

ФОРМИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ НА РАБОЧИХ ПОВЕРХНОСТЯХ КАМЕР СГОРАНИЯ ДВС

Рассмотрены особенности плазменно-электролитического оксидирования литейного сложнолегированного сплава алюминия АЛ25 в щелочном электролите с добавлением перманганата калия. Установлено влияние природы электролита и режимов электролиза на состав, морфологию поверхности и толщину оксидных покрытий. Показана возможность формирования на поверхности АЛ25 прочно сцепленных с носителем покрытий оксидом марганца варьируемого состава в одну стадию. Подтверждена каталитическая активность синтезированного материала в реакции окисления оксида углерода (II).

Введение

Экологические и технические проблемы, возникающие при эксплуатации двигателей внутреннего сгорания, связаны с неполным сгоранием топлива и, соответственно, неизбежным образованием токсичных компонентов CO , C_xH_y , сажи и др. [1]. Одной из возможностей улучшения показателей ДВС может быть использование катализа непосредственно в камерах сгорания (КС) [2]. Поскольку каталитические процессы характеризуются уменьшением энергии активации промежуточных стадий, это приводит к понижению такого важного параметра, как температура воспламенения топлива, в результате чего снижается жесткость работы двигателя и минимизируются выбросы токсидов с отработанными газами.

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

С конструктивных и технологических позиций целесообразным представляется нанесение каталитического слоя на поршни ДВС, для изготовления которых используются литейные сложнолегированные силумины, характеризующиеся оптимальным сочетанием физико-механических и эксплуатационных свойств. 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 совме-

щению в высокоэнергетических режимах электрохимических и термохимических реакций [4]. Следует, однако, принять во внимание, что процессы ПЭО силуминов осложнены наличием в их составе большого числа компонентов и интерметаллидов, различающихся химическими свойствами и характером оксидов.

Таким образом, главная задача и цель работы состоит в обосновании состава электролитов и режимов ПЭО для формирования на поверхности сплава АЛ25, как конструкционного материала камер сгорания ДВС, слоя, включающего каталитически активные оксиды марганца.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на образцах сплава АЛ25 с содержанием легирующих компонентов, масс%: Si – 11 – 13; Cu – 1,5 – 3,0; Ni – 0,8 – 1,3; Mg – 0,8 – 1,3; Mn – 0,3 – 0,6; Fe < 0,8; Zn < 0,5; Ti < 0,2; Cr < 0,2; Pb < 0,1; Sn < 0,02. Подготовка поверхности включала последовательные операции механической шлифовки, травления в щелочном растворе, тщательной промывки дистиллированной водой и сушки. Растворы электролитов для предварительной подготовки и ПЭО готовили из сертифицированных реактивов марки «хч» на дистиллированной воде. В состав рабочих электролитов на основе водного раствора гидроксида калия концентрацией 0,005 – 0,01 моль/дм³, вводили перманганат калия в интервале концентраций 0,05 – 0,20 моль/дм³. Плазменно-электролитическое оксидирование образцов с рабочей поверхностью 2 см² осуществляли от стабилизированного источника постоянного тока Б5-50, позволяющего поддерживать конечное значение напряжения. ПЭО проводили в электролитической ячейке в условиях принудительного охлаждения электролита до температуры 298 – 303 К при варьировании плотности тока в пределах 5 – 20 А/дм².

Химический состав покрытий определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на энергодисперсионном спектрометре INCA Energy 350, возбуждение рентгеновского излучения осуществляли обработкой образцов пуч-

ком электронов с энергией 15 кэВ. Рентгенофлуоресцентный анализ проводили с использованием портативного спектрометра «СПРУТ» с относительным стандартным отклонением 10^{-3} – 10^{-2} , погрешность определения содержания компонентов составляла ± 1 масс%. Исследование морфологии поверхности покрытий проводили сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) ZEISS EVO 40XVP. Изображения получали при помощи регистрации вторичных электронов (BSE) путем сканирования электронным пучком, что позволяло исследовать топографию с высокими разрешающей способностью и контрастностью.

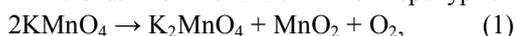
Анализ полученных результатов

Особенность оксидирования сплава АЛ25, содержащего фазу α , α +Si, CuAl_2 и интерметаллиды (Fe, Cu, Ni), отличающиеся по составу и химическим свойствам от основного металла, заключается в возможности образования на поверхности оксидов всех сплавообразующих компонентов. Такие оксиды различаются величинами удельного электрического сопротивления [5, 6], что существенно осложняет получение равномерного и однородного по составу покрытия, характеризующегося заданным уровнем функциональных свойств. Кроме того, для обеспечения прочного сцепления с носителем, адгезионной и когезионной прочности каталитического слоя целесообразно осуществлять процесс оксидирования в одну стадию. В то же время, наиболее распространенными в настоящее время остаются методы последовательного формирования слоя матричных оксидов, которые затем пропитывают солями марганца и подвергают термическому разложению [7]. Для реализации указанных задач были выбраны подходы, предложенные ранее для получения смешанных оксидных систем на алюминии А99 и сплаве Д16 [8, 9].

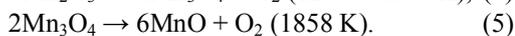
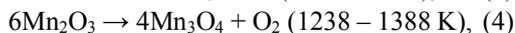
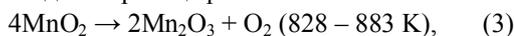
Проведенные исследования показали, что увеличение концентрации щелочи в электролите стимулирует анодное растворение кислотных (Si) и амфотерных компонентов сплава (Al, Zn), поэтому скорость формирования оксидного покрытия даже при достаточно высоких плотностях тока ($30 - 40 \text{ А/дм}^2$) невелика. Исходя из анализа анодного поведения сплава АЛ25 и формовочных зависимостей в щелочной среде, для рабочего электролита использовали концентрацию щелочи $0,005 \text{ моль/дм}^3$.

Введение перманганата калия в электролит приводит к увеличению скорости роста оксидов на поверхности и обеспечивает включение марганца в основную матрицу за счет термохимических реакций, протекающих в зоне искровых раз-

рядов при электрическом пробое фазового оксида алюминия и локальном повышении температуры:

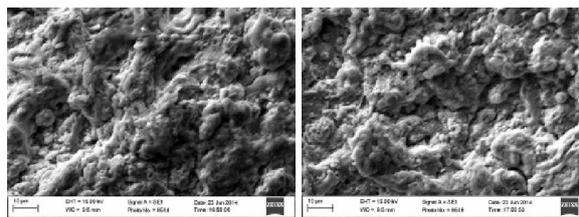


Учитывая тот факт, что температурный фронт ПЭО достигает 2000 К, необходимо принимать во внимание возможность формирования на аноде оксидов марганца разного состава:



Локальная температура в зоне искрения зависит от параметров оксидирования, и, прежде всего, – плотности тока. Принудительное охлаждение электролита затрагивает лишь его объем и не отражается на процессах, протекающих на границе металл-оксид-электролит.

Проведенные эксперименты показали, что при концентрации перманганата калия $0,2 \text{ моль/дм}^3$ на поверхности формируются покрытия оксидами марганца MnO_x , для которых стехиометрический индекс по кислороду составляет $x = 1,46 - 1,63$. В состав покрытия входят также и компоненты сплава (рис.1), при этом с ростом плотности тока содержание марганца в покрытии увеличивается, а величина x снижается вследствие протекания реакций (3 – 5).



Содержание элементов, ат%:

О – 59,49; Mn – 36,62; O – 57,96; Mn – 39,72;
Al – 3,32; Si – 0,58 Al – 2,00; Si – 0,32

а)

б)

Рис. 1. Состав и морфология поверхности оксидов после 30 мин. ПЭО в растворе

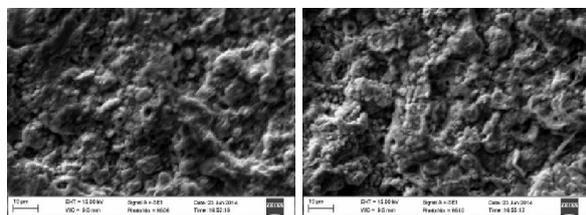
$0,2 \text{ моль/дм}^3 \text{ KMnO}_4$. Плотность тока, (А/дм^2) :
15 (а); 20 (б)

Таким образом, можно сделать вывод, что на поверхности оксидируемого сплава образуется преимущественно смесь оксидов Mn_2O_3 и Mn_3O_4 , каталитические свойства которых несколько ниже по сравнению с оксидом MnO_2 .

Тем не менее, следует отметить и благоприятный фактор развития поверхности, обеспечивающий увеличение площади контакта катализатора с реагентами. К числу позитивных результатов ПЭО необходимо отнести и отсутствие на поверхности легирующих компонентов (меди, никеля,

железа), которые могут служить потенциальными катодами коррозионных микрогальванопар.

При снижении концентрации перманганата в электролите до 0,05 моль/дм³ осаждаются более равномерные покрытия смешанными оксидами MnO_x, для которых $x = 1,71 - 1,87$ (рис.2). Повышение индекса x указывает на преобладание на поверхности каталитически активного слоя MnO₂.



Содержание элементов, ат%:

O – 62,06; Mn – 33,25;	O – 61,04; Mn – 35,80;
Al – 3,82; Si – 0,87	Al – 2,75; Si – 0,41

а) б)
Рис. 2. Состав и морфология поверхности оксидов после 30 мин. ПЭО в растворе 0,05 моль/дм³ KMnO₄. Плотность тока, (А/дм²): 15 (а); 20 (б)

Тенденции изменения состава оксидов с повышением плотности тока сохраняются, что подтверждает факт протекания не только электрохимических, но и термодимических реакций на поверхности сплава при ПЭО. Содержание основных компонентов сплава (алюминия и кремния) в покрытиях колеблется в пределах 2,3 – 4,7 ат% и не оказывает существенного влияния на функциональные свойства оксидной системы. Покрытия характеризуются высокой адгезией к носителю и когезионной стойкостью. Толщина оксидного слоя зависит от состава электролита, плотности тока и времени ПЭО, и для исследованных образцов находится в интервале 5 – 15 мкм.

Микроглобулярный характер поверхности и состав покрытий (рис.2) являются предпосылками высокой каталитической активности полученных материалов в реакциях окисления углеводородов.

Тестирование синтезированных оксидных систем в модельной реакции окисления оксида углерода (II) до СО₂ показало, что температура зажигания составляет 495 К, а 100 %-ная степень конверсии достигается при 570 К. Аналогичные характеристики для платиновых катализаторов равны, соответственно, 490 и 570 К [10].

Выводы

Плазменно-электролитическое окислирование многокомпонентного гетерогенного сплава Al25 в щелочном электролите с добавлением перманганата калия позволяет в одну стадию наносить покры-

тия оксидами марганца различного состава на рабочие поверхности камер сгорания ДВС. Такие покрытия обладают прочным сцеплением с носителем и когезионной прочностью и не требуют дополнительной обработки. Содержание марганца в оксидных системах и толщина покрытия зависят от состава электролита, плотности тока и времени окислирования, что создает предпосылки для управляемого синтеза материалов с заданными функциональными свойствами. Каталитическая активность оксидных систем близка к платиновым материалам.

Список литературы:

1. Гардинер У. Химия горения [Текст]: Пер. с англ. / У. Гардинер, Г. Диксон-Льюис, Р. Целнер и др. – М.: Мир. – 1988. – 464 с.
2. Пармон В.Н. Применение каталитических камер сгорания в газотурбинных установках децентрализованного энергоснабжения [Текст] / В.Н. Пармон, З.Р. Исмагилов, О.Н. Фаворский и др. // Вестник РАН. – 2007. – Т.77. – № 9. – С. 819 – 830.
3. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы: теория и практика [Текст] / Под ред. А.А. Слинкина. – М.: Химия. – 1991. – 240 с.
4. Веде М.В. Формирование покрытий оксидами марганца и кобальта на сплавах алюминия [Текст] / М.В. Веде, Н.Д. Сахненко // Коррозия: материалы, защита. – М.: ИФХЭ РАН. – 2007. – №10. – С.36 – 40.
5. Лазарев В.Б. Электропроводность окисных систем и пленочных структур [Текст] / В.Б. Лазарев, В.Г. Красов, И.С. Шаплыгин. – М.: Наука. – 1979. – 168 с.
6. Лазарев В.Б. Химические и физические свойства простых оксидов металлов [Текст]: моногр. / В.Б. Лазарев, В.В. Соболев, И.С. Шаплыгин. – М.: Наука. – 1983. – 239 с.
7. Krieger T.A. High-temperature XRD studies of the phase transformations in a MnO_x/Al₂O₃ catalyst for deep oxidation of hydrocarbons [Текст] / Krieger T.A., Tsybulya S.V., Tsyulnikov P.G. // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 2002. – V. 75. – № 1. – P. 141 – 146.
8. Веде М.В. Каталитичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей [Текст]: моногр. / М.В. Веде, М.Д. Сахненко. – Харків: НТУ "ХПИ". – 2010. – 272 с.
9. Lunarska E. Structure and properties of the oxide layers formed on Al alloy by the microarc-anodic treatment [Текст] / E. Lunarska, M. Ved, N. Sakhnenko, O. Chernayeva // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Спецвипуск № 7. – Львів: ФМІ. – 2008. – Т.1. – С.380 – 384.
10. Rakitskaya T.L. Adsorption-desorption properties of clinoptilolite and the catalytic activity of surface Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen [Текст] / T.L. Rakitskaya, T.A. Kiose, V.O. Vasylechko et al. // Chem. of Metals of Alloys. – 2011. – V. 4, N 3 – 4. – P. 213 – 218.

Bibliography (transliterated):

1. Gardiner U. Khimia gorenia [Tekst]: Per. s angl. / U. Gardiner, . Dikson-Luis, R. Tselner I dr. – M.: Mir. – 1988. – 464 s.
2. Paermon V.N. Primenenie cataliticheskikh kamer sgorania v gazoturbinnikh ustanovkakh decentralizovannogo energosnabzhenia [Tekst] / V.N. Parmon, Z.R. Ismagilov, O.N. Favorskij I dr. // Vestnik RAN. – 2007. – T.77. – № 9. – S. 819 – 830.
3. Stajlz E.B. Nositeli I nanesenniye katalizatory: teoriya I praktika [Tekst] / Pod red. A.A.

Silkina. – M.: Himia. – 1991. – 240 s. 4. Ved' M.V. Formirovaniye pokritiy oksidami margantsa I kobalta na splavakh aluminiya [Tekst] / M.V. Ved', N.D. Sakhnenko // Korrozia: materiali, zashita. – M.: IFHE RAN. – 2007. – №10. – S.36 – 40. 5. Lazarev V.B. Elektroprovodnost' okisnikh sistem i plenochnikh struktur [Tekst] / V.B. Lazarev, V.G. Krasov, I.S. Shaplygin. – M.: Nauka. – 1979. – 168 s. 6. Lazarev V.B. Himicheskie I fizicheskie svoystva prostykh oksidov metallov [Tekst]: monogr. / V.B. Lazarev, V.V. Sobolev, I.S. Shaplygin. – M.: Nauka. – 1983. – 239 s. 7. Krieger T.A. High-temperature XRD studies of the phase transformations in a MnO_x/Al₂O₃ catalyst for deep oxidation of hydrocarbons [Tekst] / Krieger T.A., Tsybulya S.V., Tsyurulnikov P.G. // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 2002. – V. 75. – № 1. – P. 141 – 146. 8. Ved' M.V. Katalitichni ta

zakhisni pokrittya splavami I skladnimi oksidami: elektrohimichnij sintez, prognouvannya vlastivostej [Tekst]: monogr. / M.V. Ved', M.D. Sakhnenko. – Kharkiv: NTU "KhPI". – 2010. – 272 s. 9. Lunarska E. Structure and properties of the oxide layers formed on Al alloy by the microarc-anodic treatment [Tekst] / E. Lunarska, M. Ved, N. Sakhnenko, O. Chernayeva // Fiziko-himichna mehanika materialiv. – Spetsvipusk № 7. – Lviv: FMI. – 2008. – T.1. – S.380 – 384. 10. Rakietskaya T.L. Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen [Tekst] / T.L. Rakietskaya, T.A. Kiose, V.O. Vasylechko et al. // Chem. of Metals of Alloys. – 2011. – V. 4, N 3 – 4. – P. 213 – 218.

Поступила в редакцию 08.07.2014

Ведь Марина Витальевна – доктор техн. наук, профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии Национального Технического Университета «Харьковский Политехнический Институт», Харьков, Украина, e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua.

Сахненко Николай Дмитриевич – доктор техн. наук., профессор, зав. кафедрой физической химии Национального Технического Университета «Харьковский Политехнический Институт», Харьков, Украина, e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua.

Андрощук Дмитрий Степанович – аспирант, кафедра физической химии Национального Технического Университета «Харьковский Политехнический Институт», Харьков, Украина, e-mail: Li-pol@i.ua.

Ярошок Тамара Петровна – канд. техн. наук, доцент, профессор кафедры общей и неорганической химии Национального Технического Университета «Харьковский Политехнический Институт», Харьков, Украина.

ФОРМУВАННЯ КАТАЛІТИЧНО АКТИВНИХ ПОКРИВІВ НА РОБОЧИХ ПОВЕРХНЯХ КАМЕР ЗГОРЯННЯ ДВЗ

M.V. Ved', M.D. Sakhnenko, D.S. Androshchuk, T.P. Yaroshok

Розглянуто особливості плазмово-електролітичного оксидування ливарного складнолегованого сплаву алюмінію АЛ25 в лужному електроліті з додаванням перманганату калію. Встановлено вплив природи електроліту і режимів електролізу на склад, морфологію поверхні і товщину оксидних покриттів. Показана можливість формування на поверхні АЛ25 міцно зчеплених з носієм покриттів оксидом марганцю варійованого состава в одну стадію. Підтверджено каталітичну активність синтезованого матеріалу в реакції окислення оксиду вуглецю (II).

ACTIVE CATALYTIC COATING FORMATION ON THE WORKING SURFACE OF COMBUSTION CHAMBERS IN ICE

M.V. Ved', N.D. Sakhnenko, D.S. Androshchuk, T.P. Yaroshok

The features of plasma electrolytic oxidation of aluminum alloy AL25 in the alkaline electrolyte with the addition of potassium permanganate are discussed. The influence of the electrolyte nature and electrolysis regimes on the composition, surface morphology and thickness of the oxide coatings are determined. The possibility of the formation in one stage manganese oxide coatings with variable composition on the surface of AL25 with strong adhesion to the substrate is shown. The catalytic activity of the synthesized material in the reaction of carbon oxide (II) oxidation is confirmed.

УДК 621.43.068.4

А.Н. Кондратенко, А.П. Строков, С.А. Вамболь, А.Н. Авраменко

РЕГЕНЕРАЦИЯ ФИЛЬТРА ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ ДИЗЕЛЯ С НАСЫПКОЙ ИЗ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА

На основе анализа информации из научно-технических литературных источников выбраны возможные способы и средства для регенерации разработанного в отделе поршневых энергоустановок Института проблем машиностроения им. А.Н. Подгорного НАН Украины фильтра твердых частиц (ФТЧ) дизеля с насыпкой из природного цеолита в сетчатых кассетах. По результатам анализа предложены варианты реализации процессов регенерации I и II рода для разработанного ФТЧ. Оценены значения эксплуатационных параметров этих процессов.

Постановка проблемы

Создание эффективного, технологичного и надежного фильтра твердых частиц (ФТЧ) отработав-

ших газов (ОГ) дизелей является важной задачей для двигателестроения и эксплуатации автотранспортных средств (АТС). Регенерация – это перио-