. Khairy M., Zakaria W. Effect of metal-doping of TiO₂ nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes. *Egyptian J. of Petroleum.*, 2014, Vol. 23, pp. 419–426.
53. DohLeviL-MitroviL Z., DohLeviL-MitroviL Z., Stojadinovi L S., Lozzi L., Aškrabi E S., RosiL M., TomiL N., PaunoviL N., LazoviL S., NikoliL M. G., Santucci S. WO₃/TiO₂ composite coatings: Structural, optical and photocatalytic properties. *Mater. Res. Bull.*, 2016, Vol. 83, pp. 217–224, doi:10.1016/j.materresbull.2016.06.011.
54. Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Koziar M. Ternary cobalt-molybdenum-zirconium coatings for alternative energies. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, Vol. 421, Part A, pp. 68–76, doi:10.1016/j.apsusc.2017.01.196.
55. Ermolenko I. Yu., Sakhnenko N. D., Zyubanova S. I., Sachanova Yu. I. Methods for controlling the composition and morphology of electrodeposited Fe–Mo and Fe–Co–Mo coatings. *Surf. Engin. Appl. Electrochem.*, 2017, Vol. 53, no. 6. pp. 525–532, doi: 10.3103/S1068375517060138.
56. Sakhnenko N. D., Ved' M. V., Mayba M. V. *Konversionnyie i kompozitsionnyie pokrytiya na splavah titana: monogr. [Conversion and composite coatings on titanium alloys: monograph.]* Kharkov: NTU «KhPI», 2015, 176 p.
57. Sakhnenko N. D., Ved' M. V., Karakurkchi A. V. Effect of Doping Metals on the Structure of PEO Coatings on Titanium. *Intern. J. Chem. Engin.*, 2018, Vol. 2018, Article ID 4608485, 10 p., doi: 10.1155/2018/4608485.
58. Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Karakurkchi A. V., Gorohivskiy A.S. Synthesis of catalytic cobalt-containing coatings on alloy AL25 surface by plasma electrolytic oxidation. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 2017, Vol. 8, no. 1, pp. 73–79.
59. Karakurkchi A. V., Sakhnenko N. D., Ved' M. V., Luhovskiy I. S., Drobakha H. A., Mayba M. V. Features of plasma electrolytic formation of manganese- and cobalt-containing composites on aluminum alloys. *Adv. Mater. Sci. Engin.*, 2019, Vol. 2019, Article ID 6381291, 13 p., doi:10.1155/2019/6381291.
60. Karakurkchi H. V., Ved' M. V., Yermolenko I. Yu., Sakhnenko M. D. *Elektrolitychni pokryttya splavamy zaliza dlya zmitsnennya i zakhystu poverkhni* [Electrolytic coatings of iron alloys to strengthen and protect the surface]. Kharkiv: FOP Panov, 2017, 200 p.
61. Karakurkchi A., Sakhnenko M., Ved' M., Yermolenko I., Pavlenko S., Yevsieiev V., Pavlov Y., Yemanov V. Determining features of application of functional electrochemical coatings in technologies of surface treatment. *East-Europ. J. Enterp. Technol.*, 2019. Vol. 3, no. 12 (99), pp. 29–38, doi:10.15587/1729-4061.2019.171787.
62. Method of formation of oxide nanodisperse coatings on aluminum alloys: pat. 4978 Republic of Kazakhstan, C25D 3/12, C25D 11/02, C25D 11/04, C25D 11/06. 2019/1012.2; declar. 18.11.2019, publ. 29.05.2020, Bul. № 21.
63. Parsadanov I. V., Sakhnenko M. D., Khyzhnyak V. O., Karakurkchi H. V. Improving the environmental performance of engines by intra-cylinder neutralization of toxic exhaust gases. *Internal Combustion Engines*, 2016, Vol. 2, pp. 63–67, doi: 10.20998/0419-8719.2016.2.12.
64. Low J., Yu J., Jaroniec M., Wageh S., Al-Ghamdi A. A. Heterojunction Photocatalysts. *Adv. Mater.*, 2017, Vol. 29, 1601694, doi:10.1002/adma.201601694.
65. Wong Y. H., Affendy M. G., Lau S. K. Effects of anodisation parameters on thin film properties: a review. *Mater. Sci. Technol.*, 2017, no. 33, pp. 699–711. doi:10.1080/02670836.2016.1193654.

Відомості про авторів (About authors)

Каракуркчі Ганна Володимирівна – доктор технічних наук, старший дослідник, начальник навчального відділу Військового інституту танкових військ, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-1287-3859; e-mail: anyutikukr@gmail.com.

Hanna Karakurkchi – Doctor of Technical Sciences, Senior researcher, Head of the Training Department of the Military Institute of Armored Forces, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0002-1287-3859; anyutikukr@gmail.com.

Сахненко Микола Дмитрович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри фізичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-5525-9525; e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua.

Mykola Sakhnenko – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0002-5525-9525; e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua.

Єрмоленко Ірина Юрївна – доктор технічних наук, старший дослідник, доцент кафедри фізичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-5496-9621; e-mail: kirileshta72@gmail.com.

Irina Yermolenko – Doctor of Technical Sciences, Senior researcher, Associated Professor of the Department of Physical Chemistry, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0002-5496-9621; e-mail: kirileshta72@gmail.com.

Індигов Сергій Миколайович – аспірант кафедри фізичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0001-9156-3324; e-mail: serj86483@gmail.com.

Serhii Indykov – postgraduate, Department of Physical Chemistry, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0001-9156-3324; serj86483@gmail.com.

Горохівська Наталія Валентинівна – аспірант кафедри фізичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0001-7494-175X; e-mail: natagor989@gmail.com.

Natalia Horokhivska – postgraduate, Department of Physical Chemistry, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0001-7494-175X; natagor989@gmail.com.

Сарай Василь Володимирович – старший науковий співробітник науково-дослідної лабораторії Військового інституту танкових військ, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0003-0011-000X; e-mail: saraj.v.v@gmail.com.

Vasyl Sarai – senior researcher of research laboratory of Military Institute of Armored Forces, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0003-0011-000X; saraj.v.v@gmail.com.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Каракуркчі Г. В., Сахненко М. Д., Єрмоленко І. Ю., Індигов С. М., Горохівська Н. В., Сарай В. В. Функціональні електрохімічні покриття у технологіях подвійного призначення. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». 2021. № 2 (8). С. 101-112. doi: 10.20998/2413-4295.2021.02.15.

Please cite this article as:

Karakurkchi H., Sakhnenko M., Yermolenko I., Indykov S., Horokhivska N., Sarai V. Functional electrochemical coatings in dual-use technologies. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2021, no. 2 (8), pp. 101-112, doi:10.20998/2413-4295.2021.02.15.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Каракуркчи А. В., Сахненко Н. Д., Ермоленко И. Ю., Индыгов С. Н., Гороховская Н. В., Сарай В. В. Функциональные электрохимические покрытия в технологиях двойного назначения. *Вестник Национального технического университета «ХПИ»*. Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». 2021. № 2 (8). С. 101-112. doi:10.20998/2413-4295.2021.02.15.

АННОТАЦІЯ Проаналізовані технологічні підходи к примененію функціональних електрохімічних покриттів в технологіях громадянського і військового призначення. Показано, що існуючі технічні рішення направлені на рішення задач упрочнення поверхностей і детоксикації серед от забруднюючих агентів природного і штучного походження. Електрохімічні покриття на основі триади заліза, легіровані титаном металлами, підвищують корозійну стійкість, мікротвердість і зносостійкість поверхностей. Синтезовані методом плазменно-електролітного оксидування на сплавах алюмінію і титану гетерооксидні покриття, допировані перехідними металлами, мають каталітичні властивості по нейтралізації токсичних речовин в газовій і рідкій фазах. Досліджені особливості електрохімічного формування функціональних покриттів на конструкційних матеріалах різного типу. Показано, що катодним осадженням постійним і імпульсним током на низькоуглеродистій сталі і серому чугуні формуються рівномірні тернарні покриття Fe-Mo-W і композиційні системи Fe-Co-Mo (Fe-Co-W), які мають підвищену корозійну стійкість і механічними показателями в порівнянні з матеріалом метал-носія. Отримані тонкослойні покриття рекомендовані для відновлення і упрочнення зношених поверхностей, в частині в технологіях ремонту озброєння і військової техніки. Встановлено, що плазменно-електролітною обробкою порицевого силуміна в щелочних розчинах на основі дифосфатів синтезовані гетерооксидні системи, які проявляють активність в зниженні токсичних викидів двигателів внутрішнього згорання і часового витрати палива. Показано, що нанокмполімерні покриття на титані проявляють фотокаталітичну активність по деструкції модельних забруднюючих агентів. Отримані матеріали мають комплекс підвищених функціональних властивостей і є перспективними для застосування в промисловому і ремонтному виробництві, в т.ч. для сектору безпеки і оборони.

Ключевые слова: електрохімічне покриття; плазменно-електролітне оксидування; катодне осадження; нанокмполімер; функціональні властивості

Надійшла (received) 03.05.2021