

На правах рукописи



Быкова Алина Дмитриевна

УВЕЛИЧЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТРЕНИЯ ЗА СЧЕТ
СИНТЕЗА КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА МЕТАЛЛАХ МЕТОДОМ
МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт–Петербург – 2023

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

Научный руководитель: доктор технических наук
Марков Михаил Александрович

Официальные оппоненты: **Толочко Олег Викторович**, доктор технических наук, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», профессор

Фролова Марианна Геннадьевна, кандидат технических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, научный сотрудник

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

Защита состоится 17 апреля 2024 года в 15.30 часов 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, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), <https://technolog.edu.ru/filecat/475>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, e-mail: dissowet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан «__» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Воронков Михаил Евгеньевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Во всех отраслях современной промышленности и техники увеличение износостойкости деталей машин является ключевой задачей, многократно увеличивающей эффективность эксплуатации оборудования и снижающей технические риски. В этом контексте, потребность в разработке и усовершенствовании методов упрочнения поверхностей деталей машин и оборудования постоянно возрастает и привлекает все большее внимание специалистов в области материаловедения и машиностроения. Одним из перспективных и актуальных методов упрочнения поверхностей металлических материалов является микродуговое оксидирование (МДО). Данный метод обладает множеством преимуществ, таких как возможность создания покрытий с уникальной микроструктурой, высокими адгезионными свойствами, улучшенной износостойкостью и коррозионной стойкостью, что позволяет обеспечить стабильную работу техники в условиях увеличенных нагрузок и агрессивной среды. Несмотря на широкий спектр применения, метод МДО все еще требует дальнейшего изучения и совершенствования в целях увеличения эффективности и расширения области его применения в различных отраслях промышленности. В частности, требуется изучение влияния различных параметров процесса МДО на структуру и физико-механические свойства получаемых покрытий, исследование вариантов комбинирования метода МДО с другими технологиями обработки поверхности, в том числе и через прекурсорные слои. Исследования в области развития метода микродугового оксидирования имеют потенциал значительно улучшить эффективность производства и привести новые технологические возможности для создания более долговечных деталей и оборудования.

Степень разработанности темы исследования

В настоящее время метод МДО находится в стадии перехода от исследований к коммерческому применению с основным упором на защиту от износа и коррозии вентильных металлов и сплавов. В последнее десятилетие в научной литературе представлено большое количество работ, посвященных способам создания покрытий с использованием метода МДО, как рентабельного, экологически безопасного инновационного способа модифицирования поверхности, где изучаются возможности применения различных составов типовых и нетиповых электролитов. Однако в доступных литературных источниках недостаточно сведений об исследованиях, проводимых с применением катодно-анодного режима МДО, что связано с отсутствием и сложностью проектирования специального лабораторного оборудования.

На текущий момент отсутствуют данные о взаимосвязи между структурными характеристиками покрытий, полученных при помощи метода МДО, и их износостойкостью. Эта связь имеет важное значение для проектирования узлов трения. Необходимо отметить, что структурные характеристики покрытий могут значительно влиять на их износостойкость, поэтому проведение соответствующих исследований, сбор и анализ статистических данных крайне важны для разработчиков и конструкторов при оценке возможностей упрочнения или восстановления изношенных поверхностей изделий.

Весьма перспективно сочетать метод МДО с другими методами нанесения покрытий, в частности с созданием прекурсорного алюминиевого подслоя на

металлах и сплавах, для достижения функциональных свойств поверхности за счет преимуществ и вариативности комплексной технологии. В научной литературе отсутствует информация о системных научно-технических подходах, позволяющих получать и улучшать физико-механические свойства покрытий с прекурсорными слоями.

Цель и задачи

Цель диссертационной работы – увеличение износостойкости трибосопряжений за счет формирования композиционных керамических покрытий на поверхностях трения методом микродугового оксидирования.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Исследование структурных характеристик и износостойкости керамических покрытий, сформированных методом микродугового оксидирования алюминия и его сплавов в катодно-анодном режиме в силикатно-щелочных, боратных и фосфатных электролитах из экспериментальной выборки составов с различным содержанием пассиватора.

2. Определение параметров изменения микротвердости керамических покрытий по толщине, а также маслостойкости, в зависимости от технологических характеристик процесса микродугового оксидирования алюминия и его сплавов в катодно-анодном режиме в силикатно-щелочных электролитах.

3. Исследование способов уменьшения коэффициента трения керамических покрытий, сформированных методом микродугового оксидирования алюминия и его сплавов на катодно-анодном режиме в силикатно-щелочных электролитах в паре трения со стальным материалом.

4. Исследование способа создания прекурсорного интерметаллидного слоя с финишным керамическим покрытием на металлах и сплавах за счет применения комплексного подхода: «холодное» газодинамическое напыление композиционных порошков, термическая обработка, микродуговое оксидирование, с проведением сравнительной оценки износостойкости композиционного покрытия на основе модификации структуры прекурсорного покрытия.

5. Исследование способа создания прекурсорного металлокерамического слоя с финишным керамическим покрытием на металлах и сплавах за счет применения комплексного подхода: «холодное» газодинамическое напыление армированных композиционных порошков с различным содержанием упрочняющего модификатора, микродуговое оксидирование, с обоснованием оценки однородности распределения керамических частиц в объеме прекурсора и проведением сравнительной оценки износостойкости композиционного покрытия на основе модификации структуры прекурсорного покрытия.

Научная новизна

1. Экспериментально обосновано влияние химических составов водных электролитов с различным типом и содержанием пассиватора на изменение структурных характеристик и износостойкости формируемых керамических покрытий для процесса микродугового оксидирования алюминия и его сплавов на катодно-анодном режиме.

2. Экспериментально определены и обоснованы структурные преимущества керамических покрытий, формируемых в боратных электролитах, что позволяет повысить износостойкость на опытных образцах алюминия и его сплавов после микродугового оксидирования в 3,1 раза.

3. Разработаны новые научно-технические подходы, позволяющие повысить износостойкость алюминированной поверхности на опытных образцах после микродугового оксидирования в 3,4 – 3,8 раза за счет создания модифицированных прекурсорных слоев заданного химического состава с использованием метода «холодного» газодинамического напыления.

4. Экспериментально продемонстрирована возможность введения в пористые керамические покрытия антифрикционных материалов на примере фторопласта, графита, дисульфида молибдена и медного порошка, что приводит к уменьшению коэффициента трения «покрытие – стальной материал» до значений 0,08 (сухое трение) и 0,06 (индустриальное масло), обоснованы параметры, влияющие на маслосъемность пористых керамических покрытий.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Определена зависимость между химическим составом водных электролитов, структурой формируемых керамических покрытий, и их износостойкостью, при реализации процесса микродугового оксидирования алюминиевой поверхности.

2. Определены структурные преимущества керамических покрытий, формируемых в боратных электролитах, влияющие на увеличение износо- и коррозионной стойкости алюминия и его сплавов. Разработанная технология защищена патентом РФ № 2714015.

3. Определены преимущества формирования упрочняющих прекурсорных слоев заданного и изменяемого химического состава для микродугового оксидирования, позволяющие повысить износостойкость алюминированной поверхности. Разработанная технология защищена патентами РФ № 2678045 и № 2713763.

4. Способами расчета лакуарности и фрактальной размерности определена однородность распределения упрочняющих керамических частиц в прекурсорном слое для микродугового оксидирования, что определяет преимущества использования метода «холодного» газодинамического напыления армированных порошков.

5. Созданы антифрикционные керамические покрытия, обладающие минимальным коэффициентом трения при работе в паре со стальным материалом.

Методология и методы исследования

Керамические покрытия, исследуемые в работе, были синтезированы с применением следующих методов: формирование керамического покрытия проводилось методом микродугового оксидирования, формирования прекурсорного подслоя осуществлялось методом «холодного» газодинамического напыления порошковых композиций.

Для исследования покрытий и порошковых материалов были использованы следующие методы: определение микротвердости покрытий по методу Виккерса в соответствии ГОСТ 9450–76; оптическая и просвечивающая электронная микроскопия (оптический микроскоп Leica DM–2500 с сертифицированной программой для определения открытой пористости «AxioVisionRel.4.8» и растровый электронный микроскоп Tescan VEGA 3); рентгеноспектральный микроанализ элементного состава (РСМА) (энергодисперсионный микроанализатор Inca X–Max, встроенный в растровый электронный микроскоп Tescan Vega); рентгеноструктурный анализ для определения фазового состава материалов (Bruker D8 Advance); высокотемпературный рентгеноструктурный анализ (Rigaku Ultima IV с высокотемпературной камерой Rigaku «SHT–1500»); теплофизические исследования (калориметр STA 449 F1 Jupiter Netzsch–Geraetebau); определение толщины покрытий неразрушающим способом за счет использования многофункционального прибора

«Константа K5», а также разрушающим способом за счет изготовления шлифов; определение сравнительной износостойкости опытных образцов на машине трения «МТУ-01», коэффициента трения материалов по схеме «кольцо–палец» с регистрацией момента трения.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследований структурных характеристик и износостойкости керамических покрытий, формируемых методом микродугового оксидирования алюминия и его сплавов на катодно-анодном режиме в водных электролитах с различным типом и содержанием пассиватора.

2. Способы увеличения износостойкости алюминия и его сплавов за счет создания упрочненных прекурсорных слоев заданного и регулируемого фазового состава с последующим микродуговым оксидированием.

3. Результаты исследований по модификации поверхности, обосновывающих получение антифрикционных керамических покрытий, сформированных с применением метода микродугового оксидирования алюминия и его сплавов.

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 рецензируемых научно-технических журналах.

Основные результаты и положения работы докладывались и обсуждались на следующих мероприятиях: XIV научной конференции «Традиции и инновации» (Санкт-Петербург, 2023 г.); XIV Международной научно-технической конференции «Трибология – машиностроению» (Москва, 2022 г.); XIX и XX конференциях молодых ученых и специалистов «Новые материалы и технологии» (Санкт-Петербург, 2022, 2023 г.); Международной научной конференции «Механика и трибология транспортных систем» – МехТрибоТранс (Ростов-на-Дону, 2021 г.); VI Всероссийской научно-технической конференции «Климат-2021: Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы» (Москва, 2021 г.); Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование – 2021» (Минск, 2021 г.); Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (Москва, 2019 г.); Международной конференции «Физика.СПб» (Санкт-Петербург, 2019 г.); Международной молодежной научной конференции «XXIV Туполевские Чтения (школа молодых ученых)» (Казань, 2019 г.); 11-ом Международном симпозиуме «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы, сварка» (Минск, 2019 г.); IV Всероссийской научно-технической конференции «Климат-2019: Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы» (Геленджик, 2019 г.); XVI Молодежной научно-технической конференции «Взгляд в будущее-2018» (Санкт-Петербург, 2018 г.); XXIII Петербургских чтениях по проблемам прочности, посвященных 100-летию ФТИ им. А.Ф.Иоффе (Санкт-Петербург, 2018 г.); III Международной научно-технической конференции «Коррозия,

старение и биостойкость материалов в морском климате» (Геленджик, 2018 г.); Седьмой научно-практической конференции «Современные отечественные композиционные материалы и многофункциональные покрытия на их основе» (Санкт-Петербург, 2018 г.); конференции молодых специалистов «Инновации в атомной энергетике» (Москва, 2017 г.).

По результатам исследования опубликована 21 научная работа, из них 18 статей в журналах, включенных в перечень ВАК, 16 статей в журналах, индексируемых в международных базах данных (Scopus, Web of Science и др.). Также получено 3 патента РФ на изобретение и 17 тезисов докладов международных и всероссийских конференций.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографического списка из 198 источников и 3 приложений. Общий объем диссертации составляет 165 страниц, содержит 61 рисунок и 10 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе приведен краткий обзор современных методов упрочнения поверхностей трения. Анализ литературы выделяет следующие преимущества метода микродугового оксидирования (МДО): он является нетоксичным и экологически безопасным, позволяет обрабатывать сложнопрофильные изделия, а также формировать покрытия с высокой твердостью, стойкостью к износу и коррозии, высокой адгезией к основе. Показано, что актуальным вопросом является исследование возможностей дополнительного увеличения износостойкости и прочностных свойств МДО-покрытий, в том числе за счет создания прекурсорных слоев заданного и регулируемого химического состава.

Во второй главе приведено описание оборудования и материалов, используемых в научном исследовании. Описаны методики анализа функциональных характеристик керамических покрытий.

В третьей главе приведены результаты по исследованию влияния составов электролитов с различным типом и содержанием пассиватора на структуру и трибологические свойства керамических покрытий, полученных с применением метода МДО.

Формирование керамических покрытий проводили на катодно-анодном режиме в электролитах, согласно таблице 1.

Пассиватор, растворенный в воде, в процессе МДО образует пленку на аноде (алюминиевой подложке) с высоким сопротивлением и может принимать активное участие в процессе фазообразования слоя покрытия.

Очевидно, что физико-механические и триботехнические свойства покрытий имеют прямую связь с их структурным состоянием. Рассмотрим результаты рентгенофазового анализа формируемых покрытий, таблица 2. При применении силикатно-щелочного электролита в формируемом покрытии основной фазой является муллит. На поверхности образцов наблюдается рыхлый слой аморфной фазы SiO_2 . Осаждение аморфного SiO_2 и активное внедрение в покрытие силикат-ионов можно связать с термическим разложением золя метакремниевой кислоты,

образующегося на аноде при микродуговом оксидировании. Наличие $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунда) в составе композиционного покрытия является упрочняющим фактором.

В фосфатном электролите силикат-ионы частично замещаются на NaH_2PO_4 . В результате такого замещения концентрация силикат-ионов становится мала, что приводит к преобладанию процесса фазообразования полифосфатов в составе формируемого покрытия. В частности, на дифрактограмме можно различить слабые пики, соответствующие предположительно $\text{Na}_2\text{HP}_3\text{O}_9$, однако не исключается и формирование более сложных устойчивых оксидных соединений – продуктов внедрения фосфат-ионов.

Таблица 1 – Электролиты для МДО и технологический режим обработки

№ состава	Электролит	Технологический режим проведения МДО
Силикатно-щелочной		Продолжительность оксидирования: 180 мин Плотность тока: 10 А/дм ² Катодный/анодный импульс: 0,5 с
1	КОН – 2 г/л, Na ₂ SiO ₃ – 5 г/л	
2	КОН – 2 г/л, Na ₂ SiO ₃ – 10 г/л	
3	КОН – 2 г/л, Na ₂ SiO ₃ – 15 г/л	
Боратный		
4	КОН – 5 г/л, Н ₃ ВО ₃ – 20 г/л	
5	КОН – 5 г/л, Н ₃ ВО ₃ – 25 г/л	
6	КОН – 5 г/л, Н ₃ ВО ₃ – 30 г/л	
Фосфатный		
7	КОН – 2 г/л, Na ₃ PO ₄ – 5 г/л	
8	КОН – 2 г/л, Na ₃ PO ₄ – 10 г/л	
9	без активатора, Na ₃ PO ₄ – 5 г/л	

Таблица 2 – Фазовый состав МДО-покрытий в различных электролитах

Состав электролита по пассиватору (катодно-анодный режим)	Характерный фазовый состав поверхности
Силикатно-щелочной электролит, Na_2SiO_3 – 10 г/л	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Боратный электролит, H_3BO_3 – 25 г/л	Al; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Фосфатный электролит, Na_3PO_4 – 10 г/л	Al; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\text{Na}_2\text{HP}_3\text{O}_9$

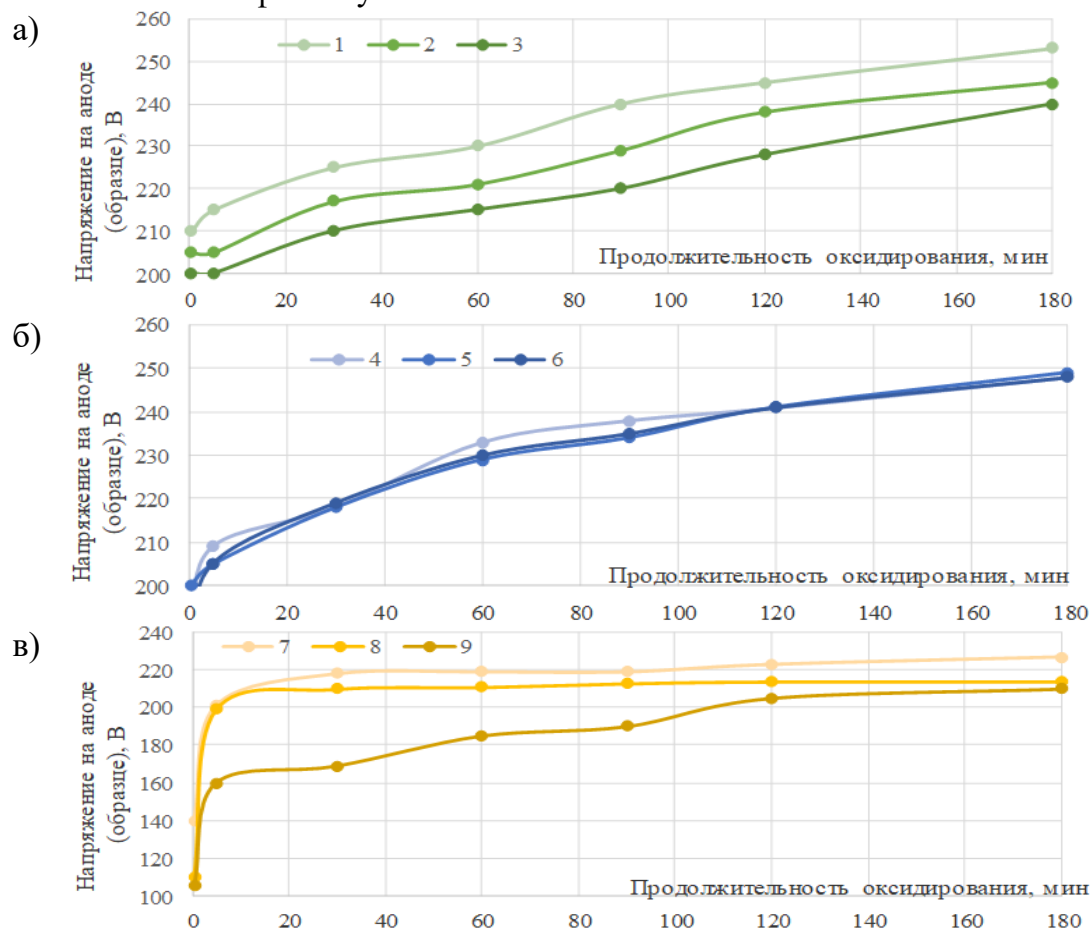
Боратные электролиты обладают наибольшей устойчивостью к окислению на аноде. В боратном электролите формируется переходная фаза $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, существующая согласно литературным данным в интервале температур 900–1200 °С. При прогреве покрытия происходит частичное превращение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

На рисунке 1 представлены зависимости изменения напряжения на образцах от продолжительности МДО, в зависимости от используемых составов электролитов.

В таблице 3 приводятся толщины сформированных покрытий, в зависимости от используемых составов электролитов, также представлены данные по открытой пористости.

Из таблицы 3 видно, что наибольшим приростом толщины обладают покрытия, сформированные в силикатно-щелочном электролите составов 1–3. С увеличением содержания силикат-ионов (образование избытка пассиватора) толщина покрытия уменьшается за счет более интенсивного образования аморфной фазы, вследствие

чего в поверхностном слое преобладает преимущественно рыхлая пленка диоксида кремния. На рисунке 1(а) можно наблюдать, что наибольшим напряжением пробоя обладают покрытия, формируемые в электролите при содержании 5 г/л Na_2SiO_3 , в таких покрытиях силикат-ионы из электролита расходуются преимущественно на образование основной фазы муллита.



а – силикатно-щелочной электролит; б – боратный электролит;
в – фосфатный электролит

Рисунок 1 – Изменение напряжения на аноде от продолжительности МДО для электролитов, указанных в таблице 1

Таблица 3 – Толщины и пористость сформированных покрытий

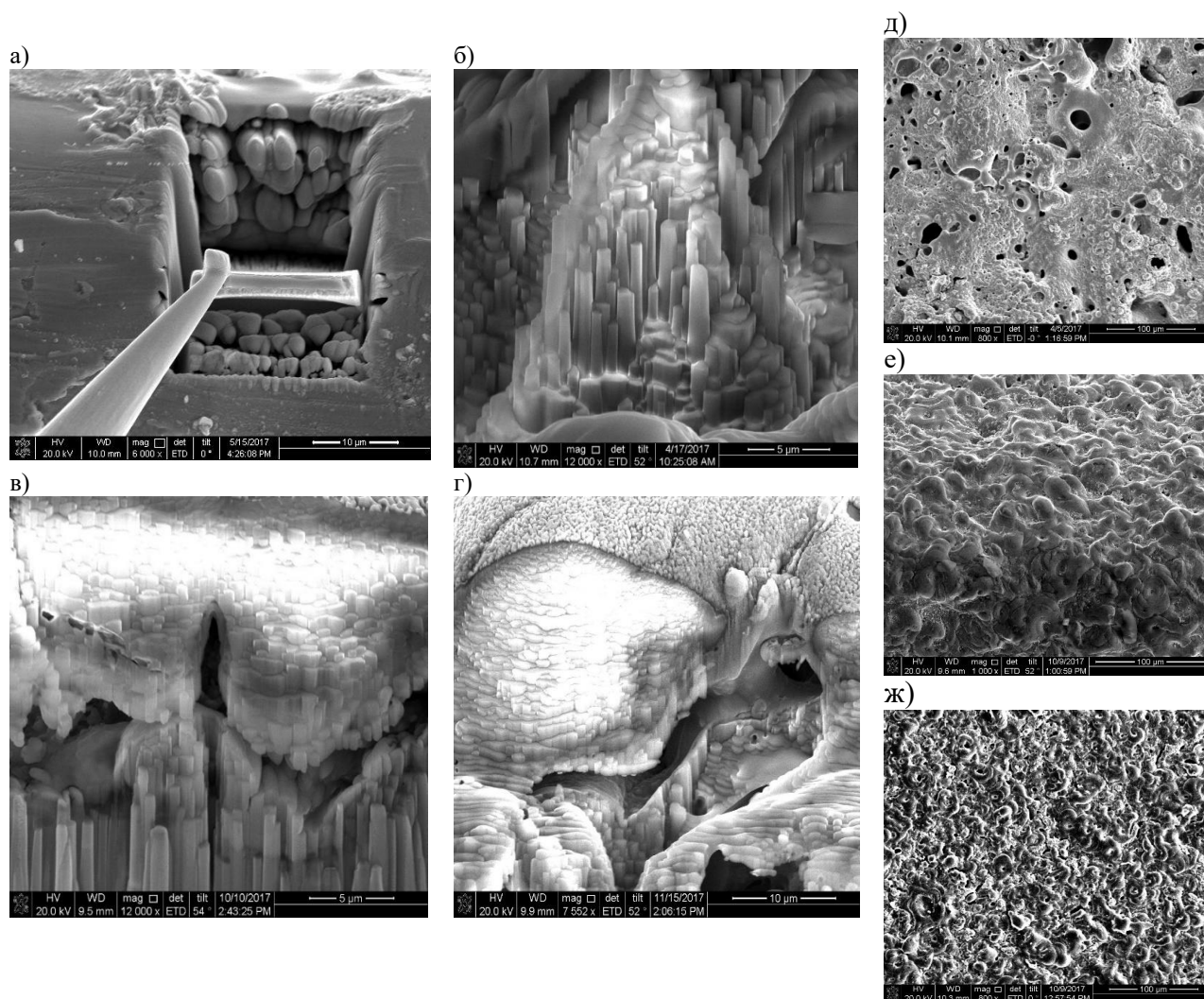
Составы	Силикатно-щелочной электролит			Боратный электролит			Фосфатный электролит		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Na_2SiO_3 – 5 г/л	Na_2SiO_3 – 10 г/л	Na_2SiO_3 – 15 г/л	H_3BO_3 – 20 г/л	H_3BO_3 – 25 г/л	H_3BO_3 – 30 г/л	Na_3PO_4 – 5 г/л	Na_3PO_4 – 10 г/л	Na_3PO_4 – 5 г/л (без активатора)
Открытая пористость, $\Pi \pm 1\%$	5	7	7	3	3	5	8	8	10
Средняя толщина покрытий, $h \pm 5$ мкм									
После МДО	120	105	100	90	90	80	60	60	45
После шлифовки (для испытаний на износ)	90			70			40		

Увеличение содержания борной кислоты в электролитах составов 4–6 существенным образом не влияет на изменение толщины формируемых покрытий. Однако при увеличении содержания H_3BO_3 до 30 г/л формируемое покрытие характеризуется падением роста толщины. Данный факт может быть объяснен тем, что в прианодной зоне в процессе МДО из-за окисления воды выделяются ионы водорода и, как следствие, вырабатывается устойчивая кислая среда. Избыточное содержание борной кислоты на границе с подложкой в условиях нагрева электролита может приводить к равновесию или преобладанию процесса растворения над процессом синтеза покрытия, что ограничивает применение боратного электролита для формирования толстослойных керамических покрытий толщиной 100 мкм и более.

Для силикатно-щелочных и боратных электролитов, согласно рисунку 1(а) и (б), характерен стабильный процесс МДО в сопоставимых диапазонах напряжений 200–250 В, в анодный полупериод, при мгновенном пропускании катодно-анодного тока. Однако при введении фосфат-ионов (электролиты составов 7–9) покрытие слабо набирает толщину и не обладает сопротивлением для устойчивого электрического пробоя в поровых каналах. Для представленных фосфатных электролитов характерен процесс анодирования в первый момент времени до 3–10 минут, рисунок 1(в), что сопровождается скачком напряжения до 160–200 В, и лишь затем появляются первые искровые разряды. В отсутствие активатора КОН (электролит состава 9) адгезия между синтезируемыми слоями покрытия нарушается, что подтверждается визуально, и, в результате медленного отслаивания и создаваемой неоднородности напряжение пробоя принимает меньшие значения (в сравнении с электролитом составов 7,8).

На рисунке 2 приводится характерная структура поверхности МДО покрытий, в частности слоистую структуру в объеме керамических покрытий можно отчетливо наблюдать при использовании метода ионного сечения в электронной микроскопии, рисунок 2 (б, в, г). В толще покрытия на срезе можно наблюдать дефекты в виде поровых плазменных каналов, которые составляют открытую пористость, что характерно для МДО-обработки. Структура покрытий представляет собой мозаику из кристаллов преимущественно образующихся тугоплавких соединений.

Результаты трибологических испытаний сформированных покрытий продемонстрированы в таблице 4. Для оценки увеличения износостойкости аналогичные испытания проведены на алюминиевых образцах без упрочнения поверхности (скорость изнашивания алюминиевого диска без покрытия – 0,032 г/ч, скорость изнашивания неупрочненной пары трения – 0,039 г/ч). Наилучшие триботехнические свойства демонстрируют покрытия, сформированные в боратном электролите (составы 4–6), что позволяет повысить износостойкость незащищенной алюминиевой поверхности в 2,1–3,1 раза на опытных образцах, в зависимости от содержания борат-ионов в применяемом электролите. Выгодное преимущество таких керамических покрытий, по сравнению с покрытиями, сформированными с использованием силикатных электролитов, обеспечивается формированием большего содержания твердой и устойчивой к износу фазы корунда в сочетании с минимальной открытой пористостью. Однако твердость корунда в заданных условиях трения обеспечивает более интенсивное изнашивание стального контртела, в результате чего суммарная скорость изнашивания пары трения может быть сопоставима с использованием силикатного электролита (состав 1).



а – пример формирования среза покрытия методом ионного сечения;
 б, д – силикатно-щелочной электролит ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 - 10 \text{ г/л}$), муллитная структура;
 в, е – боратный электролит ($\text{H}_3\text{BO}_3 - 25 \text{ г/л}$), корундовая структура;
 г, ж – фосфатный электролит ($\text{Na}_3\text{PO}_4 - 10 \text{ г/л}$), полифосфатная структура
 Рисунок 2 – Характерная структура покрытий после проведения МДО

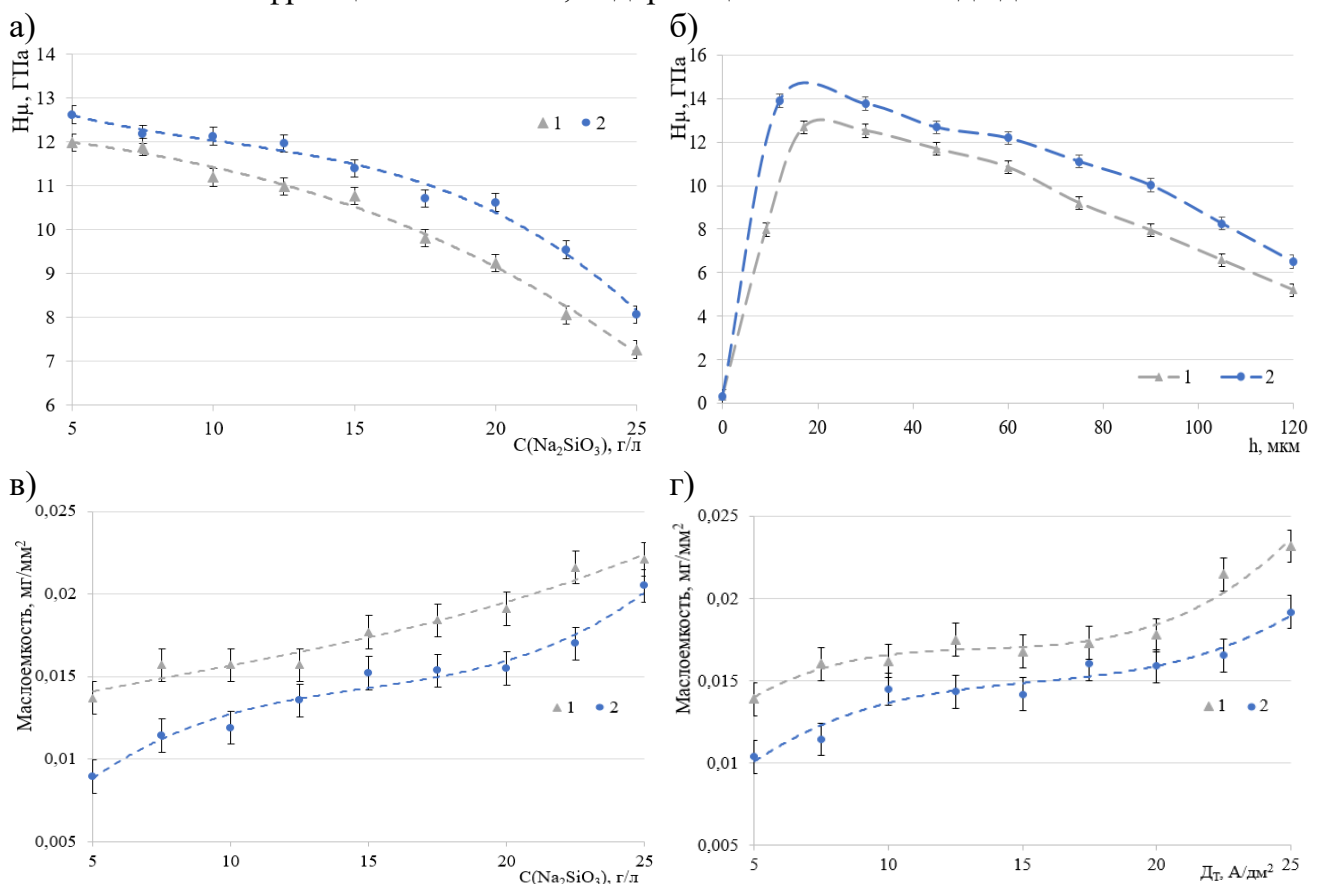
Таблица 4 – Трибологические испытания МДО-покрытий

№	Электролит	Скорость изнашивания диска с МДО-покрытием, г/ч	Скорость изнашивания пары трения палец-диск (с МДО), г/ч	Увеличение износостойкости упрочненного диска в сравнении с неупрочненным диском, крат
1	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 - 5 \text{ г/л}$	0,017	0,039	2,0
2	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 - 10 \text{ г/л}$	0,020	0,047	1,7
3	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 - 15 \text{ г/л}$	0,023	0,054	1,5
4	$\text{H}_3\text{BO}_3 - 20 \text{ г/л}$	0,011	0,025	3,1
5	$\text{H}_3\text{BO}_3 - 25 \text{ г/л}$	0,012	0,028	2,8
6	$\text{H}_3\text{BO}_3 - 30 \text{ г/л}$	0,016	0,036	2,1
7	$\text{Na}_3\text{PO}_4 - 5 \text{ г/л}$	0,025	0,047	1,4
8	$\text{Na}_3\text{PO}_4 - 10 \text{ г/л}$	0,029	0,061	1,2
9	$\text{Na}_3\text{PO}_4 - 5 \text{ г/л}$ (без активатора)	0,031	0,049	1,1

Покрyтия, полученные в силикатно-щелочных электролитах (составы 1–3), позволяют упрочнять алюминиевую поверхность в 1,5–2,0 раз на опытных образцах. Наилучшие результаты получены в электролитах с минимальным содержанием пассиватора. Падение износостойкости покрытий можно связывать с отсутствием фазовой стабильности из-за образования и наращивания фазы диоксида кремния.

В фосфатных электролитах (составы 7–9) изменение концентрации пассиватора приводит к нарушению стабильности МДО-процесса, вследствие чего данные покрытия демонстрируют наиболее низкий уровень износостойкости, а также высокую открытую пористость, что позволяет добиваться упрочнения алюминиевой поверхности лишь в 1,1–1,5 раза на опытных образцах.

Рассмотрим зависимость изменения микротвердости керамических покрытий и их маслoемкости на примере использования силикатно-щелочного электролита (рисунок 4). В работе использованы образцы из АМг5, а также образцы из сплава АО3-7 – это антифрикционный сплав, содержащий в составе медь до 5–8 % мас.



1 – сплав АО3-7 (антифрикционный сплав); 2 – сплав АМг5

а – зависимость микротвердости оксидно-керамических покрытий от различной концентрации Na₂SiO₃ в электролите (Д_т = 10 А/дм²); б – изменение микротвердости по толщине МДО-покрытия (Д_т = 10 А/дм²; C_{Na2SiO3} = 10 г/л); в – зависимость маслoемкости покрытий от концентрации Na₂SiO₃ в электролите (Т = 90 мин; C_{кон} = 2 г/л; Д_т = 10 А/дм²); г – зависимость маслoемкости покрытий от плотности тока (Т = 90 мин; C_{кон} = 2 г/л; C_{Na2SiO3} = 10 г/л)

Рисунок 4 – Зависимость изменения микротвердости керамических покрытий и их маслoемкости от параметров МДО-процесса

Исследование процесса МДО на алюминиевых образцах в катодно-анодном режиме показало, что при увеличении концентрации Na₂SiO₃ происходит уменьшение

микротвердости МДО-покрытий, согласно рисунку 4(а), что хорошо коррелирует с показателями износостойкости, определенными в настоящем разделе.

При концентрации в электролите силиката натрия 5–25 г/л, микротвердость МДО-покрытий на сплаве АО3-7 (антифрикционный сплав) составляла 12–7 ГПа, на сплаве АМг5 – 13–9 ГПа соответственно. Заметное уменьшение микротвердости МДО-покрытий при росте концентрации силиката натрия происходит вследствие того, что в структуре покрытия начинает преобладать муллит. При этом микротвердость МДО-покрытия неоднородна по толщине, согласно представленному рисунку 4(б). Как показывает эксперимент, независимо от марки алюминиевого сплава, наибольшая микротвердость приходится на конкретный слой МДО-покрытия, при этом и до, и после него микротвердость снижается. Зона с наибольшей микротвердостью расположена на расстоянии ~10–20 мкм от границы раздела подложка – МДО-покрытие. Ближе к внешней поверхности МДО-покрытия микротвердость снижается. Изменение микротвердости по толщине МДО-покрытия может быть связано с характером микроплазменных разрядов и усиленным теплоотводом во внешнем слое покрытия из-за контакта с электролитом. Увеличение концентрации в электролите Na_2SiO_3 при постоянных остальных параметрах процесса приводит к росту маслостойкости покрытий, согласно рисунку 4(в), что также коррелирует с показателями открытой пористости, определенной ранее. С ростом плотности тока увеличивается маслостойкость покрытий (рисунок 4(г)).

Для уменьшения коэффициента трения были рассмотрены следующие варианты заполнения открытой пористости поверхности МДО-покрытий: нанесение методом магнетронного напыления фторопластовой пленки или введение в зону трения твердосмазочных материалов (графит, дисульфид молибдена, порошок меди).

На рисунке 5 продемонстрированы значения коэффициента трения для пары «алюминиевый сплав АО3-7 (с покрытием) – сталь 18ХГТ», в зависимости от применяемых параметров после приработки.

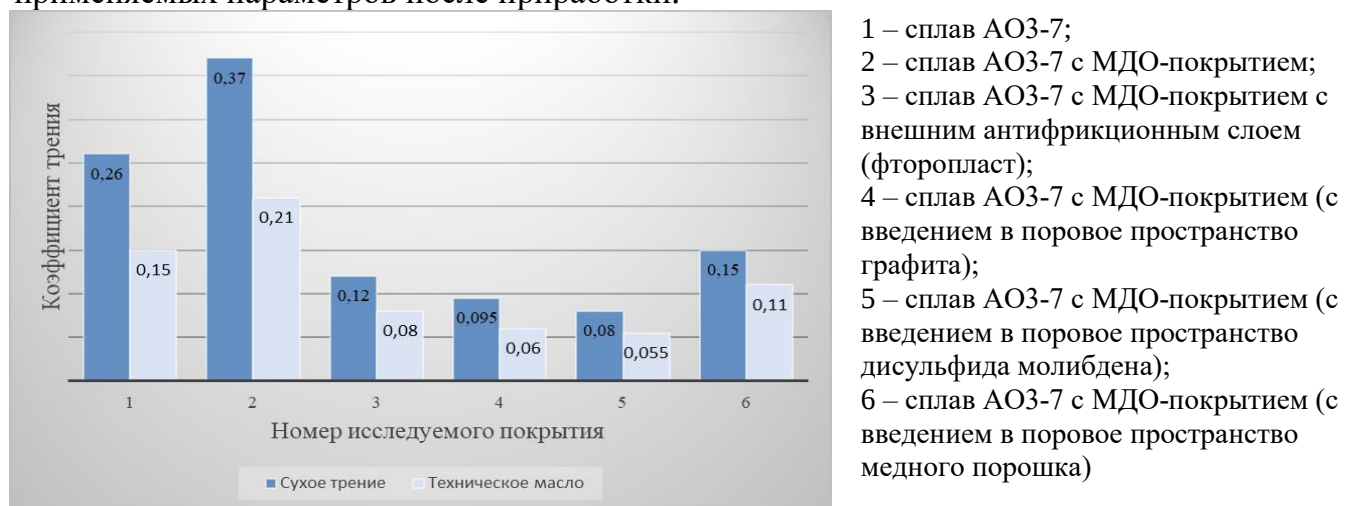


Рисунок 5 – Значения коэффициента трения для пары «алюминиевый сплав АО3-7 (с покрытием) – сталь 18ХГТ»

МДО-покрытие из силикатно-щелочного электролита, имеющее преимущественно муллитно-корундовую структуру, в контакте со сталью характеризуется увеличением коэффициента трения до значения порядка 0,12, что фактически нивелирует антифрикционные свойства функционального сплава.

Как видно из рисунка 5, введение в зону контакта твердосмазочных компонентов позволяет существенным образом минимизировать коэффициент трения

до значений порядка 0,08 при сухом трении и 0,055 в условиях граничной смазки. Эффект сглаживания пары трения связан с заполнением твердосмазочным материалом развитой поверхности МДО-покрытий, что является следствием особенности формирования структуры (внедрение силикат-ионов).

В главе 4 предложены новые перспективные способы увеличения износостойкости керамических МДО-покрытий за счет создания прекурсорного слоя на металлической основе. Способы создания прекурсорных слоев реализованы, согласно схемам, представленным на рисунке 6.

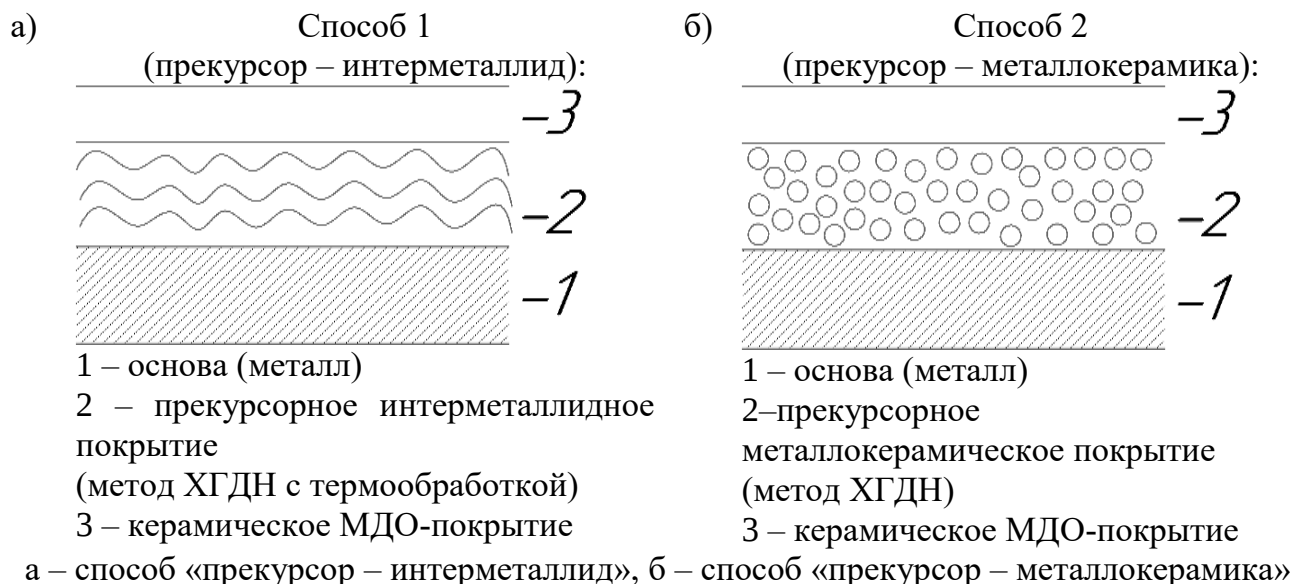


Рисунок 6 – Предложенные технологические способы формирования прекурсорных слоев с улучшенными свойствами:

При эксплуатации покрытий выше температуры плавления алюминия формирование пластичного прекурсорного алюминиевого слоя не допустимо. В работе впервые было предложено проводить связывание прекурсорного или остаточного алюминия, который не подвергается МДО, методом термообработки. Фактически впервые было показано, что прекурсорный слой для МДО может быть выполнен из прочной интерметаллидной структуры заданного фазового состава. Для формирования адгезионного слоя на металл напыляется чистый Ni, затем композиция Al–Ni, которая будет переводиться в интерметаллид, затем алюминиевый слой толщиной порядка 50 мкм, который будет переведен в керамическое покрытие методом МДО. До термообработки алюминиевый слой переводится в керамический. Остаточный алюминий переводится с предыдущим слоем с никелем в интерметаллиды.

Для обоснования массовых соотношений компонентов использовались эмпирические выборки при условии их равномерного перемешивания в сформированных ХГДН-покрытиях, с последующим отделением покрытий от подложки и осуществлением высокотемпературного рентгена с шагом 100 °С. В результате эксперимента было определено, что при соотношении компонентов никель-алюминий 60/40 при минимальной температуре обработки 700 °С весь металл практически полностью расходуется на образование устойчивых интерметаллидов двух составов – 60 % мас. Al_3Ni_2 , 40 % мас. Al_3Ni , согласно данным высокотемпературного рентгена (рисунок 7). При термообработке 900 °С формируются более высокотемпературные фазы 90 % мас. Al_3Ni_2 и AlNi.

Температура обработки определяется свойствами материала подложки. Варьируя температурные параметры, можно фактически задавать структуру прекурсора.

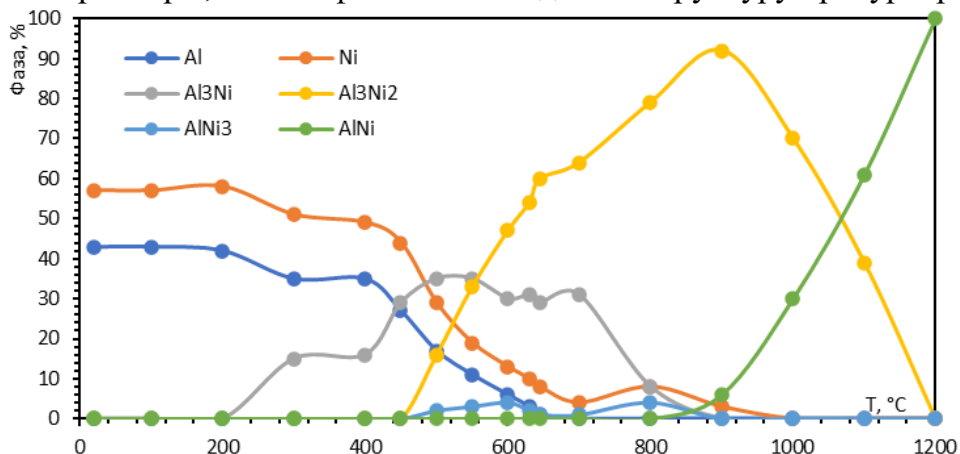


Рисунок 7 – Результаты высокотемпературного рентгенофазового анализа состава ХГДН-покрытий Al–Ni

Полученное функционально-градиентное покрытие (по режиму 4, табл. 1) имеет микротвердость поверхности порядка 19 ГПа. Открытая пористость МДО-слоя составляет не более 3 %, пористость интерметаллидного упрочненного слоя не более 2 % от общего объема, адгезия покрытия к металлической основе не менее 65 МПа.

Второй способ формирования прекурсорного слоя представляет собой создание металлокерамического слоя. Для этого предложено проводить упрочнение МДО-покрытия за счет введения в алюминиевый прекурсорный слой тугоплавкого бескислородного керамического компонента (на примере карбида кремния и гексагонального нитрида бора). При этом формируется керамическое композиционное покрытие «оксид алюминия – карбид кремния». Тугоплавкий керамический компонент сохраняет свой состав при определенном способе упаковки частиц, а именно при осуществлении ХГДН армированных пластичных частиц. Рассмотрим два варианта ХГДН алюминиевых порошков с 5 % мас. мелкодисперсного карбида кремния фракции 1–3 мкм:

- напыление армированными частицами, сформированными посредством механосинтеза в чашевых вибрационных истирателях;
- напыление механической смеси порошков, полученной посредством перемешивания в барабанном смесителе.

При осуществлении ХГДН армированных пластичных частиц карбид кремния равномерно распределяется в покрытии. Это можно наблюдать посредством построения элементной карты на поверхности формируемого покрытия (рисунок 8).

Равномерность распределения карбидных частиц можно проанализировать, определив по данной серии структур значение параметра лакуарности, который составляет значение 0,06. Значение параметра лакуарности менее 0,1, согласно литературному анализу, свидетельствует о равномерном распределении армирующих частиц.

В случае МДО напыленной механической смеси (режим 4, табл. 1) в покрытии определяются характерные для боратного электролита керамические фазы, а так же фаза кремния. В случае МДО напыленного армированного порошка определяется фаза карбида кремния и оксида кремния (кварца). При применении механической смеси разряд напрямую проходит через частицу карбида кремния, вследствие чего карбид кремния подвергается термическому разложению с образованием кремния. В

армированной структуре частицы карбида кремния защищены металлом. Следовательно, разряд проходит не напрямую, а с формированием температурного градиента. Часть карбида кремния сохраняется, часть переходит в оксид кремния при меньших температурах. При этом тугоплавкий компонент распределен равномерно по всему объему покрытия и сохраняет свой состав, как показывает определение лакуарности и фрактальной размерности, что было показано ранее.

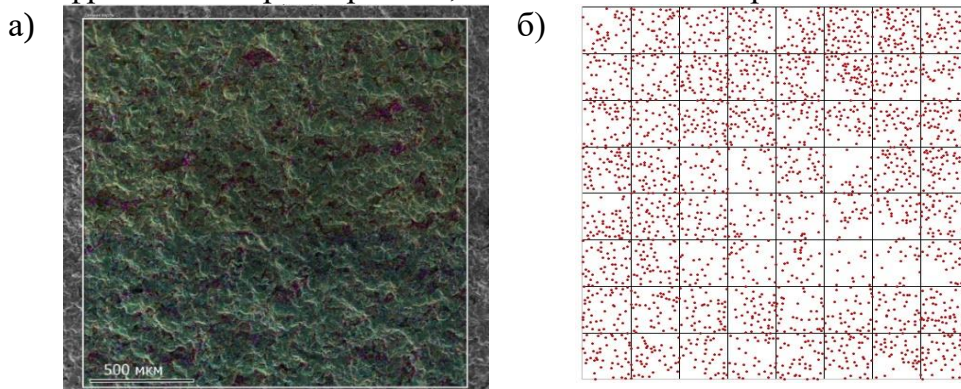


Рисунок 8 – Анализ равномерности распределения частиц карбида кремния на поверхности ХГДН-покрытия

Произведена оценка вероятности химических превращений в системе Al–SiC и Al–BN до температуры 1200 °С в защитной гелиевой среде с применением метода ТГ/ДСК при нагреве прессовки из механической смеси порошков данных компонентов, в соотношении 50/50 % мол., скорость нагрева 20 °С/мин, фракция керамических порошков 1–3 мкм, рисунок 9. Гексаганальный нитрид бора, как модификатор МДО-покрытий, обладает графитоподобной структурой, что может обуславливать потенциально высокие антифрикционные свойства композита.

В рассматриваемом интервале температур карбид кремния с алюминием не взаимодействует. В частности, на термограмме можно наблюдать экзоэффекты, связанные с выгоранием органического связующего (259,8 °С), а также с плавлением алюминия (667,9 °С).

В процессе нагрева Al–BN можно наблюдать характерный экзоэффект при температуре 263 °С, предположительно из-за выгорания органического связующего и испарения воды, что приводит к потере массы. После плавления алюминия с экзоэффектом при температуре 667,6 °С можно наблюдать три экзотермических эффекта в диапазоне температур 783–1120 °С. Эти эффекты могут являться следствием образования новых фаз типа Al–B–N. В процессе охлаждения термоэффекты не обнаруживаются, что говорит об устойчивости существования новых керамических соединений, уступающих корунду по прочностным характеристикам и химической стабильности. Следует отметить, что для системы Al–B–N в доступной научной литературе отсутствуют данные по диаграмме состояния и отдельным ее областям, что затрудняет процессы идентификации. Таким образом, из-за деградации структуры, был сделан вывод о невозможности использования гексаганального нитрида бора в качестве функционального модификатора для МДО-процесса.

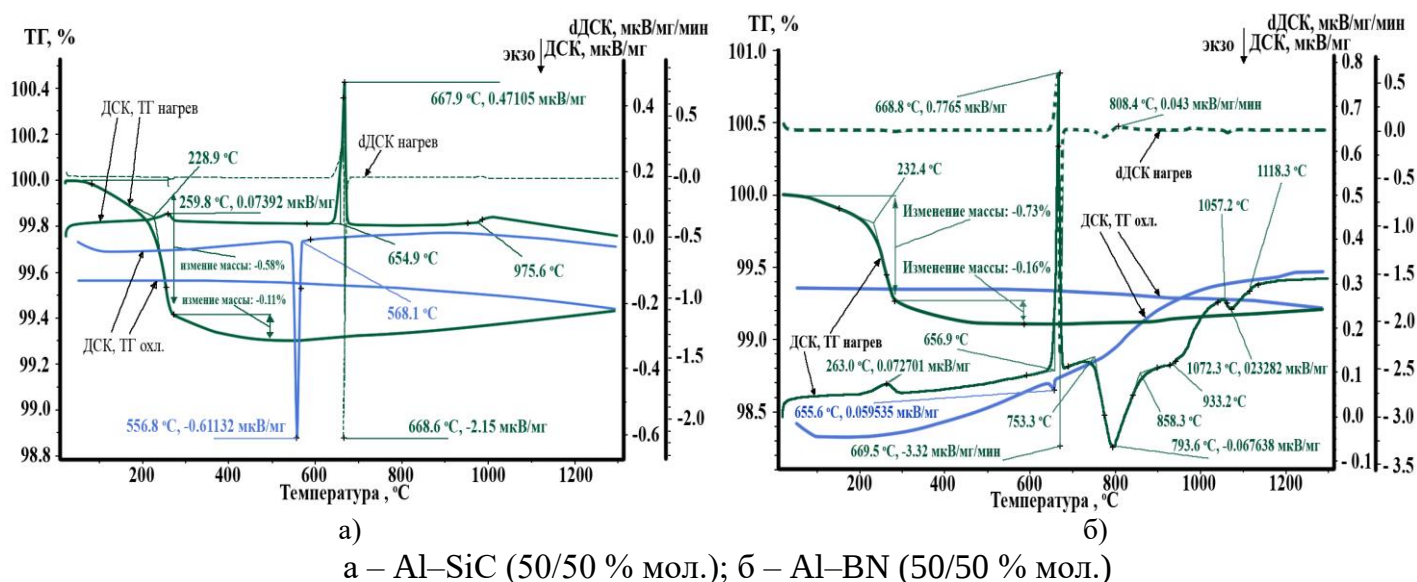


Рисунок 9 – Результаты ТГ/ДСК исследования механической смеси порошков

Из таблицы 5 видно, что введение в алюминиевую поверхность тугоплавких керамических частиц существенным образом увеличивает сопротивление в анодный полупериод, в результате чего происходит смещение МДО-процесса в зону с наиболее высоким напряжением. Мощность отдельных электрических разрядов увеличивается, что может приводить к увеличению температуры плазмы и, как следствие, росту пористости (эффект прожигания плазменного канала). С увеличением содержания карбида кремния в прекурсорном слое формируемое покрытие медленнее набирает толщину из-за нарушения стабильности как электрохимического, так и плазмохимического процесса, появления стационарных электрических дуг в наиболее развитом поровом пространстве. Дальнейшее введение модификатора более 15 % мас. не представляется возможным, вследствие нарушения сплошности формируемого покрытия и потери его прочности.

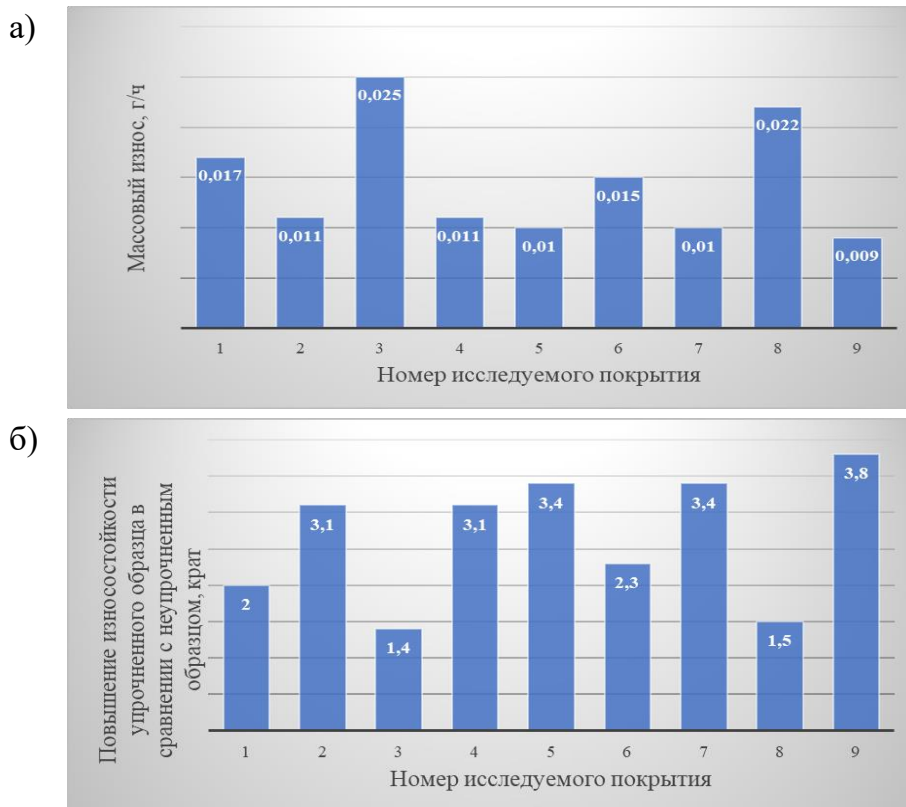
Таблица 5 – Зависимость характеристик МДО-покрытий от содержания карбида кремния в прекурсорном ХГДН-слое

Характеристика	1	2	3	4
	Введение модификатора через прекурсор			
	SiC 3 % мас.	SiC 5 % мас.	SiC 10 % мас.	SiC 15 % мас.
Напряжение МДО, В	230–280	250–300	260–310	300–350
Открытая пористость, %	3	5	5	10
Средняя толщина, мкм	90	90	80	60

На рисунке 10(а) продемонстрированы результаты трибологических испытаний всех видов покрытий, рассматриваемых в данном диссертационном исследовании. Образцы 1–3 представлены наилучшими показателями износостойкости, согласно применяемым экспериментальным составам электролитов. Износостойкость образца 2 является эталоном сравнения, так как образцы составов 4–9 с прекурсорными слоями на основе чистого алюминия подвергались МДО, согласно оптимальному режиму в боратном электролите.

Введение в прекурсорный алюминиевый ХГДН-слой тугоплавких частиц карбида кремния в диапазоне 5–10 % мас. приводит к увеличению износостойкости алюминиевого сплава в 3,4 раза на опытных образцах, что существенно выше, чем

упрочнение в отсутствие модификатора (в 3,1 раза). Следует отметить, что высокий показатель износостойкости обеспечивает введение упрочняющих частиц в ХГДН-слой методом армирования. Проведение МДО-обработки прекурсорного ХГДН-слоя, полученного из механической смеси порошков алюминия и карбида кремния, сопровождается неоднородным распределением модификатора, вследствие чего износостойкость покрытия уменьшается, достигается упрочнение поверхности всего в 2,3 раза на опытных образцах.



- 1 – МДО-покрытие из силикатно-щелочного электролита (оптимальное значение износа);
 2 – МДО-покрытие из боратного электролита (оптимальное значение износа);
 3 – МДО-покрытие из фосфатного электролита (оптимальное значение износа);
 4 – МДО-покрытие с прекурсорным Al слоем, содержащим 3 % SiC;
 5 – МДО-покрытие с прекурсорным Al слоем, содержащим 5 % SiC;
 6 – МДО-покрытие с прекурсорным Al слоем, содержащим 5 % SiC* (механическая смесь);
 7 – МДО-покрытие с прекурсорным Al слоем, содержащим 10 % SiC;
 8 – МДО-покрытие с прекурсорным Al слоем, содержащим 15 % SiC;
 9 – МДО-покрытие с прекурсорным Ni–Al слоем

а – Массовый износ покрытий; б – Показатель увеличения износостойкости

Рисунок 10 – Трибологические испытания покрытий, обобщенные результаты по отношению к алюминиевому сплаву АМг5

Наиболее высоким показателем износостойкости обладают керамические покрытия, сформированные с образованием прекурсорного интерметаллидного слоя Al–Ni, упрочнение в 3,8 раз на опытных образцах. Данный эффект может быть связан как с образованием прочного беспористого тугоплавкого соединения, так и с упрочнением адгезионной границы «покрытие–подложка» за счет никелевой составляющей. Дополнительно при трении под нагрузкой исключается так называемый эффект «продавливания яйца», покрытие приобретает градиент твердости при переходе от керамики к металлу.

Заключение

1. На основании исследования структурных и триботехнических свойств керамических покрытий, сформированных методом МДО в катодно-анодном режиме в силикатно-щелочных, боратных и фосфатных электролитах из экспериментальной выборки составов выявлено:

- наилучшие структурные характеристики (основная фаза – корунд, открытая пористость порядка 3 %) и параметры износостойкости в паре трения со сталью демонстрируют керамические покрытия, сформированные в боратном электролите состава $\text{KOH} - 5 \text{ г/л}$, $\text{H}_3\text{BO}_3 - 20 \text{ г/л}$, упрочнение алюминиевой поверхности в 3 раза по результатам на опытных образцах;

- в силикатно-щелочных электролитах происходит активное внедрение компонентов электролита в формируемое покрытие, что приводит к формированию покрытий толщиной более 100 мкм с рельефной структурой, при этом увеличение содержания силиката натрия приводит к ухудшению прочностных свойств покрытий. Установлено, что происходит упрочнение алюминиевой поверхности в 1,3–1,9 раз по результатам на опытных образцах;

- в фосфатных электролитах процесс МДО протекает нестабильно, в результате чего покрытия характеризуются наименьшей толщиной и износостойкостью. Определено упрочнение алюминиевой поверхности в 1,1–1,5 раз по результатам на опытных образцах.

2. Экспериментально показано, что керамические покрытия, сформированные методом МДО на металлах и сплавах, возможно модифицировать или упрочнять тугоплавкими частицами заданного и регулируемого фазового состава (на примере карбида кремния) в широком диапазоне содержаний не только из внешней среды через водный раствор электролита, но и через формирование прекурсорного ХГДН-слоя. Экспериментально показано, что способ упаковки частиц в композиционном прекурсорном ХГДН-слое влияет на возможные фазовые превращения при проведении МДО-обработки. Установлено, что введение 5–10 % мас. карбида кремния в МДО покрытие приводит к увеличению износостойкости алюминиевой поверхности в 3,4 раза по результатам на опытных образцах.

3. Предложен и впервые экспериментально апробирован способ получения функционально-градиентного покрытия для защиты металлов от внешних высокотемпературных воздействий с финишным керамическим и прекурсорным упрочняющим интерметаллидным слоем, за счет преимуществ комплексного использования прогрессивных методов модификации поверхности. Показано, что прекурсорный алюминиевый слой, предназначенный для финишной обработки микродуговым оксидированием, подвергается полному переходу в упрочняющее интерметаллидное соединение регулируемого фазового состава посредством варьирования режимов термообработки, что позволяет увеличивать износостойкость алюминиевой поверхности в 3,8 раза за счет формирования функционально-градиентной структуры по результатам на опытных образцах.

4. Определено, что введение твердосмазочных компонентов (фторопласт, графит, дисульфид молибдена, медь) в поверхностный слой керамических покрытий, сформированных методом микродугового оксидирования в силикатно-щелочных электролитах, позволяет существенным образом минимизировать коэффициент трения пары «покрытие – сталь» до значений 0,08 (сухое трение) и 0,06 (индустриальное масло). Эффект сглаживания пары трения связан с заполнением

твердосмазочным материалом развитой поверхности МДО-покрытий, что является следствием особенности формирования структуры (внедрение силикат-ионов).

5. Определены параметры изменения микротвердости керамических покрытий по толщине, и маслостойкости, в зависимости от технологических характеристик процесса микродугового оксидирования алюминиевых сплавов в катодно-анодном режиме.

Список основных работ, опубликованных автором по теме диссертации **Статьи**

1. 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, Y. A. Kuznetsov, A. V. Krasikov, A. D. Bykova, Y. A. Fadin, I. N. Kravchenko, A. N. Belyakov, S. N. Perevislov // *Journal of Machinery Manufacture and Reliability*. – 2020. – Vol. 49, № 8. – P. 672–679.
2. 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, Y. A. Kuznetsov, A. N. Belyakov // *Journal of Machinery Manufacture and Reliability*. – 2021. – Vol. 50, No. 8. – P. 743–753.
3. Марков, М. А. Технологические особенности формирования пористых функциональных керамических покрытий на алюминии методом микродугового оксидирования в силикатных электролитах / Марков М. А., Красиков А. В., Быкова А. Д., Кузнецов Ю. А., Кравченко И. Н., Перевислов С. Н., Богданов И. А. // *Сварочное производство*. – 2020. – № 3. – С. 23-29.
4. Markov, M. A. Formation of porous ceramic supports for catalysts by microarc oxidation / M. A. Markov, A. V. Krasikov, I. V. Ulin, D. A. Gerashchenkov, A. D. Bykova, N. V. Yakovleva, M. L. Shishkova, M. L. Fedoseev // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2017. – Vol. 90, № 9. – P. 1417–1424.
5. 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, № 7–8. – P. 258–263.
6. Chernyshov, N. S. Corrosion tests of oxide-ceramic coatings formed by microarc oxidation / N. S. Chernyshov, Y. A. Kuznetsov, M. A. Markov, A. V. Krasikov, A. D. Bykova // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2020. – Vol. 61, № 2. – P. 220–223.
7. Gerashchenkov, D. A. Technological aspects of obtaining functional gradient coatings to protect machinery from wear / D. A. Gerashchenkov, A. M. Makarov, R. Y. Bystrov, T. O. Bobkova, A. N. Belyakov, A. D. Bykova, M. A. Markov, B. V. Farmakovskiy // *Key Engineering Materials*. – 2019. – Vol. 822. – P. 768–773.
8. Bykova, A. D. Study of the formation of functional ceramic coatings on metals / A. D. Bykova, M. A. Markov, A. V. Krasikov, A. N. Belyakov, A. M. Makarov // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – №. 1400. – P. 055008.
9. Kuznetsov, Y. A. Formation of wear- and corrosion-resistant ceramic coatings by combined technologies of spraying and micro-arc oxidation / Y. A. Kuznetsov, M. A. Markov, A. V. Krasikov, R. Y. Bystrov, A. N. Belyakov, A. D. Bykova, A. M. Makarov, Y. A. Fadin // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2019. – Vol. 92, № 7. – P. 875–882.
10. 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.
11. Красиков, А. В. Исследование образования керамических покрытий микродуговым оксидированием в боратном электролите / А. В. Красиков, М. А. Марков, А. Д. Быкова // *Известия СПбГТИ*. – 2016. – Т. 36, № 62. – С. 36–41.
12. Markov, M. A. Formation of protective ceramic-metal coatings on steel surfaces by microarc oxidation with electro-chemical deposition of nickel / M. A. Markov, A. V.

- Krasikov, D. A. Gerashchenkov, A. D. Bykova, S. S. Ordanyan, M. L. Fedoseev // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2018. – Vol. 58, № 6. – P. 634–639.
13. 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. – T. 59, № 2. – P. 207–214.
 14. Kuznetsov, Y. A. The use of cold spraying and micro-arc oxidation techniques for the repairing and wear resistance improvement of motor electric bearing shields / Y. A. Kuznetsov, I. N. Kravchenko, D. F. Gerashchenkov, M. A. Markov, V. V. Davydov, A. A. Mozhayko, V. I. Dudkin, A. D. Bykova // *Energies*. – 2022. – Vol. 15, № 3. – P. 912.
 15. Марков, М. А. Синтез износостойких керамических покрытий на стальных материалах с комплексным использованием методов сверхзвукового гетерофазного переноса и микродугового оксидирования / М. А. Марков, А. В. Красиков, Д. А. Геращенко, А. М. Макаров, А. Д. Быкова, С. С. Орданьян // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2016. – Т. 10. – С. 30–35.
 16. Марков, М. А. Исследование характеристик керамических покрытий, полученных микродуговым оксидированием на постоянном и переменном токах в силикатно-щелочном электролите / М. А. Марков, Ю. А. Кузнецов, А. В. Красиков, А. Д. Быкова, Ю. А. Фадин, И. Н. Кравченко, А. Н. Беляков, С. Н. Перевислов // *Проблемы машиностроения и автоматизации*. – 2020. – № 1. – С. 72–80.
 17. Markov, M. A. Study of the method to obtain aluminum coatings modified by aluminum oxide / M. A. Markov, D. A. Gerashchenkov, I. N. Kravchenko, Yu. A. Kuznetsov, A. D. Bykova, A. N. Belyakov, S. K. Toygambaev // *Journal of Machinery Manufacture and Reliability*. – 2023. – Vol. 52, №. 1. – P. 69–78.
 18. Markov, M. A. Study of the microarc oxidation of aluminum modified with silicon carbide particles / M. A. Markov, S. N. Previslov, A. V. Krasikov, D. A. Gerashchenkov, A. D. Bykova, M. L. Fedoseev // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2018. – Vol. 91, № 4. – P. 543–549.
 19. Markov, M. A. Features of ceramic coating formation by a method of microspark oxidation in an electrolyte based on boric acid / M. A. Markov, Y. 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.
 20. Markov, M. A. Method for producing an intermetallic precursor layer for microarc oxidation / M. A. Markov, D. A. Gerashchenkov, I. N. Kravchenko, A. D. Bykova, A. N. Belyakov, O. V. Barmina // *Journal of Machinery Manufacture and Reliability*. – 2023. – T. 52. № 6. – P. 599–606.
 21. Быкова, А. Д. Влияние состава электролитов на структуру и трибологические свойства керамических покрытий, полученных методом микродугового оксидирования / А. Д. Быкова, М. А. Марков, Ю. А. Кузнецов, И. Н. Кравченко, А. Н. Беляков, М. А. Макаров // *Новые огнеупоры*. – 2023. № 10. – С. 31–39.
- Патенты РФ**
1. Патент № 2714015 С1 Российская Федерация, МПК C25D 11/08. Способ получения покрытий: № 2019101099: заявл. 11.01.2019: опубл. 11.02.2020 / И. В. Улин, А. В. Красиков, М. А. Марков, А. Д. Быкова. – 5 с.
 2. Патент № 2713763 С1 Российская Федерация, МПК C25D 11/02, C25D 15/00. Способ получения беспористого композиционного покрытия: № 2019120716: заявл. 01.07.2019: опубл. 07.02.2020 / А. С. Орыщенко, М. А. Марков, А. В. Красиков, А. Д. Быкова, А. Н. Беляков. – 6 с.
 3. Патент № 2678045 С1 Российская Федерация, МПК C23C 28/02. Способ получения керамоматричного покрытия на стали, работающего в высокотемпературных агрессивных средах: № 2018100983: заявл. 10.01.2018: опубл. 22.01.2019 / А. С. Орыщенко, М. А. Марков, А. В. Красиков, И. В. Улин, Д. А. Геращенко, П. А. Кузнецов, А. Ф. Васильев, А. Д. Быкова. – 9 с.