

УДК 621.35

doi:10.20998/2413-4295.2020.04.19

ФОРМУВАННЯ ПЛАЗМО-ЕЛЕКТРОЛІТНИХ КОБАЛЬТОВМІСНИХ ПОКРИТТІВ НА ПОРШНЕВИХ СПЛАВАХ АЛЮМІНІЮ

М. Д. САХНЕНКО¹, А. С. ГОРОХІВСЬКИЙ^{2*}

¹кафедра фізичної хімії, Національний технічний університет «ХПІ», Харків, УКРАЇНА

²кафедра РХБ захисту, Військовий інститут танкових військ Національного технічного університету «ХПІ», Харків, УКРАЇНА

*e-mail: gorohivskiy86@gmail.com

АНОТАЦІЯ На основі проведеного огляду функціональних покриттів на поршневих сплавах алюмінію зроблено висновок щодо доцільності застосування оксидних покриттів для підвищення показників міцності й зносостійкості деталей поршневої групи двигунів внутрішнього згоряння. Показано, що синтез оксидного шару на сплавах системи Al-Si (силумінах) можна здійснювати плазмо-електролітною обробкою у лужних електролітах з додаванням солей металів-допантів, зокрема кобальту. Це дозволить одержувати покриття, які володіють активністю у процесах каталітичного горіння палива. Запропоновано формування кобальтовмісних оксидних покриттів на поршневих сплавах здійснювати методом плазмо-електролітного оксидування в електроліті складу 0,4 моль/дм³ K₄P₂O₇, 0,1 CoSO₄ за густини струму 3–5 А/дм² в режимі «спадаючої потужності». Встановлено, що в зазначених умовах протягом 15 хв оксидування на висококремністих сплавах AL30 і АК21 утворюється оксидний шар із вмістом до 4,7 ат. % кобальту. Наявність до 6,4 ат. % фосфору у складі синтезованого покриття сприятиме підвищенню теплостійкості оксидованої поверхні. При цьому вміст кремнію у поверхневих шарах зменшується у 4–5 разів порівняно із вихідним матеріалом. Показано, що морфологія та фазовий склад покриття змінюється з інкорпорацією допувального компоненту до його складу. Включення кобальту відбувається у вигляді термодинамічно стійкого оксиду Co₃O₄ (CoO-Co₂O₃), який кристалізується у ґратці шпінелі, що поряд із високим ступенем розвинення поверхні є передумовою підвищення функціональних властивостей одержаних оксидних шарів. Розроблений спосіб було застосовано для нанесення кобальтовмісного покриття на поверхню поршня, що виготовлений зі сплаву AL30. Встановлено, що для одержання рівномірного оксидного шару слід додержуватись визначених технологічних параметрів. Прогнозовано використання поршня з нанесеним кобальтовмісним оксидним покриттям дозволить знизити кількість токсичних речовин з відпрацьованими газами та годинну витрату палива, що є перспективним для внутрішньоциліндрового каталізу.

Ключові слова: плазмо-електролітне оксидування; поршневий сплав; силумін; AL30; АК21; кобальтовмісне оксидне покриття

FORMATION OF PLASMA-ELECTROLYTIC COBALT-CONTAINING COATINGS ON ALUMINUM PISTON ALLOYS

М. САХНЕНКО¹, А. ГОРОХІВСЬКИЙ²

¹Department of Physical Chemistry National Technical University "KhPI", Kharkiv, UKRAINE

²Department of NBC protection of Military Institute of Armored Forces of National Technical University "KhPI", Kharkiv, UKRAINE

ABSTRACT Based on the review of functional coatings on piston alloys of aluminum, a conclusion was made on the feasibility of using oxide coatings to increase the strength and durability of parts of the piston group of internal combustion engines. It is shown that the synthesis of the oxide layer on alloys of the Al-Si system (silumins) can be carried out by plasma electrolyte treatment in alkaline electrolytes with the addition of salts of dopant metals, in particular cobalt. This will allow to obtain coatings that have activity in the processes of catalytic combustion of fuel. It is proposed to form cobalt-containing oxide coatings on piston alloys by plasma-electrolytic oxidation in the electrolyte of 0.4 mol/dm³ K₄P₂O₇, 0.1 mol/dm³ CoSO₄ at current densities of 3–5 A/dm² in the "decreasing power" mode. It is established that under these conditions during 15 min of oxidation on high-silicon alloys AL30 and AK21 an oxide layer with a content of up to 4.7 at. % Co is formed. The presence of up to 6.4 at. % of phosphorus in the synthesized coating will increase the heat resistance of the oxidized surface. At the same time, the silicon content in the surface layers decreases 4–5 times compared to the source material. It is shown that the morphology and phase composition of the coating changes with the incorporation of the additive component into its composition. The inclusion of cobalt occurs in the form of thermodynamically stable oxide Co₃O₄ (CoO-Co₂O₃), which crystallizes in the spinel crystal cell. This, along with a high degree of surface development is a prerequisite for improving the functional properties of the obtained oxide layers. The developed method was used for applying a cobalt-containing coating on the surface of a piston made of alloy AL30. It is established that in order to obtain a uniform oxide layer, certain technological parameters should be observed. The predicted use of a piston coated with cobalt-containing oxide coating will reduce the amount of toxic substances with exhaust gases and hourly fuel consumption, which is promising for intracylinder catalysis.

Keywords: plasma electrolytic oxidation; piston alloy; silumin; AL30; AK21; cobalt-containing oxide coating

Вступ

Сплави алюмінію є розповсюдженими конструкційними матеріалами, що широко

застосовуються в будівництві, харчовій промисловості, машинобудуванні. Важливою галуззю їх використання є також автомобіле- та

двигунобудування [1], де сплави системи Al-Si (силуміни) слугують основним матеріалом для виготовлення деталей двигунів внутрішнього згоряння (ДВЗ), а саме їх поршневої групи [2]. Найбільш розповсюдженими поршневими сплавами є АК4-1 (двигуни 5 ТДФ та 6 ТД), АК12Д (двигун В-46), АЛ25 та АЛ30 (двигуни ЗМЗ-4905, ЗИЛ-131, ЯМЗ-236/238, КамАЗ-740), тощо.

В той же час з метою підвищення ресурсних та експлуатаційних характеристик двигуна застосовуються додаткові способи зміцнення деталей поршневої групи та підвищення їх теплостійкості [3]. Для цього використовують методи електрохімічної обробки, що дозволяють формувати на їх поверхні оксидні керамікоподібні покриття. Як приклад можна навести комерційні продукти Lokasil (Alusil) та Silumal або їх аналоги. У науковій літературі та відкритих джерелах поширюється інформація щодо керамікоподібних композитних (металоксидних) покриттів деталей поршневої групи ДВЗ, що формуються методом плазмо-електролітного оксидування (ПЕО). Прикладами таких інноваційних технологій є покриття SIA Microlat та ThermoSpray. Серед переваг застосування даних покриттів на денці поршня відзначається зниження його робочої температури, підвищення детонаційної стійкості за рахунок рівномірного нагрівання, підвищення потужності двигуна, а також зниження кількості токсичних шкідливих викидів з відпрацьованими газами. В той же час показано, що формування плазмо-електролітних покриттів на поршнях сприяє підвищенню показників зносостійкості та паливної економічності [4, 5]. Проте запропоновані технічні рішення опрацьовані для обмеженого кола поршневих силумінів, що ускладнює можливості їх застосування для широкого кола легованих сплавів.

Таким чином, дослідження щодо формування оксидних покриттів підвищеної функціональності на поршневих сплавах різного складу та структури є актуальними та перспективними.

Мета роботи

Метою роботи є дослідження особливостей плазмо-електролітного оксидування поршневих сплавів алюмінію із різним вмістом кремнію з формуванням кобальтовмісних оксидних покриттів.

Для досягнення визначеної мети необхідно вирішити наступні задачі:

провести огляд існуючих технологій формування плазмо-електролітних покриттів на поршневих сплавах алюмінію;

розробити спосіб плазмо-електролітного формування кобальтовмісних покриттів на сплавах АК21 та АЛ30;

провести апробацію розробленого технологічного підходу для ПЕО натурального поршня двигуна.

Матеріали і методи

Для досліджень були використані прямокутні зразки поршневих сплавів АК21 та АЛ30 [2], хімічний склад яких відповідає ГОСТ 1583. Формування покриттів здійснювали із електроліту складу моль/дм³: K₄P₂O₇ – 0.4, CoSO₄ – 0.1. рН електроліту 9,5. Покриття одержували методом плазмо-електролітного оксидування за густини струму 3–5 А/дм² протягом 15 хв. Для досліджень використовували лабораторну установку, яка містить електрохімічну комірку з охолодженням електроліту проточною водою та примусовим перемішуванням, стабілізоване джерело постійного струму Б5-50, робочі електроди. Як катод використовували пластину із нержавіючої сталі Х18Н10Т. Співвідношення площин аноду та катоду складало 10:1. Температуру електроліту підтримували проточним охолодженням електроліту в межах 20–25°C.

Крім модельних зразків покриття формували на денці поршня зі сплаву АЛ30, для чого було використано модифіковану лабораторну установку із джерелом струму підвищеної потужності. Режим формування покриттів відповідає наведеному вище.

Морфологію поверхні сформованих покриттів вивчали методом сканівної сканівної мікроскопії на мікроскопі ZEISS EVO 40XVP. Топографію одержаних шарів досліджували методом атомно-силової мікроскопії на мікроскопі НТ-206. Хімічний склад покриттів визначали на енерго-дисперсійному спектрометрі Oxford INCA Energy 350 з програмним забезпеченням SmartSEM. Фазовий склад одержаних покриттів визначали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2.

Виклад основного матеріалу

Особливістю методу ПЕО є модифікування поверхні оброблюваного матеріалу під дією короткоживучих електричних розрядів у водних розчинах електролітів при високій напрузі [6]. Завдяки цьому реалізується перебіг електрохімічних та термохімічних реакцій, що призводить до формування покриттів, які складаються із оксидної матриці основного металу з інкорпорованими оксидами та переплавами електроліту [7]. Сформовані покриття мають широкий спектр функціональних властивостей [8], а зазначений спосіб їх формування є достатньо простим в реалізації та не вимагає проведення операцій з попередньої підготовки оброблюваної поверхні. При цьому методом ПЕО можна ефективно формувати рівномірні покриття на складно-профільованих та великогабаритних виробках.

Проте слід зауважити, що на даний час технології плазмо-електролітного формування покриттів достатньо детально опрацьовані для чистих вентильних металів, зокрема алюмінію. ПЕО легованих сплавів, в т.ч. поршневих силумінів через

неоднорідність фазового складу, наявність інтерметалідів та включень кремнію перебігають з ускладненнями, що проявляється у нерівномірності утвореного покриття та його відшаруванні через низьку адгезію [9–11]. Для нівелювання означених негативних впливів необхідно здійснювати підбір складу робочого електроліту та режиму ПЕО. Було показано, що ефективно ПЕО матеріалів даного типу може здійснюватись в електролітах на основі дифосфату калію та застосуванні режиму «спадаючої потужності» [12]. Це забезпечує видалення кремнію із поверхневого шару оброблюваного матеріалу та формування рівномірного покриття із високою адгезією. Введення до складу базового електроліту солей металів-допантів, зокрема перехідних металів, а саме – кобальту, дозволяє одержувати покриття із каталітичними властивостями, що буде сприятливо для реалізації внутрішньоциліндрового каталізу ДВЗ.

Обговорення результатів

Плазмо-електролітним оксидуванням зразків поршневих силумінів АЛ30 та АК21 на їх поверхні одержано оксидні кобальтовмісні $Al | Al_2O_3 \cdot CoO_x$ покриття. Аналіз формувальних залежностей $U-t$ (рис. 1) дозволяє зробити висновок, що ПЕО означених матеріалів перебігає за класичним механізмом із розділенням процесу обробки на характеристичні області відповідно до наявних модельних уявлень [6, 7].

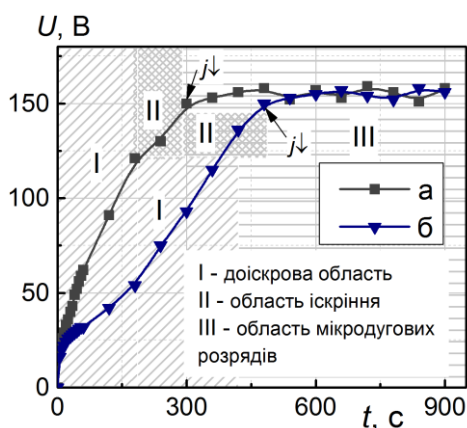


Рис. 1 – Формувальні залежності $U-t$ плазмо-електролітного оксидування в електроліті $0,4 K_4P_2O_7, 0,1 CoSO_4$ сплавів алюмінію: а – АЛ30, б – АК21.

Охарактеризувати зазначені області можна за показниками напруги ПЕО (табл. 1).

Початковий етап анодування з інтенсивним газовиділенням та стрімким зростанням напруги (доіскрова область) змінюється областю іскріння при досягненні $U_i = 120-135$ В, в якій на оброблюваному зразку з'являється множина дрібних іскор, що стохастично переміщуються по поверхні.

Таблиця 1 – Параметри напруги під час ПЕО поршневих сплавів алюмінію

Сплав Al	Напруга, В		
	U_i	$U_{мд}$	$U_{ф}$
АЛ30	120–125	145–150	150–155
АК21	130–135	145–150	150–155

Поступово іскри укрупнюються, час їх горіння збільшується, і процес переходить в область мікродугових розрядів ($U_{мд} = 145-150$ В), що візуалізується вигином залежності $U-t$ та практично незмінним значенням U . Даний режим оксидування при незначних осциляціях напруги в межах та $U_{ф} = 150-155$ В є оптимальним для формування оксидного шару, оскільки забезпечує перебіг електрохімічних та термохімічних реакцій протягом достатньо тривалого часу. Під час ПЕО досліджуваних зразків протягом 15 хв перехід процесу оксидування в область дугових розрядів, що характеризується їх великою потужністю, руйнуванням утвореного оксидного шару, та різким падінням напруги, не спостерігалось.

З аналізу ділянок одержаних залежностей в кожній із характеристичних областей дозволяє оцінити кінетичні закономірності процесу оксидування. Враховуючи те, що кристали кремнію у складі досліджуваних сплавів екранують оброблювану поверхню, кількісні параметри процесу обробки будуть залежати від його вмісту. Так, кут нахилу $U-t$ -залежності для сплаву АК21 із вмістом Si на рівні 20–22 мас.% є меншим ніж для сплаву АЛ30, що містить 11–13 мас.% Si. Тобто для виходу на режим іскріння сплаву із вищим його вмістом необхідно більше часу 6 хв для АК21 проти 2,5 хв для АЛ30, що пов'язано із етапом гомогенізації їх поверхні. Також U_i для сплаву із вищим вмістом основного легувального елемента є на 5 В більшою.

З урахуванням попередніх досліджень [12] було доведено ефективність застосування режиму «спадаючої потужності» для обробки силумінів. Тому зниження густини струму до $j_2 = 3$ А/дм² після досягнення напруги іскріння (U_i) для обох сплавів порівняно із початковою густиною струму ($j_1 = 5$ А/дм²) сприяло переходу ПЕО у мікродуговий режим та формування покриття протягом 15 хв без переходу ПЕО у дуговий режим. Напруга мікродугового режиму та робоча напруга формування при використанні означеного підходу є однаковими. Втім, враховуючи різний час виходу на мікродуговий режим (різниця складає до 3 хв), можна очікувати меншу товщину утвореного оксидного покриття, а відтак і менший вміст кобальту у його складі.

Відображенням трансформацій оброблюваної поверхні під час ПЕО є зміна морфології поверхні оксидованого матеріалу [13]. Інкorporація кобальту до синтезованого оксидного шару відбувається у вигляді синьо-фіолетових шароподібних краплень в місцях горіння мікродугових розрядів, що переміщуються поверхнею зразка. Встановлено, що

при ПЕО сплаву АЛ30 горіння розрядів відбувається інтенсивно по всій оброблюваній поверхні. Тому сформоване покриття є вельми рівномірним, що підтверджується даними СЕМ-аналізу (рис. 2 а). Для сплаву АК21 горіння розрядів відбувається лише на певних ділянках поверхні, але розряди є більш потужними та тривалими в часі, що ймовірно пов'язано із більшим вмістом Si. Тому за вказаний інтервал часу сформований оксидний шар (рис. 2 б) є нерівномірним. На ньому можна виділити ділянки зі сферодісними та мозаїчними утвореннями, а також, імовірно, окисдовану поверхню, що не містить допувального компоненту.

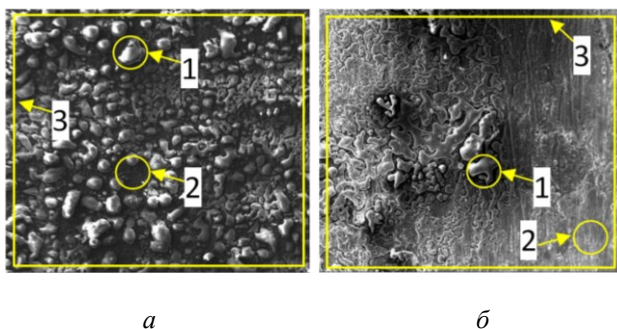


Рис. 2 – Морфологія поверхневих шарів плазмо-електролітних покриттів, сформованих протягом 15 хв на сплавах алюмінію: а – АЛ30, б – АК21. Збільшення $\times 1000$.

Таким чином для аналізу елементного складу сформованих покриттів (табл. 3) на одержаних мікрофотографіях (рис. 2) були виділені ділянки різної морфології: виступ (1) та упадина (2) покриття, а також усереднений вміст (3) на дослідженій поверхні.

Таблиця 2 – Склад кобальтовмісних покриттів (відповідно до рис. 2)

Елемент	Сплав Al					
	АЛ30			АК21		
	1	2	3	1	2	3
Al	28,01	31,23	28,96	25,19	35,72	38,01
O	59,90	62,91	59,73	62,74	56,53	51,03
P	5,43	3,23	5,54	6,41	2,54	4,29
Si	1,99	1,95	2,78	1,96	5,21	5,46
Co	4,65	0,69	2,99	3,71	0	1,22

За результатами аналізу елементного складу сформованих покриттів встановлено, що оксидне покриття на сплаві АЛ30 містить більшу кількість допувального компоненту (Co) як в середньому по поверхні (ділянка 3) до 3,0 ат.%, так і на кожній із досліджених ділянок. Вищий вміст Co на виступах покриття (ділянка 1) до 4,7 ат.% підтверджує припущення про його інкорпорацію за рахунок перебігу термохімічних реакцій в місцях горіння

розрядів. Позитивним є те, що в упадинах покриття (ділянка 2) також встановлено його включення до 0,7 ат.%. Це свідчить про те, що оксидування відбувається по всій поверхні зразка. Для сплаву АК21 вміст кобальту по поверхні є у 2 рази нижчим у порівнянні із АЛ30, причому покриття є нерівномірним не лише за морфологією, а й за елементним складом. І якщо на виступі покриття (ділянка 1) вміст кобальту сягає до 3,7 ат.%, на упадинах покриття (ділянка 2) його вміст дорівнює 0.

Окремим параметром контролю є вміст кремнію в синтезованому оксидному покритті. Для обох сплавів його вміст знижується у порівнянні із вихідним матеріалом у 4–5 разів, що підтверджує доцільність використання електроліту даного типу для гомогенізації поверхні силумінів. Виявлення фосфору у складі поверхневих шарів також доводить факт інкорпорації компонентів електроліту у синтезований оксидний шар. Наявність згаданих елементів у складі покриттів є сприятливим для теплозахисних властивостей одержаного оксидного шару. Факторами впливу на елементний склад синтезованих покриттів в електроліті даного складу будуть густина струму та час ПЕО [13].

Прогнозовано одержані плазмо-електролітні кобальтовмісні покриття будуть мати високий ступінь розвинення поверхні [12]. Це підтверджується результатами досліджень топографії поверхневих шарів методом атомно-силової мікроскопії (рис. 3).

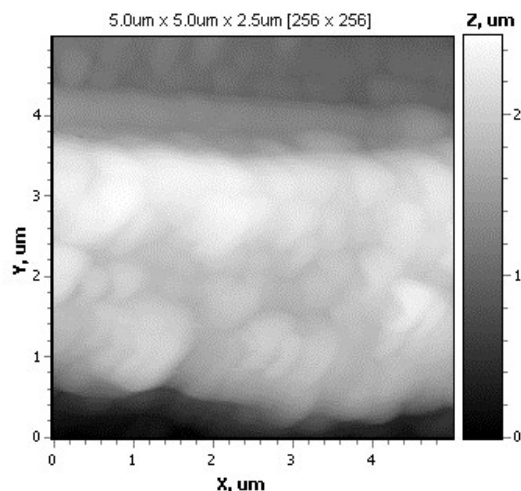


Рис. 3 – Топографія поверхні кобальтовмісного покриття на сплаві АЛ30, сформованого протягом 15 хв. Площа сканування 5 \times 5 мкм.

Область для дослідження була обрана на поверхні покриття, що позиціонується як виступ покриття (ділянка 1). Встановлено, що сформований кобальтовмісний шар складається з агломератів сфероподібних зерен, розмір яких коливається в межах декілька сот нанометрів, що утворюють більш розвинені структури.

Інкорпорація кобальту до складу оксидного шару підтверджується і результатами фазового

аналізу (рис. 4). Встановлено, що сформоване кобальтовмісне покриття на поршневих силумінах АЛ30 та АК21 містить значну кількість фаз термодинамічно стійкого оксиду кобальту Co_3O_4 ($\text{CoO}\cdot\text{Co}_2\text{O}_3$), який кристалізується у гратці шпінелі та утворюється в результаті самодовільного розкладання оксидів Co_2O_3 та CoO_2 з виділенням кисню.

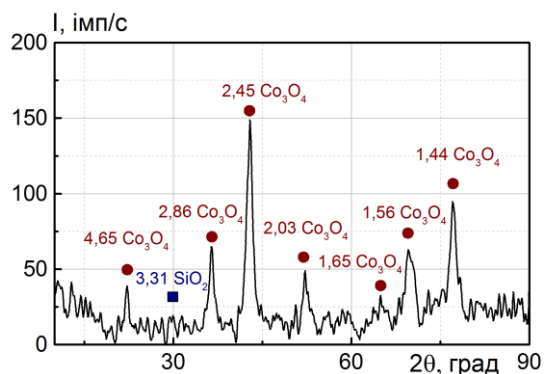


Рис. 4 – Дифрактограма покриття $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}_x$, сформованого методом ПЕО на поршневому силуміні із вмістом Si 13-20 мас.%

Одержані результати корелюють з даними для плазмо-електролітних покриттів на інших сплавах алюмінію [14]. Особливості фазової структури одержаного покриття у сукупності із розвиненою поверхнею та елементним складом є передумовою підвищення функціональних властивостей у порівнянні із вихідною поверхнею поршневих сплавів, зокрема мікротвердості, зносостійкості та каталітичної активності [15].

Розроблений технологічний підхід щодо ПЕО модельних зразків поршневих сплавів із різним вмістом кремнію був використаний для нанесення кобальтовмісного плазмо-електролітного покриття на поверхню натурального поршня, виготовленого зі сплаву АЛ30 (рис. 5).

Встановлено, що для одержання рівномірного покриття необхідно дотримуватись рекомендованих параметрів, а саме температури електроліту, густини струму та ступеневого режиму обробки [12, 13].

Враховуючи попередні результати щодо плазмо-електролітної обробки поршня двигуна зі сплаву АЛ25 [15] можна стверджувати, що сформоване кобальтовмісне покриття буде ефективним у внутрішньоциліндровому каталізі для зниження токсичності викидів ДВЗ та підвищення їх паливної економічності, зокрема для двигунів, поршні яких виготовлені зі сплавів з вмістом Si до 22 мас.%.
Принципово важливим моментом є технологічна можливість обробки (модифікування) поверхні габаритних та складних за формою деталей з одержанням суцільного рівномірного оксидного покриття.



Рис. 5 – Поршень ДВЗ зі сплаву АЛ30 з нанесеним кобальтовмісним плазмо-електролітним покриттям, сформованим в електроліті $0,4 \text{ K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $0,1 \text{ CoSO}_4$ протягом 15 хв.

Перспектива подальших досліджень пов'язані із адаптацією розробленого способу для поверхневого оксидування інших конструкційних матеріалів, а також підвищення вмісту металу-допantu (кобальту). Це дозволить підвищити функціональні властивості оброблюваних матеріалів та розширити сферу використання плазмо-електролітних оксидних систем.

Висновки

Проведено огляд існуючих технологічних підходів до плазмо-електролітного формування покриттів на поршневих сплавах алюмінію. Показано, що застосування оксидних покриттів на деталях ДВЗ сприяє підвищенню їх функціональних властивостей, зокрема міцності та зносостійкості.

Розроблено спосіб формування на поршневих сплавах алюмінію із вмістом кремнію 13–22 мас.% оксидного покриття із вмістом до 4,7 ат.% методом плазмо-електролітного оксидування в режимі «спадаючої потужності» за густини струму 3–5 $\text{A}/\text{дм}^2$. Встановлено, що на сплавах із меншим вмістом Si формується більш рівномірний оксидний шар з вищим вмістом допувального компонента.

Проведено апробацію використання запропонованого способу для формування кобальтовмісного плазмо-електролітного покриття на поверхні поршня зі сплаву АЛ30. Показано, що розроблений технологічний підхід може бути використаний для ПЕО деталей складної форми із синтезом рівномірних оксидних шарів.

Список літератури

1. Fridlyander I. N., Sister V. G., Grushko O. E., Berstenev V. V., Sheveleva L. M., Ivanova L. A. Aluminum Alloys: Promising Materials in the Automotive Industry. *Metal Science and Heat Treatment*. 2002. Vol. 44. P. 365–370. doi:10.1023/A:1021901715578.
2. Glazoff M. V., Zolotarevsky V. S., Belov N. A. *Casting Aluminum Alloys*. Elsevier, Oxford, 2007. 544 p.
3. Okada A. *Innovative materials for automotive industry*. New York: Nova Science Publishers, 2010. 147 p.

4. Степанов В. А. Улучшение эксплуатационных показателей автомобилей микродуговым оксидированием днищ поршней двигателей. *Science and world*. 2014. № 1 (5). С. 115–117.
5. 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.
6. Yerokhin A. L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowe S. J. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and Coatings Technology*. 1999. Vol. 122. P. 73–93.
7. Gupta P., Tenhundfeld G., Daigle E. O., Ryabkov D. Electrolytic plasma technology: Science and engineering – An overview. *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 201, Issue 21. P. 8746–8760. doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.11.023.
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. *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 307, Part C. P. 1219–1235. doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.060.
9. Krishtal M. M. Oxide Layer Formation by Micro-Arc Oxidation on Structurally Modified Al-Si Alloys and Applications for Large-Sized Articles Manufacturing. *Advanced Materials Research*. 2009. Vol. 59. P. 204–208.
10. Dudareva N., Gallyamova R. The Influence of Chemical Composition of Aluminum Alloys on the Quality of Oxide Layers Formed by Microarc Oxidation. *Materials Today: Proceedings*. 2019. Vol. 11, Part 1. P. 89–94.
11. Ivashin P. V., Polunin A. V., Tverdokhlebov A. Y., Borgardt E. D., Krishtal M. M. The influence of SiO₂ nanoparticles addition into electrolyte on the thermal conductivity of oxide layer formed on eutectic aluminum-silicon alloy by PEO. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 1121*. 2018. P. 012014. doi: 10.1088/1742-6596/1121/1/012014.
12. Karakurkchi A., Sakhnenko M., Ved M., Horokhivskiy A., Galak A. Study into formation of cobalt containing PEO-coatings on AK12M2MgN from a pyrophosphate electrolyte. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 6, No. 12(90). P. 19–27. doi:10.15587/1729-4061.2017.118028.
13. Каракуркчі Г. В., Сахненко М. Д., Ведь М. В., Горохівський А. С., Богданова К. Б., Степанова І. І. Морфологія та структура керамікоподібних ПЕО-покривів на сплавах Al. *Перспективні матеріали та процеси в прикладній електрохімії: монографія / за заг. ред. В. З. Барсукова*. Київ: КНУТД, 2019. С. 210–225.
14. Dudareva N. Yu., Abramova M. M. The Structure of Plasma-Electrolytic Coating Formed on Al-Si alloys by the Micro-Arc Oxidation Method. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2016. Vol. 52, Issue 1. P. 128–132. doi:10.1134/S2070205116010093.
15. Parsadanov I. V., Sakhnenko N. D., Ved' M. V., Rykova I. V., Khyzhniak V. O., Karakurkchi A. V., Gorokhivskiy A. S. Increasing the efficiency of intra-cylinder catalysis in diesel engines. *Вопросы хими и химической технологии*. 2017. Т. 52. № 6. С. 145–151.
16. Stepanov V. A. Improvement of vehicle performance by microarc oxidation of engine piston bottoms. *Science and Heat Treatment*, 2002, 44, pp. 365–370, doi:10.1023/A:1021901715578.
17. Glazoff M. V., Zolotarevsky V. S., Belov N. A. *Casting Aluminum Alloys*. Elsevier, Oxford, 2007, 544 p.
18. Okada A. *Innovative materials for automotive industry*. New York, Nova Science Publishers, 2010. 147 p.
19. Stepanov V. A. Uluchshenie ekspluatatsionnykh pokazateley avtomobiley mikrodogovym oksidirovaniem dnisch porshney dvigateley [Improvement of vehicle performance by microarc oxidation of engine piston bottoms]. *Science and world*, 2014, 1(5), pp. 115–117.
20. Marchenko A. P., Shpakovskiy V. V. Vliyanie korundovogo sloya na rabochih poverhnostyakh porshney na protsess sgoraniya v DVS [The effect of corundum on the working surfaces of the pistons on the combustion process in internal combustion engines] *Dvigateli vnutrennego sgoraniya [Internal combustion engines]*, 2011, 2, pp. 24–28.
21. Yerokhin A. L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowe S. J. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 122, pp. 73–93.
22. Gupta P., Tenhundfeld G., Daigle E. O., Ryabkov D. Electrolytic plasma technology: Science and engineering – An overview. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201(21), pp. 8746–8760, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.11.023.
23. 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. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 307 (Part C), pp. 1219–1235, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.060.
24. Krishtal M. M. Oxide Layer Formation by Micro-Arc Oxidation on Structurally Modified Al-Si Alloys and Applications for Large-Sized Articles Manufacturing. *Advanced Materials Research*, 2009, 59, pp. 204–208.
25. Dudareva N., Gallyamova R. The Influence of Chemical Composition of Aluminum Alloys on the Quality of Oxide Layers Formed by Microarc Oxidation. *Materials Today: Proceedings*, 2019, 11, Part 1, pp. 89–94.
26. Ivashin P. V., Polunin A. V., Tverdokhlebov A. Y., Borgardt E. D., Krishtal M. M. The influence of SiO₂ nanoparticles addition into electrolyte on the thermal conductivity of oxide layer formed on eutectic aluminum-silicon alloy by PEO. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 1121*, 2018, p. 012014, doi: 10.1088/1742-6596/1121/1/012014.
27. Karakurkchi A., Sakhnenko M., Ved M., Horokhivskiy A., Galak A. Study into formation of cobalt containing PEO-coatings on AK12M2MgN from a pyrophosphate electrolyte. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. 6(12(90)), pp. 19–27, doi:10.15587/1729-4061.2017.118028.
28. Каракуркчі Г. В., Сахненко М. Д., Ведь М. В., Горохівський А. С., Богданова К. Б., Степанова І. І. Морфологія та структура керамікоподібних ПЕО-покривів на сплавах Al. *Перспективні матеріали та процеси в прикладній електрохімії: монографія / за заг. ред. В. З. Барсукова*. Київ: КНУТД, 2019. С. 210–225.
29. Dudareva N. Yu., Abramova M. M. The Structure of Plasma-Electrolytic Coating Formed on Al-Si alloys by the Micro-Arc Oxidation Method. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2016. Vol. 52, Issue 1. P. 128–132. doi:10.1134/S2070205116010093.
30. Parsadanov I. V., Sakhnenko N. D., Ved' M. V., Rykova I. V., Khyzhniak V. O., Karakurkchi A. V., Gorokhivskiy A. S. Increasing the efficiency of intra-cylinder catalysis in diesel engines. *Вопросы хими и химической технологии*. 2017. Т. 52. № 6. С. 145–151.

References (transliterated)

1. Fridlyander I. N., Sister V. G., Grushko O. E., Berstenev V. V., Sheveleva L. M., Ivanova L. A. Aluminum Alloys: Promising Materials in the Automotive Industry. *Metal*
2. Dudareva N. Yu., Abramova M. M. The Structure of Plasma-Electrolytic Coating Formed on Al-Si alloys by the Micro-Arc Oxidation Method. *Protection of Metals and*

Physical Chemistry of Surfaces, 2016, 52(1), pp. 128–132, doi:10.1134/S2070205116010093.
15. Parsadanov I. V., Sakhnenko N. D., Ved' M. V., Rykova I. V., Khyzhniak V. O., Karakurkchi A. V., Gorohivskiy A. S.

Increasing the efficiency of intra-cylinder catalysis in diesel engines. *Voprosy himii i himicheskoy tehnologii [Issues of Chemistry and Chemical Technology]*, 2017, 52(6), pp. 145–151.

Відомості про авторів (About authors)

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

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

Горохівський Андрій Сергійович – Військовий інститут танкових військ Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», старший викладач кафедри РХБ захисту, м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0003-1201-8630; e-mail: gorohivskiy86@gmail.com.

Andrii Horokhivskiy – Military Institute of Armored Forces of National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Senior Lecturer of Department of NBC protection, Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0003-1201-8630; e-mail: gorohivskiy86@gmail.com.

Будь ласка, посилайтеся на цю статтю наступним чином:

Сахненко М. Д., Горохівський А. С. Формування плазмо-електролітних кобальтовмісних покриттів на поршневих сплавах алюмінію. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* – Харків: НТУ «ХПІ». 2020. № 4 (6). С. 131-137. doi:10.20998/2413-4295.2020.04.19.

Please cite this article as:

Sakhnenko M., Horokhivskiy A. Surface formation of plasma-electrolytic cobalt-containing coatings on piston alloys of aluminum. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2020, no. 4 (6), pp. 131-137, doi:10.20998/2413-4295.2020.04.19.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Сахненко Н. Д., Горохівський А. С. Формирование плазменно-электролитных кобальтосодержащих покрытий на поршневых сплавах алюминия. *Вестник Национального технического университета «ХПИ». Серія: Новые решения в современных технологиях.* – Харьков: НТУ «ХПИ». 2020. № 4 (6). С. 131-137. doi:10.20998/2413-4295.2020.04.19.

АННОТАЦІЯ На основе проведенного обзора функциональных покрытий на поршневых сплавах алюминия сделан вывод о целесообразности применения оксидных покрытий для повышения показателей прочности и износостойкости деталей поршневой группы двигателей внутреннего сгорания. Показано, что синтез оксидного слоя на сплавах системы Al-Si (силуминах) можно осуществлять плазменно-электролитной обработкой в щелочных электролитах с добавлением солей металлов-допантов, в частности кобальта. Это позволит получать покрытия, которые обладают активностью в процессах каталитического горения топлива. Предложено формирование кобальтосодержащих оксидных покрытий на поршневых сплавах осуществлять методом плазменно-электролитного оксидирования в электролите состава 0,4 моль/дм³ K₄P₂O₇, 0,1 CoSO₄ при плотности тока 3–5 А/дм² в режиме «падающей мощности». Установлено, что в указанных условиях в течение 15 мин оксидирования на высококремнистых сплавах АЛ30 и АК21 образуется оксидный слой с содержанием до 4,7 ат.% кобальта. Наличие до 6,4 ат.% фосфора в составе синтезированного покрытия будет способствовать повышению теплостойкости оксидированной поверхности. При этом содержание кремния в поверхностных слоях уменьшается в 4–5 раз в сравнении с исходным материалом. Показано, что морфология и фазовый состав покрытия меняется с инкорпорацией допирующего компонента. Включение кобальта происходит в виде термодинамично устойчивого оксида Co₃O₄ (CoO-Co₂O₃), который кристаллизуется в решетке шпинели, что наряду с высокой степенью развития поверхности является предпосылкой повышения функциональных свойств полученных оксидных слоев. Разработанный способ был применен для нанесения кобальтовмісного покриття на поверхність поршня из сплава АЛ30. Установлено, что для получения равномерного оксидного слоя следует соблюдать указанные технологические параметры. Прогнозируемо использование поршня с нанесенным кобальтосодержащим оксидным покрытием позволит снизить выбросы токсичных веществ с отработавшими газами и часовой расход топлива, что является перспективным для внутрицилиндрового катализа.

Ключевые слова: плазменно-электролитное оксидирование; поршневой сплав; силумин; АЛ30; АК21; кобальтосодержащее оксидное покрытие

Надійшла (received) 01.12.2020