

Г. В. КАРАКУРКЧИ, М. Д. САХНЕНКО, М. В. ВЕДЬ

ВПЛИВ ЧАСОВИХ ПАРАМЕТРІВ ОКСИДУВАННЯ НА СКЛАД ТА МОРФОЛОГІЮ КАТАЛІТИЧНИХ ПОКРИВІВ $Al_2O_3 \cdot Co_xO_y$

Досліджено процес формування змішаних оксидних покриттів на висококремністому сплаві алюмінію у кобальтовмісному дифосфатному електроліті методом плазмово-електролітичного оксидування. Хронограми напруги формування дослідженої системи мають класичний вид із розділенням на характеристичні області. Показано, що неоднорідність хімічного складу AL25 зумовлює витрату частини анодного струму на гомогенізацію оброблюваної поверхні, що відображається у мінімізації вмісту легувальних компонентів на початковому етапі обробки. Встановлено, що приріст відносної маси сформованого шару змішаних оксидів $Al_2O_3 \cdot Co_xO_y$ є функцією часу. Залежність має екстремальний характер із максимумом на 55 хв. Хімічний склад та морфологія поверхні утвореного оксидного шару залежать від часу оксидування. Вміст каталітичного компоненту в поверхневих шарах варіюється від 0,2 до 23,3 ат. % при збільшенні часу обробки від 10 до 60 хв. Максимальна інкорпорація кобальту до складу оксидного шару відбувається при ПЕО протягом 35–50 хв, при цьому вміст кремнію у поверхневих шарах не перевищує 2 ат. %, що є сприятливим для каталітичних властивостей одержаного матеріалу. Включення кобальту візуалізується вкрапленнями синьо-фіолетового кольору в місцях горіння мікродугових розрядів. Сформований змішаний шар оксидів алюмінію та кобальту характеризується розвинутою мікроглобулярною структурою, утвореною конгломератами сфероїдів із середнім розміром 1–2 мкм. Нанесений оксидний шар складається із $\alpha-Al_2O_3$ з інкорпорованими фазами Co_3O_4 . Наявність аморфного гало зумовлено формуванням структури у нерівноважних умовах. Сукупність виявлених факторів є передумовою високих каталітичних властивостей одержаних покриттів. Перспективною сферою застосування систем $Al_2O_3 \cdot Co_xO_y$ є внутрішньоциліндровий катализ у двигунах внутрішнього згорання.

Ключові слова: AL25, плазмово-електролітичне оксидування, змішані оксиди, оксиди кобальту, каталітична активність, внутрішньоциліндровий катализ.

А. В. КАРАКУРКЧИ, Н. Д. САХНЕНКО, М. В. ВЕДЬ

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ ОКСИДИРОВАНИЯ НА СОСТАВ И МОРФОЛОГИЮ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ $Al_2O_3 \cdot Co_xO_y$

Исследован процесс формирования смешанных оксидных покрытий на высококремнистом сплаве алюминия в кобальтосодержащем дифосфатном электролите методом плазменно-электролитического оксидирования. Хронограммы формовочного напряжения исследованной системы имеют классический вид с разделением на характерные области. Показано, что неоднородность химического состава AL25 приводит к расходу части анодного тока на гомогенизацию обрабатываемой поверхности, что отображается в минимизации содержания легирующих компонентов на начальном этапе обработки. Установлено, что прирост относительной массы сформированного слоя смешанных оксидов $Al_2O_3 \cdot Co_xO_y$ является функцией времени. Зависимость имеет экстремальный характер с максимумом на 55 мин. Химический состав и морфология поверхности получаемого оксидного слоя зависят от времени оксидирования. Содержание каталитического компонента в поверхностных слоях варьируется от 0,2 до 23,3 ат. % при увеличении времени обработки с 10 до 60 мин. максимальная инкорпорация кобальта в состав оксидного слоя происходит при ПЭО в течение 35–50 мин, при этом содержание кремния в поверхностных слоях не превышает 2 ат. %, что является благоприятным для каталитических свойств полученного материала. Включение кобальта визуализируется вкраплениями сине-фиолетового цвета в местах горения микродуговых разрядов. Сформированный смешанный слой оксидов алюминия и кобальта характеризуются развитой микроглобулярной структурой, образованной конгломератами сфероидов со средним размером 1–2 мкм. Образованный оксидный слой состоит из $\alpha-Al_2O_3$ с инкорпорированными фазами Co_3O_4 . Наличие аморфного гало обусловлено формированием структуры в неравновесных условиях. Совокупность выявленных факторов является предпосылкой высоких каталитических свойств полученных покрытий. Перспективной сферой применения систем $Al_2O_3 \cdot Co_xO_y$ является внутрцилиндровый катализ двигателей внутреннего сгорания.

Ключевые слова: AL25, плазменно-электролитическое оксидирование, смешанные оксиды, оксиды кобальта, каталитическая активность, внутрцилиндровый катализ.

A. V. KARAKURKCHI, M. D. SAKHNENKO, M. V. VED'

INFLUENCE OF OXIDATION TIME PARAMETERS ON THE COMPOSITION AND MORPHOLOGY OF $Al_2O_3 \cdot Al_2O_3 \cdot Co_xO_y$ CATALYTIC COATINGS

The process of formation of mixed oxide coatings on a high-silicon aluminum alloy in the cobalt-containing diphosphate electrolyte by the method of plasma-electrolytic oxidation is investigated. The chronographs of the molding voltage of the investigated system have a classical form with the division into characteristic regions. It was shown that the heterogeneity of the chemical composition of AL25 causes the consumption of part of the anode current to homogenize the treated surface, which is reflected in minimizing the content of doping components at the initial processing stage. It was established that the growth of the relative mass of the formed layer of mixed oxides $Al_2O_3 \cdot Co_xO_y$ is a function of time. Dependence is extreme with a maximum of 55 minutes. The chemical composition and surface morphology of the oxide layer formed depend on the time of oxidation. The content of the catalytic component in the surface layers varies from 0.2 to 23.3 at. % with an increase in processing time of 10 to 60 minutes. Maximum incorporation of cobalt into the oxide layer occurs at PEO for 35–50 minutes, while the silicon content in the surface layers does not exceed 2 at. %, which is favorable for the catalytic properties of the material. The inclusion of cobalt is visualized by the intersperses of blue-violet color in the places of combustion of micro-arc discharges. The formed mixed layer of alumina and cobalt oxides are characterized by a developed microglobular structure formed by conglomerate spheroids with an average size of 1–2 microns. The formed oxide layer consists of $\alpha-Al_2O_3$ with incorporated Co_3O_4 phases. The presence of an amorphous halo is due to the formation of a structure in non-equilibrium conditions. The set of detected factors is a prerequisite for the high catalytic properties of the resulting coatings. A promising field of application of $Al_2O_3 \cdot Co_xO_y$ systems is an internal cylinder catalysis of internal combustion engines.

Key words: AL25, plasma-electrolytic oxidation, mixed oxides, cobalt oxides, catalytic activity, intracylinder catalysis.

© Г. В. Каракуркчі, М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, 2018

Вступ. На даний час відбувається інтенсивний розвиток технологій щодо підвищення експлуатаційних властивостей металів та сплавів шляхом модифікації їх поверхні. Одним із найбільш затребуваних та перспективних є метод плазмово-електролітичного оксидування (ПЕО) вентильних металів, який дозволяє формувати оксидні покриття із підвищеними механічними, корозійними та каталітичними властивостями [1, 2]. Серед переваг ПЕО слід зазначити нетоксичність використовуваних електролітів, простоту та компактність робочого обладнання, відсутність складного етапу попередньої підготовки поверхні, можливість обробки виробів великої маси та складної геометрії. Зміна умов оксидування, типу та складу робочого електроліту, природи допантів дозволяють варіювати склад і властивості сформованих оксидних шарів [3, 4].

Значна кількість робіт у світовій та вітчизняній науковій літературі свідчить про актуальність та перспективність досліджень цього напрямку. В той же час більшість представлених широкому загалу наукових розробок спрямовані переважно на вирішення окремих технологічних питань та не носять системний характер, що обмежує широке впровадження ПЕО у масове виробництво.

Одним із затребуваних напрямів практичного використання оксидних покриттів на алюмінії та титані й сплавах на їх основі є каталітичні реакції, зокрема екологічний каталіз [5, 6].

Для набуття каталітичних властивостей до складу високорозвинених поверхневих шарів вводять сполуки каталітично активних компонентів. Найчастіше це здійснюється просочуванням (імпрегнацією) попередньо сформованої матриці оксиду основного металу у розчинах, що містять солі металів-допантів з наступною термообробкою одержаного матеріалу [4, 8]. Проте такий підхід не тільки ускладнює та підвищує собівартість технологічного процесу, але й не дозволяє отримувати системи зі значним вмістом каталітичного компоненту і його високою адгезією до субстрату.

Натомість перспективним є розробка ПЕО-технології формування в одному процесі високорозвиненого носія з інкорпорацією допантів (сполук перехідних металів) протягом всього терміну обробки за рахунок реалізації електрохімічних і термохімічних реакцій в високоенергетичних режимах [9, 10]. Це забезпечить більш тривалий термін експлуатації одержаного каталітичного матеріалу та суттєво вищі функціональні властивості.

У попередніх дослідженнях було показано досить складний механізм реакцій в робочих розчинах при оксидуванні вентильних металів та доцільність використання для ПЕО сплаву АЛ25 комплексних електролітів на основі дифосфатів [9, 11]. Як каталітично активні компоненти, виходячи із фізико-хімічних властивостей, обрано манган та кобальт. Було встановлено, що співвідношення концентрацій солі кобальту і ліганду впливають на робочі параметри процесу оксидування та дозволяють формувати пок-

риви із варійованим вмістом каталітично активного компоненту.

Для подальших досліджень було обрано склад електроліту, що дозволяє формувати збагачені каталітично активним компонентом оксидні шари із більш високим ступенем розвитку поверхні [12].

Метою даної роботи полягає у дослідженні впливу часу оксидування на склад і морфологію оксидних покриттів алюмінію та кобальту для вибору оптимальних показників формування оксидних шарів нестехіометричними оксидами варійованого складу.

Методика експерименту.

Формування ПЕО покриттів здійснювали на прямокутних зразках сплаву АЛ25 (АК12М2МгН), який містить 11,5 – 13 мас. % Si. Поверхню зразків готували механічною зачисткою та травленням в лужному розчині. Для нанесення використовували електроліт наступного складу, моль/дм³: 0,4 K₄P₂O₇ та 0,1 CoSO₄.

Покритви формували з використанням лабораторної установки (рис. 1) при охолодженні та перемішуванні електроліту та контролі робочих параметрів процесу. Температуру робочих розчинів підтримували в інтервалі 20 – 25 °С.

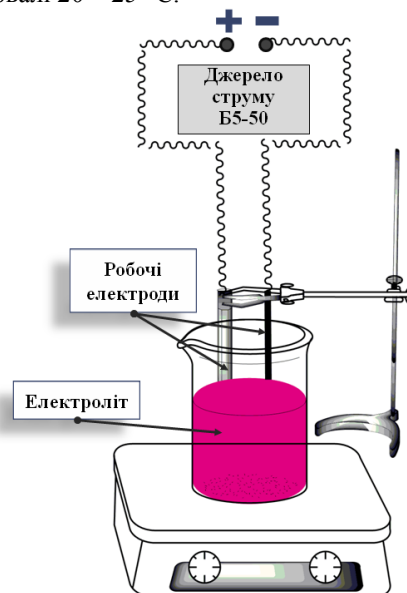


Рис. 1 – Лабораторна установка для формування ПЕО-покриттів

Густина струму оксидування становила 3 – 5 А·дм⁻². Напряга іскріння U_i – 115 – 120 В, кінцева напруга формування U_ϕ 140 – 160 В.

Хімічний склад покриттів визначали енергодисперсійним спектрометром INCA Energy 350. Морфологію поверхні покриттів вивчали з використанням сканівного електронного мікроскопу ZEISS EVO 40 XVP. Шорсткість поверхневих шарів досліджували на атомно-силовому мікроскопі NT-206. Рентгенофазовий аналіз проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2 в монохроматизованому Co-K α випромінненні ($\lambda = 1,7902$ А). Ідентифікацію фаз проводили порівнянням міжплощинних відстаней (d , А) і відносних інтенсивностей експериментальної кривої з даними електронної картотеки PCPDFWIN.

Результати та їх обговорення. Хронограми напруги, одержані під час оксидування досліджуваних зразків в робочому електроліті, мають класичний вигляд із розділенням на характеристичні області (рис. 2). В той же час установлено, що неоднорідність хімічного складу та значна кількість легувальних компонентів оброблюваного сплаву у порівнянні із чистим металом зумовлює відмінності у технологічних параметрах ПЕО. Це пояснюється витратою певної кількості анодного струму на початковому етапі оксидування на гомогенізацію поверхні сплаву [3]. Відбитком цього є зміна хімічного складу та морфології поверхні зразка на різних ділянках характеристичної кривої (рис. 3).

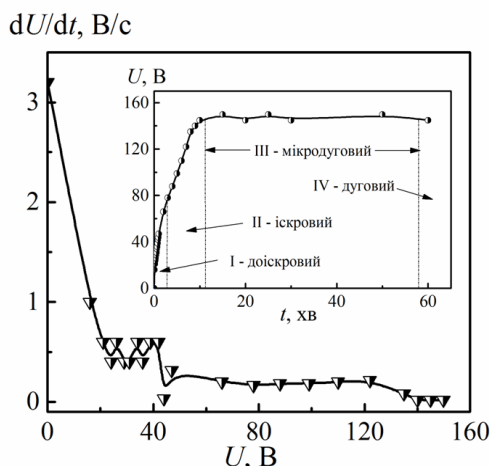


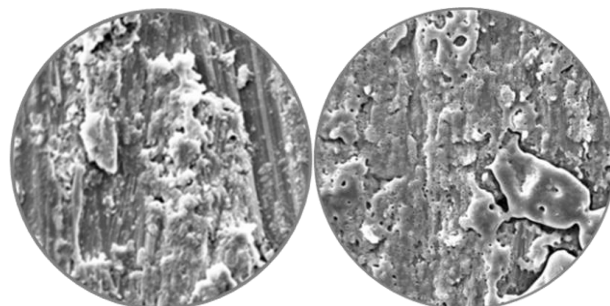
Рис. 2 – Хронограма формувальної напруги та її похідна при оксидуванні АЛ25 у дифосфатному електроліті, моль/дм³: 0,4 K₄P₂O₇ та 0,1 CoSO₄

Під час оксидування в доіскровому режимі процес перебігає за класичним анодуванням: формується шар бар'єрного оксиду алюмінію. Процес візуалізується значним газовиділенням на поверхні оброблюваного зразка. Тривалість даного етапу залежить від стартової густини струму обробки і становить для досліджуваних умов 2–6 хв.

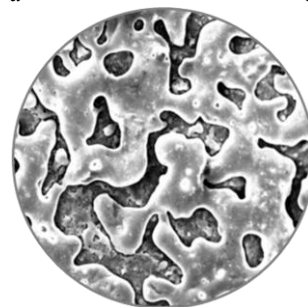
Завдяки одночасному перебігу парціальних реакцій відбувається локальне розчинення легувальних компонентів субстрату, зокрема вміст кремнію на цьому етапі зменшується на 3–5 ат. %. Спостерігається перехід від ювенільної поверхні до утворення розвиненої структури Al₂O₃ із великою кількістю включень неправильної форми (рис. 3, а). На цьому етапі майже не відбувається інкорпорація додаткових компонентів до складу оксидного шару.

Початок іскріння (люмінесценції) візуалізується появою множини дрібних іскор, які рівномірно вкривають всю оброблювану поверхню, що характеризує початок термохімічних реакцій та інкорпорацію продуктів високотемпературного перетворення компонентів електроліту до складу поверхневих шарів (рис. 3 б). На СЕМ-зображеннях можна ідентифікувати значну кількість кратероподібних дрібних отворів з оплавленими краями, що свідчить про початок формування керамікоподібного шару. Вміст кремнію у поверх-

невому шарі зменшується ще майже вдвічі та складає не більше 5 ат. %. При цьому вміст кобальту поступово зростає до 3,5 ат. %.



Al – 33,5; O – 56,7; Al – 33,5; O – 56,7;
Si – 10,5; Si – 9,9; Co – 0,2



Al – 33,3; Co – 9,0; O – 55,2; Si – 2,5

Рис. 3 – Морфологія та хімічний склад поверхні (ат. %) на окремих ділянках характеристичної кривої: а – доіскровий режим; б – режим іскріння; в – мікродуговий режим. Збільшення $\times 500$

За умов незмінності густини струму обробки режим іскріння майже миттєво переходить у мікродуговий режим: відбувається укрупнення іскор зі зменшенням їх кількості, загорання мікродугових розрядів відбувається на кутах (виступах) зразка та супроводжується характерним потріскуванням за рахунок “схлопування” газових пухирців у мікророзрядних каналах. В місцях горіння іскор з'являються сферодні острівці характерного синьо-фіолетового кольору, характерні саме для інкорпорації кобальту. В процесі обробки кількість таких острівкових структур суттєво зростає, вони поєднуються, агломерують та утворюють мозаїчні структури (рис. 3, в).

Про утворення шару змішаних оксидів кобальту свідчить й аналіз хімічного складу покриву на різних ділянках. На виступах сферодних агломерованих структур $\omega(\text{Co})$ коливається в інтервалі 5,0–23,3 ат. %, на основній поверхні зразка цей показник є дещо нижчим – до 14,5 ат. %. Для вмісту кремнію спостерігається зворотна залежність: на виступах сформованого покриву $\omega(\text{Si})$ не перевищує 2,0 ат. %, в середньому по поверхні цей показник не перевищує 5,0 ат. % протягом всього періоду обробки [12].

В досліджуваних умовах мікродуговий режим ПЕО підтримується досить тривало, що свідчить про рівномірне зростання товщини оксидного шару при збільшенні часу обробки.

Узагальнені результати зміни хімічного складу (на виступах поверхні) оксидних покриттів $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Co}_x\text{O}_y$, сформованих протягом 10–60 хв, наведено на рис. 4.

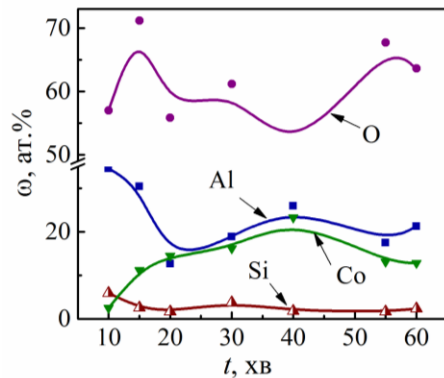


Рис. 4 – Зміна хімічного складу покриттів $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Co}_x\text{O}_y$ від часу плазмово-електролітичного окисдування AL25

Аналіз складу оксидних систем вказує на нестехіометричне співвідношення кобальту і кисню, що є сприятливим для реалізації каталітичних процесів за участю кисню.

Дослідження кількісних показників утворення покриття $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Co}_x\text{O}_y$ показало, що приріст відносної маси сформованого шару змішаних оксидів є функцією часу (рис. 5). Отримана залежність відбиває особливість утворення ПЕО-покриттів на кожному із етапів характеристичної кривої (див. рис. 2), зокрема руйнування покриття в дуговому режимі.

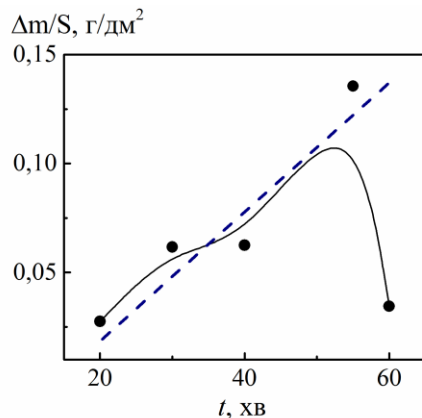


Рис. 5 – Хронограма швидкості формування оксидного шару $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Co}_x\text{O}_y$ на сплаві AL25. Пунктирна лінія – тренд процесу

Враховуючи конкуруючі процеси утворення та розчинення фазового оксиду на початковому етапі окисдування, фактичний приріст маси оксидного шару спостерігається лише у мікродуговому режимі з поступовим зростанням та максимумом на 55 хв обробки. Оптимальним часовим інтервалом, виходячи із отриманих результатів, є окисдування AL25 протягом 30–55 хв.

Досить наочно зміна хімічного складу сформованих оксидних покриттів простежується у зміні морфології поверхневих шарів при варіюванні часу ПЕО-обробки.

Інкорпорація кобальту у поверхні шари суттєво змінює їх морфологію та зумовлює формування об'ємних структур із високою питомою поверхнею. Це підтверджується як аналізом СЕМ-зображень (рис. 6), так і результатами дослідження поверхні покриттів контактним методом (рис. 7).

При збільшенні часу обробки з 15 до 20 хв морфологія поверхні зразків змінюється від характерної для бар'єрного оксиду алюмінію структури з острівковою інкорпорацією кобальту (рис. 6, а) до високо-розвинутої мозаїчної (рис. 6, б).

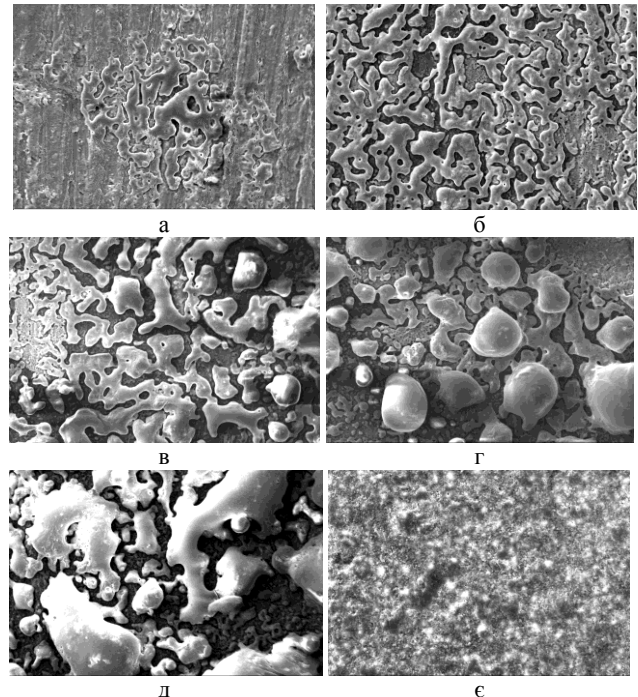


Рис. 6 – Морфологія покриттів $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Co}_x\text{O}_y$, сформованих на AL25 у режимі ПЕО, хв.: а – 15, б – 20, в – 30, г – 40, д – 55, е – 60. Збільшення $\times 500$

Це пояснюється зростанням товщини оксидного шару і збільшенням вмісту допанта, що відбуваються в режимі іскріння. Окисдування протягом 30–55 хв призводить до укрупнення сформованих керамікоподібних перепадів і формування структури об'ємних сфероїдів (рис. 6, в–д). При збільшенні часу обробки до 60 хв (рис. 6, д) поверхня покриття стає майже рівномірною за рахунок «заліковування» виступів та дефектів, а також включення до складу поверхневих шарів значної кількості фосфатів.

Високий ступінь розвинення поверхні покриттів підтверджують результати атомно-силової мікроскопії (рис. 7). Отриманий протягом 10 хв оксидний покриття складається із множини конгломератів сфероїдальних структур із середнім розміром 1,5–2 мкм (рис. 7, а).

Збільшення часу окисдування до 20 хв призводить до формування об'ємної мозаїчної структури. З урахуванням роздільної здатності зонда (3 нм) можливе ефективне сканування лише найбільш виступаючої її частини (рис. 7, б). Крамкоподібна структура є конгломератом і складається з безлічі більш дрібних

сферичних компонентів, які формують гладку глобулярну поверхню.

Отримані результати знаходяться в повній відповідності із кінетичними закономірностями і дозволяють визначити раціональний час ПЕО для нанесення оксидних покривів заданого складу, морфології та топографії.

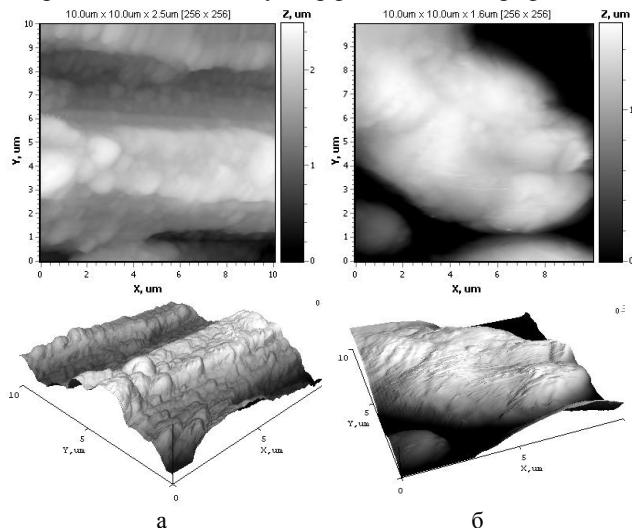


Рис. 7 – 2D- і 3D-карти поверхні Al | Al₂O₃·Co_xO_y, сформованої протягом, хв.:
а – 10, б – 20 хв. Область сканування 10 мкм

Результати рентгенофазового аналізу підтверджують, що сформовані оксидні покриви складаються із α -Al₂O₃ з інкорпорованими оксидами Co₃O₄ (рис. 8). Інтенсивність ліній оксидів каталітичного компоненту залежить від кількісного складу одержаного оксидного шару.

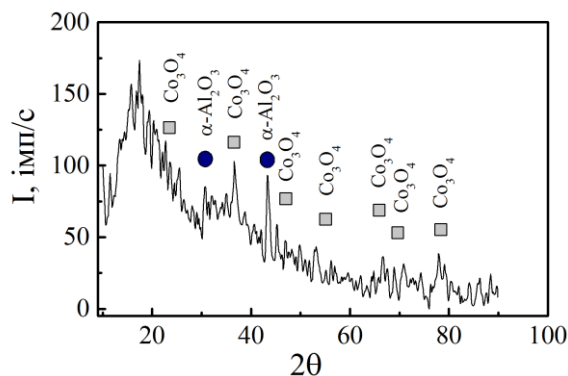


Рис. 8 – Рентгенограма покриття Al | Al₂O₃·Co_xO_y, сформованого на АЛ25 в кобальтовмісному дифосфатному електроліті

На рентгенівській дифрактограмі також виявлено аморфне гало на кутах $2\theta \sim 20^\circ$, що зумовлено особливостями формування оксидної ПЕО-структури у нерівноважних умовах. Особливості фазової структури одержаних оксидних покривів у сукупності із розвиненою поверхнею та значним вмістом кобальту є передумовою їх високих каталітичних властивостей.

Дане припущення підтверджено результатами тестування їх каталітичної активності на випробувальному стенді під час безпосереднього нанесення покривів на поверхню поршня ДВЗ. Для досліджених систем встановлено зниження викидів оксидів нітро-

гену на 10 % та зменшення годинної витрати палива до 6 % при форсованих режимах роботи дизельних двигунів [13, 14]. Одержані показники пояснюються зниженням температури займання повітряно-паливної суміші на поверхні системи Al | Al₂O₃·Co_xO_y.

Отримані результати свідчать, що ефективна ПЕО-обробка поршневого силуміну АЛ25 з формуванням покривів Al₂O₃·Co_xO_y з високим вмістом кобальту і розвиненою поверхнею реалізується у дифосфатному кобальтовмісному електроліті при окисдуванні протягом 20–55 хв. Кобальтовмісні оксидні покриви можуть бути використані як каталітично активні матеріали в системах повітря- та водоочищення та внутрішньоциліндрового каталізу у двигунах внутрішнього згоряння для зниження токсичності газових викидів та підвищення їх паливної економічності [15].

Перспективи подальших досліджень можуть бути пов'язані з адаптацією запропонованої технології для поверхневої обробки інших конструкційних матеріалів і розширення спектра використовуваних матеріалів. Це дозволить підвищити ефективність метода поверхневої електрохімічної обробки і розширити сферу використання змішаних оксидних систем.

Висновки.

На висококремністому сплаві алюмінію АЛ25 шляхом одностадійного плазмово-електролітичного окисдування в кобальтовмісному дифосфатному електроліті одержані змішані оксидні покриви Al₂O₃·Co_xO_y з вмістом кобальту до 23,3 ат. %. Встановлено, що поверхнева концентрація Si в змішаних покриттях в двітри рази нижче, ніж в оброблюваному сплаві. Співвідношення кобальту і кисню в покриттях є нестехіометричним, вміст кобальту в змішаних оксидах зростає при збільшенні концентрації іонів кобальту в електроліті. При підвищенні концентрації кобальту морфологія поверхні Al₂O₃·Co_xO_y змінюється від рівномірно шорсткої до мікроглобулярної з досить великими сфероїдами. Одержані оксидні системи мають розвинену поверхню із великою кількістю каталітичних центрів, що складаються зі сфероїдів та тороїдальних структур, які чергуються між собою. Застосування покривів Al₂O₃·Co_xO_y в камерах згоряння сприяє економії палива і покращує екологічні характеристики ДВЗ, внаслідок чого може бути рекомендовано для використання в системах нейтралізації газових викидів та внутрішньоциліндрового каталізу ДВЗ.

Список літератури

1. Плазменно-електролітическое модифицирование поверхности металлов и сплавов: в 2 т. / под общ. ред. И. В. Суминова. М.: Техносфера, 2011. Т. 2. 512 с.
2. Сахненко Н. Д. Конверсионные и композиционные покрытия на сплавах титана: монография / Н. Д. Сахненко, М. В. Вель, М. В. Майба. – Х.: НТУ «ХПИ», 2015. 176 с.
3. Вель М. В. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей: монографія / М. В. Вель, М. Д. Сахненко. – Х.: Нове слово, 2010. 272 с.
4. 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, 1219–1235.

5. Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Karakurkchi A. V., Myrna T. Yu. Functional mixed cobalt and aluminum oxide coatings for environmental safety. *Functional materials*. 2017, vol. 24, no. 2, pp. 303–310.
6. Karakurkchi A., Sakhnenko M., Ved M., Galak A., Petrukhin S. Application of oxide-metallic catalysts on valve metals for ecological catalysis. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017, vol. 5/10 (89), pp. 12–18. doi:10.15587/1729-4061.2017.109885.
7. Ведь М. В. Организация рабочего процесса в камере сгорания ДВС в присутствии каталитических материалов / М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко, Е. В. Богоявленская // Двигатели внутреннего сгорания. – 2013. – № 2. – С. 109–111.
8. Vasilyeva M. S., Rudnev V. S., Ustinov A. Y., Korotenko I. A., Modin E. B., Voitenko O. V. Cobalt-containing oxide layers on titanium, their composition, morphology, and catalytic activity in CO oxidation. *Applied Surface Science*. 2010, vol. 257, is. 4, p. 1239–1246. doi: 10.1016/j.apsusc.2010.08.031.
9. Sakhnenko N. D., Ved M. V., Karakurkchi A. V. Nanoscale oxide PEO-coatings forming from diphosphate electrolytes : in O. Fesenko, L. Yatsenko (eds.) *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications*. Springer Publ., 2017. vol. 195, pp. 507–531. doi: 10.1007/978-3-319-56422-7_38.
10. Yar-Mukhamedova G. Sh., Ved' M. V., Karakurkchi A. V., Sakhnenko N. D. Mixed alumina and cobalt containing plasma electrolytic oxide coatings. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2017, vol. 213, p. 012020. doi: 10.1088/1757-899X/213/1/012020.
11. Ved' M. V., Karakurkchi A. V., Sakhnenko N. D., Gorohivskiy A. S. Synthesis of catalytic cobalt-containing coatings on alloy AL25 surface by plasma electrolytic oxidation. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*. 2017, vol. 8, no. 1, pp. 73–79. doi: 10.15407/hftp08.01.073.
12. Karakurkchi A., Sakhnenko M., Ved M., Parsadanov I. Research of the peculiarities of plasma-electrolytic treatment of AK12M2MgN piston alloy with formation of ceramic-like coatings. *Technology audit and production reserves*. 2018, vol. 1, no. 1, pp. 27–35.
13. Парсаданов І. В. Дослідження дизеля з каталітичним покриттям поверхні камери згорання / І. В. Парсаданов, М. Д. Сахненко, М. В. Ведь [та ін.] // Двигатели внутреннего сгорания. 2015. № 2. С. 69–72.
14. Парсаданов І. В. Підвищення екологічності дизелів шляхом внутрішньоциліндрової нейтралізації токсичних речовин відпрацьованих газів / І. В. Парсаданов, М. Д. Сахненко, В. О. Хижняк, Г. В. Каракуркчі // Двигатели внутреннего сгорания. 2016. № 2. С. 63–67. doi: 10.20998/0419-8719.2016.2.12.
15. Каракуркчі Г. В. Підходи щодо підвищення паливної економічності двигунів внутрішнього згорання бронетанкового озброєння та автомобільної техніки / Г. В. Каракуркчі, М. Д. Сахненко, М. В. Ведь [та ін.] // Системи озброєння і військова техніка. 2016. № 2. С. 26–31.
4. 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, biocidal or biocompatible properties *Surface and Coatings Technology*. 2016, vol. 307, part C, 1219–1235.
5. Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Karakurkchi A. V., Myrna T. Yu. Functional mixed cobalt and aluminum oxide coatings for environmental safety. *Functional materials*. 2017, vol. 24, no. 2, pp. 303–310. doi: 10.15407/fm24.02.303.
6. Karakurkchi A., Sakhnenko M., Ved M., Galak A., Petrukhin S. Application of oxide-metallic catalysts on valve metals for ecological catalysis. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017, vol. 5/10 (89), pp. 12–18. doi:10.15587/1729-4061.2017.109885.
7. Ved' M. V. Sakhnenko M. D., Bohoyavlens'ka O. V. Organizatsiya rabocheho protsessu v kamere sgoraniya DVS v prisutstvii kataliticheskikh materialov [Organization of the working process in the combustion chamber of internal combustion engines in the presence of catalytic materials]. *Dvigateli vnutrennego sgoraniya [Internal combustion engines]*. 2013, No 2, pp. 109–111.
8. Vasilyeva M.S., Rudnev, V.S. Ustinov A.Y., Korotenko I.A., Modin E.B., Voitenko O.V. Cobalt-containing oxide layers on titanium, their composition, morphology, and catalytic activity in CO oxidation. *Applied Surface Science*. 2010, vol. 257, is. 4, p. 1239–1246. doi: 10.1016/j.apsusc.2010.08.031.
9. Sakhnenko N. D., Ved M. V., Karakurkchi A. V. Nanoscale oxide PEO-coatings forming from diphosphate electrolytes : in O. Fesenko, L. Yatsenko (eds.) *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications*. Springer Publ., 2017. vol. 195, pp. 507–531. doi: 10.1007/978-3-319-56422-7_38.
10. Yar-Mukhamedova G. Sh., Ved' M. V., Karakurkchi A. V., Sakhnenko N. D. Mixed alumina and cobalt containing plasma electrolytic oxide coatings. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2017, vol. 213, p. 012020. doi: 10.1088/1757-899X/213/1/012020.
11. Ved' M. V., A. V. Karakurkchi, N. D. Sakhnenko, A. S. Gorohivskiy Synthesis of catalytic cobalt-containing coatings on alloy AL25 surface by plasma electrolytic oxidation. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*. 2017, vol. 8, no. 1, pp. 73–79. doi: 10.15407/hftp08.01.073.
12. Karakurkchi A., Sakhnenko M., Ved M., Parsadanov I. Research of the peculiarities of plasma-electrolytic treatment of AK12M2MgN piston alloy with formation of ceramic-like coatings. *Technology audit and production reserves*. 2018, vol. 1, no. 1, pp. 27–35.
13. Parsadanov I. V., Sakhnenko M. D., Ved' M. V., Karyahin I. M., Khyzhnyak V. O., Androshchuk D. S. Doslidzhennya dyzelya z katalitychnym pokryttyam poverkhni kamery zhoryannya [Studies of diesel engine with a catalytic coating on the combustion chamber surface]. *Dvigateli vnutrennego sgoraniya [Internal combustion engines]*. 2015, no 2, pp. 69–72.
14. Parsadanov I. V., Sakhnenko M. D., Khyzhniak V. O., Karakurkchi H. V. Pidvyshchennya ekolohichnosti dyzeliv shlyakhom vnutrishn'otsylindrovoyi neytralizatsiyi toksychnykh rehovyn vidprats'ovanykh haziv [Improving the environmental performance of engines by intra-cylinder neutralization of toxic exhaust gases]. *Dvigateli vnutrennego sgoraniya [Internal combustion engines]*. 2016, no. 2, pp. 63–67. doi: 10.20998/0419-8719.2016.2.12.
15. Karakurkchi H. V., Sakhnenko M. D., Ved' M. V., Horokhivskyy A. S., Shchokin V. M. Pidkhody shchodo pidvyshchennya palyvnoyi ekonomichnosti dvyhuniv vnutrishn'oho zhoryannya bronetankovoho ozbroynennya ta avtomobil'noyi tekhniki [Approaches to improve the fuel efficiency of internal combustion engines of armored and automotive machines]. *Systemy ozbroynennya i viyskova tekhnika [Weapons systems and military equipment]*. 2016, no 2, pp. 26–31.

References (transliterated)

1. Plazmenno-elektroliticheskoe modifitsirovanie poverkhnosti metallov i splavov: v 2 t. I. V. Suminov (ed.) [Plasma-electrolytic modification of metals and alloys surface: in 2 vol.] Moscow, Tehnosfera Publ., 2011. T. 2. 512 p.
2. Sakhnenko N. D., Ved' M. V., Mayba M. V. Konversionnye i kompozitsionnye pokrytiya na splavakh titana: monografiya [Conversion and composite coatings on titanium alloys: monography]. Kharkov, NTU «KhPI» Publ., 2015. 176 p.
3. Ved' M. V., Sakhnenko M. D. Katalitychni ta zakhysni pokryttya splavamy i skladnymy oksydamy: elektrokhimichnyy syntez, prohnozuvannya vlastyvostey: monografiya [Catalytic and protective coatings by alloys and composite oxides: electrochemical synthesis, properties prediction: monography]. Kharkiv, Novoe slovo Publ., 2010, 272 p.

Надійшла (received) 20.10.2018

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Каракуркчі Ганна Володимирівна (Каракуркчи Анна Владимировна, Karakurkchi Ann) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», начальник навчального відділу Військового інституту танкових військ, Харків; тел.: (063) 417–35–44, e-mail: anyutikukr@gmail.com.

Сахненко Микола Дмитрович (Сахненко Николай Дмитриевич, Sakhnenko Nikolay) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри фізичної хімії, Харків; тел.: (050) 289–89–97, e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua.

Ведь Марина Віталіївна (Ведь Марина Витальевна, Ved' Maryna) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри загальної та неорганічної хімії, Харків; тел.: (050) 161–80–36, e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua.