

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический университет)»

На правах рукописи



МАРКОВ МИХАИЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ,
ПОЛУЧЕННЫЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА МИКРОДУГОВОГО
ОКСИДИРОВАНИЯ

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант -
доктор технических наук, профессор
Пантелеев Игорь Борисович

Санкт-Петербург - 2022

Оглавление

Введение.....	6
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	18
1.1 Преимущества микродугового оксидирования по сравнению с анодированием.....	18
1.2 Краткий обзор исследований в области микродугового оксидирования..	19
1.3 Модельное представление о процессе микродугового оксидирования ...	22
1.4 Типовые электролиты для МДО алюминия и его сплавов	26
1.5 Распределение толщины покрытия при микродуговом оксидировании алюминия и его сплавов	30
1.6 Модифицирование поверхности МДО-покрытий функциональными материалами.....	40
1.7 Способы нанесения функциональных покрытий на поверхность металлов	59
1.8 Защитные покрытия от проникновения жидкого металла	65
1.9 Преимущества метода «холодного» газодинамического напыления для создания функциональных металлокерамических покрытий	67
1.10 Сравнение существующих методов оценки износа материалов и покрытий	79
Выводы по аналитическому обзору	84
ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ	89
2.1 Краткая схема применяемых технологических операций	89
2.2 Методы нанесения функциональных покрытий	90
2.2.1 Микродуговое оксидирование	90
2.2.2 «Холодное» газодинамическое напыление	92
2.2.3 Магнетронное напыление	94
2.2.4 Электроискровое легирование.....	95
2.3 Методы исследований функциональных покрытий и материалов.....	95
2.3.1 Определение адгезии покрытий к металлической подложке	95
2.3.2 Определение микротвердости и шероховатости	96
2.3.3 Определение открытой пористости покрытий.....	97
2.3.4 Определение пористости материалов	97

2.3.5	Определение морфологии и элементного состава.....	97
2.3.6	Определение дисперсности порошковых материалов	98
2.3.7	Определение фазового состава	98
2.3.8	Определение толщины покрытий.....	98
2.3.9	Коррозионные испытания покрытий в среде жидкого металла.....	99
2.3.10	Коррозионные испытания покрытий в агрессивных средах	100
2.3.11	Определение износа покрытий с упрочненным подслоем	102
2.3.12	Определение износа покрытий для пар трения подшипникового щита	102
2.3.13	Определение коэффициента трения.....	104
2.3.14	Применение акустической эмиссии к оценке износостойкости	105
2.3.15	Изучение колебательных процессов при трении.....	109
2.4	Обработка результатов экспериментов.....	110
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ		
ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА		
ОСНОВЕ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА МИКРОДУГОВОГО		
ОКСИДИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ		
		111
3.1	Исследование МДО в боратном электролите	111
3.2	Аспекты термодинамического моделирования взаимодействия боратного электролита с подложкой в процессе МДО.....	121
3.3	Работоспособность электролита.....	137
3.4	Практическое применение разработанных МДО-покрытий на алюминии	140
3.5	Разработка способов нанесения алюминиевых покрытий на металлы методом гетерофазного переноса, применительно к производству	142
3.6	Разработка функционально-градиентных алюминиевых покрытий (подслой для микродугового оксидирования), упрочненных наночастицами корунда	151
3.7	Технология упрочненных функционально-градиентных покрытий с финишным керамическим МДО-слоем	157
3.8	Испытания на износостойкость упрочненных функционально- градиентных покрытий с финишным керамическим МДО-слоем	162

3.9 Коррозионные испытания упрочненных функционально-градиентных покрытий с финишным керамическим МДО-слоем.....	163
3.9.1 Испытания в щелочной среде	163
3.9.2 Испытания в среде «соляного тумана»	165
3.9.3 Испытания в условиях морского климата	167
3.10 Технология функционально-градиентных покрытий на основе МДО для работы в жидкометаллических средах.....	170
3.11 Технология синтеза функционально-градиентных покрытий на основе МДО с интерметаллидным подслоем	176
3.12 Технология композиционных керамических покрытий на основе МДО с введением тугоплавких частиц.....	181
3.12.1 Покрытия Al–SiC.....	182
3.12.2 Формирование монолитных материалов и покрытий из механической смеси порошков Al–SiC.....	186
3.12.3 Микродуговое оксидирование композитов.....	188
3.13 Использование композитов Al-SiC для формирования антифрикционных покрытий на титановых сплавах.....	193
3.14 Исследование характеристик керамических покрытий, полученных микродуговым оксидированием на постоянном и переменном токах в силикатно-щелочном электролите	199
3.15 Апробация получения каталитических покрытий с использованием метода МДО.....	207
3.16 Апробация возможности осаждения никеля на пористую поверхность керамического покрытия, как твердой смазки.....	209
3.17 Технология восстановления узла трения электродвигателя на примере комбинации методов гетерофазного переноса и микродугового оксидирования	214
3.18 Разработка реализации МДО проточным (точечным) способом.....	218
Параметр	223
3.19 Определение температуры алюминиевой детали в процессе МДО	224
3.20 Особенности определения внутренних напряжений в функциональных покрытиях	227

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ МЕТОДИК ОЦЕНКИ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ТОНКОСЛОЙНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ	232
4.1 Методика оценка износа керамики и покрытий по изменению параметра шероховатости R_t	232
4.2 Методика оценки износа тонкослойных покрытий с применением акустической эмиссии.....	238
4.3 Колебательные процессы в материалах и покрытиях на основе алюминия при трении.....	242
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	249
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	252
Приложение А	289
Приложение Б	296
Приложение В	297
Приложение Г	298
Приложение Д.....	299

Введение

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 износ- 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 подслоя 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 подтверждённые 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 выявления 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.

Цели 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 боратным 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 методов.

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 сверхтвердых 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.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1 Преимущества микродугового оксидирования по сравнению с анодированием

Принципиально новым шагом на пути создания покрытий с высокими физико-механическими характеристиками на алюминиевых сплавах стал переход от традиционного анодирования к получению оксидно-керамических покрытий в условиях искрового разряда [1-2]. Фигурирующий в научной литературе под названиями «микроразрядный синтез», «анодно-искровой электролиз», «ANOF-process» (anodischen oxidation unter funkenentladung), «MAO» (mikro-arc oxidation), способ микродугового оксидирования (МДО) является на сегодняшний день перспективным и прогрессивным способом упрочняющей обработки изделий из вентильных сплавов [3, 4].

МДО алюминия сочетает в себе особенности электрохимических и микроразрядных процессов в электролитах, являясь, по сути, более совершенной модификацией процесса анодирования [5-7]. В отличие от анодирования при МДО на поверхности алюминиевой детали образуются керамические композиционные оксидные слои, обладающие разнообразным фазовым составом, структурой и свойствами [8-18]. Сравнение процессов представлено в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Сравнение традиционного анодирования и МДО алюминия

Характеристики	Анодирование	МДО
Характеристика электролитов для процесса	Сильно концентрированные растворы серной кислоты	Слабощелочные или слабокислые электролиты, без тяжелых металлов
Воздействие электролита на деталь	Оказывает сильное растворяющее воздействие	Не оказывает сильного растворяющего воздействия
Скорость формирования покрытия, мкм/мин	до 0,5	до 1,5
Скорость коррозии, мм/год	0,015 и более	не более 0,008
Толщина покрытия, мкм	до 50	до 150 мкм
Микротвердость, ГПа	до 5	более 10

Из таблицы 1 видно, что МДО-покрытия имеют на порядок более высокую твердость и коррозионную стойкость по сравнению с анодированными покрытиями.

Сущность МДО-процесса заключается в пропускании анодного тока большой плотности через границу раздела «алюминий (вентильный металл) – электролит».

На границе раздела фаз появляется напряженность, которая существенно выше ее диэлектрической плотности. Результатом становится возникновение на поверхности электрода микроплазменных разрядов с температурой от нескольких сотен до нескольких тысяч °С.

Напряженность электрического поля, в сочетании с высокой температурой разрядов, способствует формированию высокотемпературных модификаций оксида алюминия и возникновению неравновесных условий, в результате чего в процесс оксидирования вовлекаются компоненты из электролита [19-22]. Под дополнительным действием электрофоретической составляющей происходит легирование оксидного покрытия, а также формируются сложные смеси оксидов. Таким образом, в зависимости от режимов МДО и выбора электролита можно получать керамические композиционные алюмооксидные покрытия заданного химического состава.

1.2 Краткий обзор исследований в области микродугового оксидирования

На сегодняшний день оксид алюминия является одним из самых распространенных конструкционных материалов. В работе [23] отмечается, что покрытия на основе оксида алюминия (модификации корунда) обладают высокой твердостью, износостойкостью и коррозионной стойкостью.

Микродуговое оксидирование, как самостоятельный процесс, получил продолжение исследований в результате наблюдения гальванолюминесценции при электролизе [24]. Процесс сопровождался искрением. Повышение напряжения приводит к сильному прогреву тонких

пор. Прохождение тока прерывается при образовании парогазового пузыря, из-за испарения и электролиза раствора электролита. Рост напряжения характеризуется электрическим пробоем пузыря с появлением газового разряда, сопровождающийся резким тепловым увеличением его объема и, следовательно, межэлектродного расстояния в разрядном канале. В какой-то момент напряжение для его поддержания становится недостаточным, и разряд гаснет, в результате чего пузырек резко охлаждается и сжимается, что сопровождается характерным для анодирования в искровом разряде потрескиванием. Гальванолюминисценцию, вентильный эффект, искровой разряд на аноде, электрический пробой продолжают исследовать и в наше время [25].

Большой вклад для изучения реакций в анодной искре внесли американские ученые У. Макнейл и Л. Грасс. Основные результаты ученых изложены в работах середины двадцатого века [26, 27]. В это же время появились первые патенты, в которых отражены принципы получения керамических (силикатных) покрытий на алюминиевых сплавах из щелочных электролитов.

Современные исследования в области МДО начались в семидесятых годах двадцатого века. Следует выделить труды С. Брауна и Тран Бао Вана по осаждению в анодной искре, днепропетровских ученых Л.А. Снежко и В.И. Черненко по анодно-искровому электролизу [28-30].

Особенно большой всплеск публикаций по МДО наблюдается в последнее двадцатилетие, что свидетельствует об активном развитии метода. В частности, в «МАТИ» – РГТУ имени К.Э. Циолковского проведены работы, направленные на изучение механизмов МДО и отработку технологии процесса. Особое внимание современники уделили разработке источников тока для исследования МДО [31].

Процесс МДО вентильных металлов системно описан в трудах Суминова И.В. [32].

Краткий анализ литературы показывает, что процесс формирования композиционных керамических покрытий на алюминиевых и стальных изделиях методом МДО мало исследован. Известны работы в данном направлении по формированию композиционных покрытий на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiN}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [33-25]. В доступных для ознакомления способах упрочнение реализуется за счет внедрения керамических наночастиц в поверхность оксидируемого алюминиевого сплава во взвешенном состоянии через электролит при участии электрофоретического процесса. Далее в диссертационном исследовании процессы модификации через электролит будут рассмотрены более подробно.

Подобный результат получен авторами работы [36] формированием островков TiC в виде «мозаики» на поверхности покрытия, состоящего из оксидов алюминия и титана.

Среди исследований по МДО также следует выделить работы профессора Мамаева А.И. из Томска, связанные с созданием радиопоглощающих покрытий. В работах его научной группы отмечается, что функциональные покрытия формируются на сплавах алюминия и титана, в электролитах, содержащих ионы переходных металлов [37, 38].

В данных способах не представляется возможным осуществлять регулирование и контроль структуры многокомпонентных покрытий (задавать конкретные физико-химические свойства оксидируемой поверхности).

Широкое практическое применение нашло МДО титана и его сплавов (защита от свариваемости титановых изделий при высоких температурах). В то время, как технология МДО алюминия и его сплавов нуждается в существенной оптимизации.

В настоящее время метод МДО развивают многие отечественные и зарубежные организации, например:

– Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»;

- Национальный исследовательский Томский государственный университет;
- Инновационная производственная компания «Манэл»;
- Дальневосточный федеральный университет;
- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук;
- Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, UK;
- AutoTeam GmbH, Germany;
- ANOMAGTM, USA.

В работах представленных организаций большое внимание уделяется исследованию возможностей использования новых электролитов МДО, которые могут качественно изменить фазовый состав покрытий.

1.3 Модельное представление о процессе микродугового оксидирования

На сегодняшний день нет достоверной информации о природе процесса МДО вентильных металлов. Наиболее известными в области исследования МДО являются работы авторов [39-41]. Авторы предполагают, что рост оксидной пленки сопровождается тремя основными стадиями. На первой стадии в результате прохождения электрического разряда в поре происходит разогрев порового канала. Из-за напряженности электрического поля в поровые каналы притягиваются компоненты электролита, преимущественно анионы. При этом материал подложки (алюминий) расплавляется и окисляется непосредственно при прохождении по поровому каналу. Далее осуществляется вторая стадия МДО-процесса, которая характеризуется тем, что окисленные продукты выходят из поры и осаждаются на поверхности близлежащего пространства, при этом происходит рост толщины покрытия. На последней стадии поровый канал остывает, и окисленные продукты осаждаются на стенках поры. Одновременно на поверхности оксидируемого

образуется множество равномерно распределенных поровых каналов, через которые проходят искровые разряды, что приводит к равномерному росту формируемого покрытия.

Керамическое покрытие в результате МДО характеризуется нанокристаллической структурой. Однако сам процесс сопровождается сложными физико-химическими превращениями, поэтому выработать общепринятую модель МДО не представляется возможным. Описание электрического пробоя оксидной пленки можно выразить двумя теориями: ионной и электронной [42].

Ионный пробой связан с тем, что в формируемый оксид могут быть внедрены ионы электролита, в результате чего повышается проводимость оксида. Электронная теория является более убедительной. Данная теория объясняется тем, что при пробое происходит нагнетание электронов в зону проводимости оксида. В ряде работ [43, 44] описываются следующие основные этапы МДО:

- взаимодействие компонентов электролита с расплавленной оксидной пленкой в поровом канале в результате прохождения электрического разряда;
- плавление формируемых продуктов реакции с внедрением анионов;
- плазмохимические реакции;
- совокупность таких процессов, как термические реакции компонентов плазмы, анодирование и электрофорез.

Представления о природе МДО также описаны в работах [45, 46]. Отмечается следующая последовательность процессов:

- электрический пробой сквозной поры, в которой содержатся парогазовые продукты;
- плазмообразование и вынос плазмы из поры на поверхность оксидного слоя;
- взаимодействие окислителей с металлической поверхностью, испарение атомов металла и окисление, осаждение на поверхности покрытия

или втягивание в плазменные каналы оксидов после плазмо- и термохимических преобразований.

На рисунке 1.1 показана схема формирования покрытия в процессе МДО, согласно работам [47,48]. В схеме присутствуют четыре типа разрядов, процесс при этом осуществлялся на алюминии в силикатно-щелочном электролите [49]. Электрические разряды типов А, В и С появляются на границе раздела между электролитом и покрытием, в частности газовый разряд на поверхности, пробой оксидного слоя, как диэлектрика, газовый разряд в поре. Разряды типа D появляются в больших порах на границе внутреннего и внешнего слоев покрытия. На металле в процессе МДО появляется оксидная пленка, обладающая сопротивлением, рисунок 1.1а, б, то есть проходит процесс анодирования. Разность потенциалов из-за наличия диэлектрического слоя возрастает, напряжение повышается до нескольких сотен вольт. Возникающие плазменные разряды превращаются в кратковременные, согласно рисунку 1.1с.

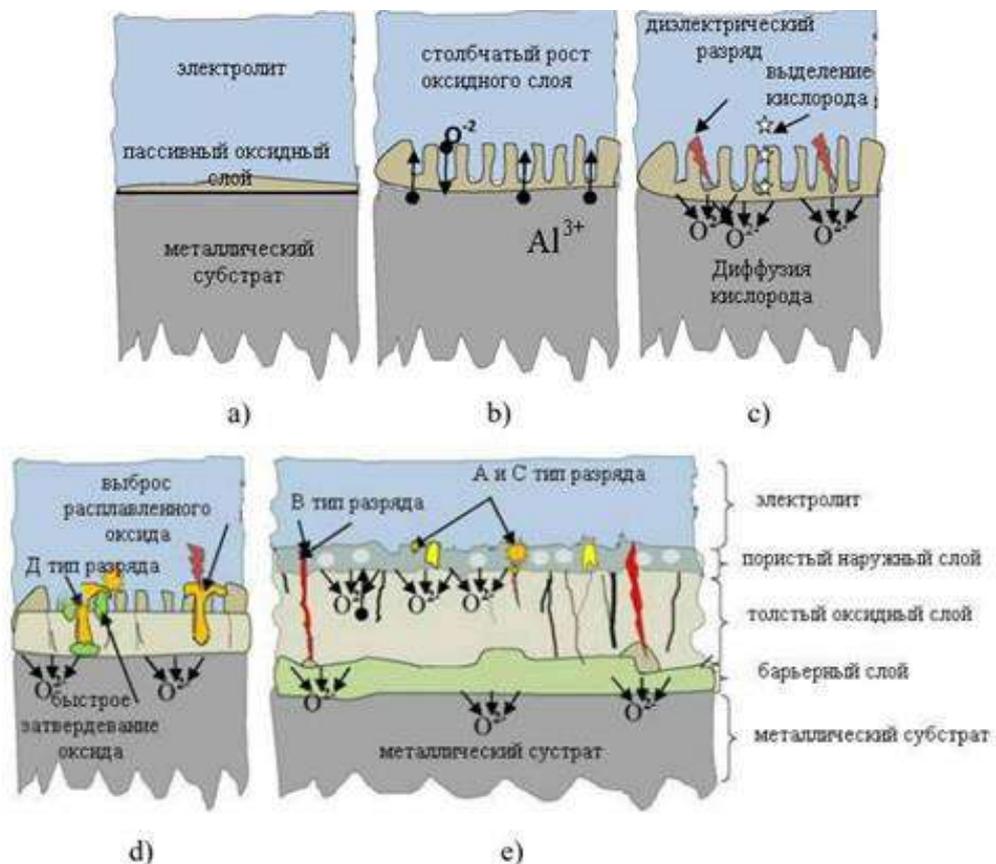


Рисунок 1.1 – Схема МДО

Кратковременные разряды являются результатом инициирования плазменных реакций, проходящих в условиях высокой температуры и высокого давления, что приводит к росту оксида. Происходит формирование толстого слоя оксидной пленки, поверхность которой под воздействием новых электрических разрядов с большей потенциальной энергией разрушается.

Процесс формирования оксидного слоя включает в себя следующие составляющие, согласно рисунку 1.1д [48]:

- плавление материала подложки;
- движение (течение) расплава металла;
- охлаждение и, как следствие, затвердевание;
- диффузия, с последующей агломерацией и уплотнением.

Непрерывный рост покрытия на металле сопровождается как электрохимическими и плазмохимическими реакциями, так и термической диффузией. Электрохимические реакции характерны для границы раздела металл-электролит. Плазмохимические реакции происходят на поверхности, носят комплексный характер и являются составляющей частью разрядов, перемещающихся на границе раздела металл-электролит под действием сильной ионизации между металлом и электролитом, который участвует в формировании оксидного слоя [48]. Расплав оксида выбрасывается на поверхность формируемого покрытия, где конденсируется под действием электролита, рисунок 1.1д. В результате формируются сложные композиционные соединения. Плотность тока и мощность разрядов оказывают ключевое влияние на процесс МДО, в свою очередь данные параметры регулируются толщиной диэлектрического слоя. На рисунке 1.1е можно наблюдать три основных слоя в покрытии:

- барьерный слой на границе покрытие-металл, данный слой имеет толщину не более 200-300 нм;

- основной внутренний слой, обеспечивающий функциональные свойства покрытия, данный слой составляет порядка 80 % от общей толщины покрытия;

- верхний или технологический слой, характеризующийся наиболее выступающими шероховатостями и большими порами, данный слой составляет порядка 20 % от общей толщины покрытия;

В работе [50] отмечается, что в тонкослойных МДО-покрытиях при толщинах не более 30 мкм, может присутствовать только два слоя: барьерный и основной. Такие покрытия определяются преимущественно η - Al_2O_3 , в то время как содержание α - Al_2O_3 и δ - Al_2O_3 является незначительным.

Интересной для изучения является модель МДО, предлагаемая в работе [51]. Авторы работы предполагают, что процесс МДО в силикатно-щелочных электролитах характеризуется двумя механизмами: плазмохимический синтез в каналах пробоя и электрохимическое формирование на свободной от искр поверхности.

Вместе с тем, в настоящее время по микроплазменным процессам отсутствует целостная картина, описывающая весь процесс МДО. Однако изучение этого довольно сложного явления, разработка его моделей и установление закономерностей, при которых происходит формирование оксидно-керамических покрытий, идет весьма интенсивно [52].

1.4 Типовые электролиты для МДО алюминия и его сплавов

Метод МДО алюминиевых материалов в большинстве случаев реализован на предприятиях, которые занимаются восстановлением и ремонтом деталей машиностроительной техники. На такого рода предприятиях существуют специальные требования к электролитам, а именно:

- электролит должен обладать высокой эффективностью, то есть формируемые покрытия должны иметь наиболее оптимальные прочностные свойства;

- технологические режимы МДО в электролитах должны обеспечивать заданные в узких интервалах характеристики покрытиям (скорость роста толщины, контролируемая пористость и т.д.);
- электролит должен обладать долговечностью и обеспечивать максимальную производительность при формировании покрытий;
- электролит должен быть простым по составу и по способу приготовления;
- электролит должен быть безопасным с точки зрения экологии (охраны труда);
- используемые для приготовления электролита химические реактивы должны быть общедоступны и обладать минимальной стоимостью.

В зависимости от специфики работы электролиты можно условно разделить на следующие группы [53-58]:

- первая группа, растворы кислот или щелочей, которые создают слой за счет окисления материала подложки;
- вторая группа, растворы на основе силикатов натрия, в которых слой создается за счет присутствующих анионов электролита;
- третья группа, комбинированные растворы, в которых слой создается за счет окисления материала подложки, а также за счет присутствующих анионов электролита;
- четвертая группа, растворы-суспензии.

Как видно из представленной классификации, в электролитах второй и третьей группы присутствуют компоненты-анионы, которые могут внедряться в покрытие. В электролитах четвертой группы компоненты в виде наночастиц или микрочастиц присутствуют во взвешенном состоянии. В процессе искрового пробоя композиционные добавки могут сплавляться с другими компонентами формируемого покрытия, образуя упрочняющий композиционный слой. В большинстве случаев в электролиты внедряют оксидные композиции [59,60].

В качестве примера в работе [61] приводятся наиболее распространенные электролиты для реализации МДО алюминия и его сплавов, данные представлены в таблице 1.2.

Наибольшее распространение в промышленности получили электролиты первой группы, так как они просты по составу. Зачастую в качестве электролитов используются растворы кислот. Широкое применение нашли электролиты на основе концентрированной серной кислоты. Следует отметить, что разбавленная кислота плохо пассивирует алюминиевую поверхность. При использовании электролитов первой группы керамическое покрытие формируется преимущественно вглубь материала, что приводит к незначительному увеличению геометрических размеров оксидируемой детали.

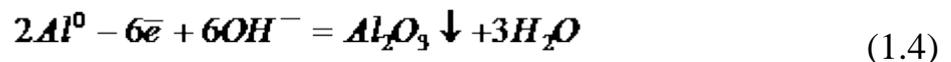
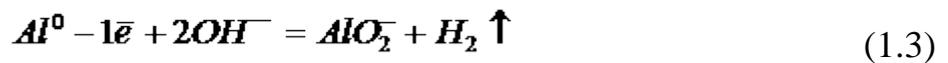
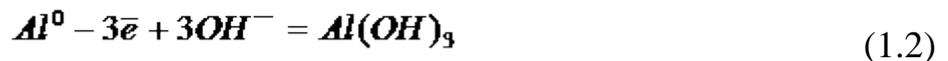
Таблица 1.2 – Электролиты для реализации МДО алюминия и его сплавов

Состав электролита, г/л H ₂ O	Толщина покрытия, мкм	Назначение покрытия
1. Гидроксид калия – 2-8	50-100	Повышение износостойкости, защита от коррозии
2. Натриевое жидкое стекло – 180-200, гидроксид калия – 75-84	300-500	Защита от термического воздействия
3. Натриевое жидкое стекло – 20-60	100-150	Повышение износостойкости, защита от коррозии
4. Гидроксид натрия – 15...30 5. Натриевое жидкое стекло – 80...120, оксид алюминия – 10-20	25-200	Защита от термического воздействия
6. Гидроксид калия – 2...3, натриевое жидкое стекло – 8...10, пероксид водорода – 2,5-10	150-200	Повышение износостойкости
7. Аллюминат натрия – 25-50	200-300	Защита от коррозии и термического воздействия
8. Натрий фосфорно-молибденовокислый – 10-100	5-20	Защита от коррозии
9. Концентрированная серная кислота	15-50	Упрочнение, защита от коррозии

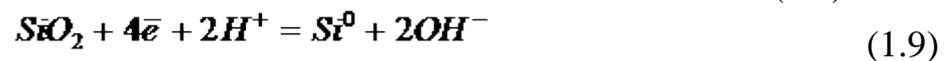
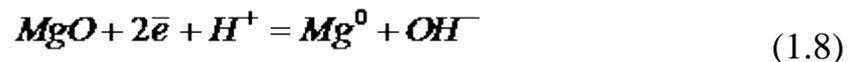
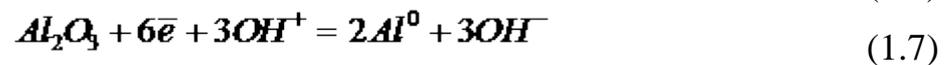
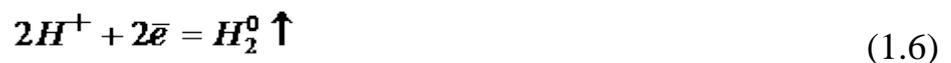
Электролиты второй и третьей группы представляют наибольший интерес. Введение жидкого стекла в состав электролита существенным образом увеличивает толщину формируемого покрытия (вплоть до 400 мкм). Однако понижаются такие качественные характеристики, как износостойкость и адгезия.

Целесообразно использование комбинированных электролитов, наиболее распространенным вариантом является водный раствор состава "KOH – Na₂SiO₃" в широком диапазоне концентрации компонентов.

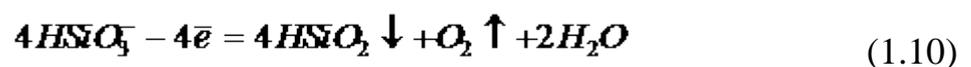
В данном электролите в процессе МДО на границе с алюминиевой поверхностью в анодный полупериод происходит растворение алюминия, образование кислорода из гидроксид-ионов и оксида алюминия:



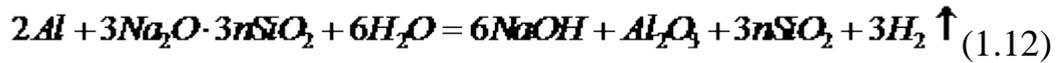
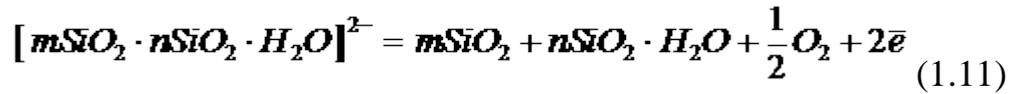
В свою очередь в катодный полупериод в составе алюминия будут происходить следующие реакции (восстановление воды, ионов водорода и оксидов металлов):



В процессе анодного полупериода также происходит разряд продукта гидролиза метасиликата натрия:



Есть все основания полагать, что в условиях искрового разряда метасиликат натрия взаимодействует с алюминием с образованием $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ или различных алюмосиликатов:



Таким образом, можно предположить, что, используя электролит типа "KOH – Na_2SiO_3 ", можно будет не только упрочнять алюминиевые детали при МДО, но и восстанавливать или наращивать их размеры за счет компонентов электролита.

Механизм протекания МДО в силикатно-щелочном электролите можно представить в следующем виде:

- образование парогазовой смеси в порах покрытия;
- тепловыделение, образование водорода и кислорода в анодном процессе;
- электрический разряд (пробой) парогазовой смеси, вследствие чего образование плазмы;
- вынос плазмы из поры;
- влияние электролита на прирост толщины покрытия;
- взаимодействие плазмы с материалом подложки, окисление испаряющихся атомов металла;
- вхождение компонентов электролита в состав покрытия в виде оксидов в результате плазмохимических реакций [62-64].

1.5 Распределение толщины покрытия при микродуговом оксидировании алюминия и его сплавов

В работах [65,66] рассмотрена модель распределения толщины покрытия при микродуговом оксидировании алюминия и его сплавов для двух крайних случаев: точечного катода и катода параллельного поверхности

образца. Определено изменение толщины формируемых алюминия покрытий при использовании точечного катода. Экспериментально установлено, что наилучшие результаты по равномерному распределению толщины покрытия в процессе микродугового оксидирования дает условие плоскопараллельной установки электродов (катодов) относительно плоскости оксидируемого образца. Рассмотрены основные технологические факторы, которые определяют эксплуатационные свойства формируемых покрытий.

Широкое распространение в промышленности МДО алюминия и его сплавов обусловлено прежде всего хорошим химическим средством алюминия к кислороду и высокими функциональными свойствами финишного покрытия из оксида алюминия, в частности насыщение поверхности корундом (что приводит к износостойкости, высокой твердости, коррозионная стойкости и т.д.).

Формирование покрытий методом МДО сопровождается неравномерным распределением толщины. На данный фактор могут всесторонне влиять технологические параметры МДО, как сложного электрохимического процесса [67-71].

Для проведения исследования процесс МДО осуществляли на установке ИПТ-1000.

В работе использованы следующие режимы МДО:

– постоянный ток, электролит состава 1 г/л КОН, 6 г/л Na_2SO_3 , плотность тока $i = 15 \text{ А/дм}^2$, продолжительность процесса 2 часа, алюминиевая оксидируемая плоская пластина Д16, материал электродов – сталь нержавеющая. Электролитическая ванна диаметром 500 мм. Образец установлен по линии оси цилиндра.

– катодно-анодный ток, электролит состава 1 г/л КОН, 6 г/л Na_2SiO_3 , плотность тока $i = 20 \text{ А/дм}^2$, продолжительность процесса 2 часа, алюминиевые оксидируемые плоские пластины АМГ₂ одинаковых размеров для каждого опыта, материал электродов – сталь нержавеющая.

Электролитическая ванна диаметром 500 мм. Образец установлен по линии оси цилиндра

Для эксперимента с точечным электродом из нержавеющей стали – расстояние до оксидируемой поверхности составило 5 мм.

Для эксперимента с параллельными электродами из нержавеющей стали – расстояние до оксидируемой поверхности составило 10 мм.

После оксидирования пластины разрезались по оси покрытия, толщина измерена при помощи оптической микроскопии.

Группой авторов реализовано проведение микродугового оксидирования, где в качестве катода выступает металлический корпус электролитической ванны. На рисунке 1.2 продемонстрировано распределение толщины сформированного МДО оксидного слоя по плоскости алюминиевого образца при использовании постоянного анодного тока.

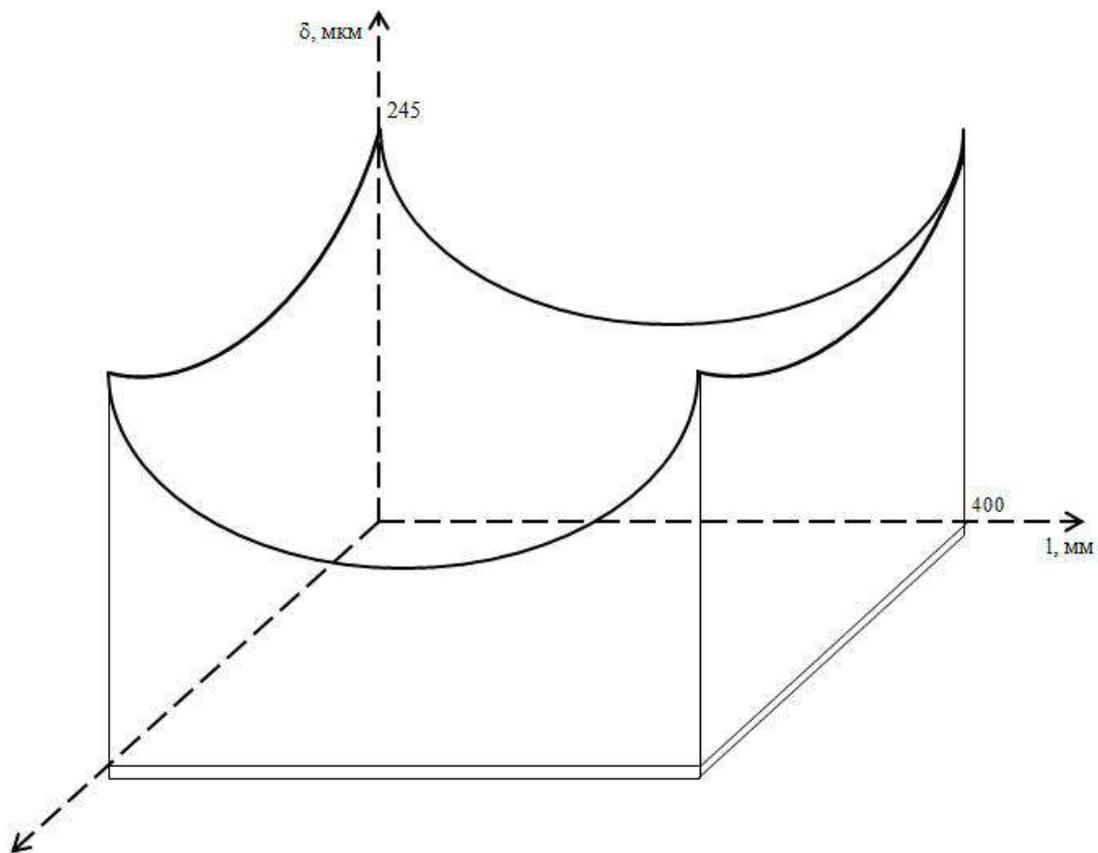


Рисунок 1.2 – Толщина оксидного слоя на поверхности одной из сторон алюминиевого образца

Из рисунка 1.2 видно, что покрытие распределено неравномерно. Данный фактор может быть негативным по двум основным причинам:

- различие функциональных свойств по площади покрытия;
- необходимость механической обработки для выравнивания покрытия.

Причину образования неравномерности оксидного слоя можно объяснить распределением силовых линий электрического тока в процессе МДО. Первые искровые разряды по завершению анодирования при начале МДО процесса появляются на кромках пластины. В этот момент времени зарождается исходная неравномерность. Известно, что состав покрытия в силикатно-щелочном электролите определяется совместными фазами как оксида алюминия, так и оксида кремния. Удельное сопротивление данных соединений составляет порядка 10^{12} Ом \times м. Это говорит о том, что с ростом оксидного слоя электрические разряды смещаются в зоны к более тонким слоям, то есть к центру плоскости. Другая возможная причина образования неравномерности оксидного слоя может быть связана с рассеивающей способностью электролита. Зачастую для выравнивания покрытия по толщине повышают продолжительность процесса МДО. Однако данный факт может сопровождаться образованием стационарных дуг критической мощности, разрушающих покрытие, что подтверждается в работе [72] при использовании боратных электролитов.

Рост толщины σ покрытия в процессе МДО может определяться следующими основными параметрами:

- электрические характеристики источника тока, U ;
- состав электролита, E ;
- продолжительность процесса, t ;
- химический состав оксидируемого материала, C ;
- конструктивный фактор, отвечающий за геометрические особенности оксидируемого материала, K ;

Таким образом толщина может быть представлена как функция (1.13):

$$\sigma = f(U, E, t, C, K) \quad (1.13)$$

Известна работа [73], в которой показано, что состав электролита оказывает определяющее влияние на рост толщины покрытия. Зачастую варьировать состав электролита достаточно сложно. Дело в том, что в условиях производства к электролиту добавляется ряд других значимых требований. Например, экономичность, экологичность, производительность и т.д. [72]. В то время, как химический состав оксидируемого материала наоборот, слабо влияет на формирование толщины, что оценивается влиянием порядка 5 %.

На практике такие параметры, как E , t и C остаются неизменными МДО ведут на конкретных фиксированных токовых режимах: анодный или импульсный анодно-катодный. В этом случае выражение (1) можно переписать в (1.14):

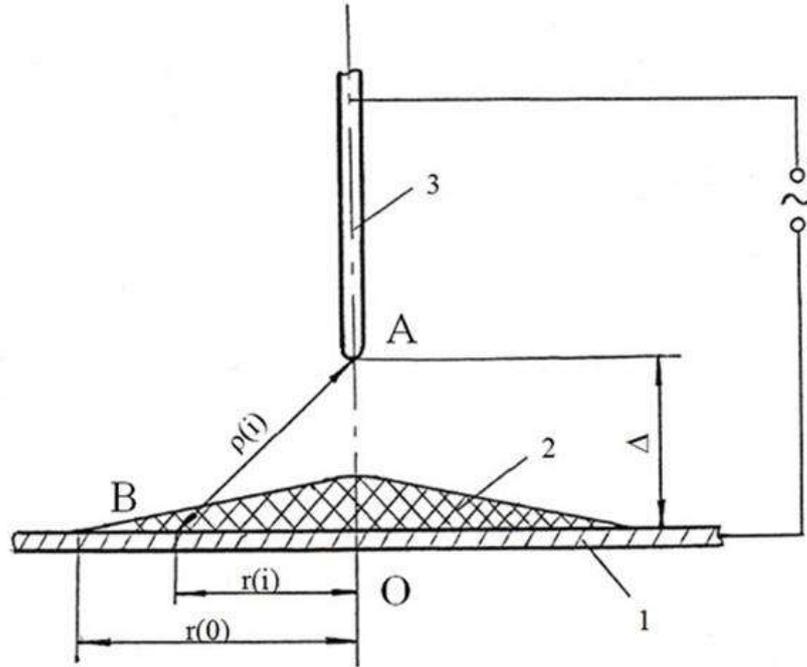
$$\sigma = a(i) \cdot t, \quad (1.14)$$

где $a(i)$ – коэффициент, зависящий от плотности тока i на оксидируемом материале.

В работе [74] определено значение такого коэффициента для алюминиевого сплава Д16 при $i = 15 \text{ А/дм}^2$. Оно составляет значение $a(i) = 0,62 \text{ мкм/мин}$. Данное выражение может быть справедливым для длительного интервала времени процесса МДО и является эффективным для расчета толщины покрытия с учетом отмеченных допущений.

Рассмотрим более подробно влияние конструктивного фактора на формирование толщины покрытия в процессе МДО алюминия и его сплавов. Можно доказать, что расположение катода относительно анода (оксидируемого материала) влияет существенным образом на толщину

покрытия. Для этого возьмем частный случай с использованием точечного электрода. Схему расположения электрода можно наблюдать на рисунке 1.3.



1 – фрагмент детали; 2 – оксидный слой; 3 – катод

Рисунок 1.3 – Схема расположения точечного электрода

Можно предположить, что максимальная толщина покрытия будет наблюдаться в точке «O» под катодом. Точка «B» удалена на некотором расстоянии $r(i)$ от точки «O». Расстояние «AO», согласно схеме, обозначим как Δ . Введем величину $\rho(i)$ и представим ее как (1.15):

$$\rho(i) = \Delta + l(i), \quad (1.15)$$

где $l(i)$ – недостающее расстояние от отрезка «AO» до отрезка «AB».

В точке «B» толщина покрытия будет определяться как (1.16):

$$\sigma = f(\Delta, l(i)) \quad (1.16)$$

Далее (1.16) можно представить в виде (1.17):

$$\sigma(i) = b - a \cdot l(i), \quad (1.17)$$

где $b = \varphi(\Delta)$ и $a = \psi(\Delta)$ – коэффициенты, являющиеся постоянными для определенного значения Δ .

Фактически величина b является максимальной толщиной покрытия в сечении по линии «АО».

Известно, что толщина покрытия со временем обработки растет практически линейно, что подтверждается также экспериментально [65] при использовании боратных электролитов. В этом случае уравнение (1.17) приобретает новый вид с учетом осуществления анодно-катодного режима (1.18):

$$\sigma(i) = a(i) \cdot t \cdot (\varphi(\Delta) - \psi(\Delta) \cdot l(i)) \quad (1.18)$$

Дополнительно необходимо ввести коэффициент $h(E)$, учитывающий влияние состава электролита. Таким образом, формируется окончательная зависимость толщины покрытия с применением точечного электрода (1.19)

$$\sigma(i) = h(E) \cdot a(i) \cdot t \cdot (\varphi(\Delta) - \psi(\Delta) \cdot l(i)) \quad (1.19)$$

Если в качестве катода использовать пластину, установленную параллельно к аноду, то уравнение (1.19) претерпевает изменение (1.20):

$$\sigma(i) = h(E) \cdot a(i) \cdot t \cdot \varphi(\Delta) \quad (1.20)$$

Выражения (1.19) и (1.21) отражают влияние всех факторов на формирование толщины покрытия в процессе МДО и позволяют прогнозировать толщину покрытия в любой точке обрабатываемой поверхности.

Различие формируемых толщин покрытий на алюминиевых пластинах в зависимости от расположения электрода (катода) наглядно выражено по результатам экспериментов на катодно-анодном режиме, согласно рисунку 3.

Эксперимент по нанесению покрытия был повторен три раза, обнаружено, что отклонение результатов не превышает при этом 10 %. Рассмотрим подробнее первую схему (точечный электрод), согласно рисунку 1.4а. При визуальном осмотре покрытия видно, что оно имеет форму окружности. При этом с увеличением параметра Δ его радиус численно возрастает.

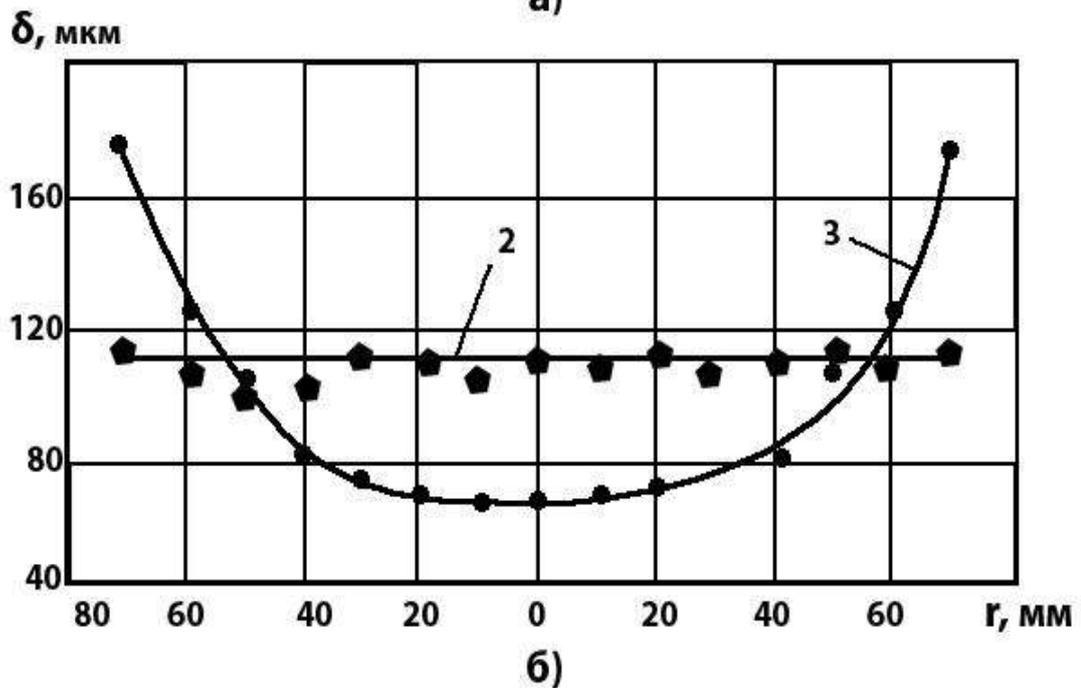
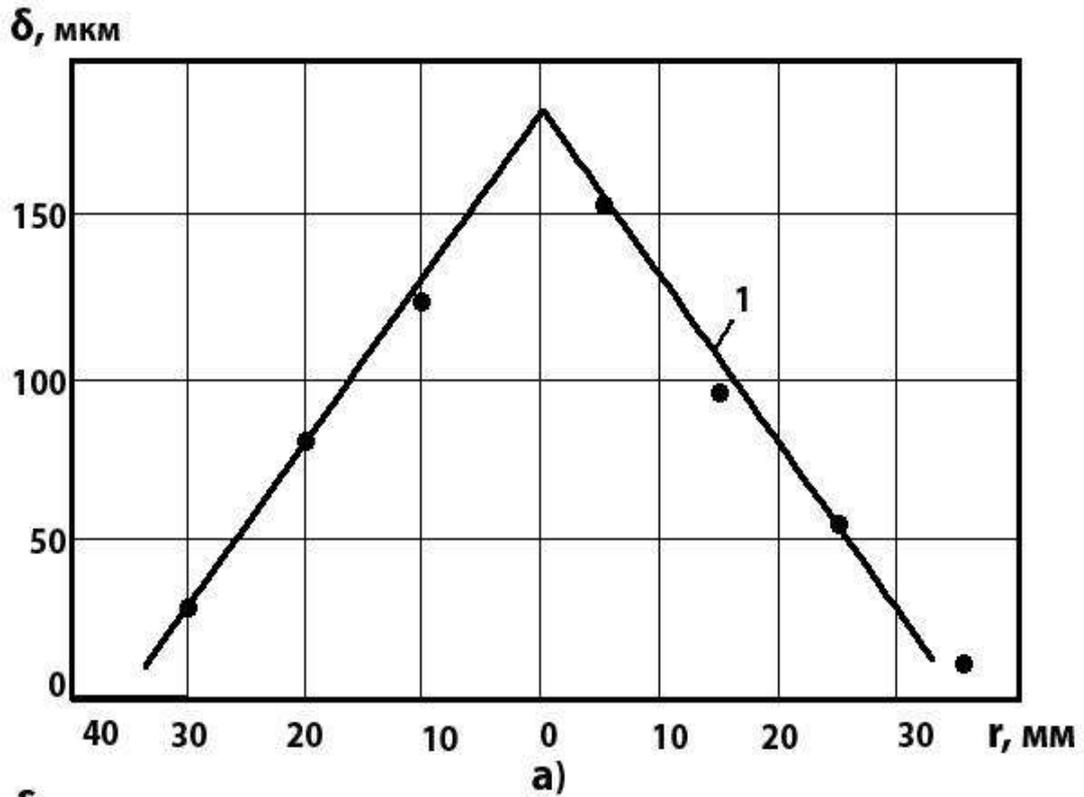
Рассмотрим результаты математической обработки. Согласно эксперименту, определена зависимость $\delta = \delta (I_i)$ для каждого параметра Δ . По известной зависимости $b = \varphi(\Delta)$ при $I_i = \text{const}$ и $I_i \neq 0$ определяется $a = \psi(\Delta)$. По сути для каждого значения Δ максимальная толщина покрытия является зависимостью $b = \varphi(\Delta)$, согласно рисунку 1.5, и может быть представлена в виде $b = 201 - 7,44\Delta$.

При использовании точечного электрода покрытие в объеме представляет собой правильный конус, высота которого численно равна b , а угол наклона образующей к основанию (или плоскости пластины) $a = \psi(\Delta)$. В результате обработки экспериментальных данных получено $a = 30/\Delta$, согласно рисунку 1.5.

Окончательно для рассматриваемого случая

$$\delta_i = 201 - 7,44 \Delta - 30 \cdot I_i / \Delta \quad (1.21)$$

При замене точечного электрода на пластину (вторая схема) в уравнении (1.21) $I_i = 0$, т. е. $\delta = 201 - 7,44 \Delta$. Расхождение экспериментальных и расчетных данных составляет 11 %, что вполне допустимо для предварительной оценки толщины покрытия, согласно рисунку 1.4б.



1 – точечный электрод; 2 – электролитическая ванна; 3 – экспериментальные данные электролитической для ванны

Рисунок 1.4 – Неравномерность распределения толщины покрытия по пластине при использовании катодов разной конфигурации

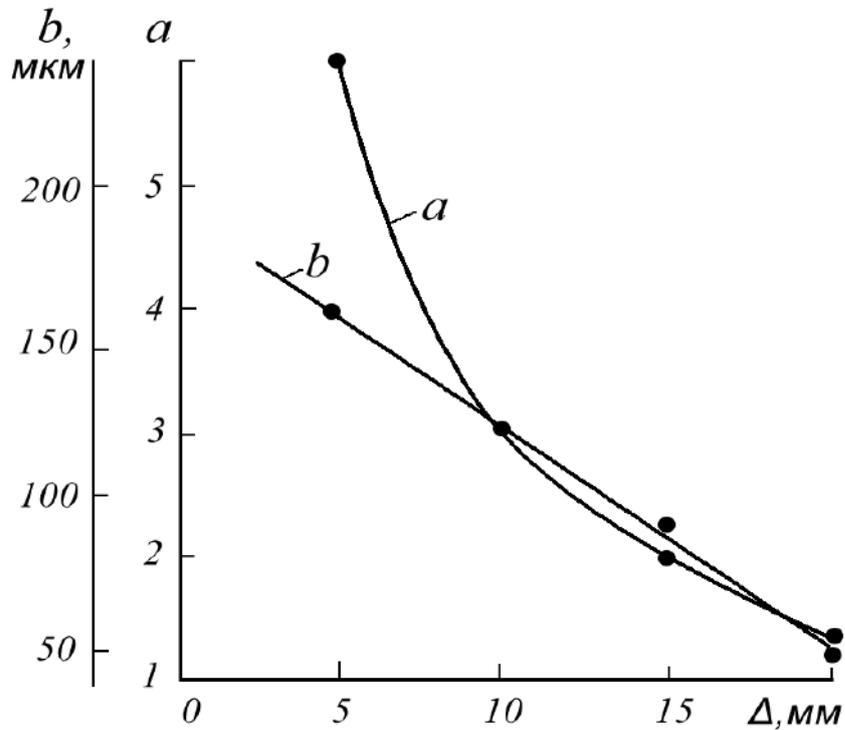


Рисунок 1.5 – Зависимость максимальной толщины покрытия b и коэффициента a от высоты установки точечного электрода

Кривые распределений δ наглядно демонстрируют необходимость отказа от использования электролитической ванны в качестве электрода из-за неравномерности покрытия (при использовании ванны она достигает 160 %) и увеличения скорости нанесения покрытия (для рассматриваемых случаев в 1,7 раза).

В результате анализа работы определены следующие тезисы:

- теоретически обоснованы закономерности оценки толщины покрытия от технологических условий процесса микродугового оксидирования алюминия и его сплавов. Рассмотрены основные технологические факторы, которые определяют эксплуатационные свойства формируемых покрытий;

- определено изменение толщины формируемых в процессе микродугового оксидирования алюминия покрытий при использовании точечного катода;

- экспериментально установлено, что наилучшие результаты по равномерному распределению толщины покрытия в процессе микродугового

оксидирования дает условие плоскопараллельной установки электродов (катодов) относительно плоскости оксидируемого образца.

1.6 Модифицирование поверхности МДО-покрытий функциональными материалами

В диссертационном исследовании рассматривается возможность создания композиционных керамических покрытий за счет МДО композиционных подложек (на основе алюминия), что является инновационным подходом. Однако на сегодняшний день модифицирование МДО-покрытий осуществляется за счет введения в электролит порошковых материалов, преимущественно наноразмерных или микроразмерных. По сути, исследование МДО в электролитах-суспензиях является самостоятельным, перспективно развивающимся направлением.

Известны работы [75,76], в которых были изучены электролиты для МДО с оксидными и бескислородными тугоплавкими соединениями. В качестве электролита был использован раствор, содержащий гидроксид калия и гексаметафосфат натрия ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$) – стабилизатор. В качестве подложки были использованы композиции, содержащие алюминий с магнием, а также алюминий с магнием и медью. Дополнительно для модифицирования поверхности были использованы следующие ультрадисперсные порошки:

- аэросил АЭ (SiO_2);
- аэросил-амино АЭА ($\text{Si-O-CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$);
- титаносиликат ТС ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$);
- алюмосиликат АС ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$).

В раствор электролита вводились такие растворимые соли, как Na_2SiO_3 , NaAlO_2 , $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{TiO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 . Основные свойства вводимых соединений выделены в таблицу 1.3, согласно работе [75].

Таблица 1.3 – Свойства соединений

Вводимый компонент	Размер частиц, мкм	t плав., °С	Плотность, кг/м ³	Микро-твердость, ГПа	Модуль упругости, ГПа
			материала		
1. α -Al ₂ O ₃	<20-50	2054	3970	20,2	370
2. TiO ₂	<50	1870	4240	10,7	273
3. Cr ₂ O ₃	<50	2330	5210	27,3	–
4. ZrO ₂	<50	2900	5560	12,8	168
5. B ₄ C	<100	2500	2520	40,0	296
6. TiC	<20	3540	4920	34,0	484
7. BN	10÷20	3470	2300	8,2	720
Ультрадисперсные порошки			насыпная		
1. Аэросил	10 ⁻³ -10 ⁻²	-	60	-	-
2. Аэросил-амино	10 ⁻³ -10 ⁻²	-	90	-	-
3. Титаносиликат (12% TiO ₂)	10 ⁻³ -10 ⁻²	-	110	-	-
4. Алюмосиликат (10% Al ₂ O ₃)	0,1-0,5	-	320	-	-

Следует обратить внимание на процесс приготовления электролита. В дистиллированной воде сначала растворялась щелочь, затем расчетным способом осуществлялось введение соли и порошковых материалов. В процессе МДО для поддержания частиц во взвешенном состоянии через электролит проходили пузырьки воздуха (барботаж). Внимание было уделено и температуре электролита, постоянное охлаждение до комнатной температуры.

Подложки из алюминиевых сплавов для МДО имели форму дисков толщиной 6 мм и диаметром 15 и 10 мм. Продолжительность МДО

составляла от 15 до 70 минут, плотность анодно-катодного тока имело суммарное значение порядка 15 А/дм².

Для трибологических испытаний была использована классическая схема «диск-палец». В качестве контртела выступал абразивный круг с крупнозернистым карбидом кремния [76]. Отношение линейного износа к пути трения определялось как интенсивность изнашивания.

В таблице 1.4 представлены характеристики синтезированных покрытий. Для сравнения следует уточнить, что в стандартном силикатно-щелочном электролите покрытия обладают параметрами, согласно таблице 1.5.

Таблица 1.4 – Характеристики покрытий [76]

№	Электролит	Время МДО, мин.	Толщина покрытия, мкм	Микротвердость, ГПа	Интенсивность изнашивания, $I \cdot 10^6$
1	КОН + АС + Na ₂ SiO ₃	60	70	-/11,58*	-/8,94
2	КОН + NaAlO ₂	70	110	-/11,48	-/4,36
3	КОН + АС + NaAlO ₂	60	125	10,09/10,15	6,53/14,1
4	КОН + Na ₆ P ₆ O ₁₈ + TiO ₂	60	120	8,31/-	15,48/-
5	КОН + Na ₆ P ₆ O ₁₈ + TiO ₂ + NaAlO ₂	60	80-100	-/10,14	-/11,17
6	КОН + Na ₆ P ₆ O ₁₈ + TiC	60	210	-	-
7	КОН + Na ₆ P ₆ O ₁₈ + TiC + NaAlO ₂	50	-	-/8,93	-/7,85
8	КОН + Na ₆ P ₆ O ₁₈ + BN	60	100	-/8,85	-/10,90
9	КОН + Na ₆ P ₆ O ₁₈ + BN + NaAlO ₂	60	110	-	-

10	КОН + Na ₆ P ₆ O ₁₈ + ZrO ₂	60	70-110	10,12/-	15,48/-
11	КОН + Na ₆ P ₆ O ₁₈ + ZrO ₂ + Na ₂ SiO ₃	30	90	-	-
12	КОН + Na ₆ P ₆ O ₁₈ + Cr ₂ O ₃	50	100	-/7,82	-/14,83
13	КОН + Na ₆ P ₆ O ₁₈ + Cr ₂ O ₃ + Na ₂ SiO ₃	30	85	-	-
14	КОН + АЭ	30	120-140	-	-
15	КОН + АЭ + K ₂ TiO ₃ ·4H ₂ O	30	180	-	-
16	КОН + ТС	25	140	-	-
17	КОН + ТС + K ₂ Al ₂ O ₄ ·3H ₂ O	25	200	-	-
18	КОН + АЭА	30	160	-	-
19	КОН + АЭА + KMnO ₄	15	140	-	-
20	КОН + АС	60	140	13,01/15,48	9,37/5,01
21	КОН + АС + Na ₆ P ₆ O ₁₈	30	120	9,04/-	17,0/-

*– В дробных выражениях в числителе приводятся данные по сплаву алюминий – магний, в знаменателе приводятся данные по сплаву алюминий – медь – магний.

Таблица 1.5 – Данные для сравнения в результате МДО в стандартном силикатно-щелочном электролите

Сплав	Микротвердость, ГПа	Интенсивность изнашивания, I · 10 ⁶
Al-Mg	10,1	10,46
Al-Cu-Mg	13,1	6,32

Можно наблюдать, что при определенных условиях износостойкость покрытий после МДО в электролитах-суспензиях превосходит показатели, полученные в стандартном электролите, например эксперимент № 20, согласно таблице 1.4. Также износостойкость таких покрытий несколько меньше по сравнению с МДО в алюминатном электролите (эксперимент № 2). Определяющим фактором является тот факт, что продолжительность МДО в электролитах-суспензиях существенным образом сокращается, в 2-3 раза (эксперимент № 14-19, 21).

Сравнение прочностных характеристик покрытий дополнительно анализируется графиком, согласно рисунку 1.6.

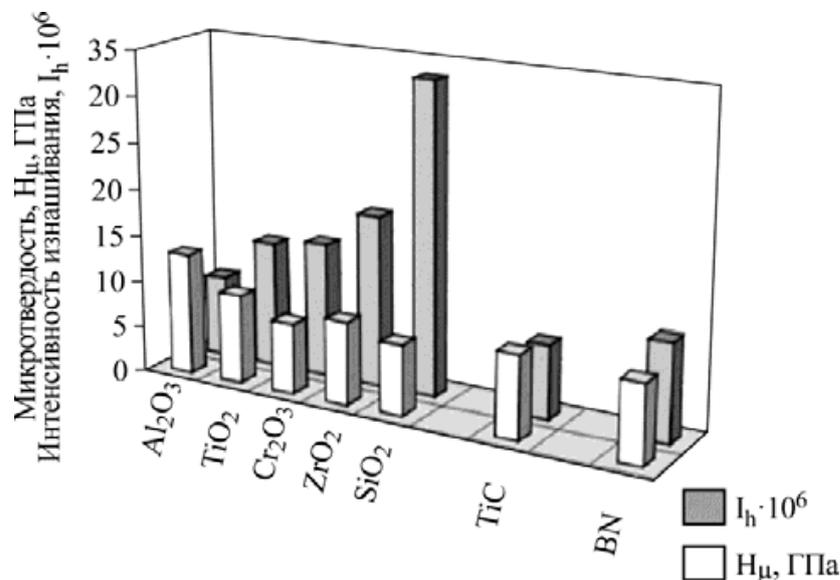
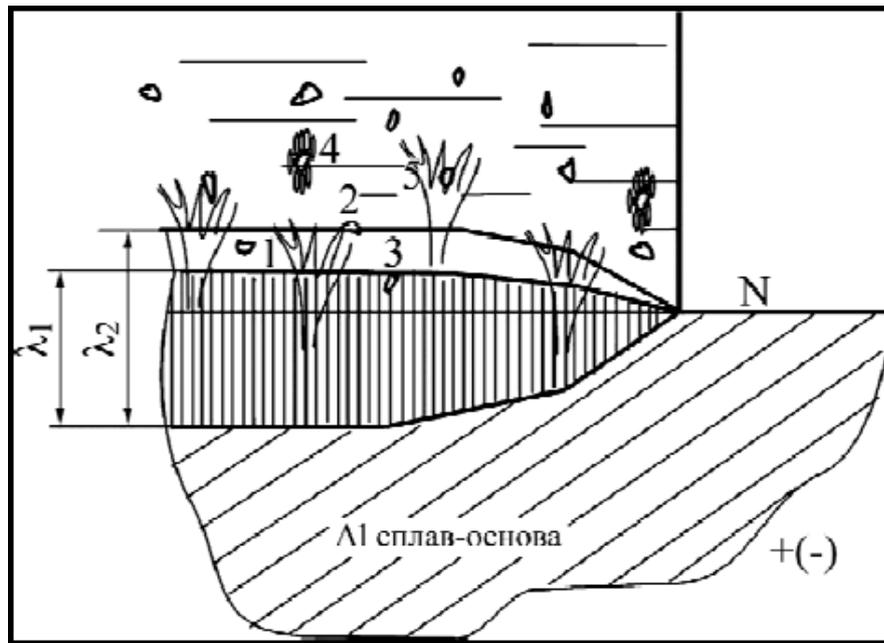


Рисунок 1.6 – Сравнительные характеристики прочностных свойств покрытий [76]

Наилучшие свойства демонстрируют электролиты с введением порошков Al_2O_3 , TiC и BN.

Схема формирования покрытий в электролитах-суспензиях продемонстрирована на рисунке 1.7. В стандартных электролитах в процессе МДО покрытие формируется преимущественно вглубь материала подложки (λ_1 порядка 70 % от общей толщины покрытия). В то время как в электролитах суспензиях данный показатель λ_2 составляет порядка 50 %.

Порошковые материалы модифицируются преимущественно в поверхностный слой керамического покрытия.



- 1 – частица порошка в неизменном состоянии;
- 2 – химическое соединение с компонентами электролита;
- 3 – частица порошка, встроенная в кристаллическую решетку оксида алюминия;
- 4 – частица порошка в оболочке стабилизирующих полярных молекул (антикоагулянтов);
- 5 – частица порошка в зоне воздействия микроразряда [76]

Рисунок 1.7 – Схема модели механизма формирования МДО-покрытий в электролитах-суспензиях

Порошковые материалы модифицируют поверхность следующими способами:

- без изменения химического состава (1);
- образуя химическое соединение непосредственно с электролитом (2);
- образуя химическую связь с материалом оксидируемой подложки (3), в частности с оксидом алюминия или муллитом.

Контроль и регулирование данного процесса не представляется возможным, так как свой вклад вносят такие факторы как природа и тип соединений, размер частиц внедряемых порошков.

Порошковые материалы, представленные в данной части обзорного исследования диссертации внедряются в покрытие без изменения химического состава, в неизменном состоянии, в то время как алюмосиликат превращается в оксид кремния, нитрида бора в покрытии не наблюдается.

В зоне электрических разрядов тугоплавкие соединения (5) могут быть подвержены термическому разложению [75]. В таком случае новые соединения могут локализованы в оксидной матрице покрытия.

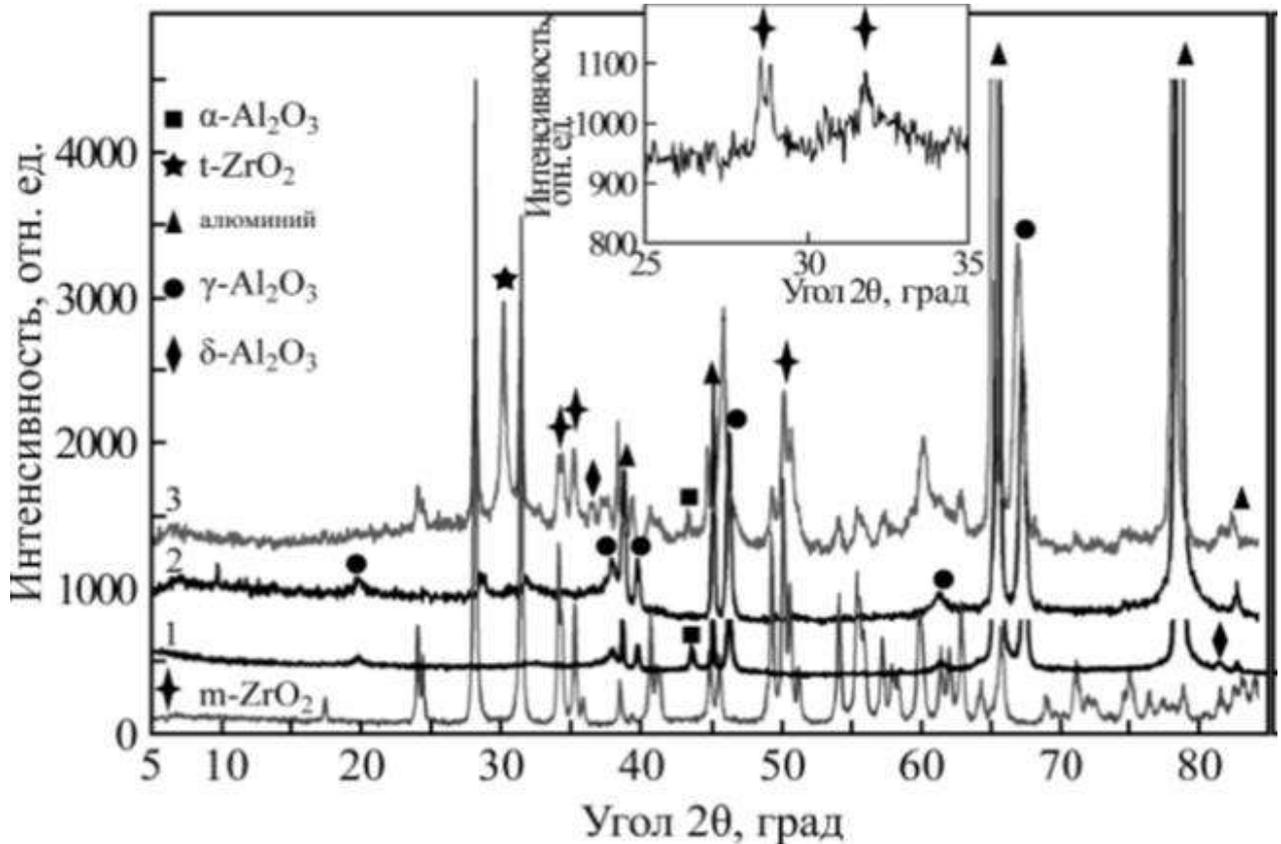
Равномерность распределения модифицирующих добавок в формируемых покрытиях зависит во многом от дисперсионных способностей порошков. Стабилизация электролита проходит лучше при использовании ультрадисперсных порошков.

Интерес представляет работа [77], в которой описаны результаты исследований по введению в МДО-покрытия оксида циркония. Для формирования покрытий был использован следующий технологический режим: постоянный анодный ток плотностью 5 и 10 А/дм², электролит силикатно-щелочной (5,6 г/л Na₂SiO₃·5H₂O + 2,8 г/л KOH) и фосфатный (15 г/л Na₆P₆O₁₈), осуществление перемешивания электролитов с введением 2 г/л наночастиц оксида циркония моноклинной модификации фракцией порядка 150-300 нм, поддержание температуры электролита 20 °С, продолжительность процесса 20 и 40 минут.

Эксперимент показал, что оксид циркония модифицирует формируемое покрытие следующими способами, в виде частиц на поверхности, в виде частиц в устьях открытых пор, в ячеистую структуру основной массы покрытия на основе оксида алюминия, во включения, обогащенные кремниевой составляющей.

При этом авторы отмечают, что введение оксида циркония смещает основной процесс МДО в сторону формирования γ -Al₂O₃, а не корунда. Покрытие характеризуется ячеистой структурой, что может говорить о реакциях плавления. Однако атомное соотношение Zr-Al составляет диапазон 0,02-0,29. При повышении плотности тока в покрытии также

обнаруживается переход от моноклинной к тетрагональной модификации оксида циркония, данная модификация является стабильной в области температур 1172-2347 °С, рисунок 1.8. Аналогичное формирование покрытий характерно при применении фосфатного электролита.



$m\text{-ZrO}_2$ – нанопорошок моноклинного диоксида циркония;

1 – МДО-покрытие, сформированное на алюминии в силикатно-щелочном электролите без наночастиц в течение 20 мин при плотности тока 5 А/дм²;

2 – МДО-покрытие, сформированное на алюминии в силикатно-щелочном электролите с добавкой 2 г/л наночастиц ZrO_2 в течение 20 мин при плотности тока 5 А/дм²;

3 – МДО-покрытие, сформированное на алюминии в силикатно-щелочном электролите с добавкой 2 г/л наночастиц ZrO_2 в течение 40 мин при плотности тока 10 А/дм². На вставке показаны пики моноклинного ZrO_2 для

2 [77]

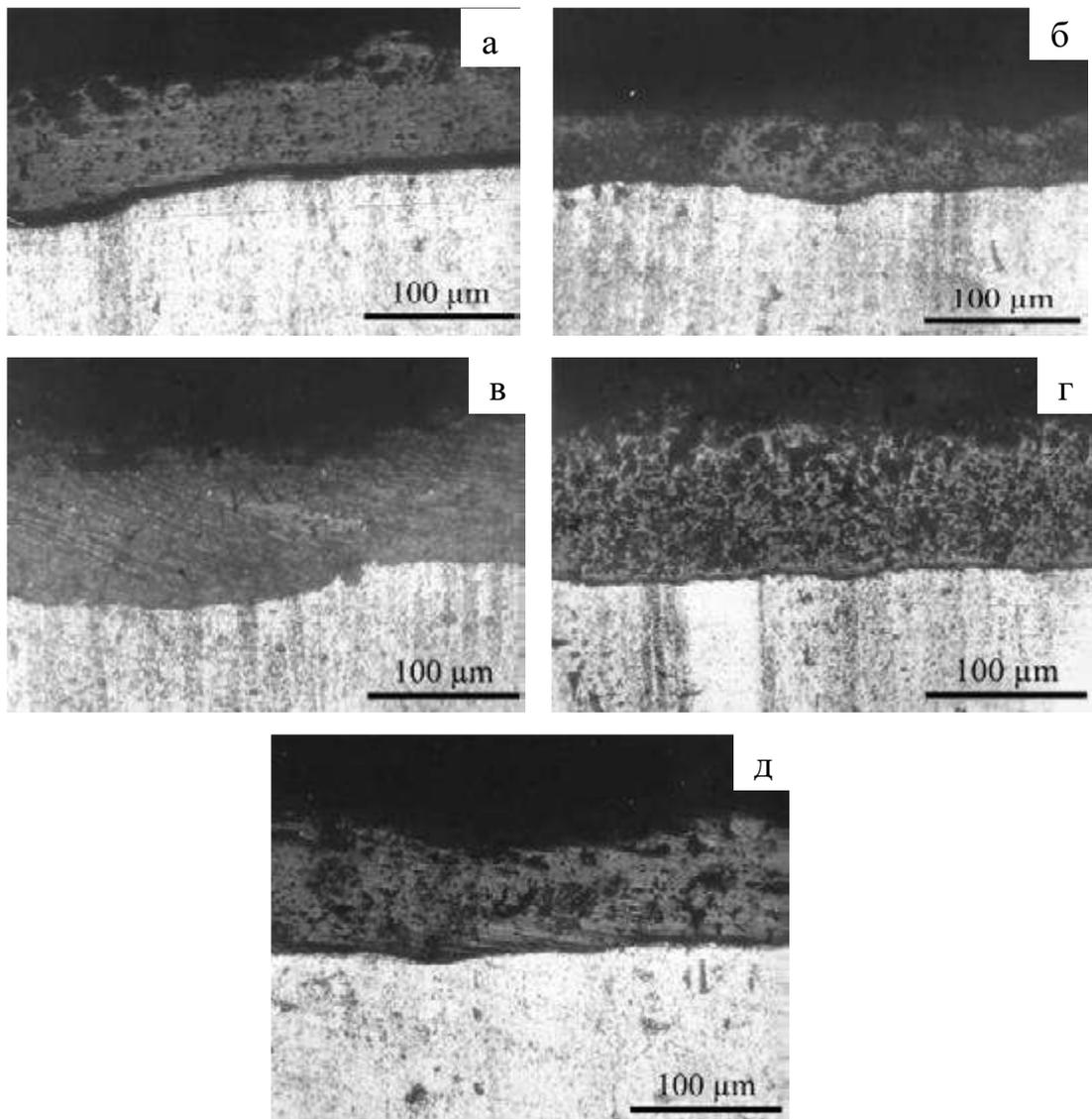
Рисунок 1.8 – Характерные дифрактограммы МДО-покрытий на алюминии

Введение оксида циркония в МДО-покрытия осуществлялось в работе [78]. Для модификации был использован нанопорошок керамического компонента концентрацией 2 и 5 г/л. Нанопорошки были получены методом химического осаждения, а также в плазме СВЧ-разряда. МДО проводилось в катодно-анодном режиме при плотности тока $5,5 \text{ А/дм}^2$ в течение 50, 100 и 150 минут.

Практические результаты показали, что нанопорошки оксида циркония существенным образом влияют на физико-механические характеристики формируемых покрытий.

При непродолжительном времени МДО 50 и 100 минут в электролите – суспензии наблюдается уменьшение прироста толщины покрытия, по сравнению с использованием стандартного электролита. Однако по достижении 150 минут продолжительности эксперимента при повышенном содержании оксида кремния 5 г/л толщина покрытия интенсивно растет. Отмечается, что при использовании нанопорошков, полученных химическим осаждением, на поверхности покрытия наблюдается рыхлый слой, который требует удаления спустя 5 минут начала проведения МДО. После удаления рыхлого слоя технологический процесс идет стабильно без дальнейших затруднений.

Экспериментально определено, что способ получения нанопорошка влияет на морфологические особенности покрытий, в частности на открытую пористость. При использовании нанопорошков, полученных химическим осаждением, повышение их концентрации в электролите приводит к снижению пористости. В случае использования нанопорошков из плазмы СВЧ-разряда наблюдается противоположная картина. На рисунке 1.9 можно наблюдать морфологию изучаемых покрытий на алюминиевых сплавах В95.



а, б – 2 г/л; в, г – 5 г/л; д – без добавки;

Способ получения нанопорошков:

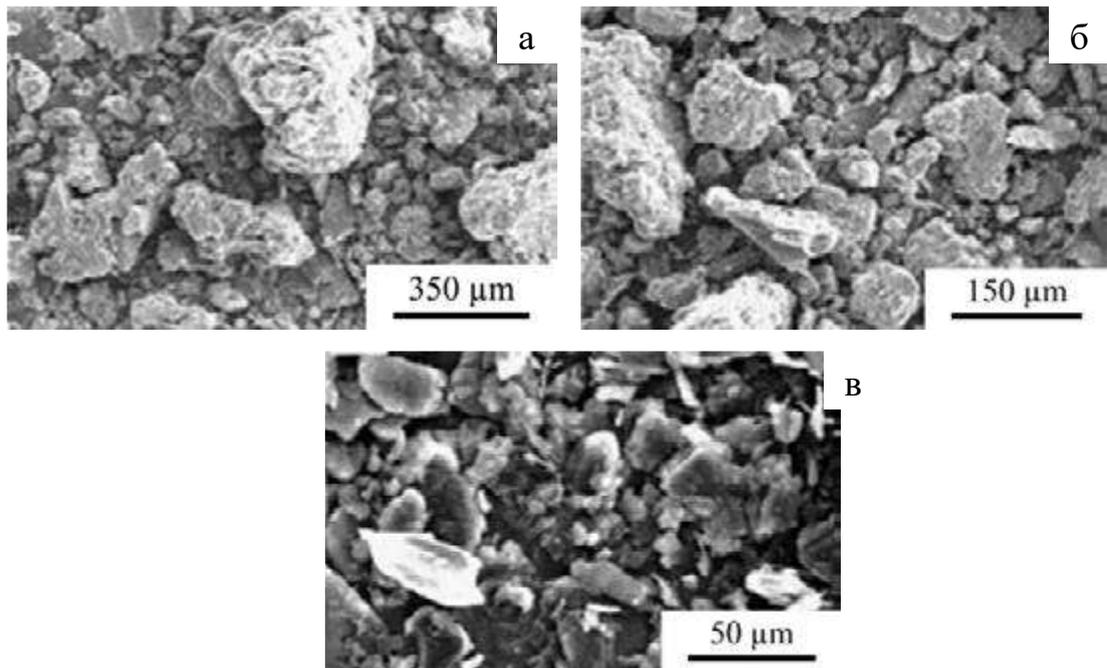
а, в – Плазма СВЧ-разряда; б, г – Химическое осаждение [78]

Рисунок 1.9 – Морфология покрытий, МДО в течение 150 минут, добавки нанопорошка оксида циркония

Наилучшие результаты демонстрируют покрытия, формируемые методом МДО с нанопорошками оксида циркония из плазмы СВЧ-разрядов. Функциональные свойства покрытия (износостойкость и коррозионная стойкость) обеспечиваются повышением таких характеристик, как микротвердость, толщина, плотность и т.д.

Для повышения функциональных свойств покрытий в электролиты вводят углеродсодержащие компоненты: графит, углеродные нанотрубки, алмаз и т.д. Рассмотрим характерные работы в этой области.

Известна работа [79], посвященная модифицированию оксидируемой поверхности высокочистого алюминиевого сплава графитовыми частицами с размером зерна 70, 30 и 10 мкм, рисунок 1.10.

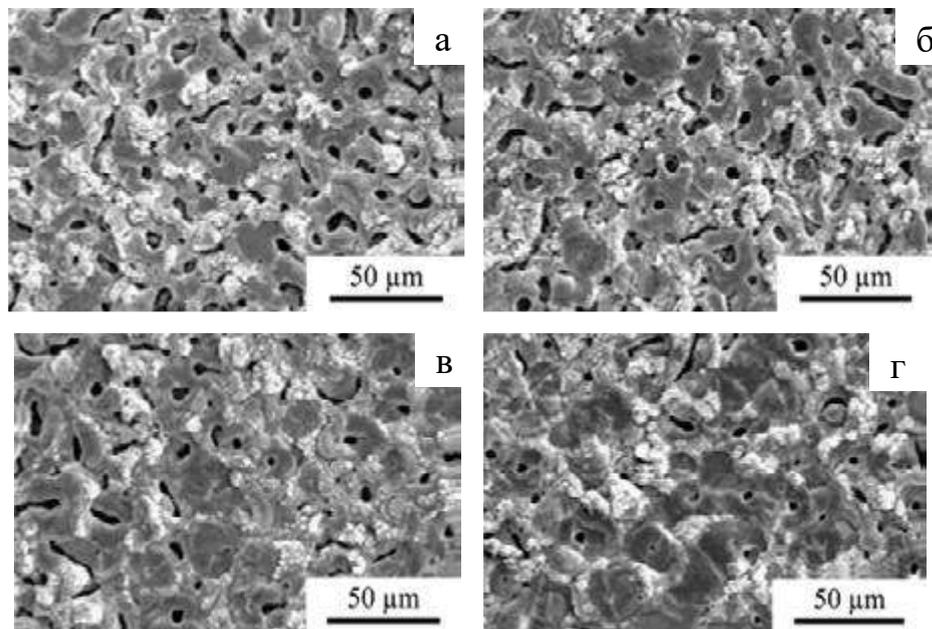


а – 70 мкм; б – 30 мкм; в – 10 мкм [79].

Рисунок 1.10 – Характерный вид частиц графита, вводимых в состав электролита в процессе МДО

Для МДО был приготовлен электролит следующего состава: 0,03 М жидкого стекла и 0,05 М щелочи. Частицы графита обладают гидрофобностью. Для поддержания частиц во взвешенном состоянии дополнительно применялось обезжиривание в трихлорэтилене с промывкой разбавленной азотной кислотой. Процесс МДО проводили при плотности постоянного анодного тока 5 А/дм^2 , продолжительность МДО составила 30 минут. Электролит перемешивался и подвергался охлаждению до комнатной температуры.

Практические результаты исследования показали, что частицы графита мелкой фракцией 10 мкм обладают способностью абсорбироваться на поверхность оксидируемой подложки. Это факт объясняется размерным соотношением частиц со средним диаметром открытых пор покрытия. Формируемые слои обладают небольшой шероховатостью в совокупности с высокой плотностью, что можно наблюдать на рисунке 1.11 при рассмотрении структуры оксидных МДО-покрытий. Авторы исследования рекомендуют покрытия такого рода для обеспечения коррозионной защиты металлов.



а – Без добавок; б – добавка графита фракцией 70 мкм;
 в – добавка графита фракцией 30 мкм;
 г – добавка графита фракцией 10 мкм [79]

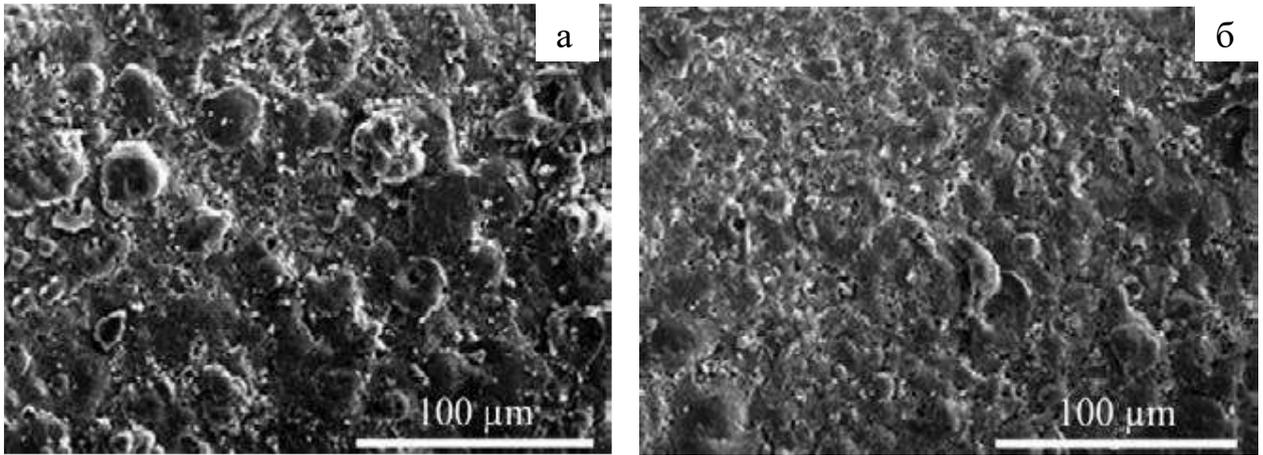
Рисунок 1.11 – Характерный структурный вид МДО-покрытий в электролите

При оценке антикоррозионных свойств модифицированных графитом покрытий приводятся результаты поляризационных исследований в результате выдержки образцов с покрытиями в 3,5 % растворе хлорида натрия, таблица 1.6.

Таблица 1.6 – Потенциодинамические поляризационные исследования покрытий

Покрытие	Потенциал коррозии (насыщенный каломельный электрод), В	Плотность тока коррозии, А/см ²
Без покрытия	-1,5016	$1,6226 \cdot 10^{-6}$
1. Без добавок графита	-1,5326	$3,2469 \cdot 10^{-9}$
С добавками графитового порошка со средним размером зерен 70 мкм	-1,5203	$5,0687 \cdot 10^{-9}$
С добавками графитового порошка со средним размером зерен 10 мкм	-1,5192	$2,9618 \cdot 10^{-10}$

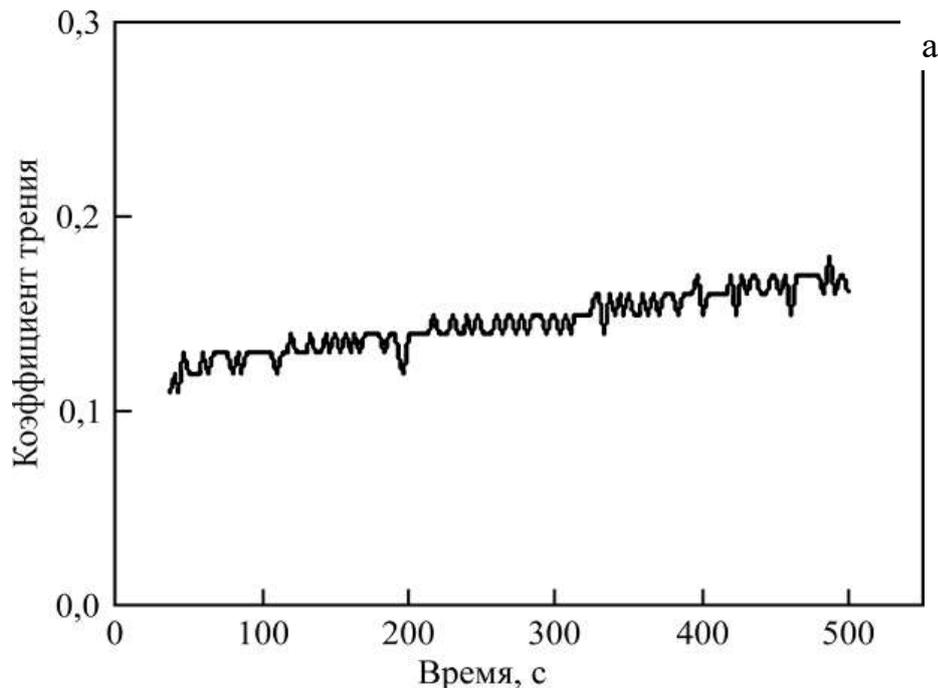
Для выполнения диссертационного исследования интересны результаты работы [80], в которой описывается способ получения антифрикционных самосмазывающихся покрытий. В качестве подложки использовался алюминиевый сплав 2024. Для МДО был использован электролит, содержащий композицию алюминат-графит в следующем соотношении: алюминат натрия 0,1 моль/л, частицы графита от 0 до 8 г/л. Электролит–суспензия подвергался стабилизации в присутствии 0,2 % эмульгатора. Процесс МДО проходил при плотности катодно-анодного тока 10 А/дм². В составе покрытия в результате МДО обнаруживаются преимущественно фазы γ -Al₂O₃ и корунда, модифицированы небольшим количеством графита, согласно рисунку 1.12. Отмечается, что введение графита существенно улучшает однородность поверхности, уменьшая тем самым пористость.

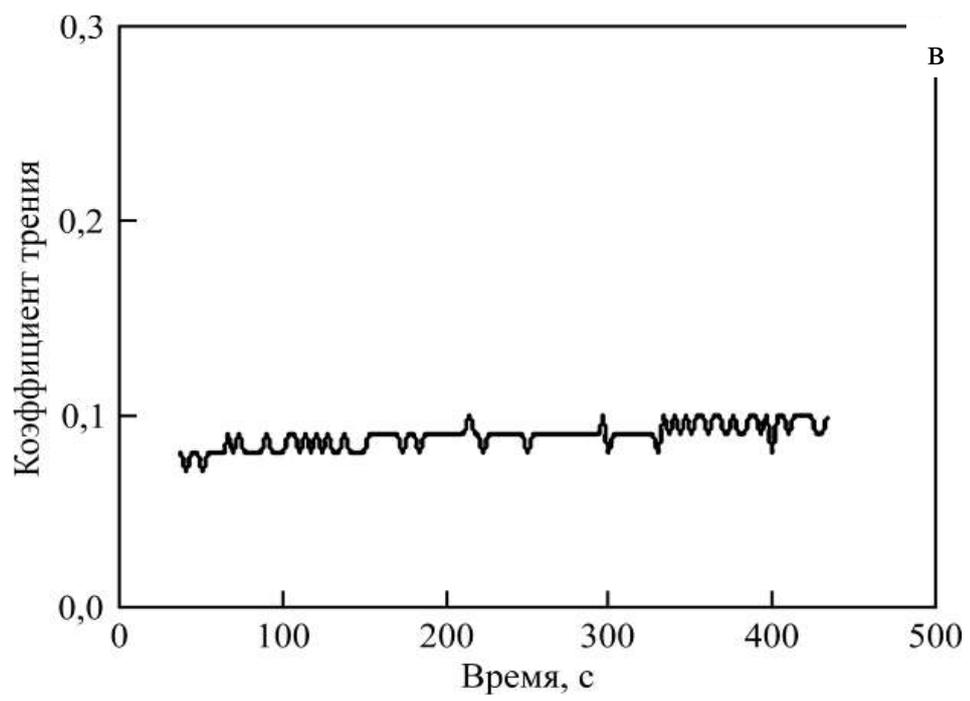
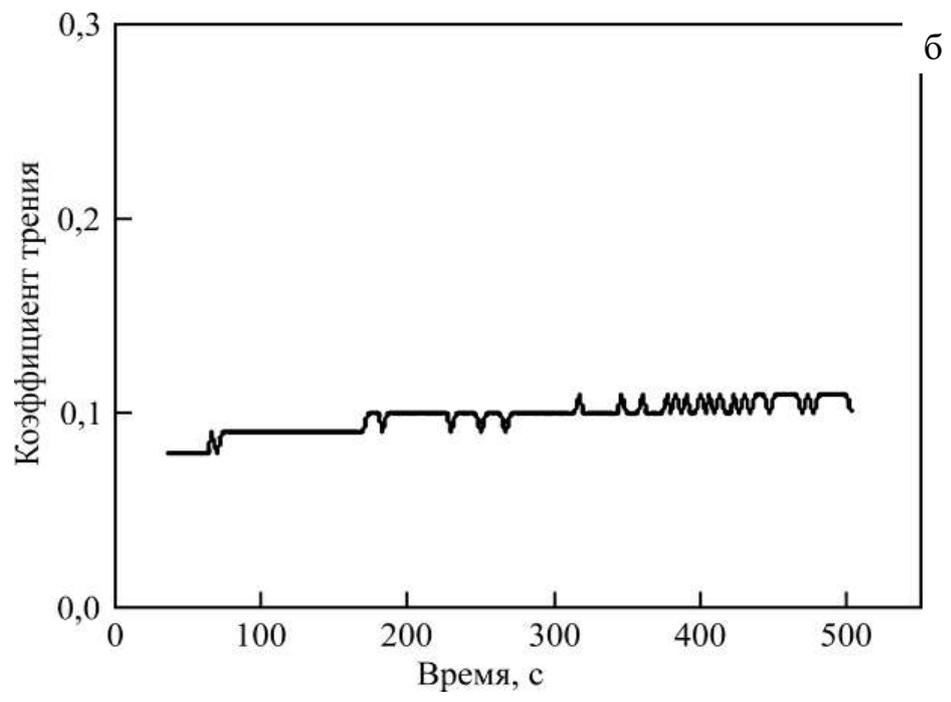


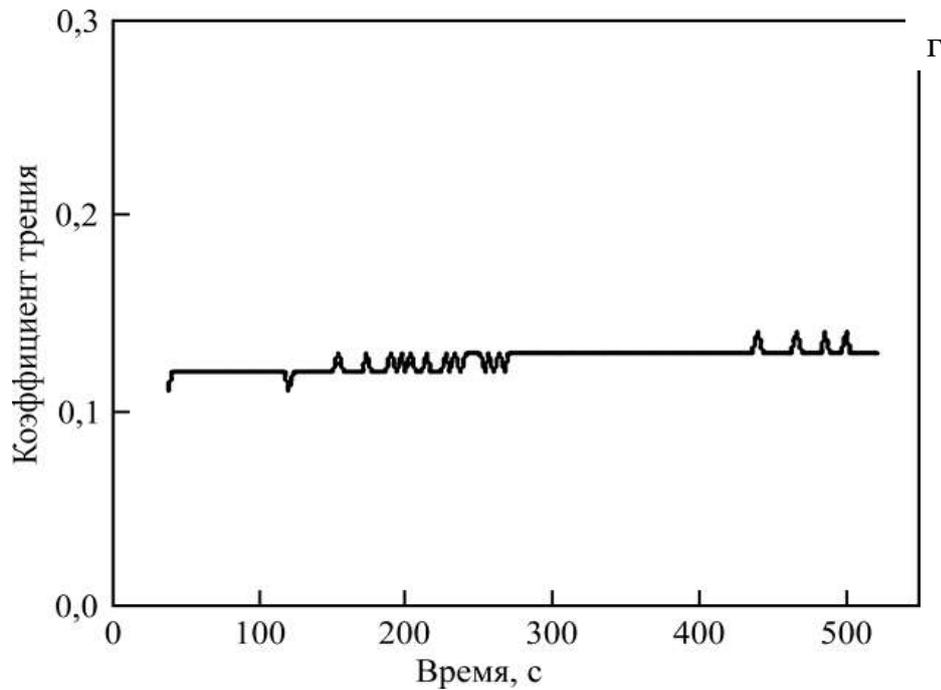
а – без добавок графита; б – с добавками частиц графита 4 г/л [80]

Рисунок 1.12 – Характерная поверхность покрытия после МДО в
алюминатном электролите

В рассматриваемой работе оценены антифрикционные свойства синтезируемых покрытий. Экспериментально определена оптимальная концентрация графита в электролите порядка 4 г/л, которая характеризуется формированием покрытий с минимальным коэффициентом трения порядка 0,09 в паре трения с керамическим шариковым подшипником из нитрида кремния, рисунок 1.13. Отмечается, что при толщине покрытия порядка 23 мкм микротвердость достигает максимального значения 890 кг/мм².







а – 0 г/л; б – 2 г/л; в – 4 г/л; г – 8 г/л [80]

Рисунок 1.13 – Определение коэффициента трения на сформированных МДО-покрытиях в зависимости от содержания частиц графита

В работе [81] авторами предпринята попытка введения в МДО-покрытия многостенных углеродных нанотрубок (УНТ). В качестве объекта исследований использован алюминиевый сплав 7075. Диаметр УНТ составил порядка 30 нм. Был использован электролит следующего состава: 0,16 моль/л жидкого стекла, 0,27 моль/л гидроксида калия и 0,09 моль/л фторида калия. УНТ вводились в электролит в количестве 150 мл/л. МДО осуществляли при плотности постоянного анодного тока 15 А/дм^2 , продолжительность МДО 10 минут при охлаждении электролита до комнатной температуры. Экспериментально установлено что УНТ внедряются во внешний пористый слой формируемого покрытия, рисунок 1.14. Известно, что нанотрубки обладают структурной стабильностью, а значит:

- не подвергаются растворению;
- не подвергаются ионизации;
- не вступают в электрохимические реакции с раствором.

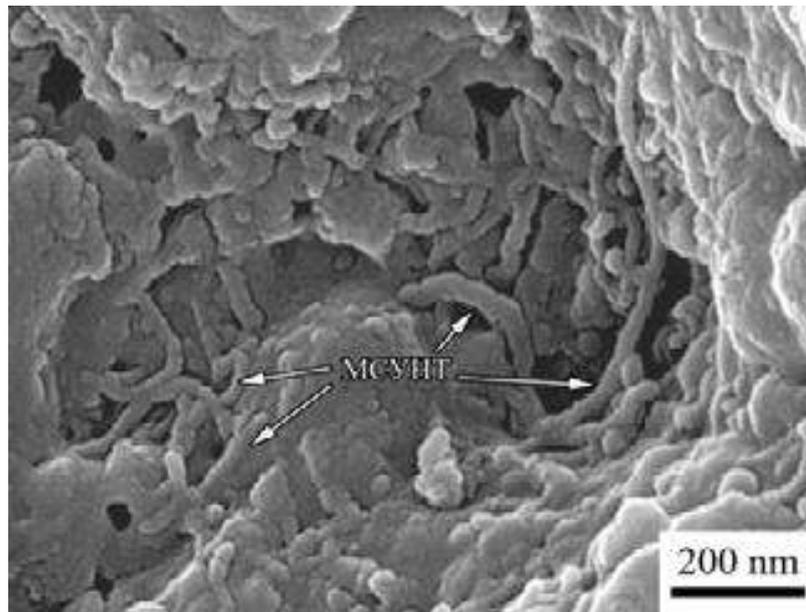


Рисунок 1.14 – Характерный структурный вид МДО-покрытия, модифицированного УНТ [81]

Авторы полагают, что внедрение нанотрубок в покрытие достигается посредством электрофореза. Схему внедрения можно наблюдать на рисунке 1.15.

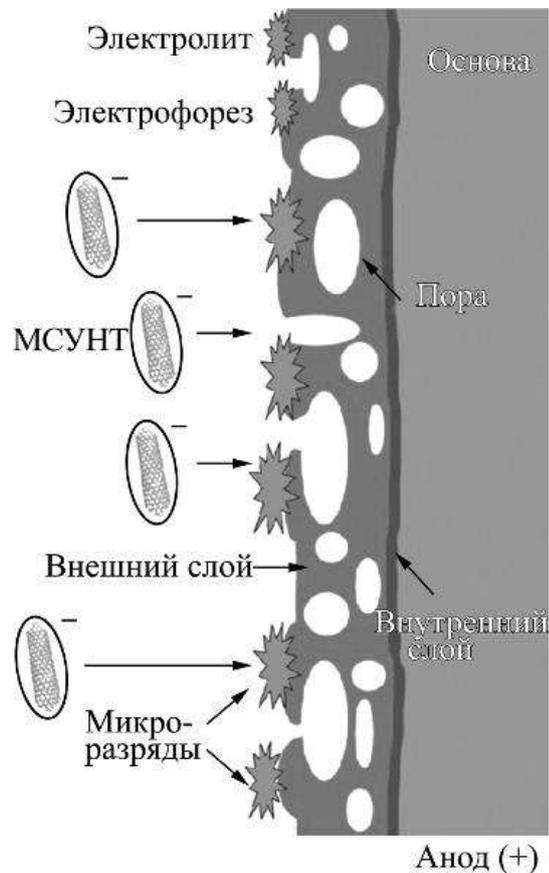


Рисунок 1.15 – Схема внедрения УНТ в покрытие из электролита-суспензии

При прохождении электрического тока через электролит нанотрубки получают отрицательный поверхностный заряд, вследствие чего перемещаются в сторону открытых пор в формируемом покрытии, которые выступают фактически как активные аноды.

В работе также отмечается, что с увеличением плотности постоянного анодного тока электрофоретический процесс может идти быстрее, так как в зонах микрозарядов повышается вероятность образования плазмы. Напряжение зажигания электрических разрядов в электролитах-суспензиях с УНТ понижается с 275 до 225 В. Сформированные покрытия обладают пониженной пористостью, а также высокими антикоррозионными свойствами, таблица 1.7.

Таблица 1.7 – Сравнение плотности тока коррозии для МДО-покрытий

Образец	Плотность тока коррозии, А/см ²
Сплав 7075 без покрытия	$2,31 \cdot 10^{-7}$
МДО покрытие без введения УНТ	$4,6 \cdot 10^{-9}$
МДО-покрытие с введением УНТ	$8,33 \cdot 10^{-10}$

В работе [82] в катодно-анодном режиме при плотности тока 5,5 А/дм² в процессе МДО алюминиевого сплава В95 в силикатно-щелочной электролит вводились ультрадисперсные частицы алмаза фракцией 5-7 нм. Состав электролита был следующий: 9 г/л жидкого стекла и 2 г/л гидроксида натрия. Введение порядка 5 г/л ультрадисперсного алмаза кардинальным образом изменяет морфологию формируемых покрытий, происходит внедрение в глобулярную керамическую структуру, рисунок 1.16.

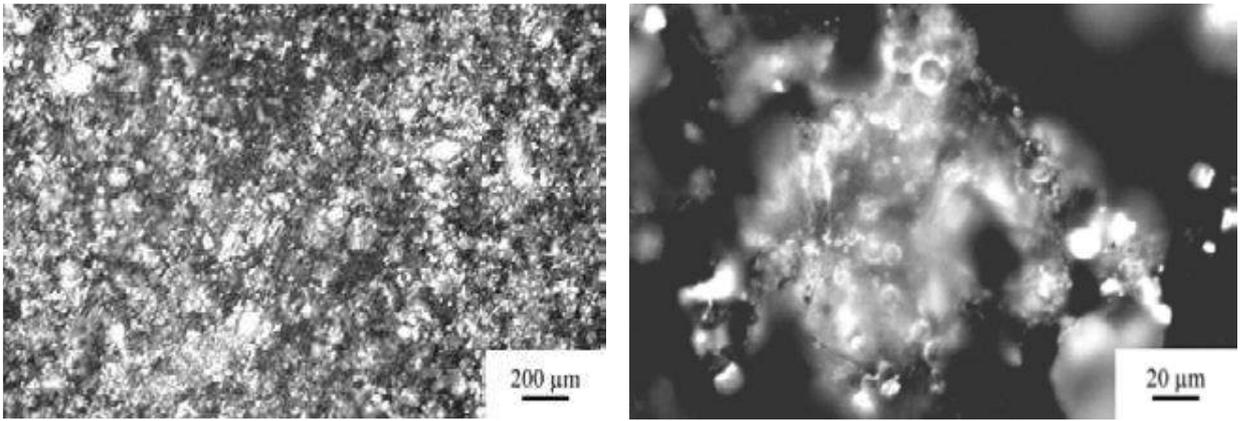


Рисунок 1.16 – Характерный вид структуры МДО-покрытий с включением нанодисперсных алмазов при разных увеличениях

На рисунке 1.17 представлена зависимость изменения открытой пористости и толщины сформированных МДО-покрытий от продолжительности процесса (ключевые точки составили 30,60, 90 минут).

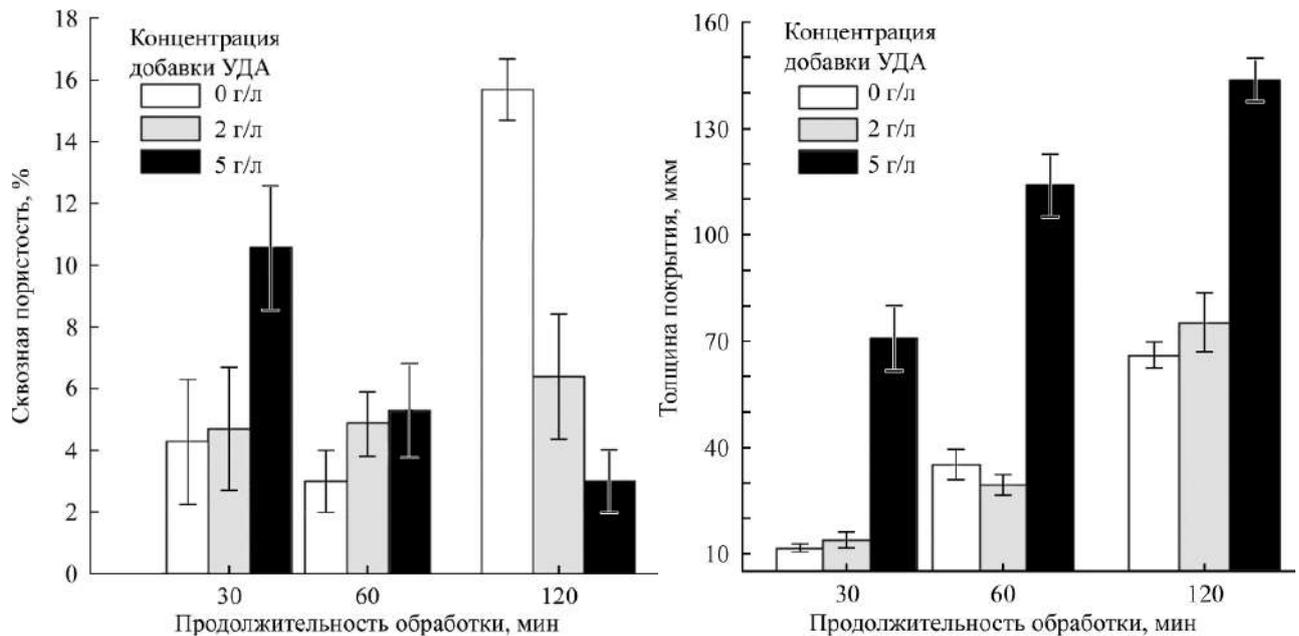


Рисунок 1.17 – Зависимость характеристик покрытий, модифицированных ультрадисперсными алмазами, от продолжительности МДО

Экспериментально определено, что введение ультрадисперсных алмазов в электролит существенным образом повышает толщину формируемых покрытий [83].

1.7 Способы нанесения функциональных покрытий на поверхность металлов

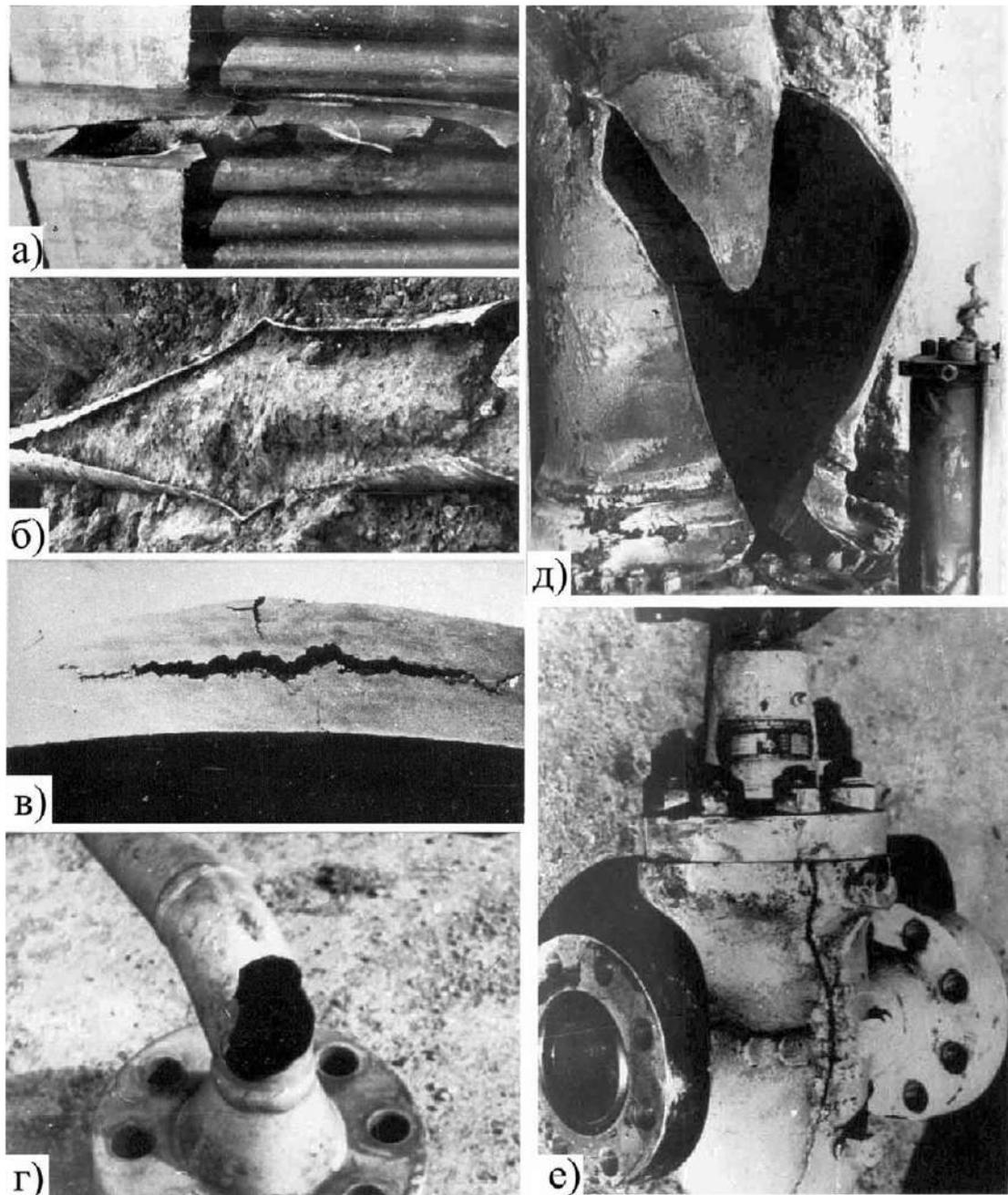
Поверхностное взаимодействие стальных деталей с агрессивными средами зачастую приводит к коррозионному или механическому разрушению. Наиболее характерно данный факт проявляется в атомной отрасли, а также в газовой промышленности. Негативное влияние на сталь в частности оказывает сероводород, который приводит как к сульфидному растрескиванию, так и к водородному охрупчиванию. Разрушение стальных материалов является критичным для работы конструктивного элемента, о чем свидетельствуют работы [84-90].

Такие конструктивные стальные элементы, как детали насосов и арматуры, подвергаются изнашиванию в парах трения.

На рисунке 1.18 показаны характерные примеры коррозионных и механических разрушений металлических конструктивных элементов.

Для защиты металлов от «наводораживания» используют алюминиевые покрытия [91]. Практика применения покрытий такого рода осуществляется для защиты изделий нефтегазовой отрасли. Алюминиевые покрытия обладают водонепроницаемостью или экранирующим действием к водороду, что является важным критерием в условиях контактной работы с сероводородом. Водонепроницаемостью обладают также и другие металлы, такие как цинк, кадмий, медь [92-94].

На сегодняшний день в научной литературе присутствует достаточное количество достоверных данных по способам защиты металлических изделий композиционными (металлокерамическими и керамическими) покрытиями [95-97]. Следует признать, что при всех положительных характеристиках алюминия, он обладает низким сопротивлением к износу. Наличие при контактном взаимодействии абразивных частиц приводит к быстрому изнашиванию алюминиевых покрытий. Способность противодействия алюминия к коррозии во многом определяется наличием на его поверхности природной оксидной пленки, которая легко охрупчивается.



а – насосно-компрессорные трубы;

б – участок газопровода;

в – расслоение в газопроводе УКПГ;

г – сборка;

д – патрубок крана;

е – задвижка

Рисунок 1.18 – Критическое коррозионное или механическое разрушение металлических деталей, применяемых в промышленности

Для одновременной защиты от коррозии и износа перспективно применять функционально-градиентные покрытия, в которых каждый слой выполняет специальную функцию. Как правило, нижний слой является коррозионностойким, а верхний обеспечивает защиту от внешнего абразивного воздействия. Возможно применение так называемых дисперсно-упрочненных материалов, которые состоят из матрицы твердой фазы с металлическим компонентом-протектором.

В работе [98] описан метод синтеза композиционного покрытия, состоящего из двух слоев. Первый слой покрытия заданной толщины наносят при помощи вакуумного напыления. После этого в разряде газа под давлением на поверхность термически воздействуют. В результате чего образуется защитное высокотвердое покрытие на основе карбидов, боридов, нитридов и т.д.

В работе [99] описан перспективный способ нанесения алюминиевых покрытий с включениями тугоплавких компонентов плазменным методом. Для напыления используют плакированные порошки, например композиция Al_2O_3-Al , ZrO_2-Al .

Для повышения коррозионной стойкости и прочности на алюминиевые покрытия наносят слои оксида алюминия (корунда). Следует отметить, что использование алюминиевой основы целесообразно прежде всего с экономической точки зрения.

Известны работы по совместному нанесению алюминиевого и оксидного покрытия [100-103]. Алюминиевое покрытие наносится плазменным методом. Затем покрытие подвергается анодированию, ионной имплантации, оксидированию в искровом разряде. При микродуговом оксидировании керамический слой имеет химическую связь с металлическим алитированным слоем. Отмечается, что за счет оксидирования уменьшается пористость внутреннего слоя покрытия.

К настоящему времени алюминиевые покрытия можно наносить на металлические изделия многими известными методами [104]. Например,

известен способ прокатки алюминия по поверхности стального материала. Предварительно сталь разогревают до 200 °С, а алюминий до 450 °С. Формируемый биметалл имеет высокую коррозионную защиту, а также способность изгибаться и штамповаться.

Покрытия возможно получать из алюминиевых порошковых материалов следующими технологичными методами [105-107]:

- электростатический;
- электрофоретический;
- детонационный.

При использовании электростатического метода дополнительно проводят прокатку металла, что повышает адгезию покрытия. Электрофоретический метод предполагает модифицирование алюминиевого порошка углеродом, разрушающим в процессе термического уплотнения оксидную пленку алюминия.

Зачастую на стальные материалы наносят покрытия из расплава. Это приводит к интенсивным диффузионным процессам, вследствие чего поверхность металла насыщается твердыми растворами, так как происходит растворение алюминия в железе. Фактически формируемое покрытие имеет прилегающий переходный слой к стальной основе и внешний слой на основе алюминия. В работах отмечается хрупкость переходного слоя и прогнозируемые низкие механические характеристики таких покрытий. Для уменьшения содержания интерметаллидов в ванну расплава вводят специальные добавки (кремний, бериллий или медь). Покрытия из расплава характеризуются толщиной порядка 20-25 мкм [108,109].

Формирование алюминиевых покрытий газопламенным методом приводит к образованию пористости со средним диаметром пор порядка 20 мкм. Деформирование частиц порошка с частичным его окислением приводит к повышению твердости покрытий, однако из-за наличия сквозной пористости покрытия не обладают высокими антикоррозионными свойствами.

В работе [110] приводятся сведения о так называемых диффузионных покрытиях из порошковых алюминиевых смесей. В процессе диффузии образуются интерметаллидные слои на основе Fe_2Al_5 . Сообщается, что нанесение алюминиевого покрытия в тлеющем разряде является более производительным, чем диффузионное алитирование (в 11-14 раз).

Для нанесения беспористых алюминиевых покрытий действенными являются методы вакуумного напыления. Для реализации данного способа подложку предварительно нагревают электронно-лучевым способом до температуры порядка $320\text{ }^\circ\text{C}$. [111-113]. Для повышения износостойкости дополнительно поверхность покрытия покрывается диоксидом кремния, согласно работе [114].

В работах [115,116] предложен способ электроосаждения алюминия на металлическую поверхность из органических жидкостей.

Со времен первых работ Херли и Виера [117] электроосаждение из ионных жидкостей превратилось в значительную область электрохимии [118–120]. Основное внимание уделяется металлам и сплавам, которые не могут быть электроосаждены из водных растворов электролитов, а в первую очередь речь идет об алюминии. Хотя электроосаждение алюминия является коммерческим процессом [121], обычные электролиты состоят из легковоспламеняющихся ароматических углеводородов и алюминийорганических соединений. Хлоралюминатные ионные жидкости [122] и их аналоги с глубоким эвтектическим растворителем [123] безопаснее в обращении и менее опасны для окружающей среды. Они состоят из AlCl_3 в качестве источника алюминия и либо органической хлоридной соли (например, алкилзамещенного имидазолия или хлорида пиридиния) в первом случае или поляризующегося органического соединения (например, мочевины) в последнем случае.

В ионных жидкостях электрохимическая реакция, приводящая к электроосаждению алюминия, представляет собой трехэлектронное восстановление координированного ненасыщенного иона $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$:



В глубоких эвтектических растворителях существует следующее равновесие образования комплексов с поляризуемым органическим соединением, которое приводит к образованию катионов Al:



В этом случае предполагается, что трехэлектронное восстановление катионов частиц алюминия является реакцией, влияющей на осаждение алюминия. В обоих случаях основной комплекс Льюиса $[\text{AlCl}_4]^-$ сложнее восстановить, чем соответствующий катион. Для ионных жидкостей это катион имидазолия или пиридиния. Следовательно, для того, чтобы иметь возможность осадить алюминий из ионных жидкостей или глубоких эвтектических растворителей, электролит должен быть кислотным по Льюису и, следовательно, содержать AlCl_3 в избытке по отношению к органической соли или соединению.

В некоторых исследованиях сообщалось об электроосаждении ряда различных бинарных и тройных алюминиевых сплавов из галогеналюминатных ионных жидкостей, в основном, кислотных смесей Льюиса $\text{AlCl}_3 - \text{EMIMCl}$ (1-этил-3-метилимидазолийхлорид) [118]. Кроме того, было описано электроосаждение сплава Al-Zr, который может быть использован для последующего МДО. Был получен ряд композиций из сплава Al-Zr, в ионных жидкостях «хлорид алюминия – 1-этил-3-метилимидазолий», в зависимости от концентрации Ti(IV) и от плотности тока. Сплавы, содержащие менее 5 ат. % Zr, представляли собой однофазные пересыщенные твердые растворы, тогда как сплав, содержащий 16,6 ат. % Zr, представлял собой полностью аморфное металлическое стекло [124]. Хотя электроосаждение алюминия из ряда глубоких эвтектических растворителей было описано [125-127], до настоящего времени не сообщалось об электроосаждении алюминиевых сплавов из таких электролитов.

Известна работа [128] по способу получения алюминиевых покрытий из газовой фазы. Отмечается, что такой вид модифицирования поверхности

обладает высокими функциональными характеристиками. В качестве рабочего газа применяют триизобутил.

Из приведенных выше примеров наиболее оптимальным вариантом являются газотермические и плазменные способы создания покрытий. Данные способы позволяют наносить алюминий и оксид алюминия, как последовательно, так и из механической порошковой смеси.

При реализации плазменного напыления порошковый материал (или механическая смесь порошков) подается в плазмообразующий газ, который расплавляет порошок и направляет его с большой скоростью к поверхности подложки.

Наиболее распространенная технология на сегодняшний день – это нанесение плазменным методом металлических или оксидных материалов. В случае с тугоплавкими бескислородными соединениями (карбиды, нитриды, бориды) трудно сохранить фазовый и химический состав из-за возможных окислительных или термических процессов. Для реализации напыления композиций порошков применяются такие методы, как армирование или плакирование (формирование композиционной частицы, механосинтез). Плазменным методом возможно задавать толщину покрытий от 0,5 до 1 мм, пористость при этом не превышает 15 % при адгезионной составляющей порядка 10-50 МПа. Главным недостатком данных покрытий является возможность отслаивания вследствие высоких внутренних напряжений в процессе синтеза.

1.8 Защитные покрытия от проникновения жидкого металла

Современные металлические конструкции, предназначенные для специальных энергетических установок, работают в условиях контактного взаимодействия с жидкометаллическими средами. Легкоплавкие металлы, такие как Pb, Pb–Bi, при температурах эксплуатации в диапазоне 300-600 °С могут быть использованы, как теплоносители. Одной из важных задач

является повышение коррозионной защиты металлов, работающих в жидкометаллических средах при высоких температурах.

Практические исследования последних лет показывают, что плакирование стальных материалов приводит к замедлению коррозии в жидкометаллических средах. Однако конструкции энергетических установок характеризуются большим количеством сварных соединений, применение биметалла является технологически сложной, трудоемкой и дорогостоящей задачей. Наиболее рационально и экономически выгодно использование сталей феррито-перлитного класса, но необходимо повышать их коррозионную защиту.

Взаимодействие металлических материалов с жидкометаллическим теплоносителем на основе свинца зависит от концентрации растворенного кислорода в жидком металле. Увеличение содержания кислорода сопровождается растворением металла и окислением поверхности. [129-133].

Анализ научно-технической литературы позволяет выделить два распространенных механизма повышения коррозионной стойкости сталей:

– формирование на поверхности стали микроплазменным напылением тонких защитных керамических покрытий на основе нитридов и боридов титана, циркония, карбидов вольфрама, хрома и алюмомагниевого шпинели. Однако выделяется такой недостаток, как существенная разница коэффициентов линейного термического расширения и прочностных свойств на границе «керамика-металл». При воздействии жидкого металла в интервале температур 300-800 °С в покрытии образуются микротрещины и дефекты, вследствие действия внутренних напряжений в слоях покрытия, а также из-за термомеханических напряжений при эксплуатации материала;

– формирование на поверхности стали покрытий из алюминидов железа (интерметаллидные покрытия). Отмечается, что интерметаллиды характеризуется высоким сопротивлением к коррозии и окислению при высоких температурах до 680 °С. К недостаткам предложенного способа следует отнести невысокую износостойкость покрытия, а также

неоднородность химического состава по толщине из-за непрерывных диффузионных процессов, сопровождающихся образованием промежуточных соединений Fe-Al в широком диапазоне [134-141].

1.9 Преимущества метода «холодного» газодинамического напыления для создания функциональных металлокерамических покрытий

Метод «холодного» газодинамического напыления (ХГДН) активно начал развиваться в восьмидесятых годах двадцатого века. Было обнаружено, что металлические (пластичные) частицы, находящиеся в дозвуковом газовом потоке имеют свойство абразивно обрабатывать металлическую поверхность при столкновении с ней. При увеличении скорости частиц до сверхзвуковой, они образуют адгезионную связь с металлической подложкой. Исследование данного эффекта привело к созданию первых установок ХГДН. Внимание ученых было привлечено к изучению закрепления частиц с металлом, вследствие интенсивной пластической деформации при скоростях движения частиц в газовом потоке порядка 400-1200 м/с [142-145].

ХГДН обладает рядом преимуществ, по сравнению с другими способами нанесения покрытий [146,147]:

- возможность регулирования толщины в широком диапазоне значений;
- возможность сохранения свойств, заложенных в исходном порошковом материале;
- возможность точечного нанесения, что интересно с точки зрения восстановления металлических деталей, в том числе деталей сложной формы.

Отмечается, что главным фактором процесса ХГДН является:

- скорость газового потока;
- температура газового потока;
- расход порошкового материала.

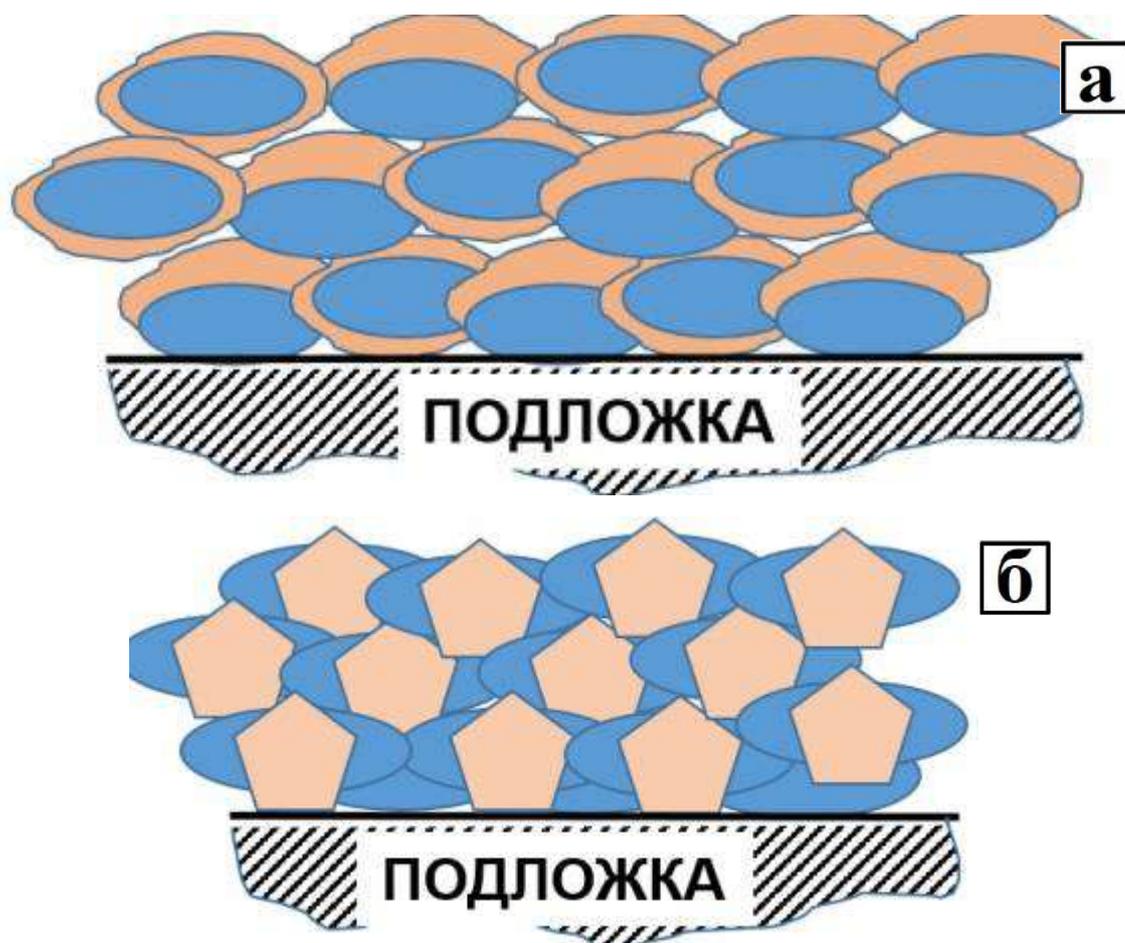
В работе [148] сделан вывод, что важным параметром ХГДН является фракционный состав и геометрическая однородность напыляемого металлического порошка. Оптимальные характеристики порошков обеспечивают производительность напыления.

В работах [149] отмечается, что использование композиционных или разнородных металлических порошков приводит к необходимости разработки технологических режимов ХГДН для получения наиболее оптимальных физико-механических свойств формируемых покрытий. Это может достигаться варьированием температуры и скорости газового потока.

Исследование технологических способов реализации ХГДН ставит материаловедческие задачи, связанные с повышением адгезионной составляющей и устранением термических напряжений между покрытием и подложкой. Решение таких задач может быть представлено:

- напылением функционально-градиентных покрытий из разнородных материалов;
- нанесением многослойных покрытий, совместимых с материалом подложки;
- нанесением армированных или плакированных порошковых материалов.

Плакированные порошки являются гетерогенной системой, которая состоит из ядра и оболочки. Если ядром является пластичная матрица, то оболочкой будет выступать слой из высокотвердого материала, и наоборот. В результате напыления плакированных порошков формируются фрагменты оболочки, распределенные в объеме матрицы, согласно рисунку 1.19.



а – пластичное ядро, твердая оболочка;

б – твердое ядро, пластичная оболочка

Рисунок 1.19 – Напыление лакированного порошка
(синий цвет – оболочка; коричневый цвет – ядро)

При использовании для ХГДН лакированных порошков с твердой оболочкой необходимо решать технологические задачи по обеспечению адгезии и когезии покрытия. Необходимо, чтобы пластичный слой имел большую толщину.

В работе [150] описана технология синтеза лакированного порошка, рассматриваемый способ может быть применим к лакированию алюминиевых порошков.

Армированные порошки состоят из пластичной матрицы, в которую равномерно внедряется армирующий твердый компонент. Размер частиц армирующих компонентов как правило много меньше, чем размер матричной

частицы. Для армированных порошков важным является такой параметр, как степень армирования [151]. Покрытия ХГДН из армированных порошков схематично представлены на рисунке 1.20.

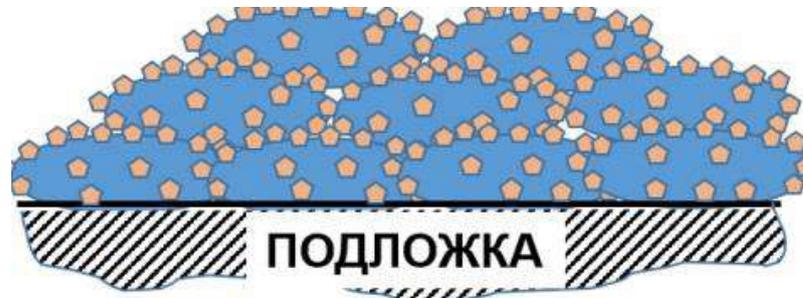


Рисунок 1.20 – Вид ХГДН армированных порошков с пластичной матрицей

В работах [152,153] отмечается, что покрытия из армированных порошков могут быть использованы как прекурсоры для дальнейшей термообработки. Типовая технология получения армированных порошков представлена работой [154].

Рассмотрим технологию получения функционального металлокерамического покрытия за счет использования композиционных порошков на основе армированного алюминия.

Известно, что основными материалами для получения антифрикционных покрытий являются сплавы Al–Sn. Исследования трибологических характеристик материалов на основе Al–Sn описаны в работах [155-158].

В работе [159] отмечено, что монолитные спеченные сплавы Al–Sn, полученные обработкой методом равноканального углового прессования, обладают наиболее оптимальными антифрикционными свойствами.

Значительно расширить эксплуатационные возможности пар трения позволит применение новой технологии нанесения покрытий системы Al–Sn.

При использовании высокотемпературных методов получения таких покрытий возникают остаточные термические напряжения в сопряженных поверхностях, деградация структуры напыляемого материала, изменение

химического состава, а также значительные сложности при нанесении алюминиевых и легкоплавких материалов [160].

Наиболее перспективным методом, позволяющим значительно снизить воздействие температурного поля потока (частицы переносятся в твердом, нерасплавленном состоянии), является метод ХГДН [161,162].

Авторами [163,164] за счет комплексного использования методов эжекторного распыления металлов и низкотемпературного гетерофазного переноса разработаны металлокерамические покрытия на основе Al–Sn с цинковым пластификатором, содержащие в своем составе упрочняющие частицы корунда. Таким образом, синтезированные композиционные покрытия характеризуются «скелетной» структурой, представленной пластичной матрицей и армирующим компонентом [165].

Матричный порошковый материал, представляющий собой сплав Al–Sn с цинковым пластификатором, получали методом высокоскоростного распыления расплава.

Введение цинкового пластификатора в порошковый композиционный материал Al–Sn рассмотрено и экспериментально обосновано в работе [166].

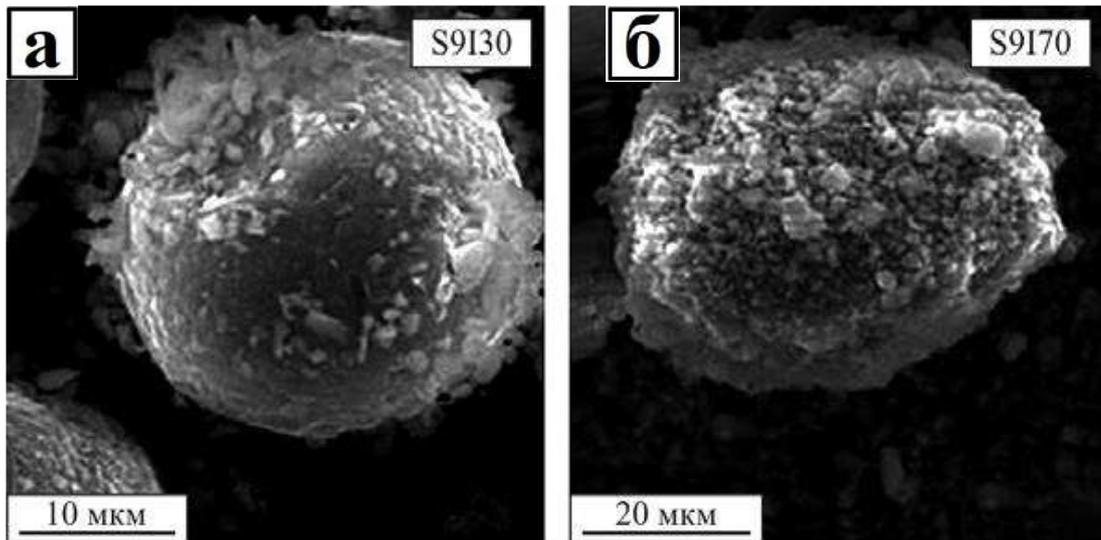
В таблице 1.8 приведены исходные порошковые составы для осуществления ХГДН, содержание компонентов выбрано на основе результатов, представленных в работах [165-168].

Таблица 1.8 – Порошковые составы для ХГДН

Аббревиатура порошковых составов	Состав	Микротвердость ХГДН-покрытия, HV
С6	Al-6%Sn-6%Zn	55
С9	Al-9%Sn-3%Zn	53
С9И30	Al-9%Sn-3%Zn+30%Al ₂ O ₃	120
С9И70	Al-9%Sn-3%Zn+70%Al ₂ O ₃	240

Для получения порошков С9И30 и С9И70 композиционные порошки Al-9%Sn-3%Zn армировали различным содержанием мелкозернистого корунда фракцией 1-4 мкм (30 и 70 % по массе соответственно) посредством

чашевого вибрационного истирателя. На рисунке 1.21 приведен общий вид композиционной частицы, армированной корундом.

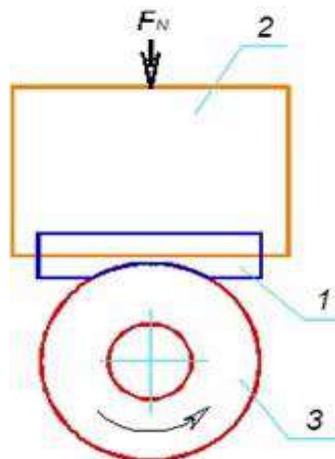


а – Al-9%Sn-3%Zn+30%Al₂O₃; б - Al-9%Sn-3%Zn+70%Al₂O₃

Рисунок 1.21 – Вид композиционной частицы, армированной корундом

Для нанесения покрытий использовали подложку из стали марки 20X13 с твердостью 241 HV, обладающей рабочей температурой до 450 – 500 °С. Толщина покрытий составила 500 мкм.

Трибологические испытания покрытий проводились в соответствии с ГОСТ 23.216-84, по схеме, представленной на рисунке 1.22.



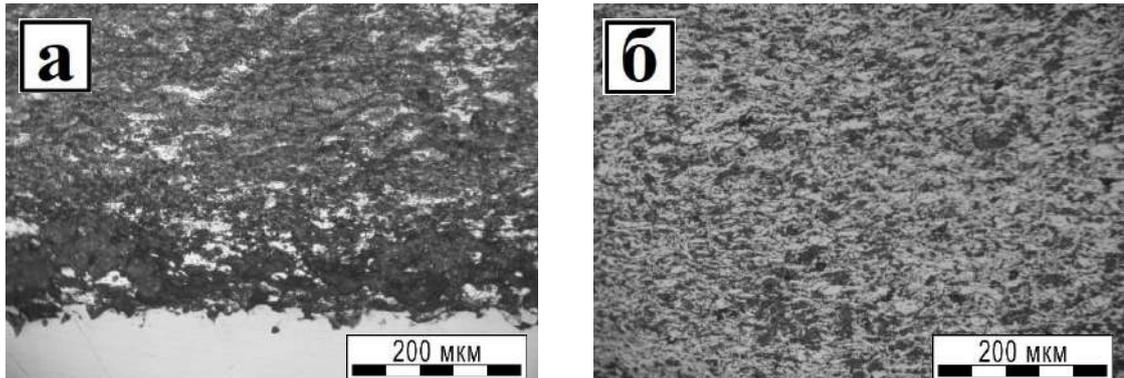
1 – образец с покрытием; 2 – держатель образца;

3 – вращающийся ролик (контртело)

Рисунок 1.22 – Схема испытания

В качестве контртела использовалась сталь марки 20Х13. Трибологические испытания проходили в условиях меняющихся нагрузок при линейной скорости 1,0 м/с; в условиях сухого трения, что можно считать экстремальным режимом работы.

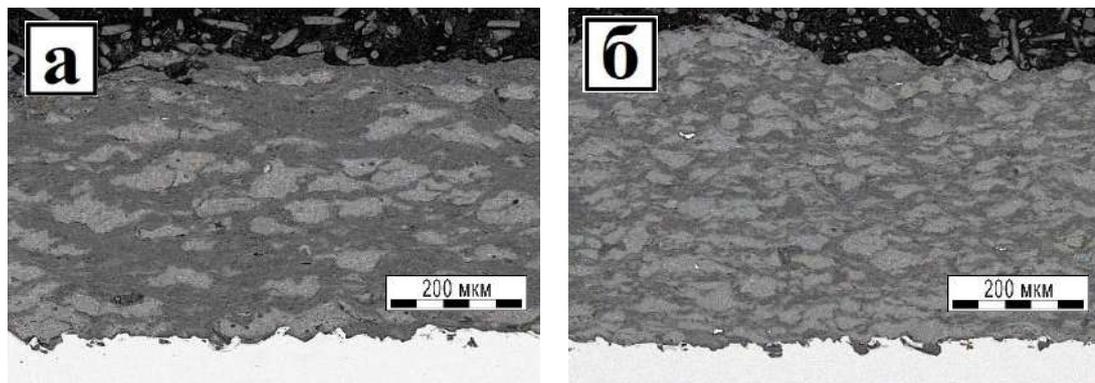
Покрyтия, полученные по технологии «холодного» газодинамического напыления, подробно описанной в [166], характеризуются минимальным содержанием пор и отсутствием дефектов в виде трещин (рисунок 1.23, 1.24).



а – покрытие С6

б – покрытие С9

Рисунок 1.23 – Поперечное сечение функциональных покрытий, полученных из матричного пластичного порошка.



а – покрытие С9И30

б – покрытие С9И70

Рисунок 1.24 – Поперечное сечение функциональных покрытий, полученных из композиционного порошка.

При трибологических испытаниях функциональных покрытий, состоящих из матричного пластичного материала С6 и С9, было установлено, что при нагрузке 160 Н более 5 мин происходит интенсивный износ покрытия. В связи с этим, для получения сравнительных данных, было

проведено испытание покрытий С6, С9, С9И30 и С9И70 при 4 мин и нагрузке 160Н, рисунок 1.25.

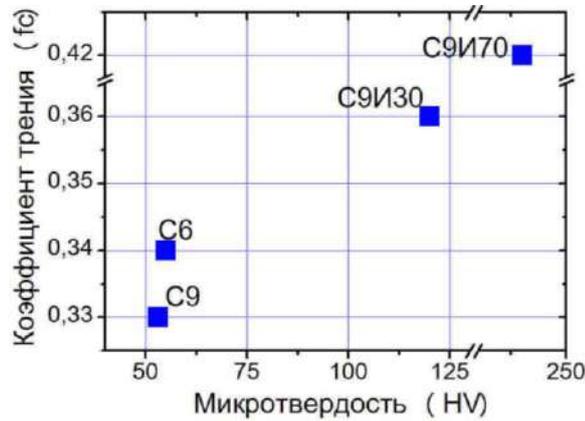


Рисунок 1.25 – Значения коэффициента трения от микротвердости покрытий

Значения коэффициента трения для С6 и С9 соответствуют литературным данным для алюминиевых сплавов, содержащих олово [155], снижение содержания олова приводит к увеличению коэффициента трения. Слой переноса отличается высоким содержанием кислорода и малым содержанием олова, что отмечено в исследовании [169].

Более детально было проведено исследование композиционного покрытия С9И70. Увеличение нагрузки производили через 5 мин, 160 Н, 260 Н и 360 Н соответственно, рисунок 1.26.

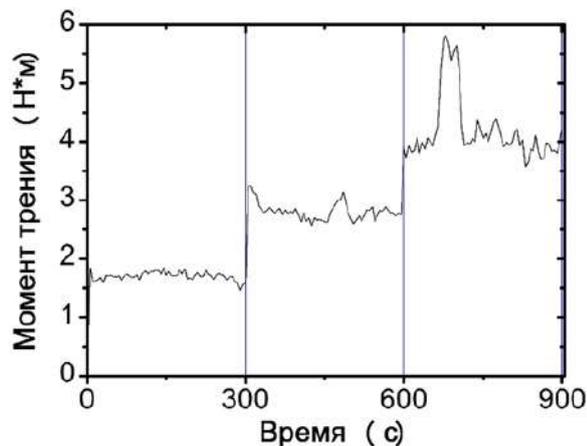


Рисунок 1.26 – Изменение момента трения во времени при увеличении нагрузки на покрытие С9И70

Ярко выраженные пики мгновенных значений момента трения при увеличении нагрузки, свидетельствуют о том, что начинают образовываться новые поверхности трения и со временем происходит притирание поверхностей.

Значения коэффициента трения и интенсивности изнашивания покрытия С9И70, полученные при установившемся режиме трения представлены на рисунке 1.27.

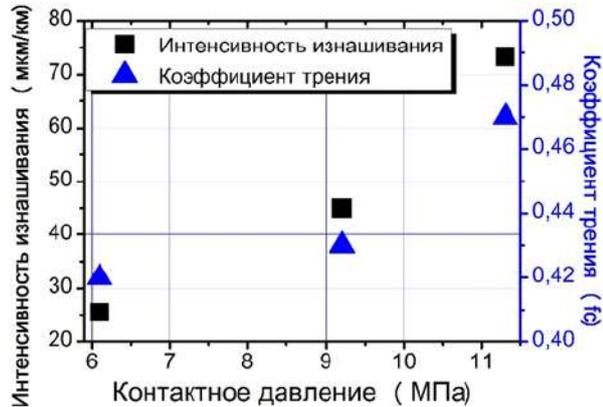


Рисунок 1.27 – значения коэффициента трения и интенсивности изнашивания при увеличении контактного давления на покрытие С9И70

Установлено, что увеличение удельной нагрузки приводит к увеличению коэффициента трения и интенсивности изнашивания

На рисунке 1.28 представлен образец с покрытием С9И70 после испытания при нагрузке 360 Н. Температура поверхности ролика при испытании составляла 230 °С.

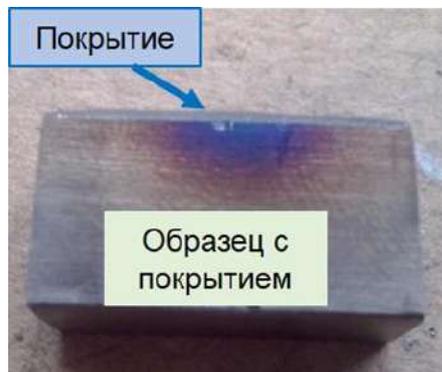


Рисунок 1.28 – Образец с покрытием С9И70 после испытаний при нагрузке 360 Н

После испытания при нагрузках 160 Н, 260 Н, 360 Н было проведено испытание с постепенным увеличением нагрузки 450 Н, 650 Н, 850 Н, 1050 Н. При каждой из указанных нагрузок испытания проводили по 5 мин. После 20 мин испытаний и достигнутой нагрузке 1050 Н испытания были остановлены, ролик (контртело) 20X13 нагрелся до температуры более 600 °С, на образце с покрытием внешних признаков нагрева не наблюдалось, рисунок 1.29.

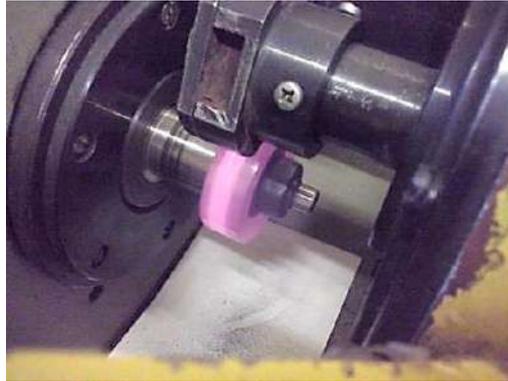


Рисунок 1.29 – Испытание покрытия С9И70 в паре трения с роликом 20X13

Значения коэффициента трения покрытия С9И70 от нагрузки показаны на рисунке 1.30.

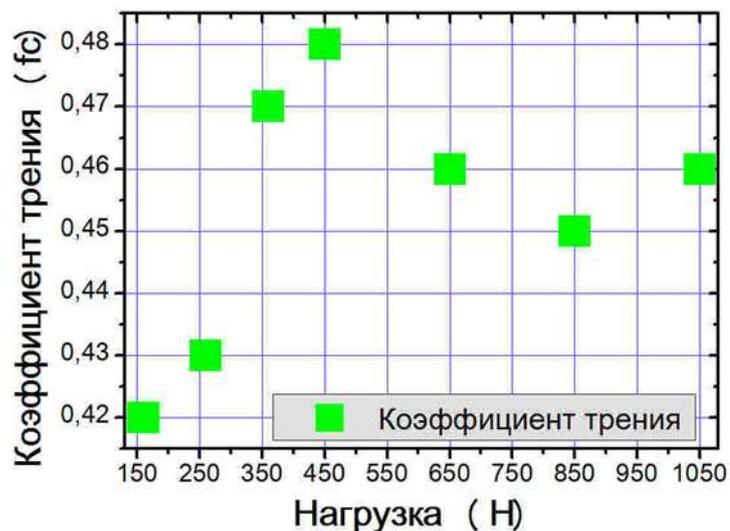


Рисунок 1.30 – Значения коэффициента трения покрытия С9И70 от нагрузки

Увеличение нагрузки приводит к увеличению коэффициента трения и интенсивности изнашивания. При увеличении нагрузки до 450 Н, коэффициент трения составляет 0,48, при этом температура поверхности ролика составляет 250 °С. При дальнейшем увеличении нагрузки до 650 Н наблюдается снижение коэффициента трения до 0,46, температура поверхности ролика составляет 310 °С. Далее наблюдается установление коэффициента трения до нагрузки 1050 Н, при которой температура ролика превышает 600 °С.

После трибологических испытаний было проведено исследование поверхности трения покрытия С9И70, рисунок 1.31.

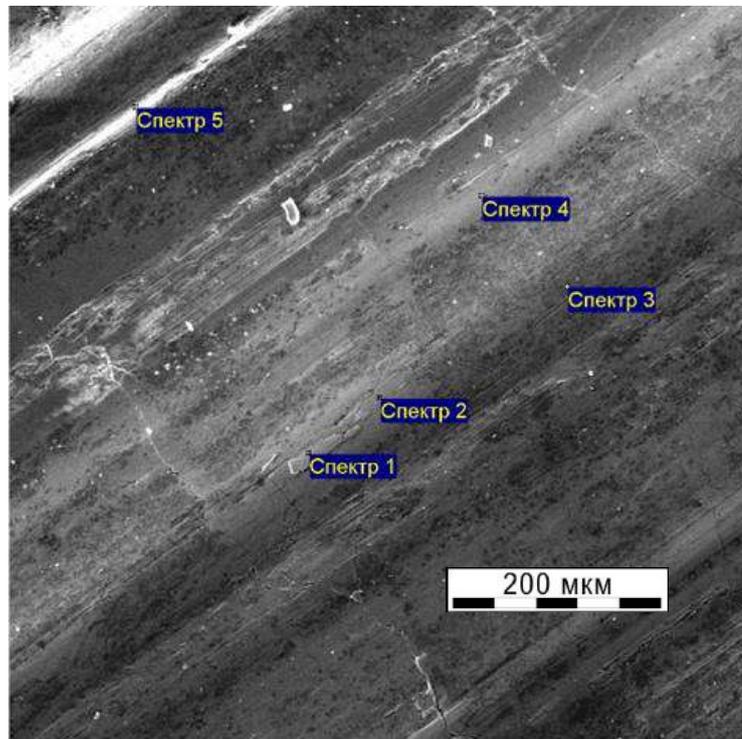


Рисунок 1.31 – Исследуемая поверхность покрытия С9И70
после трения

Результаты анализа химического состава показали, что на поверхности композиционного покрытия системы Al-Sn-Zn+Al₂O₃ присутствует железо, хром, марганец и т.д., которые отсутствовали в исходном покрытии, что показано в таблице 1.9.

Таблица 1.9 – Результаты анализа химического состава с поверхности покрытия С9И70 после трения

Все результаты в весовых %									
Спектр	O	Na	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn
Сп 1	40.4		5.6	0.2	2.0		47.0	0.5	4.5
Сп 2	42.8		14.7	0.2	3.9		37.1		1.5
Сп 3	48.7		38.0	0.5	1.1	0.2	10.8		0.7
Сп 4	44.3		13.9	0.4	4.4	0.3	35.8	0.2	0.7
Сп 5	24.5	0.5	11.3	0.3	6.7		56.7		

При нагрузке в 1050 Н была достигнута температура поверхности ролика выше 600 °С, столь значительное повышение температуры приводит к снижению твердости образца из стали 20Х13, вследствие чего происходит частичный перенос материала ролика на поверхность покрытия.

Можно предположить, что армированное покрытие С9И70 системы Al-Sn-Zn+Al₂O₃ при высоких температурах обладает более высокой твердостью, чем многие стали, в частности 20Х13. По всей видимости твердость армированного покрытия имеет более стабильные значения при высоких температурах.

Измерения микротвердости на поверхности армированного покрытия показали, что в результате трения на поверхности покрытия образуется твердый слой, HV(25) = (6500-7000) кг/мм², HV(200) = (1900-2000) кг/мм². Микротвердость поверхности покрытия без трения составляет HV(25) = (400-500) кг/мм².

Рентгеноструктурный фазовый анализ поверхности трения функционального покрытия показал наличие оксида железа Fe₂O₃, рисунок 1.32.

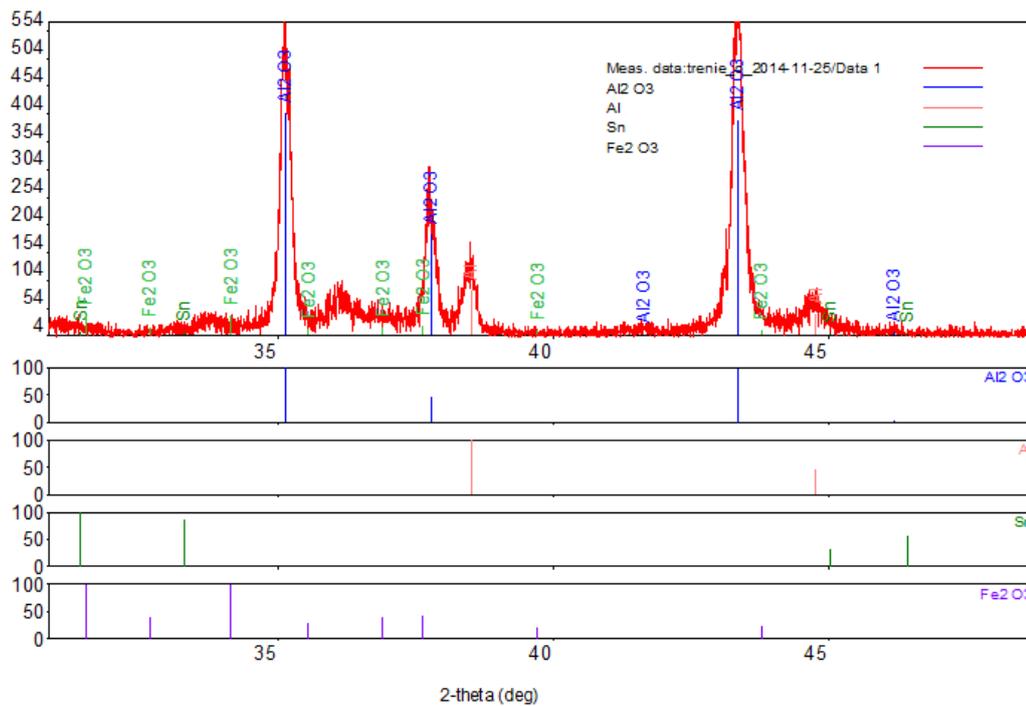


Рисунок 1.32 – Рентгенограмма поверхности покрытия С9И70 после трения

Дифракционные максимумы фаз чистого алюминия и олова слабые и уширены, что свидетельствует о большой деформации поверхностного слоя. Нагрузка 25 г практически не смогла преодолеть этот слой.

Таким образом, проведенные комплексные исследования показали реальные возможности эффективного использования функциональных покрытий системы Al-Sn-Zn+Al₂O₃ полученных методом ХГДН при контактных нагрузках, достигающих 25 МПа.

Это позволяет рекомендовать разработанные покрытия для эксплуатации в приводных устройствах тяжелонагруженной техники.

1.10 Сравнение существующих методов оценки износа материалов и покрытий

Защитные покрытия определяют поверхностные свойства материалов. Известно, что трибологические свойства покрытий характеризуются следующими ключевыми факторами:

- технологические параметры взаимодействия с контртелом. Речь идет о таких параметрах, как геометрия, нагрузка, скорость скольжения и т.д.;
- параметры окружающей среды. Важным критерием является температура взаимодействия, присутствие смазочных материалов, газовая среда или воздействие радиоактивных источников. На трибологические свойства пары трения могут влиять образующиеся частицы износа;
- физико-химические свойства взаимодействующих поверхностей (пластичность, вязкость, твердость и т.д.). Данные параметры могут определяться структурой материала (размер зерна, пористость и т.д.);
- совокупность свойств в композиционной системе покрытие/подложка, например, изменяющиеся свойства (градиент), разница КТР, адгезионная составляющая, толщина покрытия и т.д.

На сегодняшний день нет теоретического аппарата, позволяющего определить износостойкость покрытий или коэффициент трения пары трения без проведения натуральных испытаний. Активно совершенствуются и развиваются новые объективные методики определения износа покрытий.

В данном разделе диссертационного исследования представлены наиболее распространенные методики определения износостойкости материалов [170-177]:

1. Метод, основанный на оценке износа по изменению эксплуатационных свойств объектов. В качестве примера можно выделить такой параметр, как нарушение герметичности детали или ее определенной зоны. Метод концентрирует оценку износа интегрально (точечно).

2. Оценка величины износа методом микрометрических измерений. Метод основан на изменении геометрических размеров объектов. Замеры производят до проведения трибологических испытаний и после них. Следует отметить простоту метода и его доступность. К недостаткам можно отнести следующее:

- изменение геометрии может также сопровождаться процессами деформации детали;

- вклад температурной составляющей, что приводит к погрешности;
- зачастую износ покрытий количественно ниже, чем технические возможности измеряющих инструментов;

3. Оценка износа взвешиванием. В данном диссертационном исследовании применяется данный метод, основанный на изменении массы объектов до проведения трибологических испытаний и после них. Для взвешивания используют, как правило, аналитические весы с высокой точностью измерения. Метод также обладает простотой и доступностью. К недостаткам можно отнести следующее:

- износ может быть непостоянной величиной для рассматриваемой поверхности;
- требуется разборка сопряжения для проведения каждого измерения;
- неприменимость данного метода к материалам, шаржируемым посторонними частицами или продуктами износа, и материалам, поглощающим смазочный материал или влагу.

4. Метод обнаружения продуктов износа в масле. Данный метод является весьма эффективным, когда конструкция пары трения в силу обстоятельств не может быть подвержена разборке. Предполагается, что продукты износа будут находиться в смазке. Осуществляется отбор проб из масла, затем масло сжигается, абразивные частицы определяются с применением химического анализа. Отмечается, что метод обладает высокой чувствительностью. Метод применяют при исследованиях влияния массы на износ деталей цилиндропоршневой группы двигателей внутреннего сгорания. К недостаткам можно отнести следующее:

- оценка износа применима ко всему сопряжению, а не к отдельным элементам трибологической схемы;
- низкая технологичность, так как процесс сопровождается трудоемкими операциями.

5. Метод радиоактивных индикаторов. Метод основан на изменении интенсивности радиоактивного излучения изотопов, которые удаляются из

зоны трения вместе с другими продуктами износа. Введение радиоактивных компонентов осуществляют следующими способами: при плавке металла, нанесением покрытия, с использованием диффузионных процессов, установкой радиоактивных вставок, облучением поверхности детали. Для осуществления данного метода требуется специальное оборудование, метод обладает низкой экологичностью.

Анализ литературы в области трибологии показал, что идея использования экспресс-подхода оценки износа в реальном времени в случае систем с сухим трением обсуждается только с позиций контроля (наблюдения) за каким-нибудь процессом или свойством материала. Активный процесс регулирования всегда отсутствует из-за отсутствия обратной связи. Можно привести только один удачный пример реализации настоящей замкнутой системы оценки износа в реальном времени с обратной связью, который можно отнести к области трения без смазки. Это система, использующаяся в станках с программным управлением для смены неисправного (затупленного) инструмента. При затуплении инструмента возрастает момент трения, сигнал обратной связи пропорциональный моменту трения приводит в действие механизм смены режущего инструмента [178]. При этом управляющий сигнал может быть получен с помощью системы акустической эмиссии [179].

В большинстве работ употребляется выражение *in-situ* подход, чтобы подчеркнуть, что наблюдение или даже какие-либо измерения проводятся в реальном времени [180]. Наиболее часто *in-situ* подход используется для описания трибологических систем со смазкой. В этих системах контролируется не износ, а подача смазки. Обстоятельный обзор этих проблем приведен в книге [181]. Применительно к покрытиям проводятся лишь поисковые работы с использованием акустической эмиссии в реальном времени для выявления характеристик покрытий, связанных с износом [182]. Проводятся работы и по поиску параметров, оценивающих долговечность покрытий [183]. В отечественной монографии [184] также кратко

упоминается, что АЭ может использоваться для оценки износа. В целом, работы носят поисковый характер и какие-либо четко сформулированные подходы к предложенной проблеме или законченные методики испытаний в этих работах не содержатся. Так, даже наиболее известная книга по исследованию свойств покрытий [185] не содержит сведений о получении оценок трибологических свойств покрытий в режиме реального времени, а также о физических методах, которые могли использоваться для этих целей.

Краткий обзор применяемых для оценки износа методов показывает, что для каждой конкретной пары трения следует обосновывать и использовать конкретную методику. Рассматриваемые в работе покрытия имеют в своем составе высокотвердые керамические компоненты. Использование описанных стандартных методов является затруднительным по ряду следующих причин:

- трудоемкость механической обработки материалов с покрытиями для получения стандартных образцов с заданной геометрией;
- длительность эксперимента для определения существенного износа, достаточного для проведения сравнительной оценки;

В связи с вышеизложенным, актуальной задачей является разработка новых универсальных методов оценки износа керамических покрытий, позволяющих оперативно оценивать параметры износостойкости на уровне «лучше/хуже».

Следует также отметить, если покрытия имеют малую толщину, то актуальной проблемой является разработка новых методов сравнительной оценки их износостойкости. В большинстве случаев детали с экспериментальными покрытиями имеют сложную геометрию, поэтому и диагностические приборы должны обладать нестандартными параметрами.

Выводы по аналитическому обзору

1. На основании представленного аналитического обзора получены следующие обобщенные результаты:

– продемонстрированы основные преимущества микродугового оксидирования алюминия и его сплавов по сравнению с анодированием. Отмечается, что МДО-покрытия обладают более оптимальными функциональными свойствами;

– проведен краткий обзор исследований в области микродугового оксидирования. Отмечается, что данная технология активно начала развиваться в середине двадцатого века. Приведены основные работы по возможностям синтеза керамических покрытий на основе микродугового оксидирования. Краткий анализ литературы показывает, что процесс формирования композиционных керамических покрытий на алюминиевых и стальных изделиях методом микродугового оксидирования мало исследован и системно не описан;

– приводятся модельные представления о природе процесса микродугового оксидирования алюминия и его сплавов. Отмечается, что по микроплазменным процессам отсутствует целостная картина, описывающая весь процесс МДО. Однако изучение этого довольно сложного явления, разработка его моделей и установление закономерностей, при которых происходит формирование оксидно-керамических покрытий, идет весьма интенсивно;

– приводятся наиболее распространенные электролиты, которые используются в промышленности для реализации метода микродугового оксидирования алюминия и его сплавов. Электролиты классифицируют по четырем группам. Рассмотрен механизм протекания микродугового оксидирования в силикатно-щелочных электролитах;

– теоретически обоснованы закономерности оценки толщины керамического покрытия от технологических условий процесса микродугового оксидирования алюминия и его сплавов. Рассмотрены

основные технологические факторы, которые определяют эксплуатационные свойства формируемых покрытий;

– отмечается, что на сегодняшний день модифицирование МДО-покрытий осуществляется за счет введения в электролит порошковых материалов, преимущественно наноразмерных или микроразмерных. По сути, исследование микродугового оксидирования в электролитах-суспензиях является самостоятельным, перспективно развивающимся направлением. Приводятся основные работы в данном направлении исследований;

– приводятся наиболее распространенные методы нанесения функциональных покрытий для изделий машиностроения. Отмечается, что наиболее эффективной технологией является нанесение плазменным методом металлических или оксидных материалов. Выделены механизмы повышения коррозионной стойкости сталей;

– 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;

– сделан вывод, что на сегодняшний день нет теоретического аппарата, позволяющего определить износостойкость покрытий или коэффициент трения пары трения без проведения натуральных испытаний. Описываются существующие методики оценки износостойкости. Анализ литературы в области трибологии показал, что идея использования экспресс-подхода

оценки износа в реальном времени в случае систем с сухим трением обсуждается только с позиций контроля (наблюдения).

2. На основании представленного аналитического обзора обозначается следующая проблематика диссертационного исследования.

Развитие машиностроения и смежных отраслей в России приводит к тому, что существенно увеличивается потребность в использовании современной отечественной техники. В настоящее время актуальной и наиболее значимой практической проблемой является восстановление и упрочнение ответственных узлов и деталей изделий машиностроения, так как, по сути, данные технологии наиболее эффективны с точки зрения повышения эксплуатации после ремонта технических средств. Важно отметить, что при этом важен экономический эффект, то есть относительно низкая себестоимость восстановления без потери качества эксплуатационных характеристик деталей.

На сегодняшний день технологический процесс восстановления изношенных деталей и ответственных узлов изделий в машиностроении нуждается в развитии и совершенствовании, по ряду ключевых причин, таких как:

- существенное удорожание изделий машиностроения;
- сокращение поставок импортного оборудования;
- дороговизна новых оригинальных деталей, зачастую нехватка запасных средств;
- переход к новым технологиям, вследствие чего происходит рост нагрузок на используемые материалы.

Проведенные на ряде предприятий России (агрокомплекс) исследования ремонтного фонда некоторых деталей машин показали, что значение износа большинства металлических деталей колеблется от 0,1 мм до 3 мм.

Для изготовления деталей машин и оборудования широко используются алюминиевые сплавы и коррозионностойкие стали.

Применение алюминиевых сплавов в машиностроении обусловлено, прежде всего, их свойствами, которые позволяют им конкурировать со сталью и другими материалами.

Ключевым фактором восстановления металлических деталей сопрягаемых узлов машиностроительной техники является повышение износостойкости за счет поверхностного упрочнения металла. Свойства поверхности определяют область использования изделия в целом, его устойчивость к внешнему механическому или коррозионному воздействию. С этой точки зрения наиболее оптимальным и перспективным является активно развивающийся метод МДО.

Другим перспективным решением является реализация метода МДО на стальных материалах через алюминиевый подслоя.

Весьма перспективным является подход к созданию новых керамических покрытий на основе алюмооксидных композиций, в соответствии с которым «холодным» газодинамическим напылением (ХГДН) сначала формируется алюминиевое покрытие. Затем полученное покрытие подвергается микродуговому оксидированию по оптимальной технологии, в результате чего образуется износостойкое финишное керамическое покрытие.

Следует отметить, что упрочненный алюминиевый подслоя для МДО можно также использовать, как самостоятельную технологию, перспективную для устранения и упрочнения точечных зон износа в процессе ремонта деталей машиностроительной техники.

В условиях технического прогресса существующие способы упрочнения поверхности конструкционных металлических элементов не всегда способны обеспечить требующуюся работоспособность или долговечность изделия, эксплуатируемого в агрессивных средах, что обосновывает необходимость в разработке новых функционально-градиентных керамических покрытий, обладающих высокой прочностью, коррозионной стойкостью и адгезией к металлу.

На сегодняшний день широкое применение комбинированных технологий на основе МДО сдерживается отсутствием теоретических и практических основ восстановления и упрочнения.

Поиск средств наблюдения и выявления информативных параметров, ответственных за оценку износостойкости разрабатываемых функционально-градиентных керамических покрытий могут привести к созданию системы мониторинга непосредственно в процессе эксплуатации сопрягаемых узлов трения. Анализ существующих методов измерения износа показывает, что среди них нет универсального экспресс-метода, который был бы удобен для оперативной оценки износа как керамических материалов, так и тонкослойных керамических покрытий.

3. На основании представленных результатов по аналитическому обзору и выдвигаемой проблематике обозначена цель диссертационного исследования – обоснование новых принципов формирования функционально-градиентных керамических покрытий на металлах с применением метода микродугового оксидирования. Исходя из поставленной цели, предложены актуальные задачи диссертационного исследования.

ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Краткая схема применяемых технологических операций

Схема технологических операций представлена в таблице 2.1

Таблица 2.1 – Технологические операции

№ раздела	Название технологии	Материал подложки	Способ нанесения покрытия	
			ХГДН	МДО
3.1	Исследование МДО в боратных электролитах	Алюминиевый сплав А5	нет	да, боратный электролит
3.2	Термодинамическое моделирование МДО в боратных электролитах	Алюминиевый сплав А5	нет	да, боратный электролит
3.3	Работоспособность электролита	Алюминиевый сплав А5	нет	да, боратный электролит
3.5	Исследование технологических способов нанесения алюминиевых покрытий на металлы методом ХГДН	Сталь Ст3	да	нет
3.6	Получение функционально-градиентных алюминиевых покрытий (подслой МДО), упрочненных наночастицами корунда	Алюминиевый сплав А5	да	нет
3.7	Получение упрочненных функционально-градиентных покрытий с финишным керамическим МДО-слоем	Сталь Ст3	да	да, боратный электролит
3.8	Испытания на износостойкость упрочненных функционально-градиентных покрытий с финишным керамическим МДО-слоем	Алюминиевые сплавы АК7ч, АМг2	да	да, боратный электролит
3.9	Коррозионные испытания упрочненных функционально-градиентных покрытий с финишным керамическим МДО-слоем	1. Алюминиевый сплав А5 2. Сталь 12Х18Н10Т 3. Сталь Ст3	1. да 2. да 3. да	1. да, боратный электролит с нанесением фторопластовой пленки 2.3. да, боратный электролит
3.10	Получение функционально-градиентных покрытий на основе МДО для работы в жидкометаллических средах	Сталь 09Г2СА-А	да, с термообработкой	да, боратный электролит
3.11	Получение функционально-градиентных покрытий на основе МДО с интерметаллидным подслоем	Сталь Ст3	да, с термообработкой	да, боратный электролит
3.12	Получение композиционных керамических покрытий на основе МДО с введением тугоплавких частиц	Алюминиевый сплав А5	да	да, боратный электролит
3.14	Исследование характеристик керамических покрытий, полученных микродуговым оксидированием на постоянном и переменном токах в силикатно-щелочном электролите	Алюминиевый сплав А5	нет	да, силикатно-щелочной электролит
3.15	Апробация получения каталитических покрытий с использованием метода МДО	Сталь Ст3	да	да, силикатно-щелочной электролит
3.16	Апробация возможности осаждения	Алюминиевый сплав	нет	да, силикатно-

	никеля на пористую поверхность керамического покрытия	A03-7		щелочной электролит
3.17	Технология восстановления узла трения электродвигателя на примере комбинации ХГДН и МДО	Алюминиевые сплавы АК7ч, АК12	да	да, силикатно-щелочной электролит
3.18	Разработка реализации МДО проточным (точечным) способом	Алюминиевый сплав АК7ч	нет	да, силикатно-щелочной электролит
3.19	Определение температуры на алюминиевой детали в процессе МДО	Алюминиевый сплав А5	нет	да, силикатно-щелочной электролит
4.1	Методика оценка износа керамики и покрытий по изменению параметра шероховатости Rt	Сталь Р6М5	да	да, боратный электролит
4.2	Методика оценки износа тонкослойных покрытий	Алюминиевый сплав А5	нет	да, боратный электролит с нанесением нитрида титана
4.3	Колебательные процессы в материалах и покрытиях на основе алюминия при трении	алюминиевый сплав Д12 - сталь Ст3	нет	нет

2.2 Методы нанесения функциональных покрытий

2.2.1 Микродуговое оксидирование

Для разработки оптимальных технологических режимов МДО алюминия и его сплавов совместно со специалистами СП «Инжиниринг» введена в эксплуатацию уникальная установка, не имеющая российских аналогов.

Установка для МДО состоит из источника питания с блоком управления и гальванической ванны. Электрическая часть установки состоит из силового блока, блока управления и измерения параметров процесса. Источник питания позволяет последовательно регулировать в ванне ток силой до 100 А с погрешностью $\pm 0,3$ А и напряжение от 0 до 1000 В. Регулировка напряжения и силы тока реализуется в программно-аппаратном комплексе под управлением «Simatic WinCC Explorer», рисунок 2.1. Система обработки данных позволяет отслеживать зависимости изменения напряжения и силы тока, в зависимости от продолжительности МДО-процесса.

Электролитическая ванна (рисунок 2.2) вместимостью 150 л снабжена системой охлаждения. Перемешивание электролита осуществляется механически посредством лопастной мешалки с приводом от

электродвигателя. Деталь для МДО крепится к изолированной подвеске резьбовым соединением.

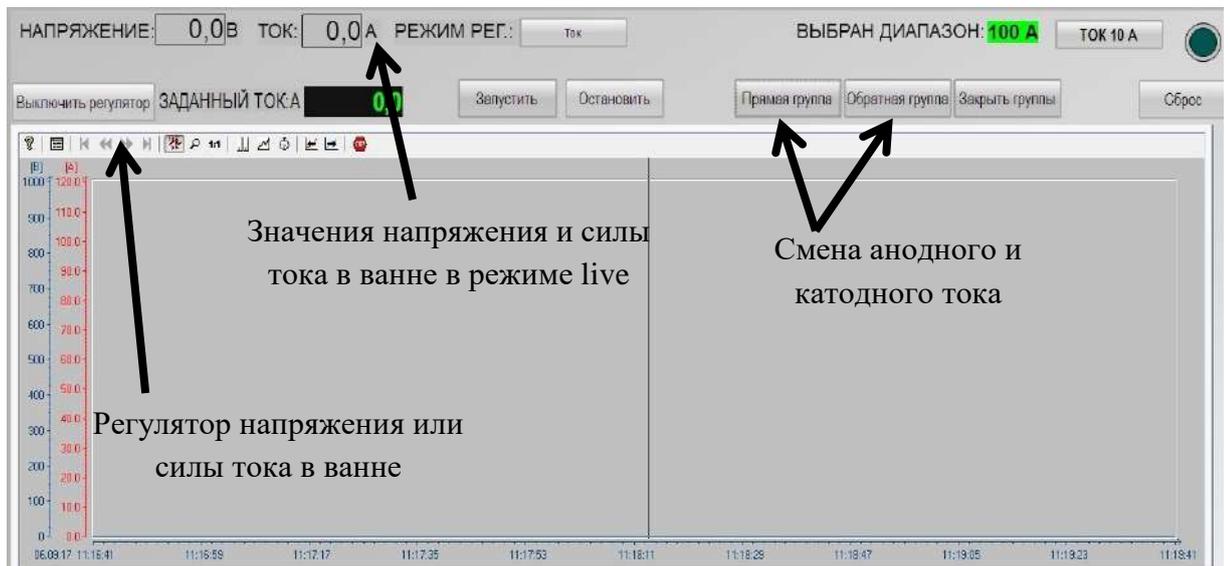
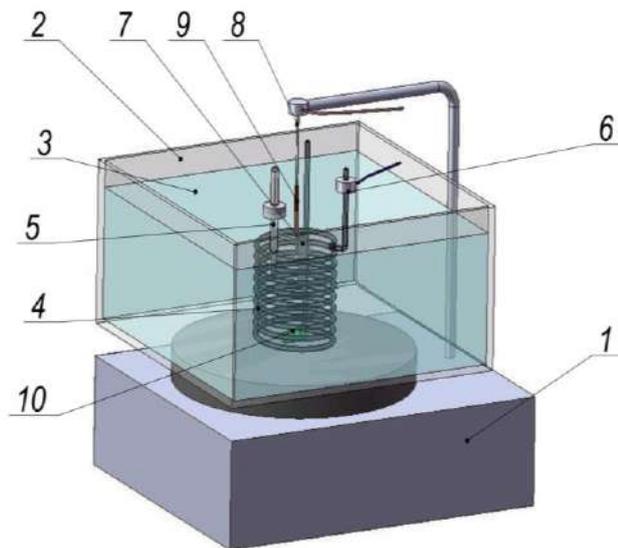


Рисунок 2.1 – Окно запуска МДО-процесса в программно-аппаратном комплексе под управлением «Simatic WinCC Explorer»



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

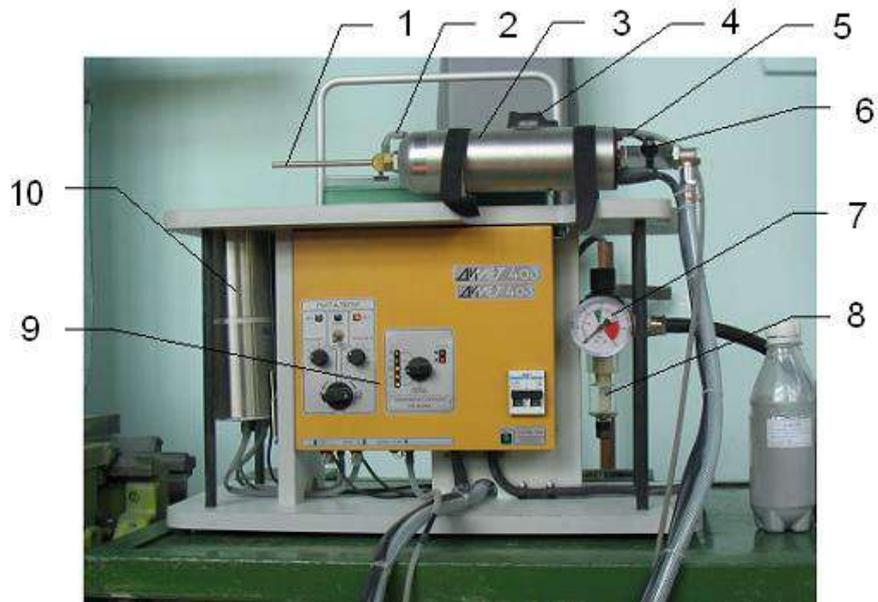
Рисунок 2.2 – Основные узлы установки МДО

Совместно со специалистами СП «Инжиниринг» программно-аппаратный комплекс под управлением «Simatic WinCC Explorer» был существенно модернизирован, что позволило проводить МДО алюминия и других вентильных металлов не только при постоянном токе, но и в импульсном анодно-катодном режиме с продолжительностью импульсов 500 мс.

2.2.2 «Холодное» газодинамическое напыление

Метод «холодного» газодинамического напыления (ХГДН) является одним из перспективных методов для получения функциональных покрытий с управляемым уровнем свойств. Он основан на эффекте образования прочного металлического слоя при набегании двухфазного (твердое тело – газ) сверхзвукового потока на нормально расположенную поверхность. В зависимости от температуры рабочего газа-воздуха скорость потока может достигать 720 м/с. Суть метода заключается в том, что сжатый воздух после системы очистки через регулятор давления подается в камеру омического нагревателя, в которой разогревается до рабочей температуры 600 °С и подается в сверхзвуковое сопло. Напыляемый порошок из питателя подается в зону сопла и захватывается проходящим воздухом. На выходе сверхзвукового сопла формируется высокоскоростная струя смеси горячего воздуха с температурой до 600 °С с порошком с температурой до 100 °С.

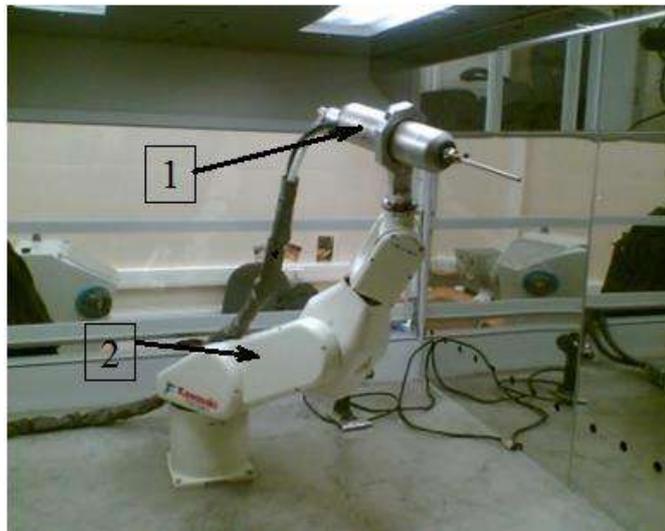
«Холодное» газодинамическое напыление осуществляли на установке «ДИМЕТ-403», схема установки приведена на рисунке 2.3. Для напыления использовали металлические порошки от производителя, а также разработанные композиционные порошки.



1 – сопло; 2 – силиконовый переходник; 3 – напылитель; 4 – кнопка подачи порошка; 5 – трубка подачи порошка; 6 – пневмокран; 7 – манометр; 8 – фильтр-регулятор; 9 – блок контроля и управления; 10 – питатель

Рисунок 2.3 – Установка «ДИМЕТ-403»

Для заданного равномерного перемещения сопла установки типа Димет при нанесении покрытий был использован роботизированный комплекс японского производства Kawasaki FS003, рисунок 2.4.



1– сопло, 2 – робот-манипулятор

Рисунок 2.4 – Внешний вид роботизированного комплекса для реализации нанесения покрытий:

В наиболее распространенных газотермических способах нанесения покрытий для их формирования из потока частиц необходимо, чтобы падающие на основу частицы имели высокую температуру, обычно выше температуры плавления материала. При газодинамическом напылении, это условие не является обязательным, что и обуславливает ее уникальность. В данном случае с твердой основой взаимодействуют частицы, находящиеся в нерасплавленном состоянии, но обладающие очень высокой скоростью.

2.2.3 Магнетронное напыление

Нанесение покрытий (фторопластовые пленки, нитрид титана) осуществлялось на установке магнетронного напыления «Магна ТМ 5» в среде азота.

Метод основан на испарении материала катода в катодно-анодной сборке вакуумной установки и последующем осаждении его на металлическую подложку. В зависимости от состава плазмообразующего и реакционного газов в рабочей камере на подложке могут быть получены функциональные покрытия, как из чистых металлов, так и из тугоплавких неметаллических соединений на основе карбидов, нитридов и оксидов металлов. Краткая схема процесса представлена на рисунке 2.5.

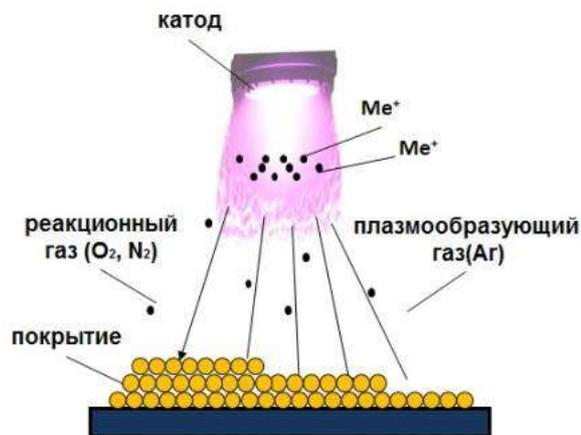


Рисунок 2.5 – Процесс формирования покрытия при магнетронном напылении

2.2.4 Электроискровое легирование

Сущность электроискрового легирования (ЭИЛ) состоит в переносе материала электрода на поверхность обрабатываемой детали под воздействием электрического поля при искровом разряде.

Процесс ЭИЛ осуществляли на установке «Элитон-52» при частоте генератора импульсов 100 Гц, частоте вибровозбудителя 100 Гц, энергии единичного импульсного разряда от 0,3 Дж («мягкий» режим) до 3,0 Дж («жесткий» режим).

2.3 Методы исследований функциональных покрытий и материалов

2.3.1 Определение адгезии покрытий к металлической подложке

Адгезию покрытий определяли штифтовым способом, сущность которого заключается в определении значения разрушающего усилия при вытягивании штифта в направлении по нормали к его торцевой поверхности, на которую нанесено покрытие.

Штифт в сборе с шайбой устанавливали в устройстве для закрепления образца и проводили шлифование рабочей поверхности, рисунок 2.6, 2.7. Покрытие наносили на рабочую поверхность образца. Испытание образца производили на универсальной разрывной машине типа Instron.

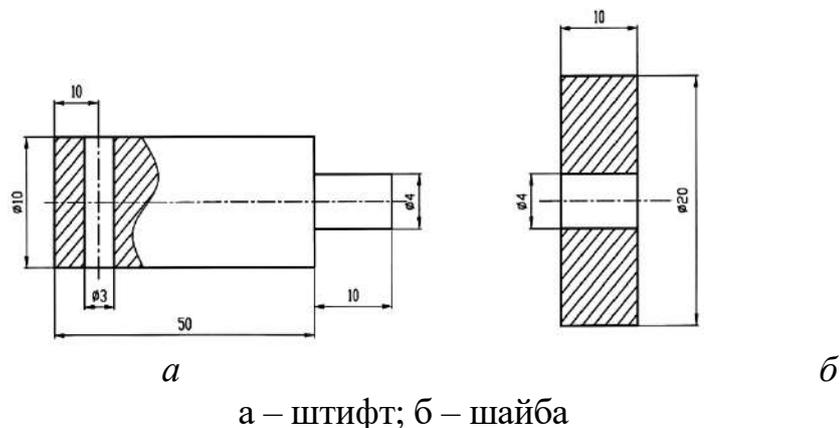
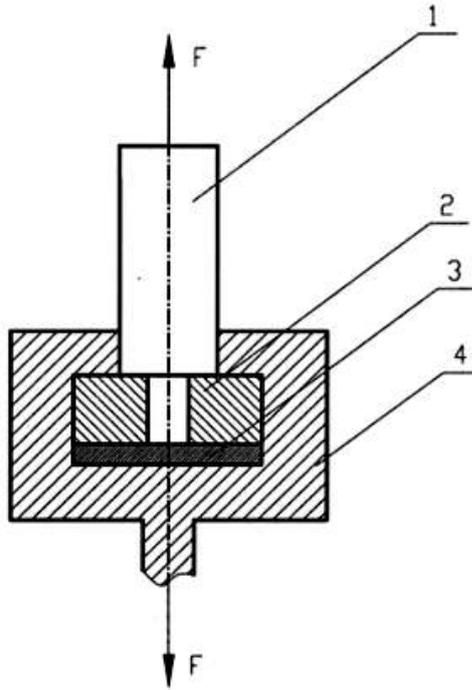


Рисунок 2.6 – Образец для определения адгезии покрытия и обрабатываемой поверхности

Напряжение отрыва покрытия определяется для каждого образца по формуле:

$$P_a = \frac{4 \cdot F}{3,14 \cdot d^2}, \quad (2.1)$$

где P_a – напряжение отрыва при определении величины адгезии, МПа;
 F – разрушающее усилие, Н; d – диаметр штифта, мм.



1 – штифт; 2 – втулка; 3 – покрытие; 4 – оправка

Рисунок 2.7 – Схема отрыва штифтов

2.3.2 Определение микротвердости и шероховатости

Определение микротвердости по методу Виккерса проводилось на микротвердомере ПМТ-3М, в соответствии ГОСТ 9450-76 «Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников».

Шероховатость поверхности изучалась на портативном профилометре TR-200.

2.3.3 Определение открытой пористости покрытий

Открытую пористость покрытий определяли на оптическом микроскопе «Axio Observer A1m ZEISS» в сертифицированной программе типа «AxioVisionRel.4.8».

2.3.4 Определение пористости материалов

Определение пористости материалов проводили методом гидростатического взвешивания согласно ГОСТ 24409–80 «Материалы керамические электротехнические».

Открытую пористость определяли по формуле:

$$П = (m_{\text{нас. вод.}} - m_{\text{сух.}}) \cdot 100\% / (m_{\text{нас. вод.}} - m_{\text{вод.}}), \quad (2.2)$$

где П – пористость образцов, %; $m_{\text{нас. вод.}}$ – масса образца, насыщенного жидкостью, кг; $m_{\text{сух.}}$ – масса сухого образца, кг; $m_{\text{вод.}}$ – масса образца в жидкости, кг.

2.3.5 Определение морфологии и элементного состава

Морфологию покрытий исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа на исследовательском комплексе Tescan Vega.

Исследование элементного состава порошков и функциональных покрытий проводили при помощи энергодисперсионного микроанализатора Inca X-Max, встроенного в растровый электронный микроскоп Tescan Vega, в соответствии с методикой МВИ №06-206-09 (ФР.1.27.2009.06308) «Методика рентгеноспектрального микроанализа элементного состава структурных составляющих материалов».

2.3.6 Определение дисперсности порошковых материалов

Дисперсность порошковых материалов измерена методом лазерного дифракционного анализа с помощью прибора Malvern Mastersizer 2000.

Лазерный дифракционный анализ, также известный как лазерная дифракционная спектроскопия, представляет собой технологию, которая использует дифракционные картины лазерного луча, прошедшего через любой объект размером от нанометров до миллиметров, для быстрого измерения геометрических размеров частицы.

2.3.7 Определение фазового состава

Рентгенофазовый анализ использован для проведения качественного и количественного фазового анализа исходных порошковых материалов, а также полученных покрытий. Анализы в данной работе проводились на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance, предназначенном для получения и обработки дифракционной картины различных веществ и материалов в условиях, когда требуется особо высокая точность при определении интенсивностей и угловых позиций отражений.

2.3.8 Определение толщины покрытий

Толщину покрытий определяли двумя возможными способами:

- 1) Неразрушающий контроль. Измерение на многофункциональном приборе измерения геометрических параметров «Константа К5».
- 2) Разрушающий контроль. Образцы с покрытием разрезали на две половины. Из полученных половинок изготавливали шлифы. Образец устанавливали в стальное кольцо и заливали эпоксидной смолой, рисунок 2.8. После отверждения смолы шлифы последовательно обрабатывали на шлифовальных бумагах путем перехода от грубых к тонким. При переходе от одного номера шлифовальной бумаги к другому шлиф тщательно

освобождали от шлифовальной пыли. Направление движения меняли при переходе от одной стадии к другой.



Рисунок 2.8 – Общий вид шлифов

Для получения отчетливой границы между покрытием и основным металлом после полирования проводили травление шлифа в 0,5 %-ном растворе фтористоводородной кислоты (плотность 0,98 г/см³).

2.3.9 Коррозионные испытания покрытий в среде жидкого металла

Образцы для нанесения покрытий и дальнейшего проведения испытаний в среде жидкого металла изготавливались в соответствии с эскизом, приведенным на рисунке 2.9.

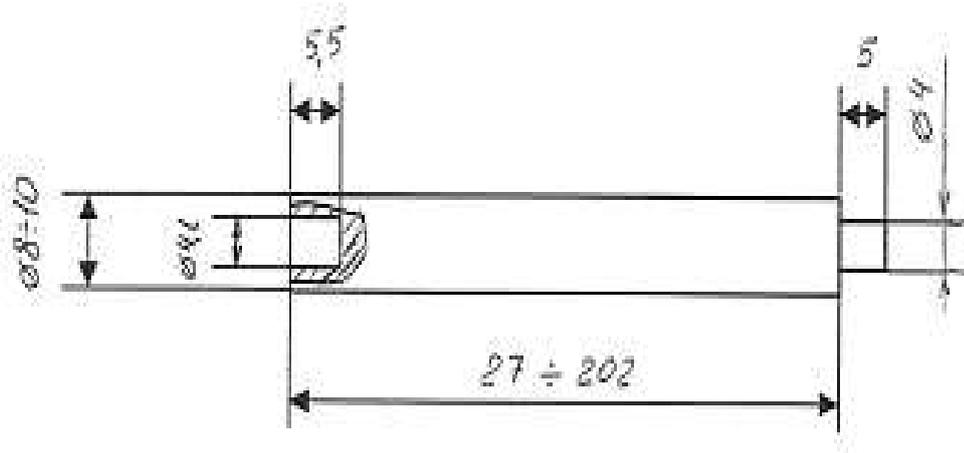


Рисунок 2.9 – Эскиз образца для проведения коррозионных испытаний в среде жидкого металла

На полученные образцы наносили покрытия. Образцы для проведения коррозионных испытаний складываются друг в друга в одну общую «гирлянду» рисунок 2.10, помещаются в изготовленную из аустенитной стали трубу диаметром 50 мм, которая затем сваривается в рабочую зону стенда. Для того чтобы не допустить провисание «гирлянды» через определенные промежутки устанавливались дополнительные образцы длиной 25 мм с приваренными к ним «распоркам» длиной 7 мм. Затем образцы устанавливались в стенд со свинцовым жидкометаллическим теплоносителем на 3000 часов.

Коррозионные испытания образцов на специализированном стенде «Х2СМ» проводились в потоке жидкого свинца ($t=450\text{ }^{\circ}\text{C}$) (скорость потока 0,5 м/с) при концентрации кислорода в свинце $(1-4)\cdot 10^{-6}$ мас. %. Продолжительность испытаний составила 3000 часов. Оценку коррозионной стойкости покрытий проводили методом визуализации с применением электронной микроскопии.



Рисунок 2.10 – Внешний вид образцов для проведения коррозионных испытаний в потоке свинцового теплоносителя

2.3.10 Коррозионные испытания покрытий в агрессивных средах

1) Коррозия образцов с покрытиями на примере рассмотрения базовой технологии в боратных электролитах проверялась капельным методом при

нормальных условиях, $P = 760$ мм рт. ст., $t = 20$ °С. В качестве раствора использовалась соляная кислота – 25 мл, бихромат калия – 3 г, вода – 75 мл.

2) Коррозионные испытания образцов с композиционными покрытиями (в том числе с фторопластовыми пленками) на алюминиевых сплавах проводили в водном 5%-ном растворе NaOH.

3) Коррозионные испытания образцов с покрытиями на стальных материалах определяли методом испытаний при воздействии кислого солевого тумана по ГОСТ 9.305-85 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические». Сущность метода заключается в ускорении коррозионного процесса повышением температуры окружающей среды и введением в атмосферу раствора хлористого натрия.

Испытания в среде «соляного тумана» проводили в лабораторном автоклаве. Для проведения экспериментов использовали водные коррозионные растворы с 5%-ном раствором NaCl.

Перед экспериментом торцы образцов изолировали эпоксидным клеем и обезжиривали ацетоном. Образцы размещали в приспособлении таким образом, чтобы они равномерно омывались средой и не контактировали между собой и с автоклавом. Продолжительность эксперимента составила 1000 ч.

4) Коррозионные испытания алюминиевых и стальных образцов с керамическими покрытиями в условиях морского климата проведены двумя способами:

- выдержка образцов в атмосфере тропического климата, в течение года;
- выдержка образцов в морской воде, в течение года.

Оценку коррозионной стойкости покрытий проводили по убыли массы или методом визуализации.

2.3.11 Определение износа покрытий с упрочненным подслоем

Для оценки износостойкости покрытий использовали машину трения типа «УМТ» по схеме «вращающиеся стержни из стали 18ХГТ – неподвижный алюминиевый диск с покрытием». Площадь контакта составляла $1,5 \text{ см}^2$, продолжительность испытаний – 20 ч, нагрузка – 1,5 МПа при частоте вращения 580 мин^{-1} . Оценку износостойкости покрытий проводили по убыли массы.

2.3.12 Определение износа покрытий для пар трения подшипникового щита

Сравнительную износостойкость поверхностей образцов исследовали в условиях граничной смазки по ГОСТ 23.224-86 на машине трения МТУ-01.

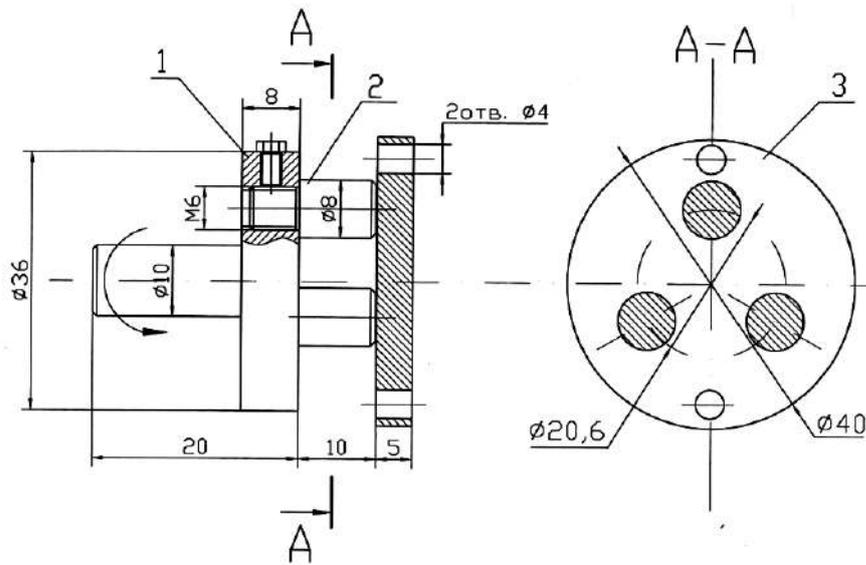
Нижний диск изготовлен из алюминия марки АМГ, с нанесением покрытий на поверхность диска. Перед МДО проводили шлифование нижнего образца в оправке на плоскошлифовальном станке. Затем нижний образец подвергали МДО. Затем образцы шлифовали на шлифовальной бумаге до $R_a = 0,35 - 0,40 \text{ мкм}$.

Верхний диск изготовлен из стали марки 18ХГТ. Площадь контакта составила $1,5 \text{ см}^2$, рисунок 2.11.

Эталоном сравнения являлась пара трения: нижний образец из алюминиевого сплава без покрытия и верхние образцы из стали 18ХГТ (HRC 58-62). Частота вращения при работе трущейся пары составляла 580 мин^{-1} .

Условие граничной смазки обеспечивалось присутствием в зоне трения индустриального масла АУ ГОСТ 1642-75, рисунок 2.12.

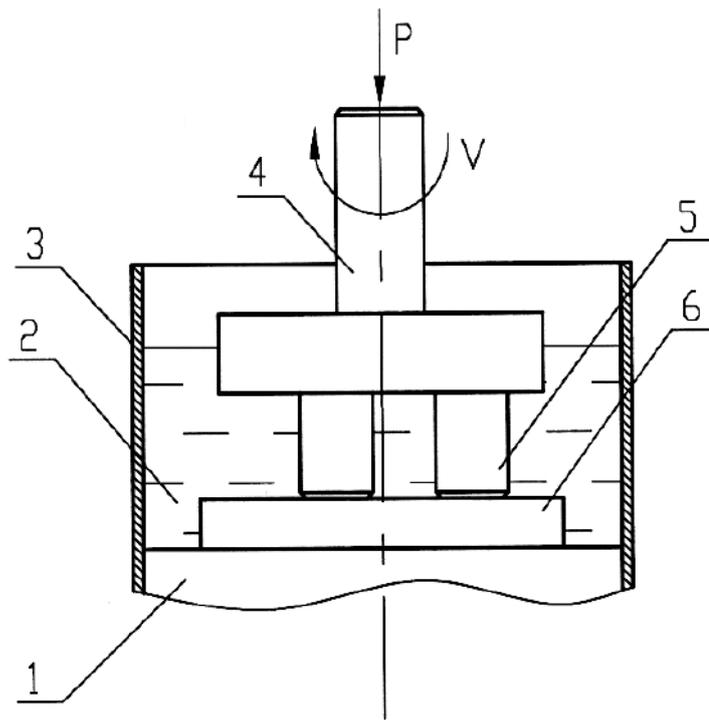
После установившегося постоянного значения момента трения и приработки общей площади контакта пары трения не менее 90%, нагрузку повышали до планируемой опытно (1,5 МПа) через интервал 0,25 МПа. Продолжительность испытаний составила 20 часов. Оценку износостойкости покрытий проводили по убыли массы.



1 – оправка для верхних образцов; 2 – верхний образец;

3 – нижний образец

Рисунок 2.11 – Пара трения



1 – основание; 2 – смазочный материал; 3 – защитный кожух; 4 –
оправка для верхних образцов; 5 – верхний образец; 6 – нижний образец

Рисунок 2.12 – Схема испытания

2.3.13 Определение коэффициента трения

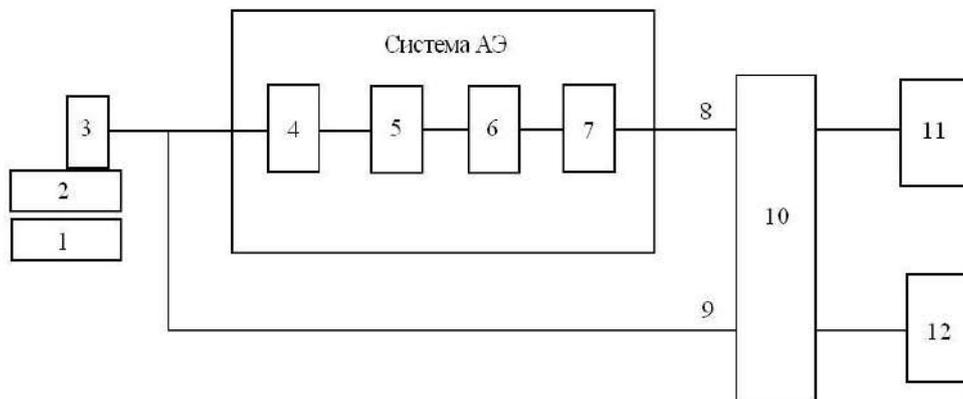
Лабораторные испытания, оценивающие триботехнические параметры пар трения с упрочняющим покрытием, нанесенным методом МДО, проводили на машине трения, которая осуществляла трение трех роликов (диаметр 8 мм) по диску. Контроль образцами являлись ролики из стали 18ХГТ, твердость которой 57-64 НРС. Проведены исследования по определению характеристик фрикционного взаимодействия со сталью 18ХГТ испытуемых материалов: № 1 - сплав алюминия АОЗ-7; № 2 – сплав алюминия АОЗ-7 с нанесенным МДО-покрытием; № 3 - сплав алюминия АОЗ-7 с МДО-покрытием, покрытым антифрикционным слоем. Измеряемой характеристикой был момент трения.

Сначала образцы прирабатывали до образования видимой контактной дорожки на плоской поверхности диска под нагрузкой 0,17 МПа со скоростью скольжения 6,75 м/с. Регистрировалось текущее значение момента трения, длина пути трения и время, которое требуется для появления дорожки износа. Затем была изучена зависимость коэффициента трения от значения контактного давления. Данные характеристики определялись на скорости скольжения 6,75 м/с с помощью постепенного увеличения нагрузки до предельного значения (критической точки), при которой наблюдалось резкое увеличение момента трения и износа (зона пластической деформации).

Коэффициент трения покрытий, сформированных электроискровым легированием на титане, определяли на универсальной трибологической установке по схеме «стержень диаметром 5 мм – вращающийся диск». В качестве материала пары трения использовался титановый сплав ВТ-1.0. Нагрузка на опору 0,3 МПа, скорость движения диска – 66 мм/с. Продолжительность испытаний – 60 минут.

2.3.14 Применение акустической эмиссии к оценке износостойкости

В настоящей работе использовалась система регистрации акустической эмиссии, созданная совместно со специалистами ИПМаш РАН (к.т.н. О.Н. Безенкина, д.т.н. Ю.А. Фадин) [143, 144]. Построенная схема позволяла регистрировать экспериментальные данные двумя способами: один наиболее общепринятый – с использованием блока фильтрации, второй – принципиально новый, при котором данные с датчика поступали в аналогово-цифровой преобразователь и персональный компьютер, минуя стадию фильтрации, рисунок 2.13.



1 – подвижный образец, 2 – неподвижный образец,
 3 – пьезопреобразователь, 4 – предварительный усилитель, 5 – основной усилитель, 6 – фильтры, 7 – блок обработки, 8 – первый канал осциллографа,
 9 – второй канал осциллографа, 10 – осциллограф 3107 «АКТАКОМ»,
 11 – ЭВМ 1, 12 – ЭВМ 2

Рисунок 2.13 – Схема установки для регистрации акустической эмиссии

Аппаратурный комплекс для регистрации акустической эмиссии (АЭ), соответствующий «новой» схеме, включает в себя: контактные пьезопреобразователи типа П 113 из пьезокерамики ЦТС-19, рассчитанные на работу в диапазоне 0,2-1 МГц, усилительный тракт от прибора АФ-15, многофункциональную плату 6023Е, производства компании National

Instruments (USA), обеспечивающую преобразование аналоговых измерительных сигналов в цифровые и персональный компьютер. В дальнейшем этот аппаратный комплекс будем называть – система АЭ. Аппаратурный комплекс позволяет регистрировать время появления АЭ события, его максимальную амплитуду и длительность (количество осцилляций). Общий коэффициент усиления системы АЭ составляет 60 дБ.

Блок-схема системы регистрации АЭ представлена на рисунке 2.14, общий вид – на рисунке 2.15.

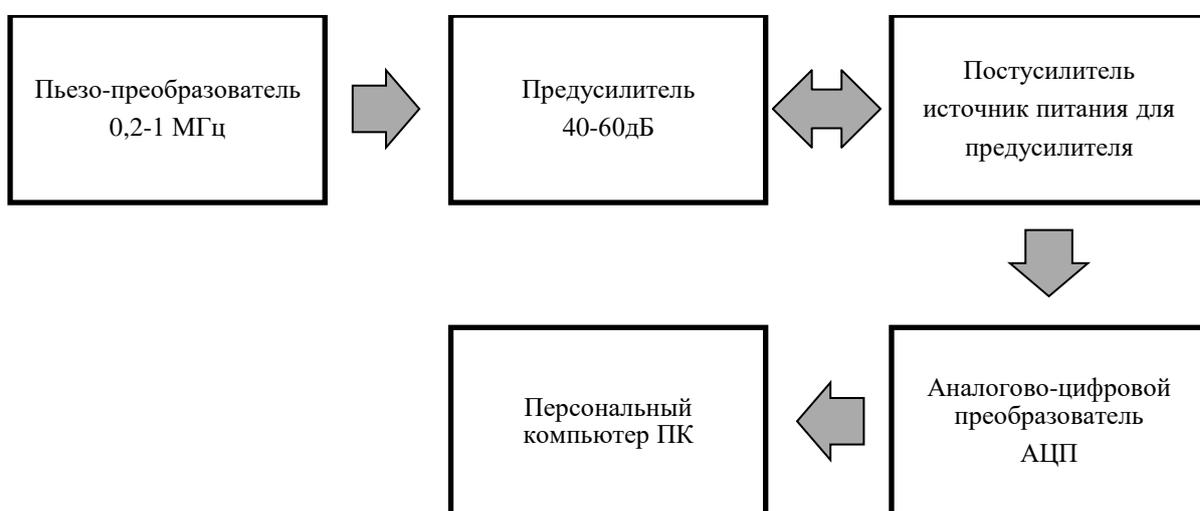


Рисунок 2.14 - Блок – схема системы регистрации АЭ



Рисунок 2.15 – Общий вид системы регистрации АЭ

На рисунке 2.15 в центре расположен трибометр с установленными датчиками, слева от трибометра – системный блок с встроенной картой представления данных и усиливающим блоком системы регистрации АФ - 15, над системным блоком располагается осциллограф с подключенными каналами. Данные отображаются на мониторе слева.

Сигналы с датчиков поступают в блок усиления системы регистрации АФ-15, после этого усиленный сигнал поступает в аналогово-цифровой преобразователь осциллографа, и далее амплитуда сигнала, число осцилляций и его длительность в цифровой форме поступают на персональный компьютер, где данные записываются на диск.

Аппаратурный комплекс для регистрации АЭ, построенный по «классической» схеме, состоит из тех же элементов и дополнительного блока фильтрации системы регистрации АФ-15. По данной схеме сигналы с датчиков поступают в предварительный усилитель (ПУ), в качестве которого используются предварительные усилители от прибора АФ-15 с коэффициентом усиления 40 дБ. Предварительно усиленный сигнал АЭ поступает на усилитель-формирователь (УФ). В качестве УФ также использовались соответствующие блоки от прибора АФ-15. Общее усиление ПУ и УФ достигало от 49 до 60 дБ. Субблок УФ предназначен для усиления, частотной фильтрации и преобразования АЭ радиоимпульса в импульсы информативных параметров. В качестве таких импульсов в настоящей установке выбраны импульсы "событие", "амплитуда", "осцилляции".

После усиления радиоимпульс АЭ, имеющий затухающую осциллирующую форму, попадает на формирователь "события". Когда напряжение на переднем фронте радиоимпульса превысит порог срабатывания формирователя, возникнет прямоугольный импульс "событие". Длительность этого импульса 1 мс. Этот импульс является управляющим. Точно таким же образом работают формирователи импульсов "осцилляции". Если радиосигнал длиннее 1 мс, то устройство формирования сформирует из него два и более сигналов "событие". Это является недостатком данной

системы регистрации, но эта погрешность регистрации мало искажает общую картину процесса.

Под амплитудой сигнала АЭ в настоящей работе понимается максимальное значение амплитуды в радиоимпульсе. Эта амплитуда измеряется пиковым детектором.

После прихода в вычислительное устройство импульса "событие" определяется время его прихода по внутренним часам, и ему присваивается порядковый номер. Одновременно с этой операцией производится счет осцилляций и оцифровка значения амплитуды. Значение амплитуды записывается в память машины с учетом коэффициента усиления в виде, приведенном ко входу ПУ. Таким образом, формируется массив данных.

Система позволяет сформировать массив данных с помощью специального программного обеспечения выводить сигнал на экран, записывать данные с каждого канала в отдельный файл и выводить данные на печать принтера.

Энергия сигналов акустической эмиссии, которые появляются при образовании трещин, пропорциональна площади трещин, или в случае трения, пропорциональна размеру частицы износа. Исходя из этого массовый износ пропорционален количеству частиц и их размерам и, соответственно, энергии АЭ, выделяющейся в процессе образования трещин. Акустический сигнал может быть обусловлен не только процессом разрушения, но и другими причинами (пластическая деформация поверхностных слоев материала, образование вторичных структур, фазовые превращения и т.п.). Сигналы АЭ различной природы могут появляться практически одновременно и обладать близкими физическими параметрами. По этой причине для экспериментального решения проблемы оценки износа необходимо уметь отделять полезные для данных целей АЭ сигналы от бесполезных, то есть, нужны критерии отбора сигналов.

В качестве критериев отбора полезных сигналов АЭ используются два соотношения: $A < A_0$ и $S/A > a$. Эти соотношения подбираются для каждого

конкретного материала опытным путем. Величина A_0 ограничивает амплитуду $AЭ$ сигналов, принимаемых в расчет, т.е. является критерием выбора сигналов, соответствующих горизонтальным трещинам. Величина S/A имеет смысл относительной длительности сигнала, где a - постоянная для данного вещества величина, а A – максимальное значение амплитуды сигнала акустической эмиссии на выходе усилителя в мВ, S – безразмерная величина, пропорциональная длительности сигнала (для сигнала осциллирующего вида S представляет собой количество пересечений сигналом заданного порога регистрации).

В окончательном виде, массовый износ m подсчитывается по формуле:

$$m = m_0 + k_{ME} W_{AЭ}, \quad (2.3)$$

где m_0 и k_{ME} устанавливаются в предварительных лабораторных испытаниях на трение для тех же материалов, при скорости, соответствующей скорости скольжения контактирующих поверхностей, а $W_{AЭ}$ – суммарная энергия сигналов акустической эмиссии.

2.3.15 Изучение колебательных процессов при трении

В настоящей работе исследовалось трение шероховатых поверхностей трибопары «алюминиевый сплав Д12 - сталь Ст3». Хотя алюминий и его сплавы и покрытия часто используются в триботехнике для решения определенных практических задач, в настоящей работе этот материал используется лишь как удобный модельный материал. Алюминий легко обрабатывается, быстро прирабатывается и дает стабильный и легко регистрируемый акустический сигнал. Трение проводилось на лабораторном трибометре по схеме «алюминиевый неподвижный палец - стальной вращающийся диск». Нагрузка составляла 20 Н, скорость вращения 10 об/с. С неподвижного образца регистрировались низкочастотные акустические колебания в полосе частот 0-10 кГц. Использовался пьезоэлектрический широкополосный датчик. Акустические сигналы записывались на электронный осциллограф АКТАКОМ 3607. Начальная шероховатость R_a

обоих тел составляла 0,1 мкм. Исследовалась приработка пары в среде масла М20.

Полученные акустические сигналы обрабатывались по следующей методике. Зарегистрированный сигнал делился на более мелкие временные выборки длиной по 10 секунд (в отдельных случаях использовались еще более мелкие временные интервалы до 10 мс). На этих выборках изучались Фурье спектры и вейвлет разложения акустических сигналов. Если Фурье спектры уже довольно часто используются в исследовательской практике, то вейвлет разложения используются пока сравнительно редко, поэтому прокомментируем этот метод несколько подробнее. В данной работе использовалось одномерное дискретное вейвлет-преобразование, которое позволяет переводить исследуемый сигнал из временной области в частотно - временный. Смысл этого преобразования заключается в том, что исходный изучаемый сигнал с помощью определенных математических преобразований раскладывается на несколько уровней, которые расположены в той же временной области, что и исходный сигнал, но занимают разные частотные диапазоны. Это разложение осуществляется с помощью базисных математических функций, которые называются вейвлетами. Глубина разложения, т.е. количество уровней разложения (величина, характеризующая частотный диапазон рассматриваемых процессов) и выбор наиболее подходящего материнского вейвлета (базисной функции) в настоящей работе проводился путем подбора. В качестве материнского вейвлета был выбран вейвлет Мейера «dmeu», при этом было использовано три уровня разложения

2.4 Обработка результатов экспериментов

Обработка результатов эксперимента проводилась в соответствии с ГОСТ Р 8.736-2011 ГСИ. «Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения».

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

3.1 Исследование МДО в боратном электролите

Из аналитического обзора сделан вывод, что наиболее широкое применение в промышленном МДО алюминиевых сплавов получил комбинированный силикатно-щелочной электролит типа "NaOH–Na₂SiO₃". В данном составе NaOH является активатором, который влияет на растравливающую способность, что позволяет сформировать упрочненный слой внутри оксидируемой поверхности относительно номинального размера детали и увеличить адгезию покрытий. Метасиликат натрия Na₂SiO₃ выступает как пассиватор и, адсорбируясь, создает на металле пленку с высоким электрическим сопротивлением, благодаря чему при анодной поляризации становится возможным появление искровых разрядов.

В силикатно-щелочном электролите на поверхности алюминиевой основы формируются сложные по фазовому составу покрытия, включающие в себя высокотемпературную модификацию Al₂O₃ (корунд) и фазу муллита 3Al₂O₃·2SiO₂. Такие покрытия можно рассматривать как композиционные, в которых корунд становится упрочняющей фазой, однако на поверхности оксидного слоя образуется пленка аморфного SiO₂, трактуемая в литературе как рыхлый технологический слой, требующий зашлифовки [186]. Микротвердость таких покрытий на деформируемых алюминиевых сплавах достигает 16-25 ГПа [187].

В качестве пассиватора вместо силикатов в электролитах МДО могут выступать соли некоторых других кислот [188]. Боратный электролит является наиболее предпочтительным, ввиду высокой стабильности (стойкости к окислению на аноде). Процесс МДО в боратных электролитах

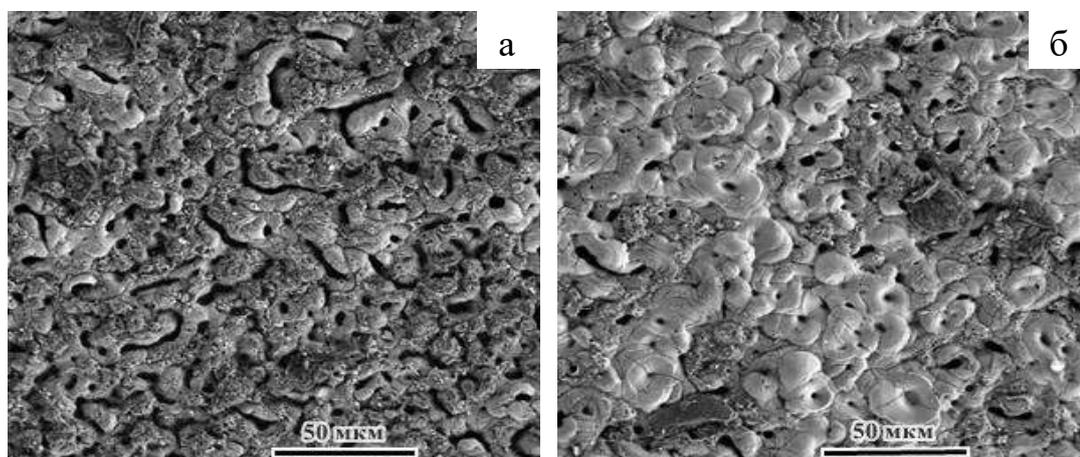
на сегодняшний день мало исследован, так как силикатно-щелочные электролиты дешевле и экологически безопасны. Однако при замене силиката на борат исключается возможность образования побочных фаз в оксидной пленке в процессе МДО, вследствие чего происходит улучшение функциональных свойств покрытия, таких как твердость и износостойкость. Из экономических соображений целесообразно приготовление боратного электролита смешением борной кислоты и щелочи.

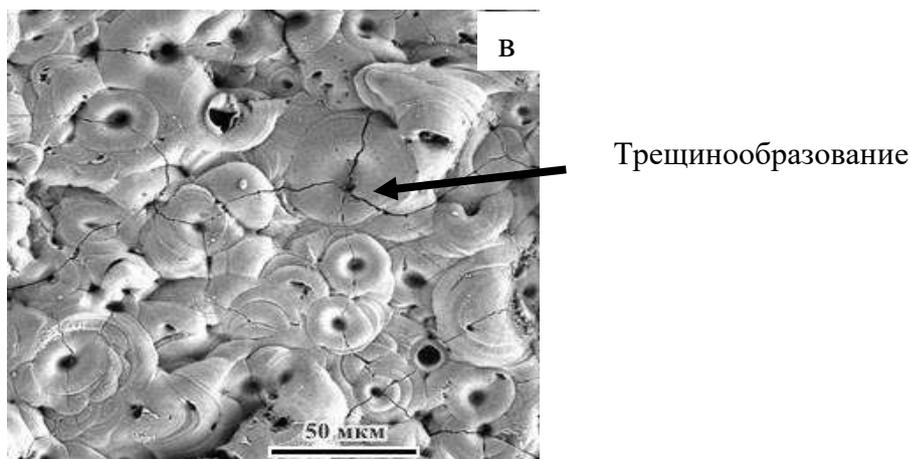
В данной части работы исследовано МДО на алюминии в боратном электролите, установлены зависимости структурных особенностей покрытия (образование фаз, пористость) от продолжительности МДО, заданной плотности тока и напряжения.

Исследование проводили на образцах (пластинах) алюминиевого сплава высокой чистоты марки А5 с площадью поверхности 0,1 дм².

Для проведения МДО выбран электролит на основе борной кислоты следующего состава: борная кислота – 25 г/л, гидроксид натрия – 5 г/л.

МДО алюминия проводили в диапазоне плотностей постоянного тока (D) в электролитической ванне от 3 до 20 А/дм². Продолжительность процесса составила 1,5 часа для каждого опыта. На рисунке 3.1 приведена характерная структура поверхности покрытий после МДО при различных плотностях тока.





а – $D = 3 \text{ A/дм}^2$; б – $D = 5 \text{ A/дм}^2$; в – $D = 20 \text{ A/дм}^2$

Рисунок 3.1 – Поверхность оксидного слоя на алюминиевой подложке после МДО в электролите на основе борной кислоты, продолжительность процесса 1,5 часа

На рисунке 3.1 видно, что Al_2O_3 синтезируется в виде округлых «кратеров» в зонах плазменных каналов (разрядов). В процессе синтеза происходит рост и наложение «кратеров» друг на друга, а плазменные каналы заполняются оксидным слоем, что подтверждается визуально, с ростом продолжительности МДО дуговые разряды на поверхности образца становятся более редкими и точечными, однако мощность их возрастает. Очевидно, что при плотности тока 3 A/дм^2 не происходит интенсивного образования Al_2O_3 , многочисленные искры малой мощности приводят к развитию продольных пор и разрыхлению поверхности. Покрытия, сформированные при плотности тока 5 A/дм^2 , характеризуются равномерным распределением оксида алюминия на поверхности и обладают открытой пористостью не более 7 %. При дальнейшем увеличении плотности тока от 10 до 20 A/дм^2 мощность дуговых разрядов в плазменных каналах становится критической, что приводит к появлению и развитию трещин в местах образования «кратеров» оксида алюминия.

Рассмотрим изменение напряжения (U) в электролитической ванне в процессе МДО при задании плотности тока 5 A/дм^2 , рисунок 3.2.

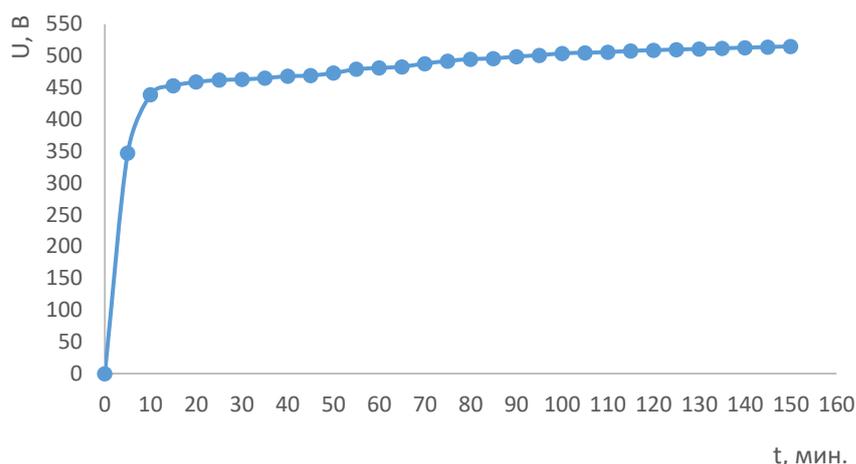


Рисунок 3.2 – Изменение напряжения в электролитической ванне от продолжительности МДО, плотность тока 5 А/дм²

На рисунке 3.2 видно, что в первый момент времени происходит процесс анодирования, который продолжается в течение 5-7 минут и сопровождается быстрым ростом напряжения в ванне до образования первых искровых разрядов. Стабильный МДО-процесс наблюдался при напряжении порядка 400 В, рисунок 3.3



Рисунок 3.3 – Микроплазменные разряды на поверхности алюминиевой детали (МДО-процесс)

Формирование оксидной пленки приводит к повышению электросопротивления покрытия и, как следствие, происходит постепенный рост напряжения до значений 500-520 В. С увеличением продолжительности

МДО (t) прослеживается линейная зависимость прироста массы оксидного слоя, отнесенного к площади поверхности образца ($\Delta m/\Delta S$), рисунок 3.4.

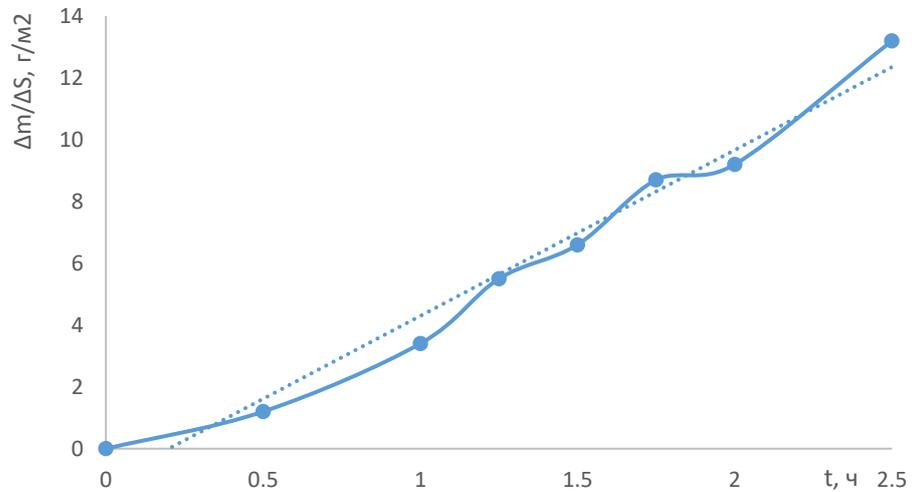
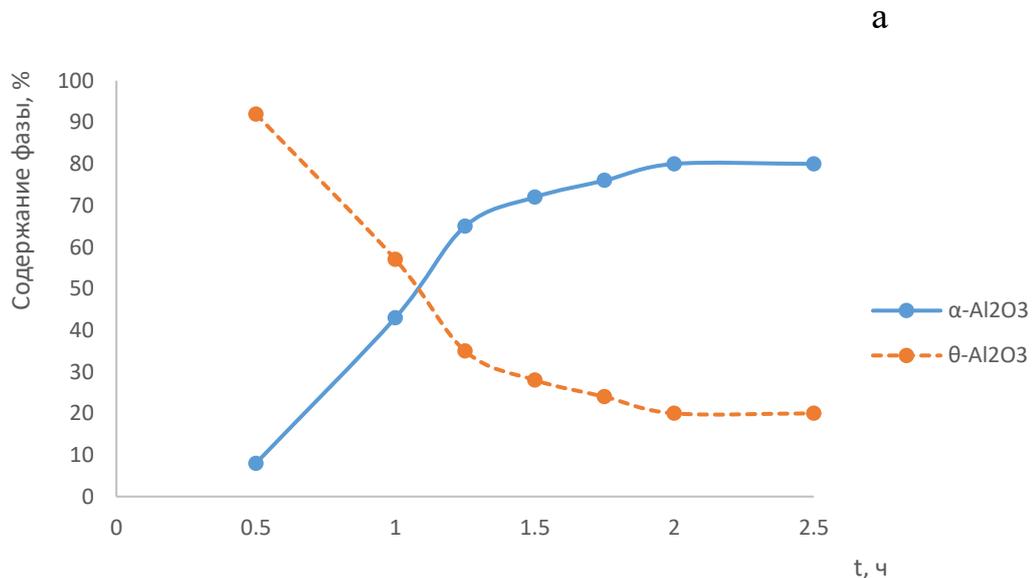
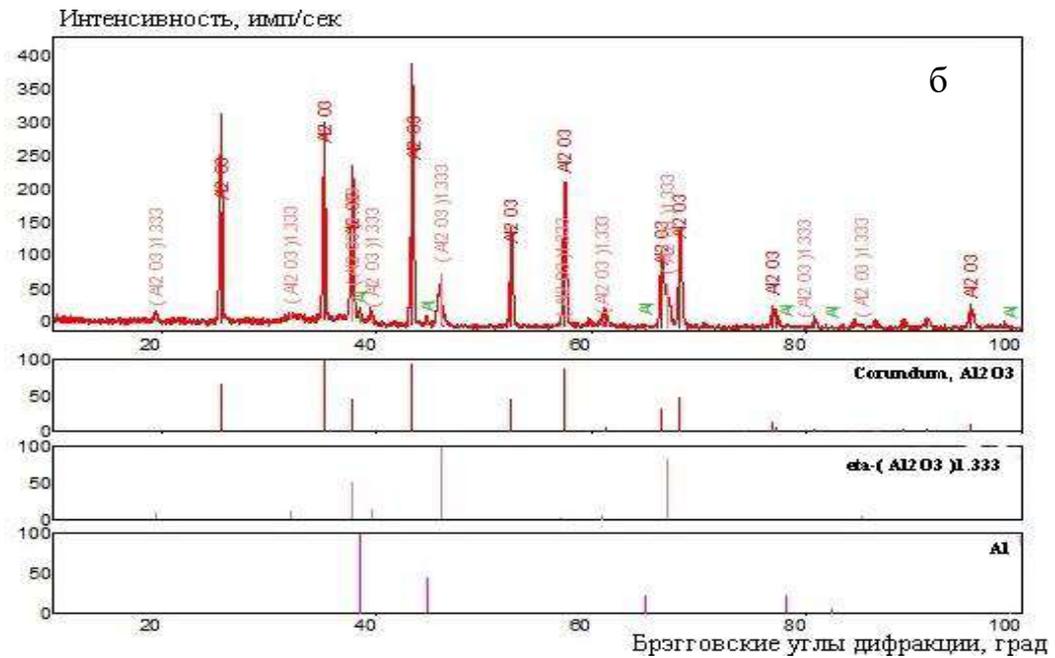


Рисунок 3.4 – Прирост массы покрытия от продолжительности МДО, плотность тока 5 А/дм²

Увеличение продолжительности МДО до 3 часов не приводит к дальнейшему росту массы, процесс характеризуется образованием на поверхности образца стационарных дуг, приводящих к разрыхлению покрытия.

Анализ изменения фазового состава от продолжительности МДО при плотности тока 5 А/дм² приведен на рисунке 3.5.





а - изменение фазового состава от продолжительности МДО;

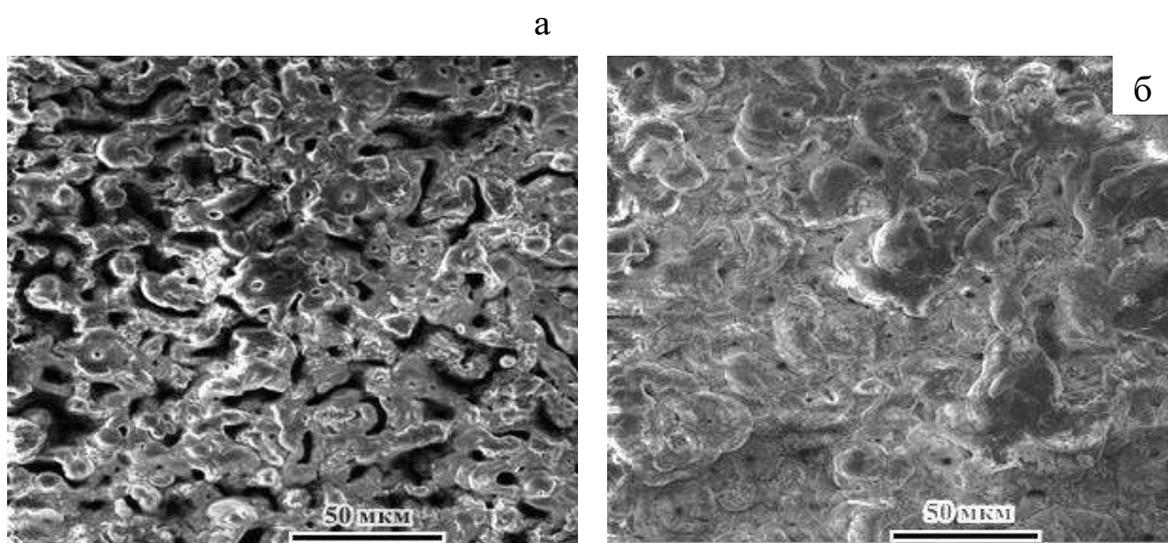
б – рентгенограмма поверхности покрытия

Рисунок 3.5 – Фазовый состав МДО-покрытий в боратном электролите, плотность постоянного тока 5 А/дм²

Фаза α - Al_2O_3 (корунд, плотность 3,99 г/см³) – это единственная термодинамически стабильная модификация Al_2O_3 , обладающая высокой плотностью и износостойкостью. Синтез α - Al_2O_3 происходит при температуре выше 1200 °С. Однако скорость протекания данного процесса невелика, более интенсивно образование α - Al_2O_3 происходит при температурах обработки 1400-1500 °С. В процессе МДО температура в искре достигает нескольких тысяч °С [189]. Это позволяет считать, что, несмотря на кратковременное действие искры, прилегающий к каналу микродугового разряда, оксид алюминия претерпевает полиморфные превращения. По-видимому, конечный результат этих превращений зависит от мощности и продолжительности существования единичной дуги. Анализ фазового состава показывает, что при непродолжительном МДО (0,5 часа) в покрытии формируется до 90% метастабильной фазы θ - Al_2O_3 , образующейся из γ - Al_2O_3 в температурном интервале 1050-1200 °С.

Фазы θ - Al_2O_3 (плотность $3,61 \text{ г/см}^3$) и γ - Al_2O_3 (плотность $3,68 \text{ г/см}^3$) имеют схожие физико-химические характеристики, но значительно уступающие корунду по механическим свойствам, поэтому наличие данных фаз приводит к снижению твердости и является нежелательным с точки зрения получения износостойкого покрытия. С увеличением продолжительности МДО происходит переход θ - Al_2O_3 в α - Al_2O_3 . Содержание корунда достигает 80 % при продолжительности действия дуговых разрядов 2 - 2,5 часа.

Характерная структура поверхности покрытий с увеличением продолжительности МДО показана на рисунке 3.6.



а – $t = 1$ час; б – $t = 2,5$ часа

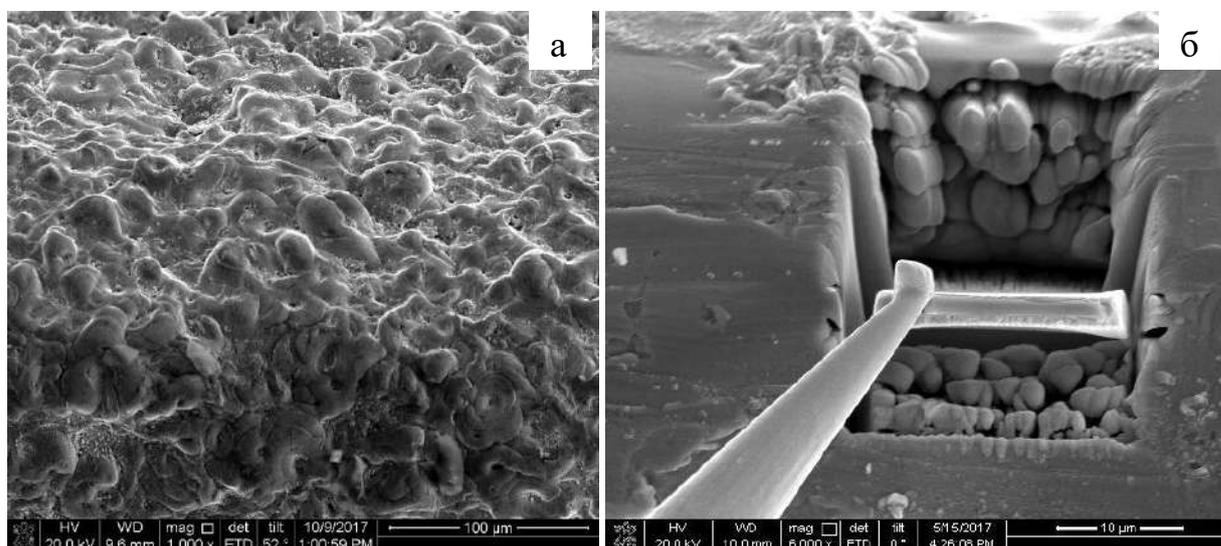
Рисунок 3.6 – Характерная структура поверхности покрытий с увеличением продолжительности МДО при плотности тока 5 А/дм^2

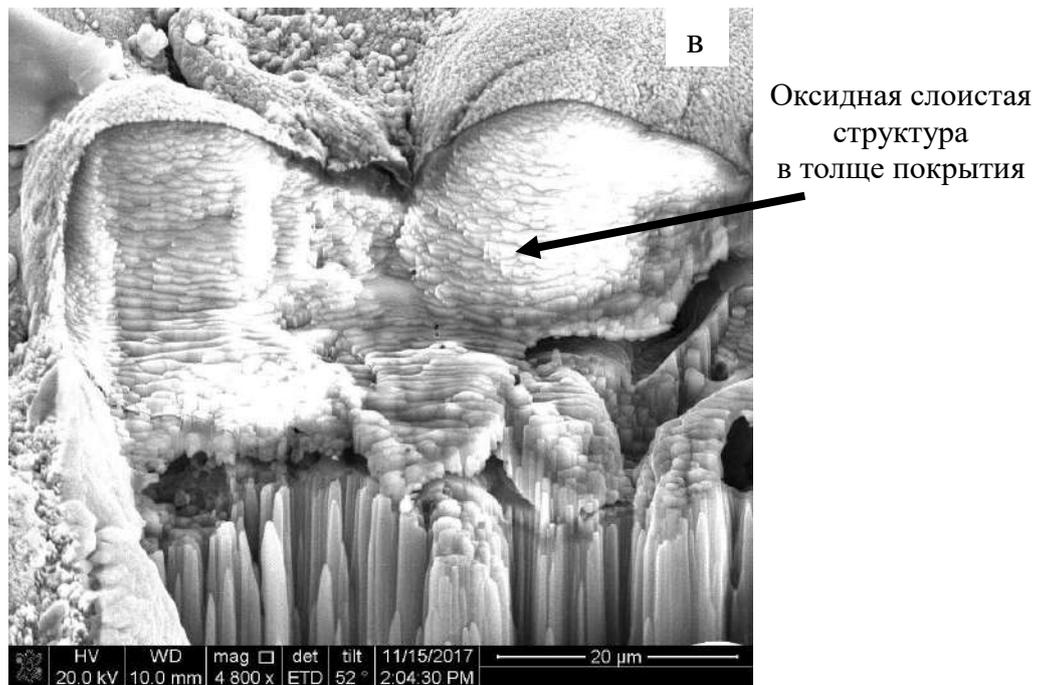
В таблице 3.1 приведены измеренные значения толщины покрытия и открытой пористости в зависимости от увеличения продолжительности МДО. Как видно из приведенных данных, с увеличением продолжительности процесса происходит монотонный рост толщины покрытия, который сопровождается снижением пористости.

Таблица 3.1 – Значения толщины и открытой пористости покрытий

Продолжительность МДО, ч	0,5	1	1,25	1,5	1,75	2	2,5
Толщина покрытия, $h \pm 3$, мкм	10	15	20	30	30	35	50
Пористость, $P \pm 1$, %	20	18	13	7	6	5	3

Обработка образца алюминия в течение 2,5 часов при плотности постоянного тока 5 А/дм^2 приводит к образованию керамического покрытия с пористостью не более 3 % толщиной порядка 50 мкм, характерные структуры посредством электронной микроскопии с применением метода ионного сечения можно наблюдать на рисунке 3.7.





- а – поверхность МДО-покрытия на кромке плоской пластины;
- б – применение метода ионного сечения для исследования структуры в толще МДО-покрытия;
- в – микроскопический срез МДО-покрытия с характерной оксидной слоистой структурой

Рисунок 3.7 – Керамические покрытия в боратном электролите

Таким образом, установлены следующие факты:

- исследовано 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 – 5 А/дм^2 ;
- формирование массы покрытия при МДО алюминия в боратном электролите имеет линейную зависимость, рассмотрен диапазон изменения напряжения в ванне в процессе МДО;
- МДО алюминия в течение 2,5 часов при плотности постоянного тока 5 А/дм^2 позволяет получать в боратном электролите износостойкие

керамические покрытия, насыщенные оксидной фазой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, с минимальной пористостью и толщиной порядка 50 мкм [190].

Рассмотрим пример конкретной технологии способа получения покрытий, согласно патентному решению [191].

Изделия из алюминиевого сплава А5 и АМг5 подвергали микродуговому оксидированию в электролите, содержащем водный раствор борной кислоты с концентрацией 20-30 г/л H_3BO_3 и гидроксида натрия с концентрацией 5 г/л NaOH при плотности постоянного тока 5-10 А/дм² и температуре электролита 25 °С в течение 70-90 минут. Затем изделия промывали в проточной воде в течение 3 минут и сушили на воздухе при температуре 25 °С в течение 18 мин.

Далее по стандартным методикам определяли коррозионную стойкость покрытий. Полученные результаты представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – 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 H_3BO_3 5 г/л NaOH	30	7	50
2	АМг5	90	25 г/л H_3BO_3 5 г/л NaOH	30	7	50
3	А5	70	20 г/л H_3BO_3 6 г/л NaOH	25	8	40
4	АМг5	70	20 г/л H_3BO_3 6 г/л NaOH	25	8	40
5	А5	90	30 г/л H_3BO_3 4 г/л NaOH	30	8	45
6	АМг5	90	30 г/л H_3BO_3 4 г/л NaOH	30	8	45
Конкурентное решение [192]	АМг5	90	Комбинированный электролит на основе жидкого стекла	-	-	35

3.2 Аспекты термодинамического моделирования взаимодействия боратного электролита с подложкой в процессе МДО

Сложность исследования процесса микродугового оксидирования алюминия и его сплавов обусловлена тем, что эти процессы проводят обычно в достаточно сложных по составу и условиям проведения водных растворах, с протеканием ряда сложных гомо- и гетерогенных процессов. Трудности экспериментального исследования этих систем (когда варьируются в широкой области значения параметров состояния – состав, температура, давление) объясняются многообразием протекающих в них физико-химических превращений. Это многообразие носит как качественный, так и количественный характер и осложняется также тем, что процессы протекают параллельно и взаимосвязано.

Таковыми процессами, в зависимости от условий, являются растворение и осаждение твердых фаз (обусловлено составом и свойствами подложки), взаимодействие водной среды с окружающей газообразной атмосферой, процессы диссоциации и ассоциации с образованием ионов и ионных ассоциатов в растворе, их химическое взаимодействие (как между собой, так и с растворителем), процессы гидролиза, образование гидроксо- и других комплексов в растворе, окислительно-восстановительные процессы, диффузионный массоперенос растворенных соединений.

В электролитах МДО происходящие в них химические взаимодействия между компонентами раствора протекают, как правило, достаточно быстро и практически до конца, т. е. до состояния равновесия или близкого к нему. Поэтому при физико-химическом исследовании таких систем, решении возникающих научных и практических вопросов, корректными и потенциально эффективными являются методы современной термодинамики [193-195]. Более того, даже в условиях неравновесности состояния и протекающих в системе процессов знание лишь только равновесных характеристик системы позволяет более адекватно подойти к изучению и неравновесных процессов и состояний, предсказанию направления

протекания процесса, решению возникающих при этом вопросов научного и практического характера.

Отсутствие на сегодняшний день знаний о механизмах протекания процессов МДО не позволяет достаточно строго выработать и оптимальную технологию формирования покрытий.

Следует отметить, что ввиду незначительности концентраций корректирующих добавок и практического отсутствия кинетических ограничений на протекание процессов в водной среде, в ней практически всегда реализуется состояние истинного химического равновесия (локального).

Более того, в условиях, подобных МДО, вполне возможно установление межфазного равновесия между водным раствором и образующимся поверхностным слоем оксида. Таким образом, использование термодинамического метода исследования в этих сложных системах является корректным. Однако отмеченные сложности протекания химических и физико-химических превращений существенно осложняют решение возникающих проблем.

В данной части работы рассмотрены аспекты термодинамического моделирования микродугового оксидирования алюминия и его сплавов в водных боратных электролитах заданного состава в условиях роста температуры.

В качестве объекта экспериментальных исследований использовались пластины алюминия технической чистоты марки А5, с площадью поверхности 0,1 дм².

Для проведения МДО выбран электролит на основе борной кислоты и гидроксида натрия в широком диапазоне концентраций.

Объектом теоретического и расчетно-модельного исследования является вся физико-химическая система, в которой реализуется процесс МДО – водный раствор используемого щелочно-боратного электролита и алюминий с поверхностным оксидным слоем (полученным микродуговым

методом). Основной метод исследования – термодинамическое физико-химическое моделирование гомогенных химических превращений в растворе и гетерогенных на границе раствора с оксидированным слоем поверхности алюминия (полученным в результате МДО).

Особая сложность исследования и моделирования поведения водно-неорганических систем объясняется отсутствием на сегодня удовлетворительной теории водных растворов, пригодной для получения достаточно надежных количественных характеристик термодинамических свойств растворов в относительно широких диапазонах концентраций компонентов.

Другая проблема – неполнота термодинамических данных как при относительно низких, комнатных температурах, так и, в особенности, при повышенных [196, 197]. Поэтому здесь большое применение находят различные модельные представления, эмпирические и полуэмпирические методы расчета, оценки и высокотемпературная экстраполяция термодинамических функций.

Как отмечено выше, современный уровень развития термодинамического метода в физико-химических исследованиях дает принципиальную и во многих случаях реальную возможность расчетного изучения самых разнообразных природных и технологических систем, исключив необходимость их экспериментального исследования. Применение термодинамического моделирования позволяет рассчитывать на получение количественно достоверных результатов при изучении даже достаточно сложных по составу, свойствам и поведению систем. Этот подход становится особо ценным и продуктивным, когда эксперимент оказывается малоэффективным, труднореализуемым или невозможным – в случаях высокой компонентности исследуемой системы, экстремальности значений параметров состояния, одновременного протекания ряда сложных взаимосвязанных физико-химических превращений, что характеризует процесс МДО.

Разработка и реализация данной методологии требует эффективного решения отмеченных выше задач. В результате, совместно с профессором А.А. Слободовым, выбраны достаточно эффективные методы решения моделирования, как отдельных вопросов, так и всего их комплекса – в плане корректности термодинамической постановки и решения задачи, математических методов решения, задания модели взаимодействий в растворах, построения термодинамических баз данных [193-195, 196-199].

Задача определения всего комплекса фазово-химических превращений в исследуемой физико-химической системе сводится (в условиях, например, постоянства давления P и температуры T) к решению следующей задачи условной оптимизации [193-195] – минимизации энергии Гиббса $G(P, T, n)$ ($n = \{n_i\}$ – вектор мольного состава) исследуемой системы:

$$G = \sum_{(i)} \frac{\partial G}{\partial n_i} n_i \equiv \sum_{(i)} \mu_i n_i, \quad (1)$$

Здесь химический потенциал $\mu_i(P, T)$ i -го вещества определяется через его значение $\mu_i^0(P, T)$ в стандартном состоянии:

$$\mu_i(P, T) = \mu_i^0(P, T) + RT \ln a_i, \quad (2)$$

где a_i – активность i -го вещества (относительно используемого для него стандартного состояния). Для случая растворов (в т. ч. и водных) она определяется как:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (3)$$

где x_i и γ_i – соответственно концентрация i -го компонента раствора и его коэффициент активности.

Для расчета последних, т. е. учета неидеальности таких водно-электролитных систем нередко применяется теория Дебая-Хюккеля и некоторые ее более поздние обобщения [200-202], позволяющие существенно расширить концентрационную зону ее применимости. Ряд экспериментальных и теоретических исследований последнего времени позволил нам получить [203, 204] достаточно общее и корректное выражение для коэффициентов активности. Данное выражение, с одной стороны,

использует известные теории, но, одновременно, обобщает их и обеспечивает более широкую область допустимых концентраций, оставаясь при этом термодинамически корректным. В соответствии с этим подходом, итоговое соотношение для расчета коэффициента активности γ_i каждого i -го иона, присутствующего в растворе, определяется следующим образом:

$$\ln \gamma_i = -\frac{Az_i^2 I^{1/2}}{1 + Ba_i I^{1/2}} + C_i I = \left(-\frac{AI^{1/2}}{1 + Ba_i I^{1/2}} + c_i I \right) z_i^2 \equiv z_i^2 \varphi(I) \quad (4)$$

где I – ионная сила раствора; A , B – температурно-барически зависимые параметры теории Дебая-Хюккеля; z_i – заряд иона; a_i , C_i – индивидуальные параметры i -го иона. Значения полуэмпирических или эмпирических (в зависимости от конкретизации подхода) параметров a_i , c_i определяются на основе теоретических и обширных экспериментальных данных [194]. В результате анализа этой информации, а также требования термодинамической согласованности, при расчете (4) значения a_i приняты нами не зависящими от вида иона: $a_i = \text{const}(i) = 0,45$ нм, а C_i – пропорциональными z_i^2 : $C_i = cz_i^2$, где $c = 0,144$.

Выражение (4) активно использовалось в процессе экспертизы и стандартизации экспериментальных данных – при пересчете концентрационных констант равновесия в термодинамические и обратно.

Для решения вопроса о высокотемпературной экстраполяции термодинамических функций использован метод [205], пригодный до температур порядка 600 °С, давлений – до ~ 5000 бар, и, что наиболее существенно, не имеет чисто эмпирических параметров и ограничений на состав возможных акваформ.

Данный метод позволяет рассчитывать температурные приращения энергии Гиббса образования ионов, заряженных и нейтральных ионных ассоциатов в состоянии стандартного водного раствора, используя только значения энергий Гиббса образования и энтропий при стандартных условиях (298.15 К; 1 бар).

Привлечение, кроме того, наиболее полных и точных современных

данных по термодинамическим свойствам воды и продуктов ее диссоциации, позволило в итоге получить более обоснованные искомые термодинамические характеристики компонентов водного раствора – высокотемпературные значения их энергий Гиббса образования.

Разработанные методы и базы термодинамических данных были использованы для моделирования и расчета фазовых и химических превращений основных продуктов гомо- и гетерогенных взаимодействий для МДО алюминиевого сплава в водном боратном электролите. Причем исследования проводились в более широкой, чем регламентируется технологическими нормативами области параметров состояния (по составу и температуре) – именно с целью выявления роли каждого компонента системы и параметра проведения процесса. Кроме того, вполне возможны и нештатные ситуации выхода регламентируемых значений параметров за заданные рамки. Полученные результаты помогут лучше контролировать ситуацию и справляться с возможными отклонениями.

В результате моделирования и расчетов был выявлен ряд закономерностей влияния параметров состояния (температуры и состава растворов) на химические превращения и растворимость в водных боратных растворах и алюминиевую подложку. Полученные закономерности позволяют дать строгую основу для определения оптимальных условий проведения МДО.

В водных боратных электролитах, согласно работе [190, 206], создаются максимально стабильные условия для формирования на поверхности алюминия наиболее устойчивого поверхностного соединения – оксида алюминия Al_2O_3 .

Тогда с физико-химических позиций исследуемый процесс представляется как комплекс фазово-химических превращений в следующей физико-химической системе (для условий проведения МДО-процесса на воздухе, где химически активным компонентом является растворенный атмосферный кислород):



Состав растворов варьировался в широкой области концентраций компонентов электролита, полностью (с запасом) перекрывая возможные отклонения от типовых (регламентируемых) условий реализации МДО-технологии:

$$[\text{H}_3\text{BO}_3] = 6 \div 50 \text{ г/л}, [\text{NaOH}] = 0.5 \div 10 \text{ г/л} \quad (6)$$

При этом типовые концентрации составляют: $[\text{H}_3\text{BO}_3] = 25 \text{ г/л}$, $[\text{NaOH}] = 5 \text{ г/л}$.

Целесообразней, с точки зрения точности и эффективности анализа химических процессов, вместо массовых везде использовать молярные величины – молярные концентрации (М) в (2) были пересчитаны в моляльные (m):

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{BO}_3] &= 0.10 \div 0.80 \text{ моль/кг H}_2\text{O}, \\ [\text{NaOH}] &= 0.0125 \div 0.25 \text{ моль/кг H}_2\text{O} \end{aligned} \quad (7)$$

Соответствующие типовые (регламентируемые) концентрации: $[\text{H}_3\text{BO}_3] = 0,40 \text{ моль/кг}$, $[\text{NaOH}] = 0,125 \text{ моль/кг}$

При этом концентрация кислорода в растворе соответствовала растворимости соответствующего атмосферного компонента воздуха: $[\text{O}_2] = 2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/кг H}_2\text{O}$.

Диапазон изученных температур также существенно перекрывал типичные условия опытов (до 100 °С) и составлял:

$$T = 298,15 - 623,15 \text{ К} \quad (25 - 350 \text{ °С}) \quad (8)$$

В результате проведения вышеописанной процедуры термодинамического моделирования и расчета для системы (6) в условиях (7)-(8), описывающих МДО-процесс в указанной области значений параметров состояния (температуры и концентраций компонентов раствора), были получены зависимости влияния параметров на протекание физико-химических превращений в исследуемом процессе.

Отметим, во-первых, что в результате моделирования, для всей изученной области температур и концентраций наиболее стабильной

поверхностной фазой оказался оксид алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что полностью согласуется с опытными данными. Поэтому фактически исследуемой системой является не система (5), а её «модификация» (с заменой алюминия на его оксид):



Данные рисунков 3.8 – 3.13 иллюстрируют некоторые из полученных результатов моделирования – по влиянию температуры и содержанию каждого из компонентов рассматриваемого водного боратного электролита на поведение важнейших продуктов гомо- и гетерогенных взаимодействий.

Отсюда определяется экспериментально недоступная сегодня информация: весь комплекс химических превращений в растворе (это комплексообразование, кислотно-основные процессы, окислительно-восстановительные и др.) и фазово-химических – на границах с образующимся на металле оксидном покрытии, раскрываются механизмы процессов растворения, осаждения, возможной (при смене условий процесса) трансформация фаз и др.

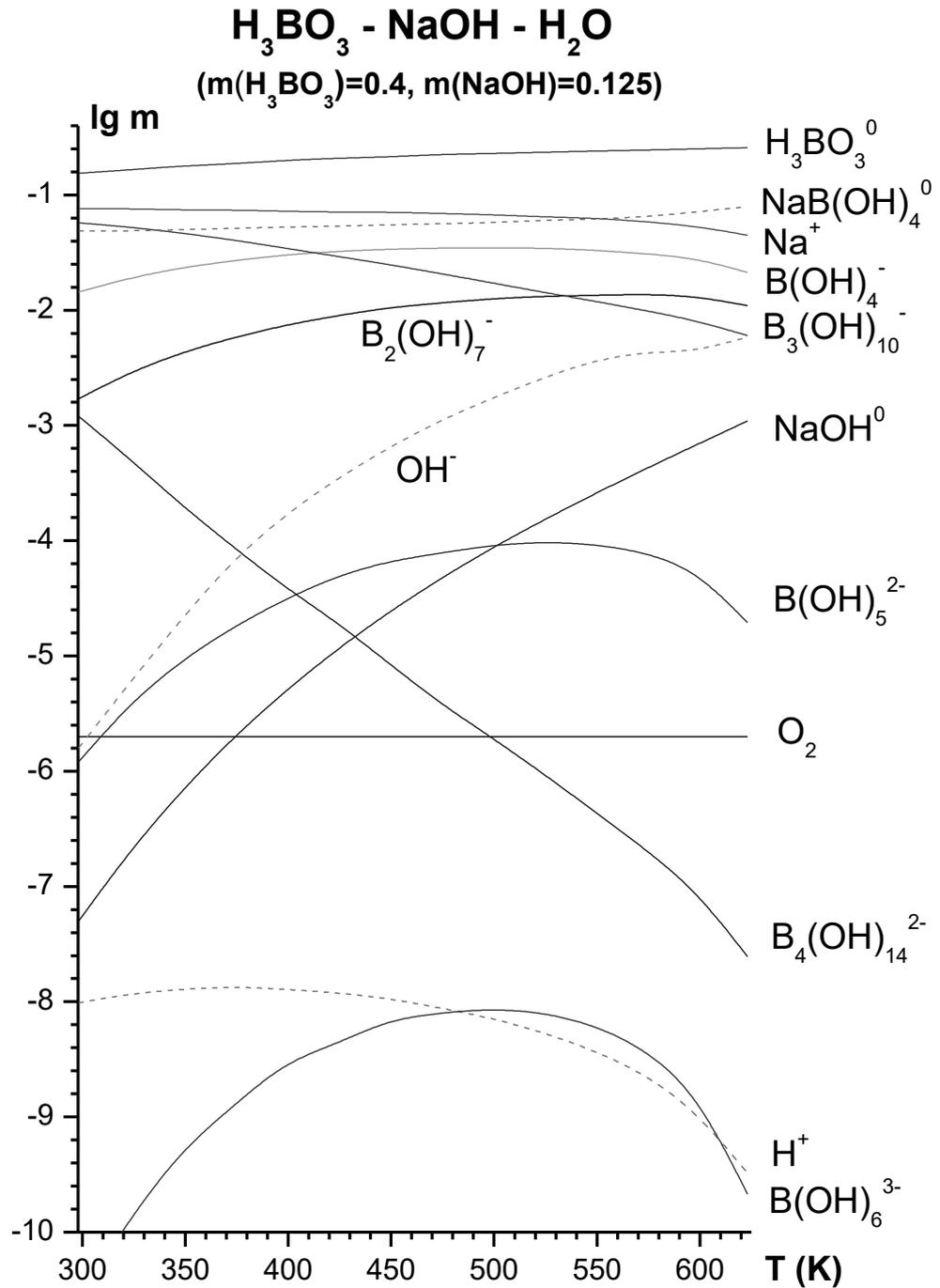


Рисунок 3.8 – Влияние температуры в области 298,15 – 623,15 К на химические взаимодействия в щелочно-боратном растворе $H_3BO_3 - NaOH - H_2O$ типового состава ($H_3BO_3 - 25$ г/л, $NaOH - 5$ г/л) для МДО-процесса

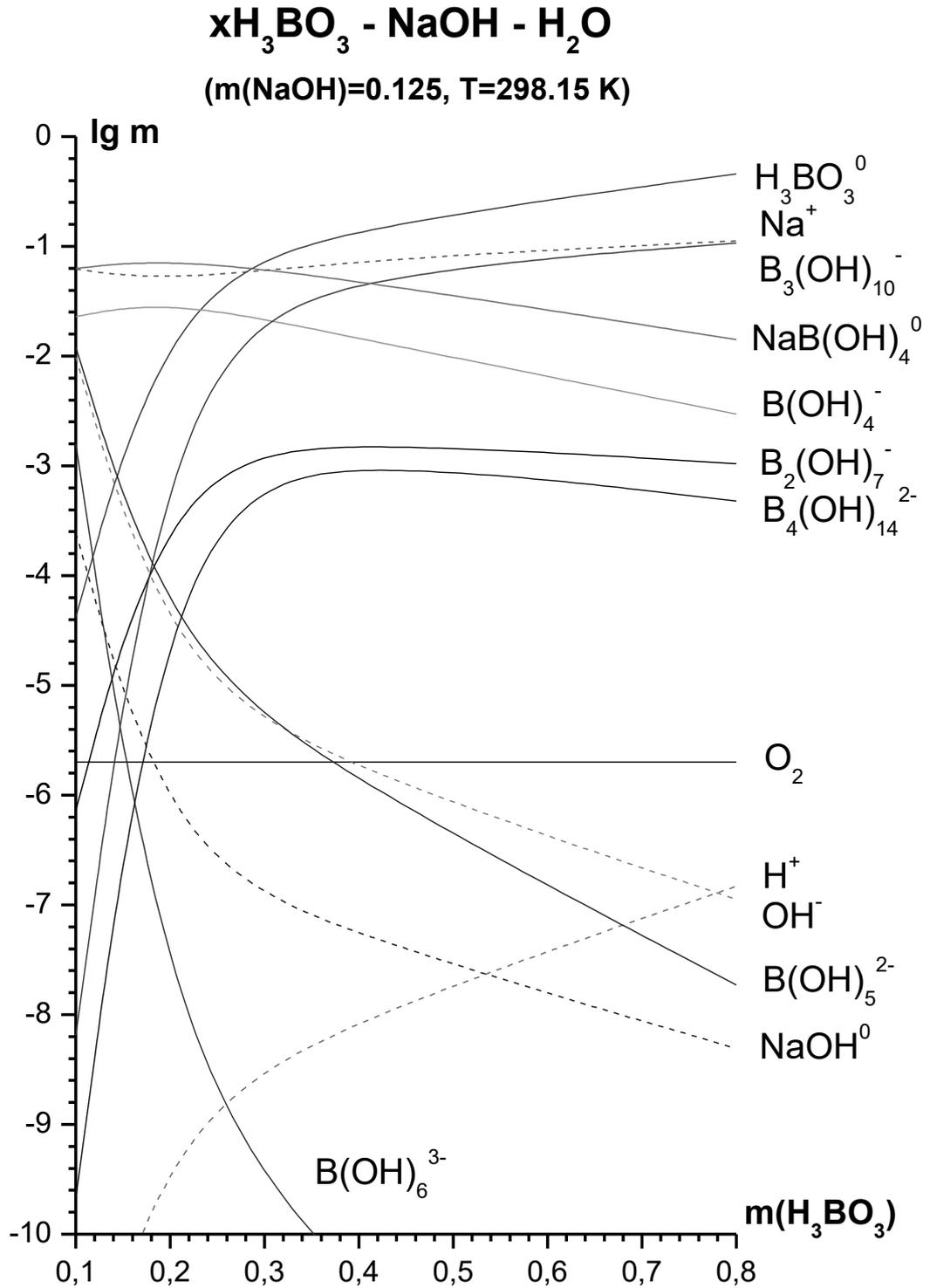


Рисунок 3.9 – Влияние содержания борной кислоты в области 0 – 0,5 г/л на химические взаимодействия в щелочно-боратном растворе $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ типового состава при комнатных температурах ($\text{NaOH} - 5 \text{ г/л}, T = 298,15 \text{ K}$) для МДО-процесса

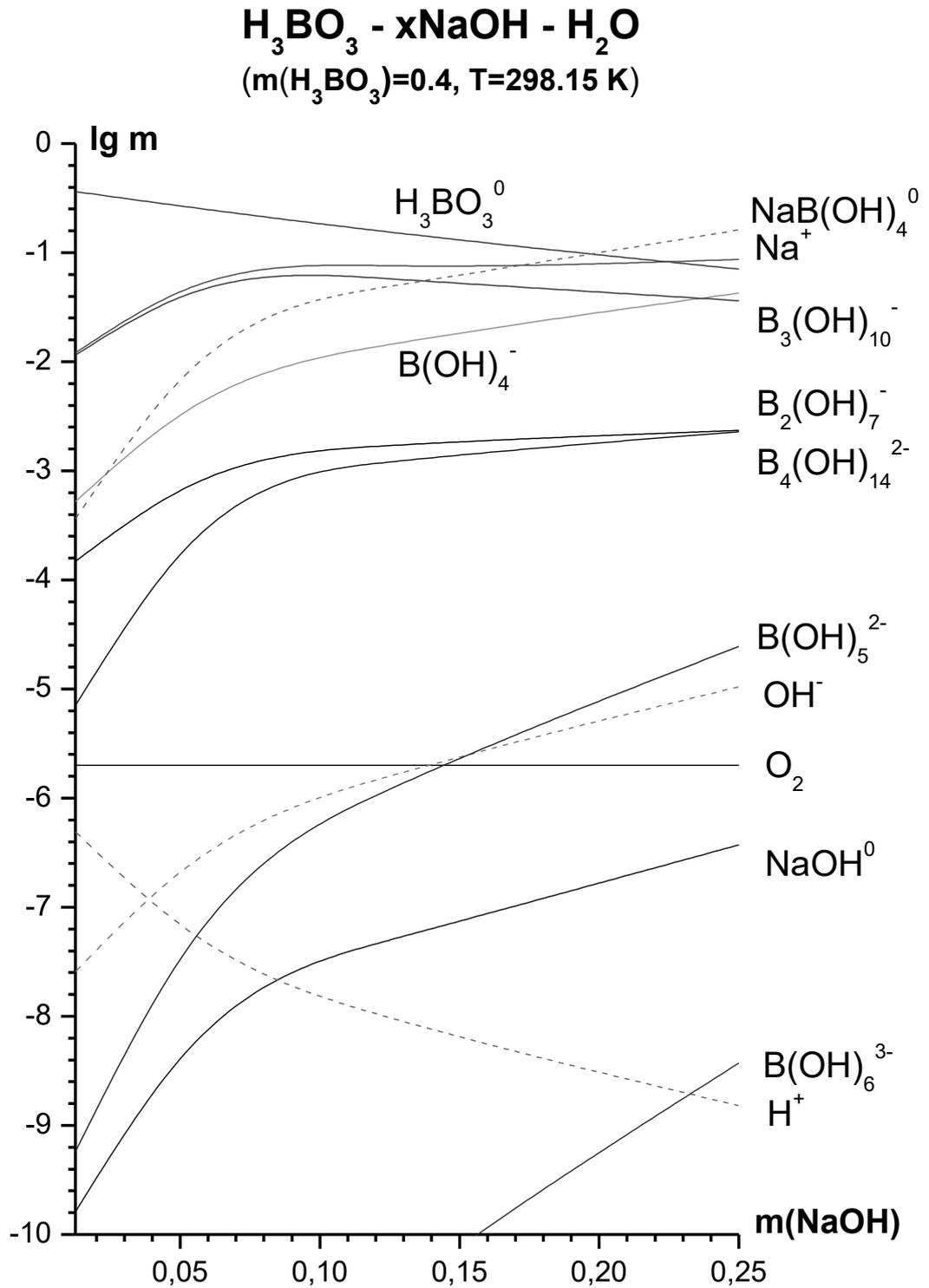


Рисунок 3.10 – Влияние содержания щелочи на химические взаимодействия в щелочно-боратном растворе $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ типового состава при комнатной температуре ($\text{NaOH} - 5 \text{ г/л}$, $T = 298.15 \text{ K}$) для МДО-процесса

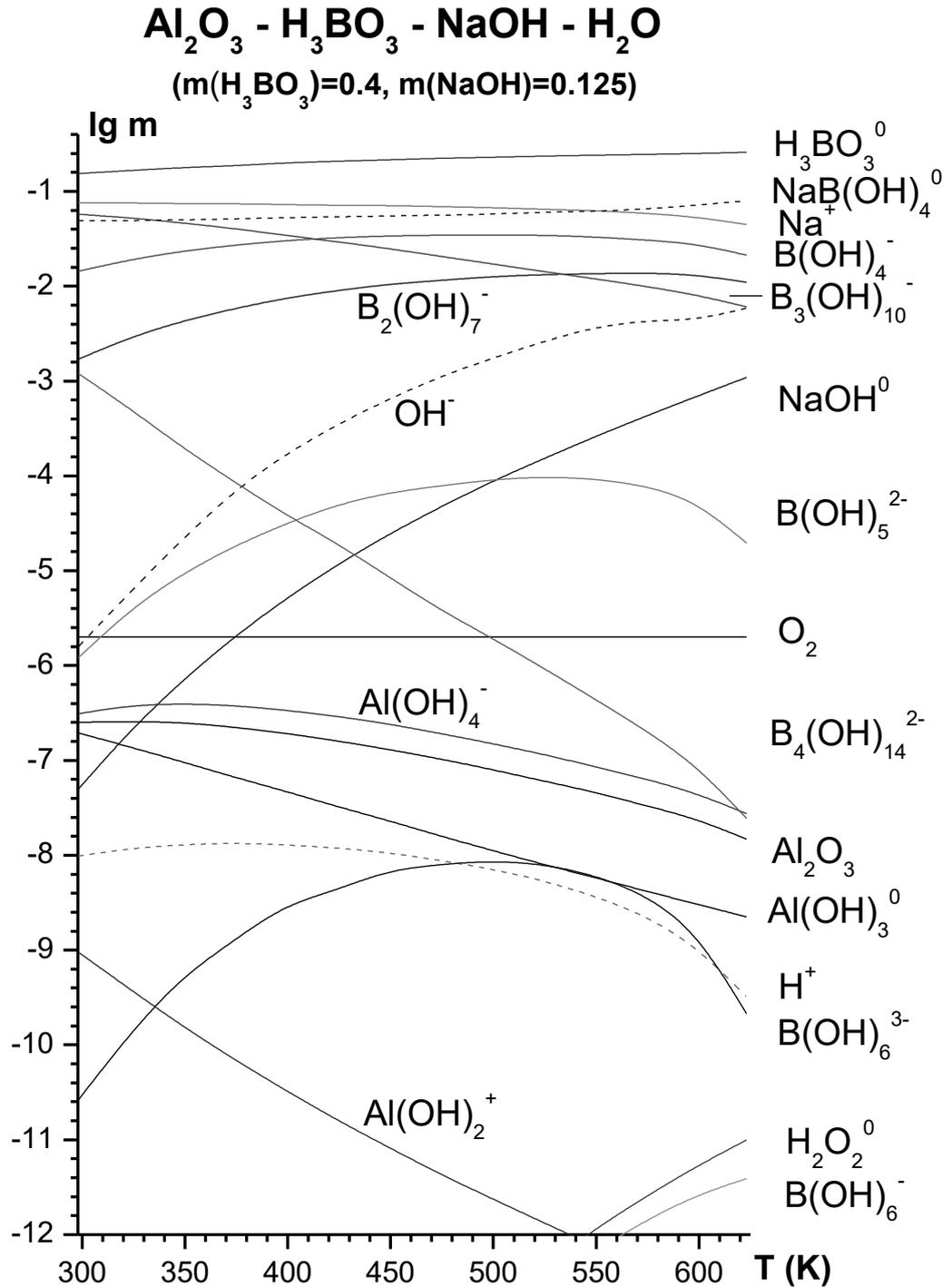


Рисунок 3.11 – Влияние температуры в области 298,15 – 623,15 К на химические взаимодействия в щелочно-боратном растворе с алюминиевой подложкой (система $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$) типового состава (H_3BO_3 – 25 г/л, NaOH – 5 г/л) для МДО-процесса

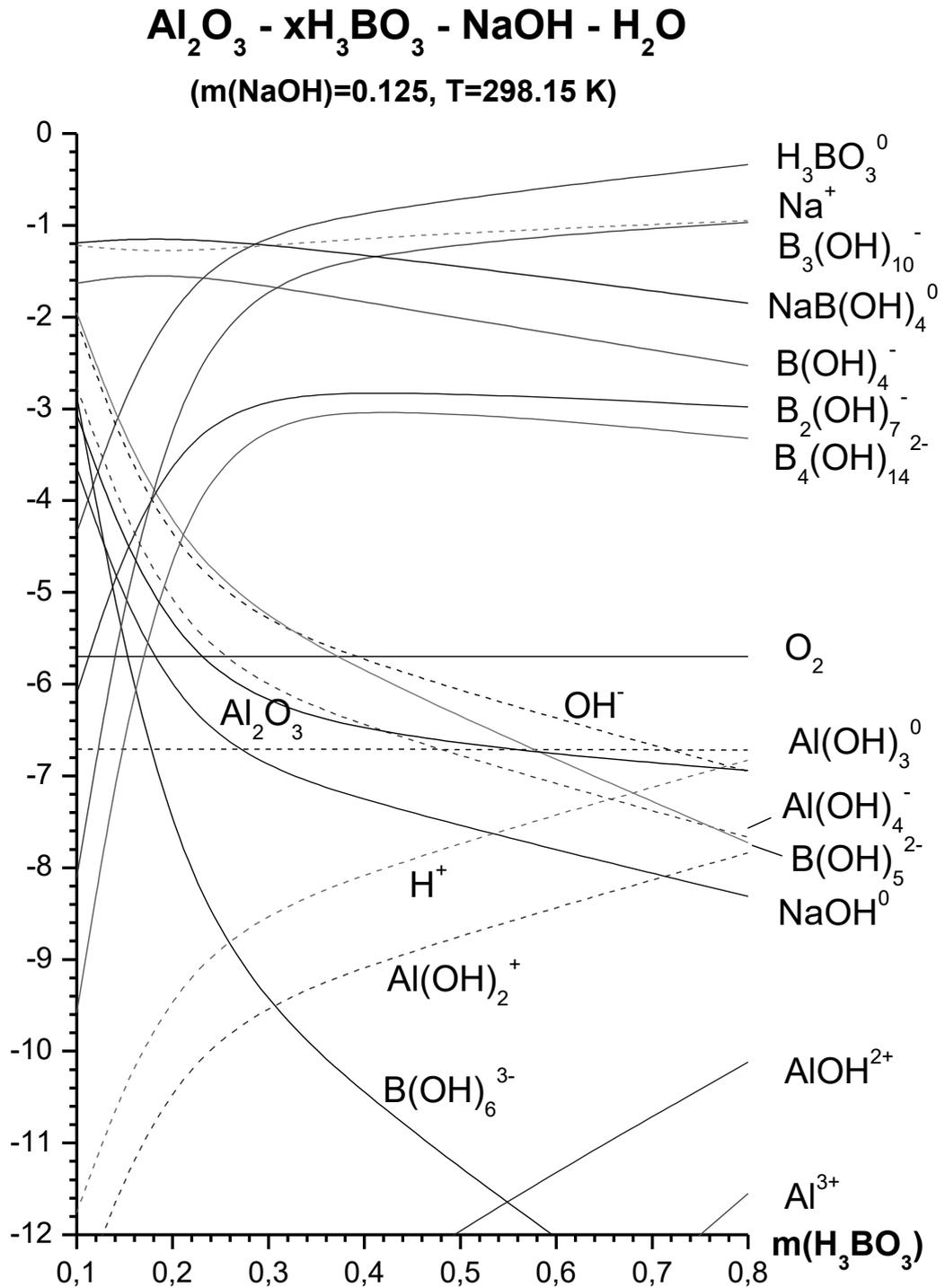


Рисунок 3.12 – Влияние содержания борной кислоты в области 0,5 – 0 г/л на химические взаимодействия в щелочно-боратном растворе с алюминиевой подложкой (система $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$) типового состава при комнатной температуре ($\text{NaOH} - 5$ г/л, $T = 298,15$ К) для МДО-процесса

Полученные и иллюстрируемые данными рисунков 3.8-3.13 закономерности влияния температуры, содержания борной кислоты и щелочного компонента как в гомогенных условиях водного боратного электролита (т.е. в отсутствие алюминиевой подложки – рисунок 3.8-3.10), так и в гетерогенных (взаимодействие оксидной пленки с этим электролитом – рисунок 3.11-3.13) позволяет выявить роль каждого компонента раствора, а также подложки, что в итоге определяет основу для анализа полученных закономерностей и последующей оптимизации МДО-технологии с целью создания покрытий с заданными эксплуатационными свойствами.

Наибольший интерес представляют химические и фазовые превращения в растворе в результате его взаимодействия с алюминиевой подложкой (т. е. с оксидом алюминия), влияние на них температуры и концентраций компонентов.

Рассматривая сначала гомогенный случай (взаимодействия только в растворе), можно заметить (рисунок 3.8), что оба основных компонента раствора – борная кислота и едкий натр – весьма активно взаимодействуют как с растворителем (водой), так и между собой уже при низких температурах.

Так, содержание исходной молекулярной формы кислоты H_3BO_3^0 падает почти втрое – происходит активное её взаимодействие водой и щелочью с образованием значительных количеств продуктов гидролиза, диссоциации и комплексообразования (моно- и полиядерного): $\text{B}(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_3(\text{OH})_{10}^-$, $\text{B}_4(\text{OH})_{14}^{2-}$, $\text{NaB}(\text{OH})_4^0$ и др. (рисунок 3.8).

Еще более активна в растворе щелочь NaOH – содержание исходной, нейтральной формы NaOH^0 , за счет процесса диссоциации в воде, становится незначительным (менее 10^{-7} моль/кг). Продиссоциированный NaOH частично (около 55 %) остается в ионной форме Na^+ , оставшаяся часть практически вся расходуется на процесс нейтрализации борной кислоты – с образованием натрий-боратного комплекса $\text{NaB}(\text{OH})_4^0$.

С повышением температуры усиливаются гидролиз растворенных

компонентов, что существенно снижает процессы диссоциации как борной кислоты, так и, в особенности, едкого натра – заметно растет с температурой содержание исходной молекулярной формы кислоты H_3BO_3^0 (проявляется её относительно высокая термическая устойчивость), еще более существенно возрастает содержание молекулярной формы щелочи NaOH^0 (рисунок 3.8 – более, чем на 4 порядка при максимальных температурах).

Данные факты подтверждают известные и хорошо экспериментально изученные для других соединений эффекты усиления процессов гидролиза с повышением температуры.

Также важным фактом, имеющим экспериментальное подтверждение в других водных системах, является установленная высокая термическая неустойчивость сложных полиядерных комплексов, образующихся в растворе. В частности, резко падает с температурой содержание основных полиядерных комплексов борной кислоты – $\text{B}_3(\text{OH})_{10}^-$ и $\text{B}_4(\text{OH})_{14}^{2-}$. При этом содержание простого биядерного комплекса кислоты $\text{B}_2(\text{OH})_7^-$, как и моноядерных $\text{B}(\text{OH})_4^-$, $\text{B}(\text{OH})_5^{2-}$, $\text{B}(\text{OH})_6^{3-}$, вполне закономерно с ростом температуры сначала растет (за счет распада указанных сложных полиядерных комплексов кислоты), а затем падает (термический фактор становится преобладающим).

Термический распад сложных полиядерных комплексов борной кислоты ведет к определенному росту содержания смешанного натрий-боратного комплекса $\text{NaB}(\text{OH})_4^0$ и, при этом, к дополнительному частичному связыванию в нем гидратированного иона Na^+ . Содержание его несвязанной формы становится, при максимальных температурах, уже меньше, чем в связанной натрий-боратной форме (немногом более 40 %).

Общий же характер среды при всех условиях (температурах) остается слабощелочным, что также согласуется с известными экспериментальными данными.

Проведенный выше детальный анализ химических процессов в щелочно-боратных растворах в зависимости от температуры (рисунок 3.8)

фактически позволяет также понять все закономерности влияния каждого из компонентов – борной кислоты (рисунок 3.9) и едкого натра (рисунок 3.10) – на взаимодействия в исследуемой системе. При переходе же к «алюминиевой системе» соответствующие три зависимости (рисунок 3.11-3.13 – по температуре, содержанию борной кислоты и едкого натра соответственно) практически не изменяются для щелочно-боратной подсистемы (если сравнить с данными рисунков 3.8-3.11 соответственно).

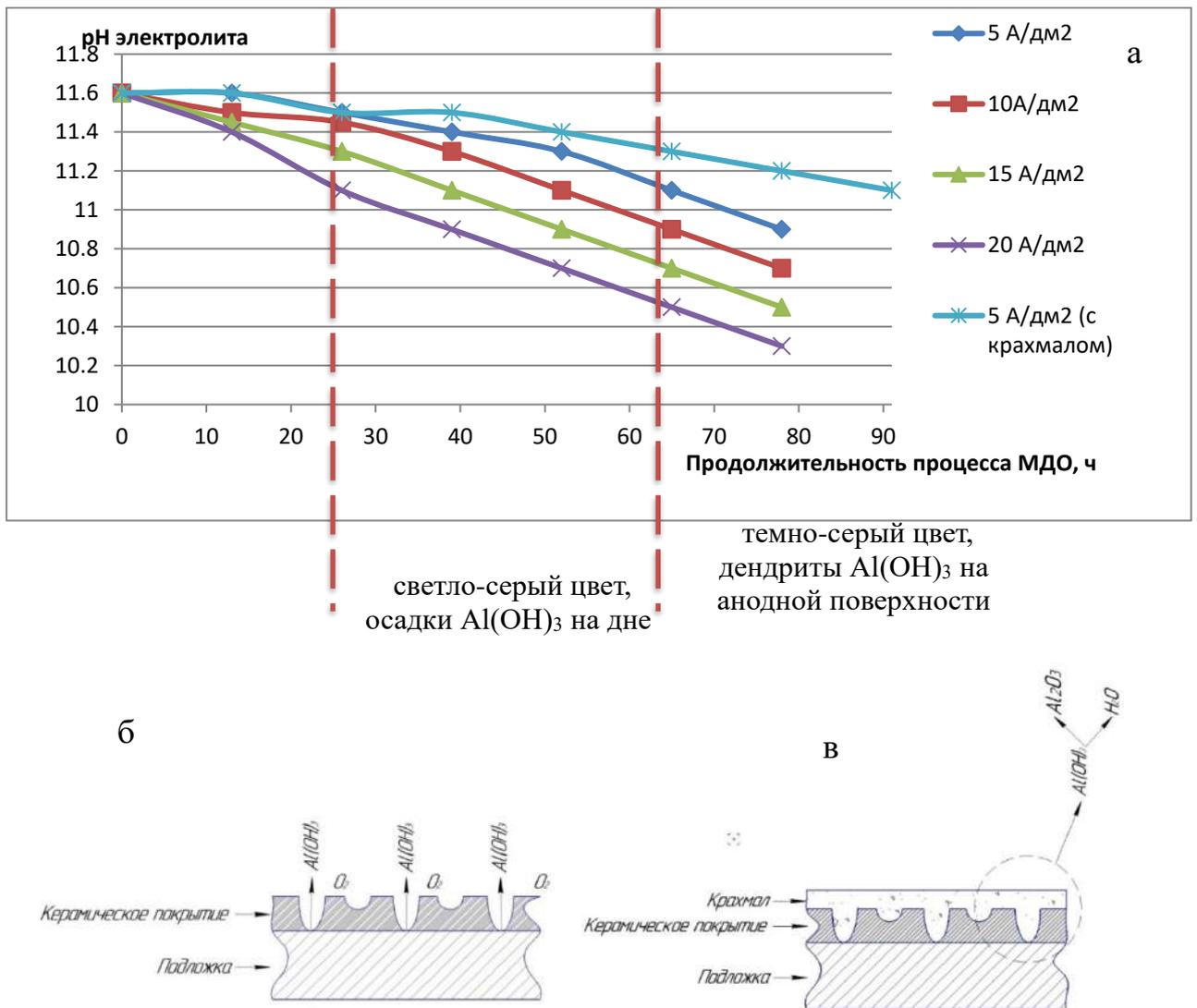
Причина практической неизменности поведения (характера химических превращений) щелочного и боратного компонентов при переходе от гомогенной системы (без алюминия) к гетерогенной (с алюминием) – высокая стабильность оксидной пленки, когда её взаимодействие с раствором незначительно и практически не влияет на гораздо более сильные взаимодействия щелочного и боратного компонентов между собой и с водной основой (рисунок 3.11-3.13).

При этом, однако, четко видно влияние «алюминиевой составляющей» на всех зависимостях (рисунки 3.11-3.13). Основными химическими формами соединений алюминия в растворе практически везде является нейтральная форма $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ и анион $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Содержание в растворе остальных – как катионных, так и анионных – форм соединений алюминия здесь существенно ниже, что полностью согласуется с фактом слабощелочного характера среды для «типового» раствора и близким характером среды во всей изученной области составов $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NaOH}$.

3.3 Работоспособность электролита

Исследования показывают, что стабильная работа электролита на основе борной кислоты, в частности его долговечность, зависит от показателя pH. Существенное значение на pH электролита оказывают такие ключевые факторы, как сила тока (плотность тока на аноде) и продолжительность МДО-процесса, рисунок 3.14а. Снижение pH при плотностях постоянного тока 5-20 А/дм² на электролитической ванне

фиксируется в интервале работы 13-26 А-ч/л. В результате выработки электролита свыше 65 А-ч/л на поверхности формируемого оксидного покрытия наблюдается образование побочных продуктов в виде наростов и дендритов. Цвет покрытия изменяется от светло-серого к темно-серому. Электролит приобретает замутненный цвет.



а - зависимость рН электролита от продолжительности МДО-процесса и плотности постоянного тока;

б – выделение осадка;

в – блокировка анодной поверхности

Рисунок 3.14 – Работоспособность электролита МДО

В процессе МДО в широких диапазонах мощностей дуговых разрядов происходит растворение алюминия в количестве не менее $0,1 \text{ кг/м}^2$ [147]. Процесс растворения сопровождается образованием алюминат-ионов с последующим их гидролизом до гидроксида алюминия, что дополнительно подтверждается результатом термодинамического моделирования в первой части работы, рисунок 3.14б. В процессе эксперимента продукт гидролиза обнаруживается на дне электролитической ванны в виде осадка.

Покрyтия с эффективными эксплуатационными характеристиками формируются при использовании электролита на основе борной кислоты в течение 13-65 А-ч/л. После этого значения использование электролита является нерациональным, так как не приведет к получению качественных покрытий.

С целью увеличения срока службы электролита целесообразно вводить в него крахмал с концентрацией $\sim 5-10 \text{ г/л}$. Его присутствие в электролите ведет к блокировке анодной поверхности молекулами крахмала, тем самым уменьшая доступ кислорода к поверхности. При этом осаждение гидроксида превалирует над окислением подложки. Из-за действий микроплазменных дуг гидроксид разлагается на Al_2O_3 и воду, в последующем кристаллизующийся в модификацию $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, рисунок 3.14в.

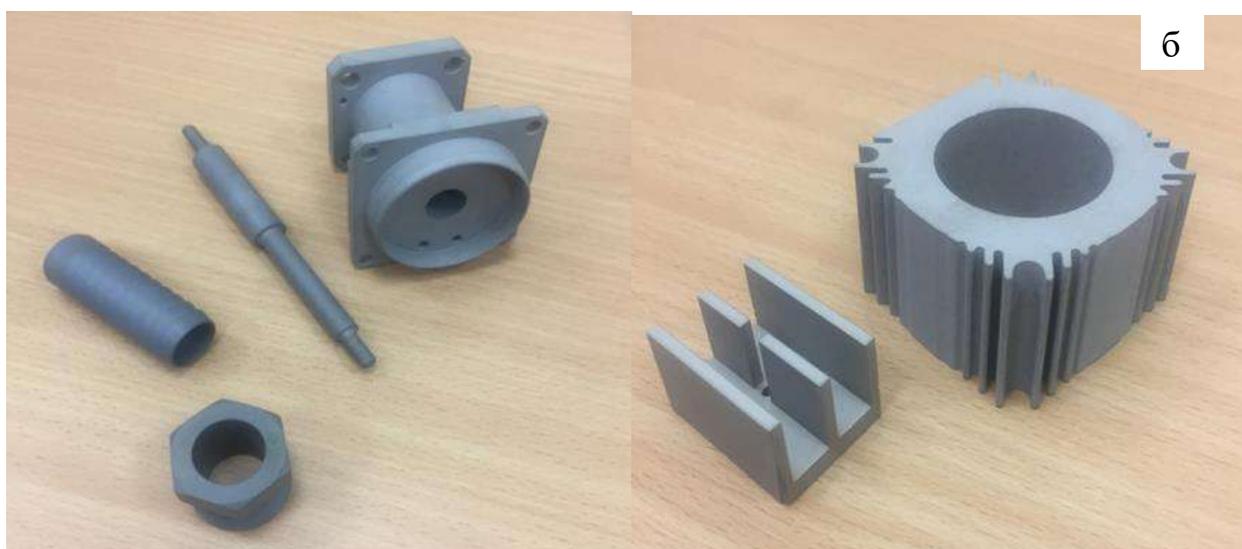
Таким образом, можно добиться повышения срока службы электролита примерно в 1,5 раза до 90 и более А-ч/л с помощью введения крахмала в его состав вследствие более медленного изменения природы электролита, так как практически весь гидроксид расходуется на образование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а не оседает на дне ванны.

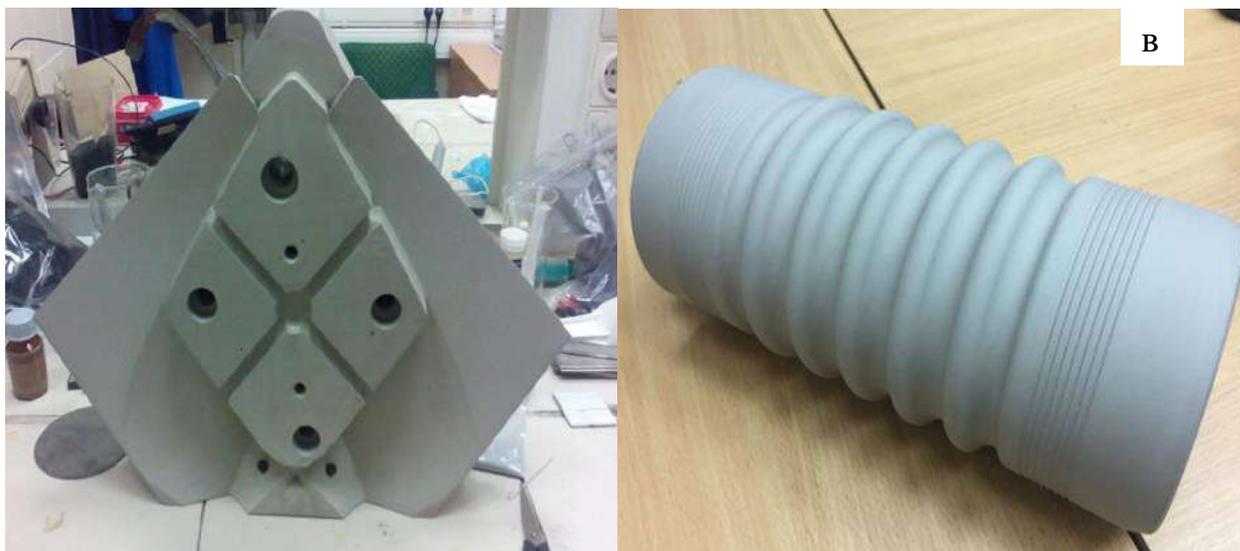
Экспериментально установлено, что при введении в боратный электролит крахмала свыше 10 г/л начинает повышаться шероховатость МДО-покрытий, а при введении крахмала в количестве $<5 \text{ г/л}$ срок службы электролита не демонстрирует заметного роста. Кроме того, крахмал способен повышать вязкость электролита, вследствие чего газовый слой на поверхности анода стабилизируется. Данный факт позволяет получать в ходе процесса равномерно распределенные по толщине покрытия.

В процессе эксплуатации боратный электролит можно подвергать регенерации, а именно доведение до исходного рН в диапазоне 11,6 – 11,4 за счет добавления щелочного компонента [206].

3.4 Практическое применение разработанных МДО-покрытий на алюминии

На рисунке 3.15 приведены примеры деталей с разработанными керамическими МДО-покрытиями, нашедших практическое применение в промышленности.





а – направляющие системных блоков авиационной техники без покрытия и с МДО-покрытием;

б – детали подвижных механизмов морской и авиационной техники с МДО-покрытием;

в – МДО на крупногабаритной плите пресс-формы и пуансоне с площадью поверхности 40 дм²

Рисунок 3.15 – Примеры деталей с разработанными МДО-покрытиями

Анализ исследований микродугового оксидирования алюминия позволяет выделить реальные перспективы использования разработанных покрытий:

- оптимизация износостойкости и коррозионной стойкости алюминиевых деталей погружных насосов;
- оптимизация износостойкости и коррозионной стойкости алюминиевых деталей поршней и цилиндров двигателей;
- защитно-декоративное покрытие;
- защита алюминиевых микросхем, радиаторов и тиристоров;
- защита от истирания алюминиевых модулей кабелей.

3.5 Разработка способов нанесения алюминиевых покрытий на металлы методом гетерофазного переноса, применительно к производству

Перспективным предлагаемым решением является реализация метода МДО на стальных материалах через алюминиевый подслои. В настоящее время существуют различные способы алюминирования стали, применяемые в промышленности, такие как диффузионное насыщение поверхности изделий алюминием, газопламенное и плазменное напыление металла, испарение алюминия в вакууме. Самым распространенным методом является горячее алюминирование, которое проводят в ваннах с расплавленным металлом. Стальной образец нагревают в печи с окислительной средой до температуры 450 °С для удаления остатков смазочных масел и создания на поверхности изделия тонкой пленки оксидов железа. Затем образец поступает в печь с восстановительной средой, где при температуре 730-800 °С эти оксиды восстанавливаются. После охлаждения в печи образец пропускают через ванну с алюминиевым расплавом и охлаждают на воздухе. Однако рассматриваемый метод является энергозатратным, технологически и экономически невыгодным, например, для оперативного восстановления деталей. Кроме того, сложно обеспечить формирование покрытия с заданной толщиной от нескольких микрометров до нескольких миллиметров.

Следует отметить, что алюминиевый или упрочненный алюминиевый подслои для МДО можно также использовать как самостоятельную технологию, перспективную для устранения и упрочнения точечных зон износа в процессе ремонта деталей машин.

На сегодняшний день широкое применение комбинированных технологий на основе МДО сдерживается отсутствием теоретических и практических основ восстановления и упрочнения.

В данной части работы проведено исследование технологических особенностей «холодного» газодинамического напыления алюминиевых порошков.

В процессе реализации метода «холодного» газодинамического напыления металлических порошков, в частности, алюминиевых порошков, представляется технологическая возможность варьирования температуры рабочего газа (воздуха) от 0 до 600 °С. Следует отметить, что с увеличением температуры из-за термического расширения газовый поток по направлению к подложке увеличивает скорость согласно линейному закону, рисунок 3.16.

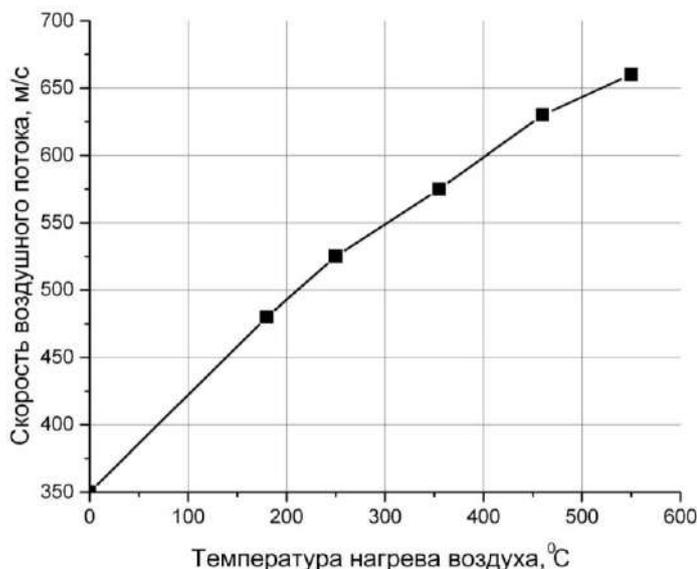


Рисунок 3.16 – Изменение скорости газового потока при реализации технологических режимов нагрева

Экспериментально установлено, что при использовании ХГДН частиц алюминия размером менее 5 мкм последние уносятся с поверхности, так как имеют малую массу и не обладают достаточной кинетической энергией для закрепления на стальной подложке. При использовании порошка фракцией более 60 мкм формируемое покрытие не обладает высокой адгезионной и когезионной прочностью. Частицы крупнозернистого корунда в составе порошка алюминия при попадании на напыляемую стальную поверхность отлетают от нее, очищая ее при этом от загрязнений, и далее таким же образом устраняют оксидный слой только что сформированного покрытия, тем самым значительно повышая его когезию. Часть крупнозернистого

корунда «сцепляется» с покрытием, повышая его прочностные характеристики.

Исходя из установленных данных, для реализации напыления были выбраны два типа порошковых материалов, таблица 3.3.

Таблица 3.3 – Исходные порошки

Порошок	Содержание алюминия фракцией 20-60 мкм, % мас.	Содержание корунда фракцией 50-100 мкм, % мас.
АСД-1	100	0
Композиция (АСД-1 + корунд)	70	30

Металлический порошок в процессе напыления на установке типа «Димет» подается в регулируемый воздушный поток при помощи специального регулятора управления газовым потоком. Расход используемых в работе порошков в зависимости от параметра значения регулятора представлен в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Расход порошка

Порошок	Положение регулятора, у.ед.	Расход порошка, г/с
АСД-1	3	0,26
	3,5	0,29
	4	0,38
	5	0,71
	5,5	0,93
	6	1,05
	6,5	1,05
Композиция	3	0,17
	3,5	0,31
	4	0,40
	4,5	0,44
	5	0,52
	5,5	0,67
	6	0,97
6,5	1,03	

Таким образом, расход порошков является индивидуальным параметром, привязанным к конкретному типу порошкового материала и его геометрической форме.

Практические результаты показывают, что расход металлических порошков более 1 г/с является нецелесообразным с точки зрения технологичности (повышенный показатель коэффициента использования в процессе напыления). Из этих соображений технология напыления используемых в работе порошков была ограничена в рабочем диапазоне значений регулятора 3-6,5 у. ед.

Далее на металлические подложки (Ст3) нанесли экспериментальные дорожки из покрытий, при этом скорость перемещения газового потока (сопла) варьировалась от 10 до 90 мм/с с заданным шагом. Длина пути газового потока с порошком из сопла до соударения с подложкой составила 10 мм при скорости движения потока 550 м/с.

Общий вид серии покрытий на подложках представлен на рисунке 3.17.



а - покрытия, формируемые перемещением сопла установки ХГДН;

б –ХГДН с применением робота

Рисунок 3.17 – Формирование покрытий из порошковых материалов

На рисунке 3.18 представлен вид сформированного покрытия в поперечном сечении.

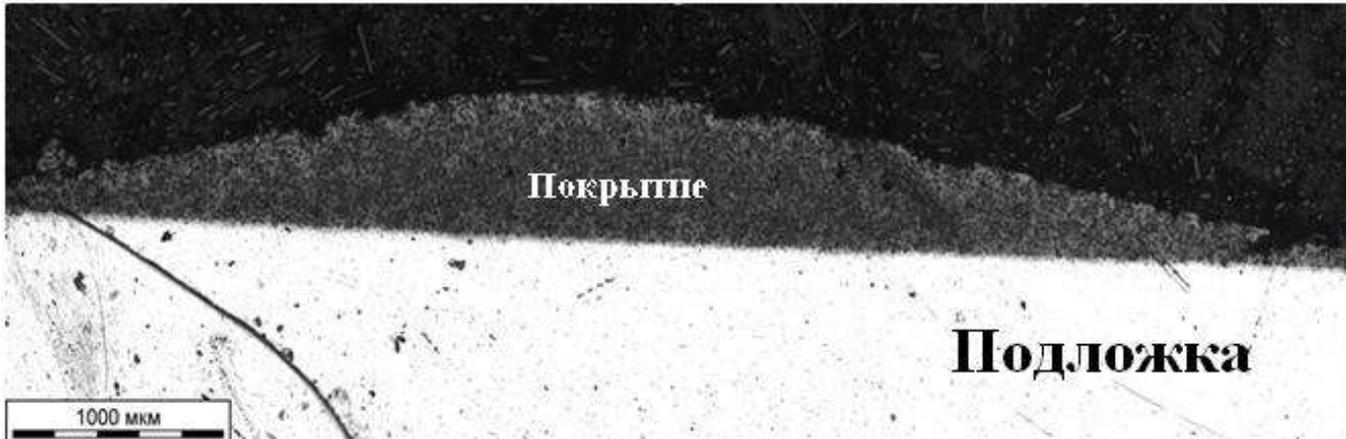
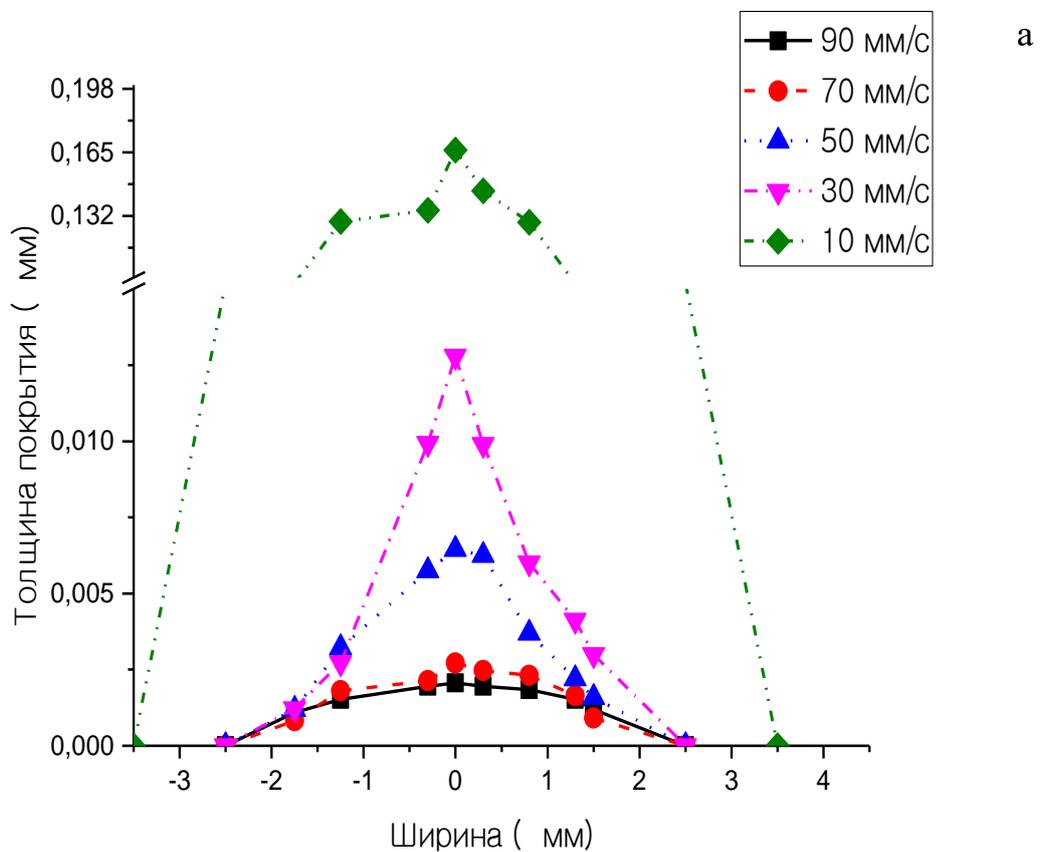
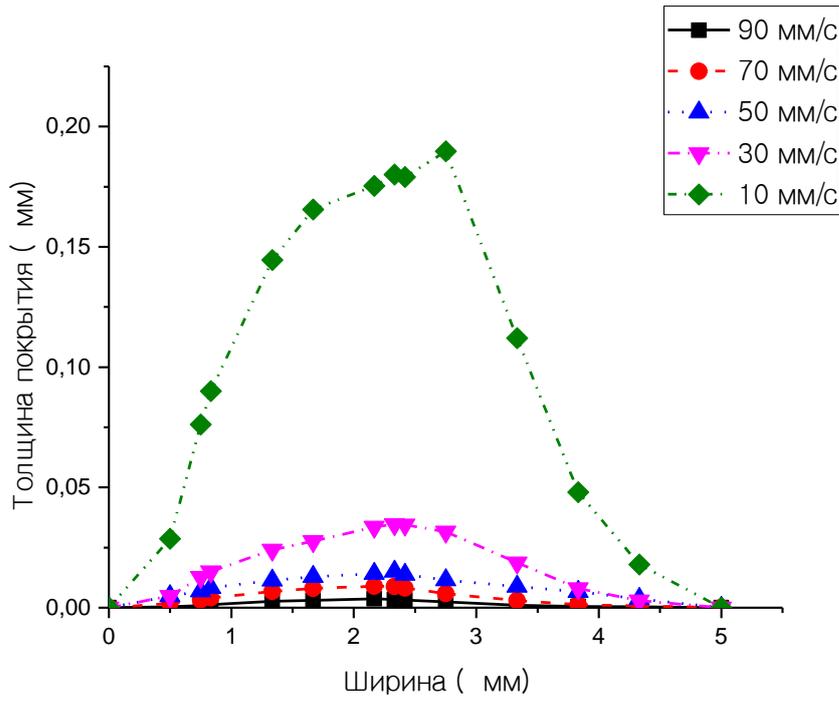


Рисунок 1.18 – Покрытие в поперечном сечении, композиция алюминия с корундом, расход порошка 0,52 г/с, скорость 10 мм/с

На рисунках 3.19-3.21 представлены примеры «дорожек», полученные из порошков:

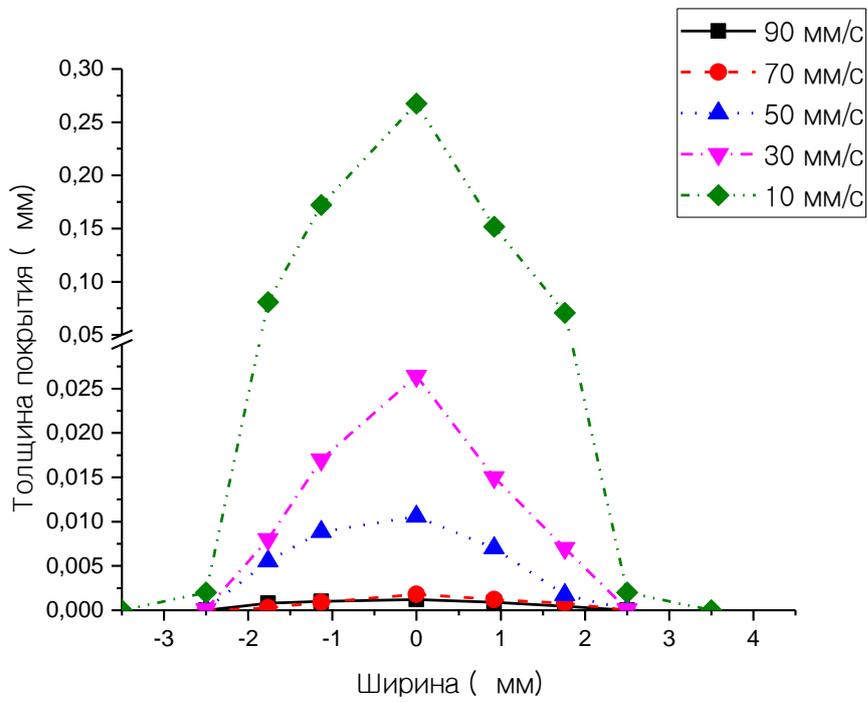




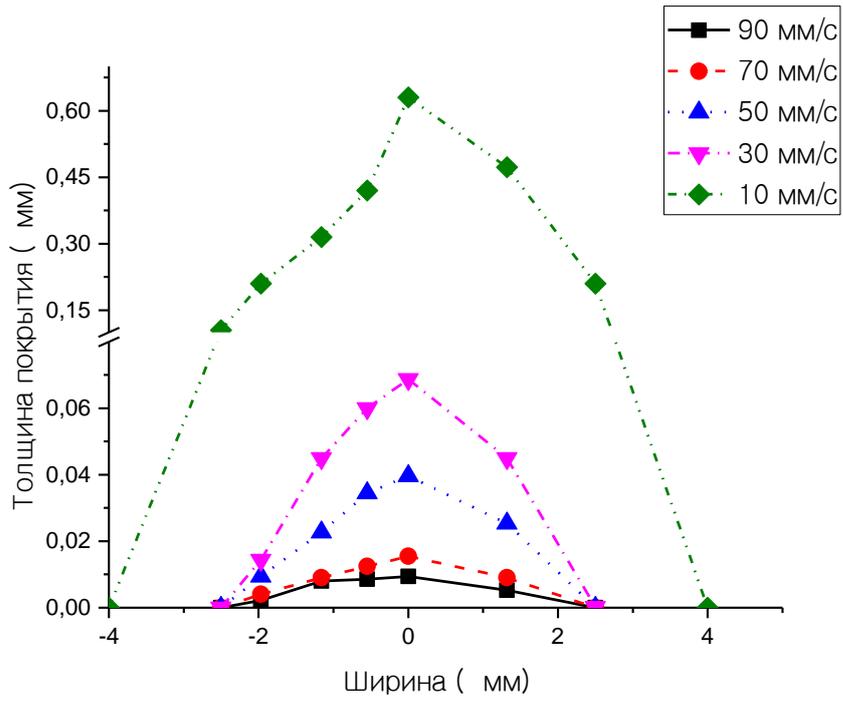
а – АСД-1, расход порошка 0,29 г/с;

б – композиция, расход порошка 0,32 г/с

Рисунок 3.19 – Сравнение толщин дорожек ХГДН



а

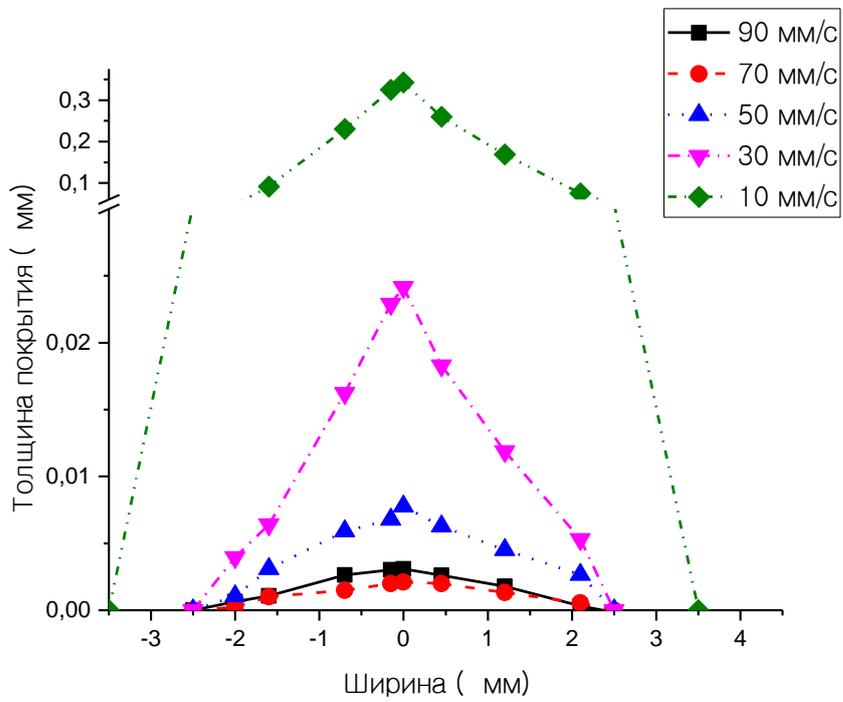


б

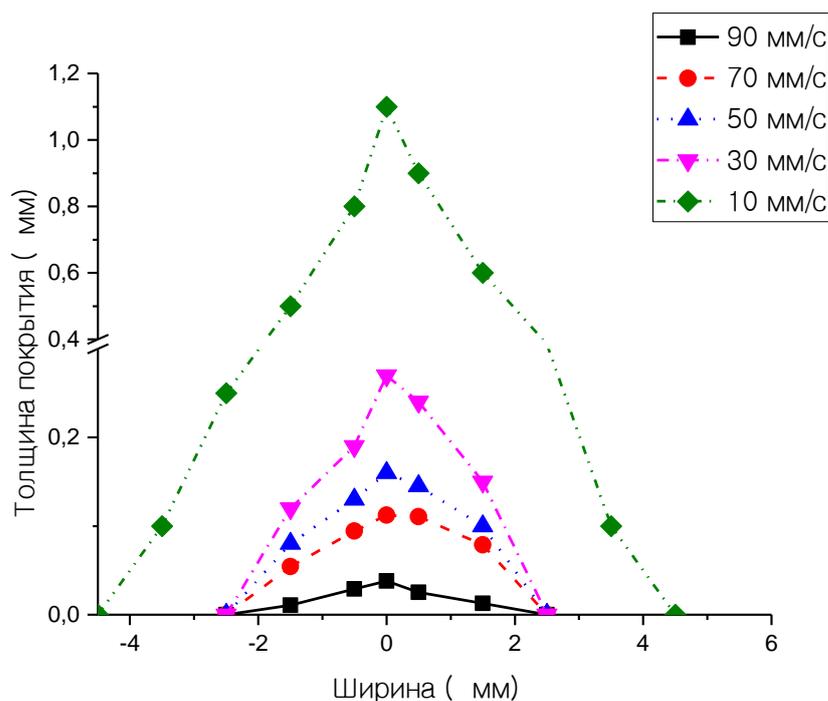
а – АСД-1, расход порошка 0,71 г/с;

б – композиция, расход порошка 0,67 г/с

Рисунок 3.20 – Сравнение толщин дорожек ХГДН



а



б

а – АСД-1, расход порошка 1,05 г/с;

б – композиция, расход порошка 1,03 г/с

Рисунок 3.21 – Сравнение толщин дорожек ХГДН

Результаты показывают, что введение в алюминиевый порошок корунда при сопоставимом расходе порошка существенным образом повышает толщину формируемого покрытия, увеличивая тем самым такую технологическую составляющую, как коэффициент использования порошка. При использовании порошковой композиции наблюдается отклонение от симметричности профиля дорожек, что более отчетливо видно при уменьшении скорости передвижения газового потока. Данный факт связан с конструктивом устройства ввода порошка ввиду несоосности его подачи с направлением газового потока, а также с разной скоростью движения оксидных и металлических частиц непосредственно в газовом потоке.

Эксперимент показывает, что 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.

В качестве примера технологического решения по выбору конкретных оптимальных режимов ХГДН алюминиевых покрытий на основе экспериментальных результатов приведены следующие режимы:

1) Задаваемая толщина покрытия 500 мкм по первому варианту:

- исходные порошки АСД-1 + электрокорунд;
- расход дозатора 5, что соответствует расходу композиционного порошка 0,52 г/с;

скорость перемещения газового потока (сопла) 10 мм/с, шаг сканирования 3 мм,

- количество проходов в один слой;
- температурный режим 300 °С, что соответствует скорости газового потока 550 г/с;
- расстояние от подложки до сопла – 10 мм.

2) Задаваемая толщина покрытия 500 мкм по второму варианту:

- исходные порошки АСД-1 + электрокорунд;
- расход дозатора 6, что соответствует расходу композиционного порошка 0,97 г/с;

скорость перемещения газового потока (сопла) 30 мм/с, шаг сканирования 2 мм;

- количество проходов в два слоя;
- температурный режим 300 °С, что соответствует скорости газового потока 550 г/с;
- расстояние от подложки до сопла – 10 мм.

3) Задаваемая толщина покрытия 50 мкм по первому варианту:

- исходные порошки АСД-1;
- расход дозатора 5, что соответствует расходу порошка 0,71 г/с;

скорость перемещения газового потока (сопла) 30 мм/с, шаг сканирования 2 мм;

- количество проходов в два слоя;

- температурный режим 300 °С, что соответствует скорости газового потока 550 г/с;

- расстояние от подложки до сопла – 10 мм.

4) Задаваемая толщина покрытия 50 мкм по второму варианту:

- исходные порошки АСД-1;

- расход дозатора 6, что соответствует расходу порошка 1,05 г/с;

скорость перемещения газового потока (сопла) 50 мм/с, шаг сканирования 1 мм;

- количество проходов в 4 слоя;

- температурный режим 300 °С, что соответствует скорости газового потока 550 г/с;

- расстояние от подложки до сопла – 10 мм.

Данный аналитический подход применен к ХГДН-покрытиям, разработанным и описанным далее в работе, а также может быть использован в условиях производства.

3.6 Разработка функционально-градиентных алюминиевых покрытий (подслой для микродугового оксидирования), упрочненных наночастицами корунда

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. Приводится пример разработки функционально-градиентного алюминиевого покрытия (подслой для МДО), модифицированного нанопорошком корунда.

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 dm^2 .

Процесс нанесения функционально-градиентных покрытий в соответствии с разработанной технологией производится в три последовательные стадии. На рисунке 3.22 показана схема напыления по предлагаемому решению с использованием нескольких дозаторов.

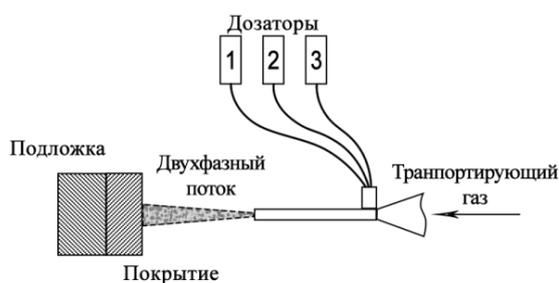
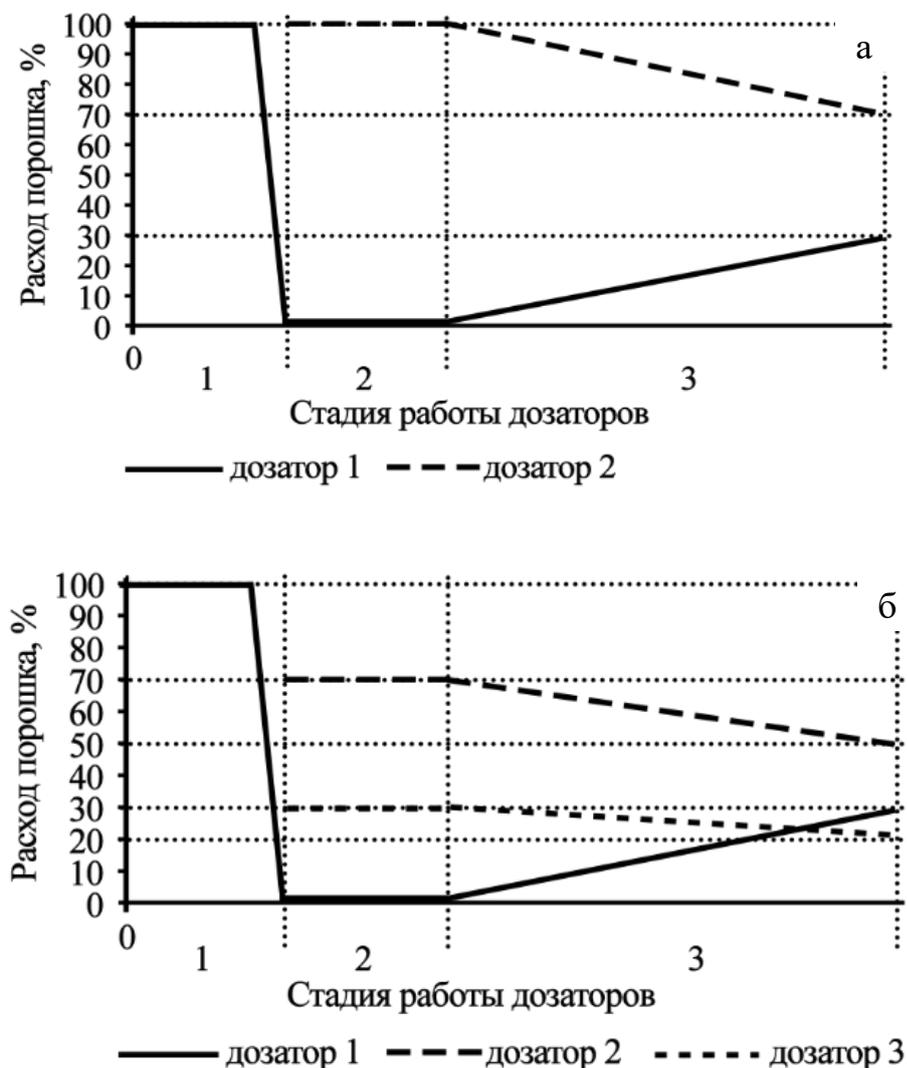


Рисунок 3.22 – Схема напыления по предлагаемому технологическому решению

На первой стадии предварительно вводят в сверхзвуковой поток воздуха армирующие ультрадисперсные частицы Al_2O_3 , фракцией от 0,1 до 1,0 мкм из дозатора 1, и проводят обработку поверхности напыляемого изделия до образования ювенильной поверхности, скорость гетерофазного потока составляет 300-400 м/с. На второй стадии, при скоростях гетерофазного потока 400-650 м/с, на ювенильную поверхность напыляемого изделия наносят порошок Al для получения промежуточного слоя из дозатора 2. На третьей стадии производят нанесение функционально-градиентного покрытия из одновременно работающих дозаторов 1 и 2, при увеличении содержания Al_2O_3 в покрытии от промежуточного слоя к поверхности в пределах от 0,1 до 30 мас. % по линейной зависимости, скорость при этом составляет 400-650 м/с, согласно рисунку 3.23а.

Для уменьшения пористости получаемого покрытия вводятся наноразмерные (или микроразмерные) частицы порошка напыляемого металла, что позволяет обеспечить наиболее плотную упаковку, рисунок 3.24.

Введение наноразмерных частиц алюминия обеспечивается тем, что частицы из дозатора 3 подаются непосредственно в поток газа вместе с частицами основной фракции и частицами армирующего компонента. Напыление происходит по следующей схеме. На первой стадии дозатором 1 производится обработка подложки до образования ювенильной поверхности. Затем дозатором 2 и 3 напыляется монослой чистого материала основы при скорости потока 400-650 м/с, рисунок 3.23б.



а – использование двух дозаторов; б – использование трех дозаторов

Рисунок 3.23 – Схемы реализации ХГДН

Устранение пористости наноразмерными или субмикронными частицами металла

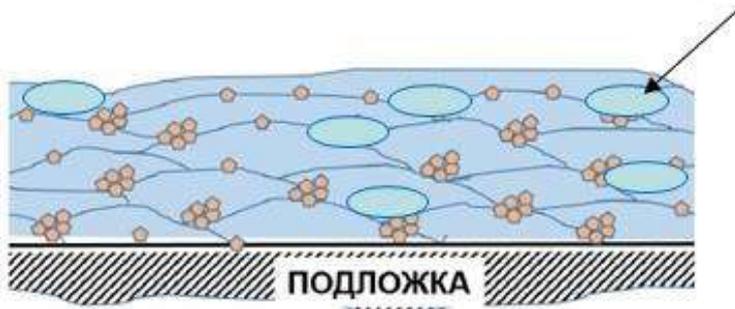
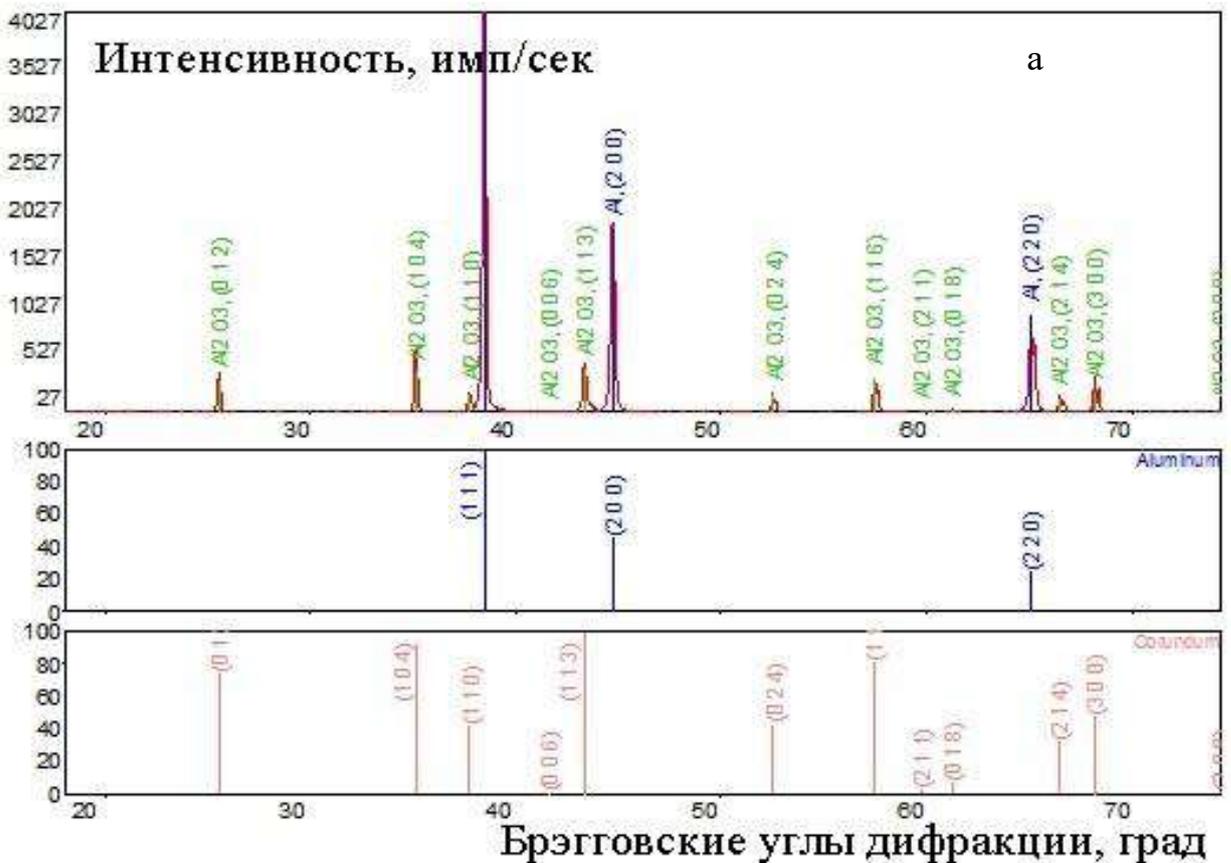
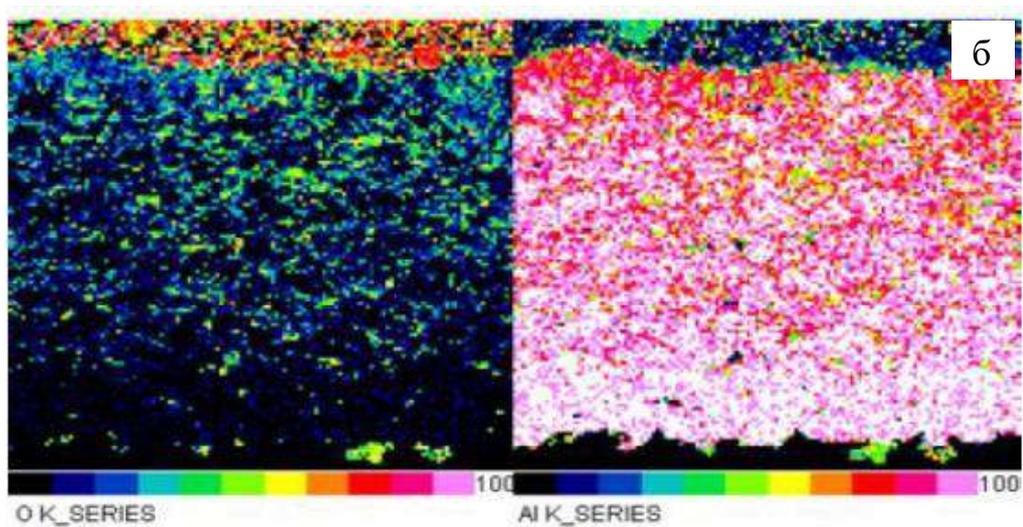


Рисунок 3.24 – Плотная упаковка при реализации ХГДН

На рисунке 3.25 показан общий вид формируемого металлокерамического покрытия с градиентом по содержанию оксида алюминия в процессе роста толщины. Дополнительно установлен фазовый состав поверхности покрытия.





а – рентгенограмма поверхности;

б – поперечное сечение, цветовое распределение элементов по алюминию и кислороду

Рисунок 3.25 – Функционально-градиентные покрытия Al-Al₂O₃

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.

При разработке предлагаемого способа с использованием лазерного доплеровского измерителя скорости на основе сферического интерферометра Фабри-Перро установлено, что при скоростях порядка 600 м/с наблюдается существенное увеличение турбулентности потока. При этом возрастает энергия взаимодействия дисперсных частиц с преградой и, соответственно, повышается адгезионная и когезионная прочность покрытия, возрастает коэффициент использования порошка. Однако этот эффект снижается при использовании порошка крупной фракции более 60 мкм. Экспериментально

установлено, что наиболее подходящая фракция для данного технологического процесса составляет 20-60 мкм.

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 3.5.

Таблица 3.5 – 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 ± 10 , ед. Виккерса	Пористость, П $\pm 0,1$, %
1 стадия (нано Al ₂ O 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 ₂ O 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 Al₂O₃

Вклад наночастиц Al

Из таблицы 3.5 видно, что полученные покрытия имеют высокие (более 70 МПа) показатели адгезионной прочности, высокий уровень твердости по Виккерсу (более 480 МПа) и низкое значение пористости (менее 0,5 %).

Разработанные функционально-градиентные покрытия могут быть использованы для защиты элементов и узлов машиностроительной и приборостроительной техники от износа [207, 208].

3.7 Технология упрочненных функционально-градиентных покрытий с финишным керамическим МДО-слоем

В данной 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 (ХГДН) 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 оксидированию в боратном электролите, в результате чего образуется износостойкое керамическое покрытие, которое характеризуется постепенным изменением твердости по толщине.

Основой данной разработки является существенный научно-технический задел в области исследования ХГДН. [209-217].

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

Упрочненный алитированный слой с использованием дозатора 1 на стальной основе был сформирован за счет напыления порошка алюминия, армированного наноразмерными частицами корунда.

Для проведения ХГДН были выбраны следующие порошковые материалы при массовом соотношении 1 : 1.

1. Алюминиевый порошок марки АСД-1 с добавлением порошка корунда. Состав порошков приведен в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Состав исходного порошка для ХГДН

Марка порошка	Корунд	АСД-1
Содержание по массе, %	30	70
Средний размер зерна, мкм	50-130	10-20

На рисунке 3.26 приведена фотография порошка для ХГДН в исходном состоянии.

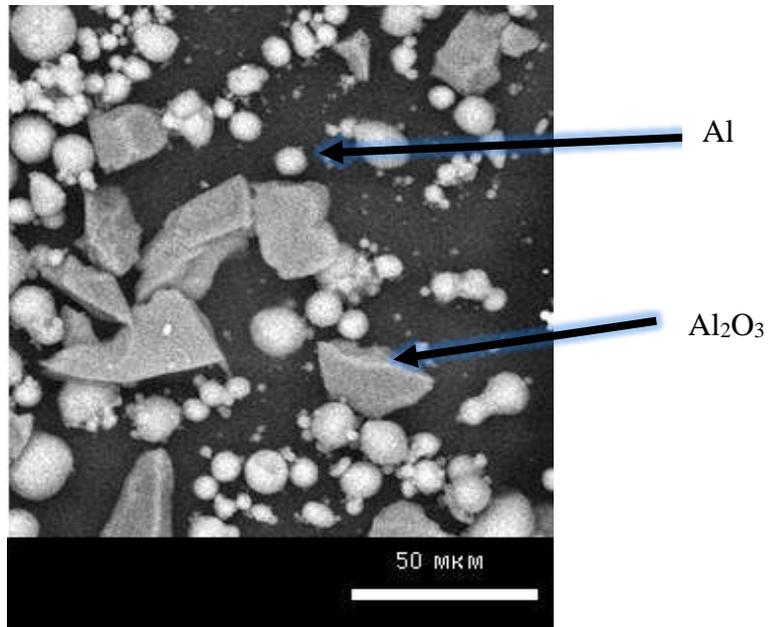
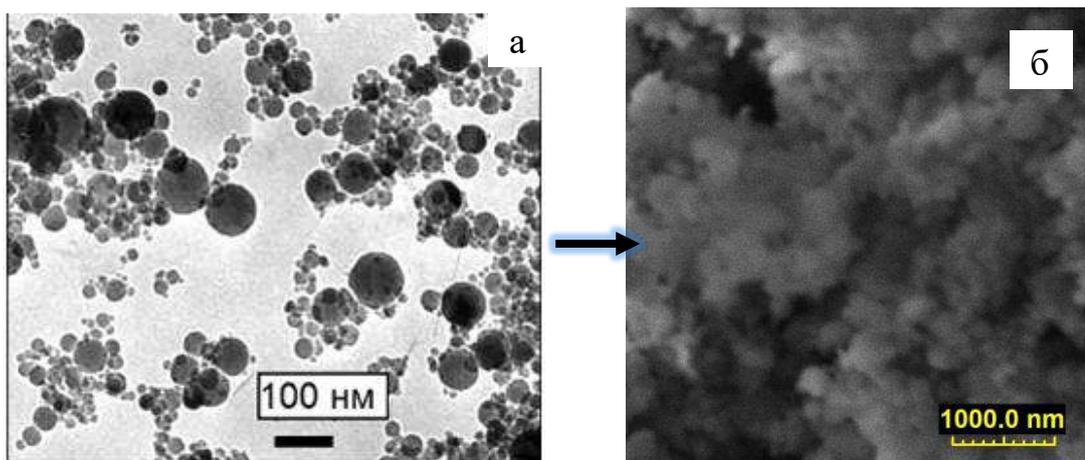


Рисунок 3.26 – Фотография порошка для ХГДН

2. Нанопорошок оксида алюминия (нанокорунд), полученный плазмохимическим синтезом, с размером частиц 20-100 нм, фотография нанопорошка в исходном состоянии представлена на рисунке 3.27.



а – общий вид частиц;

б – конгломерация

Рисунок 3.27 – Фотография нанопорошка оксида алюминия

Для получения композиционного армированного порошка порошковые смеси подвергались высокоскоростной механической обработке в вибрационном истирателе типа ИВЧ-3 в течение 30 минут.

Затем порошки сушили, измельчали и просеивали с целью выделения необходимой для напыления фракции. Порошки, содержащие фракции с размером частиц от 10 до 20 мкм, в дальнейшем, использовали при ХГДН.

Микрофотография частицы композиционного порошка представлена на рисунке 3.28.

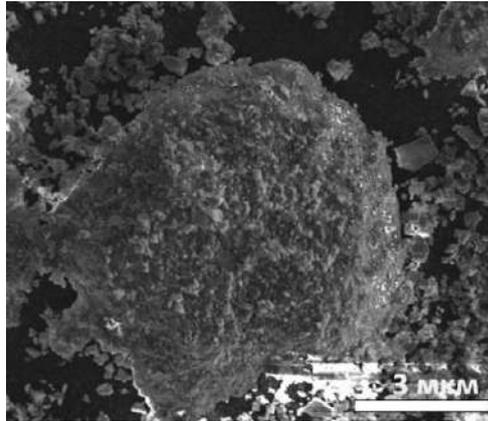
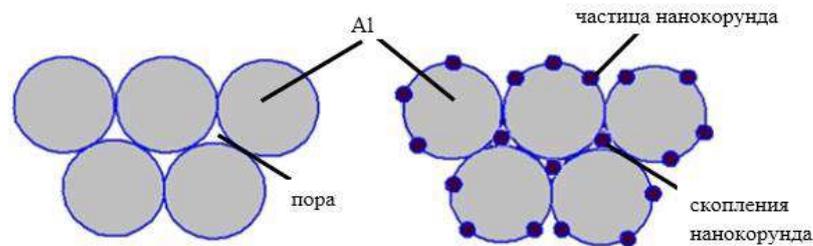


Рисунок 3.28 – Микрофотография частицы порошка алюминия, армированной наноразмерным корундом

Параллельно с дозатором 1 был осуществлен расход порошка из дозатора 2, содержащий наночастицы корунда в свободном виде. Из-за развитой удельной поверхности наночастицы образуют конгломераты, рисунок 3.27.б, которые выполняют функцию заполнения пор при реализации ХГДН, согласно задаваемой схеме упаковки, представленной на рисунке 3.29.



а – напыление без армирования б – напыление с армированием

Рисунок 3.29 – Схема заполнения пор нанокорундом

На рисунке 3.30 представлена микроструктура поверхности покрытия из композиционного порошка, армированного нанокорундом на 50 % масс., с включением 10 % масс. нанокорунда в качестве уплотняющего компонента.

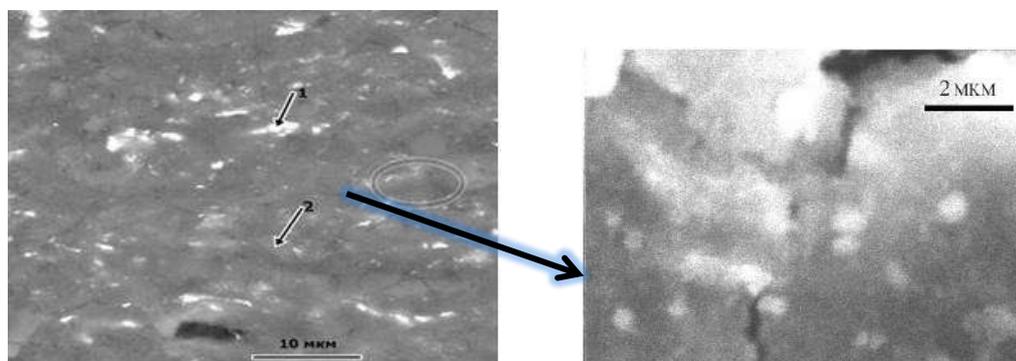


Рисунок 3.30 – Микроструктура поверхности покрытия из композиционного порошка, армированного нанокорундом

Белые вкрапления (точка 1) являются скоплениями наноразмерного корунда, монотонные серые участки (точка 2) – твёрдый микроразмерный оксид алюминия, закрепившийся из порошковой смеси порошка алюминия и корунда. Всё остальное является композиционным покрытием из матрицы алюминия с нанокорундом.

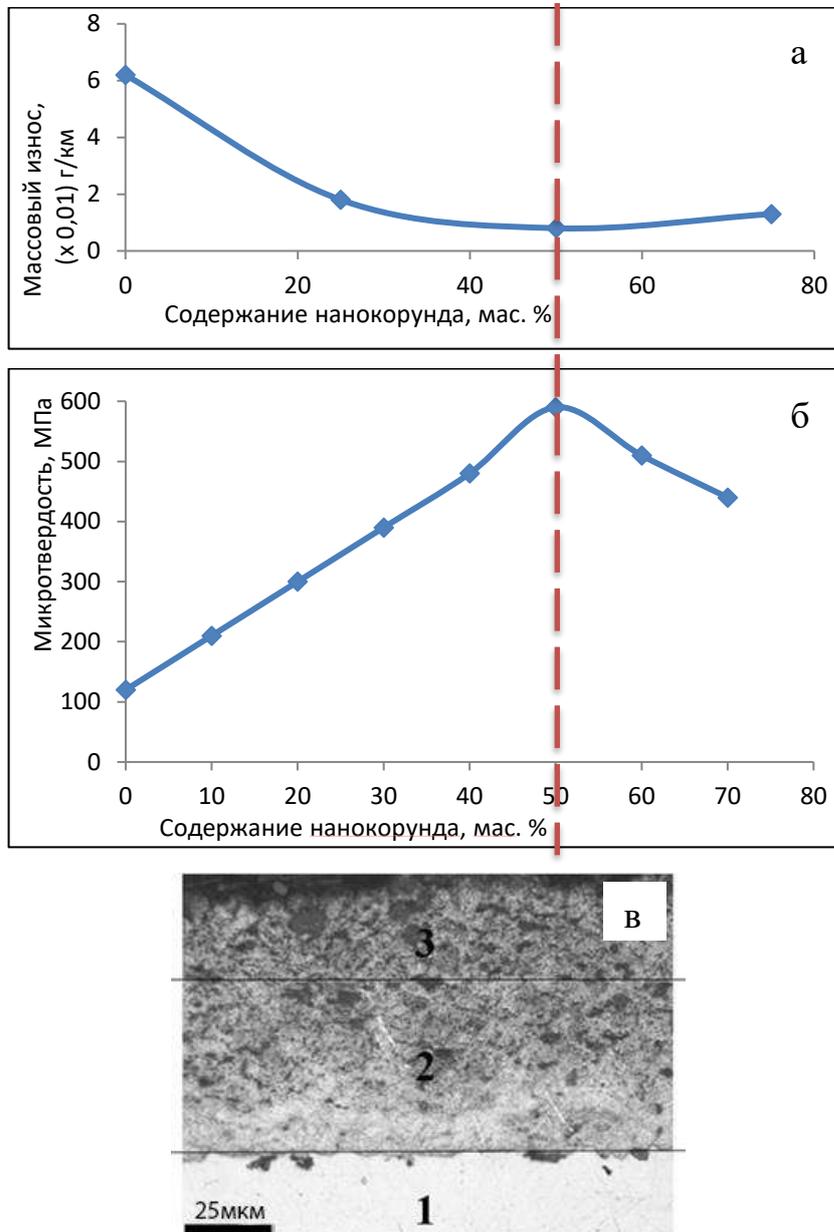
Упрочнение алюминиевых частиц нанодисперсным корундом существенным образом повышает прочностные характеристики формируемых композиционных покрытий, такие как микротвёрдость и износостойкость. Однако при введении керамических частиц более 50 мас. % наблюдается падение данных свойств. По-видимому, это связано с достижением максимальной степени армирования, вследствие чего поверхность частиц становится непластичной, что приводит к ухудшению адгезии и когезии в процессе реализации ХГДН, рисунок 3.31а, б.

Покрытие, полученное комбинацией ХГДН с МДО, можно условно разделить на 3 слоя:

- основной слой, обладающий высокой твердостью, плотностью и износостойкостью;
- слой ХГДН, упрочненный наноразмерным корундом;

– металлическая основа.

На рисунке 3.31в представлен общий вид функционально-градиентного керамического покрытия в поперечном сечении.



а - изменение износостойкости армированного ХГДН-покрытия с различным содержанием нанокорунда;

б - изменение микротвердости армированного ХГДН-покрытия с различным содержанием нанокорунда;

в - 1 – стальная подложка, 2 – переходное ХГДН-МДО покрытие, 3 – МДО покрытие

Рисунок 3.31 – Общий вид и функциональные свойства покрытий

В таблице 3.7 приведены основные характеристики синтезированного износостойкого покрытия.

Таблица 3.7 – 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	14,6
Адгезионная прочность к подложке, $\sigma \pm 5$, МПа	60

3.8 Испытания на износостойкость упрочненных функционально-градиентных покрытий с финишным керамическим МДО-слоем

Для проведения трибологических испытаний были изготовлены алюминиевые диски с композиционными покрытиями.

На поверхности трибологических дисков порошками, полученными в предыдущем разделе, 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 3.8 приведены данные по скорости изнашивания пар трения.

Таблица 3.8 – Данные по скорости изнашивания

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, технология описана далее в разделе 3

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 [218, 219].

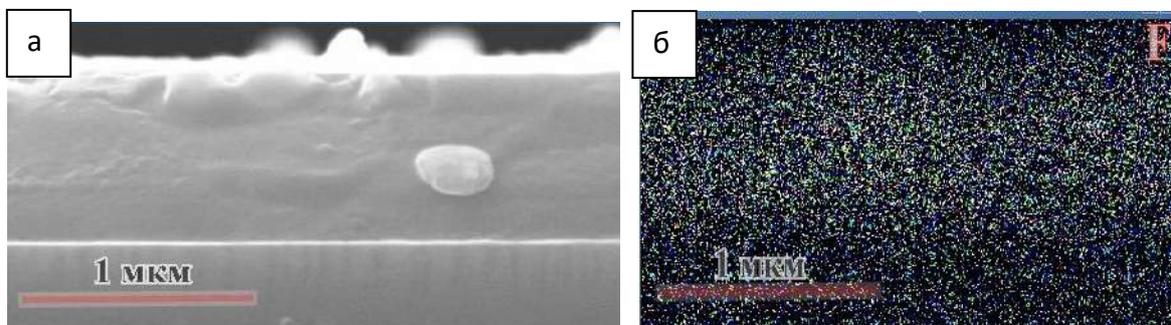
3.9 Коррозионные испытания упрочненных функционально-градиентных покрытий с финишным керамическим МДО-слоем

3.9.1 Испытания в щелочной среде

Для проведения коррозионных испытаний в щелочной среде на основе анализа работ [220, 221] были рассмотрены технологические аспекты возможности получения дополнительных тонких фторопластовых пленок на МДО-покрытиях методом магнетронного распыления. В ходе предварительных экспериментов пленки формировали на плоских полированных кремниевых пластинах, с последующим напылением титанового покрытия. На рисунке 3.32 представлен скол кремниевой пластины в поперечном сечении, на котором можно отчетливо наблюдать равномерную прослойку из фторопласта толщиной $h = 1$ мкм, что дополнительно подтверждается данными энергодисперсионного анализа. Аналогичная толщина фторопласта была сформирована на МДО-покрытиях. Следует отметить, что визуализация пленки микроскопическим методом непосредственно в поперечном сечении МДО-покрытия весьма затруднительна, ввиду ее малой толщины и высокой способностью фторопласта к истиранию в процессе изготовления и полировки металлографического шлифа.

На рисунке 3.33 приведен результат коррозионных испытаний пластины из алюминия А5 с площадью поверхности $0,1 \text{ дм}^2$ без покрытия, а

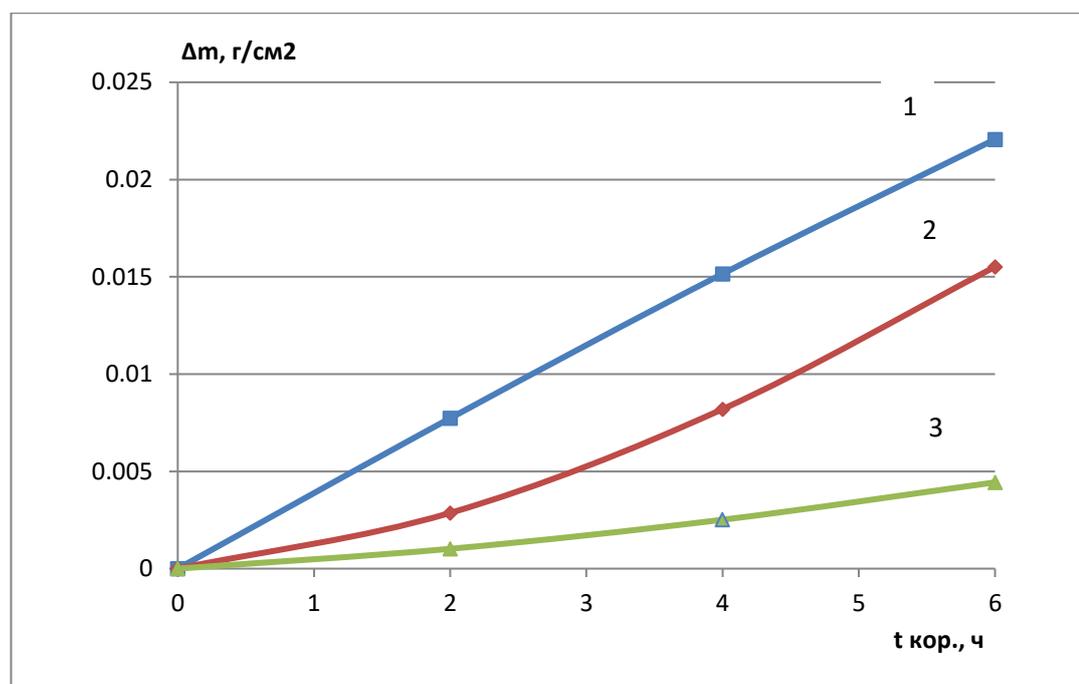
также с композиционными защитными покрытиями толщиной порядка 50 мкм за счет МДО в боратном электролите.



а – общий вид пленки на кремниевой пластине; б – распределение элементов в толщине пленки по фтору, тепловая карта

Рисунок 3.32 – Формирование пленки из фторопласта методом магнетронного распыления

В щелочной среде наблюдается интенсивное растворение алюминия. Наличие МДО-покрытия существенно тормозит развитие коррозии. Можно предположить, что взаимодействие щелочи с алюминием осуществляется через поровые каналы оксидного слоя. Результатом становится медленное вытравливание алюминия и нарушение адгезионной границы ХГДН-МДО, вследствие чего через 3 часа коррозионных испытаний происходит расслоение и разрушение оксидно-керамического покрытия. Наилучшие результаты демонстрирует МДО-покрытие с пленкой фторопласта, который заполняет открытые поры оксидных слоев и уменьшает зону взаимодействия алюминия со щелочью [218].



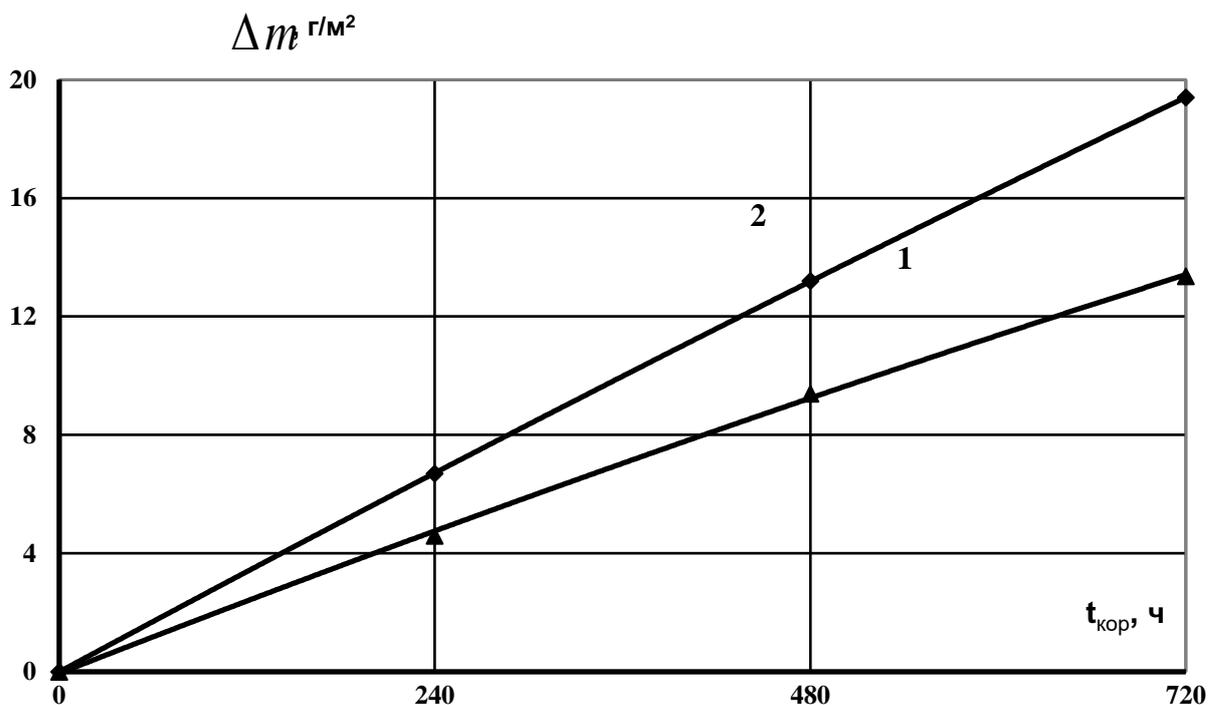
1 – без покрытия; 2 –ХГДН и МДО; 3 – ХГДН, МДО и фторопластовая пленка

Рисунок 3.33 – Зависимость потери массы образцов алюминиевого сплава А5 от продолжительности коррозионных испытаний в щелочной среде

3.9.2 Испытания в среде «соляного тумана»

Для испытаний 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.

Сравнительные коррозионные испытания коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т 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, рисунок 3.34.



1 – ХГДН+МДО; 2 – без покрытия

Рисунок 3.34 – Зависимость потери массы образцов коррозионностойкой стали 12X18H10T от продолжительности коррозионных испытаний в «соляном тумане»

Для коррозионных испытаний дополнительно были 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 3.35.

Разработанные керамические покрытия на стали успешно прошли коррозионные испытания с получением государственного сертифицированного документа, согласно Приложению А.



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

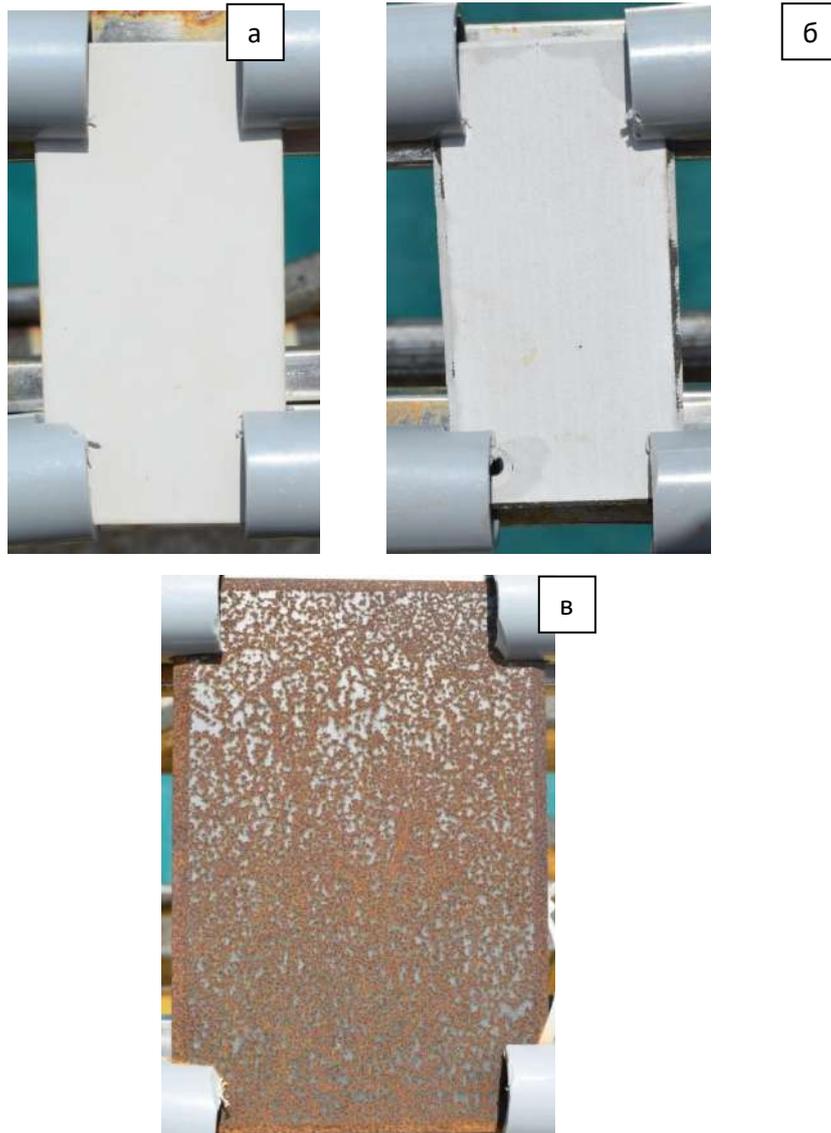
Рисунок 3.35 – Коррозионные испытания покрытий

3.9.3 Испытания в условиях морского климата

Для испытаний на стальных пластинах Ст3 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.

Из-за технологических особенностей получения многослойного покрытия на кромках образцов образуются смешанные оксиды железа и алюминия черного цвета.

Следует отметить, что стальной образец свидетель подвергается интенсивной коррозии в атмосферном стенде. На его поверхности наблюдаются множественные точечные коррозионные повреждения, которые отсутствуют на образцах с керамическими покрытиями на алюминии и стали, рисунок 3.36.



а – алюминиевый сплав; б – Ст3 с алюминиевым подслоем;

в – Ст3 образец-свидетель

Рисунок 3.36 – Образцы с покрытием МДО, имитация тропической атмосферы

Покрытие, полученное МДО алюминиевых образцов, проявляет высокую коррозионную стойкость в морской воде, на образцах видимых коррозионных повреждений не обнаруживается. Тем не менее, из-за химической и биологической инертности оксидного слоя образцы подверглись обширному обрастанию. Нанесенное через алюминиевый подслой МДО-покрытие также эффективно защищает стальные образцы от коррозии. На образцах, выдержанных в морской воде, следов коррозии не обнаруживается, рисунок 3.37.





а – алюминиевый сплав; б – Ст3 с алюминиевым подслоем;
в – Ст3 образец-свидетель

Рисунок 3.37 – Образцы с покрытием МДО, испытание в морской воде

Образец свидетель подвергся коррозии. На его поверхности обнаружены колонии мшанок и баянусы. Криволинейность левой кромки образца свидетельствует о существенной потере массы металла.

3.10 Технология функционально-градиентных покрытий на основе МДО для работы в жидкометаллических средах

В данном разделе описан принципиально новый способ синтеза функционально-градиентных керамических покрытий на стальных деталях с комбинированным использованием методов низкотемпературного гетерофазного переноса и микродугового оксидирования (МДО). В результате между стальной подложкой и коррозионностойким твердым керамическим покрытием на основе оксида алюминия образуется переходный подслои некоторой толщины, состоящий из матрицы алюминия, упрочненной наночастицами корунда. Предполагается, что такое комбинированное керамическое покрытие, обеспечит защиту стали от коррозии в высокотемпературной среде жидкого металла, что может привести к возможности эксплуатации экономных сталей.

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

На испытательные образцы наносили покрытия, состав которых и метод нанесения указан в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – 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 ₂ O ₃	200	АСД-1	«холодное» газодинамическое	Да

Алюминиевые покрытия формировали методом ХГДН. Для получения алюминиевых покрытий алюминиевые частицы армировали наноразмерными частицами корунда (25 % масс) в чашевом вибрационном истирателе в течение 30 минут.

В дальнейшем алюминиевые покрытия подвергались МДО в боратном электролите при плотности постоянного тока 5 А/дм² на толщину до 30 мкм.

Алюминиевый подслои на стали, образующийся методом «холодного» газодинамического напыления, не взаимодействует с жидким свинцом, согласно диаграмме состояния Al-Pb. В свою очередь, растворимость свинца в алюминии не превышает 0,025 % ат., образование промежуточных соединений исключается [222].

Формирование алюминиевого покрытия на стальной основе методом низкотемпературного гетерофазного переноса происходило в соответствии с ранее разработанной технологией.

Результаты коррозионных испытаний образцов без упрочнения МДО показывают, что происходит разрушение поверхностного слоя алюминиевого покрытия на толщину порядка 200-300 мкм. На рисунке 3.38 показан

характерный вид алюминиевого покрытия в шлифе в поперечном сечении. На рисунке видно, что его разрушение сопровождается «растравливанием» поверхностного слоя, в свою очередь, многочисленные открытые микропоры в неразрушенном поверхностном слое заполняются жидким свинцом и продуктами его окисления. При наличии сквозных пор наблюдается проникновение свинца в сталь. Образующиеся светлые белые области в разрушенной зоне (спектр 1) являются скоплениями свинца (96,59 мас. %) с небольшим содержанием алюминия (1,8 мас. %), что определяется с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

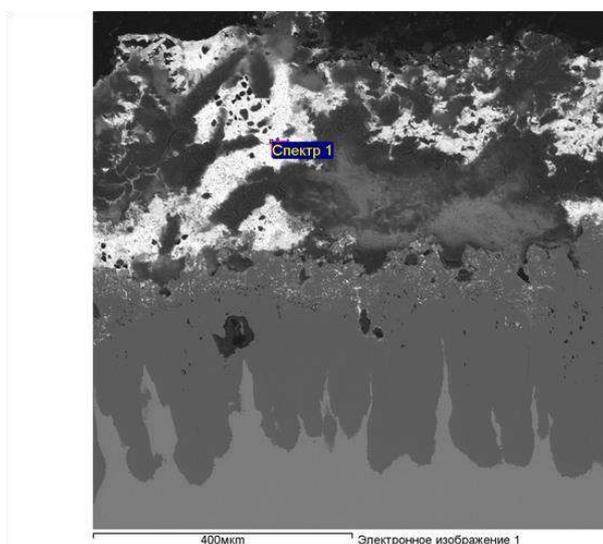


Рисунок 3.38 – Разрушение алюминиевого слоя в потоке жидкого свинца

Можно сделать вывод о недостаточной прочности алюминиевого покрытия при работе в жидкометаллической среде. После испытаний определен фазовый состав поверхности образцов, который показывает наличие материала подложки, алюминия, интерметаллидов состава $Al_{2.7}Fe$, чистого свинца, а также оксидов свинца различной стехиометрии: Pb_2O , PbO и Pb_3O_4 . Характерная рентгенограмма показана на рисунке 3.39.

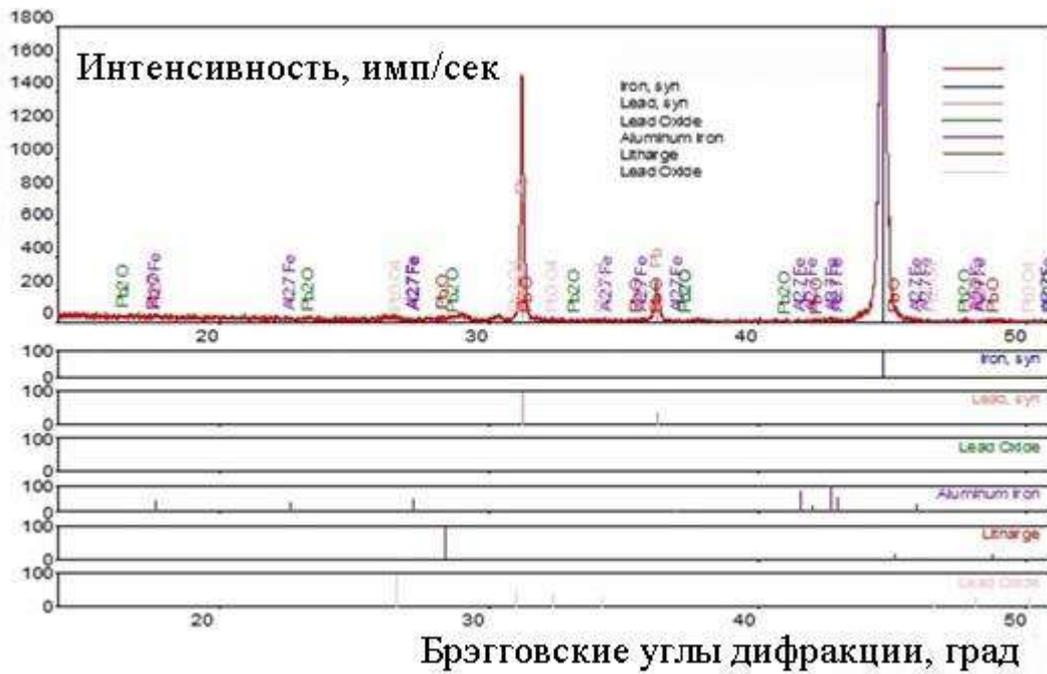


Рисунок 3.39 – Фазовый состав алюминиевого ХГДН-слоя после коррозионных испытаний в жидком свинце

Образование интерметаллида Al – Fe является процессом диффузии на границе раздела металлов. Коррозионные испытания проводили при температуре 450 °С, что ускорило процесс образования интерметаллидного слоя. Данный факт подтверждается наглядно на рисунке 3.40. Элементный анализ границы раздела «подложка-покрытие» представлен в таблице 3.10.

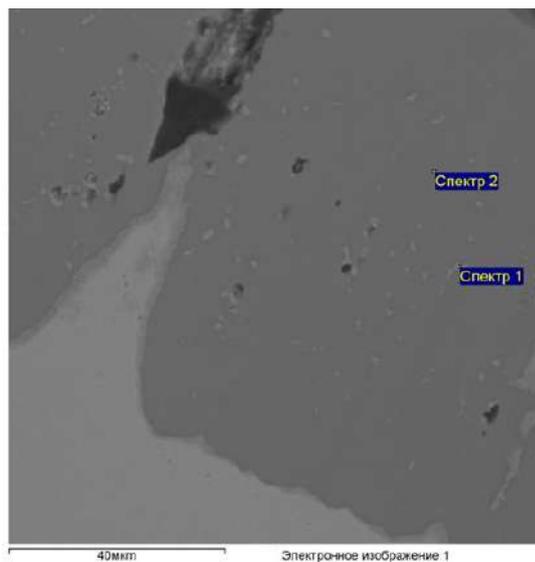


Рисунок 3.40 – Граница раздела «алюминий – сталь», взаимная диффузия

Таблица 3.10 – Элементный состав на границе раздела по 2 спектрам.

Спектр, мас. %	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Cu
СП 1	34,00	6,15	0,25	2,14	57,46	-
СП 2	52,04	0,41	-	0,79	45,88	0,88

МДО упрочненного алюминиевого слоя по режиму [190] приводит к образованию керамического покрытия с содержанием корунда до 90 % мас. Следует отметить, что керамическое покрытие имеет классический тип «апельсиновой корки» с открытой пористостью до 5-7 %, рисунок 3.41.

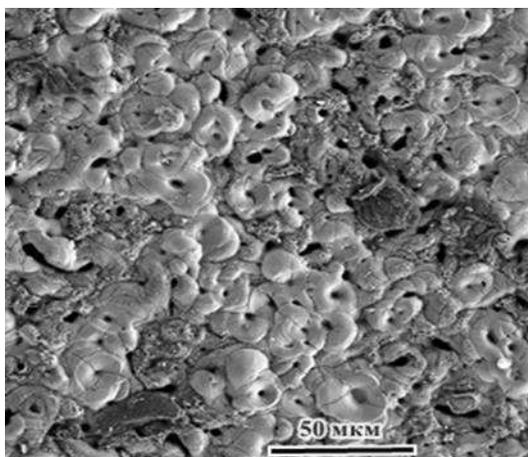


Рисунок 3.41 – Характерный вид поверхности МДО-покрытия

Корунд синтезируется в виде округлых «кратеров» в зонах плазменных каналов (разрядов). В процессе синтеза происходит рост и наложение «кратеров» друг на друга, а плазменные каналы заполняются оксидным слоем, в результате чего снижается пористость.

На рисунке 3.42 показан характерный вид МДО покрытия в шлифе в поперечном сечении после коррозионных испытаний. Энергодисперсионный анализ выявляет образование в алюминиевом слое (спектр 1) интерметаллида с содержанием алюминия 52 мас. % и железа 46 мас. % (остальное примеси меди и марганца до 2 мас. %)

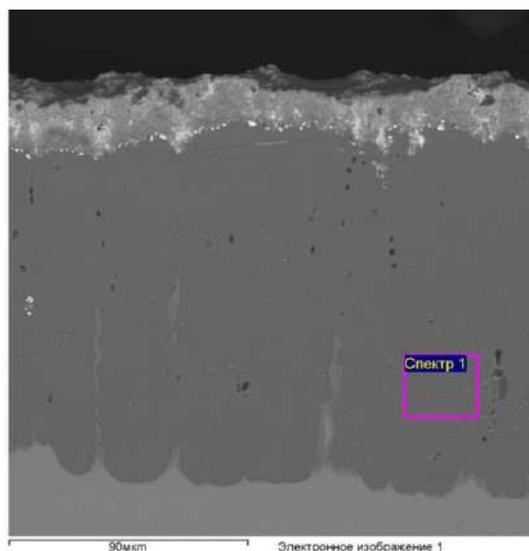


Рисунок 3.42 – МДО покрытия после взаимодействия с жидким свинцом

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, рисунок 3.43. Элементный анализ границы раздела МДО-ХГДН представлен в таблице 3.11.

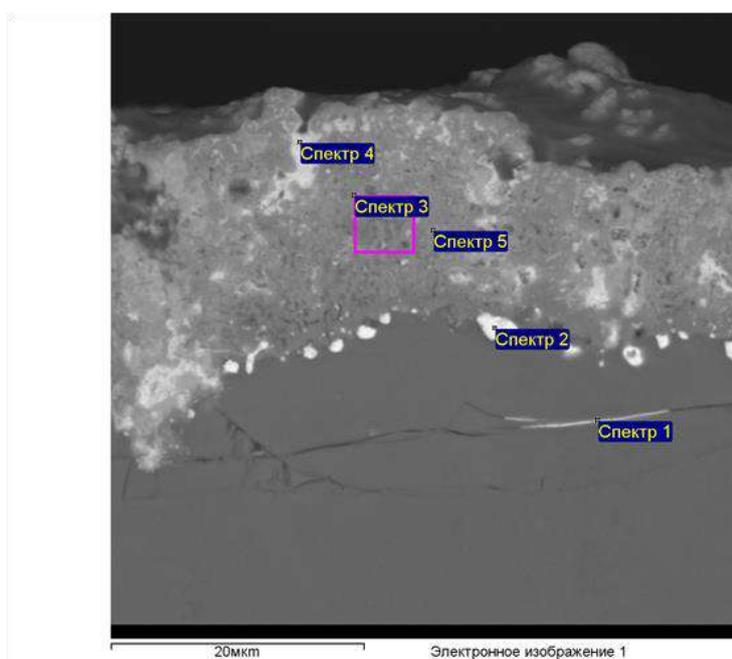


Рисунок 3.43 – Скопления свинца на границе раздела МДО – ХГДН

Таблица 3.11 – Элементный анализ на границе раздела МДО – ХГДН по 5 спектрам

Спектр, мас. %	O	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Ni	Cu	Pb
СП 1	-	43.8	-	-	0.8	37.5	-	1.1	16.7
СП 2	-	2.2	-	-	-	5.7	-	-	92.1
СП 3	16.7	19.3	0.5	0.4	-	36.0	0.5	-	26.6
СП 4	18.8	1.3	1.7	-	-	4.5	0.5	-	73.2
СП 5	21.2	18.3	-	-	-	31.6	2.7	-	26.2

Общий вид защитного многослойного покрытия с финишным керамическим слоем представлен на рисунке 3.44.

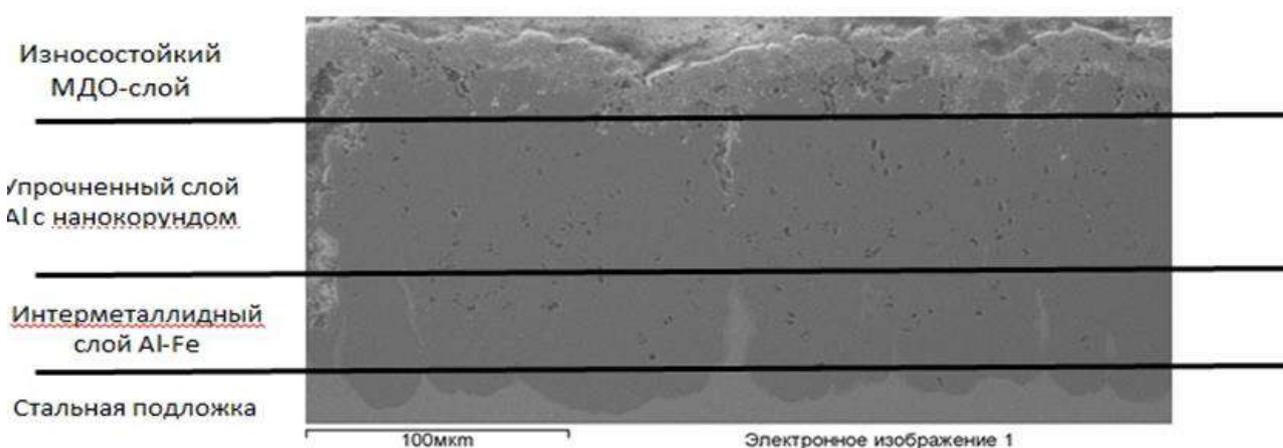


Рисунок 3.44 - Многослойное защитное покрытие

Таким образом, прочное синтезируемое керамическое покрытие обеспечивает предварительную защиту от коррозии стали в среде жидкого свинца [223-225].

3.11 Технология синтеза функционально-градиентных покрытий на основе МДО с интерметаллидным подслоем

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 3.12.

Таблица 3.12 – Порошковые материалы для ХГДН пористых функциональных покрытий

Материал	Размер фракции для ХГДН, мкм	Марка порошка
Al	10-60	АСД-1
Ni	10-60	ПНК-УТ1
Al ₂ O ₃	40-120	25А F360

Порошки сушили, и просеивали с целью выделения необходимой для напыления фракции, установленной ранее экспериментально [214]. Для получения механических смесей порошки подвергались гомогенизации в смесителе барабанного типа в течение 30 минут.

МДО проводили в боратном электролите при плотности постоянного тока 5 А/дм².

В настоящее время существуют различные способы алюминирования металлов, применяемые в промышленности, такие как диффузионное насыщение поверхности изделий алюминием, газопламенное и плазменное напыление металла, плакирование, испарение алюминия в вакууме [226]. Ранее проведена работа в области алюминирования стальной подложки методом ХГДН с последующим МДО [214]. В свою очередь, формирование оксидов при МДО происходит от поверхности глубь алюминия, однако при оксидировании алюминиевого слоя на поверхности неVENTИЛЬНЫХ металлов целесообразно сохранить остаточный алюминиевый слой. 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. В доступной научной литературе отсутствуют сведения о возможности синтеза прекурсорных слоев МДО с заданной интерметаллидной структурой.

На рисунке 3.45 представлена схема нанесения функционально-градиентного покрытия методом ХГДН. При напылении были использованы несколько дозаторов с металлическими порошками.



Рисунок 3.45 – 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, который выполнял технологические функции:

- предотвращение засорения сопла установки;
- устранение оксидного слоя с алюминиевых частиц только что сформированного композиционного покрытия.

При напылении частицы корунда «отбивались» от поверхности, однако их незначительное количество закрепилось в покрытии. Никелево-алюминиевый слой составил толщину порядка 80 мкм. Количественный химический анализ показал, что в нем присутствует 60 % мас. Ni и 40 % мас.

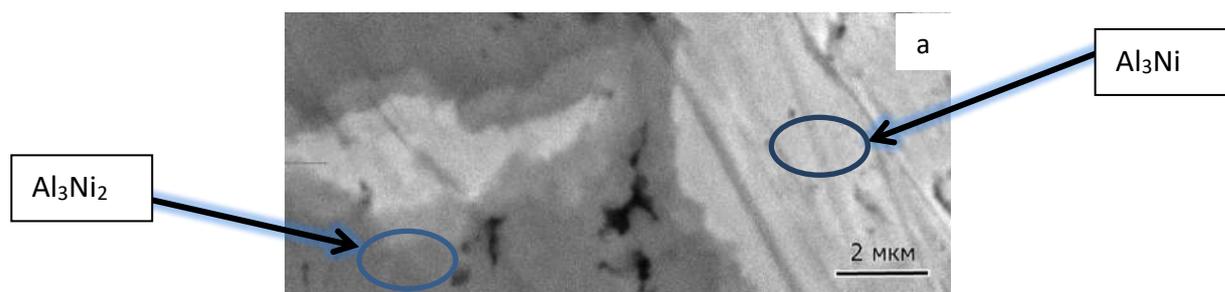
Al, что можно объяснить уносом менее плотных алюминиевых частиц в воздушном потоке при ХГДН.

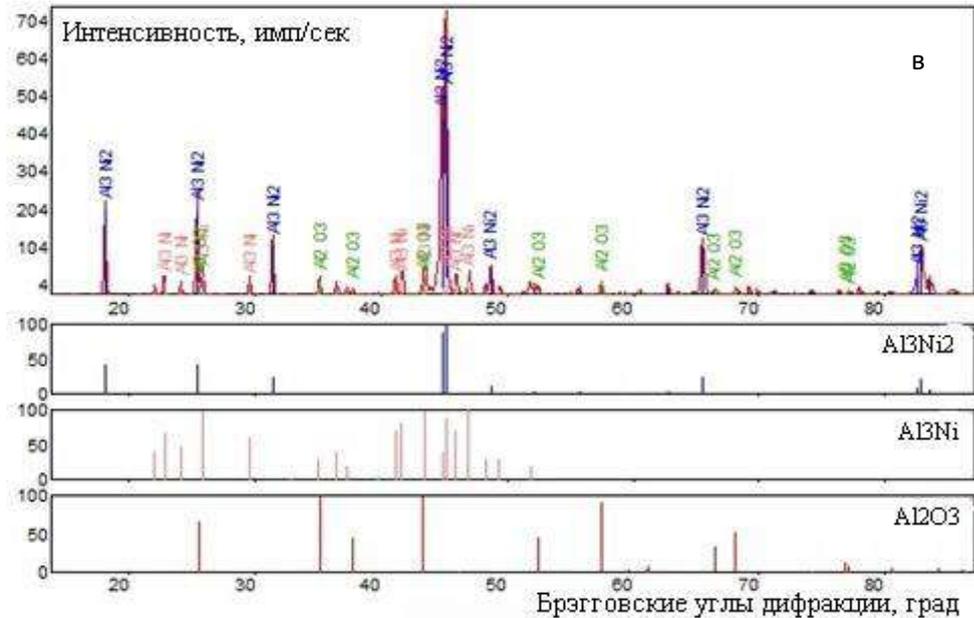
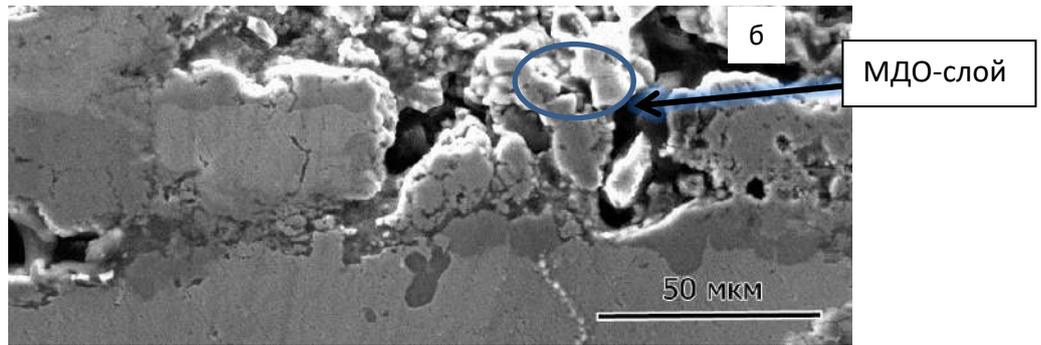
Напыление алюминия (слой № 3) на поверхность сформированного твердого сплава Al-Ni осуществлялось на толщину порядка 100 мкм. Алюминиевый слой подвергался МДО. После МДО на границе со слоем № 2 обнаружены некоторые количества остаточного алюминия, который не перешел в оксидную форму.

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. Рентгенофазовый анализ показал, что в покрытии присутствуют фазы Al_3Ni_2 и Al_3Ni с включениями крупнозернистого корунда, при этом остаточного алюминия не обнаруживается (рисунок 3.46, таблица 3.13). Известно, что интерметаллиды Al-Ni обладают повышенной прочностью в условиях высоких температур при работе в агрессивных средах.

На границе раздела «никель – подложка X15Ю5» после термообработки не обнаружено формирования интерметаллидных соединений. Адгезионная прочность никелевого слоя № 1 к металлической подложке составляет не менее 60 МПа.





а – структура интерметаллидного слоя;

б – граница «МДО-покрытие – интерметаллидный слой»;

в – рентгенограмма интерметаллидного слоя после термообработки покрытия

Рисунок 3.46 – Исследование формирования интерметаллидного слоя

Таблица 3.13 – 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

3.12 Технология композиционных керамических покрытий на основе МДО с введением тугоплавких частиц

На сегодняшний день в доступной научной литературе отсутствует информация о возможностях получения керамических покрытий методом МДО композиционных алюминиевых материалов, т. е. реализации способа сохранения структуры и физико-химических свойств тугоплавких компонентов в плазме.

В данной работе впервые предпринята попытка осуществления процесса микродугового оксидирования композиционных материалов на основе алюминия, модифицированного микроразмерными керамическими частицами карбида кремния, как упрочняющего износостойкого и коррозионностойкого материала, обладающего хорошей химической стойкостью в условиях высоких температур. Комплексные исследования монолитных материалов конструкционного назначения на основе SiC проведены в работах [227–230].

Целью данной 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 применялись различные типы прекурсоров, а именно были 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 $50 \times 20 \times 3$ 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».

Перемешивание порошковых компонентов для создания механической смеси осуществляли в барабанном смесителе в течение 30 мин.

Для получения композиционного армированного порошка (механосинтез) проводили высокоскоростную механическую обработку в вибрационном стирателе в течение 30 мин.

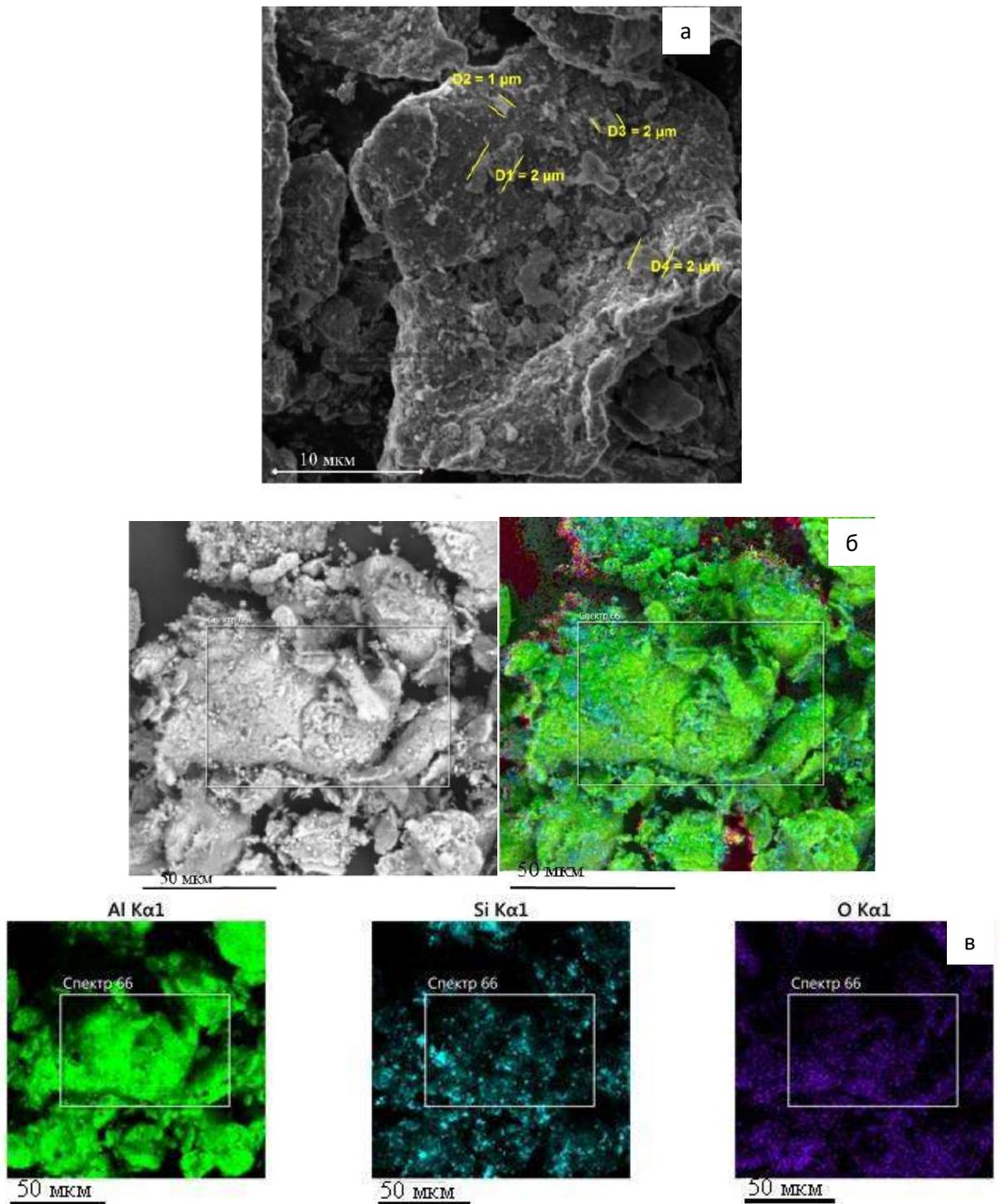
Для формирования покрытий использован метод ХГДН.

Формование заготовок образцов композитов осуществляли на гидравлическом прессе при давлении 80 МПа, спекание осуществляли в вакуумной печи при давлении $5 \cdot 10^{-3}$ Па и температуре 630 °С в течение 60 мин.

МДО проводили в электролите на основе борной кислоты следующего состава: борная кислота 25 г/л, гидроксид натрия 5 г/л. Процесс МДО осуществляли в течение 90 мин при плотности постоянного анодного тока на материале 5 А/дм².

3.12.1 Покрытия Al–SiC

На рисунке 3.47 показан характерный вид композиционного армированного порошка Al–SiC для реализации ХГДН.

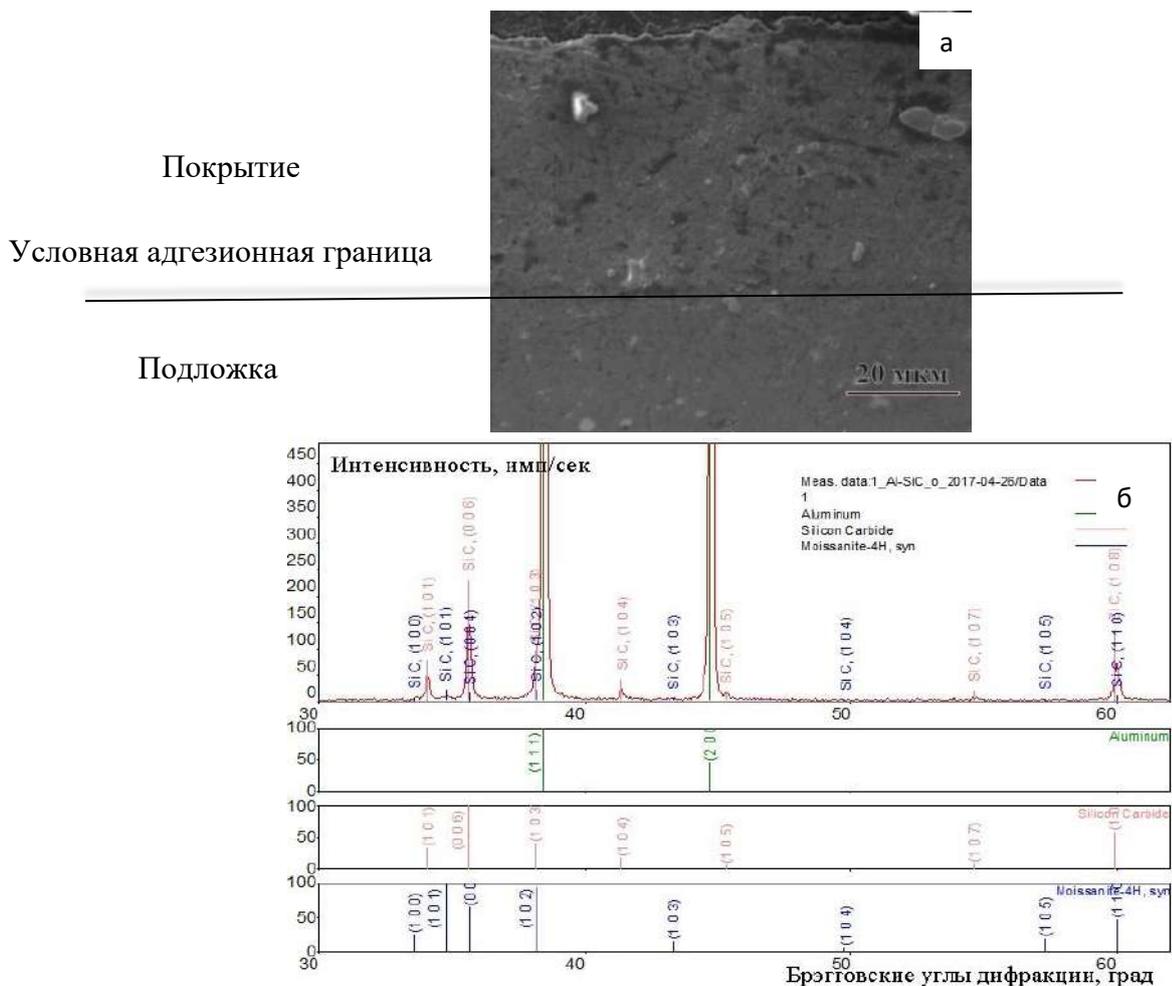


а – армированная частица алюминия; б – структура армированного порошка с цветовым распределением элементов; в – карта цветового распределения элементов по алюминию, кремнию и кислороду

Рисунок 3.47 – Композиционный армированный порошок Al-SiC для реализации ХГДН

Наличие фазы карбида кремния определяется по элементному содержанию кремния, так как предлагаемый метод химического анализа не является чувствительным к обнаружению углерода. Определение кислорода указывает на наличие природной оксидной пленки на поверхности алюминиевых частиц.

Коэффициент использования порошкового материала при ХГДН составил $\geq 95\%$ [231], что позволило сформировать на алюминиевой пластине композиционное покрытие Al–SiC толщиной ≈ 50 мкм и пористостью $\leq 5\%$. Общий вид синтезированного покрытия с условной адгезионной границей в поперечном сечении представлен на рисунке 3.48а. Анализ фазового состава сформированного покрытия на рисунке 3.48б не выявил наличия дополнительных побочных фаз.

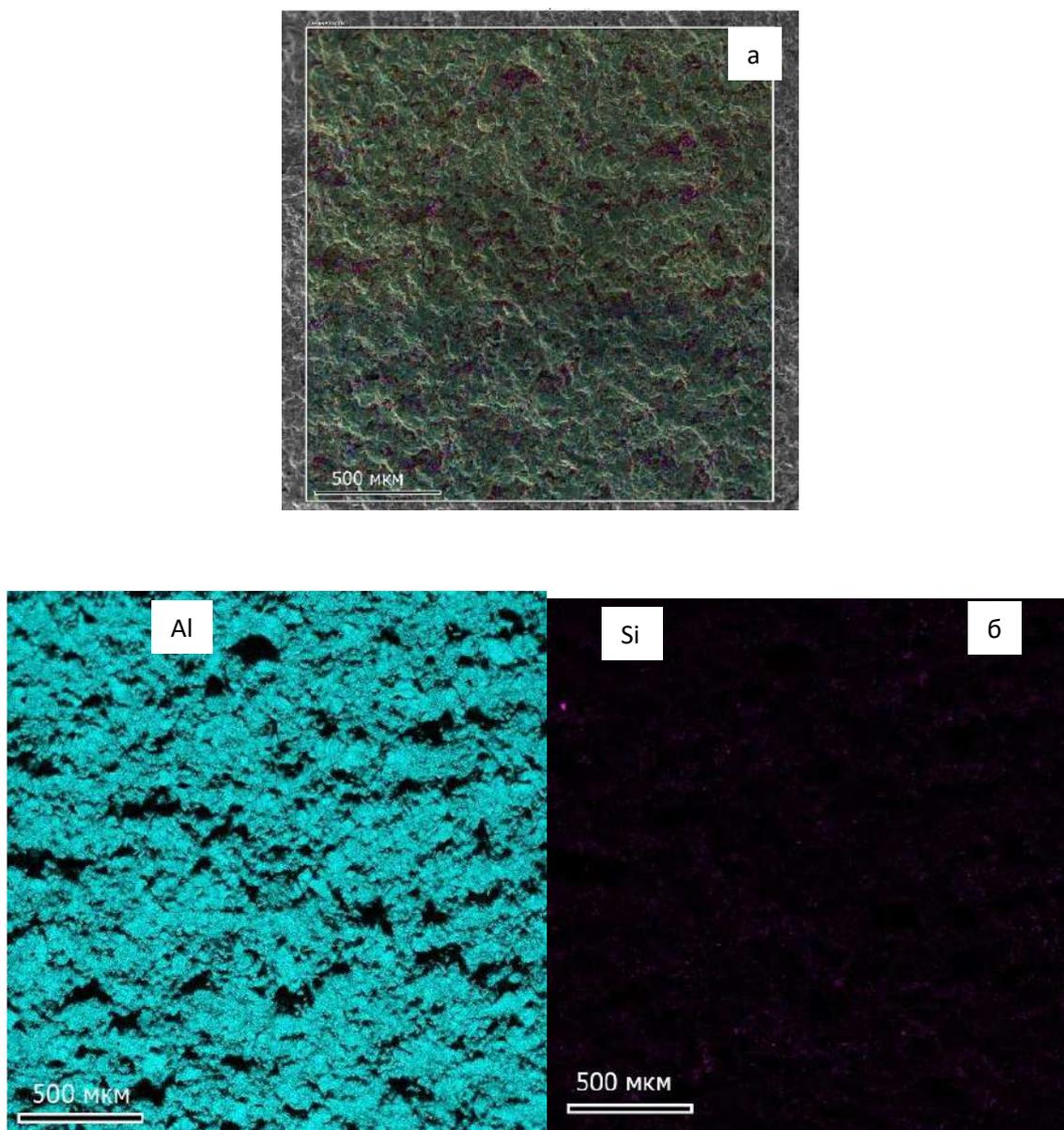


а - поперечный микрошлиф покрытия;

б – рентгенограмма с поверхности покрытия

Рисунок 3.48 – Армированное покрытие Al–SiC

Преимущество использования армированного порошка связано с равномерным распределением карбида кремния в алюминиевой матрице на поверхности покрытия-прекурсора МДО после реализации ХГДН, согласно представленному химическому анализу, рисунок 3.49.



а – поверхность с цветовым распределением элементов;

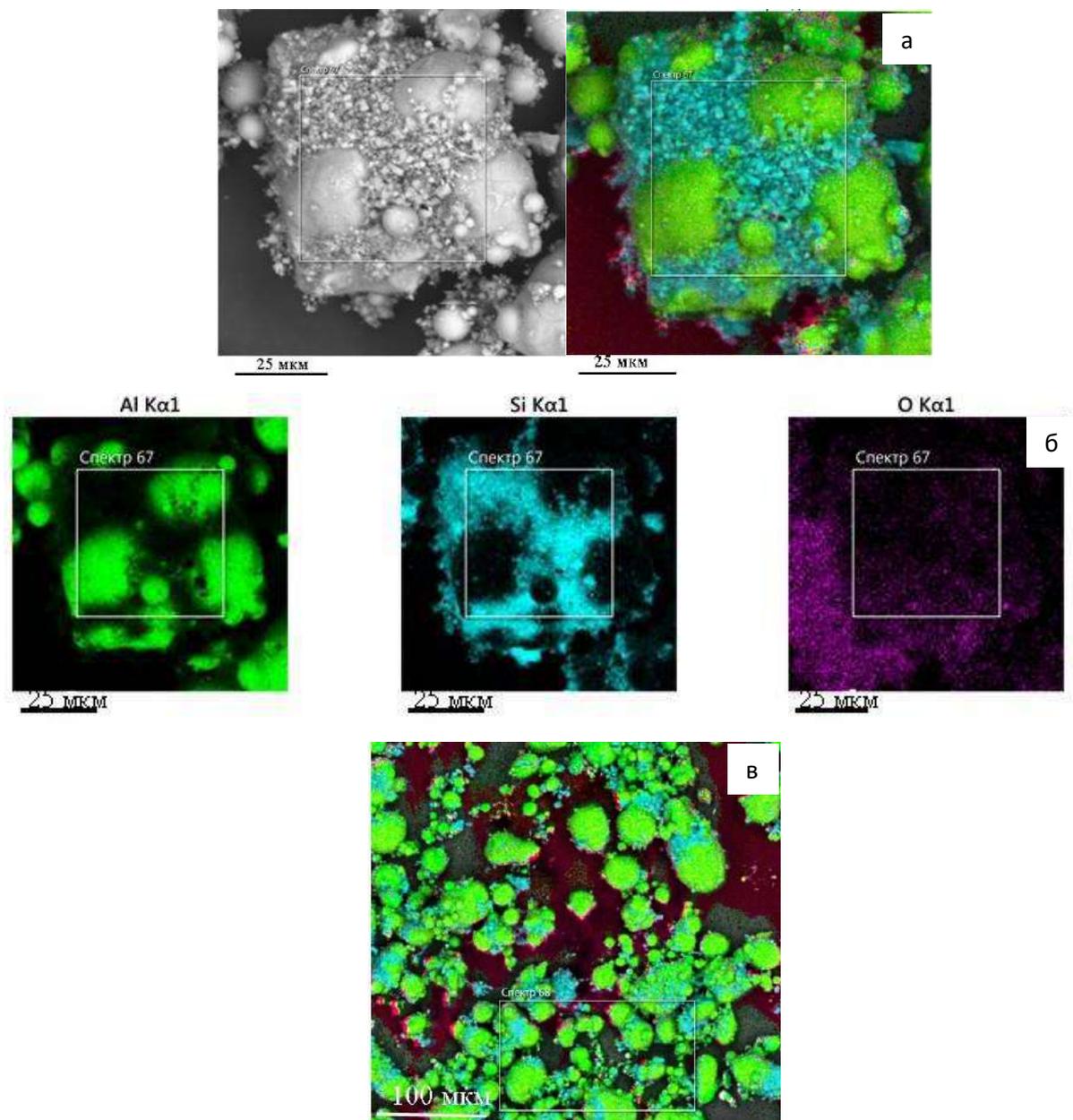
б – карта цветового распределения элементов по алюминию и кремнию;

Рисунок 3.49 – Равномерное распределение частиц SiC в композиционном покрытии-прекурсоре МДО

Адгезия покрытия к подложке обеспечивается связью «Al–Al» и характеризуется прочностью ≥ 70 МПа.

3.12.2 Формирование монолитных материалов и покрытий из механической смеси порошков Al–SiC

Механическая смесь порошковых материалов Al–SiC приводит к неоднородному распределению керамических частиц в металлическом порошке, преимущественно вследствие их конгломерации, рисунок 3.50.



а, в – структура порошка после перемешивания с цветовым

распределением элементов;

б – карта цветового распределения элементов
по алюминию, кремнию и кислороду;

Рисунок 3.50 – Механическая смесь Al–SiC

Полученные спеченные образцы композитов характеризуются пористостью $\leq 8\%$.

Рентгенофазовый анализ на поверхности термообработанного материала выявляет основные фазы Al, SiC с параметрами решетки, характерными для исходных порошковых материалов, а также фазы Si и Al_4C_3 (рисунок 3.51), образование которых, вероятнее всего, можно объяснить взаимодействием алюминия и карбида кремния в процессе высокотемпературного спекания:

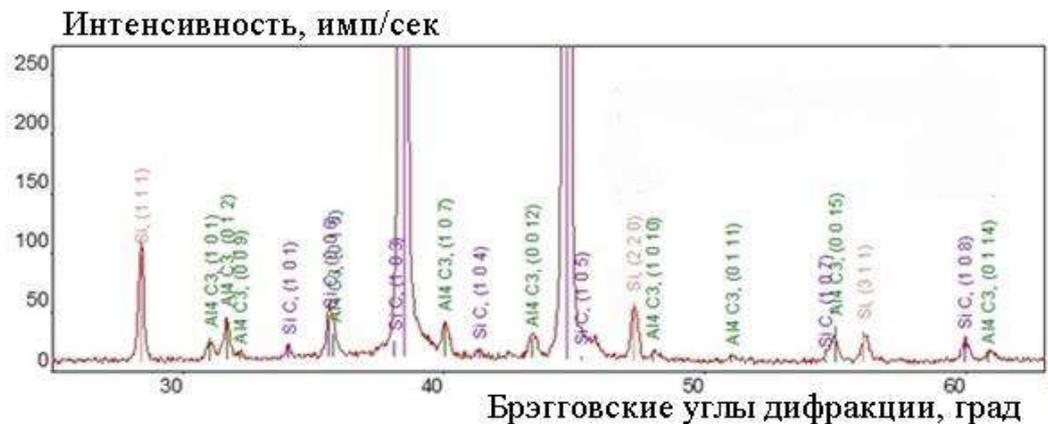


Рисунок 3.51 – Рентгенограмма спеченных монокристаллических композитов Al–SiC

Следует отметить, что при формировании композиционных покрытий методом ХГДН фаз Si и Al_4C_3 не обнаружено.

3.12.3 Микродуговое оксидирование композитов

В работе использован оптимальный режим МДО, обоснованный ранее при исследовании особенностей боратного электролита.

Механизм МДО для покрытий и спеченных материалов Al–SiC имеет близкий характер. На рисунке 3.52 представлены графики кинетического изменения напряжения (U) в электролитической ванне в процессе МДО.

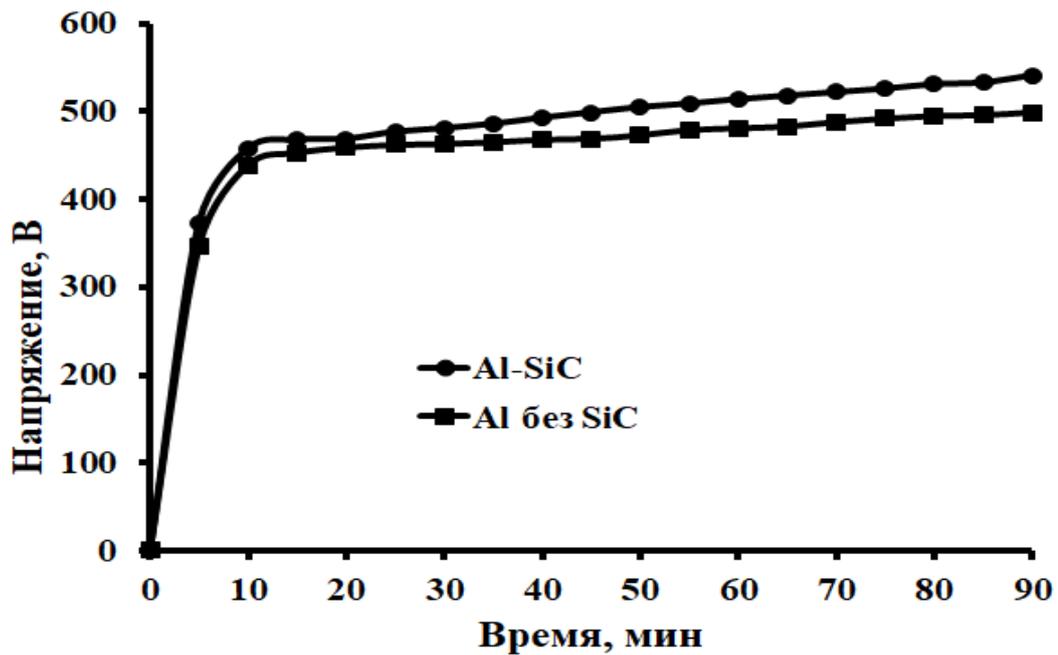


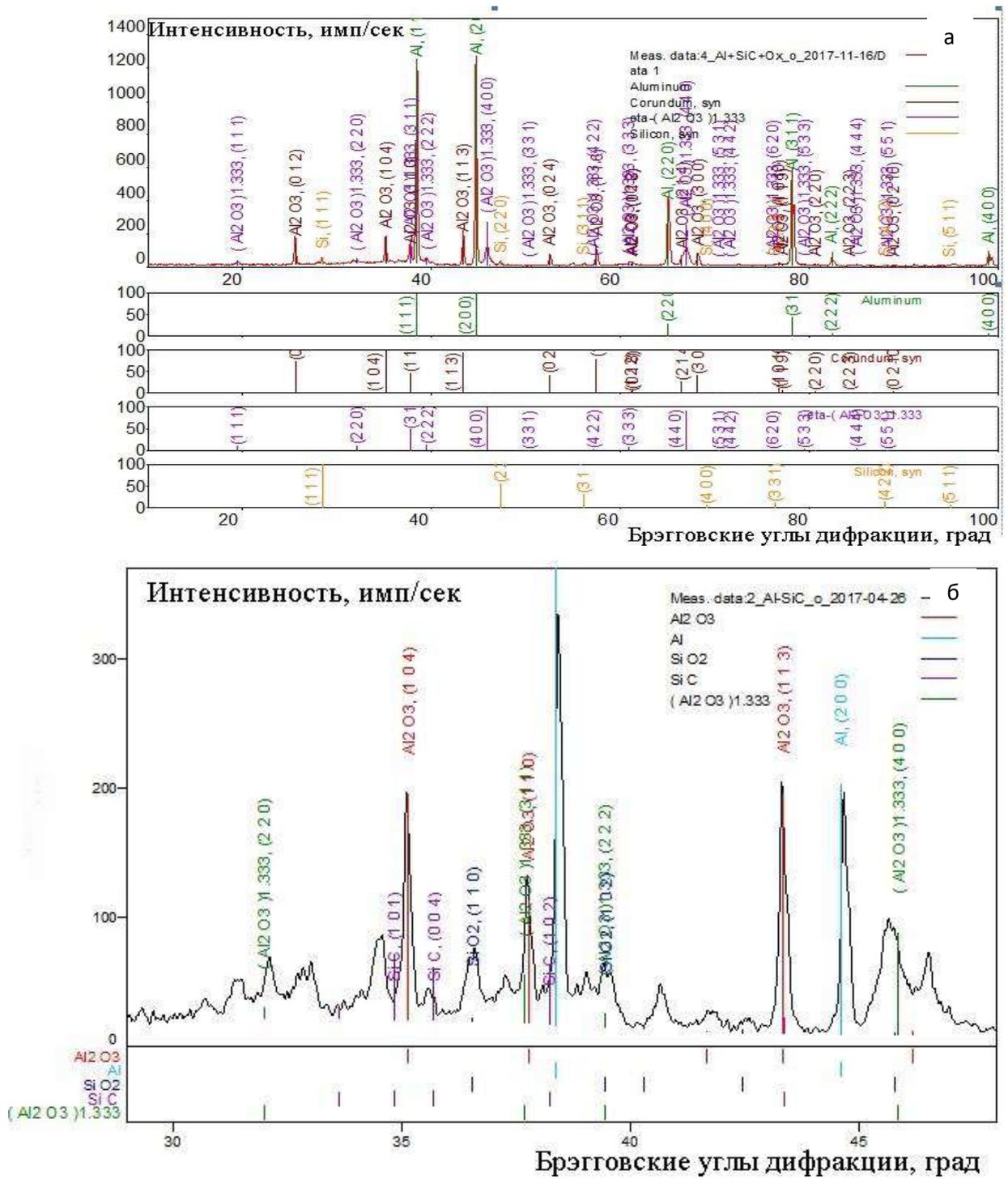
Рисунок 3.49 – Изменение напряжения в электролитической ванне в процессе МДО в боратном электролите

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 (рисунок 3.46). Дополнительные исследования позволяют предполагать, что при введении в алюминиевую матрицу SiC >30 % мас. нарушается сплошность покрытия, вследствие чего не удастся достигнуть начального напряжения формирования токовых разрядов.

На рисунке 3.53 приведены характерные рентгенограммы поверхности покрытий и композитов Al–SiC после микродугового оксидирования. Данные о фазовом составе дополнительно сведены в таблицу 3.14.

В результате МДО всех представленных материалов сформированы композиционные оксидные слои толщиной ≈ 50 -60 мкм и микротвердостью $14,6 \pm 0,2$ ГПа.

Формирование α -Al₂O₃ (корунда) является необратимым при температуре выше 1200 °С. Однако скорость протекания данного процесса невелика, более интенсивно образование α -Al₂O₃ происходит при температурах обработки 1400–1500 °С. В процессе МДО температура искры может достигать 3000–4000 °С. Это позволяет считать, что прилегающий к каналу микродугового разряда оксид алюминия, несмотря на кратковременное действие искры, претерпевает полиморфные превращения. Конечный результат этих превращений зависит от мощности и продолжительности существования единичной дуги. Анализ фазового состава поверхности оксидированных в борной кислоте алюминиевых образцов показывает, что в покрытии присутствует основная фаза α -Al₂O₃, и некоторое количество метастабильной фазы θ -Al₂O₃, образующейся из γ -Al₂O₃ в температурном интервале 1050–1200 °С. Кроме модификаций оксидов алюминия на дифрактограммах определен материал подслоя – Al. Вероятнее всего это обуславливается как пористостью МДО-покрытия, так и глубиной проникновения рентгеновского излучения, которое насквозь проникает через оксидное покрытие и его энергии хватает для получения рефлекса от алюминия.



а – МДО монолитов

(компактирование механической смеси порошков Al-SiC);

б – МДО ХГДН-покрытий

(компактирование армированных порошков Al-SiC)

Рисунок 3.53 – Характерные рентгенограммы

Таблица 3.14 – Фазовый состав материалов после микродугового оксидирования в боратном электролите

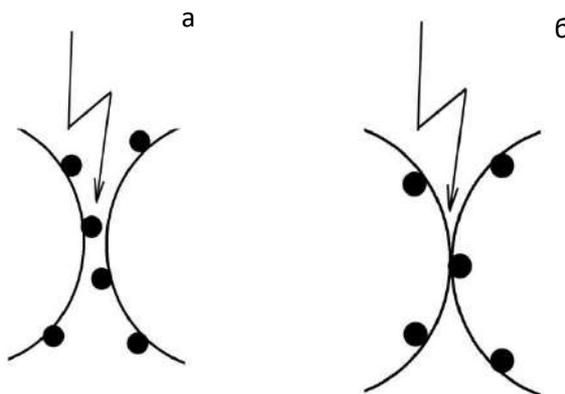
Материал	Фаза
Сплав Al «А5»	Al
	θ -Al ₂ O ₃
	α -Al ₂ O ₃
Покрытие Al–SiC	Al
	θ -Al ₂ O ₃
	α -Al ₂ O ₃
	SiC
	SiO ₂
Спеченный композит Al–SiC	Al
	θ -Al ₂ O ₃
	α -Al ₂ O ₃
	Si

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 (11). Другим возможным вариантом синтеза является разложение карбида кремния в среде перегретого пара (12):



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 покрытия. 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 монолитных композитов после МДО фаза карбида кремния не определена. Данный факт может быть связан с реализацией принципиально другой схемы упаковки структуры (рисунок 3.54). 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 реакции (13).



а – монолитный композит; б – покрытие

Рисунок 3.54 – Схема распределения упаковки частиц в зависимости от типа материала

Высказано предположение, что фаза карбида алюминия в составе монолитного композита при окислении подвергается высокотемпературному окислению с образованием оксида алюминия, согласно реакции (14):



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.

При определенных условиях формирования поверхности композитов и оптимизации технологических режимов МДО-процесса в покрытии сохраняется фаза карбида кремния. Сформированные композиционные МДО-покрытия демонстрируют наилучшие трибологические характеристики, согласно испытаниям по п.3.8 настоящей работы.

Результаты, описанные в данном исследовании, могут быть плацдармом для проведения дальнейших работ в области создания и оптимизации технологии формирования материалов Al-SiC с целью получения оксидных композиционных покрытий с повышенной прочностью и износостойкостью [232].

3.13 Использование композитов Al-SiC для формирования антифрикционных покрытий на титановых сплавах

Принципиально новым шагом на пути создания покрытий с высокими антифрикционными свойствами на титановых конструкционных материалах стал переход от традиционных методов высокотемпературного напыления к получению композиционных слоев в условиях искрового разряда или электроискровое легирование поверхности (ЭИЛ). Данный метод, родственник МДО, сочетает в себе электрохимические и микроплазменные процессы переноса материала электрода (катода) под внешним приложением анодного тока в воздушной среде с возникновением напряжения пробоя. Главным преимуществом рассматриваемого способа является формирование покрытий с высокой адгезионной прочностью. Качественный и количественный химический состав покрытия зависит от состава анода, подложки, и токовых характеристик ЭИЛ. Таким образом, в зависимости от особенностей технологического процесса ЭИЛ возможно получать композиционные антифрикционные покрытия заданного состава

Одной из причин того, что электроискровое легирование до сих пор не автоматизировано, является плохая воспроизводимость результатов экспериментальных данных, полученных разными исследователями. Это объясняется тем, что существующие методики исследования не позволяют сравнивать научные результаты ввиду отсутствия общих оценочных критериев [233-238].

В данной части работы приводятся результаты по разработке антифрикционных многослойных керамических покрытий на титановых сплавах за счет применения металлокерамической композиции SiC-Al в качестве электрода при реализации метода ЭИЛ, как родственного метода МДО.

Главное условие реализации метода – электрод должен быть электропроводящим. Поэтому функциональные керамические компоненты, внедряемые в покрытие, должны находиться в металлической матрице

В качестве катода использовались плоские образцы титанового сплава ВТ-1.0 размером $1 \times 1 \times 0,5$ см.

Для работы из монолитных материалов изготовлены следующие аноды:

- пластины $5 \times 5 \times 45$ мм из антифрикционных твердых сплавов WC-Ni (ТУ 196810-001-82758991-2016) производства ООО «НПП «МетКом»;
- пластины размером $3 \times 1 \times 30$ мм из материала композитного SiC-Al (ТУ 24.42.11-002-97648446-2017);
- пластины размером $3 \times 3 \times 30$ мм из графита МПГ-6 (ТУ 48-4807-297-00).

Формируемые электроискровым легированием покрытия на поверхности титанового сплава имеют толщину порядка 15-25 мкм. Обеспечиваемая толщина при продолжительности процесса не более 5 минут создает барьер с высоким сопротивлением, препятствующий дальнейшему синтезу покрытия. На металлографических шлифах в поперечном сечении покрытий посредством оптической микроскопии можно наблюдать границы адгезионного слоя, рисунок 3.55, таблица 3.15, 3.16. Сквозных пор до

материала подложки в покрытиях не обнаруживается. Следует отметить, что параметр шероховатости R_z после легирования увеличивается в 5 раз, при этом данный параметр практически не изменяется от мощности прилагаемых электрических разрядов и материалов анодов.

Таблица 3.15 – Изменение массы образцов

Продолжительность процесса, мин.	Изменение массы подложки, $\Delta K \cdot 10^{-4} \text{г}$	Эрозия анода, $\Delta A \cdot 10^{-4} \text{г}$
1	16	120
2	44	590
3	40	600
4	43	610
5	40	630

Таблица 3.16 – Шероховатость титановой и легированной поверхности для всех типов электродов

Шероховатость	R_a , мкм	R_z , мкм	R_t , мкм
Легирование	5,0 – 6,0	10,0 – 12,0	33,0 – 35,0
Без легирования	1,0 - 1,5	1,5 - 2,0	7,0 – 8,0

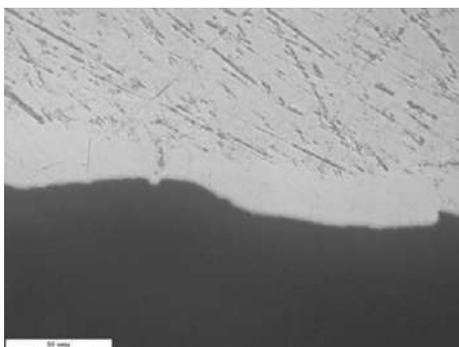


Рисунок 3.55 – Характерный вид легированного слоя на титане для всех типов электродов

Известно, что карбид вольфрама хорошо обрабатывается электрофизическими методами, например, локальное введение высококонцентрированного источника тепла (дуга, искра, электрический импульс) повышает температуру в зоне обработки и способствует размерному разрушению структуры рассматриваемых соединений [239].

При переносе материала твердосплавного анода и формировании электрических разрядов малой мощности с энергией 0,3 Дж состав синтезируемых покрытий представлен основной фазой карбида вольфрама, таблица 3.17. Наличие фазы титана можно объяснить малой толщиной покрытия, вследствие чего просвечивающей микроскопией определяется непосредственно материал подложки.

Таблица 3.17 – Характерный фазовый состав покрытий, формируемых с твердосплавного электрода, «мягкий» режим

Фаза	Номер в картотеке PDF2
Ti	00-005-0682
WC	01-072-0097
W	00-900-6513
W ₂ (C, O)	00-022-0959

Осаждение WC происходит с образованием на поверхности частиц вольфрама монокарбида вольфрама, из которого внутрь частицы диффундирует углерод, в результате чего, вероятно, и обнаруживается вторая модификация W₂C, в том числе возможная окисленная форма. Также в покрытии присутствует металлический вольфрам. В процессе электроискрового легирования температура в искре и прилегающих зонах достигает нескольких тысяч градусов Цельсия, вследствие чего карбид вольфрама может быть подвержен термическому разложению. Никель и кобальт из металлической связки твердого сплава не обнаруживаются в покрытии на основании рентгенофазового и энергодисперсионного анализа по всей толщине легированного слоя.

Повышение энергии электрических разрядов до максимального значения 3 Дж приводит к образованию в покрытии в качестве основной фазы TiC, что может быть связано с осуществлением самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Продуктом термического разложения карбида вольфрама является формирование промежуточной фазы состава Ni₄W, таблица 3.18.

Таблица 3.18 – Характерный фазовый состав покрытий, формируемых с твердосплавного электрода, «жесткий» режим

Фаза	Номер в картотеке PDF2
TiC	00-032-1383
Ni4W	03-065-2673
W	00-004-0806
Ti	01-089-5009

Таким образом, практические исследования показывают, что, варьируя технологические параметры ЭИЛ, возможно качественно управлять структурой формируемых покрытий. Для проведения трибологических испытаний был использован «мягкий» режим, так как задачей являлось сохранение основного компонента анода при переносе материала методом ЭИЛ.

Основным компонентом переноса металлокерамического электрода в покрытия на всех доступных токовых режимах является фаза SiC, таблица 3.19. Следует отметить, что часть карбида кремния может переходить в металлический кремний. Ранее в работе приведены результаты исследований по принципам окисления карбида кремния в электрической дуге в технологии микродугового оксидирования. Осаждение алюминия происходит с частичным окислением и формированием высокотемпературной модификации оксида алюминия (корунд). Безусловно, наличие тугоплавких соединений SiC, Al₂O₃, TiC позволяет говорить о существенном повышении прочностных свойств покрытий.

Таблица 3.19 – Характерный фазовый состав покрытий, формируемых с металлокерамического электрода

Фаза	Номер в картотеке PDF2
SiC	03-065-0360
Al	03-065-2869
Si	01-073-2534
Ti	00-005-0682
Al ₂ O ₃	01-070-3320
TiC	01-071-6256

При использовании графитового электрода на поверхности титанового сплава формируется основная прочная фаза TiC и пленка из графита наиболее выступающих шероховатостей. Наличие углеродной смазки на поверхности покрытия можно расценивать как положительный фактор, так как существенным образом повышаются антифрикционные свойства покрытия [240].

В результате сравнительных трибологических испытаний выборок исследуемых покрытий с использованием комбинаций анодов определены пары трения с наименьшими коэффициентами трения, таблица 3.20.

Таблица 3.20 – Пары трения с наилучшими показателями 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

Продемонстрированные результаты позволяют говорить о перспективности использования разработанных антифрикционных покрытий

в парах трения материалов из титана марки ВТ-1.0 [241], что подтверждается Актом, согласно Приложению Б.

Таким образом, в данной части работы:

1. Экспериментально определено, что в процессе электроискрового легирования поверхности титанового сплава ВТ-1.0 твердосплавным анодом в зависимости от токовых характеристик процесса возможно получать покрытия на основе карбида вольфрама и карбида титана

2. Экспериментально определено, что в процессе электроискрового легирования поверхности титанового сплава ВТ-1.0 металлокерамическим анодом на основе карбида кремния возможно получать покрытия, насыщенные тугоплавкими соединениями.

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

3.14 Исследование характеристик керамических покрытий, полученных микродуговым оксидированием на постоянном и переменном токах в силикатно-щелочном электролите

В данной части работы проведены исследования оксидно-керамических покрытий, полученных на алюминии микродуговым оксидированием в силикатно-щелочном электролите с различным содержанием силикат-ионов на постоянном и переменном токах.

В качестве объекта исследований использовались плоские образцы алюминиевого сплава А5 с площадью поверхности равной 0,1 дм².

В качестве электролита для проведения исследований был выбран силикатно-щелочной раствор содержащий, г/л: гидроксид натрия (NaOH) – 2, метасиликат натрия (Na₂SiO₃) – 4-9, остальное вода.

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

На первом этапе работы использовали образцы, изготовленные из алюминия высокой чистоты, оксидирование которых проводили в силикатно-щелочном электролите при анодном постоянном токе в электролитической ванне при плотности тока 10 А/дм^2 , при этом рассматривались различные модификации электролита.

После оксидирования образцов в электролите с содержанием $C_{\text{Na}_2\text{SiO}_3} = 4 \text{ г/л}$, в составе покрытия определяется основная тугоплавкая и термически стойкая фаза муллита, а также незначительное содержание α -, η - Al_2O_3 и аморфной фазы SiO_2 (рисунок 3.56). На поверхности образцов наблюдался рыхлый слой, который в литературе трактуется как технологический [242]. Предположительно, аморфная фаза является основным компонентом рыхлого слоя.

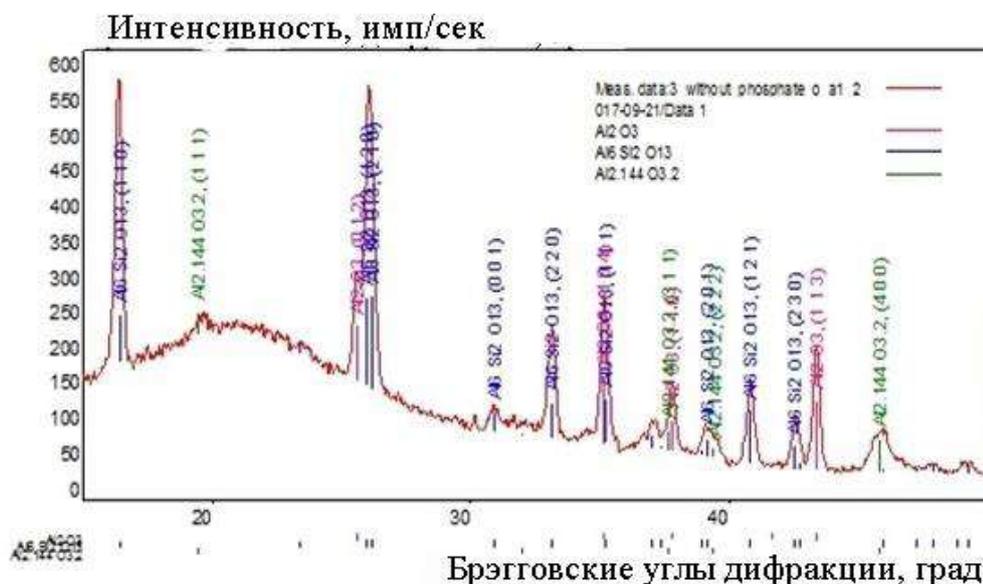


Рисунок 3.56 – Рентгенограмма оксидно-керамического покрытия, полученного МДО в силикатно-щелочном электролите, при $C_{\text{Na}_2\text{SiO}_3} = 4 \text{ г/л}$

Осаждение аморфного SiO_2 можно объяснить термическим разложением золя метакремниевой кислоты (в условиях существования продолжительных мощных разрядов), образующейся на аноде при микродуговом оксидировании в результате выделения кислорода и значительного подкисления электролита.

Другим электролитом на основе силиката натрия является силикатно-

фосфатно-щелочной электролит [243]. Введение дополнительно в электролит NaH_2PO_4 в количестве 4 г/л исключает образование муллита и аморфного SiO_2 (рисунок 3.57). На рентгенограмме также отмечаются многочисленные слабые пики, соизмеримые по интенсивности с фоном и соответствующие трифосфату, предположительно $\text{Na}_2\text{HP}_3\text{O}_9$, однако не исключено присутствие более сложных полифосфатов. Хотя появление полифосфатов оказывает положительное влияние на механические свойства покрытия [244], отсутствие слоя аморфного оксида кремния с развитой поверхностью ограничивает применение таких покрытий в качестве носителей функциональных веществ.

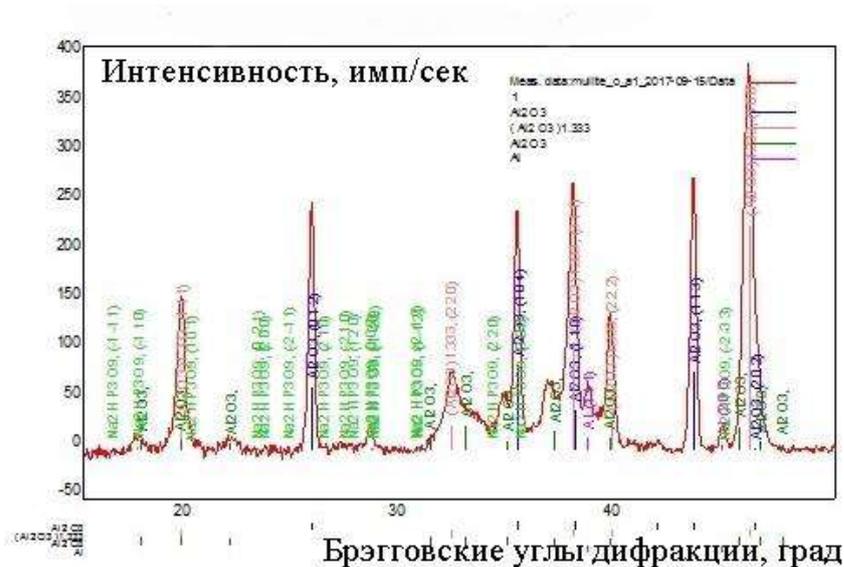


Рисунок 3.57 – Рентгенограмма МДО в силикатно-фосфатно-щелочном электролите

При увеличении содержания Na_2SO_3 в силикатно-щелочном электролите до 9 г/л образуется пленка аморфного SiO_2 толщиной до 5-10 мкм, которая неравномерно распределяется по поверхности оксидного слоя, формируя развитую поверхность (рисунок 3.58, 3.59). Рентгенофазовый анализ также определяет наличие алюминия, что может являться следствием образования в покрытии сквозных пор до подложки.

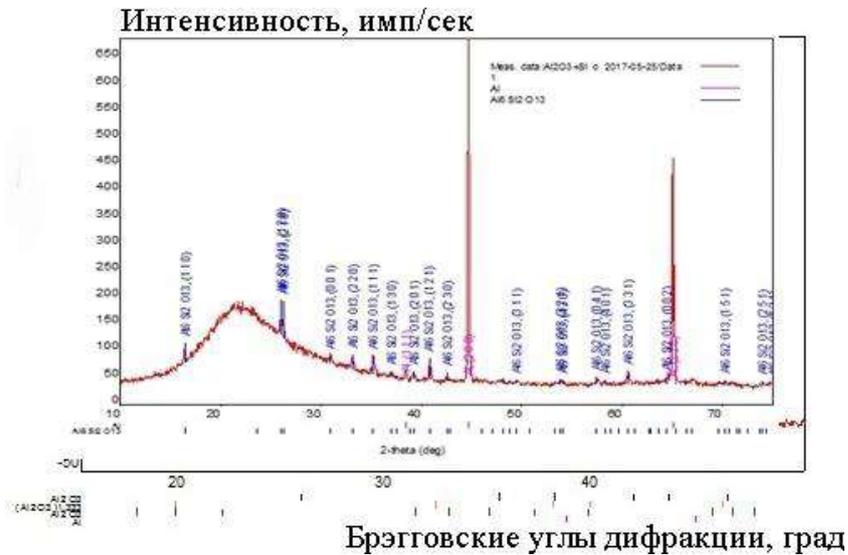


Рисунок 3.55 – Рентгенограмма оксидно-керамического покрытия, полученного МДО в силикатно-щелочном электролите при $C_{\text{Na}_2\text{SiO}_3} = 9$ г/л

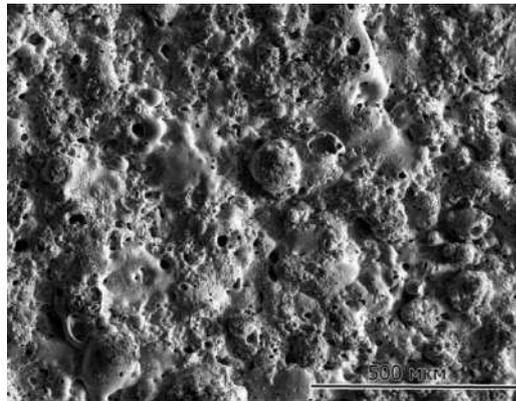


Рисунок 3.59 – Общий вид рельефного оксидно-керамического покрытия с пленкой SiO_2

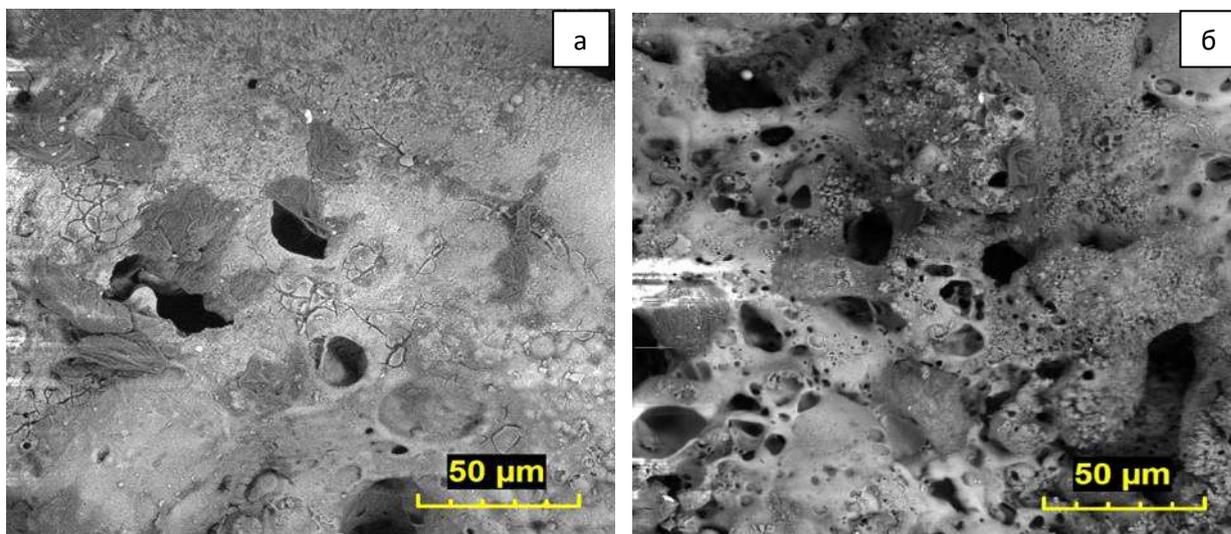
В таблице 3.21 приведены некоторые характеристики синтезированных покрытий на постоянном токе 10 А/дм^2 .

Таблица 3.21 – Характеристики оксидно-керамических покрытий, полученных МДО на постоянном токе 10 А/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

Представленные в таблице характеристики показывают, что повышение в электролите концентрации Na_2SiO_3 приводит к охрупчиванию поверхности, вероятно, вследствие интенсификации формирования аморфной фазы.

С повышением плотности анодного постоянного тока до 15 А/дм^2 количество открытых пор увеличивается, они имеют размер в диапазоне от 3 до 30 мкм и неравномерно распределены по площади (рисунок 3.60). Покрытия, синтезируемые при плотности тока 15 А/дм^2 в силикатно-щелочном электролите обладают значительной открытой пористостью порядка 25 %, что говорит о критической мощности продолжительных электрических разрядов, расширяющих плазменные каналы.



а – 10 А/дм^2 ; б – 15 А/дм^2

Рисунок 3.60 – Влияние плотности анодного постоянного тока на пористость оксидно-керамического покрытия, полученного МДО в силикатно-щелочном электролите при $C_{\text{Na}_2\text{SiO}_3} = 9 \text{ г/л}$

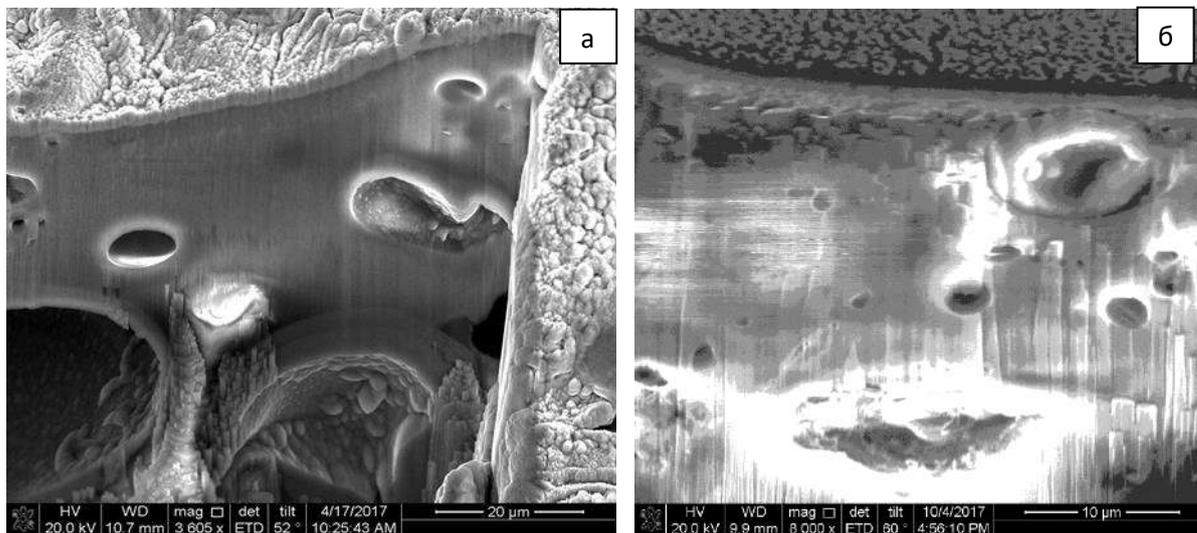
Экспериментальные результаты позволяют утверждать, что получение прочных оксидно-керамических покрытий для защиты металлов от изнашивания и коррозии является возможным при определенных условиях микродугового оксидирования алюминия на анодном постоянном токе. Однако данный технологический режим представляет особый интерес с

точки зрения создания пористых структур (или структур с развитой поверхностью) [245, 246].

На втором этапе работы окисирование образцов проводили на переменном токе в анодно-катодном режиме. В условиях ограничения продолжительности действия электрических разрядов был задан повышенный мощный режим, длительность импульса 0,5 сек, плотность тока на образце составила 25 А/дм².

Фазовый состав покрытий, полученных на анодно-катодном токе 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 анодно-катодного 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 3.61.



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

Рисунок 3.61 – Структура оксидно-керамических покрытий, полученных МДО в силикатно-щелочном электролите при $C_{\text{Na}_2\text{SiO}_3} = 9$ г/л на постоянном и переменном токах

Как видно из рисунка 3.61а, в толще покрытия, полученного на анодном постоянном токе, имеются довольно крупные полости эллиптической формы, размеры которых достигают 40 мкм, что значительно превышает размеры устьев пор, наблюдаемых на поверхности. Объяснить наличие столь крупных полостей можно слиянием нескольких хаотически ориентированных дуговых каналов в процессе МДО, либо формированием мощных долгоживущих дуговых разрядов, наблюдаемых при МДО на больших плотностях тока. Следует отметить, что в материале покрытия не наблюдается трещинообразования. По-видимому, это обусловлено тем, что при МДО в данном электролите происходит формирование термостойкого муллита. На переменном токе крупные поры не образуются, формируются плотные покрытия (рисунок 3.61б).

Необходимо отметить, что оксидно-керамическое покрытие, полученное на переменном токе, характеризуется низкой пористостью по всему объему покрытия.

При оксидировании образцов алюминиевых сплавов на анодно-катодном токе было установлено, что увеличение содержания метасиликата натрия в электролите при постоянных остальных параметрах процесса приводит к снижению микротвердости покрытий, таблица 3.22.

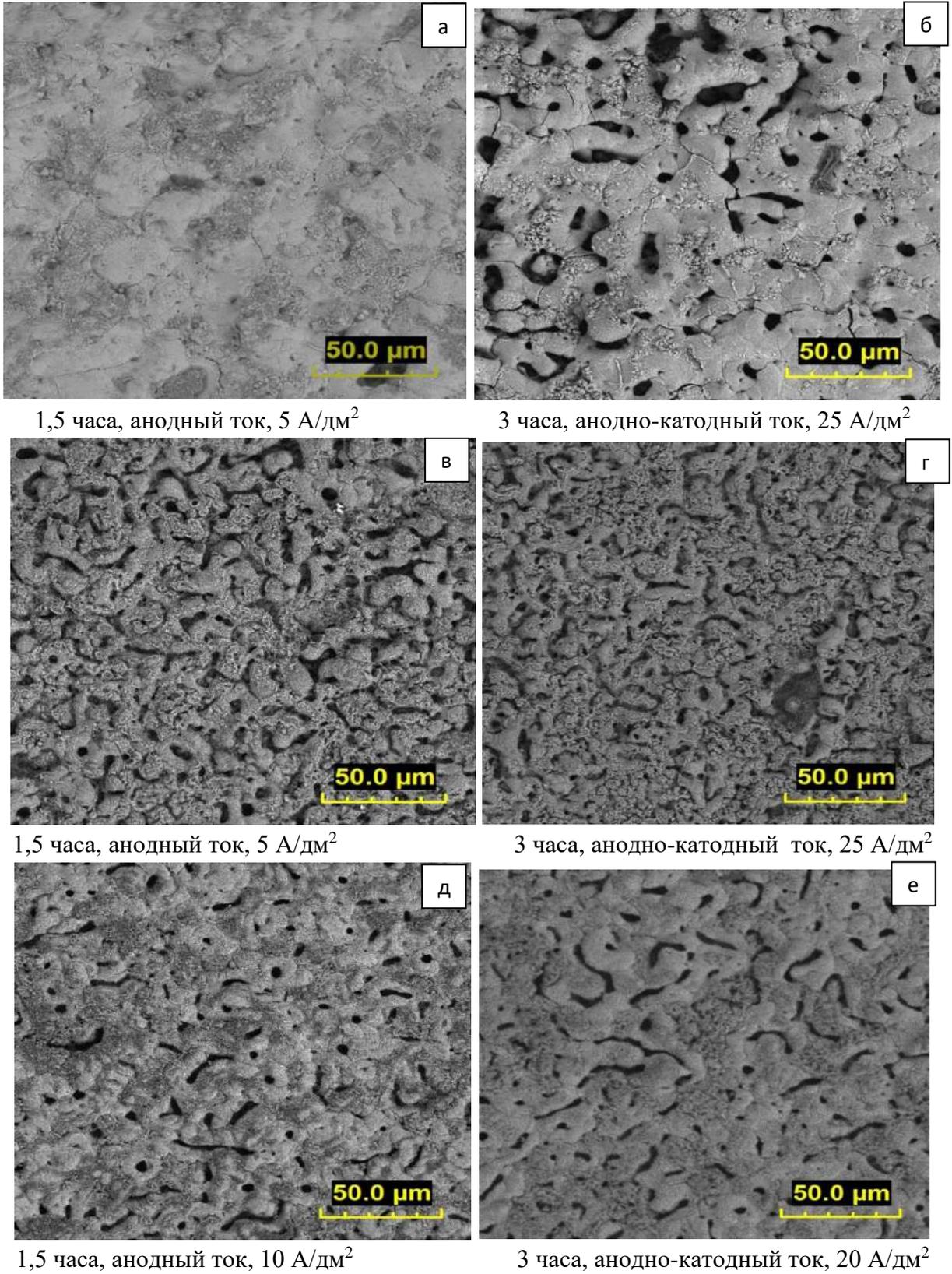
Таблица 3.22 – Характеристики оксидно-керамических покрытий, полученных МДО на переменном токе при 25 А/дм²

Характеристики покрытий	C _{Na₂SiO₃} , г/л					
	4	5	6	7	8	9
Твердость в приповерхностном слое, HV±0,2, ГПа	9,5	9,5	9,2	8,8	8,5	8,2
Открытая пористость, П±1, %	3	4	4	5	6	6
Толщина, h±3, мкм	70	73	74	77	77	80

Снижение микротвердости покрытий с повышением концентрации метасиликата натрия в электролите объясняется тем, что в структуре покрытия преобладающей фазой становится фаза муллита типа 3Al₂O₃·2SiO₂.

Сравнение характерных структур покрытий в различных электролитах

продемонстрировано на рисунке 3.62.



а, б – боратный электролит; в, г – силикатно-щелочной электролит;

д, е – силикатно-щелочной-фосфатный электролит

Рисунок 3.62 – Характерные структуры для сравнения

3.15 Апробация получения каталитических покрытий с использованием метода МДО

Для проведения исследования выбран электролит следующего состава , г/л:

- гидроксид натрия (NaOH) – 2;
- метасиликат натрия (Na₂SiO₃) – 9;
- остальное вода.

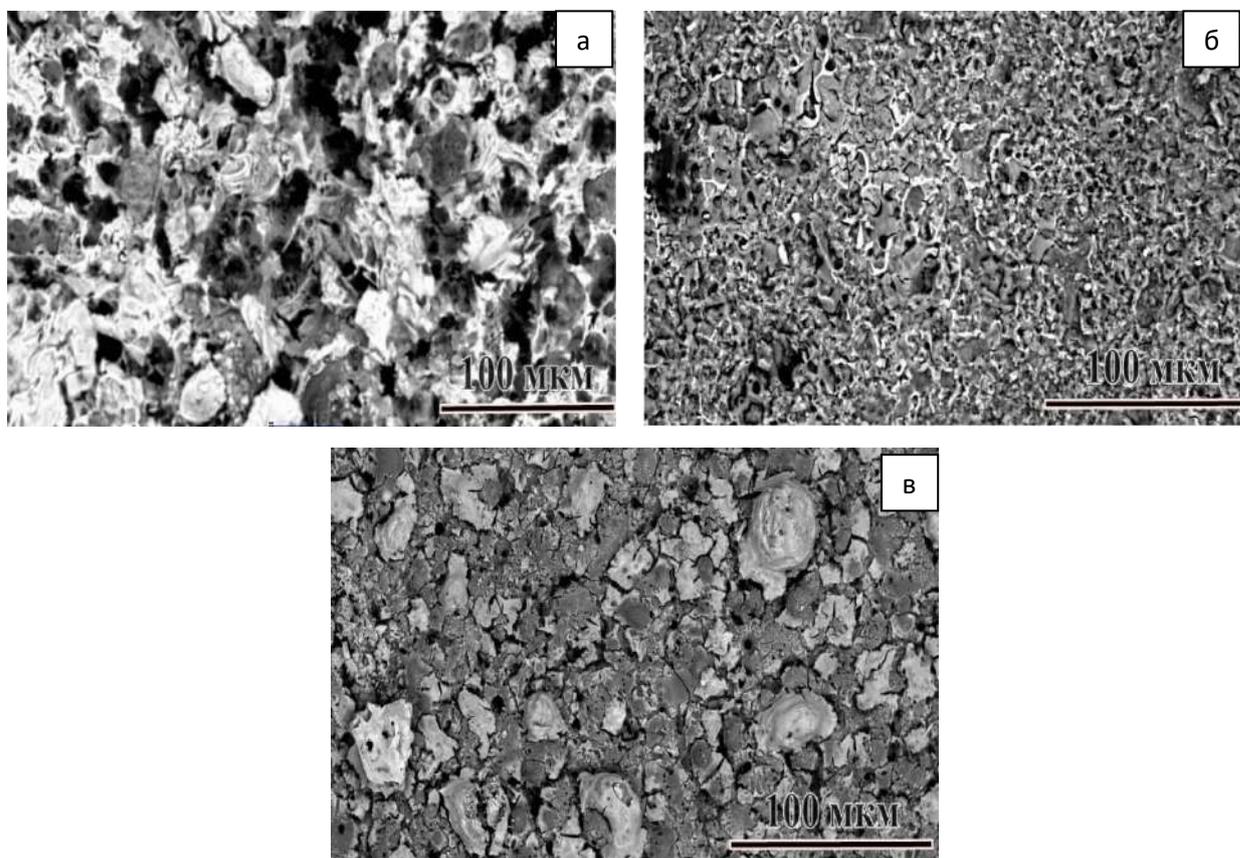
Продолжительность микродугового оксидирования образцов Ст3 с предварительным алюминиевым ХГДН-слоем толщиной 120 мкм для всех представленных в работе режимов составляла 90 минут. Плотность постоянного тока 10 А/дм²

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 3.23.

Таблица 3.23 – Осаждение катализаторов в поры 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 3.63 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 (таблица 3.24).



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

Рисунок 3.63 – Поверхность покрытий с каталитически активными компонентами

Таблица 3.24 – 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

Полученные предварительные результаты могут быть использованы для проведения дальнейших исследований в области разработки технологии

осаждения композиций оксидов металлов на поверхность керамических МДО-носителей с целью получения развитых удельных поверхностей для процессов катализа [247-250].

3.16 Апробация возможности осаждения никеля на пористую поверхность керамического покрытия, как твердой смазки

Для проведения исследования выбран электролит следующего состава, г/л:

- гидроксид натрия (NaOH) – 2;
- метасиликат натрия (Na₂SiO₃) – 9;
- остальное вода.

Продолжительность микродугового оксидирования образцов АОЗ-7 для всех представленных в работе режимов составляла 90 минут. Плотность постоянного тока 10 А/дм²

Заполнение объема сквозных пор МДО-покрытий осуществлялось с помощью электрохимического никелирования. Выбор данного металла обусловлен использованием разработанного универсального электролита на водной основе, позволяющего производить никелирование стали, медных, алюминиевых и титановых сплавах без предварительной цинкатной или гидридной обработки [251].

В данной части работы МДО-покрытие формировали на алюминиевом подслое, полученном ХГДН чистого алюминиевого порошка, без синтеза интерметаллидной фазы.

Никелирование после МДО проводили в электролите, содержащем:

- никель сернокислый 35,0-55,0 г/л;
- ацетат натрия 25,0-30,0 г/л;
- уксусную кислоту 4,5-5,0 мл/л;
- натрия ларилсульфат 0,1-1 г/л;
- рН 3,5;

Плотность тока 0,1 – 1,0 А/дм².

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. Электролит работает без диффузионных затруднений. Натрий лаурилсульфат служит для улучшения смачиваемости поверхности образца. На рисунке 3.64 показана характерная поверхность комбинированного покрытия с верхним МДО-слоем после никелирования, в таблице 3.25 приведены результаты энергодисперсионного анализа.

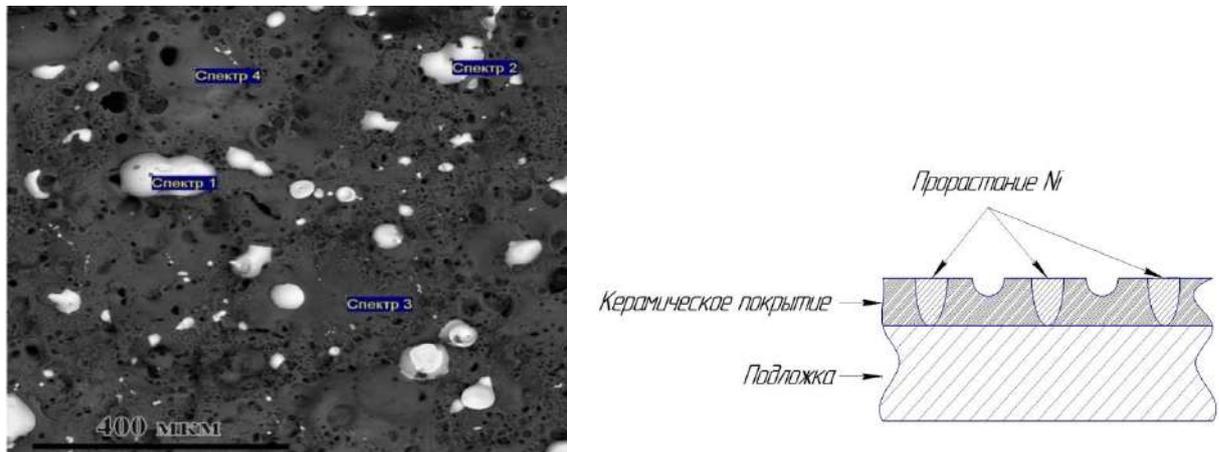


Рисунок 3.64 – Характерная структура поверхности МДО-покрытия после никелирования

Таблица 3.25 – Элементный состав поверхности МДО-покрытия по 4 спектрам

Спектр	O	Na	Al	Si	K	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	-	-	-

Если потребуется увеличение твердости функционального покрытия, то возможно дополнительное упрочнение нанесением поверхностного слоя TiN методом магнетронного напыления. Такое покрытие является стойким в среде сероводорода, а значит, может быть востребованным для работы в нефтехимической промышленности. Оценка износа таких тонкослойных покрытий описана далее в диссертационном исследовании на основании нового предложенного подхода в разделе 4.

На основании патентного решения [252] рассмотрим пример базовой технологии на некоторых вентильных металлах. Проведено нанесение беспористого покрытия на пластины размером 50×10×2 мм из алюминия А03-7 и титана ВТ1-0 по следующей технологии, таблица 3.26, 3.27.

Таблица 3.26 – Подготовка поверхности образца:

	Алюминий	Титан
Обезжиривание спиртом	+	+
Промывка в теплой проточной воде	+	+
Травление в водном растворе	NaOH- 50 г/л	HF- 20 г/л, HNO ₃ – 200 г/л
Промывка в проточной воде	+	+
Промывка в дистиллированной воде	+	+

1. Формирование оксидного слоя на поверхности металлических пластин в силикатно-фосфатно-щелочных электролитах.
2. Нанесение никелевого покрытия из электролитов на оксидный слой изделия.
3. Промывка в теплой проточной воде.
4. Сушка.

Таблица 3.27 – Результаты по нанесению покрытий

	Параметр	Свойства
Предлагаемый электролит	Внешний вид	Ровные, сплошные, без питтингов, без вздутий, 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
Патентное решение [253]	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

График зависимости коэффициента трения покрытий по стали от удельной нагрузки представлен на рисунке 3.65.

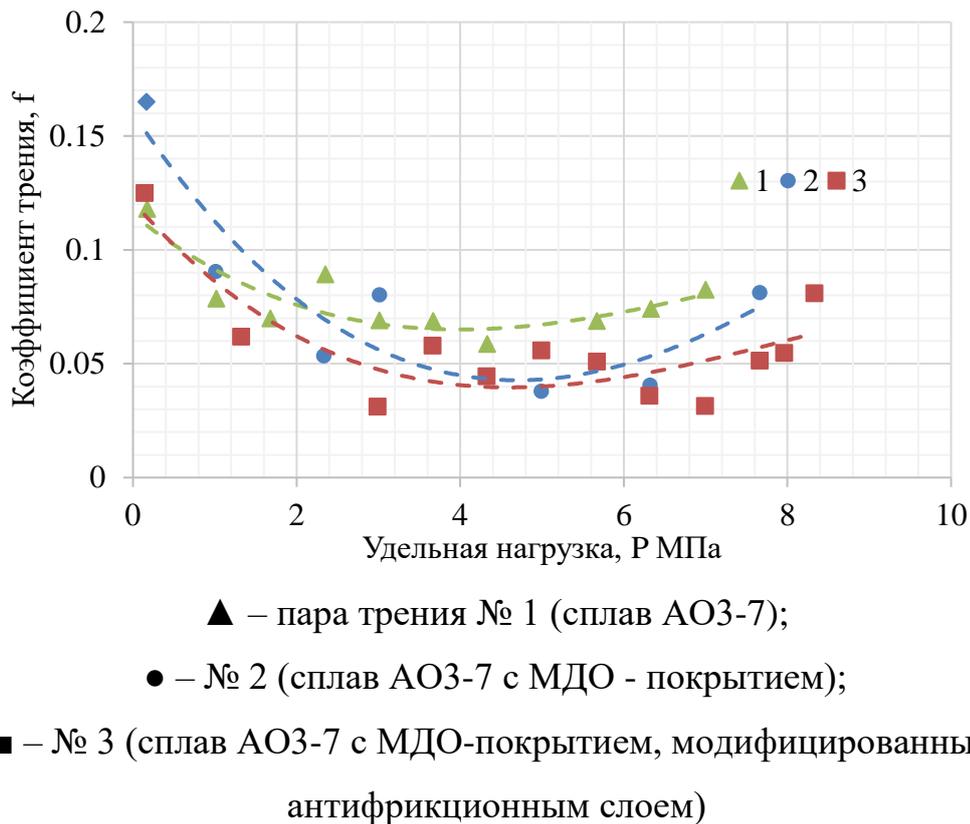


Рисунок 3.65 – График зависимости коэффициента трения от удельной нагрузки. Трение образцов по стали 18ХГТ

По результатам испытаний видно, что при трении образца без МДО-покрытия по стали 18ХГТ в установившемся режиме трения коэффициент трения составляет 0,06-0,07. Хотя максимальное значение нагрузки (p) для данной пары трения составляло 7 МПа, даже при нагрузке 3,7 МПа можно было наблюдать резкие скачки силы трения и нестабильность процесса трения. При нагрузке 4,3 МПа происходит мгновенное схватывание образцов, но следов задиров на трущихся поверхностях не обнаружено. При увеличении нагрузки до 7 МПа происходит резкое увеличение силы трения в зоне контакта, что приводит к схватыванию и истиранию поверхностей.

Микродуговое оксидирование поверхности образца позволяет снизить коэффициент трения в паре трения № 2 (со сталью 18ХГТ) на 40-45% (до 0,04- 0,05), а также нагрузочная способность пары трения увеличивается до 7,7 МПа. Процесс трения стабилен до нагрузки $p = 6,3$ МПа (в отличие от пары трения № 1), после этого значения начинаются колебания и скачки

силы трения. При повышении нагрузки до $p = 7,7$ МПа поверхности начинают схватываться.

Нанесение тонких слоев антифрикционных материалов на поверхность МДО-покрытия (пара трения № 3) позволяет увеличить нагрузочную способность на 15-20% в сравнении с парой трения № 1 (до 8,3 МПа) с коэффициентом трения в данной паре трения 0,03...0,05. Также, как и в паре трения № 2, процесс трения стабилен на всем диапазоне приложенной нагрузки. При максимальной нагрузке $p = 8,3$ МПа через две минуты испытаний сила трения увеличивается, в результате чего поверхность образцов начинает схватываться [252, 254].

3.17 Технология восстановления узла трения электродвигателя на примере комбинации методов гетерофазного переноса и микродугового оксидирования

В настоящее время известно, что алюминиевые подшипниковые узлы в электродвигателях довольно часто выходят из строя, наряду с возникающими дефектами обмотки. Поломка происходит из-за существенного изнашивания посадочного места под подшипник, в результате чего кольца подшипников начинают проворачиваться. На рисунке 3.66 продемонстрирован непосредственно узел трения.



Рисунок 3.66 – Подшипниковый щит, общий вид

Существуют различные методы восстановления данных деталей методом ХГДН алюминиевых порошков [255]. Отмечаются следующие основные преимущества технологии: экономичность, оперативность применения способа, задаваемая в широком диапазоне значений толщина, возможность точечного нанесения покрытий и т. д. Следует отметить и высокие адгезионные характеристики алюминиевых покрытий к алюминиевой подложке порядка 50-80 МПа в зависимости от характеристик напыления.

Однако данный метод имеет ключевой недостаток. Как отмечалось ранее в диссертационной работе, износостойкость ХГДН-покрытий несколько ниже износостойкости монолитного (литого) алюминиевого материала.

В данной части работы предложен экономичный способ восстановления рассматриваемых узлов трения при помощи комбинации метода ХГДН алюминиевых (неармированных) порошков с последующим упрочнением МДО в силикатно-щелочном электролите.

Был использован следующий режим оксидирования: состав электролита – гидроксид натрия (NaOH) 2 г/л; метасиликат натрия (Na_2SiO_3) 4-6 г/л, продолжительность оксидирования 120 минут, плотность постоянного анодного тока 10 А/дм²

Основные характеристики покрытий в результате реализации технологии можно наблюдать в таблице 3.28.

Таблица 3.28 – Характеристика покрытий

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

В таблице 3.29 приведены результаты износа пар трения после трибологических испытаний.

Таблица 3.29 – Износ образцов

Материал	Скорость изнашивания нижнего диска с покрытием (×0,01), г/ч	Скорость изнашивания верхнего стального диска (×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.

Для реализации метода в промышленных условиях можно рекомендовать следующие технологические операции:

- механическая обработка детали для устранения следов износа;
- пескоструйная обработка;
- реализация ХГДН;
- механическая обработка для устранения неровностей и шероховатостей после реализации ХГДН:
- реализация МДО;
- удаление технологического верхнего слоя, промывка и возможная финишная механическая обработка.

Следует отметить, что непосредственно алюминиевые покрытия можно наносить на загрязненные, неподготовленные поверхности.

Рекомендуемые технологические режимы восстановления алюминиевых подшипниковых щитов указаны в таблицу 3.31.

Таблица 3.30 – 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 3.67 показан общий вид подшипникового щита после проведения восстановления.



Рисунок 3.67 – 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 [256].

3.18 Разработка реализации МДО проточным (точечным) способом

В настоящее время электрохимические методы оксидирования являются рекомендуемыми при восстановлении цельных алюминиевых деталей и конструкций, которые эксплуатируются преимущественно в изделиях сельского хозяйства. Однако в большинстве случаев в ремонтном производстве необходимо локальное воздействие на поверхность, для устранения точечных дефектов отработанного изделия (коробки передач, крышки насосов и т. д.). Применение метода МДО в данном случае является затруднительным, ввиду технологических особенностей процесса (объемное погружение детали в электролит).

В данной работе рассмотрен перспективный и технологичный способ нанесения упрочняющих керамических покрытий на локальные участки алюминиевых изделий за счет применения микродугового оксидирования проточным способом. Следует отметить, что предлагаемая схема МДО дает возможность использования при оксидировании мелкодисперсных порошков, позволяющих значительно увеличить производительность процесса и толщину формируемых покрытий, за счет попадания частиц в область микродуговых разрядов.

Цель данной части работы – практическое обоснование применения традиционной схемы реализации метода микродугового оксидирования проточным способом на примере восстановления алюминиевых деталей.

В данной работе МДО проточным способом осуществлялось на локальных участках экспериментальных изделий из алюминиевого сплава марки Ак7ч, а именно на ремонтных втулках (дополнительная ремонтная деталь), используемых при ремонте клапанных коробок насосных установок.

Для МДО алюминия применялся комбинированный силикатно-щелочной электролит типа « $\text{NaOH} - \text{Na}_2\text{SiO}_3$ ». Состав электролита был следующим: $\text{NaOH} - 2$ г/л, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - 4$ г/л.

В настоящее время для проведения метода МДО наиболее распространенной и известной схемой является использование

электролитической ванны.

Электролитическая ванна, как правило, снабжена системой охлаждения. Перемешивание электролита осуществляется механически посредством лопастной мешалки с приводом от электродвигателя. Деталь для МДО крепится непосредственно к изолированной подвеске резьбовым соединением.

При реализации локальной обработки поверхности требуется изоляция отдельных участков изделия, однако отсутствует необходимость в охлаждении и перемешивании электролита.

Возможности применения технологических аспектов метода МДО были проанализированы в работе [257]. На рисунке 3.68 продемонстрирован классификатор признаков использования МДО проточным способом.

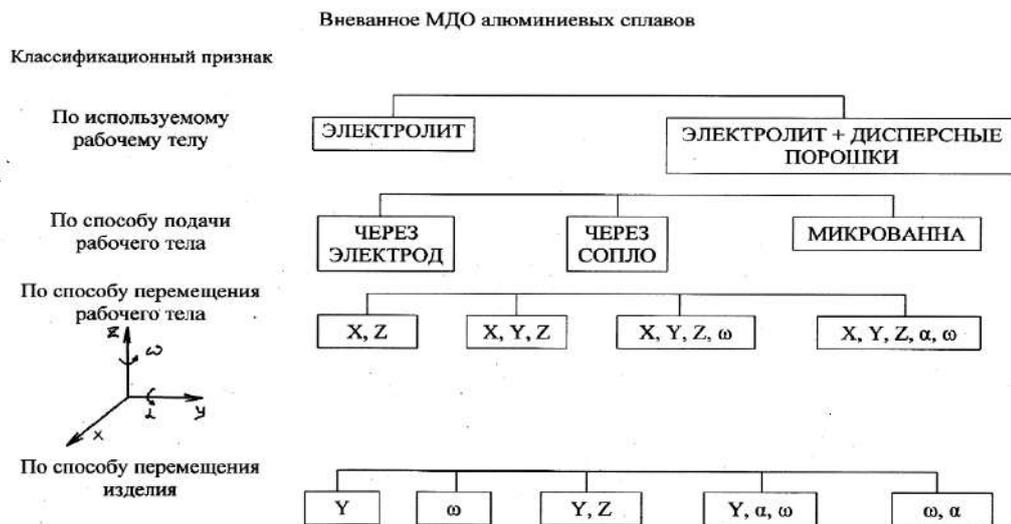


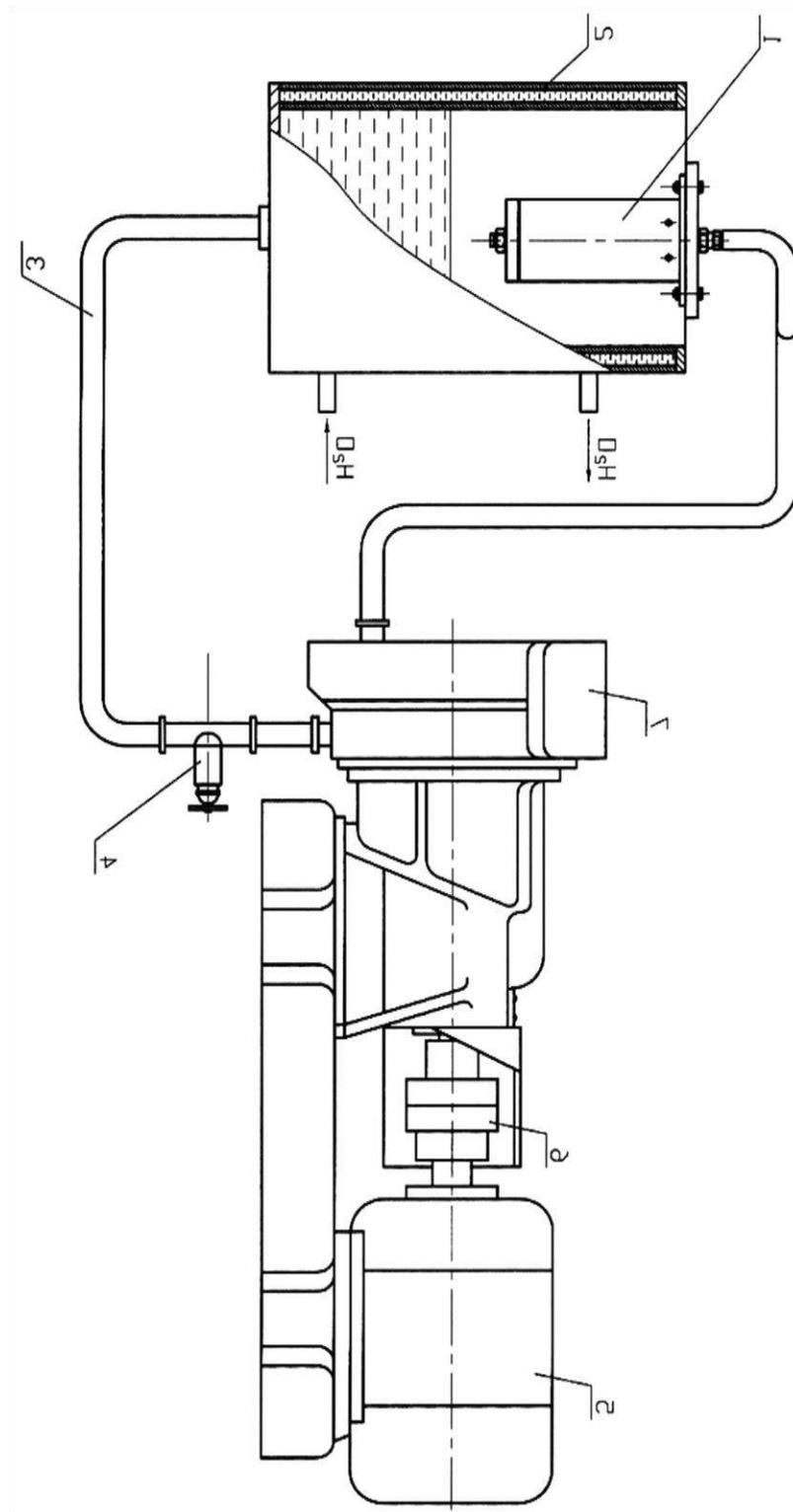
Рисунок 3.68 – Классификатор признаков использования МДО проточным способом

Рассмотрим представленные технологические аспекты. В качестве рабочего тела выступает непосредственно электролит. Для реализации проточного способа МДО могут быть использованы стандартные электролиты, зарекомендовавшие себя в массовом производстве, а также электролиты с добавками порошковых материалов.

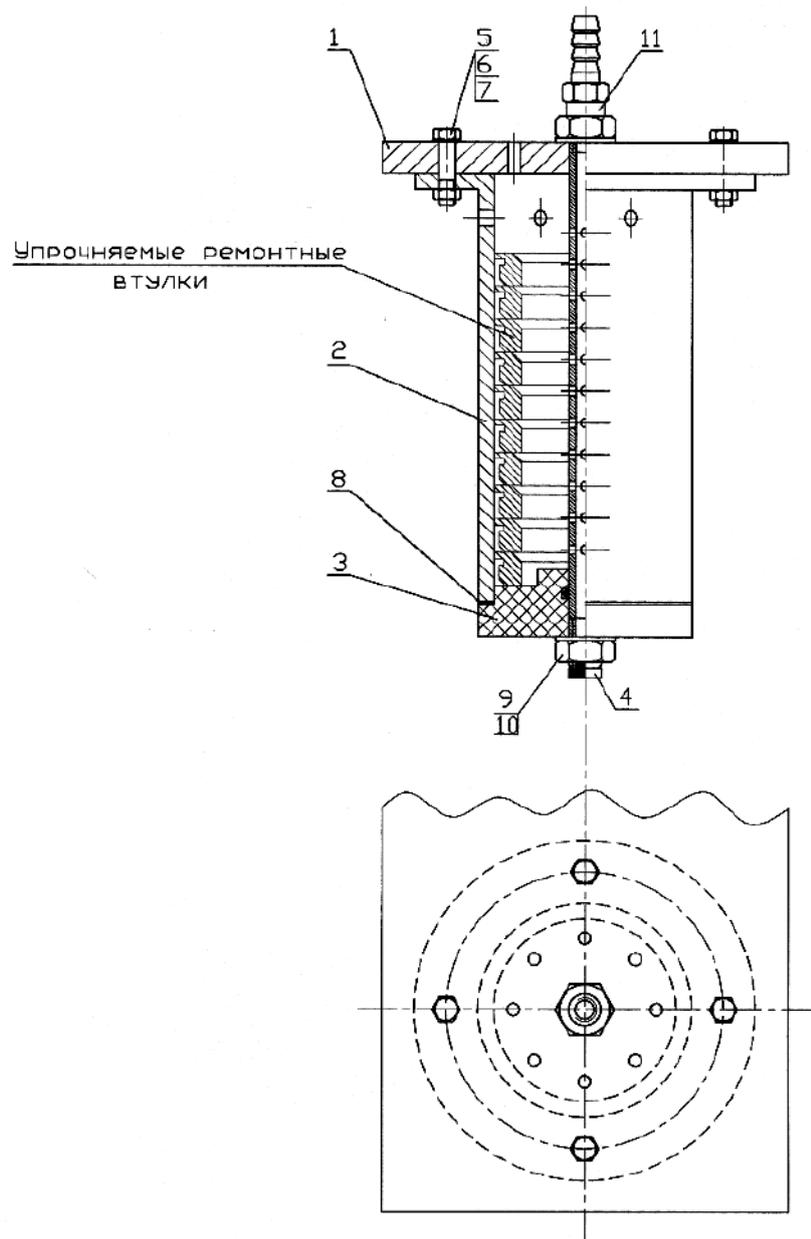
Подачу электролита на поверхность оксидируемой детали можно реализовать через сопло. При этом материал сопла может выступать как катод. В таком случае геометрическая форма катода может иметь ключевое значение в процессе реализации МДО. Если сопло электрически нейтрально, то катод можно установить отдельно, например, по оси сопла, в таком случае зона обработки детали приобретает более локализованный характер. При этом важно обеспечить непрерывную подачу электролита.

Классификационный признак по способу перемещения рабочего органа обосновывается тем фактом, что движение катода должно осуществляться на минимальном расстоянии от положительно заряженной обрабатываемой поверхности. Если осуществляется перемещение анода, имеющего сложную геометрию, то каждая точка оксидируемой детали должна претерпевать наименьшее отклонение от катода по ходу движения, с целью формирования равномерного керамического покрытия.

Предлагаемая реализация технологии МДО проточным способом на примере оксидирования алюминиевых втулок схематично продемонстрирована на рисунке 3.69. Ремонтируемые 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, в соответствии с рисунком 3.70. 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 – щелчестойкий насос
 Рисунок 3.69 – Схема проточного МДО при упрочнении втулок



1 – фторопластовая пластина, 2 – цилиндрический электрод-1, 3 – крышка, 4 – электрод-2 с пробкой, 5 – болт, 6 – шайба, 7 – гайка, 8 – прокладка, 9 – гайка, 10 – шайба, 11 – штангенциркуль

Рисунок 3.70 – Общий вид приспособления, используемого для закрепления и оксидирования втулок

На основании экспериментальных данных приведены рекомендуемые режимы микродуговой обработки втулок для создания упрочняющих керамических покрытий проточным способом МДО, согласно таблице 3.31 [258].

Таблица 3.31 – Режимы упрочнения ремонтных втулок МДО

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

Основные характеристики упрочненного слоя соответствуют данным, представленным в таблице 3.32.

Таблица 3.32 – Основные характеристики слоя, упрочненного МДО

Толщина упрочненного слоя, $h \pm 3$, мкм	Микротвердость упрочненного слоя, $HV \pm 0,2$, ГПа
70 - 110	8,0 – 9,0

Характерный фазовый состав керамических покрытий для рекомендуемых технологических режимов представлен фазой муллита и корунда. Также на поверхности покрытий присутствует SiO_2 , рисунок 3.71.

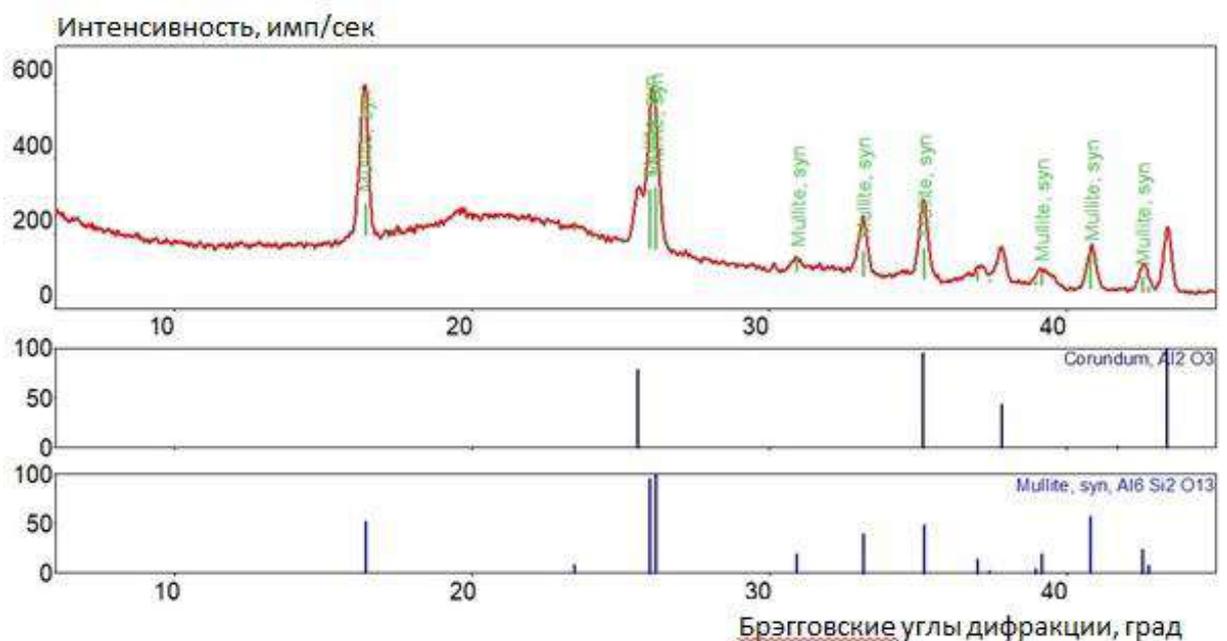
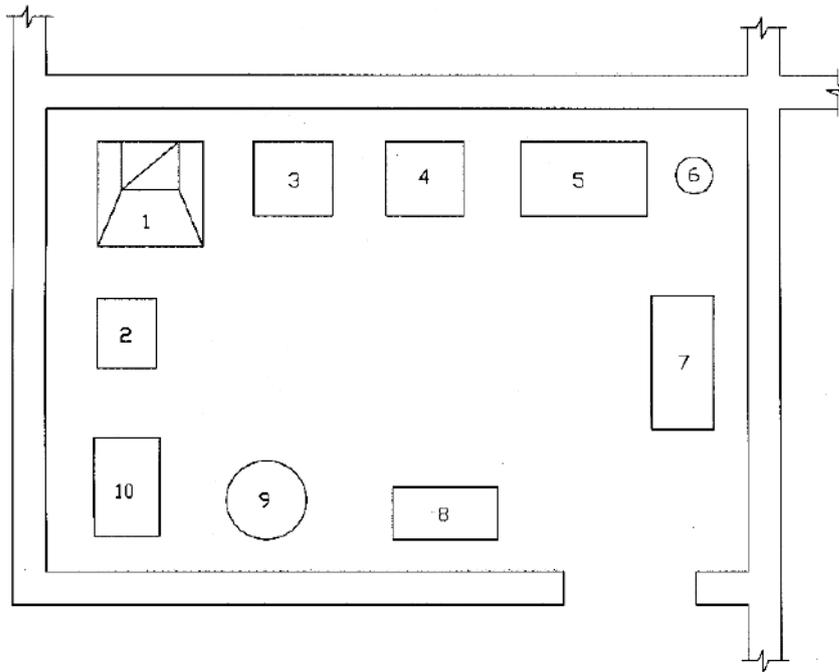


Рисунок 3.71 - Характерная рентгенограмма поверхности керамических покрытий

На основании представленной технологии синтеза керамических покрытий на локальных поверхностях в процессе восстановительного ремонта алюминиевых изделий с применением перспективного проточного способа МДО предложена схема расположения оборудования в условиях производственного участка, согласно рисунку 3.72.



1 – вытяжной шкаф со сборником электролита, 2 – источник питания установки МДО, 3 – ванна обезжиривания, 4 – ванна промывки, 5 – верстак, 6 – влагомаслоотделитель, 7 – стеллаж ремфонда, 8 – шкаф реактивов и приспособлений, 9 – дистиллятор, 10 – стол

Рисунок 3.72 – Схема размещения оборудования на участке микродугового оксидирования

Практическая значимость исследования подтверждается Актом, согласно приложению В.

3.19 Определение температуры алюминиевой детали в процессе МДО

Для определения температуры алюминиевой детали в процессе микродугового оксидирования с заданной плотностью тока было разработано специальное технологическое приспособление, согласно рисунку 3.73.

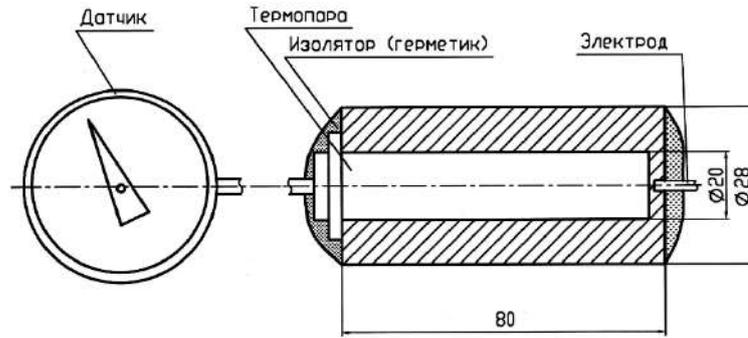


Рисунок 3.73 – Схема для определения температуры металла в процессе МДО

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.

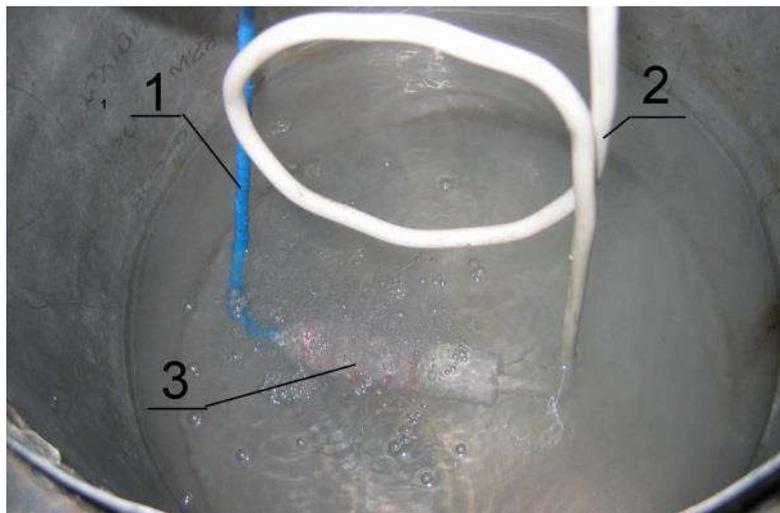
Термопара установлена с внутренней стороны цилиндрического оксидируемого образца и изолирована при помощи герметика.

Технологические режимы МДО для осуществления эксперимента представлены в табл. 3.33.

Таблица 3.33 – Условия определения температуры на образце в процессе МДО

№ опыта	Плотность постоянного 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					

На рисунке 3.74 показан процесс МДО алюминиевого образца с установленной термопарой.



1 – термопровод, передающий температуру на датчик;

2 – подвеска; 3 – образец

Рисунок 3.74 – Определение температуры образца в процессе МДО:

Температура образца в зависимости от представленных технологических параметров представлена в таблице 3.34.

Таблица 3.34 – 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 $D = 10 \text{ А/дм}^2$	40	60	70	75
Значение температуры оксидируемого образца, °С $D = 15 \text{ А/дм}^2$	45	65	75	80

Температура оксидируемого образца повышается с увеличением продолжительности процесса.

Наибольшее значение температуры образца характерно для плотности постоянного тока порядка 15 А/дм^2 . 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 $20\text{-}30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Анализ результатов исследований показывает, что температура оксидируемой детали с толщиной стенки 4 мм в процессе МДО при плотностях постоянного тока в диапазоне $5\text{--}15 \text{ А/дм}^2$ не превышает $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Это позволяет утверждать об отсутствии возможности термических превращений в оксидируемом материале [25].

3.20 Особенности определения внутренних напряжений в функциональных покрытиях

Покрытия могут подвергаться нагреву как в процессе их формирования, например, при микродуговом оксидировании (МДО), гетерофазном напылении или технологическом отжиге гальванических покрытий, так и при эксплуатации. При этом, независимо от причины термических нагрузок, важно иметь представление о термических напряжениях в покрытии, чтобы избежать его разрушения при эксплуатации или даже на стадии формирования. Данный вопрос особенно актуален при синтезе композиционных покрытий, получаемых с внедрением наночастиц. Такая практика применяется как при гетерофазном напылении [252], так и при электрохимических процессах в МДО и электроосаждении [260-263]. Весьма перспективным является антикоррозионное покрытие на основе Al/SiC , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$, SiC , на металлических образцах, а также покрытие Al_2O_3 , полученное методом МДО. В качестве функциональных могут

использоваться покрытия и материалы на основе карбида и нитрида кремния [264-268].

В данной части работы обоснован расчетный способ определения и оценки внутренних напряжений, возникающих в функциональных покрытиях на деталях машин, в условиях эксплуатации в высокотемпературной среде.

Объектом данного расчетного исследования является модельная схема равномерного нагрева плоской рабочей поверхности некоторой детали с жаростойким покрытием.

Очевидно, что наибольшие термические напряжения возникают, когда тепловое воздействие приводит к нагреву поверхности покрытия до температуры среды, а материал детали нагреву подвергнуться еще не успел. При этом реализуется максимальная разность температур T_1 и T_2 . Примем допущение, что физические характеристики покрытия в этом интервале температур постоянны, а распространение теплового потока имеет направление по нормали к покрытию.

В случае использования защитных покрытий на металлах, теплофизические свойства деталей в целом определяются двумя ключевыми параметрами:

- теплопроводностью покрытия;
- разницей термических коэффициентов линейного расширения (ТКЛР)

между металлической основой и покрытием.

В частности, из-за существенного различия ТКЛР нанесение керамических алюмооксидных композиций методами гетерофазного переноса («холодное» напыление, магнетронное напыление, ионно-плазменное напыление) приводит к высокому уровню напряжений в формируемых покрытиях и, как следствие, к низкой адгезионной прочностью с основой.

В зависимости от природы процесса получения покрытия в нем могут существовать остаточные внутренние напряжения. В одних случаях эта величина может превышать 100 МПа, как например при электроосаждении

сплавов [260], а может быть относительно мала, как например, в МДО-покрытиях, что является результатом действия кратковременных электрических разрядов; поверхность фактически подвергается термообработке, что неизбежно сопровождается процессами релаксации [269]. Таким образом, напряжения, которые испытывают покрытия складываются из трех основных составляющих:

$$\sigma = \sigma_{\text{ост}} + \sigma_{\text{н}} + \sigma_{\text{т}} \quad (15)$$

где: $\sigma_{\text{ост}}$ – остаточные напряжения, обусловленные особенностями техпроцесса нанесения покрытия, МПа; $\sigma_{\text{н}}$ – напряжения, вызванные эксплуатационной нагрузкой (сдвиг, растяжение), МПа; $\sigma_{\text{т}}$ – термические напряжения, МПа.

Термические напряжения, вызванные различием ТКЛР металлической основы и покрытия, при повышении температуры могут быть определены, согласно формуле (в упругой области):

$$\sigma_{\text{т}} = \frac{E_{\text{п}} \cdot \varepsilon}{1-\mu} = \frac{E_{\text{п}} (\alpha_0 - \alpha_{\text{п}}) \Delta T}{1-\mu}, \quad (16)$$

где: $E_{\text{п}}$ – модуль упругости покрытия, МПа; ε – деформация покрытия; μ – коэффициент Пуассона покрытия; α_0 – коэффициент температурного расширения основы, $^{\circ}\text{C}^{-1}$; $\alpha_{\text{п}}$ – коэффициент температурного расширения покрытия, $^{\circ}\text{C}^{-1}$; ΔT – изменение температуры, $^{\circ}\text{C}$.

В этом случае, с учетом данных допущений, деталь с покрытием можно представить, как плоскую стенку, состоящую из двух последовательных слоев. Схема распространения теплового потока приведена на рисунке 3.75.

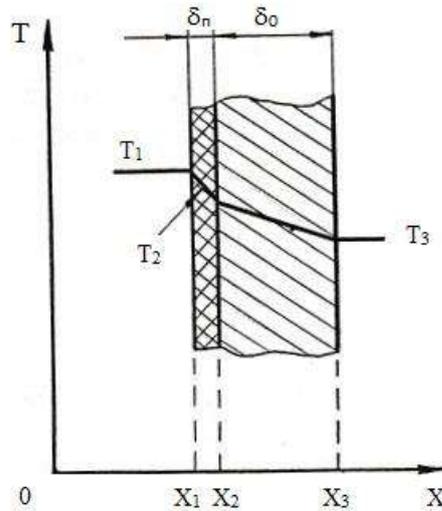


Рисунок 3.75 – Схема распределения теплового потока

Тепловой поток, проходящей через стенку, может быть определен по следующей формуле:

$$Q = \frac{\lambda}{\delta} (T_1 - T_2)F,$$

(17)

где: λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·°С); δ – толщина стенки, м; T_1 , T_2 – температуры на боковых сторонах стенки, °С; F – площадь поверхности стенки, м².

Для варианта с двухслойной стенкой формулу можно представить следующим образом:

$$Q = \frac{1}{\delta_1/\lambda_1 + \delta_2/\lambda_2} (T_1 - T_3)F, \quad (18)$$

где: T_3 – температура детали (металлической подложки); параметр «1» относится к покрытию, а параметр «2» относится к металлу основы.

Температуру T_2 на адгезионной границе покрытие-деталь можно

вычислить по формуле:

$$T_2 = T_1 - \frac{Q}{F} \left(\frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2} \right) \quad (19)$$

Если выразить значение $\frac{Q}{F}$ через формулу (18), то выражение (19) преобразуется следующим образом:

$$T_2 = \frac{T_1 * \lambda_1 * \delta_2 + T_3 * \lambda_2 * \delta_1}{\lambda_1 * \delta_2 + \lambda_2 * \delta_1} \quad (20)$$

В соответствии с данной зависимостью можно определить температуру на адгезионной границе металлической подложки с покрытием, в зависимости от варьирования толщины δ_1 формируемого слоя (управления технологическими параметрами). Зная эту величину, становится возможным определить ΔT и в соответствии с формулой (16) возникающие термические напряжения σ_T в покрытии.

Если представить формулу (6) как функцию $T = f(\delta_1)$, то:

$$\lim_{\delta_1 \rightarrow 0} f(\delta_1) = \lim_{\delta_1 \rightarrow 0} \frac{T_1 * \lambda_1 * \delta_2 + T_2 * \lambda_2 * \delta_1}{\lambda_1 * \delta_2 + \lambda_2 * \delta_1} = T_1 \quad , \quad (21)$$

$$\lim_{\delta_1 \rightarrow \infty} f(\delta_1) = \lim_{\delta_1 \rightarrow \infty} \frac{T_1 * \lambda_1 * \delta_2 + T_2 * \lambda_2 * \delta_1}{\lambda_1 * \delta_2 + \lambda_2 * \delta_1} = T_3 \quad . \quad (22)$$

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

Таким образом, используя данную методику, представляется возможным задавать допустимые механические напряжения в покрытии в зависимости от параметров его толщины, температуры эксплуатации, и обосновывать материалы основы и покрытия в зависимости от условий эксплуатации [270].

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ МЕТОДИК ОЦЕНКИ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ТОНКОСЛОЙНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

4.1 Методика оценка износа керамики и покрытий по изменению параметра шероховатости R_t

Приводится методика, разработанная для быстрой оценки износа керамических материалов, работающих в паре с металлами. Несмотря на оценочный характер методики, она обладает достаточной чувствительностью к изменениям изношенного объема, вызванными вариациями структуры материала.

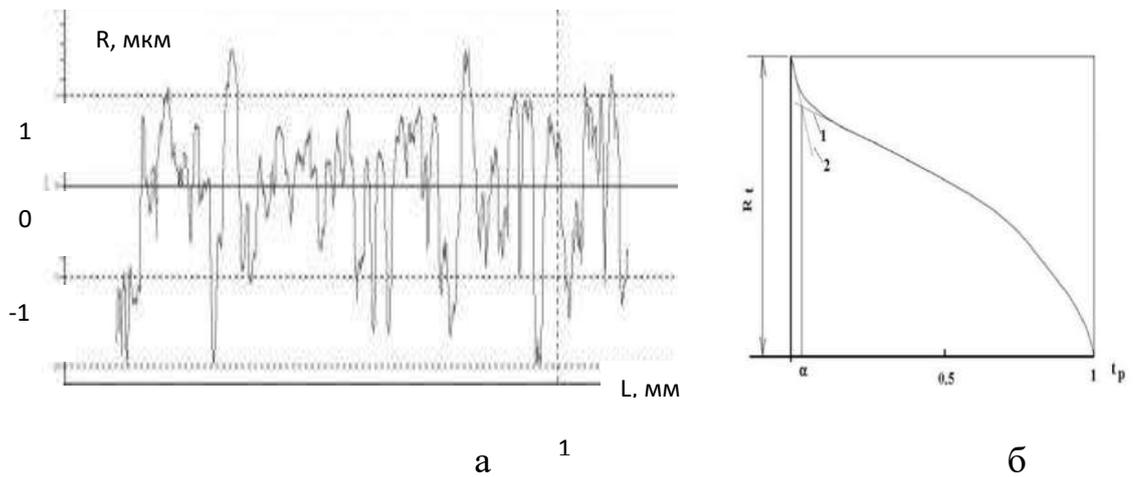
При конструировании узлов трения современных машин и механизмов часто рассматриваются для применения разнообразные новые износостойкие материалы и покрытия. К числу таких материалов относятся различные тугоплавкие неорганические материалы, керамики и композиты на их основе. Свойства таких материалов, в силу их новизны, практически неизвестны. Для подбора материалов для пар трения необходимо знать в первую очередь числовые значения двух величин – коэффициента трения и величину изношенного объема материала. На основе изношенного объема можно подсчитать и другие трибологические параметры – интенсивность изнашивания или скорость изнашивания. Определение коэффициента трения, как правило, особых проблем не вызывает и может осуществляться на стандартных машинах трения. Недостатками этого вида испытаний на стандартных машинах трения могут быть требования к определенному размеру и форме образцов. Для разработчиков материалов такие требования могут быть весьма существенны, так как современные износостойкие материалы плохо обрабатываются, хрупки, обладают высокой стоимостью и чаще всего количество материала, получаемое за один экспериментальный синтез, может быть просто недостаточно для изготовления одного стандартного образца. Однако, наибольшую трудность представляет проведение износных испытаний. Результатом износных испытаний является

изменение геометрических размеров исходного образца, либо его массы. При испытаниях износостойких образцов, например, керамик на стандартных машинах трения при реальных нагрузках и скоростях в парах с конструкционными сталями, за приемлемое экспериментальное время (часы, сутки) каких-либо результатов изменения размеров или массы материала не наблюдается.

Эти результаты лежат за пределами возможностей стандартных измерительных приборов и аналитических весов, обычно применяемых для этих целей. Иногда, для сравнения износостойкости различных керамик для того, чтобы получить измеряемый результат износа, в паре трения, стальное контртело заменяют на абразив. И все же, во многих случаях хотелось бы достаточно быстро получить действительные значения износов современных износостойких материалов или хотя бы их оценки. Поэтому целью настоящей работы является разработка методического подхода для быстрого экспериментального проведения оценок износа керамических материалов.

Наиболее перспективным методом для оценки износа, может служить измерение шероховатости поверхности износостойкого материала до и после проведения трибологических испытаний. Такие испытания могут дать оценку изношенного объема материала. Этот профилографический подход упоминается в литературе и используется на практике, но без особых обоснований [271-274].

Хорошо известно, что взаимодействие двух шероховатых тел происходит на пятнах фактического контакта [275], которые представляют собой контакты наиболее выступающих шероховатостей обоих контртел. Суммарная относительная площадь всех фактических пятен контакта в каждый момент времени ничтожна (0,01-0,0001) по сравнению с номинальной площадью контакта. Однако сам процесс износа происходит именно на пятнах фактического контакта. Шероховатость поверхности обычно определяют по профилограммам.



а – профилограмма;

б – "опорная кривая", 1 и 2 аппроксимирующие прямые

Рисунок 4.1 – Шероховатость поверхности керамики на основе оксида алюминия после трения

На рисунке 4.1а приведена профилограмма одного из образцов керамики, которые исследуется в настоящей работе. На рисунке 4.1б приведена, перестроенная по соответствующей методике, в относительных координатах, профилограмма 4.1а, которая, фактически, представляет собой амплитудную зависимость выступов профилограммы, отсчитанных от дна самой глубокой впадины. Эта зависимость носит в отечественной литературе название «опорной кривой», а в зарубежной – кривой Аббота-Файрстоуна. Наиболее интересный участок этой кривой – начальный. Он дает информацию об относительной концентрации самых выступающих шероховатостей. В настоящей работе начальный участок опорной кривой аппроксимируется двумя прямыми, как показано на рисунке 4.1б. Точка пересечения этих прямых дает оценку доли самых выступающих шероховатостей α в линейном масштабе профиля. Соответственно, в масштабе поверхности, относительная фактическая поверхность контакта будет составлять α^2 . При анализе профилограмм большое значение имеет длина базовой линии, в пределах которой прибором определяются высоты профиля и, по определенным правилам [276] рассчитывается положение

средней линии. После определения средней линии рассчитываются высоты выступов и глубина впадин профиля. Существует большое разнообразие параметров шероховатости и стандартов шероховатости [276]. Однако для наших целей – оценки износа, подходят далеко не все. Дело в том, что при трении пары металл-керамика поверхность керамики изнашивается и одновременно, покрывается тонким слоем металла, рисунок 4.2.

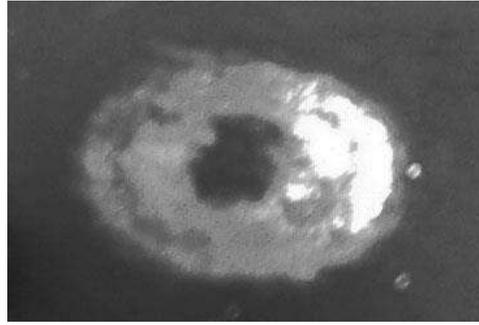
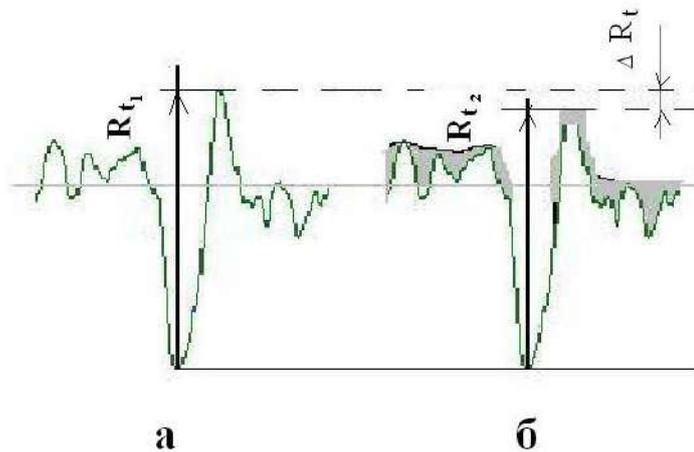


Рисунок 4.2 – Результат трения стали Р6М5 по керамике, перенесенная пленка металла

Схема возможного изменения профиля поверхности керамики показана на рисунке 4.3.



а – исходный профиль;

б – реальный профиль керамики покрытый слоем металла после непродолжительного трения в паре с металлом

Рисунок 4.3 – Схема использования профилограммы для оценки износа керамики

На схеме изображен фрагмент профиля поверхности, содержащий максимальный выступ профиля и максимальную впадину (в пределах базовой длины профиля). Обе величины отсчитываются от средней линии, и их сумма в зарубежной литературе стандартно обозначается как R_t . В отечественной литературе аналогичная величина обозначается, как R_{max} . Интересно, что эта величина (как R_t , так и R_{max}) не зависит от положения средней линии. Другие параметры профилограммы, такие как R_a , R_z , зависят от положения средней линии и, кроме того, они считаются представительными, т. к. подсчитываются на основе определенной статистики. Параметр R_t относится к экстремальным – он один на данной профилограмме. Однако, его также можно превратить в представительный параметр, если записать на небольшой площадке несколько десятков профилограмм и их обработать.

Предварительные эксперименты показали, что при небольшом времени трения, пока первый слой материала не успеет износиться, износ может быть определен, как разница ΔR_t между величинами R_t на профилограммах до и после трения. В этом случае наиболее глубокая точка исходной профилограммы может выступать, как точка отсчета. Исследование профилограмм изношенных керамических поверхностей показало, что тонкая пленка металла существенно уменьшает значения представительных параметров R_a , R_z , замазывая мелкие впадины, в то время как R_t меняется незначительно, таблица 4.1.

Таблица 4.1 – Средние значения параметров шероховатости на поверхности керамики на основе оксида алюминия. Обработка по 26 профилям

Шероховатость, $R_{\pm 0,3}$, мкм	R_a	R_z	R_t
До трения	0,80	4,14	5,50
После трения	0,38	1,94	4,26

Кроме того, перенесенная пленка металла может несколько менять конфигурацию глубокой шероховатости, но не ее глубину.

Для того, чтобы воспользоваться предложенным подходом необходимо иметь не очень гладкую исходную поверхность, иначе исходное значение R_t будет очень мало и первый слой сотрется очень быстро.

Таким образом, чтобы оценить объем изношенного материала V_w необходимо знать - величину ΔR_t , площадь поверхности S на которой происходил контакт с металлом, и коэффициент α^2 , показывающий вклад больших шероховатостей в износ и тогда:

$$V_m = \Delta R_t S \alpha^2 \quad (1)$$

Испытания на сухое трение проводились на торцевом трибометре. Шероховатость поверхности изучалась на портативном профилометре TR-200. Было установлено, что для проведения опыта при сухом трении с нагрузкой 9 Н и линейной скоростью скольжения стального контртела 0,5 м/с достаточно 10-30 секунд. В течение этого времени вращающийся образец из стали Р6М5 в форме цилиндра терся своим торцом по плоской поверхности шероховатого износостойкого материала. При этом можно получить оценки или провести измерения всех, указанных выше параметров опыта.

Предложенный подход был проверен на ряде керамических материалов, работающих в паре трения со сталью Р6М5 без смазочного материала. Результаты испытаний приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Оценки трибологических параметров для ряда алюмооксидных керамик, находящихся в паре трения со сталью Р6М5 при сухом трении

Материал	Средний диаметр зерна, $d \pm 0,5$, мкм	ΔR_t , мкм	Мах размер пор, $d \pm 0,5$, мкм	α (из кривой Аббота)	$\Delta V_m/L$, m^3/m
Al_2O_3	3,6	1,232	18,0	0,1	$2,9 \cdot 10^{-15}$
Al_2O_3	14,5	0,268	7,5	0,2	$1 \cdot 10^{-15}$
Al_2O_3	15,3	1,879	25,0	0,2	$6 \cdot 10^{-15}$
Покрытие Al_2O_3	ХГДН+МДО	0,302	10,0	0,2	$1 \cdot 10^{-15}$

Рассмотренный метод хорошо чувствует изменения структуры материала. В таблице 2 приведены данные по размерам зерен и пор керамик на основе оксида алюминия, отличающиеся друг от друга разными условиями получения. Полученные данные по износу алюмооксидных керамик по порядку величины совпадают с данными по износу соответствующих материалов, описанных в работах [271-279]. В настоящем исследовании была обнаружена высокая корреляционная связь между величиной износа и максимальным размером пор. Минимальный размер пор примерно одинаковый для всех рассмотренных материалов 0,7-0,8 мкм. Возможно, что большие поры облегчают образование критических трещин в керамике и таким образом увеличивают ее износ.

Практическая значимость применяемого метода представлена Актом, согласно Приложению Г, Д.

4.2 Методика оценки износа тонкослойных покрытий с применением акустической эмиссии

Наиболее широкое применение в промышленности получили износостойкие керамические покрытия на основе тугоплавких соединений (оксиды, бориды, карбиды металлов) [280-283].

Следует отметить, что задаваемые в стандартных машинах трения минимальные нагрузки могут быть критическими и мгновенно истирать тонкослойные покрытия. Следовательно, необходимы новые перспективные подходы в рамках развития данного направления.

Количественная оценка износа в процессе трения и без его остановки представляет собой интересную научную и практическую задачу. В научном плане данные о текущем износе могут дать детальную информацию о физических механизмах износа и об изменениях свойств покрытий во времени. В практическом плане, методика получения этих данных может быть использована для целей мониторинга ответственных узлов машин, поскольку их отказы происходят по причинам, связанным с состоянием

материалов. Для организации обратной связи в таких системах используются сигналы от датчиков, которые характеризуют параметры состояния системы.

Характеристики акустического излучения, которые могут быть достаточно четко идентифицированы с помощью современной радиоэлектронной аппаратуры, обеспечивают возможность широкого использования акустической эмиссии (АЭ) для диагностики трения и изнашивания [284].

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.

При трении твердых тел обнаружено возникновение акустических колебаний трех видов: автоколебаний, возникающих в результате изменения статистических, динамических или кинематических условий сопряжений; эмиссионных колебаний (АЭ) – волн напряжений, вызванных пластическим деформированием, структурно-фазовой перестройкой и разрушением поверхности трения; поверхностных волн.

Установлено также, что между трением и колебаниями существует обратная связь, т. е. трение порождает колебания, которые в свою очередь влияют на трение. Исследования по трибоакустике развиваются поэтому по двум основным направлениям: установление механизма и закономерностей возникновения различных видов фрикционных акустических колебаний и оценка на их основе параметров трения; анализ возможностей изменения фрикционного взаимодействия путем принудительного осциллирования фрикционной пары.

В последнее время интенсивно проводятся исследования по изучению закономерностей и механизмов возникновения акустической эмиссии при трении. Так как АЭ является непосредственной реакцией поверхности трения на контактное взаимодействие, то использование ее для создания непрерывных методов изучения и контроля процесса трения и изнашивания сопряжений весьма перспективно.

Большое количество экспериментальных работ посвящено исследованиям основных закономерностей возникновения и развития акустической эмиссии при изменении внешних параметров трения. При этом замечена чувствительность параметров эмиссии к свойствам дискретного контакта, которые во многом определяют характер фрикционных процессов, степень их влияния на фрикционные параметры узлов трения.

В основе исследования лежат экспериментальные данные, полученные ранее в работе [285]. В частности, известно, что методом АЭ можно рассчитать износ небольшого количества вещества, который не определяется на аналитических весах. Для этого необходимо реализовать процесс трения материалов. Результатом взаимодействия становится накопление напряжений и разрушение контактирующих поверхностей. Процесс разрушения сопровождается образованием микротрещин. По мере роста трещины происходит отрыв и унос вещества из зоны контакта. 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 попробуем 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 авторов 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, рисунок 4.6.

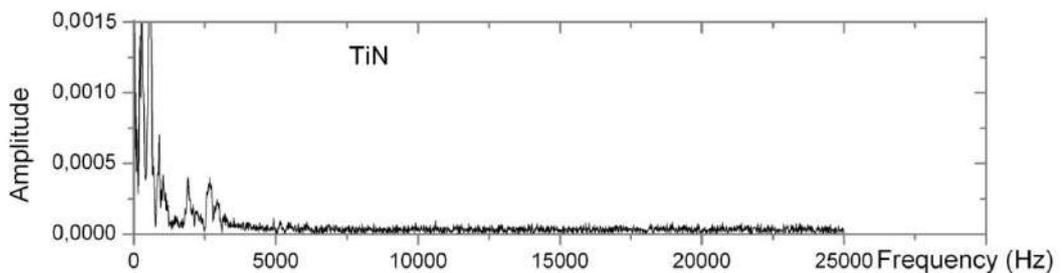


Рисунок 4.4 – Разложение сигнала в спектр Фурье, дорожка трения по покрытию из нитрида титана

Исходя из литературного источника [14] можно вычислить массовый износ Δm по формуле:

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

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 покрытий.

Сначала определяется износ материала для калибровочной дорожки трения. В данном случае 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. Также в соответствии с условиями эксперимента 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 [286, 287].

Относительная износостойкость покрытия из TiN составляет вполне правдоподобную величину 10^{10} .

4.3 Колебательные процессы в материалах и покрытиях на основе алюминия при трении

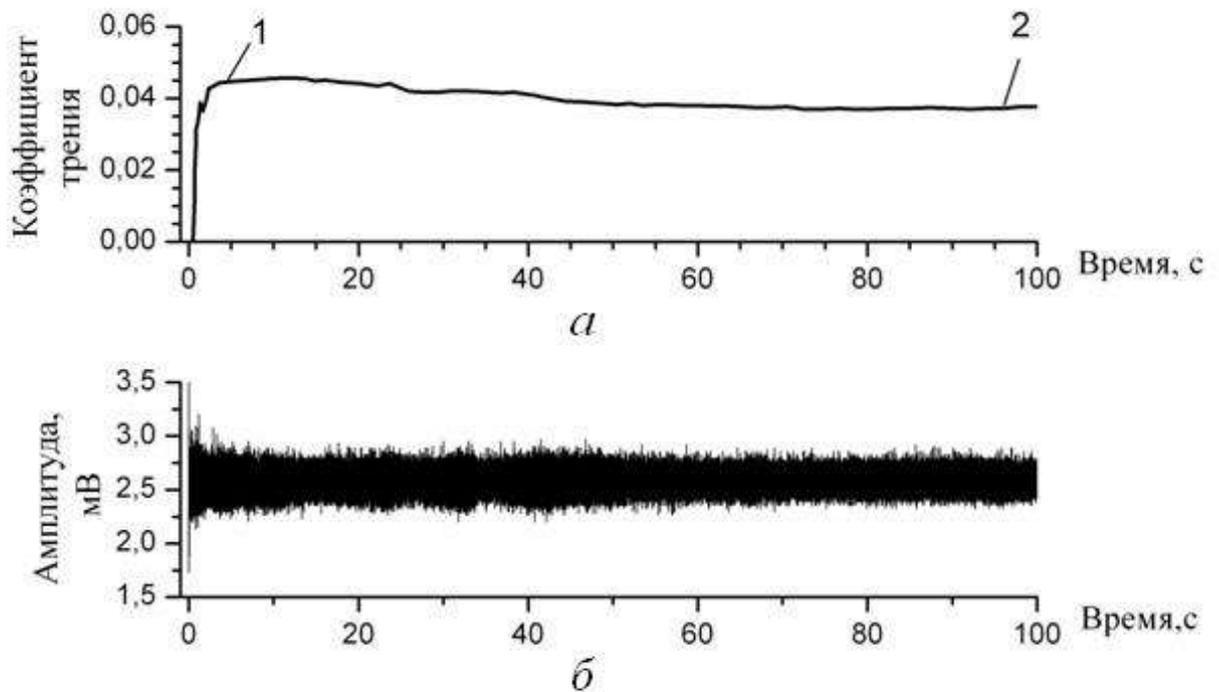
Трение всегда сопровождается колебательными процессами, которые возникают в контактирующих слоях. Эти колебания охватывают широкий диапазон частот от обыкновенного шума до ультразвуковых колебаний. Наиболее изучено трение фрикционных материалов, которые используются в тормозных узлах. Во время процесса торможения их работа, зачастую, сопровождается сильными звуковыми сигналами [288]. Считается, что природа этого звука связана с особенностями взаимодействия поверхностных шероховатостей при трении материалов.

Различные физические процессы имеют свои характерные частоты. Изучая колебательные процессы, можно сделать выводы о физических механизмах, которые возникают в объектах и предложить методы контроля этих явлений, причем особенно привлекательной выглядит возможность контролирования этих процессов в реальном времени. Различные аспекты этого подхода отражены в работах [289, 290]. В трибологии большой интерес для исследований представляет процесс приработки материалов пар трения, его механизмы, способы контроля и оценки времени прирабатывания. Для этих целей часто используются акустические методы. В последние годы появились работы, в которых акустические методы используются (не только в трении) за контролем физических процессов в низкочастотной области [291, 292]. Появились работы, в которых используются новые методы обработки сигналов, что позволяет не учитывать шумы и соответствующие фильтры на входе регистрирующего устройства, а выделять полезный сигнал в результате его обработки. Одним из эффективных методов анализа колебательных процессов является спектральный метод, основанный на преобразовании Фурье. Если известны частоты и их связь с известными физическими процессами, то с помощью экспериментально полученного спектра колебаний можно установить, какие физические механизмы действуют в изучаемом явлении. Важным фактором является определение временной последовательности наступления этих процессов. К сожалению, Фурье метод не дает этой информации. Он показывает только определенные частоты колебаний, которые содержатся в анализируемом сигнале. Длительность и последовательность этих частотных процессов определить нельзя. Для этих целей все чаще используется другой метод, который носит название вейвлет-анализа [293]. Появились работы, использующие этот метод для анализа трибологических проблем [294]. С помощью него можно оценить время появления или окончания частотно зависимого процесса, правда этот процесс будет характеризоваться не одной, как в Фурье методе, а целой группой близких частот. В целом это можно считать удачным

решением, поскольку в спектре Фурье большое количество частотных пиков, которые трудно идентифицируются. На практике, в Фурье анализе речь может идти только о нескольких, самых характерных пиках. В вейвлет-анализе же речь идет о целых полосах частот.

В данном разделе приведены результаты по разработке подходов для детального исследования механизмов приработки шероховатых материалов.

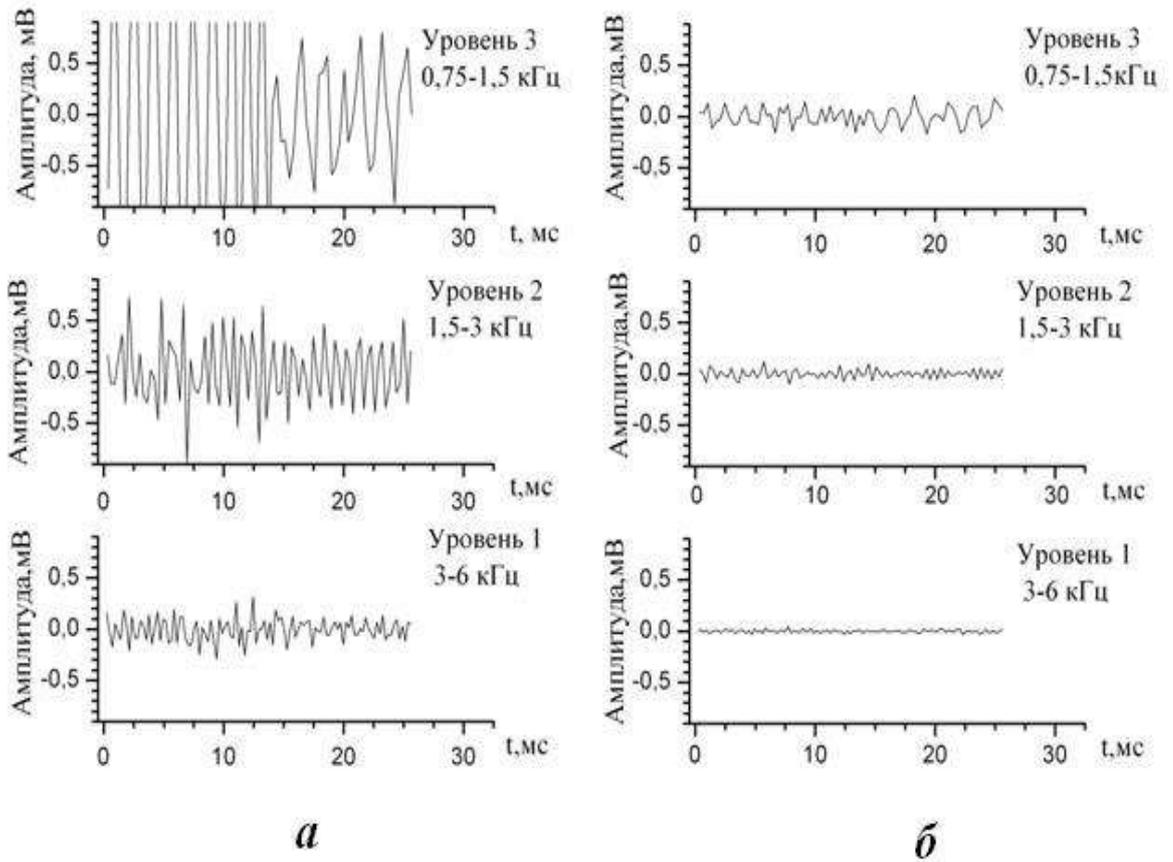
На рисунке 4.7а показан график изменения коэффициента трения, общий вид зарегистрированного акустического сигнала показан на рисунке 4.7б.



а – изменение коэффициента трения; б – акустический сигнал

Рисунок 4.7 – Экспериментальные результаты

На рисунке 4.8 показаны результаты обработки фрагментов сигнала рисунка 4.7б соответствующих начальному (точка 1) на рисунке 4.7а и конечному (точка 2) на рисунке 4.7а участку процесса трения.



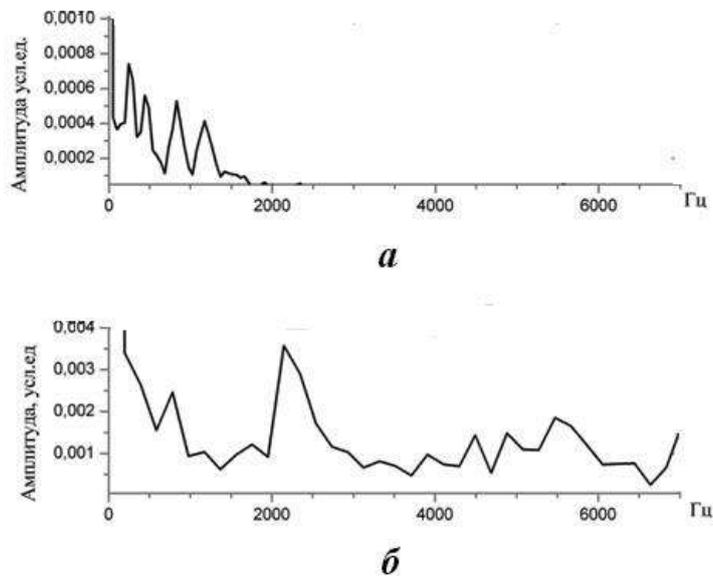
а – в начале приработки (область 1 на рис.4.7а);
 б – в конце приработки (область 2 на рис.4.7а)

Рисунок 4.8 – Вейвлет-преобразование акустического сигнала на разных этапах приработки

На рисунке 4.8 приведены три уровня разложения исходного сигнала, которые характеризуют колебательные процессы в разных частотных диапазонах, протекающие в поверхностных контактирующих слоях. В результате анализа рисунка видно, что в начальный момент времени на всех трех уровнях присутствуют колебания с большой амплитудой, а в самом конце процесса трения амплитуды колебаний становятся гораздо меньше, а на самом высокочастотном уровне 1 падают до уровня шумов. Чтобы описать наблюдаемые явления необходимо иметь представление о природе этих сигналов. Известно, что при приработке основную роль играют процессы упругопластической деформации материала и разрушения. Чтобы

оценить частотные интервалы существования этих процессов были проведены специальные модельные эксперименты. Акустическое звучание этих процессов можно смоделировать на алюминиевой фольге, полученной из сплава Д12 путем прокатки.

Известно, что нагартованная фольга содержит большое количество дислокационных скоплений. Дислокации являются элементарными носителями деформации [295, 296]. Если каким-либо образом подвергнуть такую фольгу изгибу, то можно ожидать, что дислокационные ансамбли придут в движение, что должно генерировать акустические сигналы. Связь между коллективным движением больших ансамблей дислокаций и акустической эмиссией была продемонстрирована ранее [297]. Эксперимент по деформированию был проведен на полоске алюминиевой фольги из сплава Д12 шириной 20 мм и толщиной 100 мкм. Резкий изгиб фольги производился под углом 90° по всей ширине полоски, при этом на прикрепленном к фольге акустическом датчике фиксировался акустический сигнал. Процесс разрушения моделировался также на тонкой алюминиевой фольге с помощью ее разрыва. При этом акустический сигнал также фиксировался. На рисунке 4.9 приведены спектры Фурье от полученных сигналов при деформировании и разрушении алюминиевой фольги. Анализ рисунка 4.9б показывает, что спектр разрушения в рассматриваемой области частот гораздо богаче, чем спектр деформирования, рисунок 4.9а. Спектр разрушения охватывает вдвое большую полосу частот и имеет значительно большие амплитуды, чем спектр деформирования.



а – деформирование фольги; б – разрушение фольги

Рисунок 4.9 – Фурье спектры акустических сигналов для модельных экспериментов на алюминиевой фольге

Возвращаясь снова к рисунку 4.8 можно констатировать, что на начальном этапе приработки активны как процессы деформирования поверхностных шероховатостей, так и процессы их разрушения. В конце приработки процесс разрушения заканчивается. Это видно по отсутствию сигналов значимой амплитуды на уровне 1 рисунка 4.8б. Теперь, когда частотные интервалы наиболее характерных физических процессов при приработке получены, можно перейти к определению времени приработки. Для этого воспользуемся другими количественными характеристиками вейвлет - разложений. В частности, существует возможность оценивать разброс размера максимальных колебаний на каждом уровне разложения. Оказалось, что наиболее интересная величина – это разброс колебаний на 1 уровне разложения. На рисунке 4.10 эта величина построена по данным имеющихся временных выборок. Продемонстрированы два вида процессов, которые наблюдаются при приработке.

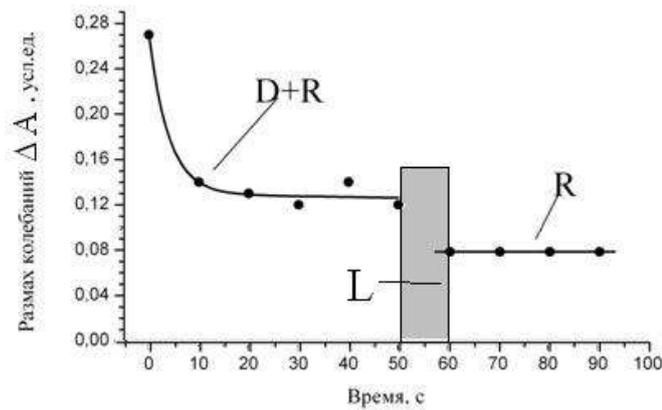


Рисунок 4.10 – Изменение размаха колебаний на 1 уровне вейвлет-преобразования за все время эксперимента

В начале процесс приработки включает в себя интенсивное разрушение и деформирование поверхностных шероховатостей (D+R), а затем, когда приработка заканчивается, взаимодействие между контактирующими поверхностными шероховатостями носит деформационный характер (D). Процесс окончания массового разрушения шероховатостей означает, что приработка закончена. Этот момент времени можно установить по рисунку 4.10, и таким образом, оценить время приработки. Из анализа данных рисунка 4.10 следует, что, что переход от стадии (R+D) к стадии (D) происходит в области L. По-видимому, этот переход осуществляется скачком и это хороший диагностический признак. Этот факт позволяет более точно определять время приработки. На данном этапе исследований размер области L определяет погрешность предлагаемого подхода оценки времени приработки. В нашем случае эта погрешность составляет ~20%

Проведенное исследование показывает перспективность применения вейвлет-преобразования для анализа колебательных процессов при приработке. Этот подход дает возможность оценивать время приработки только по акустическим данным, полученным в звуковом диапазоне частот. Он может быть также использован для изучения явлений, возникающих при трении [298-300].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Экспериментально установлено, что МДО алюминия в течение 2,5 часов при плотности тока 5 А/дм^2 позволяет получать в нетиповом боратном электролите функциональные керамические покрытия, насыщенные оксидной фазой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 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 экономичной 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 $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ экспериментально показана возможность получения функционально-градиентных покрытий с высокими показателями адгезионной прочности (более 70 МПа) и твердости (более 480

NV), 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 $Dt = 20 - 30$ 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_z , анализа параметра акустической эмиссии с применением калибровочного коэффициента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хенли, В.Ф. Анодное оксидирование алюминия и его сплавов. Пер. с англ. / Под ред. Синявского В.С. - М.: Металлургия, 1986. - 152 с.
2. Черненко, В.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом/ Черненко В.И., Снежко В.И., Папанова И.И. - Л.: Химия, 1991. - 128 с: ил.
3. Корш, С.В. Технология микродугового оксидирования из титановых и алюминиевых сплавов/ Корш С.В. //Прогрессивные материалы и технологии. - 1993. - № 1. - С. 188-189.
4. Пономарев, В.С. Особенности процесса микродугового оксидирования алюминиевого сплава Д16 / Пономарев И.С., Кривоносова Е.А., Горчаков А.И. // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. - 2014. - Т. 16, № 1. - С. 55 - 62.
5. Sun, S. Long-term atmospheric corrosion behavior of aluminium alloys 2024 and 7075 in urban, coastal and industrial environments / S. Sun, Q. Zheng, D. Li, J. Wen // Corrosion Science. - 2009. – Vol. 51. – P. 719 - 727.
6. Harvey, T.G. Cerium based conversion coatings on aluminium alloys: a process review / T.G. Harvey // Corros. Eng. Sci. Technol.- 2013.– Vol. 48.– P. 248 - 269.
7. Bozza, A. Pulsed current effect on hard anodizing process of 7075-T6 aluminium alloy / A. Bozza, R. Giovanardi, T. Manfredini et al. // Surface and Coating Technology. - 2015. – Vol. 270. - P. 139 - 144.
8. Недозоров, П.М. Оптические свойства содержащих ZrO₂ анодных покрытий на алюминии / П.М. Недозоров, К.Н. Клиш, Т.П. Яровая и др. // Журнал прикладной спектроскопии. - 2001. – Т. 68. – № 4. – С. 512 - 514.
9. Васильева, М.С. Каталитическая активность марганецсодержащих слоев, сформированных анодно-искровым осаждением / М.С. Васильева, В.С. Руднев, Н.Б. Кондриков и др. // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77. – № 2. – С. 222 - 225.

10. Matykina, E. Plasma electrolytic oxidation of pre-anodized aluminium / E. Matykina, R. Arrabl, A. Mohamed et al. // Corrosion Science. – 2009. – Vol. 51. – P. 2897 - 2905.
11. Yang, X. Enhanced in vitro biocompatibility/bioactivity of biodegradable Mg-Zn-Zr alloy by micro-arc oxidation coating contained Mg_2SiO_4 / X. Yang, M. Li, X. Lin et al. // Surface and Coatings Technology. – 2013. – Vol. 233. – P. 65-73.
12. Гнеденков, С.В. Защитные покрытия на сплаве магния МА8 / С.В. Гнеденков, С.Л. Синябрюхов, О.А. Хрисанфова и др. // Коррозия: материалы, защита. – 2010. - № 12. – С. 18 - 29.
13. Карпушенков, С.В. Микроплазменное электрохимическое осаждение на поверхность железа композиционных покрытий на основе оксида алюминия и полиэтилена / С.А. Карпушенков, А.И. Кулак, Г.Л. Щукин и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2010. – Т. 46. - № 4. – С. 387 – 392.
14. Guo, J. Preparation and performance of a novel multifunctional plasma electrolytic oxidation composite coating formed on magnesium alloy / J. Guo, L. Wang, S.C. Wang et al. // Journal of Material Science. – 2009. – V. 44. –P. 1998 – 2006.
15. Ракоч, А.Г. Создание многофункциональных покрытий на поверхности изделий из легких конструкционных сплавов / А.Г. Ракоч, И.В. Бардин // Всероссийская молодежная школа – конференция «Современные проблемы металловедения»: Сборник лекций. Пецунда, Абхазия.: Изд-во. МИСиС. – 2009. – С. 49 – 60.
16. Руднев, В.С. Каталитически активные структуры на металлах / В.С. Руднев, Н.Б. Кондриков, Л.М. Тырина и др. // Серия. Критические технологии. Мембраны. – 2005. - № 4(28). – С. 63 – 67.
17. Liu, X. Preliminary study on preparation of black ceramic coating formed on magnesium alloy by micro-arc oxidation in carbon black pigment-contained electrolyte / X. Liu, G. Liu, J. Xie // Procedia Engineering. – 2012. – Vol. 36. – P. 261-269.

18. Руднев, В.С. Гибридные политетрафторэтилен – оксидные покрытия на алюминии и титане, сформированные методом плазменно-электролитического оксидирования / В.С. Руднев, А.А. Ваганов – Вилькинс, П.М. Недозоров и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2013. – Т. 49. - № 1. – С. 95 – 103.

19. Гордиенко, П.С. Образование покрытий на аноднополяризованных электродах в водных электролитах при потенциалах искрения и пробоя / П.С. Гордиенко. Владивосток.: Дальнаука, 1996. – 216 с.

20. Yerokhin, A.L. Plasma electrolysis for surface engineering / A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland et al. // Surface and Coating Technology. – 1999. – V. 122. – P. 73 – 93.

21. Ракоч, А.Г. Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая нанотехнология / А.Г. Ракоч, А.В. Дуб, А.А. Гладкова. М.: Изд-во «Старая Басманная». - 2012. – 496 с.

22. Гордиенко, П.С. Микродуговое оксидирование металлов и сплавов / П.С. Гордиенко, В.А. Достовалов, А.В. Ефименко. Владивосток.: ДВФУ, 2013. – 522 с.

23. Деген, М.Г. Влияние условий плазменного напыления на характер структуры и излома покрытия из окиси алюминия/ Деген М.Г., Деркаченко Л.И., Шклярковский Е.Е. // Труды 3-его Всесоюзного совещания по жаростойким покрытиям. – Тула. - 1977. – С. 127-131.

24. Колли, Р. О свечении электродов/ Колли Р.// Журнал русского физико-химического общества. - 1880. - Т. 12. – Вып. 1, 2. – Физ. часть. С. 1–13.

25. Одынец, Л.Л. Анодные оксидные пленки/ Одынец Л.Л., Орлов В.М. – Л.: Наука. - 1990. – 200 с.

26. Mc Neil, W. Effect of various polyvalent metal anion addition to an alkaline magnesium anodizing bath/ Mc Neil W., Wick R. // J.Electrochem. Soc. - 1957. – V. 104. - №6 – P. 356-359.

27. Басинюк, В.Л. Способ фрикционно-механического формирования антифрикционных покрытий на Al_2O_3 / Басинюк В.Л., Коломейченко А.В.,

Кукареко В.А., Мардосевич Е.И., Титов Н.В. // Трение и износ. - 2005. - Т. 26. - № 5. - С. 530-538.

28. Brown, S.D. Anodic Spark Deposition from Aqueous Solution of NaAlO_2 and Na_2SiO_3 / Brown S.D., Kuna K.J., Tran Bao Van. // J. Amer. Ceram. Soc. - 1971. – V. 54. - № 4. – P.384–390.

29. Николаев, А.В. Новое явление в электролизе/ Николаев А.В., Марков Г.А., Пещевицкий Б.Н // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. - 1977.– Вып. 5 – С. 32-33.

30. Баковец, В.В. Плазменно-электролитическая анодная обработка материалов / В.В. Баковец, О.В. Поляков, И.П. Долговесова - Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1990. - 168 с.

31. Дунькин, О.Н. Система цифрового управления и мониторинга установок плазменно-электролитической обработки/ Дунькин О.Н., Людин В.Б., Суминов И.В., Шичков Л.П., Эпельфельд А.В. // Приборы. - 2003. № 4. - С. 30-34.

32. Мартыненко, Ю.В. Наночастица в плазме/ Мартыненко Ю.В., Нагель М.Ю., Орлов М.А. // Физика плазмы. - 2009. - Т. 35. - № 6. - С. 542–546.

33. Комаров, А.И. Особенности трибоформирования поверхностных слоев МДО-покрытия под воздействием карбида и нитрида титана / А.И. Комаров, В.И. Комарова // Перспективные материалы и технологии. - Витебск: ВГТУ. - 2015. - С. 61–64.

34. Matykina, E. Incorporation of zirconia nanoparticles into coatings formed on aluminum by AC plasma electrolytic oxidation/ Matykina E., Arrabal R., Skeldon P. // Journal of Applied Electrochemistry. - 2008. - Vol. - 38. - No 10. - P. 1375-1383.

35. Полуин, А.В. Исследование износостойкости оксидных слоев, сформированных микродуговым оксидированием на силумине АК9ПЧ в модифицированном наночастицами диоксида кремния электролите/ Полуин А.В., Ивашин П.В., Растегаев И.А., Боргардт Е.Д., Криштал М.М.// Деформация и разрушение материалов. - 2015. - № 2. - С. 21–25.

36. Гордиенко, П.С. Формирование карбидных фаз на катодно-поляризованной поверхности титана / П.С. Гордиенко [и др.] // Коррозия: материалы, защита. - 2009. - № 7. - С. 1–5.

37. Рябиков, А.Е. Наноструктурные неметаллические неорганические радиопоглощающие покрытия для космической техники, сформированные методом микроплазменного оксидирования/ Рябиков А.Е., Долгова Ю.Н., Мамаев А.И., Баранова Т.А., Чубенко А.К.// Решетневские чтения. - 2018. - Т. 1. - С. 543-544.

38. Баранова, Т.А. Микроплазменный синтез наноструктурных радиопоглощающих покрытий на поверхности алюминия/ Баранова Т.А., Чубенко А.К., Мамаев А.И., Белецкая Е.Ю., Долгова Ю.Н.// В сборнике: Современные технологии и материалы новых поколений. сборник трудов международной конференции с элементами научной школы для молодежи. Национальный исследовательский Томский политехнический университет. - 2017. - С. 146-147.

39. Gruss, L.L. Anodic Spark Reaction Products in Aluminate, Tungstate and Silicate solutions / L.L. Gruss, W. Neil // Electrochem. Technol. – 1963. – Vol. 1. - № 9. – P. 283 - 287.

40. Neil, W. Anodic film growth by anion deposition in aluminate, tungstate and phosphate solutions / W. Neil, L.L. Gruss // J. Electrochem. Soc. – 1963. – Vol. 110. - № 8. – P. 853 - 855.

41. Sundararajan, G. Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology / G. Sundararajan, L. Rama Krishna // Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 167. – P. 269 - 277.

42. Белеванцев, В.И. Микроплазменные электрохимические процессы / В.И. Белеванцев, О.П. Терлеева, Г.А. Марков и др. // Защита металлов. – 1998. – Т. 34. - № 5. – С. 471 – 486.

43. Магурова, Ю.В. Влияние катодной составляющей на процесс микроплазменного оксидирования сплавов алюминия переменным током / Ю.В. Магурова, А.В. Тимошенко// Защита металлов.– 1995.– Т. 31. - № 4.– С. 414 - 418.

44. Пономарев, И.С. Особенности влияния электрических режимов на процесс микродугового оксидирования/ Пономарев И.С., Кривоносова Е.А., Горчаков А.И.// Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. - 2013. - Т. 15. - № 4. - С. 99 - 103.
45. Ракоч, А.Г. Модельные представления о механизме микродугового оксидирования металлических материалов и управление этим процессом / Г.А. Ракоч, В.В. Хохлова, В.А. Баутин и др. // Защита металлов. – 2006. – Т. 42. - № 2. С. 173 - 184.
46. Ракоч, А.Г. Микродуговое оксидирование легких сплавов / А.Г. Ракоч, И.В. Бардин // Металлург. – 2010. - № 6. – С. 58 - 61.
47. Hussein, R.O. The application of plasma electrolytic oxidation (PEO) to the production of corrosion resistance coatings on magnesium alloys: a review /R.O. Hussein, X.Nie, D.O. Northwood//Corros. Mater.- 2013.- Vol. 38(1).-P. 55-65.
48. Hussein, R. An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing / R. Hussein, X. Nie, D. Northwood // Electrochimica Acta. – 2013. – Vol. 112. – P. 111 - 119.
49. Cheng, Y.I. New findings on properties of plasma electrolytic oxidation coatings from study of an Al-Cu-Li alloy / Y.I. Cheng, Z. Xue, Q. Wang et al. // Electrochimica Acta. – 2013. – Vol. 107. – P. 358 - 378.
50. Jaspard-Mecuson, F. Tailored aluminium oxide layers by bipolar current adjustment in the Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) process / F. JaspardMecuson, T. Czerwies, G. Henrion et al. // Surface and Coating Technology. – 2007. – Vol. 201. – P. 8677 - 8682.
51. Ерохин, А.Л. Модель формирования оксидных покрытий при плазменно-электролитическом оксидировании алюминия в растворах силикатов / А.Л. Ерохин, В.В. Любимов, Р.В. Ашитков // Физика и химия обработки материалов. – 1996. - № 5. – С. 39 - 44.

52. Паненко, И.Н. Получение многофункциональных композиционных покрытий методом микродугового оксидирования [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / И.Н. Паненко. – Новочеркасск. - 2017. – С. 37-40.

53. Kuznetsov, Y. Study of Wear Resistance of Plasma Electrolytic Oxidized Coatings on Aluminum Alloys/ Kuznetsov Y., Kossenko A., Lugovskoy A.// The Sixth International Conference on Mathematical Modeling and Computer Simulation of Material Technologies MMT-2010. – Ariel University Center of Samaria, Ariel, Israel, August 23-27. - 2010. - С. 1-10.

54. Кузнецов, Ю. Влияние силикатного индекса электролита на процесс ПЭО сплавов алюминия/ Кузнецов Ю., Косенко А. и др.// Материалы Международного симпозиума «Наноматериалы для защиты промышленных и подземных конструкций» и XI Международной конференции «Физика твердого тела», Казахстан. - 2010. - С. 370-377.

55. Рудяк, В.Я. Сила, действующая на наночастицу в жидкости/ Рудяк В.Я., Белкин А.А., Томилина Е.А.//Письма в ЖТФ.- 2008.- Т. 34.- № 2.- С. 69-74.

56. Саакиян, Л.С. Применение поверхностного упрочнения алюминиевых сплавов и покрытий для повышения коррозионно-механической стойкости деталей нефтегазопромыслового оборудования/ Саакиян, Л.С.: ВНИИОЭНГ. – 1986. – С.60

57. Пат. 1759041 Российская Федерация, С25D 11/02. Устройство для микродугового оксидирования вентильных металлов и сплавов / И.К. Залялетдинов, В.Б. Людин, Ю.Б. Пазухин, Б.В. Харитонов, Л.П. Щичков, А.В. Эпельфельд; заявитель и патентообладатель Московский авиационный технологический ин-т им. К.Э. Циолковского; заявл. 19.10.90; опубл. 15.07.94.

58. Эпельфельд, А.В. Методика измерения сквозной пористости диэлектрических покрытий, получаемых микродуговым оксидированием / А.В. Эпельфельд// Труды 3-й Международной научно-технической конференции «Энергообеспечение и энергосбережение в сельском хозяйстве». М.: ГНУ ВИЭСХ. – 2003. – Ч.2. – с. 325-329.

59. Райзер, Ю.П. Физика газового разряда. / Ю.П. Райзер. – М.: Наука, 1987. – 592 с.
60. Беспалова, О.В. Исследование наполненных МДО-покрытий с использованием спектрометрии ядерного обратного рассеяния протонов/ Беспалова О.В. // Физика и химия обработки материалов.– 2002.– №2. – С.63-66.
61. Пат. 2764533 Российская Федерация, МПК C25D 3/56. Электролит и способ получения защитного покрытия на основе никеля / Красиков А.В., Марков М.А., Улин И.В., Быкова А.Д.; заявитель и патентообладатель НИЦ "Курчатовский институт" - ЦНИИ КМ "Прометей"; заявл. 22.12.20; опубл. 18.01.22.
62. Пономарев, И.С. Особенности процесса микродугового оксидирования алюминиевого сплава Д16/ Пономарев И.С., Кривоносова Е.А., Горчаков А.И.// Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. - 2014. - Т. 16. - № 1. - С. 55–62.
63. Мамаев, А.И. Формирование наноструктурных неметаллических неорганических покрытий путем локализации высокоэнергетических потоков на границе раздела фаз / А. И. Мамаев, В. А. Мамаева, В. Н. Борилов, Т. И. Дорофеева. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2010. - С. 360.
64. Михеев, А.Е. Технологические возможности микродугового оксидирования алюминиевых сплавов / А.Е. Михеев, А.В. Гирн, В.В. Стацура и др. // Вестник машиностроения. - 2003. - № 2. - С. 56–63.
65. Суминов, И.В. Микродуговое оксидирование / Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. // М.: ЭКОМЕТ, 2005. - 368 с.
66. Xue, W-B. Growth dynamics and performance analysis of MAO ceramic coating of 6061 aluminum alloy / W.-B. Xue, X.-L. Jiang // Function Materials. 2008. № 39/4. P. 603-606 (in Chinese).
67. / Darband, G. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications/ Darband G., Aliofkhazraei M.,

Hamghalam P., Valizade N. // J. of Magnesium and Alloys. - 2017. - Vol. 5. - P. 74–132.

68. Golubkov, P.E. Methods of applying the reliability theory for the analysis of micro-arc oxidation process / Golubkov P.E., Pecherskaya E.A., Shepeleva Y.V., Martynov A.V., Zinchenko T.O., Artamonov D.V. // IOP Conf. Series: J. of Phys.: Conf. Series. - 2018. Vol. 1124. - P. 1-6, 081014.

69. Dehnavi, V. Correlation between plasma electrolytic oxidation treatment stages and coating microstructure on aluminum under unipolar pulsed DC mode/ Dehnavi V., Luan B.L., Liu X.Y., Shoesmith D.W., Rohani S.// Surf. & Coat. Technol. - 2015. - Vol. 269. - P. 91-99.

70. Rakoch, A.G. Model concepts on the mechanism of microarc oxidation of metal materials and the control over this process/ Rakoch A.G., Khokhlov V.V., Bautin V.A., Lebedeva N.A., Magurova Yu.V., Bardin I.V.// Protection of Metals. - 2006. - Т. 42. - № 2. - С.158-169.

71. 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.

72. Баковец, В.В. Плазменно-электролитическая анодная обработка материалов / В.В. Баковец, О.В. Поляков, И.П. Долговесова - Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1990. - 168 с.

73. Великосельская, Н.Д. Повышение долговечности деталей узлов трения подводного нефтегазопромыслового оборудования посредством поверхностного упрочнения методом микродугового оксидирования/ Великосельская Н.Д.//Автореф. дис. канд. техн. наук. М., МИНХ и ГП, 1989. 24 с.

74. Ракоч, А.Г. Особенности строения и формирования декоративных черных защитных покрытий на сплаве Д16 методом плазменно-электролитического оксидирования / Ракоч А.Г., Мелконьян К.С., Гладкова А.А. // Физика и химия обработки материалов. - 2015. - №5. - С. 35-43.

75. Суминов, И.В. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов/ Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. В 2-х томах. Том II. М.: Техносфера, 2011. - 512 с.

76. Malyshev, V.N. Features of Microarc Oxidation Coatings Formation Technology in Slurry Electrolytes/ Malyshev V.N., Zorin K.M.// *Appl Surf Sci.* 2007, 254, 1511–1516.

77. Matykina, E. Incorporation of Zirconia into Coatings Formed by DC Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminium in Nanoparticle Suspensions/ Matykina E., Arrabal R., Monfort F., Skeldon P., Thompson G.E.// *Appl Surf Sci.* 2008, 255, 2830–2839.

78. Желтухин, А.В. Исследование характеристик МДО-покрытий на алюминиевом сплаве В95, сформированных в силикатно-щелочном электролите с присадкой наночастиц диоксида циркония/ Желтухин А.В., Желтухин Р.В., Виноградов А.В., Эпельфельд А.В.// *Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Математика. Физика.* – 2011. - № 5(22). – С. 177–179.

79. Lv, G.-H. Effects of Graphite Additives in Electrolytes on the Microstructure and Corrosion Resistance of Alumina PEO Coatings/ Lv G.-H., Chen H., Gu W.-C., Feng W.-R., Li L., Niu E.-W., Zhang X.-H., Yang S.-Z.// *Curr Appl Phys.* – 2009. - № 9. – С. 324–328.

80. Wu, X. Self-lubricative Coating Grown by Micro-plasma Oxidation on Aluminum Alloys in the Solution of Aluminate– graphite/ Wu X., Qin W., Guo Y., Xie Z. // *Appl Surf Sci.* 2008, 254, 6395–6599.

81. Lee, K.M. Incorporation of Multiwalled Carbon Nanotubes into the Oxide Layer on a 7075 Al Alloy Coated by Plasma Electrolytic Oxidation: Coating Structure and Corrosion Properties/ Lee K.M., Ko Y.G., Shin D.H.// *Curr Appl Phys.* 2011, 11, С. 55–59.

82. Эпельфельд, А.В. Исследование покрытий на алюминиевом сплаве, полученных микродуговым оксидированием в силикатно-щелочном

электролите с добавками ультрадисперсного алмаза/ Эпельфельд А.В., Желтухин А.В., Савушкина С.В.// Новые материалы и технологии. Материалы Всероссийской научно-технической конференции. Т. 2. М.: ИЦ МАТИ, 2010. - С. 115.

83. Борисов, А.М. Микродуговое оксидирование в электролитах-суспензиях (обзор)/ Борисов А.М., Крит Б.Л., Людин В.Б., Морозова Н.В., Суминов И.В., Эпельфельд А.В. // Электронная обработка материалов. – 2016. - № 52(1). – С. 50–77.

84. Cueli, Corugedo A. Protecci n de la Tuber a Principal Contra la Corrosi n en reas Complejas/ Cueli Corugedo A., Latypov O.R., Latypova D.R., Adames Montero Y. // Ingenier a Mecanica. - 2019. - Vol. 22. - № 1. - P. 74–78.

85. Бабаев, С.Г. Исследование абразивного изнашивания стали 40X в нефтяной среде/ Бабаев С.Г., Аманов Я.А.// Химическое и нефтяное машиностроение, 1978. - № 9. - С. 39-41.

86. Животовский, Л.С. Лопастные насосы для абразивных гидросмесей/ Животовский Л. С., Самойловская Л. А. - М.: Машиностроение, 1978. - 223 с.

87. Чучкалов, М.В. Особенности проявления поперечного коррозионного растрескивания под напряжением/ Чучкалов М.В., Аскарров Р.М.// Газовая промышленность. - 2014. - № 3 (703). - С. 37–39.

88. Иванов, Е.С. Коррозионная стойкость и склонность к коррозионно-механическому разрушению новых трубных сталей в сероводородсодержащих средах нефтепромыслов Севера России/ Иванов Е.С., Бродский М.Л., Тимонин А.В. // Metallurg. - 2009. - № 7. - С. 53-58.

89. 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.//Электротехнология. - 2022. - № 1. - С. 21-30.

90. Hadgings, C. M. Hydrogen sulfide cracking of carbon steel/ Hadgings C. M., McGlasson R. L., Rosborough W. H. // 2nd Int. Congress Metall. Corros. - New York City. - 1963. - P. 364-374.

91. Саакян, Л.С. Защита нефтегазопромыслового оборудования от разрушения, вызываемого сероводородом/ Саакян Л.С., Соболева И.А. - М.: ВНИИОЭНГ, 1981. - 74 с.

92. Саакян, Л.С. Применение коррозионностойкой алюминированной стали/ Саакян Л. С., Соболева И. А. - М.: ВНИИОЭНГ, 1977. - 72 с.

93. Арчаков, Ю.И. Водородная коррозия стали/ Арчаков Ю.И. - М.: Металлургия, 1985. - 192 с.

94. Korobov, Yu. Arc Spraying of Wear - Resistant Steel Coatings on Aluminum Parts/ Korobov Yu., Baranovski V., Pryadko A., Schastlivtsev V.// Surface Modification Technologies: Int. Conf. SMT25, Trollhattan. Sweden. June 20-22, 2011. – С. 1-5

95. Юршев, В.И. Поверхностное упрочнение инструмента нанесением пиролитического карбидохромового покрытия/ Юршев В.И., Мукатдаров Р.И., Юршев И.В.// Металловедение и термическая обработка металлов. - 2015. - №2 (716). - С. 48-52.

96. Будиновский, С.А. Разработка ионно-плазменных жаростойких металлических слоев теплозащитных покрытий для охлаждаемых рабочих лопаток турбин/ Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Гаямов А.М., Матвеев П.В.// Металловедение и термическая обработка металлов. - 2013. - №12 (702). - С. 16-21.

97. Duncan, R. Performance of electroless nickel coated steel in oil field environments/ R. Duncan //Material Performance. - 1983. - V. 22.- № 11. - P. 28-34.

98. 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.

99. Соловьев, Б.М. Особенности получения и свойства металлокерамических покрытий типа алюминий-керамика/ Соловьев Б. М., Коноплев А. В., Пискарева Н. М. и др. //Жаростойкие покрытия для защиты конструкционных материалов. - Л.: Наука, 1977. - С. 128-136.
100. Perry, S. J. Hard anodizing deserves wider use/ Perry S. J. - Prod. Finish. 1983. - V. 36. - № 7. - P. 12-13, 16.
101. Кузнецов, Ю.А. Технологические методы повышения долговечности деталей машин/ Кузнецов Ю.А., Кравченко И.Н., Севрюков А.А., Глинский М.А.// Технология металлов. - 2019. - № 5. - С. 34-40.
102. Кузнецов, Ю.А. Исследование коррозионной стойкости мдо-покрытий на деталях сельскохозяйственной техники, изготавливаемых из алюминиевых сплавов/ Кузнецов Ю.А., Кравченко И.Н., Шамарин Ю.А.// Техника и оборудование для села. - 2018. - № 4. - С. 37-41.
103. Бабад-Захряпин, А.А. Химико-термическая обработка в тлеющем разряде/ Бабад-Захряпин А.А., Кузнецов Г.Д. - М.: Атомиздат, 1975. - 176 с.
104. Vykova, A.D. Electrically insulating oxide coatings working in wide temperature range / Vykova A.D., Farmakovskii B.V., Vasil'ev A.F., Markov M.A. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2017. – Vol 90. – № 9. – P.1412-1416.
105. Батраев, И.С. Разгон и нагрев порошковых частиц продуктами газовой детонации в каналах с коническим переходом/ Батраев И.С., Прохоров Е.С., Ульяницкий В.Ю.// Физика горения и взрыва. - 2014. - Т. 50. - № 3.- С. 78-86.
106. Самодурова, М.Н. Прогрессивные технологии и способы упрочнения рабочего инструмента для прессования труднодеформируемых композиционных порошковых материалов/ Самодурова М.Н., Серебряков И.С. // Порошковая металлургия и композиционные материалы. - 2016. - Т. 16. - № 2. - С. 106-112.
107. Зверев, А.И. Детонационное напыление покрытий/ Зверев А.И., Шаривкер С.Ю., Астахов Е.А. - Л.: Судостроение, 1979. - 232 с.

108. Жолудев, М.Д. Коррозионные и пластические свойства легированных алюминиевых покрытий/ М.Д. Жолудев, А.Я. Сухомлин, Е.В. Проскурин// Сборник «Защитные покрытия на металлах».- № 14.- Киев.- С. 75-77.
109. Виткин, А.И. Металлические покрытия листовой и полосовой стали/ Виткин А.И., Тейндл И.И. - М.: Металлургия, 1971. - 498 с.
110. Ляхович, Л.С. Многокомпонентные диффузионные покрытия/ Ляхович Л.С. - Минск: Наука и техника, 1974. - 286 с.
111. 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.
112. Корнеев, В.Н. Методы восстановления и упрочнения деталей газопламенным напылением/ Корнеев В.Н., Родичев А.Ю., Семенов А.В.// *Сварочное производство.* - 2014. - № 2. - С. 40–43.
113. Файнштейн, Л.И. О механизме сцепления вакуумных конденсаторов с металлами/ Файнштейн Л.И., Литовченко Н.А., Ройх И.Л. // *Защита металлов.* - 1979. - Т. 15. - № 6. - С. 733-735.
114. Vacuum coatings-alternative methods/ Rogers. // *Prod. Finish.* 1980. - V. 33. - № 2. - P. 27-28.
115. Бобренков, А.И. Коррозионная стойкость алюминиевых гальванопокрытий/ Бобренков А.И., Спиридонов Б.А., Фомичева А.И. // *Защита металлов.* - 1984. - Т. 20. - № 2. - С. 290-292.
116. 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.
117. 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.

118. Stafford, G.R. Electrodeposition of Transition Metal-Aluminum Alloys from Chloroaluminate Molten Salts / G.R. Stafford, C.L. Hussey // in: R.C. Alkire, D.M. Kolb (Eds.), *Adv. Electrochem. Sci. Eng. Vol. 7*, 2003: pp. 275–347.

119. Endres, F. Electrodeposition from ionic liquids. F. Endres, A. P. Abbott, and D. R. MacFarlane (Eds). WILEY-VCH, Weinheim, 2008. – C. 1-5.

120. Tsuda, T. Electrochemistry of Non-Chloroaluminate Room-Temperature Ionic Liquids / T. Tsuda, C.L. Hussey, // in: R.E. White, C.G. Vayenas (Eds.), *Mod. Asp. Electrochem. Vol. 45*, 2009: p. 63 pp.

121. Zhao, Y. Review: Electrodeposition of aluminium from nonaqueous organic electrolytic systems and room temperature molten salts / Y. Zhao, T.J. VanderNoot //, *Electrochim. Acta.* 42 (1997) 3–13.

122. Tsuda, T. Review-Electrochemical Surface Finishing and Energy Storage Technology with Room-Temperature Haloaluminate Ionic Liquids and Mixtures / T. Tsuda, G.R. Stafford, C.L. Hussey // *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) H5007–H5017.

123. Abood, H.M.A Do all ionic liquids need organic cations? Characterisation of $[\text{AlCl}_2 \cdot n\text{Amide}]^+ \text{AlCl}_4^-$ and comparison with imidazolium based systems / H.M.A. Abood, A.P. Abbott, A.D. Ballantyne, K.S. Ryder // *Chem. Commun.* 47 (2011) 3523.

124. Tsuda, T. Electrodeposition of Al-Zr Alloys from Lewis Acidic Aluminum Chloride-1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride Melt / T. Tsuda, C.L. Hussey, G.R. Stafford, O. Kongstein // *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) C447.

125. Abbott, A.P. Aluminium electrodeposition under ambient conditions / A.P. Abbott, R.C. Harris, Y.T. Hsieh, K.S. Ryder, I.W. Sun, // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 14675–14681.

126. Fang, Y. New ionic liquids based on the complexation of dipropyl sulfide and AlCl_3 for electrodeposition of aluminum / Y. Fang, X. Jiang, X.G. Sun, S. Dai // *Chem. Commun.* 51 (2015) 13286–13289.

127. Fang, Y. An AlCl₃based ionic liquid with a neutral substituted pyridine ligand for electrochemical deposition of aluminum / Y. Fang, K. Yoshii, X. Jiang, X.G. Sun, T. Tsuda, N. Mehio, S. Dai // *Electrochim. Acta.* 160 (2015) 82–88.

128. Земсков, Г.В. Осаждение алюминия из газовой фазы/ Земсков Г.В., Артющенко И. И. // *Защита металлов.* - 1970. - Т. 4. - № 4. - С. 473-474.

129. Пат. 2206632 Российская Федерация, МПК C22 C38/50 C22 C38/58. Двухслойная коррозионно-стойкая сталь/ Г.П. Карзов [и др.]; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие "Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов "Прометей", Гос. предприятие "Опытное конструкторское бюро "Гидропресс" - 2001121204/02; заявл. 27.07.2001; опубл. 26.06.2003.

130. Кравцов, Д.В. Влияние легирования ферритно-мартенситных сталей на их коррозионную стойкость в жидком свинце / Кравцов Д.В, Кохтев С.А., Мещеринова И.А. // *Вопросы атомной науки и техники.* – 2004. - №3. – С. 23-25.

131. Filippov, Yu.I. Acoustic detection of stress-corrosion cracking of nitrogen austenitic steels/ Yu.I. Filippov, V.V. Sagaradze, V.A. Zavalishin [et al.] // *The Physics of Metals and Metallography.* – 2014. V.115. - Issue 6. - С. 586–599.

132. Muller, G. Investigation on oxygen controlled liquid lead corrosion of surface treated steels / G. Muller, G. Schumacher, F. Zimmermann // *Journal of Nuclear Materials.* – 2000 - v. 278 - p. 85 – 95.

133. Sokolov, D. Modeling mechanical properties of steels with complex microstructure / Sokolov D., Vasilyev A., Ogoltcov. A. [et al.] // *In METAL 2014: 23rd Int. Conference on Metallurgy and Materials, 2014.* – С. 482-487.

134. Якушин, В.Л. Повышение коррозионной стойкости стали ЭП823 в жидком свинце путем ее обработки потоками высокотемпературной импульсной плазмы / Якушин В.Л. [и др.] // *Вопросы атомной науки и техники.* – 2005. - №3. – С. 128–133.

135. Alman, D.E. Wear of iron-aluminid intermetallic-based alloys and composites by hard particles / Alman D.E. [et al.] // *Wear.* – 2001. - Vol. 251. - № 1-12. – P. 875-884.

136. Дресвянников, А.Ф. Синтез интерметаллида Fe_3Al / Дресвянников А.Ф, Колпаков М.Е. // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. - №5. – С. 7-9.

137. Хансен, М. Структуры двойных сплавов / Хансен М., Андерко К.// Пер. с англ. Т. 1. – 1952. – С.107.

138. Gerashchenkov, D. Features of the Formation of Wear-Resistant Coatings from Powders Prepared by a Micrometallurgical Process of High-Speed Melt Quenching /Gerashchenkov, D. Farmakovskii, B. Bobkova, T. Klimov, V. // Metallurgist . - 2017. - Vol. 60. - Issue 9/10. – P. 1103-1112.

139. Bobkova, T.I. Plasma chemical synthesis of aluminum oxide nanopowders and their use as reinforcing components in microplasma sputtering of coatings / T.I. Bobkova, R.Yu. Bystrov, B.V. Farmakovskiy, A.G. Astashov, M.A. Sinaisky // Inorganic Materials: Applied Research. -- 2015, Vol. 6 - Issue 6. - С. 591–594.

140. 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. Vykova, S. N. Perevislov, A. N. Belyakov// Refractories and Industrial Ceramics. – 2019. – Vol. 60. – № 3. – P. 268-270.

141. 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., Быкова А.Д. [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2016. - № 10. – С. 30-35.

142. Клинков, С.В. Влияние активации поверхности на процесс газодинамического напыления/ Клинков С.В., Косарев В.Ф. // Физическая мезомеханика. - 2006. - Т. 6. - № 3. - С. 85–90.

143. Алхимов, А.П. Особенности деформирования микрочастиц при ударе о твердую преграду/ Алхимов А.П., Гулидов А.И., Косарев В.Ф.,

Нестерович Н.И. // Прикладная механика и техническая физика. - 2000. - Т. 41. - № 1. - С. 204–209.

144. Пат. 2354749 Российская Федерация, МПК С23С 24/04 В82В 3/00. Способ получения наноструктурированных функционально-градиентных износостойких покрытий. / Геращенко Д. А., Фармаковский Б. В., Васильев А. Ф., Горынин И. В.; заявитель и патентообладатель ФГУП "ЦНИИКМ "Прометей"; заявл. 04.12.07; опубл. 10.05.09.

145. Пат. 2763698 Российская Федерация, МПК С23С 28/00 С23С 24/08 С25D 11/08. Способ получения функционально-градиентных покрытий на металлических изделиях / Хорев А.В., Фот М.Г., Геращенко Д.А., Марков М.А., Пантелеев И.Б., Олонцев Е.О.; заявитель и патентообладатель ООО "Невский инструментальный завод"; заявл. 28.09.21; опубл. 30.12.21.

146. Тушинский, Л.И. Структура и свойства алюминиевых покрытий, нанесенных методом холодного газодинамического напыления/ Тушинский Л. И., Алхимов А. П., Косарев В. Ф., Плохов А. В., Мочалина Н. С. // Теплофизика и аэромеханика. - 2006. - Т. 13. - № 1. - С. 141–145.

147. Геращенко, Д.А. Исследование температуры потока в процессе холодного газодинамического напыления функциональных покрытий/ Д.А. Геращенко, Б.В. Фармаковский, А.Ф. Васильев, А.Ч. Машек // Вопросы материаловедения. - 2014. - № 2(77). - С. 87–96.

148. Алхимов, А.П. Исследование теплообмена сверхзвуковой плоской струи с преградой в условиях газодинамического напыления/Алхимов А.П., Клинков С.В., Косарев В.Ф. // Теплофизика и аэромеханика. - 2000. - Т. 7. - № 3. - С. 389–396.

149. Фридляндер, И.Н. Промышленные алюминиевые сплавы/ Фридляндер И. Н., Квасов Ф. И. - М.: Металлургия, 1984. 528 с.

150. Пат. 2493938 Российская Федерация, МПК В22F 9/16 С23С 16/44 В82У 30/00. Композиционный нанопорошок и способ его получения/ Григоров И.Г., Добринский Э.К., Ермаков А.Н., Зайнулин Ю.Г., Лужкова

И.В., Малашин С.И.; заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН; заявл. 26.12.11; опубл. 27.09.13.

151. Пат. 2460815 Российская Федерация, МПК С22С 1/04 В22F 9/04 В22F 1/02. Способ получения композиционного порошкового материала системы металл - керамика износостойкого класса/ Бурканова Е.Ю., Коркина М.А., Кузнецов П.А., Самоделкин Е.А., Фармаковский Б.В.; заявитель и патентообладатель ФГУП "ЦНИИ КМ "Прометей"; заявл. 22.09.10; опубл. 10.09.12.

152. Пат. 2371520 Российская Федерация, МПК С23С 26/00 В82В 3/00 С22С 1/04 В23Н 9/00. Композиционные электродные материалы для получения дисперсно-упрочненных наночастицами покрытий/ Замулаева Е.И., Кудряшов А.Е., Левашов Е.А.; заявитель и патентообладатель Государственный технологический университет "Московский институт стали и сплавов"; заявл. 25.07.08; опубл. 27.10.09.

153. Коберник, Н.В. Аргонодуговая наплавка износостойких композиционных покрытий/ Коберник Н.В., Чернышов Г.Г., Михеев Р.С.// Физика и химия обработки материалов. - 2009. - №1. - С. 51–55.

154. Пат. 2353689 Российская Федерация, МПК С22С 1/05 С22С 21/02. Порошковый композиционный материал и способ его получения/ Васенев В.В., Мироненко В.Н., Окунев С.А., Петрович С.Ю., Черепанов В.П.; заявитель и патентообладатель ОАО "Композит"; заявл. 15.11.06; опубл. 27.04.09.

155. Буше, Н.А. Подшипники из алюминиевых сплавов/ Буше Н.А. – М.: Транспорт, 1974. – С. 95-103.

156. Носкова, Н.И. Структура и трибологические свойства функциональных сплавов Al–Sn, Al–Sn–Pb и Sn–Sb–Cu, подвергнутых интенсивной пластической деформации / Носкова Н.И., Коршунов Л.Г., Вильданова Н.Ф., Корзников А.В., Чурбаев Р.В. // Вопросы материаловедения. – 2008. - № 2(54). – С. 71-81.

157. Pathak, J. P. Tribological behaviour of conventional Al–Sn and equivalent Al–Pb alloys under lubrication / J. P. Pathak, S. Mohan // *Bulletin of Materials Science*. - Vol. 26. - № 3. - 2003, pp. 315–320.

158. Isai, Rosales. Bismuth Effect on the Mechanical Properties of Antifriction Al-Sn Alloys / Isai Rosales, Gonzalo Gonzalez-Rodriguez, Jose Luis Gama, Rene Guardian // *Materials Sciences and Applications*.- 2014. № 5. С. 330-337.

159. Борисов. Ю.С. Газотермические покрытия из порошковых материалов / Борисов Ю.С., Харламов Ю.А., Сидоренко С.Л., Ардамовская Е. Н. - Киев: Наукова думка, 1987. – с. 25-60.

160. 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 Int. Conf. "Functional Nanomaterials and High-Purity Substances", FNM 2020", 2021. – С. 012011.

161. Geraschenkova, E.Y. Obtaining electrically conductive wear-resistant coatings using cold gas-dynamic spraying method/ Geraschenkova E.Y., Gerashchenkov D.A., Farmakovskiy B.V., Bystrov R.Y., Vykova 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.

162. Папырин, А.Н. Газодинамическое напыление. Экспериментальное исследование процесса напыления / Папырин А.Н., Алхимов А.П., Косарев В.Ф. // *ПМТФ*. - Т. 39 - № 2 - 1998. С. 182-188.

163. Геращенко, Д.А. Исследование адгезионной прочности композиционных армированных покрытий системы металл – неметалл, полученных методом холодного газодинамического напыления / Геращенко Д.А., Фармаковский Б.В., Самоделкин Е.А., Геращенко Е.Ю. // *Вопросы материаловедения*. 2014. - № 2(78). - С. 103-117.

164. 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.

165. Oryshchenko A.S. Aluminum matrix functional coatings with high microhardness on the basis of Al-Sn + Al₂O₃ composite powders fabricated by cold gas dynamic spraying / Oryshchenko A.S., Gerashchenkov D.A. // Inorganic Materials: Applied Research. - 2016. - Т. 7. - № 6. - С. 863-867.

166. Геращенко, Д.А. Разработка технологического процесса нанесения покрытий методом «холодного» газодинамического напыления на основе армированных порошков системы Al – Sn + Al₂O₃ // Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – СПб., 2015.

167. Пат. 2413024 Российская Федерация, МПК С22С 21/00 В82В 3/00. Износ-коррозионно-стойкий сплав на основе алюминия для наноструктурированных покрытий/ Геращенко Д.А., Сомкова Е.А., Быстров Р.Ю., Фармаковский Б.В., Васильев А.Ф.; заявитель и патентообладатель ФГУП "ЦНИИ КМ "Прометей"; заявл. 16.11.09; опубл. 27.02.11.

168. Пат. 2439198 Российская Федерация, МПК С23С 24/04 С23С 30/00. Способ получения износостойкого композиционного наноструктурированного покрытия / Быстров Р.Ю., Васильев А.Ф., Геращенко Д.А., Земляничин Е.Ю., Маренников Н.В., Самоделкин Е.А., Сергеева О.С., Фармаковский Б.В.; заявитель и патентообладатель ФГУП "ЦНИИ КМ "Прометей"; заявл. 29.09.08; опубл. 10.01.12.

169. Русин, Н.М. Формирование слоя переноса при сухом трении сплава Al-Sn по стали / Русин Н.М., Скоренцев А.Л., Власов И.В. // Сборка в машиностроении, приборостроении. – 2017. - №. 9 – С.415-420.

170. Гаркунов, Д.Н. Триботехника (износ и безызносность)/ Гаркунов Д.Н. - МСХА, 2001 - С. 616.

171. Браун, Э.Д. Основы трибологии (трение, износ, смазка)/ Браун Э.Д. и др.: Ред., Центр «Наука и техника», 1995. – С. 778.

172. Дрючин, Д.А. Основы триботехники на автомобильном транспорте: Методические указания/ Дрючин Д.А., Калимуллин Р.Ф., Якунин Н.Н. - Оренбург: ОГУ, 2001 - С. 48.
173. Справочник по триботехнике: в 3-х т./ Чичинадзе А. В., - М. Хебды, Ред., Машиностроение, 1989. - С 55.
174. Богодухов, С. И., Материаловедение и технологические процессы в машиностроении: учеб. пособие для студ. Вузов/ С. И. Богодухов. - Ред., Старый Оскол: ТНТ, 2013. - С. 560.
175. Богодухов, С.И. Технологические процессы в машиностроении: учебник для студентов высших учебных заведений/ С. И. Богодухов. - Ред., Старый Оскол: ТНТ, 2013. - С. 624.
176. Богодухов, С.И. Свойства машиностроительных материалов/ Богодухов С. И., Проскурин А. Д., Козик Е. С. - учеб. пособие для вузов, Оренбург: ГОУ ОГУ, 2009. - С. 203.
177. Li, X. Current-sensor-based feed cutting force intelligent estimation and tool wear condition monitoring/ Li X., Djordjevich A., Venuvinod P.K., IEEE Transactions on Industrial Electronics. – 2000 - Vol. 47. - pp. 697-702.
178. Майоров, А.А. Цифровые технологии в неразрушающем контроле/Майоров А.А. // Сфера. Нефть и Газ. - 2010. - №1. - С. 26-37.
179. Dolinšek, S. Acoustic emission signals for tool wear identification/ Dolinšek S., Kopač J. // Wear. – 1999. - V. 225–229. - Part 1. - P. 295-303.
180. Wahl, K.J. Observing Interfacial Sliding Processes in Solid–Solid Contacts/ Wahl K.J., Sawyer W.G. //MRS Bulletin. – 2008. - V.33. - P.1159-1167.
181. Маркова, Л.В. Трибодиагностика машин/ Л.В. Маркова, Н.К.Мышкин - Минск. Бел.наука, 2005. - 231 с.
182. / Hase, A. Correlation between features of acoustic emission signals and mechanical wear mechanisms/ Hase A., Mishina H., Wada M. // Wear. -2012. - V. 292–293. - P. 144-150.

183. Löhr, M. In situ Acoustic Emission for wear life detection of DLC coatings during slip-rolling friction/ Löhr M., Spaltmann D., Binkowski S., Santner E., Woydt M. // Wear. – 2006. - V. 260. - P.469-478.

184. Баранов, В.М. Акустическая эмиссия при трении/ Баранов В.М., Кудрявцев Е.М., Сарычев Г.А., Щавелин В.М. - М. : Энергоатомиздат, 1998. – С. 40-50

185. Holmberg, K. Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering, 2nd Edition/ K. Holmberg, A. Matthews// Imprint: Elsevier Science, 2009 – P.576.

186. Батищев, А.Н. Восстановление и упрочнение деталей из алюминиевых сплавов микродуговым оксидированием/ Батищев А.Н., Кузнецов Ю.А. - Орел: Орел ГАУ, 2001. – 99 с.

187. Кузнецов, Ю.А. Износостойкость покрытий при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов/ Кузнецов Ю.А.// Использование научного потенциала вузов в решении проблем научного обеспечения АПК в России. Материалы Международной научно-практической конференции. – ОрелГАУ, 2001. – С. 229–230.

188. Алимов, В.Х. Оценка стабильности электролита при плазменно-электролитическом оксидировании деталей. Аграрная наука – основа успешного развития АПК и сохранения экосистем/ Алимов В.Х., Кузнецов Ю.А.// Материалы Международной научно-практической конференции, 2012. – С. 251-254.

189. Суминов, И.В. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов/ под общ. ред. И.В Суминова - М: Техносфера, 2011. - С.200.

190. 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.

191. Пат. 2714015 Российская Федерация, МПК C25D 11/08. Способ получения покрытий / Улин И.В., Красиков А.В., Марков М.А., Быкова АД.;

заявитель и патентообладатель НИЦ "Курчатовский институт" - ЦНИИ КМ "Прометей"; заявл. 01.11.19; опубл. 02.11.20.

192. Пат. 2238352 Российская Федерация, МПК C25D 11/02. Способ получения покрытий Казанцев И.А., Кривенков А.О., Розен А.Е., Скачков В.С.; заявитель и патентообладатель Пензенский государственный университет; заявл. 02.09.03; опубл. 20.10.04.

193. Слободов, А.А. Аспекты термодинамического моделирования микродугового оксидирования алюминия и его сплавов в водных боратных электролитах/Слободов А.А., Марков М.А., Красиков А.В., Быкова А.Д., Кравченко И.Н., Кузнецов Ю.А., Беляков А.Н.// Проблемы машиностроения и автоматизации. – 2021. - № 2. - С. 58-71.

194. Uspensky, A. Thermodynamic physico-chemical modelling and calculation for the synthesis process of modern functional materials/ Uspensky A., R Ralys, D Kremnev, M Radin, A Slobodov // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 175 (2017) 012024 (6pp).

195. Uspensky, A. On the synthesis atmosphere influence in the technology of complex composite materials in the wide temperature range/ Uspensky A., S Yavshits, V Lipin, P Zhigalov, A Slobodov // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 175 (2017) 012018 (7pp).

196. Suvorov, S.A. Thermodynamic simulation of the behavior of a carbonized refractory/ Suvorov S.A., Slobodov, A.A., Bocharov S.V., Borzov, D.N., Matuzenko, M.Yu.// Refractories and Industrial Ceramics. – 2003 - V.44. - № 2. - P.84-88.

197. Slobodov, A. Applicability of thermodynamic modelling of phase-chemical composition and rheological properties for multi-component natural and technological objects/ Slobodov A., Uspenskiy A., Yavshits S., Mischenko A. // Journal of Silicate Based and Composite Materials, Vol.67, No.4 (2015), P.164–167.

198. 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.

199. Gorshkova R. Physico-chemical and molecular-mass parameters of pectin polysaccharides obtained under high temperatures and pressures/ Gorshkova R., Khalikov D., Slobodova D., Uspensky A., Slobodov A. // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 1045 (2018) 012014.

200. Debye, P. Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunkterniedrigung und verwandte Erscheinungen/ Debye P., Huckel E. Zur // Physik. Z. - 1923. - Bd.24, № 9. - C.185-206.

201. Kielland, J. Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions/ Kielland J. // J. Amer. Chem. Soc. - 1937. -V.59, № 9. - P.1675-1681.

202. Davies, C.W. The extent of dissociation of salts in water. Part VIII. An equation for the mean ionic activity coefficient of an electrolyte in water and a revision of the dissociation constants of some sulphates/ Davies C.W.// J. Chem. Soc. -1938. - № 11. - P. 2093-2098.

203. Kritskii, V. G. Predicting Growth of Deposits on Fuel Assemblies of VVER-440 Reactors/ Kritskii V. G., Slobodov A.A.// Thermal Engineering. - 2009. - V.56. -№ 5. - P.387-389.

204. Slobodov, A.A. Thermodynamic modeling of phase-chemical transformations and equilibrium in multicomponent natural and industrial waters/ Slobodov A. A., A. B. Uspenskiy, S. G.Yavshits, V. A. Lipin, V. G. Kritskiy // WIT Transactions on Engineering Sciences. – 2017. - Vol.115. – P.35-42.

205. Zarembo, V.I. Reference values of Gibbs Energy of formation for ions and ionic associates in an aqueous solution at high values of state variables/ Zarembo V. I., Puchkov L.V. // Teplophysics Review - Heatphysical properties of substances. - M.: IVTAN, 1984. – № 2(46). - 106 p.

206. 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.

207. 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., Farmakovskiy B.V.// Key Engineering Materials. – 2019. - Vol. 822. – P. 768-773.

208. Bobkova, T.I. Creation of composite nanostructured surface-reinforced powder materials based on Ti/WC and Ti/TiCN used for coatings with enhanced hardness/ Bobkova T.I., Farmakovskii B.V., Bogdanov S.P.// Inorganic Materials: Applied Research. 2016 Nov 1;7(6):855-62.

209. 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: Conf. Series.- 1990 (2021) 012066.– 1-5.

210. 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.

211. Пат. 2354749 Российская Федерация, МПК C23C 24/04 B82B 3/00. Способ получения наноструктурированных функционально-градиентных износостойких покрытий/ Горынин И.В., Фармаковский Б.В., Геращенко Д.А., Васильев А.Ф. ; заявитель и патентообладатель ФГУП "ЦНИИ КМ "Прометей"; заявл. 12.04.07; опубл. 10.05.09.

212. Фармаковский, Б.В. Износостойкие функционально-градиентные покрытия на основе квазикристаллов, полученные методом сверхзвукового холодного газодинамического напыления / Фармаковский Б.В., Геращенко Д.А., Быстров Р.Ю., Васильев А.Ф., Улин И.В., Бобкова Т.И. / Вопросы материаловедения. - 2017. - Т. 90. - № 2. - С. 130-135.

213. 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.

214. 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.

215. 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.

216. Марков, М.А. Формирование износ- и коррозионностойких покрытий микродуговым оксидированием алюминия/ Марков М.А., Быкова А.Д., Красиков А.В., Фармаковский Б.В., Геращенко Д.А. // Новые огнеупоры. - 2018. - № 4. - С. 124-133.

217. Марков, М.А. Комбинированные технологии получения функциональных покрытий для изделий авиационной и морской техники/ Марков М.А.// В книге: Актуальные проблемы прочности. Монография. Под редакцией В.В. Рубаника . Молодечно. - 2020. - С. 34-38.

218. 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. Vykova, A. M. Makarov, Yu. A. Fadin// Russian Journal of Applied Chemistry. – 2019. V. 92. - № 7. – P. 875–882.

219. Марков, М.А. «Комбинированные технологии получения функциональных покрытий для изделий авиационной и морской техники» // В сборнике: Климат-2021: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы. Материалы VI Всероссийской научно-технической конференции. – Москва. - 2021. - С. 185-192.

220. Grytsenko, K.P. Protective applications of vacuum-deposited perfluoropolymer films / Grytsenko K.P., Kolomzarov Yu.V., Belyaev O.E.// Schrader Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. -2016. -V. 19. - № 2. - P. 139-148.

221. Bodas, D. S. Deposition of PTFE thin films by RF plasma sputtering on 100 silicon substrates / D. S. Bodas, A. B. Mandale, S. A. Gangal // Appl. Surf. Sci. 245, 202 - 2005.

222. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем/ под ред. Лякишева Н.П.: Машиностроение. - 1996-2000. – С. 203.

223. Пат. 2695718 Российская Федерация, МПК C23C 28/00 C23C 24/04 B82B 1/00. Способ нанесения износостойкого покрытия на сталь / Васильев А.Ф., Красиков А.В., Ешметьева Е.Н., Марков М.А., Бобкова Т.И., Орданьян С.С.; заявитель и патентообладатель ФГУП "ЦНИИ КМ "Прометей"; заявл. 27.01.17; опубл. 25.07.19.

224. Пат. 2678045 Российская Федерация, МПК C23C 28/02. Способ получения керамоматричного покрытия на стали, работающего в высокотемпературных агрессивных средах / Марков М.А., Красиков А.В., Улин И.В., Геращенко Д.А., Орыщенко А.С., Кузнецов П.А., Васильев А.В., Быкова А.Д.; заявитель и патентообладатель НИЦ "Курчатовский институт" - ЦНИИ КМ "Прометей"; заявл. 10.01.18; опубл. 22.01.19.

225. 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. Vykova, D.A. Gerashchenkov, A.M. Makarov, S.N. Perevislov// Key Engineering Materials. – 2019. - Vol. 822. – P. 752-759.

226. Перминов, В.П. Материаловедение и технология материалов : учеб. Пособие для вузов / Перминов В.П., Неронов В.А. – Новосибирск: СГГА. - 2008. - С. 91-92.

227. Перевислов, С.Н. Свойства композиционной керамики на основе SiC и Si₃N₄ с наноразмерной составляющей / С.Н. Перевислов, Д.Д. Несмелов // Стекло и керамика. – 2016. – № 7. – С. 15–17.

228. Перевислов, С.Н. Горячепрессованные керамические материалы в системе SiC-YAG / С.Н. Перевислов, А.С. Лысенков, Д.Д. Титов, М.В. Томкович // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53, № 2. – С. 206–211.

229. Перевислов, С.Н. Ударопрочные керамические материалы на основе карбида кремния / С.Н. Перевислов, И.А. Беспалов // Письма в журнал технической физики. – 2017. – Т. 43, № 15. – С. 73–78.

230. Перевислов, С.Н. Микроструктура и механические свойства LPSSiC-материалов с высокодисперсной спекающей добавкой / С.Н. Перевислов, И.Б. Пантелеев, А.П. Шевчик, М.В. Томкович // Новые огнеупоры. – 2017. – № 10. – С. 42–47.

231. Bykova, A.D. Technological Aspects of Obtaining Functional Coatings Based on Silver by the Method of Cold Gas-Dynamic Spraying/ Bykova A.D., Farmakovskiy 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.

232. Markov, M.A. Study of the microarc oxidation of aluminum modified with silicon carbide particles/ Markov M.A., Previslov 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.

233. Бойцов, А.Г. Упрочнение поверхностей деталей комбинированными способами/ Бойцов А.Г., Машков В.Н., Смоленцев В.А., Хворостухин Л.А. - Москва, 1998. - 98 с.

234. Бурумкулов, Ф.Х. Электроискровые технологии восстановления и упрочнения деталей машин и инструментов (теория и практика)/ Бурумкулов Ф.Х., Лезин П.П., Сенин П.В. и др. - Саранск: типография Красный Октябрь, 2003. - 504 с.

235. Верхотуров, А.Д. Формирование поверхностного слоя металлов при электроискровом легировании/ Верхотуров А.Д. – Владивосток: Дальнаука, 1995. – 323 с.

236. Бородин, И.Ф. Автоматизация технологических процессов/ Бородин И.Ф., Судник Ю.А. - М.: Колос, 2004. - 344 с.

237. Давыдов, В.М. Интеллектуальная система управления процессом электроискрового легирования (ЭИЛ)/ В.М. Давыдов, Д.Д. Якуба, Е.А.

Ледков С.Н. Химухин, А.В. Никитенко// Вестник ТОГУ. - 2014. - № 2(33). – С. 55-57.

238. Ivanov, V. On electrodeposition of thick coatings of increased continuity/ Ivanov V. I., Burumkulov F. Kh.// In: Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2014. - Vol. 50. - Issue 5. - pp 377-383.

239. Исхакова, Г.А. Структурное и фазовое состояние частиц карбида вольфрама синтезированных в электроискровом разряде/ Исхакова Г.А., Марусина В.И. // Порошковая металлургия. – 1989. - №10. - С. 13–18.

240. верхотуров, А.Д. Электродные материалы для электроискрового легирования / А.Д. Верхотуров, И.А. Подчерняева, Л.Ф. Прядко. – М.: Наука, 1988. – 224 с.

241. 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.

242. Батищев, А.Н. Восстановление и упрочнение деталей из алюминиевых сплавов микродуговым оксидированием / Батищев А.Н., Кузнецов Ю.А. - Орел: Орел ГАУ, 2001. - С. 99.

243. Корш, С.В. Технология микродугового оксидирования из титановых и алюминиевых сплавов/ Корш С.В. //Прогрессивные материалы и технологии. 1993. - № 1.- С. 188-189.

244. Кузнецов, Ю.А. Влияние модуля силиката на технологические свойства покрытий / Кузнецов Ю.А., Косенко А.В., Казански В.А. // Вестник ОрелГАУ. - 2011. - №2(29). - С. 97-101.

245. 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.

246. 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.

247. 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/

248. 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.

249. Марков, М.А. Комбинированные технологии получения износостойких и коррозионностойких покрытий на алюминии и его сплавах для изделий авиационной и морской техники, как альтернатива анодированию// В сборнике докладов Международной технической конференции «Коррозия, старение и биостойкость материалов в морском климате» ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, г. Геленджик. – 2018. - С. 124-134.

250. Пат. 2680144 Российская Федерация, МПК В01J 32/00 В01J 35/00 В01J 37/025 В01J 37/08 В01J 35/04 В01J 23/02 В01J 23/10 В01J 23/755 В01J 23/78 В01J 23/83. Носитель катализатора на металлической основе и способ его приготовления/ Геращенко Д.А., Красиков А.В., Марков М.А., Улин И.В., Шишкова М.Л., Яковлева Н.В.; заявитель и патентообладатель НИЦ "Курчатовский институт" - ЦНИИ КМ "Прометей"; заявл. 12.12.17; опубл. 18.02.19.

251. Пат. 2543584 Российская Федерация, МПК С25D 3/12. Электролит на водной основе для никелирования изделий из стали, алюминия, титана, меди и их сплавов/ А.В. Красиков, А.А. Ежов; заявитель и

патентообладатель ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей»; заявл. 19.07.13; опубл.10.03.15.

252. Пат. 2713763 Российская Федерация, МПК C25D 11/02 C25D 15/00. Способ получения беспористого композиционного покрытия / Орыщенко А.С., Марков М.А., Красиков А.В., Быкова А.Д., Беляков А.Н.; заявитель и патентообладатель НИЦ "Курчатовский институт" - ЦНИИ КМ "Прометей"; заявл. 01.07.19; опубл. 07.02.20.

253. Пат. 2471021 Российская Федерация, МПК C25D 15/00 C25D 11/20. Способ получения нанокompозитных покрытий/ Леонов В.П., Малинкина Ю.Ю., Молчанова Н.Ф., Чудаков Е.В., Щербинин В.Ф.; заявитель и патентообладатель ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей»; заявл. 20.04.11; опубл. 27.12.12.

254. 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.

255. Cavaliere, P. Cold-Spray Coatings, Recent Trends and Future Perspectives/ Cavaliere P., Ed. - Springer International Publishing AG: Cham, Switzerland, 2018. – С. 10-15.

256. 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/ Kuznetsov Y., Kravchenko I., Gerashchenkov D., Markov M., Davydov V., Mozhayko A., Dudkin V., Bykova A.// Energies. - 2022. - Т. 15. - № 3. - P. 912.

257. Барыкин, Н.В. Разработка технологии восстановления и упрочнения деталей из алюминиевых сплавов микродуговым окислением. Автореф. дис. канд. техн. наук.: 05.20.03. - М., 1994. - 19 с.

258. 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.

259. 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.

260. Ажогин, Ф.Ф. Гальванотехника. Справочник/ Под ред. А.М. Гринберга, А.Ф. Иванова, Л.Л. Кравченко. - М.: Металлургия, 1987. - 796 с.

261. Комаров, А.И. Сб. науч. статей: Наноструктуры в конденсированных средах/ Комаров А.И., Витязь П.А., Комарова В.И., Рожкова Н.Н., Золотая П.С.// Минск, 2016. - С. 14–20.

262. Калиниченко, А.С. Современные методы и технологии создания и обработки материалов/ Калиниченко А.С., Комаров А.И., Комарова В.И., Мешкова В.В., Искандарова Д.О., Фролов Ю.И. // Сб. науч. труд. в 3 кн. Минск, 2017. - С. 176–181.

263. Kuznetsov, Yu.A. Investigation of internal stresses in thin layer oxide coatings on aluminum alloys/ Kuznetsov Yu.A., Kolomeichenko A.V., Goncharenko V.V., Kravchenko I.N. // Materials Science Forum. - 2019. - Т. 968. - С. 153–160.

264. Dehnavi, V. Eflfect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behavior/ Dehnavi V., Li LuanB., Shoemith D. Liu X., Rohani S.// Surface & Coatings Technology. - 2013. - Vol. 226. - P. 100–107.

265. Lei, W. Microarc oxidation of 2024 Al alloy using spraying polar and its influence on microstructure and corrosion behavior/ Lei W., Yaming Wang, Ying Jin, Bing Liu, Yu Zhou, Dongbai Sun. // Surface & Coatings Technology. - 2013. - Vol. 228. - P. 92–99.

266. 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.

267. Perevislov, S.N. Production of ceramic materials based on sic with low-melting oxide additives/ Perevislov S.N., Lysenkov A.S., Titov D.D., Tomkovich M.V., Kim K.A. et al. // Glass and Ceramics. - 2019. - V. 75. - № 9–10. - P. 400–407.

268. Perevislov, S.N. Properties of SiC and Si₃N₄ based composite ceramic with nanosize component/ Perevislov S. N., Perevislov S. N., Nesselov D. D.// Glass and Ceramics. - 2016. - V. 73. - № 7–8. - P. 249–252.

269. Кузнецов, Ю.А. Особенности механической обработки оксидно-керамических покрытий, полученных плазменно-электролитическим оксидированием/ Кузнецов Ю.А., Кравченко И.Н., Гончаренко В.В., Глинский М.А.// Технология металлов. - 2017. - №10. - С. 18–24.

270. 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.

271. Дроздов, Ю.Н. Метод выбора керамических материалов для пары трения кулачок-толкатель/ Дроздов Ю.Н., Хуршудов А.Г., Панин В.И. // Трение и износ. – 1991. – Т. 14. – №3. – С. 479-486.

272. Kato, K. Wear of advanced ceramics// Kato K., Adachi K. / Wear. – 2002. - V.253. - P. 1097–1104.

273. Poser, K. Development of Al₂O₃ based ceramics for dry friction system/ Poser K., Zum Gahr K.-H., Schneider J. // Wear. -2005. - V. 259. - P.529–538.

274. Medvedovski, E. Wear-resistant engineering ceramics/ Medvedovski E. // Wear 249 (2001) 821–828.

275. Демкин, Н.Б. Контактное шероховатых поверхностей/ Демкин Н.Б. - М. Наука, 1970. - 227 с.

276. Табенкин, А.Н. Шероховатость, волнистость, профиль. Международный опыт/ Табенкин А.Н., Тарасов С.Б., Степанов С.Н. - СПб.: Изд-во Политехнического ун-та, 2007. - 136 с.

277. Пат. 2658129 Российская Федерация, МПК G01N 3/56. Способ оценки износостойкости керамических материалов по изменению параметра шероховатости Rt / Фадин Ю.А., Марков М.А., Красиков А.В., Ешметьева Е.Н., Быкова А.Д., Вихман С.В., Пантелеев И.Б.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО "Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)"; заявл. 10.03.17; опубл. 19.06.18.

278. 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.

279. 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.

280. Трефилова, Н.В. Анализ современных методов нанесения защитных покрытий/ Трефилова Н.В. // Современные наукоемкие технологии. – 2014. – № 10. – С. 67-67.

281. Берлин, Е.Б. Получение тонких пленок реактивным магнетронным напылением/ Берлин Е.Б., Сейдман Л.А. - М.: Техносфера, 2014. -260 с.

282. Holmberg, K. Coatings tribology/ Holmberg K., Matthews A.// Elsevier Science, 1994. - 457 p.

283. Novak, R. Tribological analysis of thin films by pin-on-disc: Evaluation of friction and wear measurement uncertainty/ Novak R., Polcar T.//Tribology International.- 2014. - Vol. 74. - P. 154-163.

284. 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.

285. Кинетика изнашивания керамик: Диссертация кандидата технических наук: 05.02.04 / Безенкина Ольга Сергеевна. - Санкт-Петербург. - 2013. – С. 40-60.

286. 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.

287. Пат. 2751459 Российская Федерация, МПК G01N 29/14. Способ оценки износостойкости тонкослойных керамических покрытий с применением метода акустической эмиссии / Фадин Ю.А., Марков М.А., Красиков А.В., Быкова А.Д., Беляков А.Н, Герашенков Д.А.; заявитель и патентообладатель НИЦ "Курчатовский институт" - ЦНИИ КМ "Прометей"; заявл. 14.07.21; опубл. 02.11.20.

288. Сергиенко, В.П. Вибрация и шум в нестационарных процессах трения/ Сергиенко В.П., Бухаров С.Н. - Минск: Беларуская наука, 2012. - С. 346.

289. Свиреденок, А.И. Акустические и электрические методы в триботехнике/ Свиреденок А.И., Мышкин Н.К., Калмыкова Т.Ф., Холодилов О.В. - Минск: Наука и Техника, 1987. – С. 98.

290. Щавелин, В.М. Акустический контроль узлов трения ЯЭУ/ Щавелин В.М., Сарычев Г.А. – Москва: Энергоатомиздат, 1988. – С. 50.

291. Колубаев, А.В. Генерация звука при трении скольжения / Колубаев А.В., Колубаев Е.А., Вагин И.Н., Сизова О.В. // Письма в ЖТФ. – 2005. - т. 31. - № 19. - С. 6-12.

292. Шибков, А.А. Исследование механизма низкочастотной дискретной акустической эмиссии в ходе прерывистой ползучести алюминиевого сплава / Шибков А.А., Желтов М.А., Гасанов М.Ф., Золотов А.Е. // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. - № 12. - С. 2363-2369.

293. Смоленцев, Н.К. Основы теории вейвлетов. Вейвлеты в MATLAB/ Смоленцев Н.К. – М.: ДМК Пресс, 2005. – С. 304.

294. Добрынин, С.А. Частотно-временной анализ акустических сигналов звукового диапазона, генерируемых при трении стали Гадфильда / С.А. Добрынин, Е.А. Колубаев, А.Ю. Смолин, А.И. Дмитриев // Письма в ЖТФ. - 2010. Т. 36. - № 13. - С.47-53.

295. Дьяконов, В.П. Вейвлеты. От теории к практике / В. П. Дьяконов. - М.: СОЛОН-Пресс, 2004. – С. 400.

296. Владимиров, В.И. Физическая природа разрушения металлов/ Владимиров В.И. - М.: Metallurgy, 1984. – С. 50-60.

297. Гусев, О.В. Акустическая эмиссия при деформировании монокристаллов тугоплавких металлов/ Гусев О.В. - М.: Наука, 1982. - С. 108.

298. 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.

299. 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.

300. 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.



НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»-
ЦНИИ КМ «Прометей»

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального
директора



И.В. Лишевич

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

№ 11.131 - 01 - 2018

от « 17 » апреля 2018 г.

Телефон (812) 274-17-29

E-mail: mail@crism.ru

1. Наименование Заказчика испытаний

НИО-35 НПК-3 НИЦ «Курчатовский институт- ЦНИИ КМ «Прометей»

(предприятие-изготовитель, потребитель, орган торговли с указанием адреса)

2. Наименование продукции и дата получения испытуемых образцов

Стальные образцы-цилиндры с керамическим покрытием:

№№ 1п; 2п; 3п (покрытие получено на режиме постоянного тока);

№№ 4и; 5и; 6и (покрытие получено на режиме импульсного тока);

№ 7 - образец без покрытия.

Образцы для испытаний переданы 09.03.2018г. представителем НИО-35.

3. Краткая характеристика испытуемого образца

Образцы изготовлены из прутка нержавеющей стали марки 14X17H2 Ø 20 мм, длина образца 10 мм.

4. Вид испытаний: Испытания металлических образцов с керамическим покрытием на коррозионную стойкость в условиях воздействия нейтрального соляного тумана

5. Нормативно-технические документы, используемые при испытаниях, в т.ч. методики:

ГОСТ 9.308 (метод 1)

6. Количество испытанных образцов и дата проведения испытаний

7 образцов

испытания проведены с 12 февраля по 13 апреля 2018 г.

7. Испытательное оборудование:

- Камера соляного тумана VSN 500 (аттестат № 254/229-17, срок действия до 23.11.2018г.);
- Линейка измерительная металлическая (свид-во о поверке № 0080028, срок действия до 07.06.2018г.).

8. Метрологическая аттестация оборудования

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, ФБУ «Тест-Санкт-Петербург»

9. Место проведения испытаний

«Лаборатория лакокрасочных материалов и ускоренных лабораторных испытаний» № 131, НПК-11 НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» аккредитованной в составе испытательной лаборатории «Судоатомэнерготест» (Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.21АЯ29) и имеющей свидетельство РМРС о признании испытательной лаборатории от 21.04.2017 № 17.008.30.314.

10. Методика испытаний:

Коррозионную стойкость покрытий проверяли испытанием образцов в нейтральном соляном тумане при температуре (35 ± 2) °С в течение 1000 часов в соответствии с ГОСТ 9.308-85.

Испытания выполняли следующим образом:

Образцы помещали в центр камеры соляного тумана вертикально изолированной частью вниз на расстоянии 40-50 мм друг от друга и 200 мм от дна камеры, выдерживали при температуре (35 ± 2) °С и концентрации хлористого натрия в непрерывно распыляемом растворе (50 ± 5) г/дм³, рН раствора в пределах 6,5-7,2. Изменение состояния покрытий (наличие коррозионных разрушений) определяли путем визуального осмотра через 24, 96, 240, 400 и 1000 часов испытаний.

11. Результаты испытаний

Результаты визуального осмотра приведены в таблице.

№№ образцов	Вид поверхности образца				
	через 24 ч	через 96 ч	через 240 ч	через 400 ч	через 1000 ч
1п	Без изменений (б/и)	б/и	б/и	Незначительные изменение цвета покрытия за счет появления продуктов коррозии белого цвета по всей поверхности	Изменение цвета покрытия (посветление) за счет увеличения наличия продуктов коррозии белого цвета по всей поверхности
2п	б/и	б/и	б/и	Незначительные изменение цвета покрытия за счет появления продуктов коррозии белого цвета по всей поверхности	Изменение цвета покрытия (посветление) за счет увеличения наличия продуктов коррозии белого цвета по всей поверхности
3п	б/и	б/и	б/и	Незначительные изменение цвета покрытия за счет появления продуктов коррозии белого цвета по всей поверхности	Изменение цвета покрытия (посветление) за счет увеличения наличия продуктов коррозии белого цвета по всей поверхности
4и	б/и	б/и	б/и	б/и	Единичные пятна продуктов коррозии белого цвета в нижней половине образца
5и	б/и	б/и	б/и	б/и	б/и
6и	б/и	б/и	б/и	Единичные пятна продуктов коррозии белого цвета (5 шт.) в верхней половине образца	Единичные пятна продуктов коррозии белого цвета (5 шт.) в верхней половине образца (размер и их количество не изменилось)
7 (сравнительный без Пк)	б/и	б/и	На образце наблюдаются продукты коррозии рыжего цвета	Продукты коррозии рыжего цвета	Продукты коррозии рыжего цвета

Из данных таблицы следует, что после 1000 ч испытаний в нейтральном соляном тумане на всех образцах с керамическим покрытием, полученным в режиме постоянного тока, наблюдаются продукты коррозии белого цвета по всей

поверхности. На образцах с керамическим покрытием, полученным в режиме импульсного тока, на двух образцах из трех наблюдаются единичные пятна продуктов коррозии белого цвета, при этом цвет покрытия не изменился в процессе испытаний. На сравнительном образце (без покрытия) наблюдается интенсивная коррозия в виде продуктов коррозии рыжего цвета.

Фото образцов после испытаний приведены в приложении А к протоколу на рисунках 1÷5.

12. Выводы

12.1 Проведены испытания металлических образцов с керамическим покрытием, полученным в режиме постоянного и импульсного тока на коррозионную стойкость в условиях воздействия нейтрального соляного тумана в течение 1000 ч.

12.2 По результатам испытаний наилучшей коррозионной стойкостью к воздействию нейтрального соляного тумана обладают образцы с керамическим покрытием, полученным в режиме импульсного тока.

13. Настоящий протокол распространяется только на образцы продукции, подвергнутые испытаниям.

14. Копирование или частичная перепечатка протокола не допускается.

Руководитель испытаний
Зам. начальника лаборатории


Н.Ф. Обыденных

Инженер 1 категории


А.С. Орлова

Приложение А
к протоколу испытаний №11.131-01-2018
от «17» апреля 2018г.



Рис. 1 - Фото образцов с керамическим покрытием, полученном на режиме постоянного тока до испытаний на коррозионную стойкость в нейтральном соляном тумане



Рис. 2 – Фото образцов с керамическим покрытием, полученном на режиме постоянного тока после 1000 часов испытаний на коррозионную стойкость в нейтральном соляном тумане



Рис. 3 – Фото образцов с керамическим покрытием, полученном на режиме импульсного тока до испытаний на коррозионную стойкость в нейтральном соляном тумане



Рис. 4 – Фото образцов с керамическим покрытием, полученном на режиме импульсного тока после 1000 часов испытаний на коррозионную стойкость в нейтральном соляном тумане



Рис. 5 – Фото образца №7 (без покрытия) после 1000 часов испытаний на коррозионную стойкость в нейтральном соляном тумане

Акт

об использовании результатов диссертационной работы

Маркова Михаила Александровича

«Функционально-градиентные керамические покрытия, полученные с применением метода микродугового оксидирования»

ООО "Научно-производственное предприятие "Металлокерамические композиционные материалы" подтверждает, что в период с 2018 по 2022 гг. использовал керамические антифрикционные покрытия, полученные М.А. Марковым в рамках диссертационного исследования, для решения производственных задач при разработке ТУ 196810-001-82758991-2016 «Изделия антифрикционные из порошковых твердых сплавов» для пар трения изделий машиностроения.

Разработанные М.А. Марковым керамические покрытия на титановых сплавах с наилучшими показателями коэффициента трения представлены в таблице.

Таблица – Антифрикционные пары трения

Титановый стержень (BT-1.0) с покрытием	Контртело, титановый диск (BT-1.0) с покрытием	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

Директор ООО «НПП «МетКом»



С.А. Персинин

Акт

об использовании результатов диссертационной работы

Маркова Михаила Александровича

«Функционально-градиентные керамические покрытия, полученные с применением метода микродугового оксидирования»

В диссертационной работе докторанта кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов Санкт-Петербургского государственного Технологического института (Технического университета) Маркова Михаила Александровича, предоставленной на соискание ученой степени доктора технических наук, разработаны износостойкие и коррозионностойкие керамические покрытия для защиты металлических материалов.

Изготовленные диссертантом перспективные керамические покрытия на стальной основе были подвергнуты диагностическим испытаниям в Обществе с ограниченной ответственностью «Невский инструментальный завод» (ООО «НевИЗ»), непосредственно в паре трения «статор – поршень гидромотора» прототипной модели трактора отечественного производства. Результаты испытаний показывают высокую износостойкость керамических покрытий, на уровне более дорогих иностранных аналогов (гидромоторы производства Poclain Hydraulics).

По результатам испытаний изготовлена опытная партия элементов гидромоторов с керамическими покрытиями для оценки ходовых характеристик макетного прототипа трактора.

ООО «НевИЗ» подтверждает, что использует разработки М.А. Маркова при решении производственных задач, а также в качестве научно-технического задела.

Генеральный директор ООО «НевИЗ»



А.В. Хорев



**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт машиноведения им. А.А. Благонравова
Российской академии наук
(ИМАШ РАН)**

*Малый Харитоньевский пер., дом 4, Москва, 101000
телефон/факс: (495) 624-98-00, (495) 624-98-63, e-mail: info@imash.ru, www.imash.ru
ОКПО 00224588, ОГРН 1037700067492, ИНН 7701018175, КПП 770101001*

15.04.2022г. № 2204/15-1асп
На № _____ от _____



Акт

об использовании результатов диссертационной работы
Маркова Михаила Александровича «Функционально-градиентные керамические
покрытия, полученные с применением метода микродугового оксидирования»

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения имени А.А. Благонравова Российской академии наук (ИМАШ РАН) подтверждает, что использует в своей образовательной и научной деятельности разработанные диссертантом СПбГТИ (ТУ) к.т.н. М.А. Марковым совместно с д.т.н. Ю.А. Фадиным следующие результаты:

экспресс-методика определения износостойкости сверхтвёрдых керамических покрытий в парах трения с металлами на основе анализа относительных и абсолютных параметров шероховатости;

экспресс-методика определения износостойкости керамических материалов и покрытий в парах трения с металлами на основе комплексной обработки сигналов акустической эмиссии с введением информативного параметра – калибровочного коэффициента.

Разработанные актуальные методики являются результатом следующих работ:

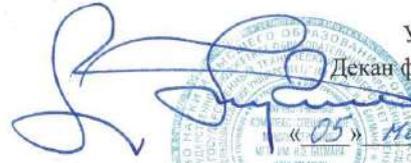
грант РНФ № 18-73-00025 «Синтез керамических композиционных покрытий на металлах с повышенными прочностными и антикоррозионными свойствами методом микродугового оксидирования» (руководитель к.т.н. М.А. Марков);

грант РНФ № 22-29-00800 «Разработка функциональных модифицированных покрытий для изделий машиностроения» (руководитель к.т.н. М.А. Марков).

Главный научный сотрудник лаборатории цифровых методов управления
жизненным циклом изделий машиностроения
д-р техн. наук, профессор

И.Н. Кравченко

Исп. Ромашова Е.Ю.
(495)624-00-28


 УТВЕРЖДАЮ
 Декан факультета СМ
 Калугин В.Т.
 «05» мая 2022 г.

Акт

об использовании результатов диссертационной работы

Маркова Михаила Александровича

«Функционально-градиентные керамические покрытия, полученные с применением метода микродугового оксидирования»

Кафедра СМ-12 «Технологии ракетно-космического машиностроения» МГТУ им. Н.Э. Баумана, подтверждает, что использует в своей образовательной (курсы лекций по дисциплинам: «Технология плазменных установок» «Технологии энергомашиностроения») и научной деятельности следующие разработанные диссертантом СПбГТИ(ТУ) М.А. Марковым, совместно с д.т.н. Ю.А. Фадиным, методики определения износостойкости керамических материалов и покрытий:

- экспресс-способ по изменению параметра шероховатости Rt;
- экспресс-способ с регистрацией акустической эмиссии и определением коэффициента пропорциональности.

Разработанные актуальные методики являются результатом следующих работ:

- грант РНФ № 18-73-00025 «Синтез керамических композиционных покрытий на металлах с повышенными прочностными и антикоррозионными свойствами методом микродугового оксидирования» (руководитель М.А. Марков);
- грант РНФ № 22-29-00800 «Разработка функциональных модифицированных покрытий для изделий машиностроения» (руководитель М.А. Марков).

Заведующий кафедрой Технологии
ракетно-космического машиностроения


 А.И. Галиновский