

На правах рукописи



Марков Михаил Александрович

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ,
ПОЛУЧЕННЫЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА МИКРОДУГОВОГО
ОКСИДИРОВАНИЯ

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Санкт-Петербург – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Научный консультант: доктор технических наук, профессор
Пантелеев Игорь Борисович

Официальные оппоненты: **Шаяхметов Ульфат Шайхизаманович**, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный университет», заведующий кафедрой инженерной физики и физики материалов

Сырков Андрей Гордианович, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», профессор кафедры общей и технической физики

Баньковская Инна Борисовна, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук, ведущий научный сотрудник лаборатории кремнийорганических соединений и материалов

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «**Национальный исследовательский Томский государственный университет**»

Защита состоится 26 октября 2022 года в 15 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.2.383.02, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), <https://technolog.edu.ru/file/4715>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, e-mail: dissowet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан _____ июля 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Воронков Михаил Евгеньевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

При разработке различных изделий реализуются два типа свойств материалов: объемные и поверхностные. Во многом эксплуатационные свойства конструкций обеспечиваются объемными свойствами материалов, такими как предел текучести, усталостная прочность, модуль упругости, теплоемкость, плотность. Коррозионные процессы и механический износ протекают преимущественно на поверхности изделий, поэтому модификация поверхности является основным способом защиты материала конструкции от этих негативных процессов. Зачастую функциональные покрытия позволяют использовать экономически и технологически выгодные металлические материалы в конструкциях, заменяя лишь поверхностные слои дорогостоящими износостойкими и коррозионностойкими материалами.

Весьма перспективным способом модификации поверхности является нанесение керамических покрытий. Наиболее распространенным способом является формирование на поверхности металлов плазменным или микроплазменным напылением тонкослойных защитных керамических покрытий на основе нитридов и боридов титана, циркония, карбидов вольфрама, хрома, корунда и алюмомагниевого шпинели. При применении данных методов модификации поверхности выделяется такой недостаток, как существенная разница коэффициентов линейного термического расширения и прочностных свойств на границе «керамика-металл». В покрытиях образуются микротрещины и дефекты вследствие действия внутренних напряжений в слоях покрытия, а также из-за термомеханических напряжений при эксплуатации материала в условиях износа, в высокотемпературных коррозионных средах.

В диссертационном исследовании представлены разработки, позволяющие получать функционально-градиентные покрытия на металлах и сплавах за счет применения инновационных подходов, включающих комбинирование «холодного» газодинамического напыления (ХГДН) подслоя алюминия с последующим микродуговым оксидированием (МДО) как в типовых, так и в нетиповых электролитах. Применение напыленных алюминиевых порошков в качестве подслоя перед применением МДО открывает перспективы для синтеза керамических покрытий широкого спектра химического и фазового состава. За счет введения в алюминиевый подслои модифицирующих керамических и металлических нано- и микроразмерных частиц возможно изменять химический и фазовый состав покрытия и оптимизировать функциональные свойства поверхности в широком диапазоне значений.

Оценка тенденций развития функционально-градиентных керамических покрытий на основе оксида алюминия позволяет прогнозировать их широкое применение в машиностроении (сопрягаемые контактные узлы) и атомной промышленности (защита металлов от износа и коррозии в жидкометаллических и иных агрессивных средах).

Данные о взаимосвязи «состав-структура-свойство» и «технология-состав-структура-свойство», полученные в диссертационном исследовании, и подтвержденные практическими результатами в области комплексного использования процессов ХГДН порошковых материалов и МДО алюминиевой поверхности, модифицированной керамическими компонентами, имеют значительное научное и практическое значение.

Поиск средств наблюдения и выявление параметров, ответственных за оценку износостойкости разрабатываемых функционально-градиентных керамических покрытий могут привести к созданию системы мониторинга непосредственно в процессе эксплуатации сопрягаемых узлов трения.

Степень разработанности темы исследования

На сегодняшний день широкое практическое применение нашли керамические покрытия, которые синтезируют методом микродугового оксидирования преимущественно титановых сплавов. Отмечается, что такие покрытия обеспечивают эффективную защиту титановых изделий от свариваемости в условиях эксплуатации при высоких температурах. Метод микродугового оксидирования алюминия и его сплавов, в том числе с формированием функциональных прекурсорных слоев, в настоящее время требует применения новых технологических подходов и оптимизации. Для реализации промышленного производства необходимо обеспечить контроль процесса микродугового оксидирования и обосновать способы регулирования структуры и морфологии для конкретного применения.

Актуальной задачей является обоснованный подбор новых электролитов для реализации микродугового оксидирования алюминия и его сплавов. В качестве пассиватора вместо силикатов в электролитах МДО могут выступать соли некоторых кислот, например, бораты, цитраты, иногда сукцинаты и ацетаты. Боратный электролит является наиболее предпочтительным, ввиду высокой стабильности (стойкости к окислению на аноде).

В настоящее время активно развивается такой перспективный метод как «холодное» газодинамическое напыление функциональных покрытий на металлах. В результате реализации данного метода возможно формировать композиционные покрытия, обладающие высокими физико-механическими характеристиками. Следует отметить технологичность метода: низкая стоимость оборудования, возможность формирования заданной толщины покрытия, высокий уровень когезии слоев.

Для повышения износостойкости ХГДН-покрытий можно использовать такие перспективные упрочняющие технологии, как формирование функционально-градиентных покрытий (многоступенчатое напыление) или формирование керамических покрытий в качестве финишного слоя. Весьма перспективным способом упрочняющей обработки является синтез алюмооксидных износостойких и коррозионностойких финишных слоев за счет применения метода микродугового оксидирования. Известны результаты, которые показывают, что микротвердость, в частности, алюминиевых ХГДН-покрытий после МДО-обработки увеличивается в 5-10 раз, что приводит к повышению износостойкости в 2-5 раз. Однако комплексное совмещение способов практически не применяется в ремонтных производствах.

При разработке сопрягаемых узлов машиностроения конструкторам требуется оперативно осуществить подбор оптимальных материалов. Проводить ресурсные испытания конструкционного узла с кандидатными материалами при этом не рационально из экономических соображений, к тому же данный вид испытаний занимает длительное время. Создание доступного исследовательского оборудования, перестраиваемого в широком диапазоне скоростей и нагрузок, и соответствующих методических экспресс-подходов к проведению испытаний является приоритетным и перспективным направлением. Анализ существующих методов измерения износа показывает, что среди них нет универсального экспресс-метода, который был бы удобен для оценки износа керамических материалов и тонких покрытий.

Цель и задачи

Цель диссертационной работы – разработка технологии функционально-градиентных керамических покрытий заданного фазового состава на изделиях из металлов и сплавов с применением метода микродугового оксидирования.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Исследование процесса образования функциональных керамических покрытий с возможностью регулирования фазового состава на основе микродугового оксидирования алюминия и его сплавов в нетиповых боратных электролитах. Исследование взаимодействия алюминиевой подложки с боратым электролитом в процессе реализации метода микродугового оксидирования алюминия и его сплавов и анализ применения разработанных функциональных керамических покрытий в изделиях машиностроения.

2. Разработка технологии функционально-градиентных покрытий – прекурсоров МДО системы «алюминий – оксид алюминия» на основе метода «холодного» газодинамического напыления композиционных порошков.

3. Разработка функционально-градиентных керамических покрытий на металлах с финишным керамическим слоем и проведение комплексных испытаний разработанных покрытий на износ и коррозию в агрессивных средах («соляной туман», щелочная среда, морской климат, жидкий металл).

4. Разработка способов упрочнения функционально-градиентных покрытий с финишным керамическим слоем. Разработка метода армирования промежуточных слоев наночастицами керамики. Практическое обоснование метода упрочнения промежуточных слоев формированием интерметаллидных структур.

5. Изучение формирования композиционных керамических покрытий на основе метода микродугового оксидирования алюминия и его сплавов за счет введения тугоплавких частиц карбида кремния.

6. Исследование характеристик керамических покрытий, полученных микродуговым оксидированием на постоянном и переменном токах в силикатно-щелочном электролите, а также формирования пористых керамических покрытий-носителей функциональных материалов. Апробация введения в поры МДО-покрытий твердой смазки и каталитически активных компонентов.

7. Разработка технологии восстановления узла трения электродвигателя на примере комплексного использования методов «холодного» газодинамического напыления и микродугового оксидирования.

8. Разработка параметров технологии микродугового оксидирования алюминия и его сплавов точечным способом для осуществления ремонта и восстановления изношенных деталей. Разработка метода определения температуры алюминиевой детали в процессе оксидирования в искровых разрядах. Определение внутренних напряжений в функциональных покрытиях, сформированных методом микродугового оксидирования алюминия и его сплавов.

9. Создание новых экспресс-методик оценки износостойкости тонкослойных керамических покрытий с применением методов акустической эмиссии, анализа параметров шероховатости.

Научная новизна

1. На основе исследования процесса микродугового оксидирования в нетиповых боратных электролитах разработаны научно обоснованные параметры технологии керамических покрытий с заданными функциональными свойствами и определены способы управления процессом для синтеза покрытий заданного фазового состава.

2. Методами термодинамического моделирования определены химические взаимодействия компонентов боратных электролитов в контакте с оксидируемым алюминиевым сплавом.

3. На основе применения метода «холодного» газодинамического напыления композиционных порошков с использованием системы разделения дозаторов предложена принципиально новая технология функционально-градиентных покрытий на основе алюминия, армированных оксидом алюминия, обладающих сочетанием высокой адгезионной прочности и твердости с низкой пористостью. Предложено использовать покрытия такого рода, как упрочняющие прекурсоры для микродугового оксидирования.

4. Впервые предложена и научно обоснована перспективная технология износостойких и коррозионностойких керамических наноструктурированных покрытий на металлах с комплексным использованием методов микродугового оксидирования и сверхзвукового гетерофазного переноса.

5. Комплексом методов «холодного» газодинамического напыления композиционных порошков, микродугового оксидирования и термической обработки разработаны функционально-градиентные покрытия на поверхности металлов и сплавов, обладающие высокой стойкостью к коррозионному разрушению в условиях повышенных температур, за счет формирования упрочняющих интерметаллидных прекурсорных слоев.

6. Изучено влияние параметров технологии (токовых характеристик, составов силикатно-щелочных электролитов) на формирование пористых керамических покрытий в процессе микродугового оксидирования алюминия и его сплавов. Доказана возможность введения в пористые керамические покрытия функциональных материалов на примере антифрикционного металла и композиций каталитически активных компонентов.

7. Впервые изучено сопротивление к окислению карбида кремния при микродуговом оксидировании в электролите на основе борной кислоты, что позволило разработать научно обоснованные параметры технологии износостойких керамических покрытий на металлах и сплавах, модифицированных частицами карбида кремния.

8. С применением акустической эмиссии, методики анализа параметров шероховатости, а также с введением нового параметра коэффициента пропорциональности разработаны экспресс-методы оценки относительной износостойкости тонкослойных высокотвердых керамических покрытий методами.

Теоретическая значимость работы

1. Методами термодинамического моделирования взаимодействия электролита с алюминиевой подложкой определена роль компонентов водного боратного электролита и установлена зависимость влияния параметров состояния (состава и температуры) на возможные физико-химические превращения, что позволило оптимизировать параметры технологии микродугового оксидирования.

2. Предложен расчетный способ оценки величины внутренних напряжений, возникающих в функциональных покрытиях на деталях машин, в условиях эксплуатации в высокотемпературной среде и метод расчета температуры на адгезионной границе покрытие – металлическая основа и возможности регулирования допустимых механических напряжений в покрытии в зависимости от его толщины и температуры эксплуатации.

Практическая значимость работы

1. Предложена методика оценки износостойкости керамических материалов по изменению параметра шероховатости R_t , позволяющая оперативно оценивать износостойкость сверхтвёрдых керамических материалов и покрытий. Разработанная методика защищена патентом Российской Федерации № 2658129.

2. Ресурс подшипникового узла электродвигателя, восстановленного по технологии с применением методов ХГДН и МДО в реальных условиях эксплуатации, может быть увеличен в среднем в 3-4 раза. Разработанная технология износостойкого функционально-градиентного покрытия для защиты стальных материалов от коррозии и износа рекомендуется к внедрению на ремонтно-технических и других предприятиях технического сервиса, занимающихся восстановлением и упрочнением изношенных деталей, защищена патентом Российской Федерации № 2695718.

3. Разработана технология керамоматричного функционально-градиентного покрытия на стали, работающего в высокотемпературных агрессивных средах, в том числе в потоке жидкого расплавленного свинца. Разработанная технология защищена патентами Российской Федерации РФ № 2678045 и № 2763698.

4. На основе технологии пористых МДО-покрытий с введением каталитически активных компонентов разработан носитель катализатора на металлической основе и способ его приготовления. Разработанная технология защищена патентом Российской Федерации № 2680144.

5. Созданы керамические покрытия с повышенным уровнем антикоррозионных и износостойких свойств на основе технологии микродугового оксидирования алюминия и его сплавов в боратных электролитах. Разработанная технология защищена патентом Российской Федерации № 2714015.

6. Разработана технология антифрикционных металлокерамических покрытий за счет модификации пористой поверхности МДО-покрытия твердой смазкой на примере никеля. Состав электролита и способ получения беспористого защитного покрытия на основе никеля защищены патентами РФ № 2713763 и № 2764533.

7. Предложена методика оценки износостойкости тонкослойных керамических покрытий с применением метода акустической эмиссии. Разработанная методика защищена патентом Российской Федерации № 2751459.

Методология и методы исследования

Функционально-градиентные покрытия были сформированы с комплексным использованием таких методов модификации поверхности, как микродуговое оксидирование, «холодное» газодинамическое напыление, магнетронное напыление, электроискровое легирование.

Для исследования функционально-градиентных покрытий и материалов были использованы следующие методы:

- определение адгезионной прочности покрытий штифтовым методом (Instron 1000);
- определение микротвердости покрытий по методу Виккерса в соответствии ГОСТ 9450-76;
- определение шероховатости поверхности за счет применения портативного профилометра (TR-200);
- определение открытой пористости поверхности на оптическом микроскопе в сертифицированной программе «AxioVisionRel.4.8»;

- определение морфологии и элементного состава покрытий методами сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа (комплекс Tescan Vega);
- определение дисперсности порошков методом лазерного дифракционного анализа (Malvern Mastersizer 2000);
- определение фазового состава материалов рентгеноструктурным анализом (Bruker D8 Advance);
- определение толщины покрытий неразрушающим способом за счет использования многофункционального прибора «Константа К5», а также разрушающим способом за счет изготовления шлифов;
- проведение испытаний на коррозию (в «соляном тумане», щелочной среде, жидком свинце, морской воде) и износ (схема «диск – палец») за счет использования стандартизированных методик с применением стендового оборудования;
- определение коэффициента трения материалов по схеме «ролик-диск» с регистрацией момента трения.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты экспериментальных и прикладных исследований, обосновывающие технологию формирования износостойких и коррозионностойких керамических покрытий регулируемого фазового состава на основе метода микродугового оксидирования алюминия и его сплавов в нетиповых боратных электролитах.
2. Технология функционально-градиентных покрытий – прекурсоров (подслоев) для микродугового оксидирования, обладающих высокими показателями твердости и адгезионной прочности к металлам, с использованием преимуществ метода «холодного» газодинамического напыления композиционных порошков «алюминий – оксид алюминия».
3. Способ формирования функционально-градиентных покрытий с финишным керамическим слоем на основе комплексного применения методов микродугового оксидирования и сверхзвукового гетерофазного переноса. Методы упрочнения и модифицирования промежуточных слоев разработанных функционально-градиентных покрытий.
4. Служебные характеристики разработанных функционально-градиентных покрытий с финишным керамическим слоем на основе результатов испытаний на коррозию и износ.
5. Способ формирования пористых керамических покрытий-носителей функциональных материалов на основе применения метода микродугового оксидирования с последующей модификацией наружной поверхности (каталитическим или антифрикционным компонентом).
6. Результаты микродугового оксидирования композиционных алюминиевых материалов, армированных тугоплавкой керамической компонентой на примере карбида кремния.
7. Метод оценки относительной износостойкости тонкослойных керамических покрытий на основе регистрации параметров акустической эмиссии с введением параметра коэффициента пропорциональности.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов, полученных в работе, основывается на использовании высокоточных современных химических и физико-химических методов исследований, проведенных с использованием аттестованного

высокотехнологического оборудования, высокой сходимостью экспериментальных результатов, а также обсуждением основных положений работы на российских и международных научных конференциях и их публикацией в научно-технических журналах, рекомендованных ВАК.

Основные результаты и положения работы докладывались и обсуждались на следующих мероприятиях: Конференция молодых специалистов «Инновации в атомной энергетике», Москва, 2017; 3-я Международная научно-техническая конференция «Коррозия, старение и биостойкость материалов в морском климате», г. Геленджик 2018; XXIII Петербургские чтения по проблемам прочности, посвященные 100-летию ФТИ им. А.Ф. Иоффе и 110-летию со дня рождения чл.-корр. АН СССР А.В. Степанова, Санкт-Петербург, 2018); Международная конференция огнеупорщиков и металлургов, Москва, 2019; 4-я и 6-я Всероссийские научно-технические конференции «Климат-2019: Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы», г. Геленджик, 2019, 2021 гг.; 11-й Международный симпозиум «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы, сварка», г. Минск, 2019; Международная молодежная научная конференция «XXIV Туполевские Чтения (школа молодых ученых)», Казань, 2019; Международная конференция «Физика. СПб», Санкт-Петербург, 2019; Международная научно-техническая конференция "Современные электрохимические технологии и оборудование – 2021", г. Минск, 2021.

По результатам исследования опубликовано 61 научная работа, в том числе 42 статьи в журналах, включенных в перечень ВАК, из них 37 статей в журналах, индексируемых в международных базах данных (Scopus, WoS, Springer, Chemical Abstracts), 9 патентов РФ на изобретения, 10 тезисов докладов международных и всероссийских конференций.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографического списка из 300 источников и приложений. Общий объем работы составляет 299 страниц, содержит 132 рисунка и 46 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи работы, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен краткий обзор исследований в области микродугового оксидирования, который показывает, что процесс формирования композиционных керамических покрытий на алюминиевых и стальных изделиях данным способом мало исследован и системно не описан. Отмечается, что на сегодняшний день модифицирование МДО-покрытий осуществляется за счет введения в электролит порошковых материалов, преимущественно наноразмерных или микроразмерных. Описываются наиболее распространенные методы нанесения функциональных покрытий для изделий машиностроения. Отмечается, что наиболее эффективной технологией является нанесение плазменным методом металлических или оксидных материалов. Описываются основные преимущества метода «холодного» газодинамического напыления армированных и плакированных керамикой алюминиевых порошков для формирования функциональных покрытий. Приводятся результаты трибологических исследований покрытий на основе Al-Sn с цинковым

пластификатором, упрочненных корундом, в паре трения со сталью. Покрытия синтезированы на основе метода «холодного» газодинамического напыления композиционных порошков. Экспериментально определены значения коэффициента трения в зависимости от содержания армирующей компоненты, оценены перспективы использования синтезированных покрытий в парах трения. Представлены существующие методики оценки износостойкости покрытий и материалов.

Во второй главе приведено описание оборудования и материалов, используемых в научном исследовании. Описаны методики анализа функциональных характеристик, изготовленных образцов с покрытиями.

В третьей главе приведены результаты по разработке керамических функционально-градиентных покрытий для защиты металлических изделий машиностроения.

Разработана технология получения износостойких и коррозионностойких покрытий в боратном электролите. Данный электролит, в отличие от «классического» для МДО алюминия силикатно-щелочного электролита, не содержит соединений кремния, поэтому формируемое керамическое покрытие не образует слой аморфного диоксида кремния и состоит из оксидов алюминия в θ - и α -модификациях, соотношением которых можно управлять, изменяя условия оксидирования.

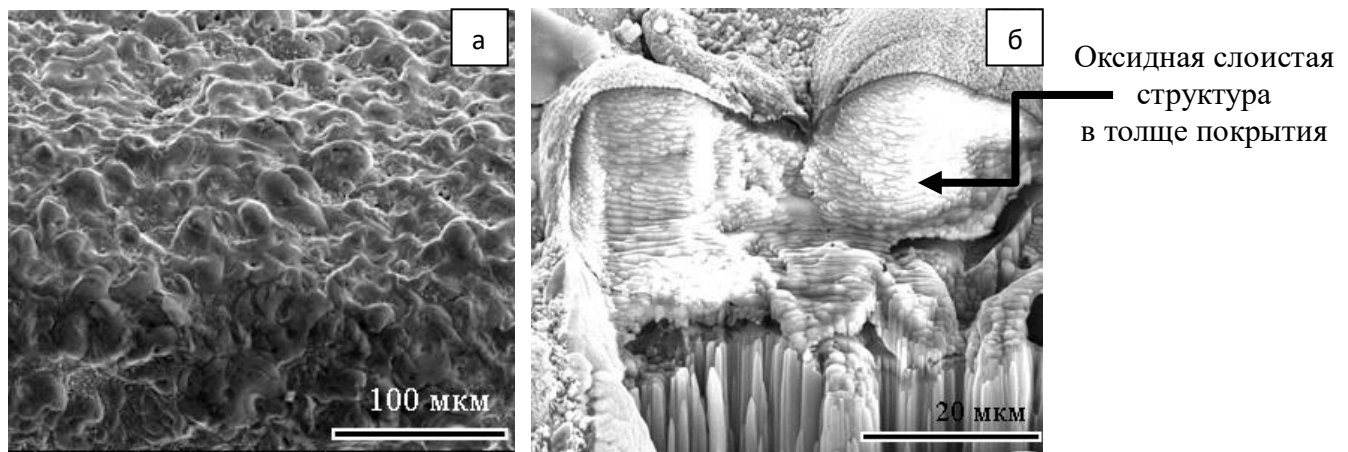
В данной части исследования проанализировано влияние плотности тока на образование оксидного слоя в боратном электролите. Показано, что при малых плотностях тока в покрытии образуются продольные поры, при больших плотностях тока процесс МДО сопровождается трещинообразованием, выбран оптимальный режим плотности постоянного тока МДО алюминия из исследуемого диапазона 3-20 А/дм². Установлено, что формирование массы покрытия в боратном электролите имеет линейную зависимость. Установлено, что МДО алюминия в течение 2,5 часов при плотности постоянного тока 5 А/дм² позволяет получать в боратном электролите износостойкие керамические покрытия, насыщенные оксидной фазой α -Al₂O₃, с минимальной открытой пористостью 3-5 % и толщиной порядка 50 мкм.

На разработанную технологию получен патент РФ № 2714015. Приводится пример конкретной технологии способа получения покрытий по патентному решению, таблица 1.

Таблица 1 – Вариативность технологического решения

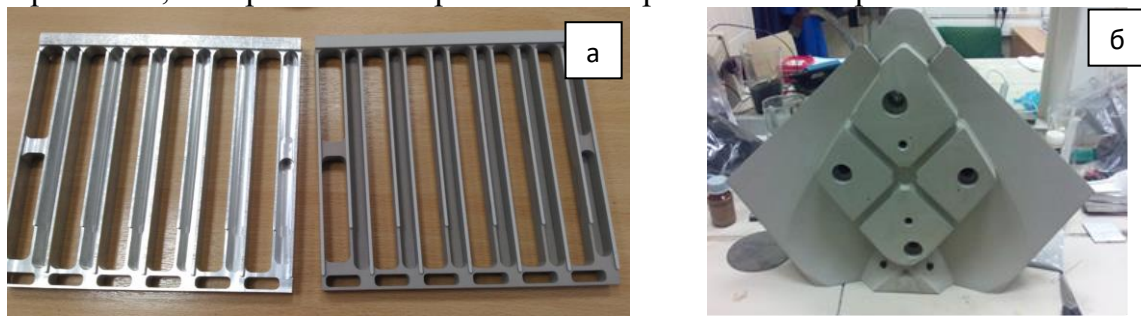
№	Марка сплава	Параметры синтеза		Характеристики покрытия		
		Время обработки, мин.	Состав электролита	Толщина покрытия, $h \pm 3$, мкм	Пористость, $P \pm 1$, %	Коррозионная стойкость, ч.
1	А5	90	25 г/л Н ₃ ВО ₃ , 5г/л NaOH	30	7	50
2	АМг5	90	25 г/л Н ₃ ВО ₃ , 5г/л NaOH	30	7	50
3	А5	70	20 г/л Н ₃ ВО ₃ , 6г/л NaOH	25	8	40
4	АМг5	70	20 г/л Н ₃ ВО ₃ , 6г/л NaOH	25	8	40
5	А5	90	30 г/л Н ₃ ВО ₃ , 4г/л NaOH	30	8	45
6	АМг5	90	30 г/л Н ₃ ВО ₃ , 4 г/л NaOH	30	8	45
Аналог*	АМг5	90	На основе силиката	—	—	35

*Аналог – патент РФ № 2238352



а – поверхность МДО-покрытия на кромке плоской пластины; б – применение метода ионного сечения для исследования структуры в толще МДО-покрытия;
Рисунок 1 – Керамические покрытия в боратном электролите

На рисунке 2 приведены примеры деталей с разработанными керамическими МДО-покрытиями, которые нашли практическое применение в промышленности.



а – направляющие системных блоков авиационной техники без покрытия и с МДО-покрытием; б – МДО на крупногабаритной плите пресс-формы с площадью поверхности 40 дм²

Рисунок 2 – Примеры деталей с разработанными МДО-покрытиями

Причина постоянства поведения (характера химических превращений) щелочного и боратного компонентов при переходе от гомогенной системы (без алюминия) к гетерогенной (с алюминием) – высокая стабильность оксидной пленки, когда ее взаимодействие с раствором незначительно и практически не влияет на гораздо более сильные взаимодействия щелочного и боратного компонентов между собой и с водной основой. Изменение концентрации компонентов в боратном электролите в зависимости от температуры показано на рисунке 3. Однако следует отметить некоторое влияние алюминиевой составляющей на показанные зависимости. Основными химическими формами соединений алюминия в растворе практически являются нейтральная форма $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ и анион $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Содержание в растворе остальных форм соединений алюминия – как катионных, так и анионных – существенно ниже, что полностью согласуется с фактом слабощелочного характера среды для рассматриваемого раствора.

В процессе МДО в широких диапазонах мощностей дуговых разрядов 5-10 А/дм² происходит растворение алюминия, которое сопровождается образованием алюминат-ионов с последующим их гидролизом до гидроксида алюминия, что полностью согласуется с представленным результатом термодинамического

моделирования. В процессе эксперимента продукт гидролиза обнаруживается на дне электролитической ванны в виде осадка.

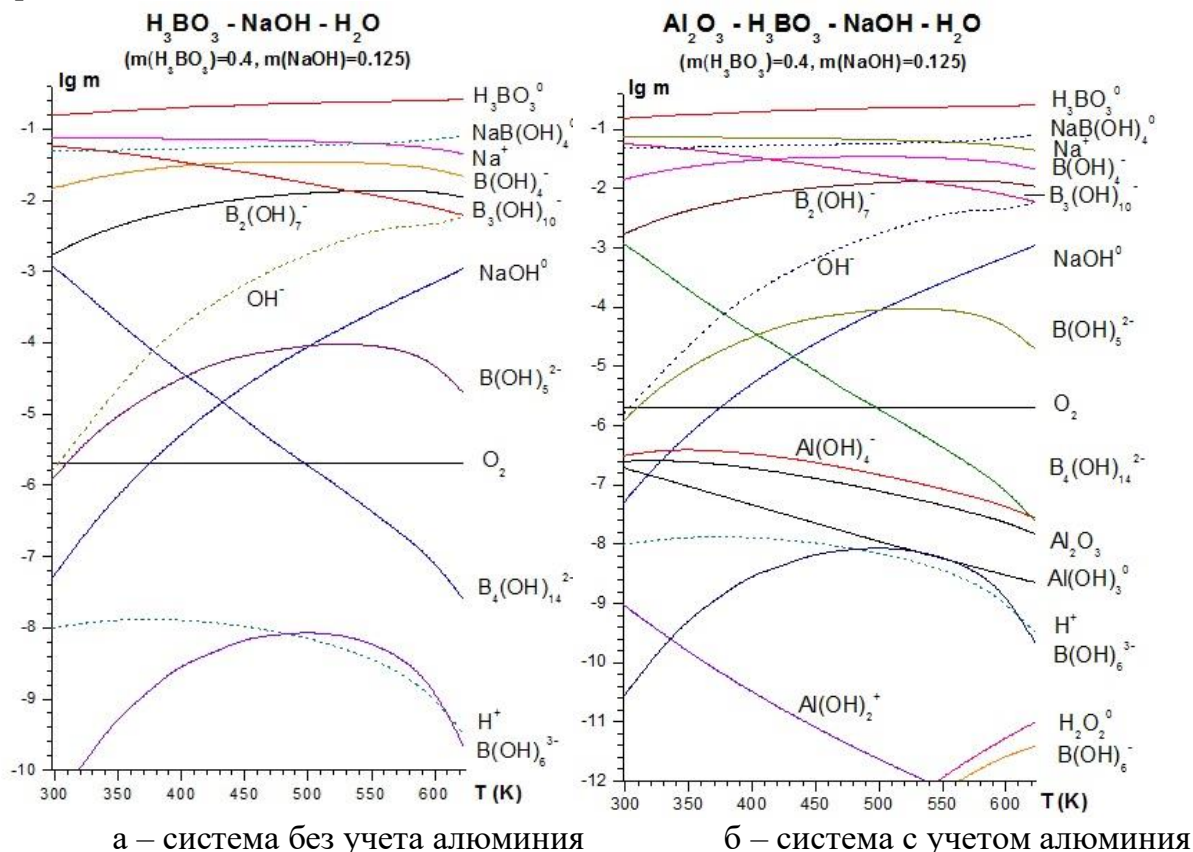


Рисунок 3 – Влияние температуры (в области 298,15 – 623,15 К) на химические взаимодействия в боратном электролите стандартного состава (H_3BO_3 – 25 г/л, NaOH – 5 г/л)

Разработана технология МДО на металлических материалах через прекурсорный алюминиевый подслои.

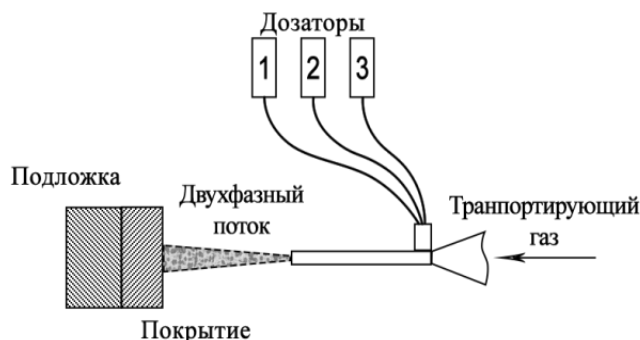
Проведено исследование технологических особенностей «холодного» газодинамического напыления алюминиевых порошков. Анализ профилей «дорожек» напыления показывает, что введение в металлический порошок крупнозернистого корунда фракцией 50-100 мкм приводит к увеличению толщины покрытий, что оптимизирует коэффициент использования порошковых напыляемых материалов. За счет варьирования таких технологических параметров ХГДН как расход порошка, скорость движения газового потока (сканирования поверхности), температура среды при напылении, возможно задавать и регулировать толщину формируемого алюминиевого покрытия в широком диапазоне значений. Для заполнения борозд (пустот) между дорожками на границах сужения рационально применять смещение шага сканирования из расчета ширины дорожки. Аналитический подход применен к ХГДН-покрытиям, разработанным и описанным далее в работе, а также может быть использован в условиях производства.

Для получения упрочненных композиционных покрытий на металлических материалах предложен новый метод, в соответствии с которым алюминиевый слой, формируемый «холодным» газодинамическим напылением, дополнительно армируется керамическими частицами, а упрочненная алюминиевая поверхность подвергается микродуговому оксидированию в боратном электролите. Введение наноразмерных керамических компонентов может быть реализовано двумя способами: непосредственно

подачей в газовый поток или переносом через армированные металлические частицы. Рассмотрены оба случая.

Нанесение функционально-градиентных покрытий проводилось с использованием в качестве армирующего порошка Al_2O_3 дисперсностью 0,5-1,0 мкм и алюминиевого порошка марки АСД-1 с дисперсностью 20-40 мкм и 50-800 нм. В качестве подложки использовались пластины из алюминиевого сплава марки А5 с площадью поверхности 0,1 дм².

Процесс нанесения функционально-градиентных покрытий в соответствии с разработанной технологией производится в три последовательные стадии. На рисунке 4 показана схема напыления по предлагаемому решению.



Дозатор 1	Al_2O_3 , nano
Дозатор 2	Al, 20-60 мкм
Дозатор 3	Al, nano

Рисунок 4 – Схема напыления по предлагаемому технологическому решению

Для уменьшения пористости получаемого покрытия вводятся наноразмерные (или микроразмерные) частицы порошка напыляемого металла, что позволяет обеспечить наиболее плотную упаковку. Введение наноразмерных частиц алюминия обеспечивается тем, что частицы из дозатора 3 подаются непосредственно в поток газа вместе с частицами основной фракции (дозатор 2) и частицами армирующего компонента (дозатор 3). Напыление происходит по следующей схеме. На первой стадии дозатором 1 производится обработка подложки до образования ювенильной поверхности. Затем дозатором 2 и 3 напыляется слой чистого материала основы при скорости потока 400-650 м/с

При использовании в качестве порошка основы материала, соответствующего химическому составу подложки, обеспечивается минимальное изменение коэффициента термического расширения в полученных слоях градиентного покрытия, что обеспечивает высокую адгезионную прочность наносимого дисперсного материала. Полученные результаты сведены в таблицу 2.

Из таблицы 2 видно, что полученные покрытия имеют высокие (более 70 МПа) показатели адгезионной прочности, высокую твердость (более 480 НВ) и низкое значение пористости (менее 0,5 %). Существенной новизной предлагаемого решения является принцип создания функционально-градиентных покрытий, химический состав которых плавно изменяется по заданному закону, при этом граница раздела фаз наносимого слоя отсутствует за счет регулирования расхода порошка из автономно работающих дозаторов. Другим фактором новизны является введение ультрадисперсных частиц различных фракций в заданном соотношении, что позволяет получать покрытия с более плотной упаковкой и низкой пористостью, рисунок 5.

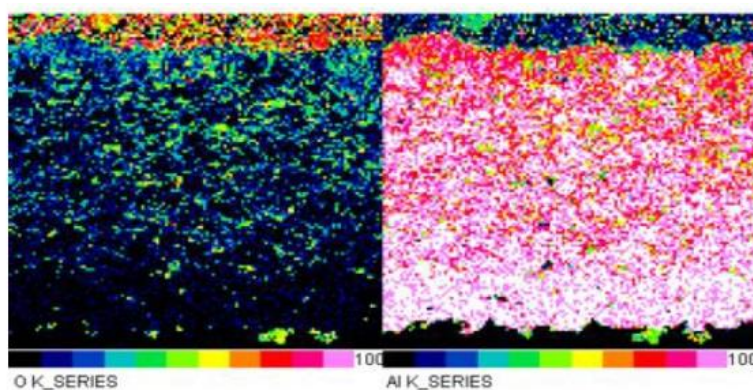
Таблица 2 – Свойства полученных функционально-градиентных покрытий

Стадии процесса напыления	Скорость гетерофазного потока, м/с	Свойства покрытия		
		Адгезионная прочность, $\sigma \pm 5$, МПа	Твердость по Виккерсу, $HV \pm 10$, ГПа	Пористость, $P \pm 0,1$, %
1 стадия (нано Al_2O_3)	300-400	Достижение ювенильной поверхности подложки		
2 стадия (микро Al)	400	45	60	4,0
	500	50	85	4,2
	600	55	120	4,0
	650	65	125	3,8
3 стадия (микро Al, нано Al, нано Al_2O_3)	400	72	410	0,5
	500	74	435	0,4
	600	72	490	0,2
	650	70	480	0,1

Вклад наночастиц Al

Вклад наночастиц Al_2O_3

Вклад наночастиц Al

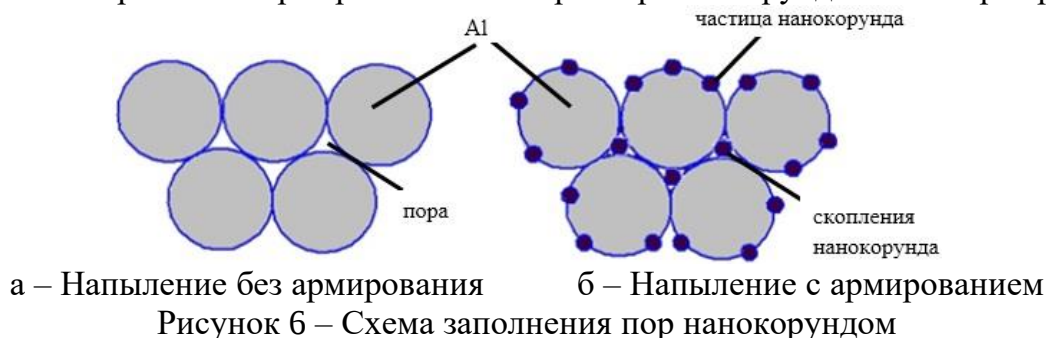
Рисунок 5 – Функционально-градиентные покрытия Al- Al_2O_3 , поперечное сечение, распределение элементов по алюминию и кислороду

В следующей части работы предложен и экспериментально подтвержден оптимальный подход к созданию новых керамических покрытий на основе Al_2O_3 , в соответствии с которым сверхзвуковым «холодным» газодинамическим напылением на поверхности стальной детали сначала формируется алюминиевое покрытие заданной толщины, содержащее в своем составе упрочняющие керамические наночастицы Al_2O_3 . Затем полученное покрытие подвергается микродуговому окислению в боратном электролите, в результате чего образуется износостойкое керамическое покрытие, которое характеризуется постепенным изменением твердости по толщине. На разработанную технологию получен патент РФ № 2695718.

В качестве металлической основы для синтеза керамического покрытия были использовали металлические пластины (Ст3) с площадью поверхности 0,1 дм².

Упрочненный алитированный слой на стальной основе был сформирован за счет напыления порошка алюминия, армированного наноразмерными частицами корунда (дозатор 1). Для получения композиционного армированного порошка порошковые смеси подвергались высокоскоростной механической обработке в вибрационном истирателе в течение 30 минут. Параллельно напылялись наночастицы корунда в свободном виде (дозатор 2), вносящие вклад по устранению пористости. Из-за развитой удельной поверхности наночастицы образуют скопления конгломератов. На

рисунке 6 показана схема упаковки частиц алюминия в поперечном сечении после ХГДН смеси порошков с армированием наноразмерным корундом и без армирования.



В таблице 3 приведены основные характеристики синтезированного износостойкого покрытия.

Таблица 3 – Характеристики покрытия

Общая толщина покрытия, $h_{\text{общ.}} \pm 3$, мкм	80
Толщина МДО-покрытия, $h_{\text{МДО}} \pm 3$, мкм	50
Микротвердость МДО-слоя, $HV_{\text{МДО}} \pm 0,2$, ГПа	20,0
Адгезионная прочность к подложке, $\sigma \pm 5$, МПа	60
Открытая пористость, $P \pm 0,5$, %	2,5

Для проведения трибологических испытаний были изготовлены алюминиевые диски с композиционными покрытиями. На поверхности трибологических дисков были сформированы алюминиевые армированные нанокорундом покрытия толщиной порядка $h = 150$ мкм. Упрочнение поверхности микродуговым оксидированием в боратном электролите привело к формированию внешнего композиционного керамического слоя, при этом толщина переходного алюминиевого слоя к основе составила $h \approx 90$ мкм.

В таблице 4 приведены данные по скорости изнашивания пар трения. Установлено, что износостойкость упрочненных МДО алюминиевых покрытий, сформированных ХГДН в 3 раза выше износостойкости неупрочненных покрытий и в 2,5 раза выше износостойкости алюминиевых сплавов, принятых за эталон сравнения. Следует отметить, что износостойкость упрочненных МДО алюминиевых покрытий несколько ниже износостойкости оксидно-керамических покрытий, полученных на алюминиевых сплавах.

Таблица 4 – Данные по скорости изнашивания «стальной стержень 18ХГТ – алюминиевый диск с покрытием».

Материал	Массовый износ диска с покрытием ($\times 0,01$), г	Скорость изнашивания ($\times 0,01$), г/ч
АК7ч	59,50	2,97
АМг2	56,30	2,81
АК7ч+МДО	22,32	1,11
АМг2+МДО	17,50	0,87
ХГДН	74,11	3,70
ХГДН+МДО	23,40	1,17
ХГДН+МДО*	22,10	1,10

* – дополнительный образец, подслоя ХГДН состоял из композиции Al-SiC

Для коррозионных испытаний подготовлены образцы имитаторов штоков гидроцилиндров из стали 14X17H2 с керамическим слоем. Коррозионные испытания в камере «соляного тумана» при постоянном распылении и температуре 35 °С показали, что при экспозиции 1000 часов изменений в образцах не наблюдается, что говорит о возможности применения данной технологии для гидравлических машин, функционирующих в морской воде, рисунок 7.

Сравнительные коррозионные испытания коррозионностойкой стали 12X18H10T с упрочненным МДО-покрытием и без него в «соляном тумане» показали, что скорость коррозии образцов с МДО-покрытиями составляет около 160-180 г/м²/год, а коррозионностойкой стали без покрытия около 240-260 г/м²/год.

Предложен перспективный способ синтеза функционально-градиентных керамических покрытий на стальных деталях для работы в жидкометаллических средах. На разработанную технологию получен патент РФ № 2678045.

В качестве объекта исследований выбрана сталь марки 09Г2СА-А, обладающая низкой устойчивостью к коррозии.



а – образец с алюминиевым подслоем после термообработки;

б – процесс МДО при частичном погружении;

в – образцы с керамическими покрытиями до коррозионных испытаний;

г – образец-свидетель, 1000 часов в «солевом тумане»;

д – образцы с керамическими покрытиями, 1000 часов в «соляном тумане»

Рисунок 7 – Коррозионные испытания покрытий

На испытательные образцы наносили покрытия, состав которых и метод нанесения указан в таблице 5.

Для получения алюминиевых покрытий алюминиевые частицы армировали наноразмерными частицами корунда (25 % мас.) в чашевом вибрационном истирателе в течение 30 минут. В дальнейшем алюминиевые покрытия подвергались МДО в

боратном электролите при плотности постоянного тока 5 А/дм^2 на толщину до 30 мкм.

Таблица 5 – Составы покрытий

№ образца	Состав покрытия	Толщина, $h \pm 10$, мкм	Марка порошка	Метод напыления покрытия	Обработка поверхности покрытия МДО
1	Al (100%)	800	АСД-1	«холодное» газодинамическое	Нет
2	Al (100%) + 25 % нано Al_2O_3	200	АСД-1	«холодное» газодинамическое	Да

Коррозионные испытания образцов на специализированном стенде проводились в потоке жидкого свинца ($t=450^\circ\text{C}$) (скорость потока 0,5 м/с) при концентрации кислорода в свинце $(1-4) \cdot 10^{-6}$ мас.%. Продолжительность испытаний составила 3000 часов.

Образование интерметаллида Al – Fe является необратимым процессом диффузии на границе раздела металлов. Коррозионные испытания проходили при температуре 450°C , что ускорило процесс образования интерметаллидного слоя.

Показан характерный вид МДО покрытия в шлифе в поперечном сечении после коррозионных испытаний, рисунок 8. Энергодисперсионный анализ выявляет образование в алюминиевом слое интерметаллида по спектру 1 с содержанием алюминия 52 мас. % и железа 46 мас. % (остальное примеси меди и марганца до 2 мас. %).

Формирование МДО-слоя приводит к сохранению целостности покрытия после испытаний. Наблюдается проникновение жидкого свинца через сквозные поры керамики, скопления свинца задерживаются в армированном нанокорундом алюминиевом слое с низкой пористостью и не проходят вглубь покрытия.

Общий вид защитного многослойного покрытия с финишным керамическим слоем представлен на рисунке 9.

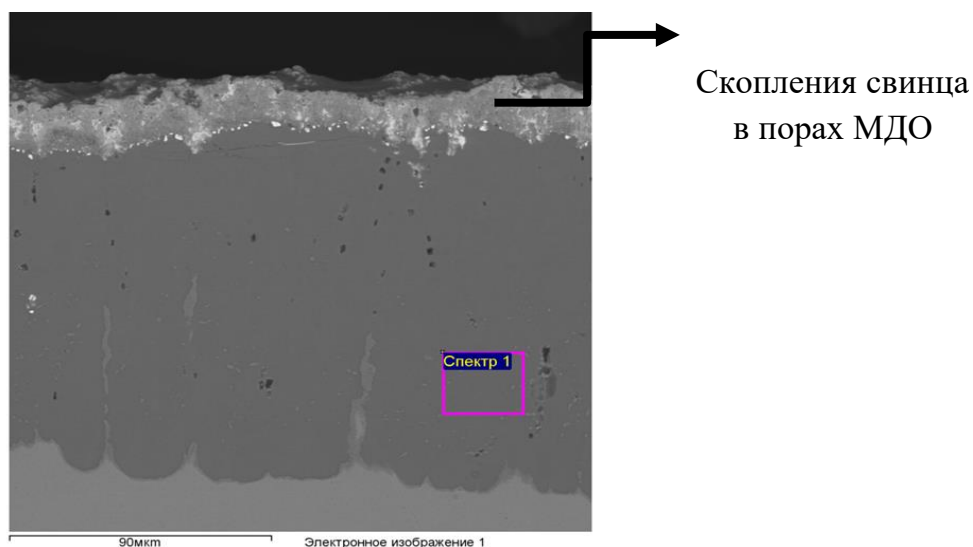


Рисунок 8 – МДО покрытия после взаимодействия с жидким свинцом

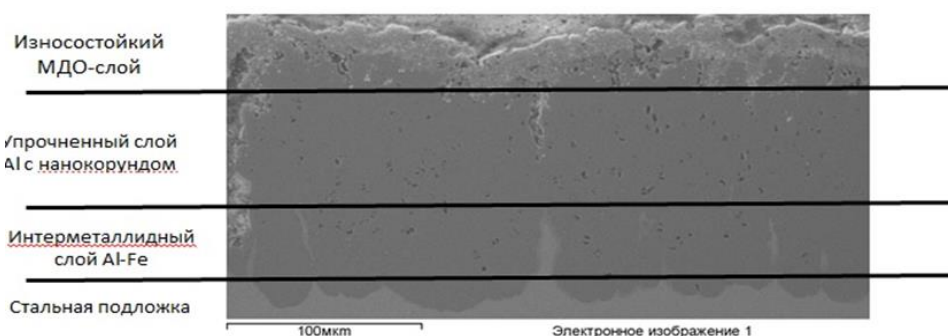


Рисунок 9 – Многослойное защитное покрытие

Разработана технология синтеза функционально-градиентных покрытий на основе МДО с интерметаллидным подслоем. На разработанную технологию получен патент РФ № 2763698. Для осуществления синтеза использовали металлические подложки, изготовленные из стали Ст3 размером 50×20×0,4 мм. Для формирования покрытий использован метод ХГДН. Для проведения ХГДН при создании функциональных покрытий были выбраны следующие порошковые материалы, представленные в таблице 6. МДО проводили в боратном электролите при плотности постоянного тока 5 А/дм².

Таблица 6 – Порошковые материалы для ХГДН пористых функциональных покрытий

Материал	Размер фракции для ХГДН, мкм
Al	10-60
Ni	10-60
Al ₂ O ₃	40-120

При оксидировании алюминиевого слоя на поверхности неvented металлов целесообразно сохранить остаточный алюминиевый слой. Однако, для создания функциональных покрытий, работающих при температуре, значительно выше температуры плавления алюминия, данный подход не может быть применим.

Практическое решение проблемы предлагается в формировании трехслойного функционально-градиентного покрытия, в котором происходит химическое связывание остаточного алюминия после МДО с предыдущим подслоем в условиях термообработки.

На рисунке 10 представлена схема нанесения функционально-градиентного покрытия методом ХГДН. При напылении были использованы несколько дозаторов с металлическими порошками.

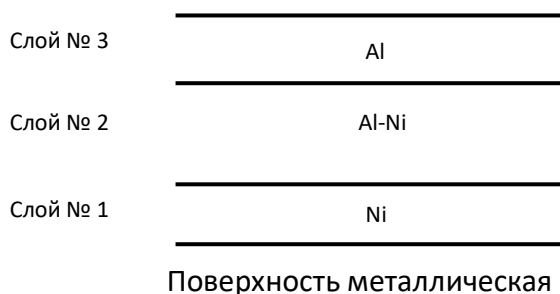


Рисунок 10 - Схема напыления функционально-градиентного покрытия методом ХГДН

Напыление никелевого слоя № 1 на поверхность металла осуществлялось на толщину порядка 30 мкм. Для формирования слоя № 2 была подготовлена порошковая механическая смесь алюминия и никеля в соотношении 1:1, содержащая 10 % мас. крупнозернистого корунда. Напыление алюминия (слой № 3) на поверхность сформированного твердого сплава Al-Ni осуществлялось на толщину порядка 100 мкм. Алюминиевый слой подвергался МДО. После МДО на границе со слоем № 2 обнаружены некоторые количества остаточного алюминия, который не перешел в оксидную форму.

Металлические образцы с функционально-градиентным покрытием термообрабатывались при температуре 700 °С на воздухе в течение одного часа. Равномерное распределение никеля и алюминия, вызванное особенностями ХГДН композиционного порошка, позволило при термической обработке получить интерметаллидные структуры по всему объему слоя № 2, включая зоны с остаточным алюминием на границе с керамическим слоем, таблица 7. Рентгенофазовый анализ показал, что в покрытии присутствуют фазы Al_3Ni_2 и Al_3Ni с включениями крупнозернистого корунда, при этом остаточного алюминия не обнаруживается, согласно характерной рентгенограмме, рисунок 11. На границе раздела «никель – металлическая подложка» после термообработки не обнаружено формирования интерметаллидных соединений. Адгезионная прочность никелевого слоя № 1 к металлической подложке составляет не менее 60 МПа.

Таблица 7 – Количественный фазовый состав слоя Al-Ni

Режим	Al	Ni	Al_3Ni	Al_3Ni_2	$AlNi_3$	Al_2O_3
	мас. %					
После ХГДН	39	60	0	0	0	1
После термообработки 700 °С	0	4	31	63	1	1

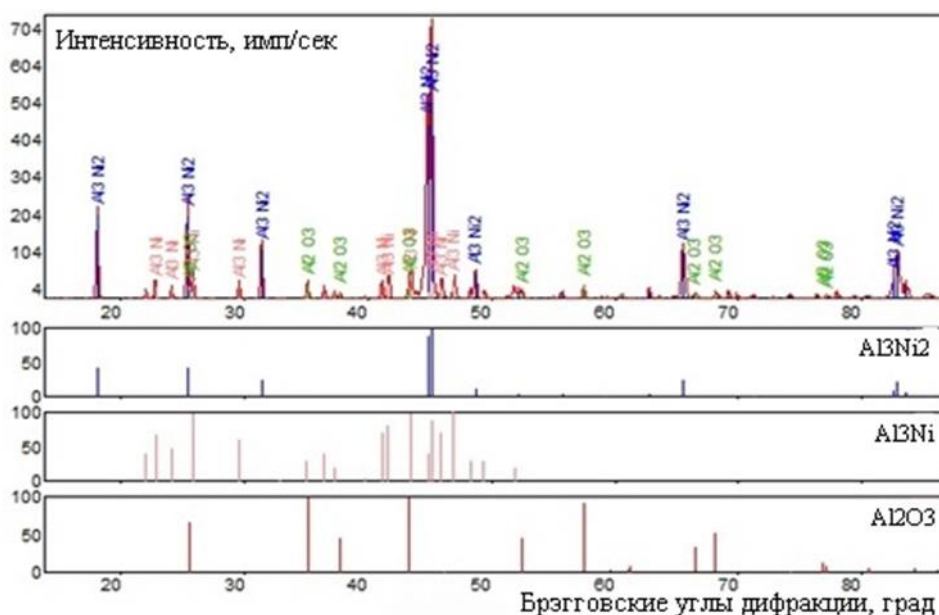


Рисунок 11 – Характерная рентгенограмма интерметаллидного слоя после термообработки покрытия

Целью следующей части работы являлось исследование способов получения алюминиевых материалов, модифицированных частицами карбида кремния, а также изучение сопротивления карбида кремния в составе алюминиевой матрицы к окислению при микродуговом оксидировании в электролите на основе борной кислоты.

Для проведения микродугового оксидирования изготовлены:

- алюминиевые покрытия с содержанием SiC 5 % мас., посредством ХГДН армированных композиционных порошков, на плоских образцах-подложках из алюминиевого сплава марки «А5», имеющих размер 50×20×3 мм.
- образцы спеченных алюминиевых материалов с содержанием SiC 5 % мас., посредством прессования механической смеси композиционных порошков, размером: диаметр 10 мм, высота 10 мм;
- образцы-свидетели из алюминиевого сплава марки «А5» размером 50×20×3 мм.

В качестве исходного сырья для изготовления покрытий и спеченных материалов (композитов Al–SiC) использовали порошок Al размером $d_{0,5} = 60$ мкм марки АСД-1 и SiC $d_{0,5} = 2$ мкм марки F-1400. На рисунке 12 показан вид композиционного порошка.

Анализ фазового состава покрытия показал наличие фаз Al и SiC с параметрами решетки, характерными для исходных порошковых материалов.

Адгезия покрытия к подложке обеспечивается связью «Al–Al» и характеризуется прочностью ≥ 70 МПа. Также частицы Al в покрытии при микродуговом оксидировании окисляясь, образуют на поверхности пленку из высокотемпературного Al_2O_3 . В работе использован оптимальный режим МДО, обоснованный ранее при исследовании особенностей боратного электролита.

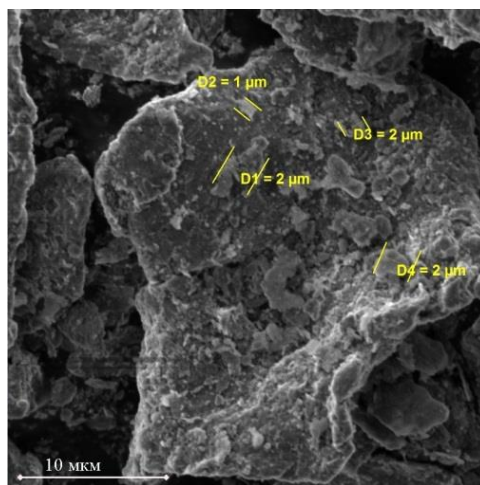


Рисунок 12 - частица Al, модифицированная SiC

Механизм МДО для покрытий и спеченных материалов Al–SiC имеет близкий характер. На рисунке 13 представлены графики кинетического изменения напряжения (U) в электролитической ванне в процессе МДО.

В первый момент времени происходит анодирование, которое продолжается в течение 5-7 мин и сопровождается быстрым ростом напряжения в электролитической ванне до образования первых искровых разрядов. При этом наличие незначительного количества SiC (5 % мас.) с низкой диэлектрической проницаемостью в алюминиевой матрице существенно повышает напряжение зажигания микродуг на поверхности

материала по сравнению с МДО чистого Al. Дополнительные исследования позволили предположить, что при введении в алюминиевую матрицу SiC > 30 % мас. нарушается сплошность покрытия, вследствие чего не удастся достигнуть начального напряжения формирования токовых разрядов.

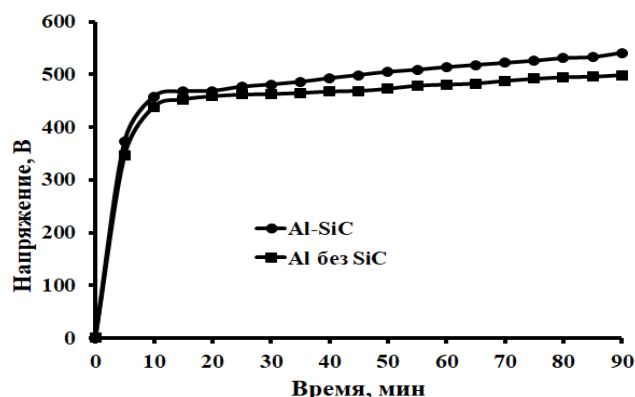


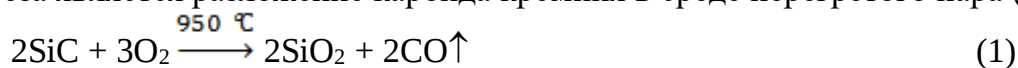
Рисунок 13 – Изменение напряжения в электролитической ванне в процессе МДО в боратном электролите

В таблице 8 приведены результаты рентгенофазового анализа поверхности композитов Al–SiC и контрольных образцов Al после микродугового оксидирования. В результате МДО всех представленных материалов сформированы композиционные оксидные слои толщиной $\approx 50\text{--}60$ мкм и микротвердостью $14,6 \pm 0,2$ ГПа.

Таблица 8 – Фазовый состав материалов после микродугового оксидирования в боратном электролите

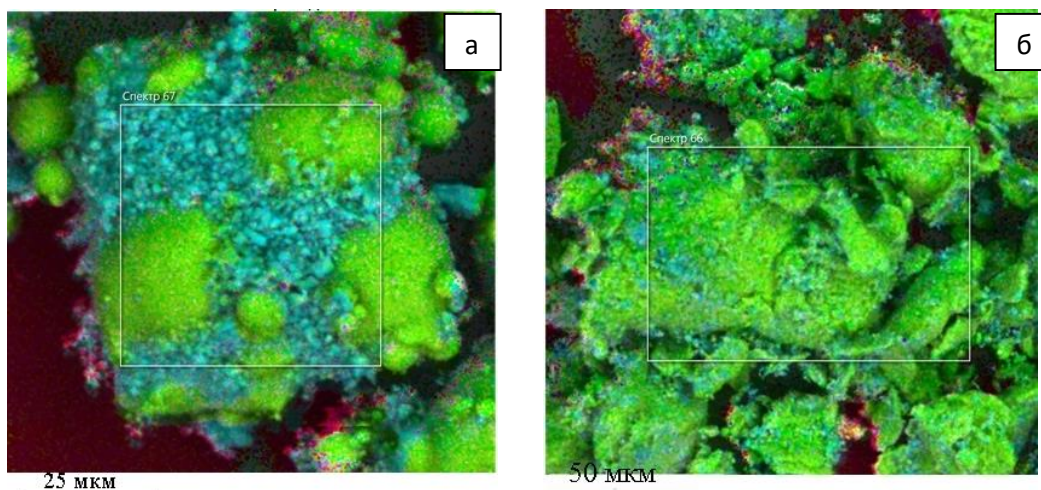
Материал	Фаза
Сплав Al «А5»	Al
	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Покрытие Al–SiC	Al
	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
	SiC
	SiO ₂
Спеченный композит Al–SiC	Al
	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
	Si

После МДО покрытие Al–SiC помимо основных алюмооксидных фаз содержит фазу SiC и SiO₂ (в виде кварца), который формируется на зернах SiC в результате термического окисления, согласно реакции (1). Другим возможным вариантом синтеза является разложение карбида кремния в среде перегретого пара (2):



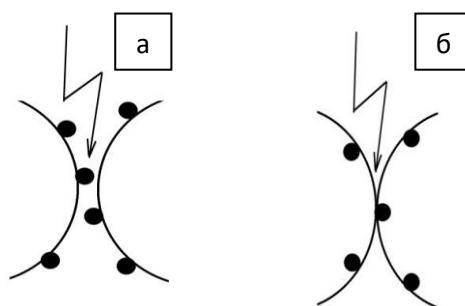
Покрyтия имеют плотную структуру, в которой частицы SiC за счет армирования при напылении покрываются (закрываются) деформированными частицами Al. Микродуговые разряды при осуществлении МДО-процесса проникают в поровые каналы на поверхности покрyтия. Пористость образуется на адгезионных границах композиционных алюминиевых частиц, следовательно, температурный фронт от дуговых искр высокой мощности распространяется постепенно к частицам SiC через металл. Результатом может являться сохранение карбида кремния в материале и его частичное окисление при достижении температуры не выше 1700 °С.

На поверхности монокитных композитов после МДО фаза карбида кремния не обнаруживается. Данный факт может быть связан с реализацией принципиально другой схемы упаковки структуры, рисунок 14, 15. Непластичные частицы SiC распределяются между частицами Al при перемешивании исходных компонентов. Открытая пористость формируется преимущественно на границах зерен Al-SiC, микродуговые разряды проходят напрямую через карбид кремния, вследствие чего он поглощает большое количество тепла и разлагается с образованием кремния и разрушением прочных ковалентных химических связей, согласно формуле (3).



а – монокитный композит (механическая смесь порошков);
б – покрытие (армированный порошок)

Рисунок 14 - Структура порошка Al-SiC с цветовым распределением по алюминию и кремнию



а – монокитный композит; б – покрытие

Рисунок 15 – Схема распределения упаковки частиц в зависимости от типа материала

Таким образом, определяющими факторами синтеза покрытий на поверхности материалов Al–SiC методом МДО являются:

- особенности структуры материалов;
- распределение и распространение температурного потока от микродуговых разрядов.

Сформированные композиционные МДО-покрытия демонстрируют наилучшие трибологические характеристики, согласно испытаниям по табл. 4.

Из электродов на основе композиций Al-SiC с применением метода электроискрового легирования разработана технология антифрикционных покрытий на титановом сплаве ВТ-1.0, согласно трибологическим испытаниям, таблица 9.

Таблица 9 – Пары трения из титанового сплава ВТ 1.0 с покрытиями, наилучшие показатели коэффициента трения

Анод1, стержень	Анод 2, подвижный диск	Коэффициент трения
Первый слой – Al-SiC Второй слой – C	C	0,11
WC	C	0,14
Первый слой – Al-SiC Второй слой – C	Al-SiC	0,17
WC	Al-SiC	0,2

Технологические исследования микродугового оксидирования алюминиевых сплавов в диапазоне концентраций (Na_2SiO_3 – от 4 до 9 г/л, NaOH – 2г/л) на анодном постоянном токе позволяют выделить основные негативные свойства формируемых покрытий: наличие внутренней пористости, наличие аморфной пленки SiO_2 , наличие основной фазы муллита, а также незначительное содержание α -, θ - Al_2O_3 .

Осаждение аморфного SiO_2 можно объяснить термическим разложением золя метакремниевой кислоты, образующейся на аноде при микродуговом оксидировании из-за подкисления вследствие выделения кислорода.

В таблице 10 приведены некоторые характеристики синтезированных покрытий на постоянном токе 10 А/дм².

Таблица 10 – Характеристики оксидно-керамических покрытий, полученных МДО на постоянном токе 10 А/дм²

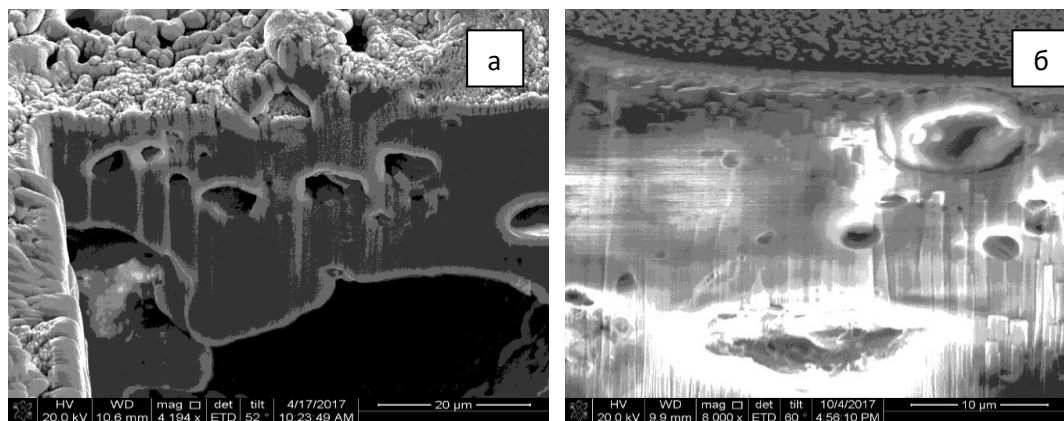
Характеристики покрытий	$C_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}$, г/л					
	4	5	6	7	8	9
Твердость в приповерхностном слое, HV $\pm$ 0,2, ГПа	9,2	8,6	8,5	8,0	7,5	7,2
Открытая пористость, П $\pm$ 1, %	7	7	9	10	12	13
Толщина, h $\pm$ 3, мкм	100	105	110	110	115	120

С повышением плотности постоянного тока до 15 А/дм² в силикатно-щелочных электролитах заданных составов открытая пористость может достигать критического значения 25 %.

Фазовый состав покрытий, полученных на переменном токе 25 А/дм² в

электролитах с различным содержанием Na_2SiO_3 , представлен преимущественно фазой муллита и оксидом алюминия. Выгодным отличием является отсутствие на поверхности покрытий аморфной фазы.

Использование переменного тока также существенно уменьшает внутреннюю пористость формируемых композиционных керамических слоев. Для подтверждения данного предположения, оксидно-керамические покрытия, полученные на анодном постоянном и анодно-катодном переменном токе, были изучены с применением метода ионного сечения, рисунок 16.



а – анодный постоянный ток; б – анодно-катодный переменный ток

Рисунок 16 – Структура оксидно-керамических покрытий, полученных МДО в силикатно-щелочном электролите при $C_{\text{Na}_2\text{SiO}_3} = 9$ г/л на разных токах

При оксидировании образцов алюминиевых сплавов на переменном токе было установлено, что увеличение содержания метасиликата натрия в электролите при постоянных остальных параметрах процесса приводит к снижению микротвердости покрытий, таблица 11.

Таблица 11 – Характеристики оксидно-керамических покрытий, полученных МДО на переменном токе 25 A/дм^2

Характеристики покрытий	$C_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}$, г/л					
	4	5	6	7	8	9
Твердость в приповерхностном слое, $\text{HV} \pm 0,2$, ГПа	9,2	8,6	8,5	8,0	7,5	7,2
Открытая пористость, $\text{П} \pm 1$, %	7	7	9	10	12	13
Толщина, $h \pm 3$, мкм	100	105	110	110	115	120

Снижение микротвердости покрытий с повышением концентрации метасиликата натрия в электролите объясняется тем, что в структуре покрытия преобладающей фазой становится фаза муллита типа $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

В следующей части работы проведена апробация возможности заполнения пор МДО-покрытий функциональными материалами. Для проведения исследования выбран электролит следующего состава, г/л: $\text{NaOH} - 2$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - 9$; остальное вода.

Обоснована возможность осаждения никеля на пористую поверхность керамического покрытия. На разработанную технологию получен патент РФ № 2713763.

Продолжительность микродугового оксидирования образцов АОЗ-7 для всех представленных в работе режимов составляла 90 минут.

Заполнение объема сквозных пор МДО-покрытий осуществлялось с помощью электрохимического никелирования. Продолжительность никелирования составила 1 час.

Ацетат натрия и уксусная кислота в составе электролита создают ацетатный буфер, что позволяет эффективно поддерживать pH и предотвращать образование в процессе осаждения гидроксидов никеля. Металл осаждается непосредственно на поверхность алюминия, затем нарастает в сквозных порах МДО-покрытия, заполняя их объем. Натрий лаурилсульфат служит для улучшения смачиваемости поверхности образца. На рисунке 17 показана характерная поверхность комбинированного покрытия с верхним МДО-слоем после никелирования, в таблице 12 приведены результаты энергодисперсионного анализа.

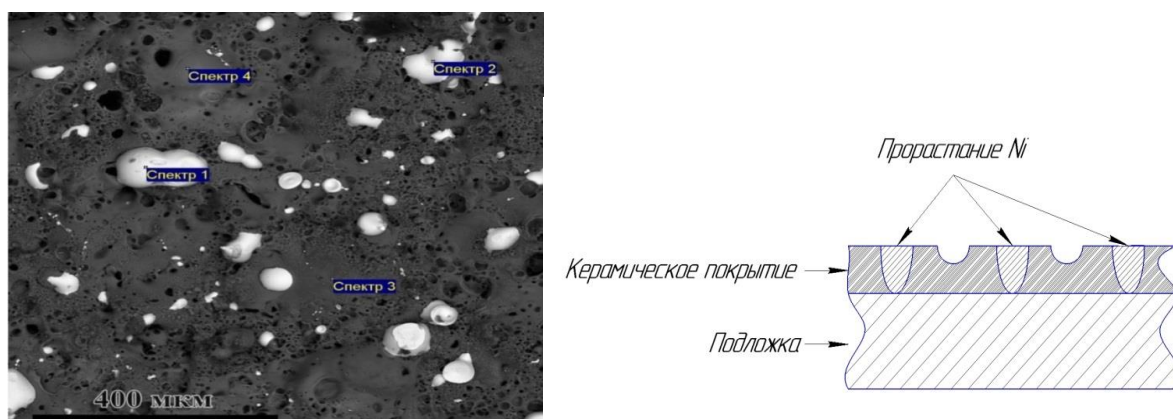


Рисунок 17 – Характерная структура поверхности МДО-покрытия после никелирования

Таблица 12 – Элементный состав поверхности МДО-покрытия по 4 спектрам

Спектр	О	Na	Al	Si	К	Ca	Ni
	мас. %						
Спектр 1	–	–	–	0,20	–	0,29	99,51
Спектр 2	–	0,70	–	2,05	–	–	97,24
Спектр 3	65,78	1,07	14,22	18,69	0,25	–	–
Спектр 4	63,83	2,03	16,24	17,89	–	–	–

На основании патентного решения № 2713763 рассмотрим пример базовой технологии на некоторых вентильных металлах. Проведено нанесение беспористого покрытия на пластины размером 50×10×2 мм из алюминия АОЗ-7 и титана ВТ1-0 по следующей технологии, таблица 13. Принцип технологии: формирование оксидного слоя на поверхности металлических пластин в силикатно-фосфатно-щелочных электролитах, нанесение никелевого покрытия из электролитов на оксидный слой изделия, промывка в теплой проточной воде и сушка.

Таблица 13 – Результаты по нанесению покрытий

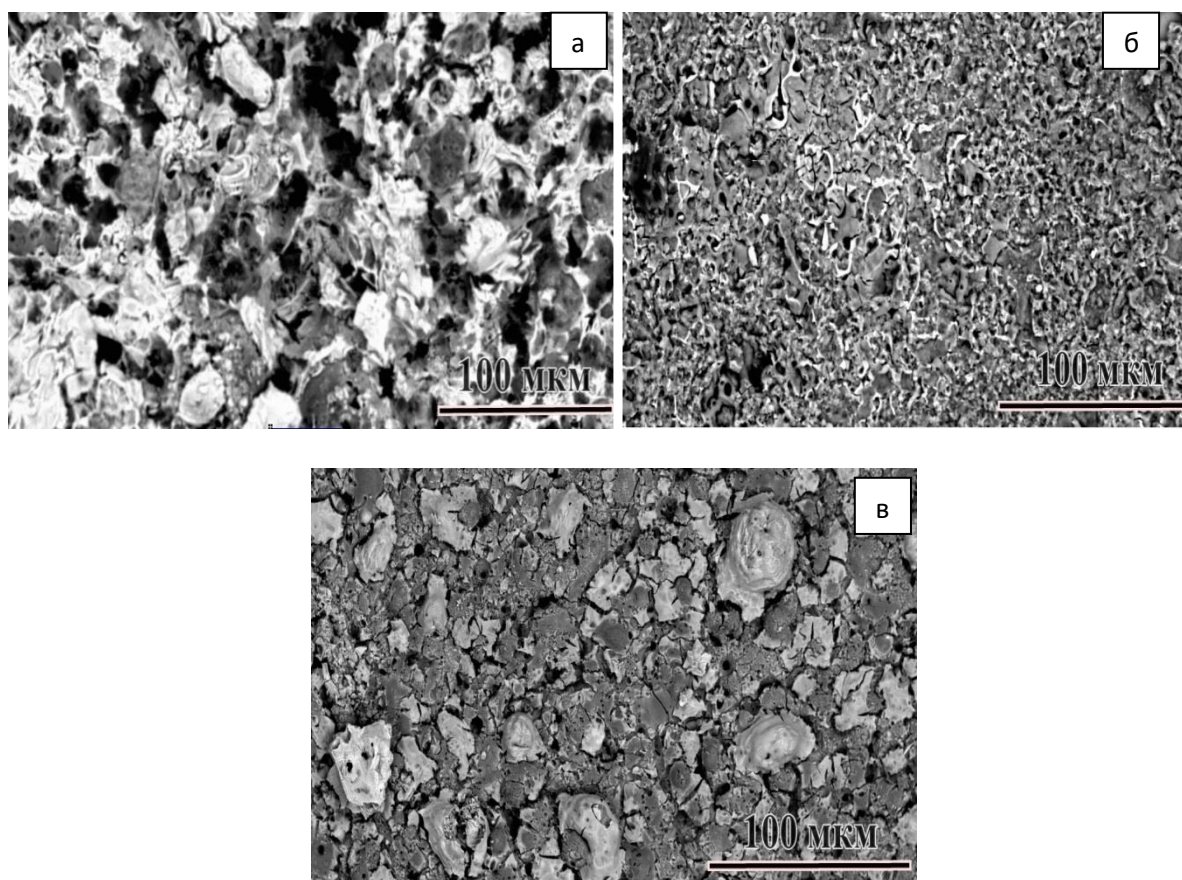
Параметр		Свойства
Предлагаемый электролит	Внешний вид	Ровные, сплошные, без отслаиваний
	Материал	Титан, алюминий
	Микротвердость, HV $\pm$ 0,2, ГПа	8,0 – 9,0
	Толщина, h $\pm$ 3, мкм	20-60
	Сквозные поры до металла	Не обнаружено
	Коррозионная стойкость	Выдержка 6 часов в 5%-ном р-ре NaOH (на алюминии) – отсутствие следов растворения покрытия и наличия очагов коррозии
Конкурентное патентное решение № 2471021	Внешний вид	Возможно наличие дефектов, отслоений
	Материал	Титан
	Сквозные поры до металла	Не оценено
	Микротвердость, HV $\pm$ 0,2, ГПа	7,6
	Толщина, h $\pm$ 3, мкм	20
	Коррозионная стойкость	Не оценена

Обоснована возможность осаждения каталитических компонентов на пористую поверхность керамического покрытия. На разработанную технологию получен патент РФ № 2680144. Продолжительность микродугового оксидирования образцов СтЗ с предварительным алюминиевым ХГДН-слоем толщиной 120 мкм для всех представленных в работе режимов составляла 90 минут. Плотность постоянного тока 10 А/дм². Выбраны некоторые варианты никелевых катализаторов паровой конверсии водорода с промотерами для осаждения на поверхность керамических носителей. Образцы с покрытиями пропитывались солями и гидроксидами металлов в их водных растворах в течение одного часа. Далее проводилась сушка пропитанных покрытий при 100 °С (1 час) и термообработка при 600 °С (1 час) с целью получения оксидов металлов, составляющих фазы активных каталитических компонентов, таблица 14.

Таблица 14 – Осаждение катализаторов в поры керамического покрытия

Состав	Осаждаемое вещество	Температура разложения, °С	Каталитический компонент	Содержание, % мас.
1	Ni(NO ₃) ₃	300	NiO	100
2	Ni(NO ₃) ₃	300	NiO	50
	Al(NO ₃) ₃	200	Al ₂ O ₃	50
3	Ni(NO ₃) ₃	300	NiO	23
	Al(NO ₃) ₃	200	Al ₂ O ₃	52
	La ₂ (CO ₃) ₃	550	La ₂ O ₃	2
	Ce(SO ₄) ₂	350	CeO ₂	5
	Mg(OH) ₂	350	MgO	8
	Ca(OH) ₂	580	CaO	10

На рисунке 18 (таблица 15) представлены поверхности МДО-покрытий после термообработки. Элементный анализ поверхности показывает, что на пористой поверхности в форме рельефных «кратеров» (засветленные участки) присутствуют фазы каталитически активных компонентов.



а – состав 1; б – состав 2; в – состав 3

Рисунок 18 – Поверхность покрытий с каталитически активными компонентам

Таблица 15 – Химический состав поверхности МДО-покрытия

Спектр	мас. %											
	O	Na	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Ni	La	Ce	Итого
Состав 1	28,72	-	-	-	-	-	-	-	71,28	-	-	100
Состав 2	34,21	-	-	36,41	-	-	-	-	29,38	-	-	100
Состав 3	41,00	1,67	2,59	29,33	1,11	2,71	3,72	1,14	13,06	0,91	2,76	100

По результатам проведенных исследований предложен экономичный способ восстановления узлов трения при помощи комбинации метода ХГДН алюминиевых (неармированных) порошков с последующим упрочнением МДО в силикатно-щелочном электролите.

Был использован следующий режим: состав электролита – NaOH 2-3 г/л; Na₂SiO₃ 4-6 г/л, продолжительность оксидирования 120 минут, плотность постоянного тока 10 А/дм².

Основные характеристики покрытий в результате реализации технологии можно наблюдать в таблице 16.

В таблице 17 приведены результаты износа пар трения после трибологических испытаний.

Таблица 16 – Характеристика покрытий

Толщина слоя, $h \pm 3$, мкм		Микротвердость напыленного слоя, $HV \pm 0,2$, ГПа	
Восстановление поверхности, ХГДН	Финишное покрытие, МДО	ХГДН	МДО
500 - 550	110 - 120	0,5 - 0,8	8,5 - 9,0

Таблица 17 – Износ образцов

Материал	Скорость изнашивания нижнего диска с покрытием, ($\times 0,01$), г/ч	Скорость изнашивания верхнего стального диска, ($\times 0,01$), г/ч
АК7ч	3,08	0,08
АК12	2,70	0,08
ХГДН	3,95	0,04
ХГДН+МДО	0,61	0,10

На основании полученных результатов можно выделить преимущества и перспективы комбинированного метода. Финишное керамическое покрытие обладает износостойкостью выше в 4,5-5 раз, чем монолитные алюминиевые сплавы, используемые в парах трения подобного рода.

Рекомендуемые технологические режимы восстановления алюминиевых подшипниковых щитов указаны в таблицу 18.

Таблица 18 – Технологические параметры для эффективного формирования покрытий

Параметр	Значение
Температура газового потока, °С	200 - 400
Фракции используемых порошков, мкм	20 - 60
Расстояние от сопла до подложки, мм	5 - 15
Плотность тока, А/дм ²	5 - 15
Температура электролита, °С	20 - 40
Продолжительность оксидирования, мин	90 - 120
Электролит для оксидирования, содержание NaOH, г/л	2 - 4
Электролит для оксидирования, содержание Na ₂ SiO ₃ , г/л	4 - 9

На рисунке 19 показан общий вид подшипникового щита после проведения восстановления.

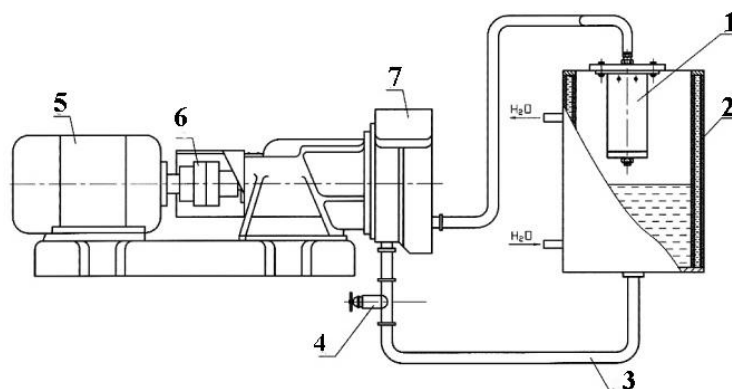


Рисунок 19 – Подшипниковый щит после восстановления, общий вид

Полученные результаты позволяют говорить о том, что керамические покрытия увеличивают ресурс работы узлов трения. Технология может быть рекомендована для

внедрения в промышленность на ремонтные предприятия, занимающиеся восстановлением и упрочнением изношенных деталей.

Разработана технология МДО проточным (точечным) способом для восстановления отдельных частей металлических изделий. Предлагаемая реализация технологии МДО проточным способом на примере оксидирования алюминиевых втулок схематично продемонстрирована на рисунке 20. Ремонтные детали в предлагаемом способе размещаются внутри металлического электрода-1, зафиксированного на изоляционной (фторопластовой) пластине. В свою очередь электрод крепится над специальным сборником электролита. Внутри втулок устанавливается электрод-2. Циркуляция электролита обеспечивается щелочестойким насосом, при этом скорость подачи можно регулировать вентилем. В процессе движения электролита он начинает выливаться через боковые отверстия электрода-1, в этот момент происходит включение электрического тока. Далее между внутренней поверхностью упрочняемых втулок и электродом-2 возникают микродуговые разряды, приводящие к образованию износостойкого керамического слоя.



1 – приспособление для закрепления и оксидирования втулок, 2 – сборник электролита с рубашкой охлаждения, 3 – патрубок, 4 – кран,
5 – электродвигатель, 6 – муфта, 7 – щелочестойкий насос
Рисунок 20 – Схема проточного МДО при упрочнении втулок

На основании экспериментальных данных приведены рекомендуемые режимы микродуговой обработки втулок для создания упрочняющих керамических покрытий проточным способом МДО, согласно таблице 19.

Таблица 19 – Режимы упрочнения ремонтных втулок МДО

Параметр	Значение
Плотность тока, А/дм ²	5 - 15
Температура электролита, °С	20 - 35
Продолжительность оксидирования, мин	90 - 120

Для определения температуры алюминиевой детали в процессе микродугового оксидирования с заданной плотностью тока было разработано специальное технологическое приспособление, согласно рисунку 21.

Согласно схеме, температура оксидируемого образца цилиндрической формы с заданной толщиной стенки определяется при помощи термопары с датчиком температуры. В данном эксперименте толщина алюминиевого цилиндра, выполненного из сплава А5, составила 4 мм. Условия эксперимента позволяют определить температуру электролита в рабочей зоне процесса МДО. Для

минимизации влияния температуры среды на температуру оксидируемой детали организовано перемешивание электролита и его охлаждение проточной холодной водой согласно схеме, представленной на рисунке 22.

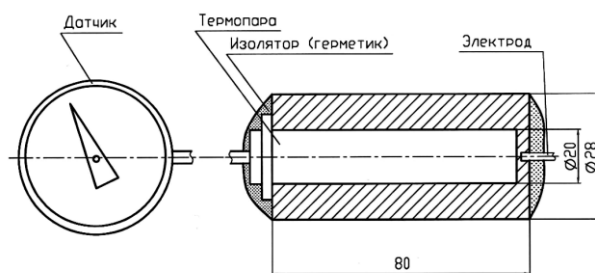
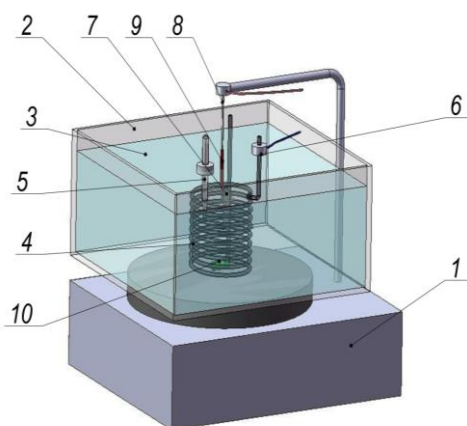


Рисунок 21 – Схема для определения температуры металла в процессе МДО



1 – магнитная мешалка; 2 – ванна; 3 – электролит; 4 – змеевик; 5 – термометр;
6 – отрицательный полюс источника постоянного тока; 7 – образец; 8 –
токопровод;

9 – термоусадочная изоляционная труба; 10 – магнит

Рисунок 22 – Основные узлы установки МДО

Технологические режимы МДО для осуществления эксперимента представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Условия определения температуры на образце в процессе МДО

№ опыта	Плотность тока D, А/дм ²	Электролит	Продолжительность МДО, мин			
			30	60	90	120
1	5	Силикатно-щелочной, $C_{Na_2SiO_3} = 4$ г/л	30	60	90	120
2	10					
3	15					

Температура образца в зависимости от представленных технологических параметров представлена в таблице 22.

Наибольшее значение температуры образца характерно для плотности постоянного анодного тока порядка 15 А/дм². Данный факт можно объяснить тем, что повышение токовых характеристик приводит к быстрому набору толщины покрытия, вследствие чего уменьшается количество плазменных каналов (пор) и увеличивается мощность и температура единичных возникающих искровых разрядов,

приводящих к разогреву оксидируемой детали. При этом температура электролита в зоне МДО повышается незначительно и остается в пределах 20-30 °С.

Таблица 22 – Температура образца

Продолжительность МДО, мин.	30	60	90	120
Значение температуры оксидируемого образца, °С $D = 5 \text{ А/дм}^2$	35	55	65	70
Значение температуры оксидируемого образца, °С $D = 10 \text{ А/д}$	40	60	70	75
Значение температуры оксидируемого образца, °С $D = 15 \text{ А/дм}^2$	45	65	75	80

Анализ результатов исследований показывает, что температура оксидируемой детали с толщиной стенки 4 мм в процессе МДО при плотностях постоянного тока в диапазоне 5–15 А/дм² не превышает 80 °С. Это позволяет утверждать об отсутствии возможности термических превращений в оксидируемом материале.

Деталь с керамическим покрытием можно представить, как плоскую стенку, состоящую из двух последовательных слоев. Схема распространения теплового потока приведена на рисунке 23.

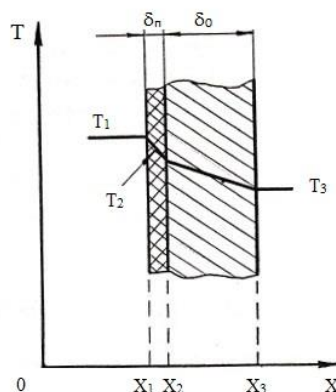


Рисунок 23 – Распределение теплового потока в МДО-покрытии

Определить температуру на адгезионной границе металлической подложки с покрытием, возможно в зависимости от варьирования толщины δ_1 формируемого слоя (управления технологическими параметрами). Зная эту величину, становится возможным определить ΔT и возникающие термические напряжения σ_T в покрытии.

Описание функции $T = f(\delta_1)$, согласно (4) и (5):

$$\lim_{\delta_1 \rightarrow 0} f(\delta_1) = \lim_{\delta_1 \rightarrow 0} \frac{T_1 * \lambda_1 * \delta_2 + T_2 * \lambda_2 * \delta_1}{\lambda_1 * \delta_2 + \lambda_2 * \delta_1} = T_1 \quad (4)$$

$$\lim_{\delta_1 \rightarrow \infty} f(\delta_1) = \lim_{\delta_1 \rightarrow \infty} \frac{T_1 * \lambda_1 * \delta_2 + T_2 * \lambda_2 * \delta_1}{\lambda_1 * \delta_2 + \lambda_2 * \delta_1} = T_3 \quad (5)$$

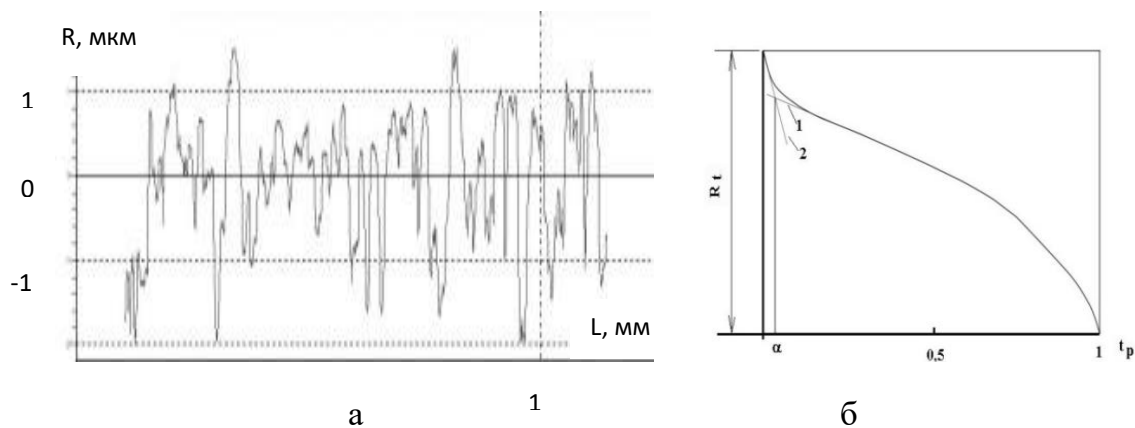
где: λ — коэффициент теплопроводности; δ — толщина стенки, м; T_1 , T_2 — температуры на боковых сторонах стенки, °С; T_3 — температура детали (металлической подложки), °С; параметр «1» относится к покрытию, а параметр «2» относится к металлу основы.

Если на поверхности металла покрытие отсутствует, то фактически $T_2 = T_1$. При формировании покрытий большой толщины можно предполагать, что $T_2 = T_3$. Зная напряжение разрушения $\sigma_{ост}$, и σ_n , становится возможным вычислить предельную толщину покрытия, при которой произойдет его разрушение.

В четвертой главе приведены разработанные методики экспресс-оценки износостойкости тонкослойных керамических покрытий.

Разработан новый метод определения износостойкости сверхтвердых материалов и покрытий, согласно патенту РФ № 2658129.

Рассмотрим пример профилограммы (рис. 24а) поверхности образца алюмооксидного керамического материала. Данную профилограмму можно перестроить в кривую Аббота-Файрстоуна (рис. 24б), которая представляет собой амплитудную зависимость выступающих пиков профилограммы, отсчитанных от точки дна самой глубокой впадины. Для разрабатываемого метода в данной работе будет интересоваться начальный участок представленной кривой, так как он дает оценку наиболее выступающих шероховатостей. Далее в исследовании производится аппроксимация начального участка двумя прямыми линиями 1 и 2 (рис. 24б). Сделано предположение, что проекция точки пересечения прямых или коэффициент α оценивает доли наиболее выступающих шероховатостей в рассматриваемом профиле. Тогда относительная фактическая поверхность контакта, приведенная к площади, будет равна α^2 .

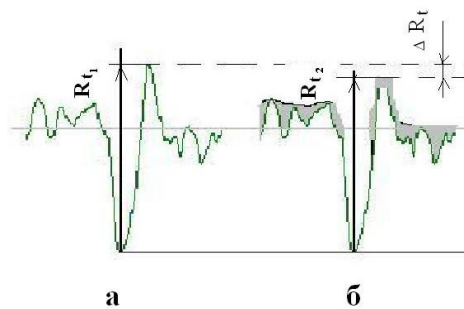


а – профилограмма; б – кривая Аббота-Файрстоуна
Рисунок 24 – Шероховатость поверхности керамики

В процессе трения «сталь-керамика» происходит одновременно износ керамического материала и намот металла на твердую поверхность. В результате на поверхности керамики формируется металлическая пленка.

Теперь рассмотрим некоторый участок профилограммы, на котором присутствует наиболее выступающий пик и наиболее глубокая впадина, рисунок 25. Эти величины численно рассчитываются исходя из определения средней линии профиля. А их сумма есть параметр шероховатости R_t , соответственно, параметр R_t является фиксированным и единственным, то есть не зависит от положения средней линии, статистически не рассчитывается.

Практические эксперименты показывают, что в результате некоторого непродолжительного по времени трения первый слой поверхности материала, представленный исходной профилограммой, не успевает подвергнуться износу. В этом случае можно сделать допущение, что износ будет определен истиранием наиболее выступающего пика и может быть описан как ΔR_t (разница R_t до и после проведения трибологических испытаний). При таком подходе точка дна самой глубокой впадины может являться началом отсчета.



а – профиль до трения; б - профиль после трения с намолом металла

Рисунок 25 – Профилограммы с параметром шероховатости R_t

Анализ профилограмм поверхностей сверхтвердых алюмооксидных керамик и покрытий после трения показывает, что на몰 металла существенно уменьшает параметры шероховатости R_a , R_z , по-видимому, данный факт связан с образованием металлической пленки на мелких впадинах (рельефе поверхности). При этом параметр R_t подвергается незначительным изменениям. Формируемая металлическая пленка не вносит изменений в нижнюю точку отсчета, то есть не изменяет глубину наибольшей впадины.

Рационально в предлагаемом методе подвергать трению шероховатую поверхность (параметр $R_t \geq 5$ мкм). Наличие шероховатости понижает вероятность истирания первого слоя поверхности керамики, представленного исходной профилограммой или серией исходных профилограмм.

Исходя из полученных данных, объем изношенного материала V_m может быть вычислен по формуле (6):

$$V_m = \Delta R_t S \alpha^2 \quad (6)$$

где S – площадь поверхности, на которой происходил контакт керамики с металлом.

Далее в работе было определено, что для пары трения «плоскость из оксидной керамики – вращающийся цилиндр из стали Р6М5 в случае взаимодействия без смазки при нагрузке 9 Н и линейной скорости скольжения стального образца 0,5 м/с продолжительность трения должна находиться в диапазоне от 10 до 30 секунд.

Рассмотренный метод достаточно чувствительно реагирует на изменения физико-механических и структурных особенностей материала.

Разработана методика оценки износа тонкослойных покрытий с применением акустической эмиссии, согласно патенту РФ № 2751459.

В данном разделе апробирован новый перспективный метод оценки тонкослойных покрытий на основе метода АЭ с использованием образца сравнения.

Для повышения функциональных свойств на МДО-покрытия зачастую наносят тонкий слой нитрида титана. В данной работе тонкослойные керамические покрытия из нитрида титана наносились методом магнетронного напыления. Толщина покрытия достигала 8-10 мкм.

Известно, что методом АЭ можно рассчитать износ небольшого количества вещества, который не определяется на аналитических весах. Для этого необходимо реализовать процесс трения материалов. Образование трещины сопровождается выделением акустической энергии. Таким образом и реализуется искомая связь между массой изношенного вещества и собственно энергией акустических сигналов.

Следующим шагом становится определение интенсивности изнашивания, исходя из отношения износа к пути дорожки трения. В рамках данного исследования был организован путь трения по поверхности покрытия на расстояние нескольких миллиметров. При этом дорожка трения должна быть ровной и иметь фактически «ювелирные» размеры. В качестве контртела использован индентор игольчатого типа из инструментальной твердой стали. После взаимодействия индентора с покрытием исследуемая дорожка трения должна иметь глубину менее толщины покрытия. Следующим шагом необходимо определить глубину сформированной дорожки трения и интенсивность изнашивания.

Для этого необходимо провести индентором вторую, так называемую калибровочную дорожку трения на толщину, равную толщине покрытия (сквозная царапина). В процессе трения подключался акустический сигнал и производилась запись акустической эмиссии. Практические исследования показывают, что процессы изнашивания материалов при кратковременном взаимодействии сопровождаются частотными сигналами в интервале 1-3 кГц. Рассмотрим спектр Фурье зарегистрированного сигнала акустической эмиссии с целью выделения полезного частотного диапазона.

Исходя из литературного источника можно вычислить массовый износ Δm по формуле (7):

$$\Delta m_i = \alpha \sum_{f_p}^{f_q} S_i^2(f) \quad (7)$$

где: α – коэффициент пропорциональности; S_i – спектральные составляющие акустического сигнала; f_p – начальная частота рассматриваемого диапазона; f_q – конечная частота диапазона.

Из представленной формулы можно определить коэффициент пропорциональности. Данный параметр является индивидуальным для конкретного типа материала или покрытий.

Сначала определяется износ материала для калибровочной дорожки трения. В данном плотность покрытия известна. Глубина дорожки определяется стандартными типами толщиномеров, так как она равна толщине покрытия. Длину и усредненную ширину царапины возможно определить при помощи оптической или электронной микроскопии. Затем определяется фактическая масса изношенного вещества калибровочной дорожки трения. Так же рассчитывается акустическая энергия, после чего определяется калибровочный коэффициент α .

Определив экспериментально калибровочный коэффициент и акустическую энергию для исследуемой дорожки трения можно рассчитать объем изношенного материала и среднюю глубину царапины. И наконец, если известна глубина царапины и ее длина, то возможно вычислить относительную износостойкость покрытия.

Заключение

1. Экспериментально установлено, что МДО алюминия в течение 2,5 часов при плотности тока 5 А/дм² позволяет получать в нетиповом боратном электролите функциональные керамические покрытия, насыщенные оксидной фазой α -Al₂O₃, с минимальной пористостью и толщиной порядка 50 мкм. Созданы и проанализированы базы термодинамических данных для процесса МДО алюминия –

в частности для возможных продуктов взаимодействия щелочно-боратного водного раствора и алюминиевой подложки до поджигания электрических разрядов.

2. Разработан перспективный способ формирования функционально-градиентных керамических наноструктурированных покрытий на стали с комплексным использованием методов МДО и сверхзвукового гетерофазного переноса. Синтезированные покрытия являются выгодной экономической альтернативой конструкционным алюмооксидным керамическим материалам. Технические параметры синтезируемых покрытий: основа корунд, твердость не менее 10 ГПа, относительная плотность не менее 0,9, однородность структуры, адгезия к металлической основе не менее 60 МПа, высокая износостойкость в контакте со стальными материалами на уровне твердых сплавов, высокая стойкость к коррозии, толщина покрытий варьируется в широком диапазоне от 50 до 800 мкм, пористость составляет не более 3-5 %.

3. Методами ХГДН композиционных порошков, МДО и термической обработки разработаны функционально-градиентные керамические покрытия на поверхности металлов, обладающие высокой стойкостью к коррозионному разрушению в условиях повышенных температур. В том числе разработаны керамические покрытия для защиты металлов от жидкометаллических сред для работы при температурах 300-600 °С.

4. На примере композиции Al-Al₂O₃ экспериментально показана возможность получения функционально-градиентных покрытий с высокими показателями адгезионной прочности (более 70 МПа) и твердости (более 480 HV), а также с низкой пористостью (менее 0,5 %). Данное покрытие может быть использовано, как прекурсор для МДО-обработки металлических изделий.

Проанализирована вероятность сохранения тугоплавких компонентов в составе композиционных покрытий на основе алюминия в процессе микродугового оксидирования на примере карбида кремния. В результате МДО сформированы композиционные оксидные слои толщиной $\approx 50-60$ мкм, обладающие микротвердостью $14,6 \pm 0,2$ ГПа, с подтвержденным высоким уровнем трибологических характеристик за счет включений карбида кремния.

5. Экспериментально определено, что ресурс подшипникового узла электродвигателя, восстановленного по разработанным технологическим режимам с применением ХГДН и МДО в реальных условиях эксплуатации может быть увеличен в среднем в 3-4 раза, исходя из полученных параметров износостойкости.

6. Методом электроискрового легирования разработаны антифрикционные многослойные керамические покрытия на титановом сплаве ВТ-1.0, обладающие коэффициентом трения порядка 0,1-0,2.

7. Предложена возможность регулирования допустимых механических напряжений в керамическом покрытии, сформированном методом МДО, в зависимости от его толщины, температуры эксплуатации, обоснования химического и фазового состава материала основы и покрытия.

Экспериментально подтверждено, что температура оксидируемой детали с толщиной стенки 4 мм в процессе микродугового оксидирования на повышенных плотностях тока в диапазоне $D_t = 20 - 30$ А/дм² не превышает 90 °С.

8. Экспериментально обосновано, что МДО алюминия на переменном токе в анодно-катодном режиме в силикатно-щелочном электролите приводит к образованию износостойких оксидно-керамических покрытий. Проанализировано влияние концентрации метасиликата натрия в составе электролита на микротвердость покрытий, изучен характер изменения микротвердости покрытий по толщине

упрочненного слоя. Проанализированы структурные и физико-механические характеристики оксидно-керамических покрытий, в зависимости от технологических режимов их получения.

9. Экспериментально показана возможность заполнения металлом (твердой смазкой) пористой структуры оксидных покрытий, формируемых микродуговым оксидированием алитированных стальных материалов. За счет использования преимуществ методов низкотемпературного гетерофазного переноса, микродугового оксидирования и электрохимического осаждения никеля, получены антифрикционные металлокерамические покрытия на стальных материалах, обладающие коэффициентом трения порядка 0,04-0,05 в паре трения с металлом, перспективные для работы в контактных узлах трения машинных систем. Экспериментально апробирован способ осаждения каталитически активных компонентов для паровой конверсии водорода на поверхность пористых керамических покрытий методом пропитки и термообработки.

10. Представлена перспективная технология применения традиционной схемы реализации метода микродугового оксидирования проточным способом на примере восстановления локальных поверхностей алюминиевых деталей-втулок. Предложена схема расположения оборудования в условиях производственного участка для реализации микродугового оксидирования проточным способом.

11. Разработан метод оценки относительной износостойкости тонкослойных керамических покрытий на основе анализа параметра шероховатости R_t , анализа параметра акустической эмиссии с применением калибровочного коэффициента.

Список основных работ, опубликованных автором по теме диссертации

Статьи

1. Марков, М.А. Принцип получения алюминиевых функциональных покрытий, армированных керамическими частицами/ Марков М.А., Геращенко Д.А., Кравченко И.Н., Жуков И.А., Быкова А.Д., Геращенко Е.Ю., Беляков А.Н., Кузнецов Ю.А. // Технология металлов. – 2021. – № 10. – С. 35-39.

2. Geraschenkova, E.Y. Obtaining electrically conductive wear-resistant coatings using cold gas-dynamic spraying method/ Geraschenkova E.Y., Gerashenkov D.A., Farmakovskiy B.V., Bystrov R.Y., Bykova A.D., Markov M.A., Kravchenko I.N.// В сборнике: Journal of Physics: Conference Series. Сер. "Advances in Composites Science and Technologies 2020, ACST 2020". – 2021. – С. 012066.

3. Gerashchenkov, D.A. Investigation of the intermetallic coating of the Ni-Fe system obtained by surface laser treatment on a steel substrate/ Gerashchenkov D.A., Kuznetsov P.A., Makarov A.M., Krasikov A.V., Markov M.A.// В сборнике: Journal of Physics: Conference Series. 8. Сер. "VIII International Conference "Functional Nanomaterials and High-Purity Substances", FNM 2020". – 2021. – С. 012011.

4. Красиков, А.В. Исследование образования керамических покрытий микродуговым оксидированием в боратном электролите / А.В. Красиков, М.А. Марков, А.Д. Быкова // Известия СПбГТИ. – 2016. – №36 (62). – С. 36-41.

5. Марков, М.А. Синтез износостойких керамических покрытий на стальных материалах с комплексным использованием методов сверхзвукового гетерофазного переноса и микродугового оксидирования/ Марков М.А., Красиков А.В., Макаров А.М., Геращенко Д.А., Быкова А.Д., Орданьян С.С.// Огнеупоры и техническая керамика. – 2016. – №10. – С. 30-36.

6. Krasikov, A.V. Tungsten-rich Ni-W coatings, electrodeposited from concentrated electrolyte for complex geometry parts protection/ Krasikov A.V., Merkulova M.V., Markov M.A., Bykova A.D. // В сборнике: Journal of Physics: Conference Series. 8. Сер. "VIII International Conference "Functional Nanomaterials and High-Purity Substances", FNM 2020". – 2021. – С. 012019.

7. Markov, M.A. Formation of Porous Ceramic Supports for Catalysts by Microarc Oxidation/ Markov M.A., Krasikov A.V., Ulin I.V., Gerashchenkov D.A., Bykova A.D., Yakovleva N.V., Shishkova M.L., Fedoseev M.L. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2017. – Vol 90. – №. 9. – P. 1417–1424.

7. Bykova, A.D. Electrically insulating oxide coatings working in wide temperature range / Bykova A.D., Farmakovskii B.V., Vasil'ev A.F., Markov M.A. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2017. – Vol 90. – № 9. – P.1412-1416.

8. Markov, M.A. Formation of Protective Ceramic-Metal Coatings on Steel Surfaces by Microarc Oxidation with Electro-Chemical Deposition of Nickel/ Markov M.A., Krasikov A.V., Gerashchenkov D.A., Bykova A.D. Ordan'yan S.S., Fedoseev M.L. // Refractories and Industrial Ceramics. – 2018. – Vol.58. – № 6. – P. 634-639.

9. Markov, M.A. Formation of Wear- and Corrosion-Resistant Coatings by the Microarc Oxidation of Aluminum/ M.A. Markov, A.D. Bykova, A.V. Krasikov, B.V. Farmakovskii, D.A. Gerashchenkov // Refractories and Industrial Ceramics. – 2018. –Vol. 59. – № 2. – P. 207–214.

10. Markov, M.A. Study of the microarc oxidation of aluminum modified with silicon carbide particles/ Markov M.A., Perevislov S.N., Krasikov A.V., Gerashchenkov D.A., Bykova A.D., Fedoseev M.L. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2018 – Vol. 91. – No. 4. – P. 543-549.

11. Фадин, Ю.А. Особенности разрушения поверхности материалов, упрочненных частицами/ Фадин Ю.А., Перевислов С.Н., Данилович Д.П., Марков М.А. // Известия высших учебных заведений. Приборостроение. – 2018. – Т. 61. – № 2. – С. 95-99.

12. Gerashchenkov, D.A. Tribological Study of Cermet Coatings Al–Sn–Zn–Al₂O₃ for Friction Couples/ D.A. Gerashchenkov, M.Y. Sobolev, M.A. Markov, E.Y. Gerashchenkova, A.D. Bykova, A.V. Krasikov, A.M. Makarov// Journal of Friction and Wear. – 2018. – Vol. 39. – № 6. – P. 522–527.

13. Markov, M.A. Porous Functional Coatings by Microarc Oxidation/ M. A. Markov, D.A. Gerashchenkov, A.V. Krasikov, I.V. Ulin, A.D. Bykova, M.L. Shishkova, N.V. Yakovleva// Glass and Ceramics. – 2018. – Vol. 75. – No. 7-8. – P. 258-263.

14. Markov, M.A. Oscillatory Processes under Friction in Materials and Coatings Based on Aluminum/ M. A. Markov, Y.A. Fadin, S.V. Sychev, A.V. Krasikov, A.D. Bykova, A.N. Belyakov, A.S. Zhukov// Journal of Friction and Wear. – 2019. – Vol. 40. – № 2. – P. 146-150.

15. Markov, M.A. Application Method for Protective and Electrical Insulating Ceramic Coatings by Microarc Oxidation Under Excess Pressure Conditions/ M. A. Markov, B.V. Farmakovskii, A.V. Krasikov, A.D. Bykova, S.N. Perevislov, A.N. Belyakov// Refractories and Industrial Ceramics. – 2019. – Vol. 60. – № 3. – P. 268-270.

16. Kuznetsov, Yu. A. Formation of Wear- and Corrosion-Resistant Ceramic Coatings by Combined Technologies of Spraying and Micro-Arc Oxidation/ Yu. A. Kuznetsov, M.A. Markov, A.V. Krasikov, R.Yu. Bystrov, A.N. Belyakov, A.D. Bykova, A.M. Makarov, Yu.A. Fadin// Russian Journal of Applied Chemistry. – 2019. V. 92. – № 7. – P. 875–882.

17. Марков, М.А. Функциональные керамические покрытия для изделий морской техники / Марков М. А., Красиков А. В., Беляков А. Н., Быкова А. Д. // Новые огнеупоры. – 2019. – № 5 – С. 45.
18. Markov, M.A. Development of a Method for Evaluating Alumina Ceramic Material the Wear Resistance/ M.A. Markov, Yu.A. Fadin, O.N. Bezenkina, A.D. Bykova, A.N. Belyakov// Refractories and Industrial Ceramics. – 2020. – Vol. 60. – P. 614-617.
19. Markov, M.A. Corrosion-Resistant Ceramic Coatings that are Promising for Use in Liquid Metal Environments/ M.A. Markov, A.D. Kashtanov, A.V. Krasikov, A.D. Bykova, D.A. Gerashchenkov, A.M. Makarov, S.N. Perevislov// Key Engineering Materials. – 2019. – Vol. 822. – P. 752-759.
20. Gerashchenkov, D.A. Technological Aspects of Obtaining Functional Gradient Coatings to Protect Machinery from Wear/ Gerashchenkov D.A., Makarov A.M., Bystrov R.Y., Bobkova T.I., Belyakov A.N., Bykova A.D., Markov M.A., Farmakovsky B.V.// Key Engineering Materials. – 2019. – Vol. 822. – P. 768-773.
21. Bykova, A.D. Technological Aspects of Obtaining Functional Coatings Based on Silver by the Method of Cold Gas-Dynamic Spraying/ Bykova A.D., Farmakovsky B.V., Markov M.A., Belyakov A.N., Makarov A.M., Gerashchenkov D.A., Perevislov S.N.// Key Engineering Materials. – 2019. – Vol. 822. – P. 774-780.
22. Markov, M.A. Technological features of the porous functional ceramic coatings formation on aluminium by the method of microarc oxidation in silicate electrolytes/ M.A. Markov, A.V. Krasikov, A.D. Bykova, Yu.A. Kuznetsov, I.N. Kravchenko, S.N. Perevislov, I.A. Bogdanov// Welding International. – 2021. – Vol. 33. – Issue 7-9. – P. 351-356.
23. Markov, M.A. Investigation of the Characteristics of Ceramic Coatings Obtained by Microarc Oxidation on Direct and Alternating Currents in an Alkaline Silicate Electrolyte/ M.A. Markov, Yu.A. Kuznetsov, A.V. Krasikov, A.D. Bykova, Yu.A. Fadin, I.N. Kravchenko, A.N. Belyakov, S.N. Perevislov// Journal of Machinery Manufacture and Reliability. – 2020. – Vol. 49. – № 8. – P. 21-28.
24. Красиков, А.В. Исследование технологии электрохимического нанесения нанокристаллических покрытий никель-вольфрам из цитратного электролита/ Красиков А.В., Быкова А.Д., Меркулова М.В., Марков М.А.// Вопросы материаловедения. – 2020. – № 1(Т.101). – С. 111-117.
25. Быкова, А.Д. Приработка материалов при возвратно-поступательном трении/ Быкова А.Д., Фадин Ю.А., Беляков А.Н., Марков М.А., Шепелевский А.А.// Известия высших учебных заведений. Приборостроение. – 2020. – № 4 (Т.63). – С. 310-314.
26. Беляков, А.Н. Оценка износа тонких покрытий/ Беляков А.Н., Фадин Ю.А., Быкова А.Д., Марков М.А., Шепелевский А.А.// Известия высших учебных заведений. Приборостроение. – 2020. – Т. 63. – № 4. – С. 374-377.
27. Markov, M. A. Features of ceramic coating formation by a method of microspark oxidation in an electrolyte based on boric acid/ M.A. Markov, Yu.A. Kuznetsov, A.V. Krasikov, A.A. Slobodov, A.D. Bykova, S.N. Perevislov// Refractories and Industrial Ceramics. – 2020. – Vol. 61 – № 3. – P. 293-298.
28. Chernyshov, N.S. Corrosion tests of oxide-ceramic coatings formed by microarc oxidation/ Chernyshov N.S., Kuznetsov Yu.A., Markov M.A., Krasikov A.V., Bykova A.D.// Refractories and Industrial Ceramics. – 2020. – Т. 61. – № 2. – P. 220-223.
29. Bykova, A.D. Study of the formation of functional ceramic coatings on metals /Bykova A.D., Markov M.A., Krasikov A.V., Belyakov A.N., Makarov A.M.// В сборнике: Journal of Physics: Conference Series. Сер. "International Conference PhysicA. SPb/2019 –

Nano-Structured and Thin Film Materials, Nuclear and Elementary Particle Physics". – 2019. – С. 055008.

30. Markov, M.A. Features of Determination of Internal Stresses in Functional Coatings/ M.A. Markov, Yu.A. Kuznetsov, A.V. Krasikov, I.N. Kravchenko, A.D. Bykova, S.N. Perevislov, M.G. Merkulova// Polymer Science, Series D. – 2021. – Vol. 14. № 2. – P. 257–259.

31. Kravchenko, I.N. Metallurgical features of plasma surfacing with powder hard alloy with addition of aluminum powder/ I.N. Kravchenko, S.V. Kartsev, A.V. Kolomeichenko, Yu. A. Kuznetsov, S.N. Perevislov, M.A. Markov// Metallurgist. – 2021. – Vol. 64. – № 9-10. – P. 1077-1085.

32. Красиков, А.В. Электрохимический синтез аморфных слоев из неравновесного сплава Co-W как прекурсора для формирования нанокпозиционных покрытий/ Красиков А.В., Касцова А.Г., Марков М.А., Быкова А.Д., Кравченко И.Н., Галиновский А.Л.//Электрометаллургия. – 2022. – № 1. – С. 21-30.

33. Марков, М.А. Особенности формирования антифрикционных покрытий на титане методом электроискрового легирования с использованием металлокерамических анодов/ Марков М.А., Персинин С.А., Красиков А.В., Быкова А.Д., Беляков А.Н., Фадин Ю.А.// Вопросы материаловедения. – 2019. – № 4 (100). – С. 61-67.

34. Krasikov, A.V. Structural Features of Ni–W Alloy Deposited from Pyrophosphate Electrolyte/ Krasikov, A.V., Krasikov, V.L., Markov, M.A.// Russian Journal of Applied Chemistry.– 2020. – Vol. 93. – № 11. – P. 1688-1695.

35. Markov, M.A. A Method for Determining Wear Resistance and Wear Depth of Thin-Layer Functional Coatings/ M.A. Markov, Yu.A. Fadin, I.N. Kravchenko, A.L. Galinovsky, A.N. Belyakov, A.D. Bykova// Advanced Materials & Technologies. – 2020. – № 4(20). – С. 17-20.

36. Kuznetsov, Y.A. Thickness evaluation of ceramic coatings formed by microarc oxidation/ Kuznetsov Y.A., Markov M.A., Kravchenko I.N., Lyalyakin V.P., Krasikov A.V., Bykova A.D.// Metallurgist. – 2021. – Т. 64. – № 11-12. P. – 1300-1306.

37. Kuznetsov, Yu.A. Technological Aspects of Temperature Estimation in Metal in the Case of Coating Formation Using the Method of Heterophase Transfer and Microarc Oxidation// Yu.A. Kuznetsov, M.A. Markov, I.N. Kravchenko, A.V. Krasikov, S.A. Velichko, P.V. Chumakov, K.V. Kulakov// Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2021. – Vol. 57. – № 4. – P. 502–506.

38. Kuznetsov, Yu.A. Technological aspects of synthesizing ceramic coatings by flow-through micro-arc oxidation/ Yu.A. Kuznetsov, M.A. Markov, I.N. Kravchenko, A.V. Krasikov, A.D. Bykova// Refractories and Industrial Ceramics. – 2021. – Vol. 62 – № 4. – P. 421-425.

39. Slobodov A.A. Thermodynamic Simulation of Microarc Oxidation of Aluminum and Its Alloys in Aqueous Borate Electrolytes/ A. A. Slobodov, M. A. Markov, A. V. Krasikov, A.D. Bykova, I.N. Kravchenko, Yu.A. Kuznetsov, A.N. Belyakov/ Journal of Machinery Manufacture and Reliability. – 2021. – Vol. 50. – № 8. – P. 83–93.

40. Geraschenkova, E.Yu. Obtaining electrically conductive wear-resistant coatings using cold gasdynamic spraying method/ E.Yu. Geraschenkova, M.A. Markov, D.A. Gerashenkov, B.V. Farmakovskiy, I.N. Kravchenko, R.Yu. Bystrov, A.D. Bykova//IOP Journal of Physics: Conference Series. – 1990 (2021) 012066. – P. 1-5.

41. Кравченко, И.Н. Металлографические исследования структуры и физико-механических свойств покрытий, полученных плазменными методами/ Кравченко

И.Н. Карцев С.В., Величко С.А., Кузнецов Ю.А., Шарая О.А., Марков М.А., Быкова А.Д.// *Металлург.* – 2021. – № 8. – С. 69-76.

42. Kuznetsov, Y. The use of cold spraying and micro-arc oxidation techniques for the repairing and wear resistance improvement of motor electric bearing shields/ Kuznetsov Y., Kravchenko I., Gerashchenkov D., Markov M., Davydov V., Mozhayko A., Dudkin V., Bykova A.// *Energies.* – 2022. – Т. 15. – № 3. – Р. 912.

Патенты РФ

1. Фадин Ю.А., Марков М.А., Красиков А.В., Ешметьева Е.Н., Быкова А.Д., Вихман С.В., Пантелеев И.Б. Патент РФ № 2658129 «Способ оценки износостойкости керамических материалов по изменению параметра шероховатости R_t ». Дата регистрации 10.03.2017 г.

2. Васильев А.Ф., Красиков А.В., Ешметьева Е.Н., Марков М.А., Бобкова Т.И., Орданьян С.С. Патент РФ № 2695718 «Способ нанесения износостойкого покрытия на сталь». Дата регистрации 31.01.2017 г.

3. Марков М.А., Красиков А.В., Улин И.В., Геращенко Д.А., Орыщенко А.С., Кузнецов П.А., Васильев А.В., Быкова А.Д. Патент РФ № 2678045 «Способ получения керамоматричного покрытия на стали, работающего в высокотемпературных агрессивных средах». Дата регистрации 10.01.2018 г.

4. Геращенко Д.А., Красиков А.В., Марков М.А., Улин И.В., Шишкова М.Л., Яковлева Н.В. Патент РФ № 2680144 «Носитель катализатора на металлической основе и способ его приготовления» Дата регистрации 12.12.2017 г.

5. Улин И.В., Красиков А.В., Марков М.А., Быкова А.Д. Патент РФ № 2714015 «Способ получения покрытий». Дата регистрации 11.02.2020 г.

6. Орыщенко А.С., Марков М.А., Красиков А.В., Быкова А.Д., Беляков А.Н. Патент РФ № 2713763 «Способ получения беспористого композиционного покрытия». Дата регистрации 07.02.2020 г.

7. Фадин Ю.А., Марков М.А., Красиков А.В., Быкова А.Д., Беляков А.Н., Геращенко Д.А. Патент РФ № 2751459 «Способ оценки износостойкости тонкослойных керамических покрытий с применением метода акустической эмиссии». Дата регистрации 14.07.2021 г.

8. Хорев А.В., Фот М.Г., Геращенко Д.А., Марков М.А., Пантелеев И.Б., Олонцев Е.О. Патент РФ № 2763698 «Способ получения функционально-градиентных покрытий на металлических изделиях». Дата регистрации 28.09.2021 г.

9. Красиков А.В., Марков М.А., Улин И.В., Быкова А.Д. Патент РФ № 2764533 «Электролит и способ получения защитного покрытия на основе никеля». Дата регистрации 22.12.2020 г.