

УДК 621.357

*Д.С. Андрушук, М.Д. Сахненко, В.О. Хижняк, М.М. Проскурін***ФОРМУВАННЯ КАТАЛІТИЧНИХ ПОКРИВІВ НА СПЛАВАХ АЛЮМІНІЮ ПЛАЗМОВО-ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИМ ОКСИДУВАННЯМ***Національний технічний університет „Харківський політехнічний інститут”*

*Розглянуто особливості оксидування ливарного високолегованого алюмінієвого сплаву АЛ25 з лужно-перманганатних розчинів методом плазово-електролітичного оксидування. Встановлений режим оксидування за якого елементи в покритті розподіляються рівномірно по всій поверхні, а стехіометричний індекс в оксидах  $MnO_x$  становить  $x = 1,71 - 1,87$ , що в свою чергу приводить до високих показників каталітичної активності синтезованого матеріалу. Проведено тестування отриманих манганвмісних оксидних систем в модельних реакціях безполум'яного окислення бензолу та конверсії  $CO$  до  $CO_2$ .*

**Вступ**

Метод ПЕО – плазово-електролітичного оксидування, що також називається мікродуговим, мікроплазовим та анодно-іскровим оксидуванням, дозволяє формувати на вентильних металах і їх сплавах анодні шари, що містять поряд з оксидом основного металу оксиди і сполуки на основі компонентів електроліту. Одним з перспективних напрямів застосування таких матеріалів є гетерогенний каталіз, зокрема для підвищення екологічних показників дизельних ДВЗ. Наприклад, формування манганвмісного оксидного матеріалу на поверхні камери згоряння в перспективі сприятиме зниженню температури запалювання вуглеводнів та більш повному їх згорянню, що значно знизить кількість монооксиду карбону та унеможливить утворення токсичних оксидів нітрогену.

Досліджується високолегований алюмінієвий сплав АЛ25, з якого формують деталі дизельних ДВЗ, зокрема поршні. Оксидування сплавів такого типу значно ускладнюється через нерівномірне розподілення компонентів сплаву в поверхневому шарі, а також через відмінність фізико-хімічних властивостей.

Для порівняння, питомий електричний опір оксиду алюмінію на 14 порядків вище, ніж опір оксиду купруму (II), а діоксид кремнію за температури 1600 °С з діелектрика стає провідником, що також вносить вагомий негативний внесок при обробці сплаву методом ПЕО, зважаючи на те, що температура в розрядних каналах сягає 1800 °С.

Задачами роботи було отримання оксидного манганвмісного покриття на високолегованому алюмінієвому сплаві АЛ25; обґрунтування компонентів електроліту та їх концентрацій; режиму оксидування та порівняння робочих характеристик дизельного двигуна із встановленим в ньому серійним поршнем та поршнем з манганвмісним покритвом.

**Експериментальна частина**

В попередніх роботах обґрунтовано робочий склад лужно-перманганатного електроліту. Оксидування проводили з постійним перемішуванням розчину у скляній комірці з подвійними стінками,

між якими задля охолодження електроліту до 25-30 °С циркулювала проточна вода. Катод графітний.

На початкових етапах дослідження оксидування проводили протягом 30-60 хв. густиною струму 15-25 А/дм<sup>2</sup>. Понад 60 хв. оксидування виявилось недоцільним через перехід з мікродугового режиму у наступний, де утворюються стійкі локалізовані електродуги великої потужності, які руйнують поверхню. За даними рентгенофлуорисцентного аналізу синтезований матеріал має високі показники вмісту мангану (33,4-39,7 ат.% проти 8 ат.% в сплаві) та його рівномірний розподіл в поверхневому шарі. Найефективнішим виявився режим оксидування за  $j=15$  А/дм<sup>2</sup> – в цьому випадку формуються покриття, що містять 92 % оксидів мангану складу  $MnO_{1,87}$ , а сформовані за  $j=20$  А/дм<sup>2</sup> містять 87 % оксидів мангану складу  $MnO_{1,63}$ . Підвищення стехіометричного індексу  $x$  в оксидах  $MnO_x$  свідчить про утворення більшої кількості  $MnO_2$ , який виявляє найвищі каталітичні властивості серед оксидів мангану, зокрема і в процесах окиснення вуглеводнів.

В подальшому формування манганвмісного покриття проводили у дві стадії: на першій густиною струму 15-20 А/дм<sup>2</sup> до появи стабільного іскріння (область мікродугових розрядів), на другій стадії густину струму знижували в 2-4 рази. Загальний час оксидування 40-60 хв.

Під час першої стадії з поверхні зразку витрапляється значна кількість легуючих компонентів сплаву (Cu, Fe, Ni тощо) і здебільшого залишаються Al та Si, що підтверджується елементним аналізом. Формується щільний оксидний шар, з ростом товщини якого напруга досягає критичного значення і виникає електричний пробій.

На другій стадії при зменшенні густини струму напруга, що цілком природньо, зменшується, але вже за декілька хвилин приймає попереднє значення (рис. 1) і формування покриття продовжується, але за нижчої потужності мікродугових розрядів, внаслідок чого дисперсність сформованого

покриву зменшується, а розмір зерна відносно одне одного вирівнюється, в порівнянні з матеріалами, отриманими за одностійним режимом.

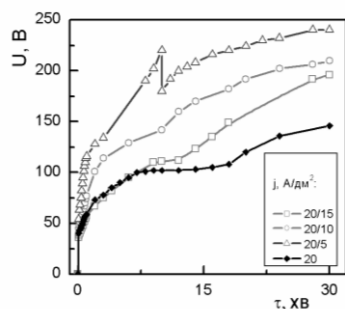


Рис. 1 Хронограми напруги формування манганвмісного оксидного покриття на сплаві АЛ25

Раніше манганвмісний матеріал тестували в модельних реакціях безполум'яного окиснення бензолу і відновлення оксидів нітрогену. Отримані результати були близькими до показників каталізаторів платинової групи, а у випадку відновлення оксидів нітрогену незначно перевищували їх.

Сформований на поршні ДВЗ оксидний манганвмісний матеріал тестували в одноциліндровому дизельному двигуні за навантаження в 1400 обертів на хвилину. Отримані показники порівнювали з даними, отриманими раніше на цьому ж поршні за тих самих умов, але без каталітично-активного шару (рис. 2). Як видно із залежностей на рис. 2 а, температура відпрацьованих газів як у випадку із серійним поршнем, так і з сформованим на ньому манганвмісним матеріалом, суттєво не відрізняється, а кількість оксидів азоту зменшилась тільки за високих значень обертового моменту та температури близько 450-470 °С (рис. 2 с). Такі результати можна пояснити недостатнім часом для проходження реакції на каталітично-активній поверхні через високу швидкість потоку газо-паливної суміші, а також надлишком кисню. Оксиди мангану проявляють каталітичні властивості в процесах окиснення вуглеводнів завдяки здатності руйнувати кисневі зв'язки, тому каталізатор „працює” здебільшого з киснем повітря, а не з вуглеводнями.

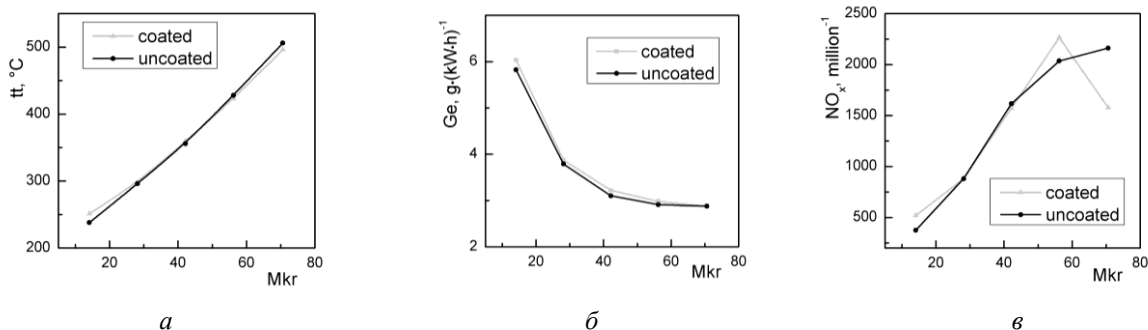


Рис. 2 Залежність температури відпрацьованих газів (tt), витрати пального (Ge) та кількості оксидів нітрогену ( $NO_x$ ) від обертового моменту двигуна (Mkr)

### Висновки

Доведено можливість формування манганвмісного оксидного матеріалу методом ПЕО на алюмінієвому сплаві з високим вмістом кремнію АЛ25. Визначено оптимальний склад електроліту та режим окиснення для отримання компактного матеріалу з високим вмістом мангану, розвиненою поверхнею та майже повній відсутності в ній легувальних домішок. Тестування отриманого на поршні ДВЗ покриття показало його низьку ефективність за умов роботи дизельного ДВЗ, що дає ши-

рокий простір для удосконалення технології з метою підвищення ефективності каталітичного матеріалу та екологічних показників дизельного автотранспорту.

### Список літератури:

1. Вєдь М.В. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей [Текст]: моногр. / М.В. Вєдь, М.Д. Сахненко. – Харків: НТУ "ХПІ". – 2010.

### FORMATION OF CATALYTIC COVER IN ALUMINUM ALLOY BY PLASMA-ELECTROLYTIC OXIDATION

D.S. Androschuk, M.D. Sakhnenko, V.O. Khyzhnyak, M.M. Proskurin

Features of oxidation by aluminum high-doped alloy AL25 in alkaline-permanganate solutions by plasma-electrolytic oxidation are reviewed. Oxidation mode in which elements are evenly distributed on all surface in the coating, and a stoichiometric index oxides  $MnO_x$  is  $x = 1,71 - 1,87$ , which in turn leads to high rates of catalytic activity of the synthesized material is identified. Obtained oxide systems containing manganese in model reactions of no-flame benzene oxidation and conversion of CO to  $CO_2$  are tested.

Key words: method of PEO, aluminum high-doped alloy, manganese oxides, catalysis, internal combustion engines.