

УДК 621.35

Д.С. Андрушук, М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, Т.П. Ярошок

ФОРМУВАННЯ ПОКРИТТІВ ОКСИДАМИ МАНГАНУ НА ВИСОКОЛЕГОВАНИХ СПЛАВАХ АЛЮМІНІЮ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Для глибокого окиснення пального та конверсії СО в СО₂ у двигунах внутрішнього згоряння запропоновано нанесення змішаних мангановмісних оксидів з високою каталітичною активністю безпосередньо на поверхню поршня. Доведено можливість формування такої металоксидної системи з лужно-манганатного електроліту методом плазмово-електролітичного оксидування поверхні ливарного алюмінієвого сплаву марки АЛ25, що застосовується для виготовлення поршневої групи дизельних двигунів. За результатами аналізу анодних поляризаційних залежностей в розчинах варійованого складу і концентрацій обґрунтовано склад робочого електроліту та раціональні параметри електролізу. Досліджено вплив параметрів оксидування та часу оброблення сплаву на морфологію, вміст і склад оксидів мангану. Показано, що підвищення густини струму сприяє зростанню вмісту мангану в оксидному покритті, розвиненню поверхні, що забезпечує каталітичну активність в реакції окиснення оксиду карбону (II).

Ключові слова: сплав АЛ25, плазмово-електролітичне оксидування, металоксидна система, оксиди мангану, каталітична активність.

Вступ

Екологічна небезпека та енергетичні витрати, пов'язані з експлуатацією двигунів внутрішнього згоряння (ДВЗ), висувають у низку першочергових завдань економії палива та зниження рівня забруднення довкілля. Існує низка способів, що забезпечують ефективне використання палива у ДВЗ [1,2] та розв'язання проблеми знешкодження шкідливих газових викидів автотранспорту [3], але наразі окреслені питання вирішуються окремо і залишаються актуальними. Одним з перспективних шляхів підвищення енергоефективності і екобезпеки ДВЗ вбачається нанесення каталітично-активних покриттів на поверхню камери згоряння, головним чином кришку поршня, що безпосередньо контактує з газовою сумішшю, яку виготовляють з високолегованих сплавів алюмінію АЛ9, АЛ25 та АК4 [4], що, зокрема дозволить знизити температуру запалювання газової суміші та забезпечити її більш повне використання, а також зменшити ризик утворення токсичних газів (оксидів нітрогену і СО).

З огляду робіт, присвячених одержанню каталізаторів без вмісту високовартісних металів, витікає перспективність систем на основі мангану [5]. Манган та його сполуки посідають ви-

няткове місце серед каталізаторів, а значний інтерес до манган (IV) оксиду обумовлений наявністю значної кількості його модифікацій, які відрізняються за електрохімічними і хімічними властивостями. Каталітичні властивості вищих оксидів мангану використовують, головним чином, у процесах глибокого окиснення метану, пропілену, ізооктану, циклогексану, бензену, ацетилену та інших органічних сполук, але найвищу каталітичну дію оксид мангану (IV) виявляє в процесах окиснення карбон (II) оксиду.

Серед гальванічних методів оброблення алюмінію та його сплавів плазмове електролітичне оксидування ПЕО (яке також називають мікроплазмовим або анодно-іскровим оксидуванням) наразі є найбільш поширеним та вельми перспективним. Це обумовлено як технологічністю [6,7] і можливістю формування покриттів варійованої товщини, так і, безумовно, фізико-хімічними та фізико-механічними властивостями одержуваних покриттів [8]. Завдяки включенню компонентів електроліту до складу покриття утворюється міцно зчеплений з підкладкою шар, що містить як оксиди основного металу, який формує матрицю, так і оксиди допанту. З огляду на можливості, які надає ПЕО, вельми привабливим вбачається створен-

ня покриттів складними оксидами, яким притаманні каталітичні властивості в гетерофазових перетвореннях, на поверхні носіїв зі сплавів алюмінію в одній ванні. Зважаючи на попередній досвід нанесення покриттів змішаними оксидами на сплави алюмінію А99 та Д16 [9,10], є підстави очікувати, що ПЕО високолегованого сплаву АЛ25 у манганвмісних лужних розчинах дозволить формувати композитне покриття нестехіометричними оксидами мангану, інкорпорованими у матрицю оксиду алюмінію.

Мета роботи полягала в визначенні впливу складу електроліту і режимів ПЕО сплаву марки АЛ25, який застосовується для виготовлення поршневої групи дизельних двигунів внутрішнього згоряння, на склад, морфологію та каталітичну активність одержаного покриття.

Експериментальна частина

Досліджували анодну поведінку та особливості ПЕО сплаву алюмінію марки АЛ25, до складу якого входить значна кількість легувальних компонентів, мас. %: Si – 11,0–13,0; Cu – 1,5–3,0; Ni – 0,8–1,3; Mg – 0,8–1,3; Mn – 0,3–0,6; Fe ≤ 0,8; Zn ≤ 0,8; Ti ≤ 0,2; Pb ≤ 0,1; Sn ≤ 0,02; Cr ≤ 0,2. Підготовку зразків здійснювали за стандартною методикою, яка включала механічне очищення дрібнозернистим шліфувальним папером, знежирення або травлення в розчині калію гідроксиду, промивання та сушіння.

Електроліти готували з реактивів марки «х.ч.», концентрацію гідроксиду калію змінювали в діапазоні 0,005–0,010 моль/дм³, манганату (VII) калію – 0,05–0,20 моль/дм³ відповідно до попереднього доробку щодо ПЕО алюмінію А99 [11].

Анодні вольтамперограми при варіюванні швидкості поляризації s (розгортки потенціалу) одержували за допомогою потенціостата ПІ-50-1.1 з програматором ПР 8. Поляризаційні вимірювання виконували в стандартній термостатованій триелектродній комірці з нерозділеними анодним і катодним просторами при температурі $20 \pm 1^\circ\text{C}$, катод – сталь марки Х18Н10Т. Хлоридосрібний електрод порівняння приєднували до комірки електролітичним ключем, всі потенціали в роботі перераховано та наведено за НВЕ. Перемішування електроліту здійснювали магнітною мішалкою ММ-5.

Процес плазмово-електролітичного оксидування здійснювали в скляній термостатованій комірці з подвійними стінками, між якими задля охолодження робочого розчину циркулювала проточна вода. ПЕО виконували в гальваностатичному режимі, густину струму підтримували в інтервалі 10–25 А/дм² джерелом постійного струму марки Б5-50. Процес здійснювали при постійному перемішуванні та охолодженні електроліту до 25–28^oС, термін оброблення варіюва-

ли в інтервалі 30–90 хв.

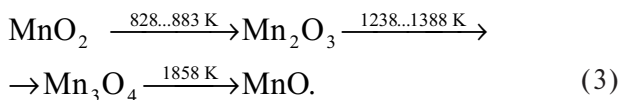
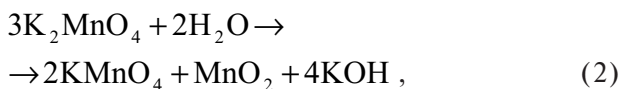
Хімічний склад оксидних покриттів, як і раніше [10], визначали методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії на енергодисперсійному спектрометрі INCA Energy 350. Рентгенофлуоресцентний аналіз виконували з використанням портативного спектрометра «СПРУТ» з відносним стандартним відхиленням 10^{-3} – 10^{-2} , похибка визначення вмісту компонентів становила ± 1 мас.%. Морфологію поверхні досліджували сканівним електронним мікроскопом (СЕМ) ZEISS EVO 40XVP шляхом реєстрації вторинних електронів.

Каталітичні властивості змішаних оксидних систем тестували в реакції окиснення оксиду карбону (II) до оксиду карбону (IV). Експеримент виконували на лабораторному стенді в трубчастому проточному реакторі з кварцового скла з коаксіально намотаною нагрівальною спіраллю. Зразки зі сплаву АЛ25 розміром 10×10 мм з нанесеним оксидним покриттям товщиною 10–20 мкм планарно фіксували на стрижні з нержавіючої сталі, розділяючи скляними прокладками, та розміщували в реакторі. Загальна площа вкритої оксидним шаром поверхні становила 0,10–0,15 дм², питома площа залежно від режиму нанесення перевищувала загальну у 20–30 разів. Вихідну суміш повітря з оксидом карбону (II) концентрацією 1,0 об.%. подавали в реактор об'ємом $1,5 \cdot 10^{-2}$ дм³ зі швидкістю 1,5 дм³/год. Температуру в реакторі поступово підвищували від 20 до 450^oС зі швидкістю 1^oС/с. Концентрацію СО на вході та виході з реактора фіксували сигналізаторами-аналізаторами «Дозор».

Теоретична частина

Особливості оксидування високолегованих сплавів алюмінію обумовлені наявністю низки чинників, серед яких: різниця хімічних властивостей і питомого електричного опору оксидів алюмінію та легувальних компонентів, термостійкість означених речовин і температурна залежність їх опору [12]. Оскільки в зоні іскрових розрядів відбувається локальне підвищення температури до 2000 К, то саме останні фактори є вирішальними для забезпечення стабільного перебігу ПЕО. Наприклад, для сплаву АЛ25, збагаченого кремнієм, електрична провідність оксидів алюмінію і кремнію суттєво зростає з температурою, але для SiO₂ градієнт опору на три порядки вищий (таблиця). Отже, на поверхні сплаву в околі оксидів кремнію не варто очікувати сталого іскріння, яке і забезпечує утворення оксидів мангану внаслідок перебігу термохімічних реакцій за участю KMnO₄ та проміжних продуктів:





Питомий електричний опір оксидів основних компонентів сплаву АЛ25

Метал	Оксид	Питомий електричний опір (Ом·см) при Т (К)	
		293	1873
Al	Al ₂ O ₃	3·10 ¹⁴	10–20
Si	SiO ₂	10 ¹⁶	0,9

Втім, якщо ж взяти до уваги схильність кремнію до окиснення у лужному середовищі при потенціалах $-0.3...0.0 \text{ В}$ [13] з утворенням розчинних сполук:

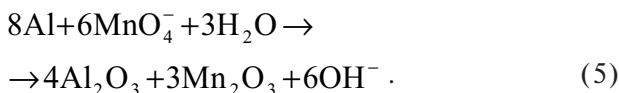


можна, на наш погляд, знизити вміст кремнію у поверхневих шарах і, тим самим, створити умови для сталого ПЕО сплаву.

Таким чином дослідження анодної поведінки сплаву АЛ25 є необхідною передумовою для обґрунтування складу електроліту і режимів окисдування.

Результати та їх обговорення

Стационарний потенціал (E_c) алюмінію А99 в розчині $0,005 \text{ М КОН} + 0,05 \text{ М КМnO}_4$ становить $-0,61 \text{ В}$, що перевищує E_c у лужному електроліті без додавання манганату (VII) калію на 50 мВ і є свідченням хімічного окиснення алюмінію:



Анодні вольтамперограми містять ділянки активного розчинення і утворення оксиду алюмінію, типові для металів, схильних до пасивації, але водночас, в інтервалі потенціалів $(+1,5) - (+2,5) \text{ В}$ з'являється хвиля (рис. 1,а), яка відповідає окисненню нестехіометричних оксидів мангану, утворених компонентами електроліту за реакцією (5). При підвищенні концентрації лугу до $0,01 \text{ М}$ при сталій концентрації KMnO_4 (рис. 1,б), стационарний потенціал практично не змінюється ($E_c = -0,605 \text{ В}$), що є додатковим свідченням

перебігу реакції (5), а хвиля стає більш вираженою, потенціал її початку зсувається в позитивному напрямку до $2,4 \text{ В}$, але густина струму окисдування зменшується майже в 4 рази. Варіювання швидкості поляризації не впливає на форму вольтамперограм, але в розчині з меншою концентрацією гідроксиду калію процес окисдування перебігає швидше, що є підставою застосування саме його для ПЕО алюмінію та його сплавів.

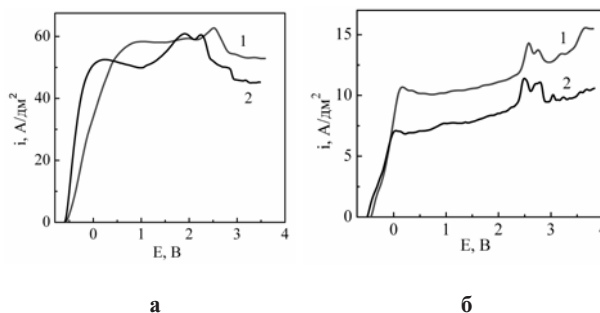


Рис. 1. Анодні вольтамперограми алюмінію А99 в розчинах $0,005 \text{ М КОН} + 0,05 \text{ М КМnO}_4$ (а), $0,01 \text{ М КОН} + 0,05 \text{ М КМnO}_4$ (б) на фоні $1 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$; s , мВ/с: 100 (1); 50 (2)

Здійснені дослідження показали, що стационарний потенціал сплаву АЛ25 на $0,2 - 0,3 \text{ В}$ вищий за E_c алюмінію А99 в розчинах однакового складу, що пояснюється наявністю у складі АЛ25 більш позитивних металів (міді, нікелю, заліза), фази $\alpha, \alpha + \text{Si}$, CuAl_2 та інтерметалідів (Fe , Cu , Ni). Внаслідок цього і характер вольтамперограм АЛ25 суттєво відрізняється (рис. 2) від поляризаційних залежностей А99: на першій ділянці струм повільно зростає, але не перевищує 25 А/дм^2 , а в інтервалі потенціалів від $+2,8$ до $+3,0 \text{ В}$ спостерігається стрімке зростання струму та виникає хвиля, яка відповідає окисдуванню компонентів сплаву. Менші значення струму на першій ділянці пояснюються утворенням нерозчинних оксидів і гідроксидів легувальних елементів основної природи (Cu , Ni , Mg), а наступне значне підвищення швидкості відповідає їх розчиненню, яке сприяє гомогенізації поверхні та стабілізації процесу окисдування. Слід відзначити, що тенденція до зниження густини струму з підвищенням концентрації як лугу, так і манганату (VII) калію, на вольтамперограмах АЛ25 залишається такою самою, як і для алюмінію А99.

Таким чином, за результатами аналізу вольтамперограм можна для здійснення ПЕО сплаву АЛ25 рекомендувати електроліт складу, моль/дм³: $0,005 \text{ КОН}$ та $0,05 \text{ КМnO}_4$, та густина струму $10 - 25 \text{ А/дм}^2$.

Результати СЕМ, рентгеноспектрального і рентгенофлуоресцентного аналізу свідчать про утворення на поверхні сплаву АЛ25 переважно

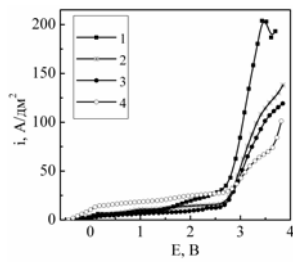


Рис. 2. Анодні поляризаційні залежності сплаву АЛ25 в розчинах: 0,005 М КОН+0,05 М КМnO₄ (1); 0,005 М КОН+0,2 М КМnO₄ (2); 0,01 М КОН+0,05 М КМnO₄ (3); 0,01 М КОН+0,2 М КМnO₄ (4) на фоні 1 М Na₂SO₄; s=100 мВ/с

нестехіометричних оксидів мангану (рис. 3), незначної кількості оксиду алюмінію (до 4 ат.% у перерахунку на метал) і, що найбільш вагоме, у поверхневому шарі залишаються лише сліди кремнію, а інші легувальні елементи відсутні [14]. З аналізу елементного складу витікає, що з підвищенням початкової густини струму вміст мангану в покритті зростає (рис. 3,а та 3,б), а кількість кисню та інших елементів зменшується. Покриття, сформоване при $j=20$ А/дм², містить понад 87% оксидів мангану складу MnO_{1,63} (рис. 3,а), а при $j=15$ А/дм² (рис. 3,б) формується покриття з вмістом 92% оксидів мангану складу MnO_{1,87} (рис. 3,б). Високі значення стехіометричного індексу x в оксидах MnO_x свідчать про наявність у складі покриттів MnO₂, який виявляє найвищі каталітичні властивості серед оксидів мангану [5], зокрема і в процесах окиснення вуглеводнів.

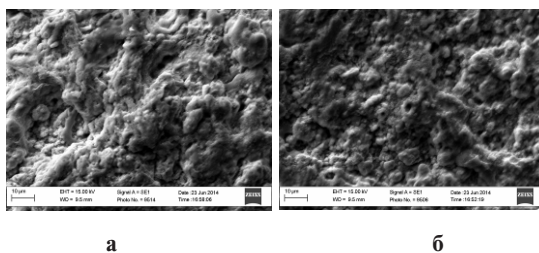


Рис. 3. Морфологія та склад поверхні після оксидування. Густина струму, А/дм²: 20(а); 15(б). Вміст елементів, ат.%:
а – О – 59,49; Мn – 36,62; Al – 3,32; Si – 0,58;
б – О – 62,06; Мn – 33,25; Al – 3,82; Si – 0,87

Отже, для одержання збагаченого оксидом мангану (IV) покриття доцільно використовувати меншу густину струму оксидування, але при цьому процес стає тривалішим і менш стабільним. Серія виконаних експериментів за постійного перемішування та охолодження електроліту довела, що якість покриттів змішаними оксидами зростає, якщо процес здійснювати в одному електроліті, але у дві стадії.

На першій стадії ПЕО здійснювали при гус-

тині струму 20 А/дм² до досягнення стану стабільного іскріння U_i. Характер формувальних залежностей (рис. 4) свідчить, що стрімке зростання напруги на цьому етапі відповідає утворенню фазового оксиду алюмінію, а вища густина струму сприяє видаленню з поверхневого шару легуючих компонентів сплаву (Si, Cu, Ni, Fe), наявність яких дестабілізує процес. Саме гетерогенність складу сплаву і обумовлює деяку різницю напруги іскріння і швидкості змінення напруги на початкових ділянках формувальних залежностей у перші хвилини ПЕО (рис. 4).

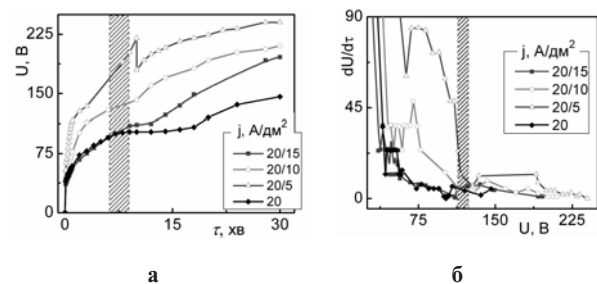


Рис. 4. Формувальні залежності (а) та швидкість змінення напруги (б) при формуванні покриття змішаними оксидами на сплаві АЛ 25 в електроліті складу, моль/дм³: 0,005 КОН та 0,05 КМnO₄. Заштриховані області відповідають початку іскріння (а) та напрузі іскріння (б)

Слід відзначити, що через інтенсивне забарвлення електроліту точно зафіксувати значення напруги, за якої починається іскріння U_i, доволі складно, але за непрямыми ознаками (випаровування електроліту під дією мікророзрядів, яке супроводжується характерним «шипінням») встановлено, що U_i відповідає інтервалу 125...135 В. Такий саме діапазон (заштрихована область) візуалізується на залежностях у координатах dU/dt–U (рис. 4,б). Якщо здійснювати ПЕО в одну стадію при сталій густині струму 20 А/дм² (рис. 4,а) кінцева напруга оксидування не перевищує 150 В, а процес супроводжується утворенням електричної дуги та руйнуванням покриття. Тому після досягнення напруги іскріння переходили до другої стадії формування шляхом зменшення густини струму до 5–15 А/дм², яка відповідає саме мікродуговому режиму. При $j \leq 5$ А/дм² вміст оксиду мангану (IV) в покритті був найменшим, а кінцева напруга ПЕО – найвищою і сягала 230 В, що, імовірно пов'язано з домінуванням процесу формування щільного фазового оксиду алюмінію з високими діелектричними властивостями. Густина струму 10–15 А/дм² забезпечує підвищення вмісту MnO₂ в покритті, навіть порівняно з $j=20$ А/дм². Таким чином, оптимальна, з огляду на вміст мангану та якість покриття, густина струму другої стадії ПЕО знаходиться у межах 10–15 А/дм².

Товщина оксидного покриття залежно від

терміну оксидування становила 5...30 мкм. Технологічно обґрунтований час оксидування сплаву знаходиться в межах 40...50 хв. В першу чергу слід відзначити, що саме в цьому часовому інтервалі досягається максимальний приріст маси, а, по-друге, формується високорозвинене та рівномірне покриття з високою адгезією до підкладки. При зменшенні часу оброблення на поверхні зразків утворюється гладкий, нерівномірний шар покриття (наявні області, де покриття взагалі відсутнє) світло-коричневого кольору з мінімальним приростом маси. Натомість, при оксидуванні сплаву понад 50 хв маса зразків зростає несуттєво, але процес супроводжується утворенням електричної дуги, що "розбиває" поверхню, і покриття стає поруватим і крихким.

Тестування каталітичної активності оксидних покриттів в модельній реакції окиснення оксиду карбону (II) до оксиду карбону (IV) довело, що температура початку реакції на контактах з вмістом мангану 30...35 ат.% становить 495 К, а повна конверсія досягається при 570 К, аналогічні характеристики для платинових каталізаторів складають 490 і 570 К відповідно. Слід зауважити, що при зменшенні вмісту мангану в оксидній системі до 20 ат.% означені температури зростають, але в межах 10 К. Отже висока каталітична активність одержаних матеріалів складає підґрунтя перспективи їх використання в робочих камерах ДВЗ [15] для забезпечення більш повного згоряння палива.

Висновки

1. Сформульовано і експериментально доведено робочу гіпотезу про можливість формування мангановмісних оксидних покривів на високолегованого сплавах алюмінію в режимі плазмоелектролітного оксидування при створенні умов для гомогенізації складу поверхневих шарів металу-носія.

2. За результатами аналізу анодних поляризаційних залежностей алюмінію АЛ 99 та його високолегованого сплаву АЛ25 обґрунтовано компонентний склад та концентрації лужно-манганатного розчину електроліту, що дозволяють одержувати щільні оксидні покриття з високою адгезією.

3. Встановлено вплив режиму оксидування на вміст мангану в покритті, його морфологію та каталітичні властивості. За попередніми оцінками одержане покриття може застосовуватись безпосередньо в камері згоряння ДВС для збільшення екологічності дизельного автотранспорту.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Васильев И.П., Ключ О.В. Внутрицилиндровый ка-

тализ в дизелях. Калининград, КГТУ, 2008. – 133 с.

2. *Перспективы* применения в автомобилях оксидных пленочных катализаторов, сформированных плазменно-электролитическим оксидированием / Кондриков Н.Б., Руднев В.С., Васильева М.С., Тырина Л.М., Яровая Т.П., Рожков А.В. // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2005. – Т.13. – № 6. – С.851-853.

3. *Ведь М.В., Сахненко М.Д.* Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей: монографія. – Харків: НТУ «ХПІ», 2010. – 272 с.

4. *Лоза К.Н., Митяев А.А., Волчок И.П.* Высококачественный сплав для поршней // *Вестник двигателестроения*. – Запорожье: ЗНТУ. – 2012. – № 1. – С.135-137.

5. *High-Performance Manganese Oxide Catalysts for CO Oxidation.* / Ivanova N.D., Ivanov S.V., Boldyrev E.I. et al. // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2002. – Vol.75 – № 9 – P.1452-1455.

6. *Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions* / Snizhko L.O., Yerokhin A.L., Pilkington A., Gurevina N.L. et al // *Electrochimica Acta*. – 2004. – Vol.49. – P.2085-2095.

7. *Surface characterisation of DC plasma electrolytic oxidation treated 6082 aluminium alloy: Effect of current density and electrolyte concentration* / Khan R.H.U., Yerokhin A.L., Li X., Dong H. et al. // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – Vol.205. – № 6. – pp.1679-1688.

8. *Comparison of Micro Arc Oxidation and Friction Stir Processed Coatings on Aluminum Alloy* / Sudheer B., Raghu R.R., Anand P.L., Prasad R.K., Raja K.S., Misra M. // *Chemical & Metallurgical Engineering*. – 2010. – Vol.33. – № 5. – pp.37 – 41.

9. *Закономерности* электросинтеза оксидов на сплавах алюминия / Е.В. Богоявленская, Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь, Т.П. Ярошок // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2008. – № 1. – С.131-136.

10. *Ведь М.В., Сахненко Н.Д.* Формирование покрытий оксидами марганца и кобальта на сплавах алюминия // *Коррозия: материалы, защита*. – 2007. – № 10. – С.36-40.

11. *Ведь М.В., Сахненко Н.Д., Богоявленская Е.В.* Моделирование процесса формирования покрытий смешанными оксидами на алюминии // *Коррозия: материалы, защита*. – 2011. – №8. – С.42-47.

12. *Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шапльгин И.С.* Химические и физические свойства простых оксидов металлов. – Москва: Наука. – 1983. – 239 с.

13. *Mchardy J., Ludwig N.J.*, *Electrochemistry of Semiconductors and Electronics: Processes and Devices*. – Noyes Publications. – 1992. – 375 p.

14. *Формирование* каталитически активных покрытий на рабочих поверхностях камер сгорания. / М.В. Ведь., Н.Д. Сахненко, Д.С. Андрощук, Т.П. Ярошок // *Двигатели внутреннего сгорания*. – 2014. - №2. – С.73-76.

15. *Ведь М.В., Сахненко Н.Д., Богоявленская Е.В.*, Организация рабочего процесса в камере сгорания ДВС в присутствии каталитических материалов. // *Двигатели внутреннего сгорания*. – 2013. - №2. – С.109-111.

Надійшла до редакції 09.02.2015

FORMATION OF MANGANESE OXIDE COATINGS ON HIGH ALLOYS OF ALUMINUM

D.S. Androshchuk, N.D. Sakhnenko, M.V. Ved', T.P. Yaroshok
National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute»,
Kharkov, Ukraine

The deposition of mixed oxides containing manganese with a high catalytic activity directly on the surface of the piston has been proposed in order to ensure the deep oxidation of fuel and conversion of CO into CO₂ in internal combustion engines. Such a metal-oxides system can be formed in an alkaline-manganate electrolyte by the plasma electrolytic oxidation of the surface of aluminum casting alloys (AL25) which are used for the manufacture of piston diesel engines. The analysis of anodic polarization dependences in the solutions with a varied composition allowed determining the efficient operational electrolyte composition and optimal electrolysis parameters. The effects of oxidation parameters and processing time on the surface morphology, and manganese oxides content and composition in the coatings have been studied. An increase in the current density was shown to contribute to increasing the manganese oxides content in the coating and surface developing which provides a high catalytic activity in the oxidation of carbon (II) oxide.

Keywords: aluminum casting alloys; plasma electrolytic oxidation; metal oxide; manganese oxides; catalytic activity.

REFERENCES

- Vasil'ev I.P., Kljus O.V., *Vnutricilindrovyy kataliz v dizel'akh* [Intracylinder catalysis in diesel engines]. KGTU, Kaliningrad, 2008. 133 p. (in Russian).
- Kondrikov N.B., Rudnev V.S., Vasil'eva M.S., Tyrina L.M., Jarovaja T.P., Rozhkov A.V. Perspektivy primeneniia v avtomobil'akh oksidnykh plenochnykh katalizatorov, sformirovannykh plazmenno-elektroliticheskim oksidirovaniem [Prospects of automotive applications of oxide film catalysts formed by plasma electrolytic oxidation]. *Khimiya v Interesakh Ustoichivogo Razvitiya*, 2005, vol. 13, no. 6, pp. 851-853. (in Russian).
- Ved' M.V., Sakhnenko M.D., *Katalitychni ta zakhysni pokryt'ia splavamy i skladnymy oksydamy: elektrokhimichniy syntez, prohnozuvannya vlastyvostry: monohrafiya* [Catalytic and protective coating alloys and complex oxides: electrochemical synthesis, prediction of properties]. NTU «KhPI», Kharkiv, 2010. 272 p. (in Ukrainian).
- Loza K.N., Mitjaev A.A., Volchok I.P. Vysokokachestvennyi splav dl'a porshnei [High quality alloy for pistons]. *Vestnik Dvigatellestroeniya*, 2012, vol. 1, pp. 135-137. (in Russian).
- Ivanova N.D., Ivanov S.V., Boldyrev E.I. High-performance manganese oxide catalysts for CO oxidation. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2002, vol. 75, no. 9, pp. 1452-1455.
- Snizhko L.O., Yerokhin A.L., Pilkington A., Gurevina N.L. Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*, 2004, vol. 49, pp. 2085-2095.
- Khan R.H.U., Yerokhin A., Li X., Dong H. Surface characterisation of DC plasma electrolytic oxidation treated 6082 aluminium alloy: Effect of current density and electrolyte concentration. *Surface and Coatings Technology*, 2010, vol. 205, no. 6, pp. 1679-1688.
- Sudheer B., Raghu R.R., Anand P.L., Prasad R.K., Raja K.S., Misra M. Comparison of micro arc oxidation and friction stir processed coatings on aluminum alloy. *Chemical & Metallurgical Engineering*, 2010, vol. 33, no. 5, pp. 37-41.
- Bogojavlenskaja E.V., Sahnenko N.D., Ved' M.V., Yaroshok T.P. Zakonomernosti elektrosinteza oksidov na splavakh aljuminija [Regularities of electrosynthesis of oxides on aluminum alloys]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tehnologii*, 2008, vol. 1, pp. 131-136. (in Russian).
- Ved' M.V., Sahnenko N.D. Formirovaniye pokrytii oksidami margantsa i kobal'ta na splavakh aljuminija [Formation of coatings by cobalt and manganese oxides on aluminum alloys]. *Korroziya: materialy, zashhita*, 2007, vol. 10, pp. 36-40. (in Russian).
- Ved' M.V., Sahnenko N.D., Bogojavlenskaja E.V. Modelirovanie processa formirovaniia pokrytii smeshannymi oksidami na aljuminii [Modelling of the mixed oxide coatings formation on aluminum]. *Korroziya: materialy, zashhita*, 2011, vol. 8, pp. 42-47. (in Russian).
- Lazarev V.B., Sobolev V.V., Shaplygin I.S., *Khimicheskie i fizicheskie svoystva prostykh oksidov metallov* [Chemical and physical properties of simple metal oxides]. Nauka, Moscow, 1983. 239 p. (in Russian).
- Mchardy J., Ludwig N.J., *Electrochemistry of semiconductors and electronics—processes and devices*. Noyes Publications, Park Ridge, 1992, 359 p.
- Ved' M.V., Sahnenko N.D., Androshchuk D.S., Yaroshok T.P. Formirovanie kataliticheski aktivnykh pokrytii na rabochikh poverhnost'iyakh kamer sgoraniya [Formation of catalytically active coatings on working surfaces of the combustion chambers]. *Dvigateli Vnutrennego Sgoraniya*, 2014, vol. 2, pp. 73-76. (in Russian).
- Ved' M.V., Sahnenko N.D., Bogojavlenskaja E.V. Organizatsiya rabocheho processa v kamere sgoraniya DVS v prisutstvii kataliticheskikh materialov [Organization of the working process in engine combustion chamber in the presence of catalytic materials]. *Dvigateli Vnutrennego Sgoraniya*, 2013, vol. 2, pp. 109-111. (in Russian).