

Формирование покрытий смешанными оксидами алюминия и марганца на сплаве АЛ25

Н. Д. Сахненко^a, М. В. Ведь^a, Д. С. Андрощук^a, С. А. Корний^b

^aНациональный технический университет «Харьковский политехнический институт», ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002, Украина, e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua

^bФизико-механический институт им. Г.В. Карпенко НАН Украины, ул. Научная, 5, г. Львов, 79060, Украина, e-mail: kornii@imp.lviv.ua

Рассмотрены особенности плазменно-электролитического оксидирования литейного сложнолегированного сплава алюминия АЛ25. Показано, что варьирование природы и соотношения концентраций компонентов электролита позволяет формировать покрытия смешанными оксидами, в состав которых входит материал основной матрицы и допанта. Повышение толщины покрытия и содержания в нем оксида марганца достигается гомогенизацией обрабатываемой поверхности за счет одновременного формирования оксидов и удаления легирующих компонентов сплава из поверхностных слоев. Установлены интервалы плотности тока, обеспечивающие равномерное распределение элементов в покрытии и высокую эффективность фарадеевских и термохимических реакций. Стехиометрический индекс по кислороду в оксидах MnO_x составляет $x = 1,71-1,87$. Тестирование синтезированных оксидных систем в модельной реакции окисления оксида углерода (II) до CO_2 показало, что температура зажигания и полной конверсии находится на уровне платиновых катализаторов.

Ключевые слова: сплав АЛ25, плазменно-электролитическое оксидирование, металлоксидная система, оксиды марганца, каталитическая активность.

УДК 541.13; 621.35

Экологические и технические проблемы, возникающие при эксплуатации двигателей внутреннего сгорания (ДВС), связаны с неполным сгоранием топлива и соответственно неизбежным образованием токсичных компонентов CO , NO_x , сажи и др. [1]. Одним из возможных путей улучшения показателей ДВС может быть использование катализа непосредственно в камерах сгорания (КС) [2]. Поскольку каталитические процессы характеризуются снижением энергии активации промежуточных стадий, процесс горения и полнота сгорания топлива достигаются при меньших температурах (650–1200 К), что должно приводить к уменьшению максимального давления в КС и, следовательно, снижению жесткости работы двигателя и минимизации выбросов вредных веществ с отработавшими газами.

Существующие катализаторы горения углеводородного топлива делятся на две группы: на основе благородных металлов (чаще всего Pd и Pt) и на основе оксидов переходных металлов (Mn, Co, Fe и др.), в том числе сложного состава (шпинели, перовскиты, гексаалюминаты) [3]. Существенными преимуществами при высокой температуре обладает семейство катализаторов на основе оксидов марганца, которые проявляют различные термическую стойкость и сродство к кислороду [4]. Образование высокотемпературных форм оксидов Mn обеспечивает не только термическую стабильность катализаторов, но и существенно повышает их реакционную способность.

С позиций рационального конструирования и эффективных технологий целесообразным представляется нанесение каталитического слоя непосредственно на поверхность поршней ДВС, для изготовления которых используются литейные сложнолегированные силумины типа АЛ25 с оптимальным сочетанием физико-механических и эксплуатационных свойств [5]. Наиболее перспективным методом формирования тонких слоев на поверхности пассивных металлов, в частности силуминов, является плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО). Указанный метод обеспечивает включение каталитически активных компонентов в матрицу оксида алюминия благодаря реализации в высокоэнергетических режимах как электрохимических, так и термохимических реакций [6, 7]. Следует, однако, принять во внимание, что процессы ПЭО силуминов осложняются наличием в их составе большого числа легирующих компонентов и интерметаллидов, различающихся химическими свойствами оксидов. Исходя из сказанного, главная задача, предопределившая цель работы, – обоснование состава электролитов и режимов ПЭО для формирования на поверхности сплава АЛ25 смешанного оксидного слоя с высоким содержанием марганца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на образцах алюминия марки А99 и сплава АЛ25 (табл. 1) с рабочей поверхностью $0,5 \text{ см}^2$. Подготовка поверхности включала последовательные операции механиче-

Таблица 1. Содержание легирующих элементов в сплавах алюминия, мас%

Марка сплава	Si	Cu	Ni	Mg	Mn	Fe	Zn	Ti	Другие элементы
A99	0,5	–	–	–	–	0,5	–	–	–
АЛ25	11,0–13,0	1,5–3,0	0,8–1,3	0,8–1,3	0,3–0,6	≤0,8	≤0,5	≤0,2	Pb ≤ 0,1 Sn ≤ 0,02 Cr ≤ 0,2

ской шлифовки, травления в щелочном растворе, тщательной промывки дистиллированной водой и сушки. Растворы электролитов для предварительной подготовки и ПЭО готовили из сертифицированных реактивов марки «х.ч.» на дистиллированной воде.

Анодное поведение сплавов алюминия в растворах различного состава исследовали методом линейной вольтамперометрии при различных скоростях поляризации с использованием потенциостата IPC Pro-M. Поляризационные измерения проводили в стандартной термостатированной электрохимической ячейке при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$, в качестве катода применяли нержавеющую сталь марки X18H10T. В состав рабочих электролитов на основе водных растворов гидроксида натрия или пиррофосфата калия концентрацией 0,005–1,0 моль/дм³ вводили перманганат калия в интервале концентраций 0,05–0,20 моль/дм³, значение pH составляло 10–12. Потенциалы электродов измеряли по отношению к хлоридсеребряному электроду сравнения ЭВЛ-1М1, соединенному с рабочей ячейкой электролитическим ключом, заполненным загущенным с помощью агар-агара насыщенным раствором нитрата калия. Приведенные в статье потенциалы пересчитаны по нормальному водородному электроду (НВЭ).

Плазменно-электролитическое оксидирование образцов с рабочей поверхностью 2 см² осуществляли от стабилизированного источника питания Б5-50, позволяющего поддерживать значение напряжения до 300 В. ПЭО проводили в электролитической ячейке в условиях принудительного охлаждения электролита до температуры 25–30°C при варьировании плотности тока в пределах 5–25 А/дм².

Химический состав покрытий определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на энергодисперсионном спектрометре INCA Energy 350, возбуждение рентгеновского излучения осуществляли обработкой образцов пучком электронов с энергией 15 кэВ. Кроме того, проводили рентгенофлуоресцентный анализ с использованием портативного спектрометра «СПРУТ» с относительным стандартным отклонением 10^{-3} – 10^{-2} , погрешность определения содержания компонентов составляла $\pm 1\%$ мас. Морфологию поверхности

покрытий исследовали сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) ZEISS EVO 40XVP. Изображения получали с помощью регистрации вторичных электронов (BSE) путем сканирования электронным пучком, что позволяло исследовать топографию с высокими разрешающей способностью и контрастностью.

Каталитические свойства полученных оксидных систем тестировали в реакции окисления оксида углерода (II) до оксида углерода (IV) [8]. Исследования проводили на лабораторном стенде в трубчатом проточном реакторе из кварцевого стекла с коаксиально намотанной нагревательной спиралью. Исходную смесь воздуха с оксидом углерода (II) концентрацией 1,0 об.% подавали в реактор объемом $1,5 \cdot 10^{-2}$ дм³ со скоростью 1,5 дм³/час. Температуру в реакторе постепенно повышали от 20 до 450°C со скоростью 1°C/с. Концентрацию СО на входе и выходе из реактора фиксировали сигнализаторами-анализаторами «Дозор».

Кроме того, каталитические свойства материалов исследовали в процессе беспламенного окисления бензола воздухом, насыпной объем катализатора, предварительно измельченного на полоски размером 10×15 мм и свернутого в форме спиралей, составлял $(1-2) \cdot 10^{-2}$ дм³, видимая поверхность – 2,5–5,0 дм². Температуру в реакторе постепенно изменяли в пределах 20–650°C при постоянной удельной объемной скорости газового потока w и соотношении воздуха и бензола. Активность синтезированных оксидных систем сравнивали с характеристиками традиционного каталитического контакта на шамоте SiO₂-Al₂O₃|Pd (содержание палладия до 5 масс.%), полученного путем пропитки пористого керамического носителя солями палладия с последующим термолизом и многократным обжигом в восстановительной среде водорода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Эффективность анодного оксидирования сплавов алюминия, содержащих интерметаллиды переходных металлов Al-Cu-Ni и Al-Cu-Mn-Fe, в частности АЛ25, напрямую зависит от соотношения значений удельного электрического сопротивления оксидов основного металла и легирующих компонентов [9]. В условиях возникно-

Таблица 2. Характеристика оксидов компонентов сплава АЛ25

Металл	Оксид	Удельное электрическое сопротивление (Ом·см) при T (К)		Термическая стойкость
		293	1873	
Al	Al ₂ O ₃	3·10 ¹⁴	10–20	–
Si	SiO ₂	10 ¹⁶	0,9	–
Cu	CuO	10 ⁵		1324–1398 К 4CuO → 2Cu ₂ O + O ₂
	Cu ₂ O	(1–3)·10 ⁴		2098 К Cu ₂ O → Cu + O ₂
Mg	MgO	10 ¹⁴		–
Mn	MnO	10 ⁹ –10 ¹²		–
	Mn ₂ O ₃	10 ⁵		1238–1388 К 6Mn ₂ O ₃ → 4Mn ₃ O ₄ + O ₂
	Mn ₃ O ₄	10 ⁴ –10 ⁵		1858 К 2Mn ₃ O ₄ → 6MnO + O ₂
	MnO ₂	10 ⁻¹ – 2,8·10 ⁻³		828–883 К 4MnO ₂ → 2Mn ₂ O ₃ + O ₂
Fe	FeO	10 ⁵ –10 ⁸		858–998 К 4FeO → Fe ₃ O ₄ + Fe
	Fe ₂ O ₃	10 ⁵ –10 ⁸		1498–1688 К 6Fe ₂ O ₃ → 4Fe ₃ O ₄ + O ₂
	Fe ₃ O ₄	4·10 ⁻³		> 1835 К 2Fe ₃ O ₄ → 6FeO + O ₂
Ni	NiO	(10 ¹³ –10 ¹⁵)		> 1528 К 2NiO → 2Ni + O ₂
Zn	ZnO	(6–9)·10 ⁴		–

вения локальных градиентов температуры при ПЭО особое значение приобретают термическая стойкость и температурная зависимость электропроводности оксидов, причем близкие значения количественных показателей указанных свойств обеспечивают равномерность распределения компонентов в объеме и на поверхности оксидной матрицы, а также воспроизводимость результатов. Однако анодирование многокомпонентного сплава АЛ25 сопровождается образованием оксидов не только различной проводимости [10, 11], но и дифференцированной термической стойкости (табл. 2), что существенно ограничивает возможность получения качественных покрытий заданного состава.

Основные компоненты сплава АЛ25 – алюминий и кремний – образуют термически стойкие оксиды, однако их проводимость при высоких температурах, которые реализуются в зоне искровых разрядов, резко возрастает (табл. 2). В то же время оксиды легирующих компонентов (Cu, Ni, Mn, Fe) при повышенных температурах разлагаются с выделением кислорода и образованием либо металлической фазы (Cu, Ni, Fe), либо оксидов смешанной валентности с низким удельным сопротивлением (см. табл. 2). Перечисленные обстоятельства ведут к гетерорезистивности обрабатываемой поверхности и снижают продолжительность термохимических реакций с участием компонентов электролита в зонах искрения. В таких условиях формируются

ПЭО–покрытия толщиной не более 10–20 мкм с низким содержанием допантов [12]. Увеличить толщину покрытия либо повысить концентрацию каталитически активного компонента в матрице основного оксида можно путем гомогенизации поверхности. Такую процедуру удобно представить схемой (рис. 1), которая учитывает одновременное протекание двух процессов: формирование оксида основного компонента сплава (Al)_s, а также окисление интерметаллидов (Si, CuAl₂)_s и легирующих компонентов сплава (Fe, Cu, Ni) с образованием растворимых анионов и комплексов.

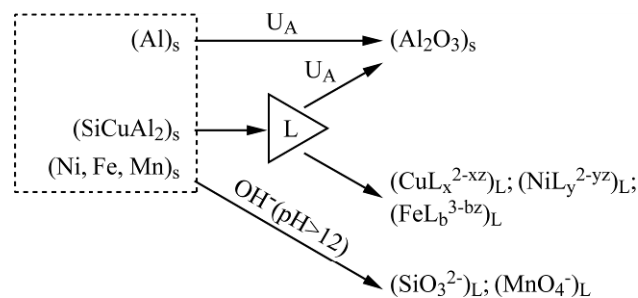
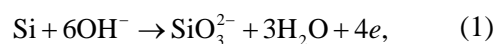


Рис. 1. Схема параллельных реакций при анодном оксидировании сплава АЛ25 при напряжении U_A в щелочном растворе ($\text{pH} > 12$) в присутствии лиганда L .

И если способность кремния к окислению в щелочной среде при анодной поляризации в интервале потенциалов $-0,3 \dots 0,0$ В [13, 14] не вызывает сомнений:



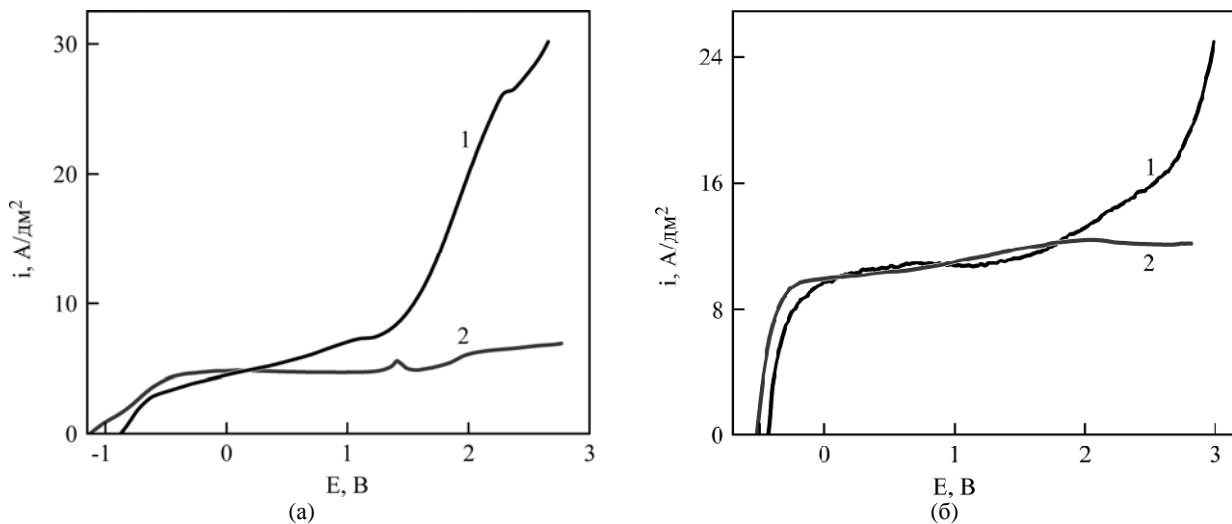
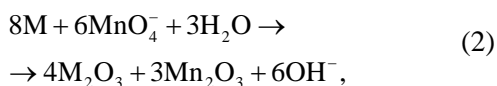


Рис. 2. Анодные вольтамперограммы сплава АЛ25 (1) и алюминия А99 (2) в растворах состава, моль/дм³: К₄Р₂О₇ – 0,5; К₄Р₂О₇ – 0,5 и КМnО₄ – 0,1; скорость поляризации 10 мВ/с; потенциалы приведены по НВЭ.

то образование растворимых оксоанионов железа и марганца, в которых переходные металлы проявляют высшую степень окисления, затруднено, а для меди и никеля в принципе исключено. Поэтому для гомогенизации состава поверхности обрабатываемого сплава в качестве лиганда в электролит вводили пирофосфат-ион, степень протонирования которого снижается с ростом рН, а устойчивость комплексов с основными компонентами сплава достаточно высока [15]. Кроме того, при гидролизе растворов пирофосфатов рН возрастает до 9–10, что способствует окислению Si и Mn с образованием растворимых оксоанионов.

Анализ анодного поведения сплава АЛ25 и алюминия А99 в растворе пирофосфата калия позволяет заключить, что активное растворение интерметаллидов и легирующих компонентов сплава начинается при достижении потенциала 1,2 В, тогда как на поверхности чистого алюминия в исследованном интервале потенциалов формируется оксидная пленка и какого-либо активного процесса не наблюдается (рис. 2а).

При введении перманганата калия в базовый раствор пирофосфата наблюдается повышение плотности тока окислительного алюминия (рис. 2б), а вот процесс окисления легирующих компонентов сплава АЛ25 существенно замедляется. Такой характер вольтамперограмм можно объяснить, если учесть, что перманганат калия является сильным окислителем, обеспечивающим формирование на поверхности металлов оксидных пленок за счет химической реакции:

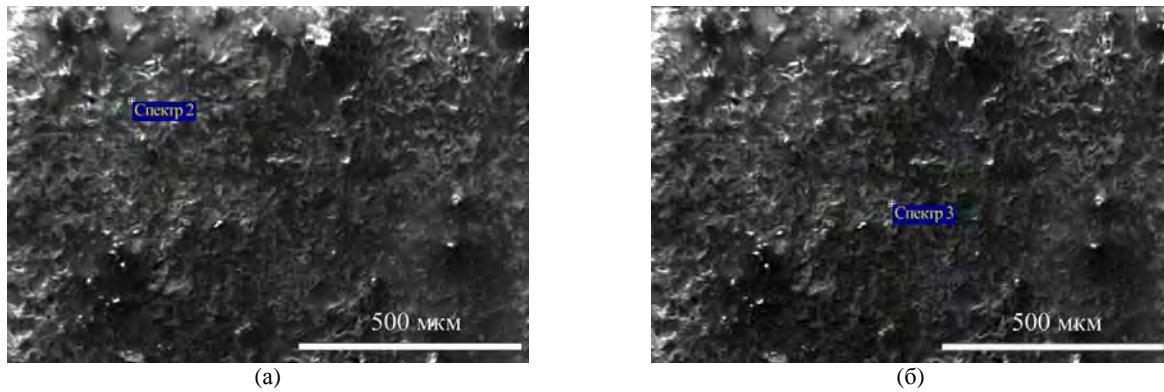


где М – компонент сплава.

Плазменно-электролитическое окисление сплава АЛ25 в растворе 0,5 К₄Р₂О₇ и 0,1 КМnО₄

оказалось возможным осуществить только в ступенчатом режиме: на первом этапе при плотности тока $i_1 = 2 \text{ А/дм}^2$ в течение 30 мин и затем за это же время на втором – при $i_2 = 20 \text{ А/дм}^2$. Устойчивое искрение, обеспечивающее одновременное протекание электрохимического формирования оксидов и термохимических реакций с участием воды и перманганата [6], наблюдали по достижении напряжения U_{ii} 80–90 В, конечное напряжение формовки U_k не превышало 140–180 В. Учитывая тот факт, что для чистого алюминия параметры ПЭО больше на 50–70 В, можно полагать, что на поверхности сплава образуются смешанные оксиды меньшей, в сравнении с Al₂O₃, электрической проводимости. Действительно, результаты микрорентгеноспектрального анализа свидетельствуют о доминировании оксидов алюминия и кремния в поверхностных слоях (рис. 3), практическом отсутствии либо наличии следовых количеств легирующих компонентов (медь, никель, железо и др.). Кроме того, отмечено возрастание содержания марганца в покрытии в сравнении с материалом подложки, однако его количества (12,4 масс.% или 5 ат.%) явно недостаточно для обеспечения высокой каталитической активности. Негативными факторами являются также существенное отличие состава оксидных слоев на разных участках поверхности и неравномерное распределение компонентов (рис. 3а,б).

Таким образом, в отличие от ПЭО сплава Д16 с аналогичным содержанием меди [16] эффективное окисление сплава АЛ25 в электролитах на основе пирофосфата калия не обеспечивается. Очевидно, причиной тому являются достаточно высокое содержание кремния и нестабильная температурная зависимость электрического сопротивления его оксида (табл. 2). Снижение удельного электрического сопротивления SiO₂ на



Состав, ат%: O – 55,44; Mg – 0,31; Al – 41,04; Si – 1,39
Mn – 1,72; Fe – 0,09; Cu – 0,00

Состав, ат%: O – 61,24; Mg – 0,32; Al – 19,95; Si – 13,41;
Mn – 5,04; Fe – 0,05; Cu – 0,00

Рис. 3. Микрофотографии и состав оксидных покрытий после ПЭО АЛ25 в пирофосфатно-перманганатном электролите в течение 60 мин.

16 порядков в зоне локального пробоя оксидов и соответствующего разогрева приводит к прекращению искрения, снижению напряжения формовки и замедлению термохимических реакций. Исходя из этого, для снижения содержания оксида кремния в поверхностных слоях процесс ПЭО проводили в растворе на основе гидроксида натрия.

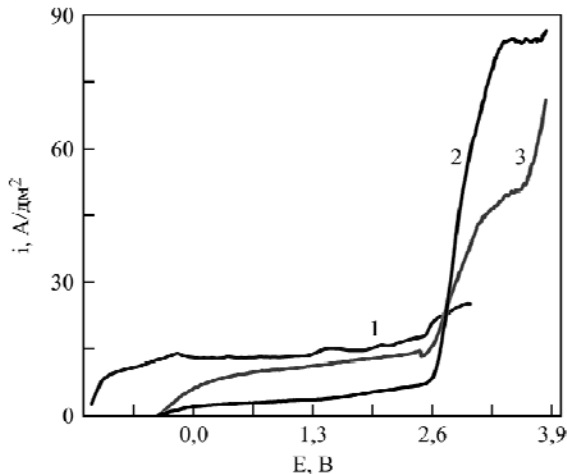
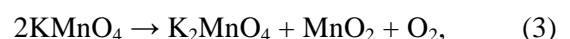


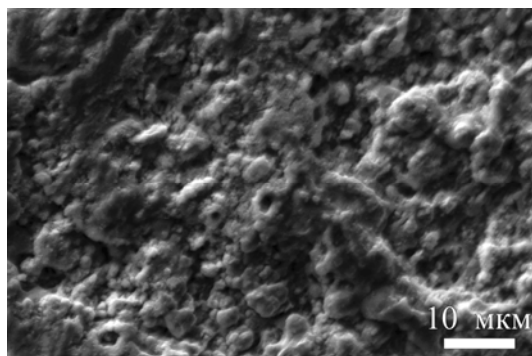
Рис. 4. Анодные вольтамперограммы сплава АЛ25 в растворах, моль/дм³: 0,005 NaOH (1); 0,005 NaOH, 0,05 KMnO₄ (2); 0,005 NaOH, 0,2 KMnO₄ (3).

Анализ вольтамперограмм сплава АЛ25 в растворе гидроксида натрия свидетельствует об увеличении плотности тока, а следовательно, и скорости оксидирования по сравнению с пирофосфатным электролитом, особенно в присутствии перманганата калия (рис. 4). Однако с ростом концентрации как щелочи, так и KMnO₄ плотность тока оксидирования снижается. Такое поведение сплава можно объяснить конкуренцией процессов электрохимического и химического (2) окисления подложки, причем с увеличением концентрации щелочи становится возможным растворение амфотерного оксида алюминия, что снижает эффективность оксидирования. Подтверждением высказанного предположения является факт уменьшения массы образцов, оксиди-

рованных при концентрации NaOH более 0,005 моль/дм³. Исходя из вышеизложенного, для ПЭО рекомендован электролит состава, моль/дм³: 0,005 NaOH и 0,05 KMnO₄. Следует отметить также, что напряжение устойчивого искрения при ПЭО сплава АЛ25 в щелочно-перманганатном электролите возрастает до 140–150 В, а конечное напряжение оксидирования составляет 220–240 В, что является свидетельством формирования более совершенных и стойких к локальному перегреву оксидных покрытий. Возможность использования более высоких плотностей тока, которая следует из вольтамперограмм (рис. 4), позволяет практически вдвое сократить время плазменно-электролитической обработки по сравнению с пирофосфатно-перманганатным электролитом для получения покрытий идентичной толщины.

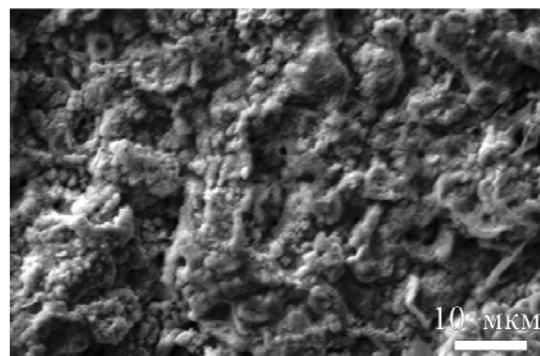
Состав и морфология поверхности оксидных покрытий, сформированных в щелочно-перманганатном электролите, существенно отличаются от полученных в пирофосфатно-перманганатном (рис. 5). Следует, в первую очередь, отметить более равномерное распределение элементов в покрытии, что, очевидно, связано с высокой скоростью оксидирования. Кроме того, в поверхностных слоях не только отсутствуют следы легирующих металлов, но и значительно снижено содержание алюминия и кремния, тогда как концентрация марганца возрастает практически на порядок, причем с ростом плотности тока содержание марганца увеличивается. Полученные результаты позволяют предположить, что оксиды марганца MnO_x, для которых стехиометрический индекс по кислороду составляет $x = 1,71–1,87$, встраиваются в матрицу оксида алюминия и формируют внешний слой покрытия. За счет одновременного протекания процесса оксидирования и термохимических реакций в зоне искрения с участием перманганата:





Состав, ат%: O – 62,06; Al – 3,82; Si – 0,87; Mn – 33,25

(a)



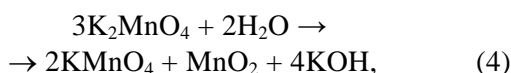
Состав, ат%: O – 61,04; Al – 2,75; Si – 0,41; Mn – 35,80

(б)

Рис. 5. Микрофотографии и состав покрытий после ПЭО АЛ25 в щелочно-перманганатном электролите при плотности тока 15 (а) и 20 (б) А/дм² в течение 30 мин.

Таблица 3. Характеристики процесса окисления бензола при скорости потока $w = 20000 \text{ ч}^{-1}$

Материал	Содержание активного металла, масс.%	Температура зажигания T_3 , °C	$T = 500^\circ\text{C}$	
			Выход CO_2 , об.%	Содержание NO_x , мг/м ³
$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pd}$	5	400	72	6,7
$\text{Al} \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_x$	95	157	85	–
$\text{Al} \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_x\text{O}_y$	75	170	81	–
$\text{Al} \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_x\text{O}_y$	55	180	78	–



обеспечиваются как высокая адгезия, так и концентрация марганца на уровне 60–70 масс. %.

Толщина оксидного слоя зависит от состава электролита, плотности тока и времени ПЭО и для исследованных образцов составляет 15–30 мкм.

Учитывая микроглобулярный характер поверхности и состав оксидных покрытий (рис. 5), можно ожидать наличие у полученных материалов каталитической активности в окислительно-восстановительных реакциях с участием кислорода [17]. Тестирование синтезированных оксидных систем в модельной реакции окисления оксида углерода (II) до CO_2 показало, что температура зажигания составляет 495 К, а полная конверсия достигается при 570 К. Аналогичные характеристики для платиновых катализаторов составляют 490 и 570 К соответственно. Как видно из табл. 3, значение температуры зажигания реакции на $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_x$ ниже в сравнении с T_3 на контакте $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pd}$, а глубина окисления бензола, определяемая количеством образующегося CO_2 , при температуре, например, 300°C в 5,5 раза выше. Следует отметить, что в отсутствие катализаторов температура зажигания составляет 500–600°C, причем процесс окисления в воздушной среде сопровождается образованием токсичных оксидов азота. При повышении температуры в зоне реакции разница

в эффективности исследованных материалов уменьшается, однако даже при $T = 500^\circ\text{C}$ показатели покрытия смешанными оксидами $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_x\text{O}_y$ превышают характеристики $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pd}$.

ВЫВОДЫ

1. Процесс анодного окисления литейного сплава алюминия АЛ25 как основного конструкционного материала поршневой группы ДВС осложнен наличием значительного количества легирующих элементов, таких как кремний, медь, металлы подгруппы железа, поэтому удовлетворительные по качеству покрытия значительной толщины могут быть получены только в режиме плазменно-электролитического окисления. Дополнительное введение перманганат-ионов в состав щелочного электролита позволяет наносить покрытия смешанными оксидами с высоким содержанием марганца.

2. В режиме плазменно-электролитического окисления при варьировании соотношения гидроксид- и перманганат-ионов изменяется напряжение искрения и формовки оксида, что позволяет управлять процессом и получать стойкие к локальному перегреву оксидные покрытия более совершенной структуры.

3. Повышение толщины покрытия и содержания в нем оксида марганца достигается гомогенизацией обрабатываемой поверхности за счет распараллеливания анодного процесса, когда одновременно с формированием смешанных

оксидов в присутствии гидроксид-ионов происходит растворение легирующих компонентов сплава.

4. Микроглобулярный характер поверхности оксидных покрытий является предпосылкой их высокой каталитической активности в окислительно-восстановительных реакциях с участием кислорода, подтверждением чего служат результаты тестирования в реакциях окисления бензола и оксида углерода (II) до CO_2 , согласно которым температура зажигания и полной конверсии находится на уровне характеристик платиновых катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гардинер У., Диксон-Льюис Г., Целнер Р., Трое Ю., Варнатц Ю., Хэнсон Р., Салимьян С., Френклах М., Буркат А. *Химия горения*. Пер. с англ. Под ред. У. Гардинера. М.: Мир, 1988. 464 с.
2. Пармон В.Н., Исмагилов З.Р., Фаворский О.Н., Белоконов А.А., Захаров В.М. Применение каталитических камер сгорания в газотурбинных установках децентрализованного энергоснабжения. *Вестник Российской Академии наук*. 2007, **77**(9), 819–830.
3. Стайлз Э.Б. *Носители и нанесенные катализаторы: теория и практика*. Под ред. А.А. Слинкина. М.: Химия, 1991. 240 с.
4. Sakhnenko N.D., Ved M.V., Vestfrid Yu.V., Stepanova I.I. Predicting the Catalytic Activity of Metal Oxide Systems in Treatment of Exhaust Gases to Remove Nitrogen Oxides. *Russ J Appl Chem*. 1996, **69**(9), 1346–1350.
5. Лоза К.Н., Митяев А.А., Волчок И.П. Высококачественный сплав для поршней. *Вестник двигателестроения*. 2012, (1), 135–137.
6. Ведь М.В., Сахненко Н.Д. Формирование покрытий оксидами марганца и кобальта на сплавах алюминия. *Коррозия: материалы, защита*. 2007, (10), 36–40.
7. Ведь М.В., Сахненко Н.Д., Богоявленская Е.В. Моделирование процесса формирования покрытий смешанными оксидами на алюминии. *Коррозия: материалы, защита*. 2011, (8), 42–47.
8. Ведь М.В., Сахненко Н.Д., Глушкова М.А. и др. Каталитическая активность покрытий на основе переходных металлов. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2012, (3), 38–43.
9. Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Shtefan V.V. et al. Computer Modeling of the Nonchromate Treatment of Aluminum Alloys by Neural Networks. *Mater Sci*. 2008, **44**(2), 216–221.
10. Лазарев В.Б., Красов В.Г., Шаплыгин И.С. *Электропроводность окисных систем и пленочных структур*. М.: Наука, 1979, 168 с.
11. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. *Химические и физические свойства простых оксидов металлов*. М.: Наука, 1983, 239 с.
12. Кондриков Н.Б., Руднев В.С., Васильева М.С и др. Перспективы применения в автомобилях оксидных пленочных катализаторов, сформированных плазменно-электролитическим оксидированием. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2005, **13**, 851–853.
13. *Electrochemistry of Semiconductors and Electronics: Processes and Devices*. Edited by J. Mchardy and F. Ludwig. N.J.: Noyes Publications. 1992, 375 p.
14. Мямлин В.А., Плесков Ю.В. *Электрохимия полупроводников*. М.: Наука, 1965, 388 с.
15. Sillen L.G., Martell A.E. Stability Constants of Metal-Ion Complexes. London: *Chem. Soc., Special. Publ.*, 1971, (25). 1198 p.
16. Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Зинь И.Н. и др. Принципы повышения коррозионной стойкости сплавов алюминия: гомогенизация поверхности. *Украинский химический журнал*. 2010, **76**(9), 55–60.
17. Ivanova N.D., Ivanov S.V., Boldyrev E.I. et al. High-Performance Manganese Oxide Catalysts for CO Oxidation. *Russ J Appl Chem*. 2002, **75**(9), 1452–1455.

Поступила 10.12.14

Summary

The features of the cast aluminum alloy AL25 plasma electrolytic oxidation are investigated. It is shown that the variation in the nature as well as in the ratio of the electrolyte components concentrations allows forming mixed oxides, which include both the main matrix material and the dopant. An increase in the cover thickness and manganese oxide content is achieved by homogenizing the processed surface due to the simultaneous formation of mixed oxides and removal of the alloying component from the surface layers. The current density intervals are determined to ensure a uniform distribution of elements in the coating and a high efficiency of the Faraday and thermochemical reactions. It was established that the stoichiometric oxygen index in oxides MnO_x is in the interval $x = 1.71\text{--}1.87$. Testing of the synthesized oxide systems in model reactions of the carbon oxide (II) oxidation to CO_2 showed that the temperature of ignition and complete conversion is as for the platinum catalysts.

Keywords: AL25 alloy, plasma electrolytic oxidation, metal oxide system, manganese oxides, catalytic activity.