

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

На правах рукописи



Быкова Алина Дмитриевна

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

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
Марков Михаил Александрович

Санкт-Петербург — 2023

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. Литературный обзор	14
1.1 Последствия изнашивания и существующие методы упрочнения рабочих поверхностей деталей узлов трения	18
1.1.1 Обзор преимуществ и недостатков сталей и алюминиевых сплавов, а также часто встречающихся дефектов деталей машин	18
1.1.2 Основные методы упрочнения поверхностей трения	22
1.2 Характеристика нового метода упрочнения — метода микродугового оксидирования (МДО)	34
1.2.1 Формирование износостойких МДО-покрытий — механизм, оборудование, процедура и составы электролитов	34
1.2.2 Структура и морфология МДО-покрытий	40
1.2.3 Свойства МДО-покрытий.....	42
1.2.4 Применение МДО-покрытий для триботехнического назначения.	48
1.3 Комбинированный метод, позволяющий формировать износостойкие керамические МДО-покрытия на стальных деталях, за счет создания прекурсорного слоя.....	55
1.3.1 Перспективные технологии модификации и упрочнения прекурсорных слоев	59
1.4 Выводы по главе: цель диссертационной работы и постановка задач исследования.....	62
ГЛАВА 2. Методология исследований	65
2.1. Краткая схема разрабатываемых покрытий	65
2.2. Краткая схема применяемых технологических операций и материалов	66
2.3. Методы нанесения покрытий.....	66
2.3.1. Микродуговое оксидирование	66
2.3.2. Сверхзвуковое «холодное» газодинамическое напыление	68
2.3.3. Магнетронное напыление	70
2.4. Перемешивание порошковых материалов.....	71
2.4.1. Смесительное оборудование.....	71

2.4.2. Атриторная установка.....	71
2.5. Термообработка покрытий.....	71
2.6. Диагностическое оборудование и методики исследований	71
2.6.1. Оптическая микроскопия и определение открытой пористости ...	71
2.6.2. Электронная микроскопия	71
2.6.3. Рентгеноспектральный микроанализ	72
2.6.4. Рентгеноструктурный анализ.....	72
2.6.5. Определение толщины покрытий.....	73
2.6.6. Определение микротвердости	74
2.6.7. Измерение дисперсности порошковых материалов	74
2.6.8. Теплофизические исследования	75
2.6.9. Исследование коррозионных свойств покрытий.....	75
2.6.10. Метод контроля маслоудерживающей способности покрытий...	75
2.6.11. Определение износостойкости и коэффициента трения.....	76
2.6.12. Обработка результатов экспериментов	78
ГЛАВА 3. Синтез и исследование свойств керамических МДО-покрытий на алюминиевых сплавах	79
3.1. Влияние составов электролитов на структуру и трибологические свойства керамических покрытий, полученных с применением метода микродугового оксидирования	79
3.2. Исследование характеристик МДО-покрытий в силикатно-щелочных электролитах	92
3.2.1. Зависимость изменения микротвердости	92
3.2.2. Зависимость изменения маслоудерживающей способности.....	94
3.2.3. Введение твердосмазочных материалов в пористость покрытий для уменьшения коэффициента трения, получение антифрикционных покрытий	97
3.3. Практическое применение разработанных МДО-покрытий	102
ГЛАВА 4. Увеличение износостойкости керамических МДО-покрытий за счет создания прекурсорного слоя на металлической основе	104
4.1. Способ получения интерметаллидного прекурсорного слоя	106

4.2. Способ модификации прекурсора тугоплавкими частицами	116
4.2.1. Оценка возможного химического взаимодействия тугоплавкого компонента с алюминиевой матрицей	117
4.2.2. Преимущества армирования по распределению упрочняющих частиц, исходя из параметра фрактальной размерности	122
4.2.3. Результаты рентгенофазового анализа сформированных покрытий	131
4.3. Трибологические испытания сформированных керамических покрытий	134
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	137
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	139
Приложение А	163
Приложение Б	164
Приложение В.....	165

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

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

Исследования в области развития метода микродугового оксидирования имеют потенциал значительно улучшить эффективность производства и привнести новые технологические возможности для создания более долговечных деталей и оборудования.

Степень разработанности темы исследования

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

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

Весьма перспективно сочетать метод МДО с другими методами нанесения покрытий, в частности с созданием прекурсорного алюминиевого подслоя на металлах и сплавах, для достижения функциональных свойств поверхности за счет преимуществ и вариативности комплексной технологии. В научной литературе отсутствует информация о системных научно-технических подходах, позволяющих получать и улучшать физико-механические свойства покрытий с прекурсорными слоями.

Цели и задачи

Целью настоящей диссертационной работы является увеличение износостойкости трибосопряжений за счет формирования композиционных керамических покрытий на поверхностях трения методом микродугового оксидирования.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

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

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

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

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

5. Исследование способа создания прекурсорного металлокерамического слоя с финишным керамическим покрытием на

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

Научная новизна

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

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

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

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

Теоретическая и практическая значимость:

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

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

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

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

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

Методология и методы исследования:

Керамические покрытия, исследуемые в работе, были синтезированы с применением следующих методов: формирование керамического покрытия проводилось методом микродугового оксидирования на установке «ИПТ-1000», «холодное» газодинамическое напыление порошковых композиций для формирования прекурсорного подслоя осуществлялось на установке «Димет-403», нанесение фторопластовой пленки осуществлялось на установке

магнетронного напыления «Магна ТМ 5». Порошки перемешивали с использованием следующего оборудования: барабанный смеситель «Mixer-0.5», вибрационный истиратель «ИВЧ-3». Высокотемпературная обработка покрытий осуществлялась в защитной среде гелия в высокотемпературной печи «Nabertherm VHT 8/22 GR».

Для исследования покрытий и материалов были использованы следующие методы:

- определение микротвердости покрытий по методу Виккерса в соответствии ГОСТ 9450-76;
- оптическая и просвечивающая электронная микроскопия (Leica DM-2500 оптический микроскоп и Tescan VEGA 3 растровый электронный микроскоп);
- рентгеноспектральный микроанализ элементного состава (PCMA) (энергодисперсионный микроанализатор Inca X-Max, встроенный в растровый электронный микроскоп Tescan Vega);
- определение открытой пористости поверхности на оптическом микроскопе в сертифицированной программе «AxioVisionRel.4.8»;
- рентгеноструктурный анализ для определения фазового состава материалов (Bruker D8 Advance), высокотемпературный рентгеноструктурный анализ (Rigaku Ultima IV с высокотемпературной камерой Rigaku «SHT-1500»);
- теплофизические исследования (калориметр STA 449 F1 Jupiter Netzsch-Geraetebau);
- определение толщины покрытий неразрушающим способом за счет использования многофункционального прибора «Константа К5», а также разрушающим способом за счет изготовления шлифов;
- определение сравнительной износостойкости образцов на машине трения «МТУ-01», коэффициента трения материалов по схеме «палец-диск» с регистрацией момента трения.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследований структурных характеристик и износостойкости керамических покрытий, формируемых методом микродугового оксидирования алюминия и его сплавов на катодно-анодном режиме в водных электролитах с различным типом и содержанием пассиватора.
2. Способы увеличения износостойкости алюминия и его сплавов за счет создания упрочненных прекурсорных слоев заданного и регулируемого фазового состава с последующим микродуговым оксидированием.
3. Результаты исследований по модификации поверхности, обосновывающих получение антифрикционных керамических покрытий, сформированных с применением метода микродугового оксидирования алюминия и его сплавов.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов, полученных в работе, основывается на использовании высокоточных современных химических и физико-химических методов исследований, проведенных с использованием аттестованного высокотехнологического оборудования, высокой сходимостью экспериментальных результатов, а также обсуждением основных положений работы на российских и международных научных конференциях и их публикацией рецензируемых научно-технических журналах.

Основные результаты и положения работы докладывались и обсуждались на XIV научной конференции «Традиции и инновации» (СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 20-23 ноября 2023 г.); XIV Международной научно-технической конференции «Трибология — машиностроению» (Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, г. Москва, 12-14 октября 2022 г.); XIX и XX конференциях молодых ученых и специалистов «Новые материалы и технологии» (НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ

КМ «Прометей», 28-29 июня 2022 г. и 28-29 июня 2023 г.); Международной научной конференции «Механика и трибология транспортных систем» — МехТрибоТранс (Ростовский государственный университет путей сообщения, Ростов-на-Дону, 9-10 ноября 2021 г.); VI Всероссийской научно-технической конференции «Климат-2021: Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы» (ФГУП «ВИАМ», г. Москва, 20–21 мая 2021 г.); Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование — 2021» (Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, 18-20 мая 2021 г.); Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (НИТУ «МИСиС», Москва, 16-17 мая 2019 г.); Международной конференции «Физика А.СПб» (ФТИ им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 22-24 октября 2019 г.); Международной молодежной научной конференции «XXIV Туполевские Чтения (школа молодых ученых)» (Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева, Казань, 7–8 ноября 2019 г.); 11-ом Международном симпозиуме «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы, сварка» («Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа», г. Минск, 10-12 апреля 2019 г.); IV Всероссийской научно-технической конференции «Климат-2019: Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы» (ФГУП «ВИАМ», г. Геленджик, 16-17 мая 2019 г.); XVI Молодежной научно-технической конференции «Взгляд в будущее-2018» (ЦКБ МТ «Рубин», Санкт-Петербург, 23-24 мая 2018 г.); XXIII Петербургских чтениях по проблемам прочности, посвященных 100-летию ФТИ им.А.Ф.Иоффе (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 10-12 апреля 2018 г.); III Международной научно-технической конференции «Коррозия, старение и биостойкость материалов в морском климате» (ФГУП «ВИАМ», г. Геленджик, 7 сентября 2018 г.); Седьмой научно-практической конференции «Современные отечественные

композиционные материалы и многофункциональные покрытия на их основе» («НТФ «Технокон» им. В.М. Критского», Санкт-Петербург, 20–21 декабря 2018 г.); конференции молодых специалистов «Инновации в атомной энергетике» (АО «НИКИЭТ» им. Н.А. Доллежала, Москва, 23–24 мая 2017 г.).

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

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

Выражаю огромную благодарность своему первому научному руководителю, безвременно ушедшему из жизни, д.т.н., профессору Фадину Ю.А. за внимание и помощь при подготовке диссертации. Всем коллегам, принимавшим участие в обсуждении результатов работы, приношу искреннюю признательность.

ГЛАВА 1. Литературный обзор

В современных индустриальных обществах постоянно растет потребность в уменьшении трения и износа для достижения таких целей, как продление срока службы оборудования, увеличение эффективности двигателей и устройств, разработка новых передовых продуктов, экономия ограниченных материальных ресурсов и энергии, а также увеличение безопасности при использовании техники. Исторически эти цели достигались путем изменения конструкции, выбора улучшенных материалов или использования технологий смазки [1, 2]. В последнее время все чаще используется другой подход к управлению трением и износом — использование методов обработки поверхности и применение покрытий. Это привело к развитию новой дисциплины, называемой инженерией поверхности. Этому развитию способствовали два основных фактора. Первым из них была разработка новых методов нанесения покрытий и обработки поверхности, которые обеспечивают такие механические характеристики и триботехнические свойства, которые ранее были недостижимы. Второй причиной развития этой области стало признание инженерами и материаловедами того, что поверхность является наиболее важной частью многих инженерных компонентов, так как большинство дефектов и поломок оборудования появляются на поверхности деталей в результате износа, усталостного разрушения или коррозии. Поверхность имеет доминирующее влияние на стоимость срока службы и производительность, включая ремонтпригодность оборудования [1].

Еще одним фундаментальным фактором, на улучшении которого сосредоточена промышленность (особенно в авиастроении, судостроении и транспортном секторе), является увеличение топливной эффективности. На потребление энергии авиатехники и автомобилей могут влиять многие факторы, среди которых масса транспортного средства является ключевым. По этим причинам предпринимаются усиленные попытки по замене

стандартных материалов, таких как обычная сталь и чугун, легкими металлами и их сплавами [3, 4, 5]. Легкие металлы, в особенности алюминий и магний, обладают низкой плотностью ($\text{Al} - 2,7 \text{ г/см}^3$, $\text{Mg} - 1,74 \text{ г/см}^3$, $\text{Ti} - 4,5 \text{ г/см}^3$) в сравнении с железом ($7,86 \text{ г/см}^3$), обеспечивая при этом оптимальное соотношение прочности и массы, они просты в обработке. Из-за этих преимуществ активно увеличивается их значение в аэрокосмической и автомобильной промышленности, что делает их все более востребованными. Тем не менее они обычно проявляют недостаточные коррозионные и износостойкие свойства, и их широкое использование в узлах трения требует подходящих функциональных покрытий на поверхности, способных обеспечить адекватную защиту от износа и коррозии [6, 7]. Для алюминиевых изделий существуют разнообразные методики модификации поверхности, таких как конверсионное покрытие (хроматами, фосфатами), анодирование, электролитическое и химическое нанесение покрытия, химическое и физическое осаждение из паровой фазы, плазменное напыление и т. д. Анодирование — широко применяемая технология, позволяющая наносить покрытия толщиной до нескольких микрон на детали из алюминиевых сплавов. Традиционные анодированные покрытия недостаточно эффективны в защите от коррозии и износа, кроме того, они требуют применения кислотных растворов и токсичных веществ [6, 8, 9]. Микродуговое оксидирование (МДО) представляет собой относительно новый метод упрочнения поверхности, основанный на создании керамических покрытий на деталях из вентильных металлов, таких как алюминий, магний, титан, цирконий и их сплавы.

История процесса микродугового оксидирования была представлена в работе [10]. Отправной точкой исследований в данной области считается открытие явления гальванолюминесценции при электролизе [11]. Исследования в данной области были продолжены У. Макнейлом и Л. Грассом. В их трудах, опубликованных в 50-60 годах, было рассмотрено практическое использование реакций, протекающих в анодной искре, с целью

синтеза сложных оксидных покрытий из компонентов подложки и электролита [12]. В середине 1970-х годов российские ученые Г.А. Марков и Г.В. Маркова разработали улучшенный процесс анодирования алюминиевого сплава [13, 14]. Позднее технология была усовершенствована и получила название «процесс микродугового оксидирования» (МДО). В 1980-х годах российские ученые Снежко Л.А. [15, 16, 17, 18, 19], Марков Г.А. [20, 21, 22], Федоров В.А. [23], Гордиенко П.С. [24, 25, 26, 27] и их коллеги попытались применить новую технологию окисления к различным металлам. В Германии П. Курце с соавторами [28, 29, 30, 31, 32, 33] исследовали первые промышленные применения процесса МДО. В то же время Браун С. и Кривен В. в США всесторонне изучали искровое анодирование [34]. Позднее к изучению возможностей технологии МДО также активно подключились исследователи из Китая и Кореи [35, 36, 37, 38, 39, 40, 41]. На русском языке подробное описание МДО вентильных металлов содержится в работах Суминова И.В. [42, 43, 44]. Термин «вентильные металлы» применяется к металлам, оксиды которых формируют пленки с выраженным различием проводимости в противоположных направлениях — это именно то, что определяет их «вентильные» свойства. Типичные представители — алюминий, титан, цирконий, тантал и ниобий.

На раннем этапе развития технологии из-за небольшого количества информации о феноменологии и механизме процесса, в большинстве вышеперечисленных исследований для МДО использовалась различная терминология, такая как «микроплазменное окисление», «микроплазменный синтез», «электролиз анодной искрой», «анодно-искровый электролиз», «плазменная электролитическая обработка анода», «плазменно-электролитическое окисление (ПЭО)». В этой диссертации используется термин микродуговое оксидирование (МДО), поскольку он стал доминирующим термином в русскоязычном пространстве за последнее время.

С 1980-х годов в разных странах начали проводиться исследования в области нанесения покрытий с помощью метода МДО. В том числе

разработкой своих версий патентов с применением технологии МДО занимаются частные промышленные предприятия, работающие в сфере модификации поверхности деталей машиностроения. Вот некоторые из них: Keronite [45], Mofratech во Франции [46], Magoxid-Coat в Германии [47], ООО «Манел» [48, 49] в России, Tagnite [50], CeraFuse [51] и Microplasmic Corporation [52] в США. Лишь в 1990-х годах процесс МДО получил мировое признание как экологически безопасная технология нанесения керамических покрытий с высокой твердостью и превосходными трибологическими свойствами [10]. Особенно заметный рост научных работ по МДО отмечен в течение последних двадцати лет, что свидетельствует о его интенсивном научном развитии метода. Технология МДО активно развивается в последние годы и привлекает пристальное внимание, как академических институтов, так и многих прикладных отраслей [6, 41].

По своей природе это процесс электрохимического преобразования поверхности металла с помощью плазмы для создания на ней слоя твердой и износостойкой оксидной керамики [10, 53]. Применительно к алюминиевым сплавам процесс МДО позволяет получать толстые, твердые и обладающие высокой адгезией поверхностные слои на основе оксида алюминия, которые обладают высокой износостойкостью, термической стабильностью и диэлектрическими свойствами, что делает процесс перспективным для различных промышленных применений.

В этой главе рассматриваются последствия изнашивания рабочих поверхностей пар трения, обзор основных существующих методов упрочнения поверхностей трения, предшествующие работы, посвященные формированию покрытий с помощью метода МДО (характеру явления, механизму образования, свойствам покрытий и в особенности их трибологическим свойствам), а также анализ возможных технологических подходов к нанесению на сталь композиционных покрытий с упрочненным внешним МДО-слоем.

1.1 Последствия изнашивания и существующие методы упрочнения рабочих поверхностей деталей узлов трения

1.1.1 Обзор преимуществ и недостатков сталей и алюминиевых сплавов, а также часто встречающихся дефектов деталей машин

Качество любого оборудования определяется, прежде всего, работоспособностью его деталей и узлов во всем диапазоне технологических режимов и условий эксплуатации. Работоспособность деталей определяется большим количеством критериев, из них одним из основных является износостойкость их рабочих поверхностей.

Износостойкость — это свойство материала оказывать сопротивление изнашиванию в определенных условиях трения, оцениваемое величиной, обратной скорости изнашивания или интенсивности изнашивания [54]. Износ же — это результат изнашивания. Износ деталей машин и оборудования при трении их рабочих поверхностей носит чрезвычайно сложный характер и вызывает множество негативных последствий, вплоть до выхода деталей и конструкций из строя. Поэтому в связи с быстрым развитием науки и техники особую актуальность приобрели исследования по увеличению износостойкости деталей машин и оборудования, особенно в условиях высоких скоростей, больших нагрузок, потребности в высокой точности и в особых условиях эксплуатации. Общий ущерб от износа в мире очень велик, по статистике выход деталей машин из строя в основном происходит по трем причинам: износ, усталость и коррозия. Среди них износ является самым большим фактором, на долю которого приходится около 60–80 % [55].

Одними из наиболее широко используемых технических сплавов в промышленности являются стали различных марок, в основном из-за сочетания положительных свойств, включая высокую ударную вязкость, высокую прочность на растяжение, хорошую обрабатываемость и низкую стоимость обработки. Тем не менее, большинство широко используемых марок стали обладает слабыми износостойкостью и коррозионной стойкостью, что не соответствует текущим требованиям и ограничивает их

использование во многих областях машиностроения [56, 57]. Нержавеющие стали показали высокую устойчивость к коррозионным средам, а также замечательную стойкость к высоким температурам с хорошей способностью к холодной штамповке. Однако ограниченная износостойкость материалов из нержавеющей стали не позволяет применять их при требовании высокой износостойкости [58]. Низкоуглеродистые стали используются в автомобильной, судостроительной и других отраслях, однако они весьма подвержены водной коррозии [59]. Замена же их нержавеющей сталью нерентабельна для многих областей, в которых стали широко используются [57]. Из-за этих ограничений в использовании низкоуглеродистых сталей поверхностное упрочнение рабочих деталей машин из стали для большей защиты от износа и коррозии уже давно привлекают исследователей.

Алюминий является вторым наиболее используемым металлом в автомобильной промышленности после стали. Считается, что в производственном процессе до 2 кг стали или чугуна можно заменить 1 кг алюминия, а исследования показывают, что снижение веса автомобиля на 10 % может привести к улучшению экономии топлива на 6–8 % [60]. Алюминий используется в производстве автомобилей и авиастроении для снижения расхода топлива, выбросов углекислого газа и увеличения эффективности, и он играет все более важную роль в современном машиностроении. Однако алюминий нельзя использовать непосредственно в качестве ответственных деталей машиностроения из-за его низких твердости, износостойкости и коррозионной стойкости. Его необходимо упрочнять путем легирования или применять покрытия для увеличения твердости.

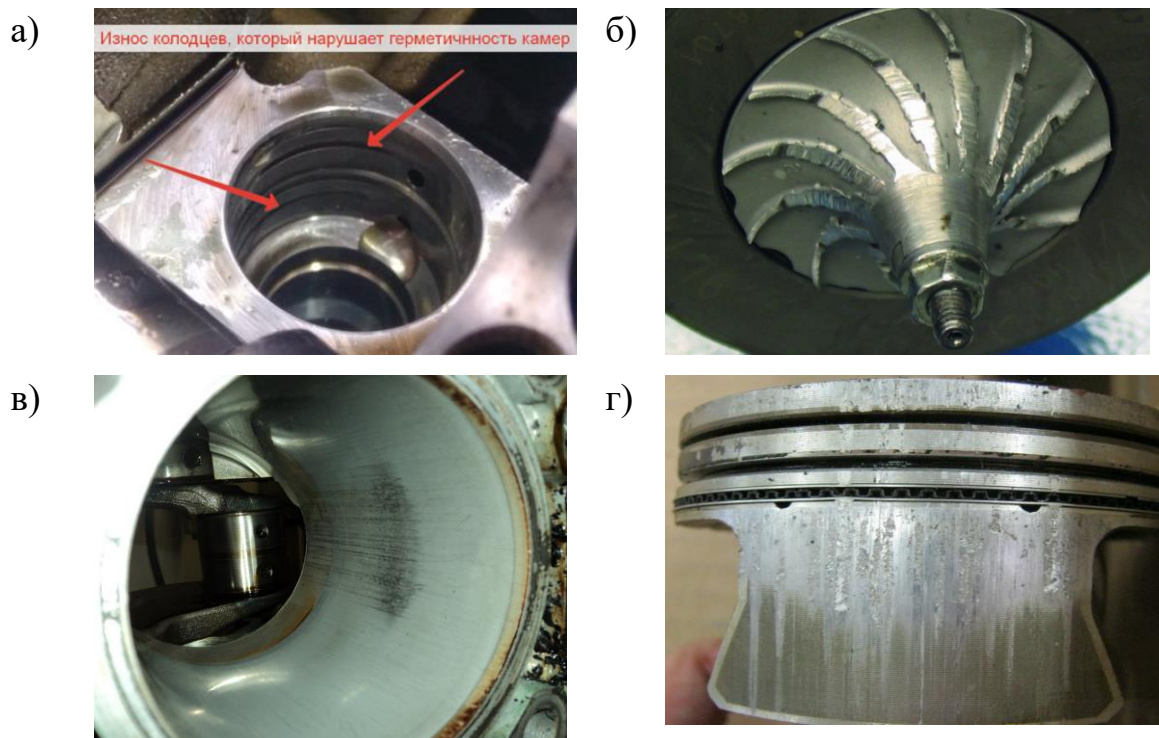
Исходя из анализа преимуществ и недостатков сталей и алюминиевых сплавов очевидно, что несмотря на их широкое применение и значительные преимущества, детали машин из этих материалов все чаще не могут соответствовать постоянно растущим производственным требованиям к износостойкости рабочих поверхностей оборудования. Анализ наиболее распространённых дефектов деталей машин, вызванных износом (таблица 1.1

[61], рисунок 1.1), подтверждает необходимость новых улучшенных подходов к увеличению износостойкости их рабочих поверхностей.

Таблица 1.1 — Наиболее распространенные дефекты деталей машин из сталей и алюминия вследствие износа, для которых требуется поиск перспективных методов упрочнения их рабочих поверхностей

Детали	Дефекты
<i>Из алюминиевых сплавов</i>	
Подшипниковые щиты электродвигателей	Износ отверстия под подшипник качения
Корпуса шестеренных насосов типов НШ-Е и НШ-У	Износ колодцев
Втулки шестеренных насосов типа НШ-У и гидромоторов типа МНШ-У	Износ отверстия под цапфу шестерен. Износ торцевой большой поверхности
Головки цилиндров двигателей внутреннего сгорания	Коробление плоскости прилегания к блоку
Подшипниковые обоймы шестеренных насосов типа НШ-К и гидромоторов типа ГМШ	Износ полуотверстий под цапфы шестерен.
Поджимные обоймы шестеренных насосов типа НШ-К и гидромоторов типа ГМШ	Износ полуотверстий под цапфы шестерен. Износ поверхности под венцы шестерен
Подшипниковые блоки шестеренных насосов типа НШ-Е	Износ отверстий под цапфы шестерен
Крышки распределительных шестерен двигателей	Износ поверхностей под крыльчатку водяного насоса
Корпуса коробок передач и редукторов	Износ отверстий под подшипники качения
Поршни главных тормозных цилиндров, гидроцилиндров и гидроусилителей руля	Износ поверхности соединения с гильзой
Средний корпус турбокомпрессоров	Износ отверстия под подшипник скольжения
<i>Из стали и чугуна</i>	
Корпуса коробок передач и редукторов	Износ отверстий под подшипники качения
Ступицы колес и вариаторов	Износ отверстий под подшипники качения
Диски вариаторов	Износ внутреннего отверстия
Опоры граблин жаток кормоуборочных и зерноуборочных комбайнов	Износ отверстия под граблину
Передние крышки гидроцилиндров	Износ отверстия под шток

Корпуса водяных насосов	Износ отверстий под подшипники качения
Корпуса масляных насосов	Износ отверстий под оси шестерен
Подшипниковые щиты электродвигателей	Износ отверстия под подшипник качения



а) износ колодцев насос-форсунок; б) износ алюминиевого рабочего колеса компрессора турбонагнетателя давления; в) износ зеркала цилиндра поршневого ДВС г) задиры на юбке алюминиевого поршня ДВС

Рисунок 1.1 — Износ деталей машиностроения

Вышеприведенный обзор преимуществ и недостатков сталей и алюминиевых сплавов, а также часто встречающихся дефектов деталей машин из данных сплавов, случающихся в результате различных видов износа, показывает необходимость увеличения долговечности и работоспособности деталей машин путем увеличения износостойкости их рабочих поверхностей и подтверждает актуальность и перспективность новых разработок в этом направлении.

1.1.2 Основные методы упрочнения поверхностей трения

Одним из ключевых направлений для увеличения надежности и долговечности быстроизнашивающихся деталей машин является упрочнение или модифицирование поверхностей трения с помощью создания поверхностных слоев с улучшенными механическими и триботехническими свойствами. Увеличение износостойкости и долговечности деталей машин путем упрочнения рабочих поверхностей является важной задачей, решение которой обеспечивает экономию дорогих и дефицитных материалов, энергии, трудовых ресурсов. В настоящее время в производстве широко применяются различные методы упрочнения, выбор которых определяется свойствами материала, условиями эксплуатации и экономической эффективностью использования метода упрочнения.

Литературный анализ выполняемых исследований в области разработок методов упрочняющей обработки показал, что в настоящее время отсутствует единая точка зрения на классификацию данных методов. Предложенные рядом авторов [62, 63, 64, 65, 66] классификации весьма отличаются одна от другой и затрагивают различные виды обработки. С конструкторской точки зрения известные методы упрочнения условно можно разделить на шесть основных классов упрочнения (рисунок 1.8):

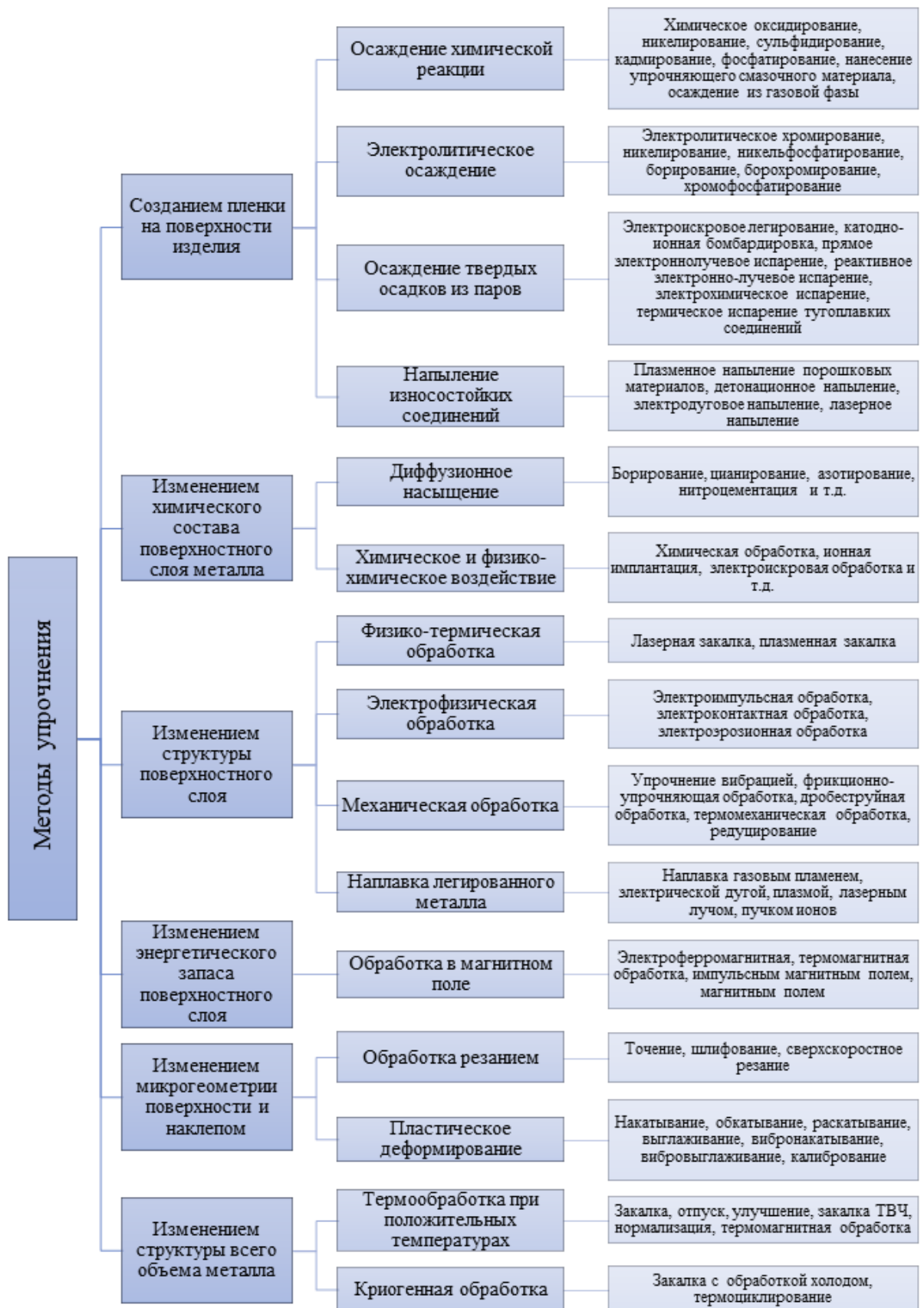


Рисунок 1.8 — Классификация методов упрочнения металла

Внешние условия протекания процессов неодинаковы: в газовой среде; в жидкости; в пасте; без использования или с использованием теплоты при нормальном, увеличенном или высоком давлении; в низком, среднем или глубоком вакууме; в атмосфере водяного, водогазового или ионного пара; в контролируемых атмосферах экзогаза или эндогаза; в электропроводящей или диэлектрической среде; в среде с поверхностно-активными или абразивными свойствами; в магнитном, электрическом, гравитационном или термическом поле. Выбор внешних условий процесса осуществляется исходя из особенностей каждого конкретного технологического процесса, при которых осуществляется данный метод упрочнения. Для дальнейшего развития методов упрочнения металлов и увеличения их эффективности перспективным является также изучение комбинирования преимуществ разных методов в одном процессе.

1.1.2.1 Основные методы упрочнения поверхностей деталей из стали

Существует три разных подхода к методам поверхностного упрочнения:

- Методы термохимической диффузии, которые изменяют химический состав поверхности. Диффузионные методы обеспечивают эффективное упрочнение всей поверхности детали и обычно используются, когда необходимо упрочнить поверхность большого количества деталей.
- Прикладные энергетические или термические методы, которые не изменяют химический состав поверхности, а улучшают свойства за счет изменения металлургии поверхности.
- Методы поверхностного покрытия или модификации поверхности, предполагающие намеренное наращивание нового слоя на стальной основе или изменение химического состава подповерхностного слоя.

Ниже кратко рассматриваются разновидности последнего из этих подходов, так как именно поверхностному упрочнению путем нанесения покрытия или модификации поверхности посвящено данное исследование. Формирование покрытий обеспечивает нанесение слоев твердой поверхности совершенно разного химического состава, структуры и свойств на стальные

подложки. В последние годы методы покрытия или модификации поверхности, давно используемые в электронной промышленности для изготовления тонких пленок и устройств, стали использоваться для обработки сталей. К ним относятся методы осаждения из паровой фазы и ионная имплантация. Лазерная обработка поверхности (плавление, легирование и наплавка) также проводится на сталях.

Твердое хромирование. Твердое хромирование получают электроосаждением из раствора, содержащего хромовую кислоту. Полученный таким образом металл чрезвычайно тверд (от 850 до 1000 HV) и устойчив к коррозии. Толщина покрытия варьируется от 2,5 до 500 мкм. Твердое хромирование используется для таких изделий, как поршневые кольца, амортизаторы, стойки, тормозные поршни, штоки клапанов двигателя, гильзы цилиндров и гидравлические штоки. Восстановление неправильно обработанных или изношенных деталей составляет большие сегменты отрасли.

Преимущества: низкотемпературная обработка; высокая твердость и износостойкость; низкий коэффициент трения; возможны толстые слои.

Недостатки: плохая однородность толщины на сложных компонентах; водородная хрупкость; экологические проблемы, связанные с утилизацией электролитов гальванических ванн. Покрытия, заменяющие хром, такие как химическое никелевое покрытие и покрытия методом термического напыления, используются все чаще.

Химическое никелирование. Покрытие наносится путем каталитического химического восстановления ионов никеля гидрофосфитными, аминоборановыми или боргидридными соединениями. Твердость термообработанных наплавов превышает 1000 HV. Химические никелевые покрытия обладают хорошей устойчивостью к коррозии и износу и используются для защиты оборудования, используемого в различных областях промышленности.

Преимущества: низкотемпературная обработка ($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$); увеличенная коррозионная стойкость по сравнению с гальваническим хромированием; возможность равномерного покрытия сложных форм; включение твердых частиц для увеличения твердости; хорошая паяемость и способность к пайке.

Недостатки: более высокие затраты по сравнению с гальванопокрытием; плохие сварочные характеристики; более низкая скорость формирования покрытия по сравнению со скоростью электролитического метода; термическая обработка необходима для достижения оптимальных свойств.

Термическое напыление. Это общий термин для группы процессов, в которых металлические, керамические, металлокерамические и некоторые полимерные материалы в виде порошка, проволоки или стержня подаются к горелке или пистолету, с помощью которых они нагреваются до или чуть выше их температура плавления. Образовавшиеся расплавленные или почти расплавленные капли материала ускоряются в газовом потоке и выбрасываются на подложку, образуя покрытие. Обычно применяемые методы нанесения термического напыления покрытий можно разделить на проволочное пламенное напыление, порошковое пламенное напыление, электродуговое напыление, плазменное напыление и высокоскоростное газокислородное напыление (HVOF). Покрытия термического напыления используются для предотвращения износа, коррозии или окисления. Покрытия термического напыления, особенно покрытия HVOF, все чаще используются для замены электроосаждаемых хромовых покрытий.

Преимущества: возможность распылять большинство металлов, керамики и некоторых полимеров; не происходит значительного нагрева подложки; изношенные или поврежденные покрытия можно удалить без изменения свойств или размеров детали.

Недостатки: используется процесс прямой видимости; большинство напыляемых покрытий содержат некоторую пористость; адгезия напыленных покрытий обычно плохая по сравнению с другими процессами.

Сварная наплавка. Данный метод позволяет наносить покрытия, обладающие износо- и коррозионной стойкостью. Наплавленные поверхностные сплавы можно наносить большей толщиной, чем в большинстве других методов, обычно в диапазоне от 3 до 10 мм. Области применения наплавки для контроля износа широко варьируются: от очень сильного абразивного износа, такого как дробление и измельчение горных пород, до применений для минимизации износа металла по металлу, таких как регулирующие клапаны, где износ в несколько тысячных дюйма недопустим. Наплавка используется для контроля абразивного износа, например, от молотков, землеройных инструментов, экструзионных шнеков, шаровых мельниц и деталей дробилок. Она также используется для регулирования износа несмазанных или плохо смазанных скользящих контактов металла по металлу, таких как регулирующие клапаны, детали ходовой части тракторов и экскаваторов, а также высокопроизводительные подшипники.

Преимущества: недорогой; применим к крупным деталям; возможно локальное покрытие; отличная адгезия покрытия/основы; возможна высокая скорость осаждения.

Недостатки: остаточные напряжения и деформации могут вызвать серьезные проблемы; дефекты сварки могут привести к разрушению соединения; ограничения толщины (нецелесообразно производить слои толщиной менее 2-3 мм); ограниченное количество доступных материалов покрытия по сравнению с термическим напылением

Химическое осаждение из паровой фазы (CVD). Метод включает образование покрытия на нагретой поверхности в результате химической реакции из паровой или газовой фазы. Температура осаждения обычно находится в диапазоне от 800 до 1000° С. Наиболее распространенными износостойкими покрытиями являются карбид титана (TiC), нитрид титана (TiN), карбид хрома и оксид алюминия. Толщина ограничена примерно 10 мкм из-за напряжений несоответствия теплового расширения, которые возникают

при охлаждении. Процесс CVD для сталей ограничивается покрытием инструментальных сталей для увеличения износостойкости.

Преимущества: высокая твердость покрытия; например, покрытия TiN имеют твердость 2500 HV; хорошая адгезия (при условии, что покрытие не слишком толстое); хорошая рассеивающая способность (т. е. однородность покрытия)

Недостатки: высокотемпературный процесс (проблема искажения); нанесение покрытия на кромки осколков затруднено из-за несоответствия напряжений при тепловом расширении; ограниченный диапазон материалов, для которых применим метод; экологические проблемы из-за технологических газов

Физическое осаждение из паровой фазы (PVD). Метод включает формирование покрытия на подложке путем физического осаждения атомов, ионов или молекул видов покрытия. Существует три основных метода нанесения PVD-покрытий: термическое испарение, напыление и ионное осаждение. Термическое испарение включает нагревание материала до образования пара, который конденсируется на подложке, образуя покрытие. Напыление включает электрическую генерацию плазмы между видами покрытия и подложкой. Ионное покрытие представляет собой комбинацию этих двух процессов. Подобно CVD, процесс PVD используется для увеличения износостойкости инструментальных сталей путем нанесения тонких покрытий TiN или TiC при температуре от 200 до 550 ° C.

Преимущества: отличный контроль процесса; низкая температура осаждения; плотные покрытия с высокой адгезией; возможны элементарные, сплавные и составные покрытия.

Недостатки: вакуумный процесс с высокими экономическими затратами; ограниченный размер обрабатываемых компонентов; относительно низкая скорость формирования покрытия

Ионная имплантация. Метод включает бомбардировку твердого материала ионизированными атомами средней и высокой энергии и дает

возможность сплавлять практически любые элементарные частицы в приповерхностную область любой подложки. Преимущество такого процесса заключается в том, что он обеспечивает улучшенные свойства поверхности без ограничений, связанных с изменением размеров или расслаиванием, присущих обычным покрытиям. Для сталей наиболее распространенным применением ионной имплантации являются инструментальные стали с азотной имплантацией, используемые для формовки и резки инструментов. Имплантация титана и углерода также используется для инструментальных сталей.

Преимущества: производит поверхностные сплавы независимо от термодинамических критериев; нет проблем с расслоением; отсутствие значительных изменений размеров; возможна обработка при температуре окружающей среды; улучшение свойств поверхности при сохранении объемных свойств; высокая степень контроля и воспроизводимости.

Недостатки: очень тонкий обработанный слой (1 мкм или менее); высоковакуумный процесс; процесс прямой видимости; концентрация сплава зависит от распыления; относительно дорогостоящий процесс

Лазерная обработка поверхности. Метод включает в себя плавление поверхности лазером с поверхностными добавками или без них. При лазерном плавлении поверхности плавление и контролируемое охлаждение объединяются для уточнения микроструктуры или получения аморфной (или почти аморфной) структуры. Состав и свойства поверхности также могут быть изменены путем добавления внешнего материала путем впрыскивания порошка или подачи проволоки. Внешний материал также может быть нанесен на поверхность с помощью порошкового осаждения, гальванического покрытия, осаждения из паровой фазы или термического напыления, а затем включен с помощью лазерного сканирования. Характер включения материала в модифицированную поверхность варьируется в зависимости от параметров лазерной обработки, таких как плотность энергии и скорость перемещения. Таким образом могут быть сформированы легированные, плакированные и

композитные поверхностные слои. Хотя лазерная обработка поверхности не достигла коммерческого значения для сталей, различные углеродистые и низколегированные стали, инструментальные стали и нержавеющие стали подвергались лазерной обработке с разной степенью успешности.

Преимущества: высокая скорость обработки позволяет создавать новые структуры в области поверхности, которые невозможны при обычной обработке; при лазерной наплавке низкие скорости разбавления и деформации металла шва по сравнению с конкурирующими методами дуговой сварки.

Недостатки: высокие затраты на оборудование; некоторые материалы подложки не соответствуют требованиям к теплопроводности лазера.

1.1.2.2 Основные методы упрочнения поверхностей деталей из алюминия

Существуют различные упрочняющие технологии, используемые в машиностроении для увеличения износостойкости рабочих поверхностей деталей из алюминиевых сплавов, работающих в парах трения при экстремальных режимах, однако они имеют определенные ограничения.

Cromal — твердое хромовое покрытие [67]. Слой хрома наносится на рабочие поверхности алюминиевых деталей электролитическим способом в несколько этапов и имеет толщину 0,06-0,08 мм. Затем для формирования необходимого микрорельефа покрытие шлифуется с помощью алмазного или керамического инструмента. Главный недостаток данного метода заключается в возможности отслоения покрытия [68].

Никасил (Nikasil) — покрытие керамического композита состав «никель — карбид кремния», используемое для упрочнения поверхностей алюминия, работающих в жестких условиях трения (в основном в цилиндрах поршневых двигателей внутреннего сгорания) [69]. Данный метод разработан в 1967 г. компанией Mahle, сейчас его используют такие компании как Ferrari, Citroen, BMW, Porsche. Никасил представляет собой высокотвердое электроосаждаемое карбидокремниевое покрытие с никелевой матрицей. Это позволяет использовать большие диаметры цилиндров с жесткими допусками

и, таким образом, облегчает модернизацию существующих двигателей. Несмотря на очень высокие механические свойства, существенным недостатком такого покрытия является уязвимость для серы, содержащейся в низкокачественном бензине, которая может со временем привести к дефектам покрытия, выходу из строя цилиндров и дорогостоящим отказу двигателя [70]. Также существенным недостатком является высокая себестоимость, поэтому широкое применение данного метода постепенно сокращается, сводясь в основном к использованию только для упрочнения цилиндров ДВС премиальных мелкосерийных гоночных автомобилей.

Lokasil, Alusil методы упрочнения алюминия, созданные как альтернатива покрытию Никасил и широко используемые в промышленности. Упрочнение происходит следующим образом: на рабочей поверхности алюминиевой детали частицы кремния локально обнажаются, что достигается разными способами. В результате кристаллы кремния равномерно распределены по площади поверхности и благодаря этому поверхность обладает такими высокими свойствами, как твердость и износостойкость, сопоставимыми с покрытием Никасил [71]. Данный метод активно используются в настоящее время [72], в основном для упрочнения цилиндров ДВС, например такими компаниями как Mercedes-Benz, Audi, Porsche, BMW, Volvo, General Electric. Недостатками данных методов является высокая себестоимость и сложность технологии производства, из-за чего возможности их применения в массовом производстве доступных продуктов весьма ограничены.

Лазерная обработка (лазерная наплавка, лазерное легирование) — методы лазерной модификации поверхности, суть которых разобрана в предыдущем разделе. Применительно к алюминиевым сплавам: на упрочняемые поверхности с помощью лазерного луча наносится расплавленный материал «шихты» (например, Al-Si порошок), при охлаждении расплавленный материал формирует прочную биметаллическую связь с подложкой, обеспечивая высокую адгезию. Кремний равномерно

распределяется в поверхностном слое и может быть обнажен при последующей электрохимической обработке, сформировав износоустойчивый рабочий слой [73].

Plasma Transferred Wire Arc Spray (PTWA) — метод плазменно-дугового распыления для получения износостойкого покрытия, активно развивающийся в последнее время [74]. Во время процесса PTWA сверхзвуковая плазменная струя расплавляет проводящую проволоку, распыляет ее и перемещает на подложку, на которую требуется нанести покрытие. После распыления поток расплавленных капель нагнетается воздухом на стенку канала. Частицы ударяются о поверхность подложки и сплющиваются благодаря высокой кинетической энергии. Частицы быстро затвердевают при контакте, образуя покрытие с высокой износостойкостью. Отличием от основных плазменных методов является то, что метод PTWA формирует покрытие на основе железа и его соединений FeO и Fe_3O_4 , схожее по химическому составу с низкоуглеродистой сталью. Сейчас покрытие PTWA уже успешно наносится на блок цилиндров из алюминиевого сплава для защиты поверхности отверстия цилиндра, например, Форд Mustang и Ниссан GTR. Из-за высокой плотности покрытия PTWA пористость покрытия низкая (всего 4 %), поэтому и маслосъемность низкая [75]. Недостатком метода является высокая себестоимость, поэтому его применение пока весьма ограничено.

Также используются и другие методы формирования износостойких поверхностей на деталях из алюминиевых сплавов: физическое осаждение из паровой фазы (покрытия из нитрида титана и алмазоподобного углерода наносят методами вакуумного осаждения из паровой фазы, которые требуют высокого вакуума в вакуумных камерах [76]) термическое напыление, плазменное напыление, метод Silgraf и т.д. Однако данные методы не нашли широкого применения в машиностроении из-за высокой себестоимости и сложности технологии производства.

Микродуговое оксидирование (МДО) — это относительно новый метод электрохимической обработки, который считается экономичным и экологически безопасным способом упрочняющей обработки поверхности. По сравнению с другими методами упрочнения алюминия, такими как PTWA, Alusil, Nikasil и т. д., МДО-покрытия обладают такими преимуществами, как высокая адгезия к материалу подложки, высокая твердость, высокая коррозионная стойкость, высокая износостойкость, низкая стоимость производства, низкий уровень загрязнения окружающей среды, и особенно отличные трибологические характеристики благодаря хорошей маслоудерживающей способности их пористой структуры [77]. Кроме того, шероховатость и морфология поверхностей МДО-покрытий могут быть легко изменены путем изменения параметров обработки, таких как состав электролита, токовый режим и время обработки. Это обеспечивает МДО-покрытиям возможность оптимизировать поверхность для снижения трения [78]. Полученное таким образом покрытие обладает высокими трибологическими характеристиками — низким коэффициентом трения, высокой износостойкостью, хорошими механическими свойствами. Предыдущие исследования подтверждают, что МДО-покрытия на алюминиевых сплавах обладают низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью, сравнимой с чугуном [79, 80] и Никасилом [81].

Обзор многочисленных результатов исследований новых подходов к упрочняющей обработке показывают убедительные преимущества деталей машин с новыми покрытиями, а широкий спектр и интенсивность ведения работ по этой теме подтверждают актуальность и перспективность новых разработок в этом направлении. Из изложенного можно сделать следующее заключение: рассмотренные методы упрочнения обладают определенными недостатками и для их применения в деталях машин необходимо улучшение конкретных технологических процессов и проведение дополнительных исследований, также требуется искать новые перспективные методы и материалы, а также изучать возможности комбинирования методов. Невзирая

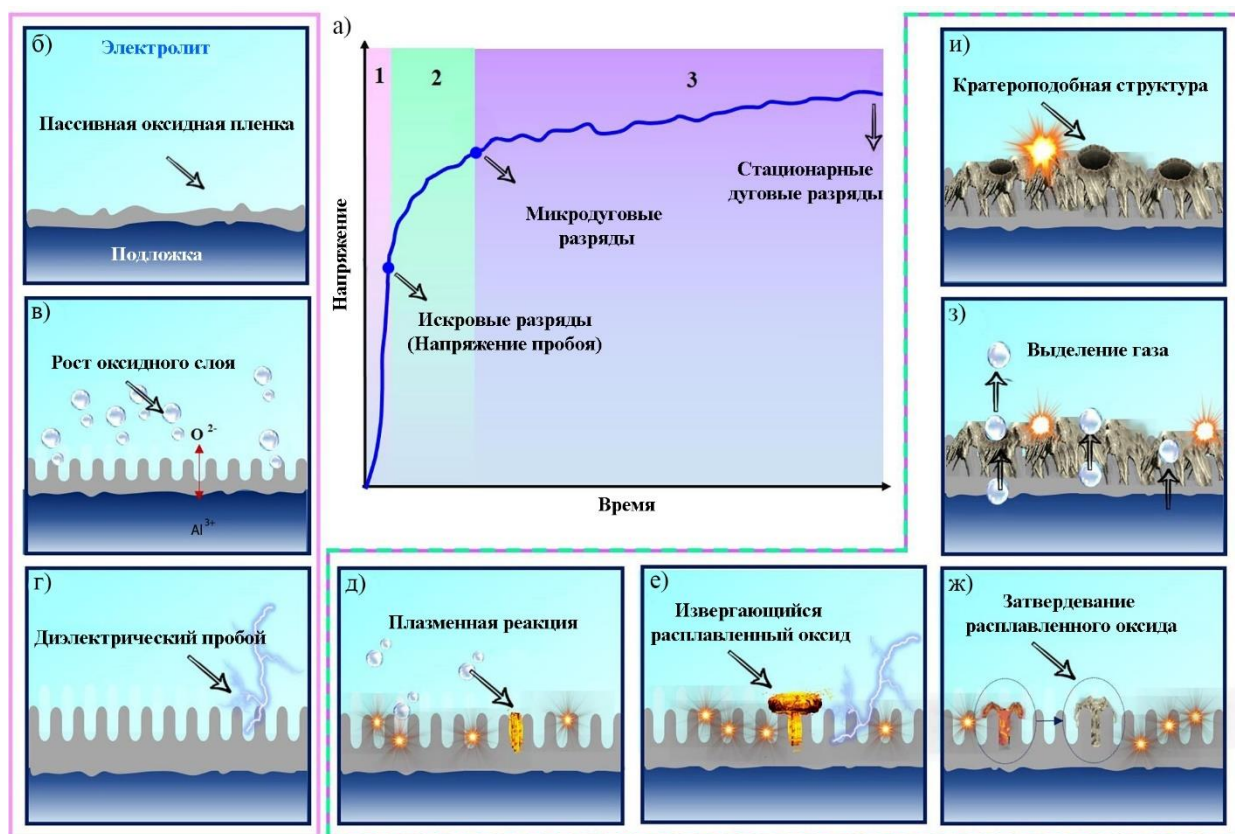
на наличие многообразных упрочняющих технологий, значительная часть из них нашла лишь очень ограниченное применение из-за сложности технологий производства и дисбаланса себестоимости и получаемых характеристик. Наиболее перспективным методом упрочнения рабочих поверхностей деталей машин является микродуговое оксидирование благодаря превосходным характеристикам покрытия, экономичности и экологичности процесса.

1.2 Характеристика нового метода упрочнения — метода микродугового оксидирования (МДО)

Микродуговое оксидирование (МДО) представляет собой высоковольтный электрохимический процесс, который включает создание плазменного разряда на границе раздела металл-электролит, вследствие чего поверхность подложки превращается в твердый и плотный слой керамического оксида. Плазменные разряды возникают, когда приложенное напряжение превышает «пробойное значение» (обычно несколько сотен вольт). Сегодня МДО представляет собой быстрорастущий сектор обработки поверхности, особенно для обработки сплавов вентильных металлов (Mg, Ti и Al).

1.2.1 Формирование износостойких МДО-покрытий — механизм, оборудование, процедура и составы электролитов

Сущность метода МДО заключается в том, что при прохождении тока большой плотности через границу раздела металл-электролит создаются условия, когда на поверхности металла возникают микроплазменные разряды с высокими локальными температурами. Результатом действия этих микроплазменных разрядов является формирование покрытия, представляющего собой пористую керамику, которая образуется за счет окисления поверхности металла. Механизм явлений, происходящих при этом представлены на рисунке 1.9.



а) вольт-временная диаграмма; б) изначально имеющаяся пассивная оксидная пленка нанометрового размера; в) увеличение напряжения вызывает колебания тока и вызывает свечение около электрода, оксидный слой растет пропорционально приложенному напряжению; г) напряженность электрического поля продолжает увеличиваться, пока не достигнет критического значения пробоя оксидной пленки; д) крошечные яркие искры окружают поверхность оксидной пленки и способствуют росту покрытия, так как в условиях высоких локальных давлений и температур ионы образуют плазму, в которой происходят плазмохимические реакции; е,ж) выброс окисленного материала подложки из канала. Через выпускные каналы легирующие элементы, присутствующие в электролите, вплавляются в оксидное покрытие и утолщают оксидный слой; з,и) создание круглой области с полостью в центре, аналогичной структуре вулканического кратера, за счет выхода образующихся газов через выпускные каналы

Рисунок 1.9 — Схема механизма явлений в процессе нанесения МДО-покрытия

В исследованиях [6, 82] процесс был разделен на четыре последовательных этапа:

1. Анодирование (в некоторых источниках эта фаза также называлась электролизом);
2. Искровой разряд;
3. Микродуговой разряд;
4. Дуговой разряд.

Во время анодирования образуется покрытие с высокой пористостью, поскольку анодное напряжение на рабочем электроде увеличивается. Основное различие между второй и третьей стадией — интенсивность и размер разрядов. Однако механизм разряда и роста покрытия одинаков для обеих стадий. Четвертая стадия требует достаточно большой энергии, которая может проходить через разрядные каналы и создавать большие искры не только на поверхности подложки, но и в электролите.

Во время процесса в резервуаре с электролитом происходит множество реакций, как показано на рисунке 1.10.

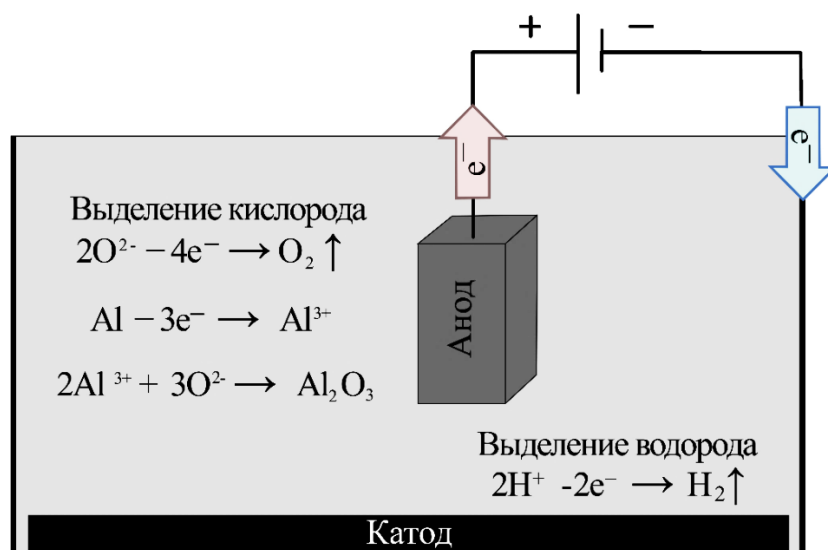


Рисунок 1.10 — Электродный процесс в электролитической ванне

На последней стадии процесса происходит прямое попадание Al в электролит через разрядные каналы. Выброшенный Al затем сначала

гидролизуется и осаждается в виде гидроксида на поверхности анода. Последующие плазменные разряды вызывают обезвоживание и перекристаллизацию отложений и приводят к дальнейшему росту оксидного покрытия.

Обычно МДО-обработку алюминиевых сплавов проводят в щелочно-силикатном электролите с источником питания на выходное напряжение 300–1000 В [83]. На рисунке 1.11 представлена схема типичной установки. Она состоит из электролизера и мощного источника электроэнергии. Электролизер обычно представляет собой охлаждающую ванну, размещенную на диэлектрическом основании и закрепленную в заземленной раме, которая имеет изолированный источник тока. Иногда также включаются устройства для смешивания, рециркуляции и отвода газа, а также некоторые предохранительные блокировки.

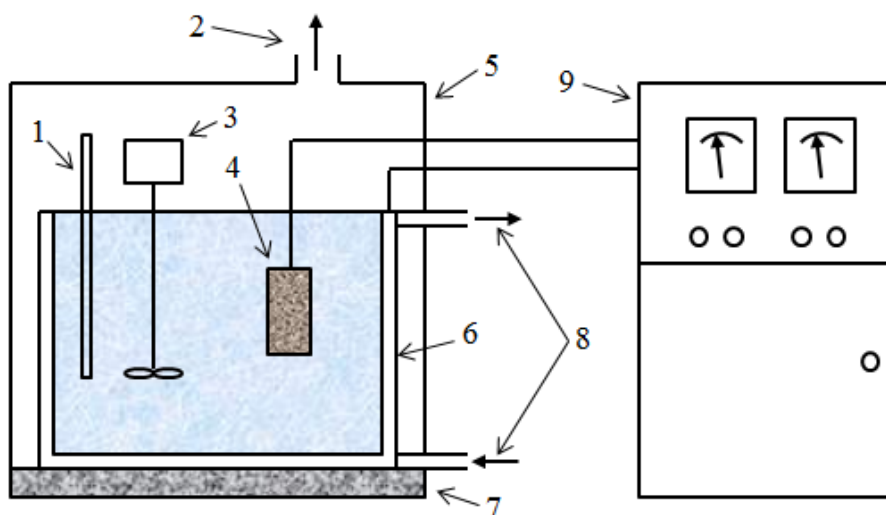


Рисунок 1.11 — Схематическое изображение установки для процесса МДО: (1) термопара, (2) вытяжная/вентиляционная система, (3) перемешивающее устройство, (4) образец, (5) заземленный корпус, (6) ванна, (7) изолирующая пластина, (8) циркуляция потока через систему охлаждения, (9) источник питания

Могут использоваться различные типы источников питания, включая источник постоянного, несимметричного переменного или импульсного постоянного тока [10].

Процедура нанесения покрытий заключается в следующем. После простой предварительной обработки, включающую очистку и обезжиривание, образец присоединяют к аноду блока источника питания и погружают в ванну с электролитом на глубину от 30 до 50 мм под поверхность раствора. Катод блока источника питания прикрепляется к электроду из нержавеющей стали. После включения систем охлаждения, перемешивания и вытяжки, подается рабочее напряжение до 1000 В на образец и электрод от источника питания в течение выбранного времени обработки с плотностью тока обычно от 5 до 20 А/дм². Время обработки сильно зависит от назначения покрытия и составляет от нескольких минут до нескольких часов.

Структура и свойства получаемых МДО-покрытий зависят от ряда факторов, таких как:

- состава материала подложки;
- свойств электролита (состава, температуры, pH и проводимости);
- времени обработки;
- электрических параметров (частота, напряжение, плотность тока).

Электролит один из важнейших факторов, влияющих на свойства защитных керамических покрытий, синтезируемых методом МДО. На выбор электролита влияют требования, предъявляемые к ним на предприятиях, а именно [84]:

- электролит должен обеспечивать получение качественных покрытий с высокими техническими характеристиками;
- ингредиенты состава электролита должны быть дешевыми и недефицитными;
- электролит должен быть простым по составу, надежным в эксплуатации и экологически безопасным.

При МДО используются самые разнообразные кислотные, солевые и щелочные электролиты [85, 86, 87, 88], которые условно делятся на две группы. К первой группе относятся электролиты, не содержащие элементов, которые образуют нерастворимые оксиды, например, растворы серной кислоты или щелочи. Покрытия, образующиеся в таких электролитах, углубляются в металл за счет его окисления. В электролитах второй группы, например, алюминатных и силикатно-щелочных растворах, содержатся катионы и/или анионы, содержащие элементы, образующие нерастворимые оксиды, которые входят в состав покрытия и дают дополнительный прирост размеров детали после образования оксидного слоя. Во второй группе, как для катионов, так и для анионов, возможен гидролиз компонентов электролита с последующим термолизом продуктов гидролиза в зоне разряда.

Наиболее распространённым для промышленного микродугового оксидирования алюминиевых сплавов является силикатно-щелочной электролит $\text{KOH} - \text{Na}_2\text{SiO}_3$ [43].

В таком электролите щелочь — активатор, влияющий на растравливающую способность, что позволяет сформировать упрочненный слой оксидируемой поверхности относительно номинального размера детали и увеличить адгезию покрытий. Na_2SiO_3 выступает как пассиватор, создающий на металле высокое сопротивление, благодаря чему при анодной поляризации становится возможным появление искровых разрядов [89].

В силикатно-щелочном электролите на поверхности алюминиевого сплава формируются МДО-покрытия сложного фазового состава, структура которых состоит из высокотемпературных модификаций оксидов Al_2O_3 и фазы муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Такие покрытия можно рассматривать как композиционные, в которых оксиды $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ выступают упрочняющей фазой. Образование муллита при МДО-процессе в силикатно-щелочном электролите является неблагоприятным фактором, приводящим к уменьшению твердости покрытия. Кроме того, на поверхности покрытия образуется пленка аморфного SiO_2 , трактуемая в литературе [10, 43] как рыхлый технологический слой,

требующий «зашлифовки». В качестве пассиватора вместо силикатов в электролитах МДО могут выступать соли некоторых кислот, например, бораты, цитраты, тартраты, иногда сукцинаты и ацетаты.

Еще одним перспективным электролитом является фосфатный ($\text{NaOH} - \text{Na}_3\text{PO}_4$). Средняя скорость формирования МДО-покрытий в фосфатном электролите выше, чем, например, в фосфатно-алюминатных и силикатно-щелочных электролитах. Также фосфатный электролит обеспечивает наибольшую твердость покрытия в сравнении с силикатно-щелочным и силикатно-молибдатно-щелочным при времени обработки более часа [44].

Другим перспективным электролитом, с точки зрения упрочнения поверхности деталей из алюминия и его сплавов может являться боратный электролит — раствор $\text{KOH} - \text{H}_3\text{BO}_2$. В работах [90, 91] указано, что МДО-покрытия, сформированные в боратном электролите, имеют улучшенные физико-механические характеристики. Электролит на основе борной кислоты является также более привлекательным из-за высокой стабильности (стойкости к окислению на аноде). Микродуговое окислирование в электролите на основе борной кислоты до сих пор недостаточно исследовано, хотя крайне получены многообещающие результаты, согласно которым при замене силиката на борат исключается образование побочных фаз в оксидной пленке в процессе МДО, вследствие чего происходит улучшение функциональных свойств покрытия, таких как твердость и износостойкость.

1.2.2 Структура и морфология МДО-покрытий

Пример морфологии МДО-покрытия на алюминиевом сплаве, полученного в щелочно-силикатном электролите, показан на рисунке 1.12.

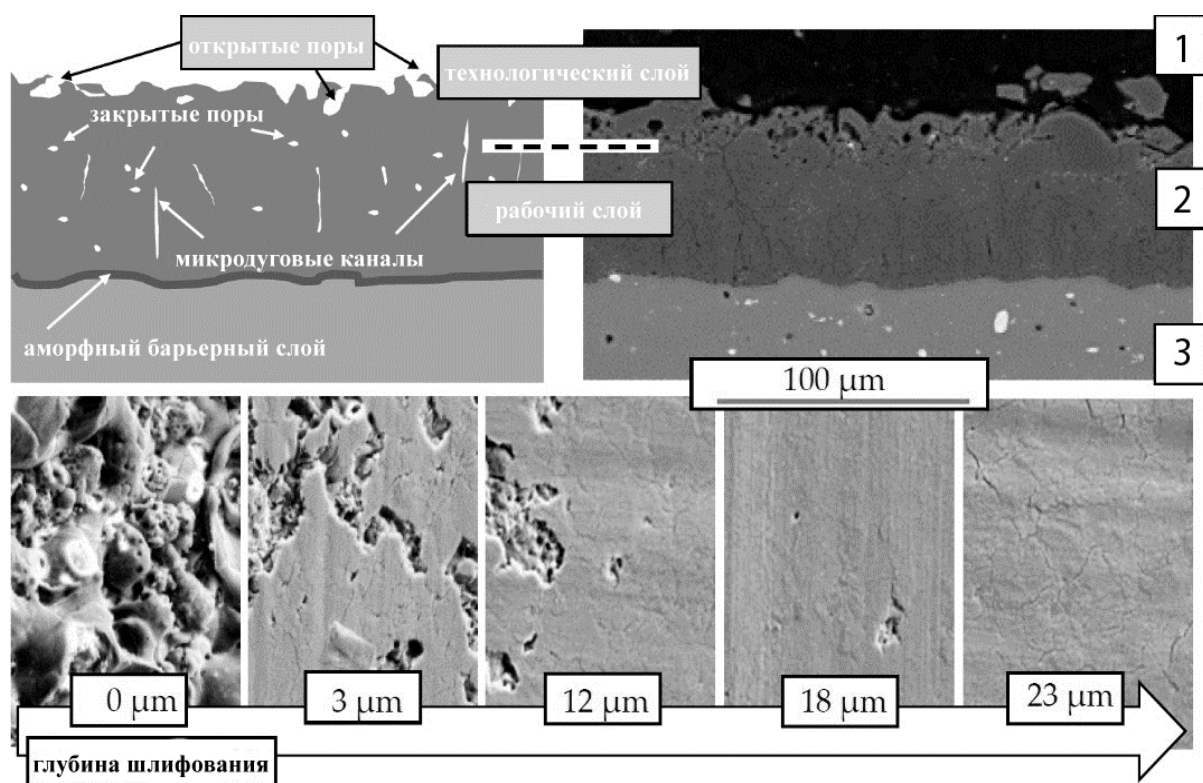


Рисунок 1.12 — Морфология МДО-покрытия, полученного на сплаве AlMgSi1, схематическое изображение и микрофотографии поперечного сечения (1 — смола шлифа, 2 — МДО-покрытие, 3 — подложка), а также несколько видов сверху с увеличивающейся глубиной шлифования, которые показывают все более плотную структуру [92]

В поперечном сечении покрытия виден менее плотный шероховатый технологический слой в верхней части покрытия, а также рабочий слой, который характеризуется наличием каналов, оставшихся от микродуговых разрядов. Вид сверху последовательно отшлифованного покрытия демонстрирует типичную морфологию поверхности покрытий МДО, в которой видны каналы, оставшиеся после микродуговых разрядов. Однако при последовательном шлифовании количество видимых дефектов и дефектов существенно уменьшается. Покрытие состоит из оксида алюминия в различных модификациях (α -, γ - и аморфный). Пористая внешняя область состоит преимущественно из низкотемпературной модификации γ - Al_2O_3 и рентгеноаморфной фазы. Плотная внутренняя область образована смесью

высокотемпературных модификаций Al_2O_3 и сложных фаз Al-X-O (X — элемент из электролитов), где сложные фазы легирующих элементов подложки наблюдаются в тонкой межфазной области ниже плотного слоя [93]. На границе покрытие/подложка имеется тонкий слой, имеющий ряд (преимущественно аморфных) подслоев, в то время как нижняя часть промежуточного слоя имеет наноразмерную поликристаллическую микроструктуру. Некоторая закрытая наноразмерная пористость наблюдалась во внутреннем и промежуточном слоях, но не на границе раздела между покрытием и подложкой. На относительные размеры слоев, их структуру и состав существенно влияют состав подложки, состав электролита и режим обработки. Комплексные исследования этих закономерностей проводились для изучения процесса обработки алюминиевых сплавов в силикатном электролите [53, 94, 95]

Морфология влияет на устойчивость к износу, при котором в начальный момент времени регистрируется значительный начальный износ покрытия, в то время как дальнейшее изнашивание приводит только к умеренному увеличению потери массы образцов. Чтобы оптимизировать МДО-покрытия для трибологических применений, технологический слой иногда удаляют с помощью дополнительной стадии полировки.

1.2.3 Свойства МДО-покрытий

Образование пор в МДО-покрытиях практически неизбежно. В подробном исследовании пористости [96] представлены доказательства того, что покрытия содержат субмикронную поверхностно-связанную пористость, которая может достигать ~20 % на алюминиевых сплавах. Считается, что образование пор происходит из-за выделения кислорода, который позже может задерживаться в покрытии во время процесса МДО. Воздействие давления и температуры способно вызвать существенное увеличение концентрации растворенного кислорода в расплавленных оксидах. В зависимости от длительности цикла анодного покрытия продолжительность

разряда может быть крайне краткой, менее миллисекунды, что приводит к захвату кислорода в расплавленном материале.

Пористость также может отрицательно влиять на твердость и коррозионную стойкость, однако одним из преимуществ пористости является ее вклад в низкую теплопроводность покрытий, что благоприятно сказывается на тепловой защите подложки [96]. Также установлено, что пористость МДО-покрытий можно варьировать с помощью управления режимами процесса оксидирования и в дальнейшем использовать наличие открытой пористости для заполнения пор функциональными материалами, такими как лекарственные препараты для имплантатов, каталитически активные вещества, твердосмазочные материалы и др. [97, 98, 99]

Коррозионная стойкость

Низкая коррозионная стойкость является существенным недостатком алюминиевых сплавов, что значительно ограничивает возможности их использования, особенно в агрессивных средах. Исследования показывают, что применение метода микродугового оксидирования может значительно улучшить коррозионную стойкость этих сплавов [100, 101]. Барьерный слой вносит наибольший вклад в общую коррозионную стойкость МДО-покрытий, что объясняется тем, что коррозионная среда способна проникать в поры и микротрещины формируемого покрытия [102, 103]. Таким образом, морфология поверхности и микроструктура покрытия играют ключевую роль для коррозионной стойкости формируемых покрытий, оказывая влияние на количество и размер дефектов покрытия. Текущей задачей многих исследований является предотвращение образования дефектных покрытий с выраженными порами и микротрещинами с целью улучшения защиты от коррозии [102].

Электрохимическая коррозия представляет собой значительную проблему при контакте алюминиевых деталей с другими металлами в конструкциях, поскольку алюминий является более активным в

гальваническом ряду и подвержен коррозии при соприкосновении с другими металлами. МДО-покрытия способствует устранению электрохимической коррозии, создавая защитный слой, который предотвращает контакт между поверхностью алюминиевых деталей и других металлов [9, 104].

Физико-механические свойства

Одним из ключевых факторов, определяющих физико-механические свойства МДО-покрытий, является их фазовый состав. Исследования МДО-покрытий, сформированных в стандартных электролитах [105, 106, 107, 108] показывают, что покрытия в основном состоят из α - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3 . Для электролитов на силикатной основе в покрытии также может присутствовать муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Указанные оксиды алюминия характеризуются следующими свойствами: α - Al_2O_3 - стабильная ромбоэдрическая фаза с температурой плавления 2050°C ; γ - Al_2O_3 - кубическая метастабильная фаза, превращающаяся в α - Al_2O_3 при нагревании в диапазоне $800\text{--}1200^\circ\text{C}$ [106, 109]. Содержание более твердой фазы α - Al_2O_3 может достигать 60% для МДО-покрытий на алюминиевых подложках, содержащих медь, тогда как на алюминиевых подложках, содержащих магний, γ -фаза является доминирующей [10]. Было высказано предположение, что контакт расплавленного оксида, образующегося при искрообразовании, с электролитом приводит к образованию γ - Al_2O_3 , а не α - Al_2O_3 из-за чрезвычайно высокой скорости охлаждения и более низкой критической энергии зарождения γ - Al_2O_3 [78, 110]. Поскольку γ - Al_2O_3 является метастабильной фазой, при нагревании он может превращаться в α - Al_2O_3 . Варьируя электрические параметры МДО-процесса, такие как плотность тока, рабочий цикл и частота, позволяет контролировать фазовое превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 .

Модуль упругости и твердость МДО-покрытий оказались значительно выше, чем у твердых анодированных покрытий на алюминиевом сплаве 6082 [111]. Кристаллические фазы в покрытиях обеспечивают более высокую твердость по сравнению с аморфными оксидами, формирующимися при

анодировании. Твердость покрытий МДО на различных алюминиевых сплавах может достигать 18-20 ГПа [112, 113, 114].

Покрытия, полученные методом МДО, имеют крайне высокую адгезию к обрабатываемой поверхности, которая может достигать значений 350-380 МПа [95], что сопоставимо с пределом прочности дуралюминиевых сплавов. Этот факт объясняется тем, что упрочненный слой формируется главным образом из обрабатываемого материала с продвижением границы раздела вглубь и имеет химическую связь с ним.

Оксидные керамические МДО-покрытия, особенно покрытия богатые муллитом на алюминиевых сплавах, приготовленные в насыщенных силикатами электролитах, которые могут достигать толщины до 200 мкм, имеют большие перспективы в качестве термобарьеров [115].

Высокое электрическое сопротивление и сопротивление пробою керамических покрытий, таких как Al_2O_3 , SiO_2 и ZrO_2 , обеспечивают высокие диэлектрические свойства МДО-покрытий [10].

Триботехнические свойства

Высокая износостойкость является одним из основных преимуществ покрытий, полученных с помощью технологии МДО. Покрытия, сформированные данным методом, отличаются высокой износостойкостью при трении с твердыми телами, гидро- и газоабразивными потоками. Такая износостойкость объясняется значительной твердостью покрытий, сформированных методом МДО. Твердость МДО-покрытия зависит от природы присутствующих доминирующих фаз, от их соотношения и распределения, а также от пористости и наличия микротрещин в покрытии. Известно, что твердость фаз оксида алюминия составляет около 22-26 ГПа для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 15-17 ГПа для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 10-10,5 ГПа для муллита и 6-7 ГПа для аморфного оксида алюминия. Однако, измеренная твердость МДО-покрытий ниже, чем у плотного объемного оксида алюминия из-за наличия пористости [106, 116]. Трибологические исследования показывают, что покрытия из α -

Al_2O_3 обладают высокой износостойкостью [117]. Кроме того, являясь по сути керамикой, МДО-покрытия не склонны к схватываемости с поверхностью трения.

Покрытия МДО, полученные на алюминиевых сплавах, обладают превосходной износостойкостью по сравнению с твердыми анодированными покрытиями. Сравнительное исследование трибологического поведения покрытий на алюминиевом сплаве 6061 показало, что твердоанодированные покрытия снижают скорость абразивного износа в два раза, а МДО-покрытия снижают скорость износа в 12-30 раз [118]. Анализ исследований, изучавших триботехнические характеристики МДО-покрытий, показал, что такие покрытия отличаются высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения. На рисунке 1.13 продемонстрировано сравнение износостойкости МДО-покрытий с износостойкостью различных материалов. Как видно, абразивная износостойкость покрытий МДО очень высока и сопоставима с износостойкостью композитов карбида вольфрама, диффузионных покрытий боридов и корунда [10].

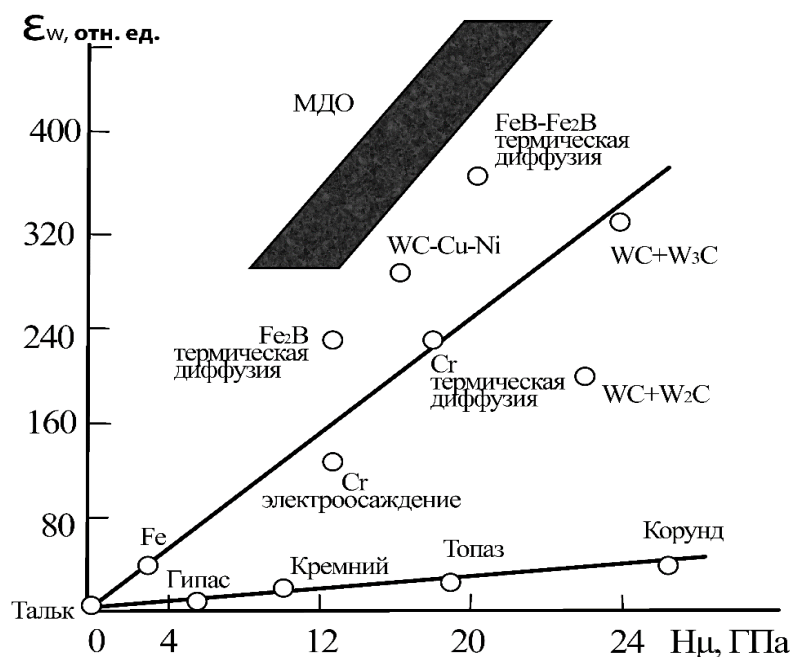


Рисунок 1.13 — Относительная износостойкость (ϵ_w) различных материалов с разными значениями твердости (H) по отношению к тальку [10]

На рисунке 1.14 представлена структурная схема модели изнашивания оксидных и керамических покрытий, полученных методом МДО [119]. В качестве основных взаимодействующих элементов выделены: среда изнашивания, условия изнашивания и физико-механические свойства покрытий. Следует подчеркнуть, что в представленной общей схеме модели, определяющей износ покрытий, невозможно выделить какой-то конкретный и наиболее важный элемент, влияние каждого из них существенно.



Рисунок 1.14 — Структурная схема модели изнашивания керамических МДО-покрытий [119]

В работе [10] исследована износостойкость керамических защитных покрытий, полученных микродуговым оксидированием, при трении по абразивному кругу SiC, в результате чего выделены три этапа с разной скоростью изнашивания, зависящие от неравномерного распределения твердости и пористости по толщине покрытия:

- 1) Этап с высокой скоростью изнашивания за счет низкой твердости и высокой пористости технологического слоя;
- 2) Этап с минимальной скоростью изнашивания рабочего слоя покрытия за счет его наибольшей твердости и наименьшей пористости;
- 3) Этап с резким увеличением скорости изнашивания на границе покрытие-металл, за счет резкого спада механических свойств переходного слоя.

В последние годы потребность в снижении расхода топлива и выбросов выхлопных газов увеличила потребность в уменьшении веса автомобилей. Высокая износостойкость, обеспечиваемая МДО-покрытиями, позволяет заменять стальные и чугунные детали более легкими сплавами. Снижение веса в результате такой замены может обеспечить большую коммерческую эффективность за счет увеличения производительности и снижения расхода топлива в автомобильной, авиационной и аэрокосмической промышленности [9, 120].

1.2.4 Применение МДО-покрытий для триботехнического назначения

Широкий спектр существующих и потенциальных применений МДО-покрытий охватывает различные отрасли, включая автомобильную, аэрокосмическую, судостроительную, строительную, электротехническую, биомедицинскую, нефтегазоперерабатывающую, текстильную и многие другие отрасли. Разнообразие областей использования объясняется уникальными характеристиками МДО-покрытий:

- а) высокая твердость;
- б) отличные трибологические свойства, включая устойчивость к коррозии и износу;
- с) прекрасная адгезия для нанесения верхних покрытий, таких как краски и полимеры;

г) высокая термостойкость, что делает их эффективными в качестве термобарьерных покрытий;

д) биосовместимость для стимулирования роста клеток и успешной интеграции имплантатов;

е) диэлектрические свойства, такие как электрическая изоляция, использование в конденсаторах и многое другое.

В рамках исследования возможностей метода по увеличению долговечности и работоспособности деталей машин увеличением износостойкости их рабочих поверхностей более интересно рассмотреть возможности триботехнического назначения МДО-покрытий.

Перспективные области для внедрения МДО-покрытий триботехнического назначения:

1) Автомобильная промышленность (в том числе поршневое двигателестроение).

Алюминий является вторым наиболее используемым материалом в автомобильной промышленности после стали и постепенно играет все более важную роль в современном машиностроении, так как его использование позволяет соответствовать всё растущим требованиям к массогабаритным характеристикам. Эксперты прогнозируют, что к 2025 году среднее содержание алюминия в автомобиле увеличится на 60 %. Алюминий широко используется для картеров и корпусов коробок переключения передач и коробок скоростей, корпусов маслонасосов, поршней ДВС, рабочих колес турбокомпрессоров и турбонасосных агрегатов, силовых рычагов и пр. Что более важно, алюминиевые блоки цилиндров ДВС постепенно вытесняют чугунные, при этом требования к поверхности отверстия цилиндра включают высокие маслоудерживающую способность и износостойкость, низкий коэффициент трения и длительный срок службы. Маслоудерживающая способность поверхности отверстия цилиндра очень важна, потому что плохое смазывание вызывает износ и задиры на поверхности цилиндра, что является

фатальным повреждением двигателя. Кроме того, коэффициент трения материала цилиндра сильно влияет на топливную экономичность автомобиля.

Поскольку алюминий нельзя использовать непосредственно в качестве автозапчастей из-за его низких твердости, износо- и коррозионной стойкости, его поверхность упрочняют различными способами, однако все они имеют определенные недостатки и ограничения. Для этих целей перспективны МДО-покрытия, обладающие выдающимися трибологическими характеристиками благодаря высокой твердости и маслоудерживающей способности, особенно для условий, когда существенную роль играет износостойкость обеих деталей пары трения (например, такие пары трения двигателей внутреннего сгорания, как «поршневое кольцо — алюминиевый поршень», «поршневое кольцо — алюминиевый блок цилиндров»). Исследования показывают, что МДО-покрытие имеет более низкий коэффициент трения, чем чугун [121], что важно для снижения потерь на трение в двигателе, так как на трение между поршнем и цилиндром приходится почти 20 % потерь энергии в двигателе [122]. Таким образом, любые усилия по минимизации потерь на трение в двигателе приведут к увеличению эффективности, снижению расхода топлива и уменьшению выбросов.

2) *Космическая промышленность — предотвращение самосвариваемости при трении в условиях вакуума*

Алюминиевые сплавы широко используются в компонентах космических кораблей и спутников из-за растущих требований к снижению их массы. Защита этих материалов в космической среде представляет собой огромную проблему из-за чрезвычайно строгих требований, таких как устойчивость к износу коррозии перед запуском, фреттинг-ударам, стабильность в вакууме, устойчивость к сильным термическим ударам, УФ-разложению и выделению газа. Также особо важной проблемой является самосвариваемость (холодная сварка) рабочих поверхностей оборудования и деталей машин при трении в космосе в условиях вакуума.

На космических аппаратах различные технические механизмы имеют контакт шара с плоской поверхностью, который многократно замыкается. Данное движение вызывает сильное разрушение контактных площадок, что приводит к увеличению сил сцепления между сопрягаемыми деталями, так как при трении изнашивается природный оксидный слой на поверхности металла, образовавшийся в условиях земной атмосферы, а в вакууме нового естественного оксидного слоя на поверхности не формируется. Это в свою очередь приводит к появлению схватывания соприкасающихся поверхностей и склонности этих поверхностей к «холодной сварке», что может в конечном итоге привести к выходу из строя работающих механизмов космических аппаратов [123]. Механизмами и деталями, подверженными холодной сварке, являются концевые упоры, болтовые/заклепочные/штифтовые/шпоночные или запрессованные участки, муфты, подшипники, муфты, шпиндели и уплотнения; опорные плиты, универсальные шарниры и скобы. С момента обнаружения данного эффекта ведутся исследования по поиску способов предотвращения холодной сварки.

Одним из самых перспективных решений данной проблемы является применение МДО-покрытий, так как они способны предотвратить самосвариваемость алюминиевых деталей космических аппаратов, находящихся в контакте друг с другом, а также способны обеспечить и весь остальной необходимый комплекс свойств, таких как высокая износостойкость и коррозионная стойкость, стабильность в вакууме, термостойкость. Несмотря на это исследований на эту тему пока еще достаточно мало. В одном из таких исследований [124] для испытания на адгезию после циклического фреттинг-истирания в вакууме для определения склонности к холодной сварке осуществляли контакт (без удара) с последующей статической нагрузкой. После остановки истирания измеряли усилие, необходимое для отделения штифта от диска. Показано, что поверхность МДО-покрытий после испытаний на истирание в вакууме показала очень низкую адгезию к второй контактной поверхности, а

алюминиевый сплав без покрытия демонстрирует чрезвычайно высокую адгезию между поверхностями после истирания. В данной работе оценивались также и другие покрытия (твердое анодирование, никель-хромовое покрытие) и несмотря на то, что они тоже показали достаточно низкую адгезию между контактирующими поверхностями, МДО-покрытие продемонстрировало значительное преимущество перед ними в плане стойкости к фреттингговому износу поверхности: МДО-покрытие не имеет признаков повреждения поверхности, в то время как анодированное покрытие имеет обширные трещины и выкрашивание поверхности покрытия в среде истирания. Таким образом, показана высокая перспективность использования МДО-покрытий в ракетно-космической промышленности для предотвращения явления холодной сварки при трении в условиях вакуума.

3) Предприятия АПК — экологически безопасное упрочнение рабочих поверхностей деталей техники, имеющих контакт с продуктами питания.

В настоящее время актуальной значимой практической проблемой является снижение изнашивания ответственных узлов и деталей технических средств агропромышленного комплекса (АПК). На сегодняшний день технологический процесс упрочнения деталей и ответственных узлов сельскохозяйственной техники нуждается в развитии и совершенствовании, по ряду ключевых причин, таких как существенное удорожание, сокращение поставок импортного оборудования, дороговизна новых оригинальных деталей, зачастую нехватка запасных средств, переход к новым технологиям в агрокомплексе и машиностроении в целом. Для изготовления деталей машин и оборудования АПК (особенно при изготовлении деталей оборудования перерабатывающих производств) широко используются алюминиевые сплавы, что открывает возможности упрочнять рабочие поверхности сопрягаемых узлов сельскохозяйственной техники методом микродугового оксидирования. Для предприятий АПК данный метод упрочняющей обработки является наиболее перспективным, поскольку он не только

позволяет существенно повысить износостойкость деталей, но и также является экологически безопасным, что создает возможность контакта техники с продуктами питания.

Обобщая вышесказанное, можно сделать вывод, что многофункциональность МДО-покрытий определяет перспективность их использования в самых разных отраслях промышленности для защиты различных узлов техники. В таблице 1.2 приведены некоторые области промышленности, для которых перспективно внедрение технологии микродугового оксидирования для предотвращения износа алюминиевых деталей.

Таблица 1.2 — Наиболее распространенные дефекты деталей машин из сталей и алюминия вследствие износа, для которых требуется поиск перспективных методов упрочнения их рабочих поверхностей

Область промышленности	Защищаемые детали машин и оборудования	Требования к деталям машин
Машиностроение	Зубчатые передачи, поршни, цилиндры для пневматических и гидравлических устройств, поршневые штоки, быстровращающиеся детали вакуумных насосов и компрессоров, литейные формы, облегченные оправки для формования изделий	Износостойкость, коррозионная стойкость
Автомобилестроение	Поршни, блоки цилиндров, гильзы цилиндров, шестерни, форсунки, поршневые алюминиевые крышки клапанов, гидравлические компоненты, крыльчатка вентилятора, корпус насоса, шаровой кран, ролики, направляющие, трансмиссии, клапаны, кронштейны и хомуты и т. д.	Стойкость к абразивному и усталостному износу, термостойкость
Авиационная промышленность.	Лопasti воздушных винтов, обтекатели, лопатки газовых турбин, детали шасси, литые	Стойкость к фреттинг-коррозии, изнашиванию,

	выступы, рамы, пояса лонжеронов, крепежные детали, топливные баки, колеса самолета, гидравлические и масляные трубопроводы, топливная система, бортовая кабельная сеть, системы терморегулирования	термостойкость, коррозионная стойкость
Оружейная промышленность	Резервуары для хранения, реактивные снаряды, реактивные двигатели ракетных двигателей, детали военной техники, хвостовые крылья снарядов	Стойкость к усталостному износу, термостойкость, коррозионная стойкость
Нефтяная, химическая промышленность	Детали, подвергающиеся абразивному износу в агрессивных средах, таких как сероводород: трубы, запорная арматура, клапаны, баки, детали вакуумных насосов, плунжеры, торцевые уплотнения и шиберы задвижек	Стойкость к гидроабразивному износу, коррозионная стойкость в агрессивных средах
Машиностроение для промышленности товаров народного потребления (текстильная, пищевая, упаковочное оборудование и т.д.)	Высокоскоростные ходовые детали, такие как текстильные чаши, фрикционные колеса, нитенаправители, ролики в текстильных машинах, направляющие, втулки клапанов, шестерни, пневмокомпоненты в парах трения, рабочие поверхности измельчителей-десинтеграторов (размол сахара, зерна, кофе и др. в пищевой промышленности), подающих роликов типографских машин	Стойкость к абразивному и усталостному износу
Водохозяйство	Корпуса, крыльчатки, крышки, роторы, статоры и торцевые уплотнения водяных и погружных насосов и запорной арматуры водопроводных кранов	Стойкость к гидроабразивному износу, коррозионная стойкость

Это далеко не исчерпывающий список деталей, для которых перспективно упрочнение методом МДО. В большинстве сфер промышленности существует тенденция к снижению массогабаритных показателей изделий для большей энергоэффективности, поэтому легкие сплавы, такие как сплавы алюминия, будут находить всё более широкое применение, а соответственно всё более актуальным будет вопрос по упрочнению рабочих поверхностей деталей из этих сплавов. На данный момент метод МДО является одним из самых перспективных для решения данной задачи, поскольку обеспечивает достаточно высокий комплекс свойств, таких как износостойкость, коррозионная стойкость, термостойкость. Многочисленные лабораторные, стендовые и натурные промышленные испытания МДО-покрытий продемонстрировали их multifunctionality и высокую защитную способность, что позволяет рекомендовать их к широкому применению для деталей, работающих в условиях трения в различных отраслях промышленности.

1.3 Комбинированный метод, позволяющий формировать износостойкие керамические МДО-покрытия на стальных деталях, за счет создания прекурсорного слоя

Наиболее широко используемым материалом в промышленности являются стали различных марок из-за сочетания таких свойств, как высокая вязкость и прочность на разрыв, хорошая способность к механической обработке и низкая стоимость. При этом одной из главных причин уменьшения срока службы стальных деталей является коррозионно-механическое разрушение. Наиболее заметно это выражается в нефтегазовой отрасли из-за сочетания двух негативных факторов: повышенной минерализации технологических сред и наличия сероводорода, который приводит к сульфидному растрескиванию. Принято считать, что одной из самых опасных форм коррозионно-механического разрушения оборудования является водородное охрупчивание и сульфидное растрескивание,

вероятность которого возрастает из-за присутствия в технологических средах абразивных частиц. Эти факторы обуславливают более жесткие требования к износостойкости рабочих поверхностей оборудования. В нефтегазовой промышленности широко применяется защита от коррозии стальных конструкций алюминием [125, 126], который при этом является эффективным защитным барьером от наводороживания. При этом алюминий не способен работать в средах, содержащих абразивные частицы, так как имеет низкую износостойкость, и поэтому не может полностью защитить сталь от механического разрушения и коррозии.

Для решения этой проблемы необходимо создать композицию, сочетающую в себе высокую коррозионную стойкость и износостойкость. Перспективным решением является создание двухслойного покрытия с нижним прекурсорным слоем, защищающим от коррозии и наводороживания, и верхним слоем, защищающим от износа. Алюминий обладает такими преимуществами, как высокая коррозионная стойкость и эффективность защиты от наводороживания и сульфидного растрескивания, а также невысокой стоимостью и отсутствием дефицита на рынке. Исходя из анализа этих преимуществ, можно выбрать алюминий в качестве основы для синтеза защитного двухслойного покрытия во избежание коррозионно-механического разрушения. Вторым компонентом рационально выбрать Al_2O_3 , так как он химически инертен, имеет большой показатель твердости и обладает устойчивостью к истиранию.

Такую композицию можно получить, комбинируя нанесение слоя алюминия с последующим использованием методов обработки поверхности, позволяющих превратить поверхность покрытия в оксид. Такими методами могут являться, анодирование [127, 128], ионная имплантация [129], окисление в искровом или тлеющем разряде [130]. Тем не менее, оптимальные свойства позволяет получить метод МДО. Оксидный слой, образованный микродуговым оксидированием, будет обладать наибольшими твердостью и износостойкостью, высокой адгезией к подложке за счет химического

соединения с ней, а также уменьшит пористость алюминиевого подслоя, так как при превращении Al в Al_2O_3 произойдет увеличение объема материала [131].

Есть множество хорошо известных способов нанесения алюминиевых покрытий [132] — плакирование, металлизирование порошковыми материалами (электрофоретический, электростатический и детонационный методы [133, 134, 135]), нанесение покрытия из расплава, газопламенный способ, напыление металла в вакууме [136, 137], нанесение покрытий из газовой фазы [138], гальванический метод из расплава [139, 140].

Однако практически каждый из указанных выше методов имеет некоторые существенные недостатки либо ограничения, из-за которых проблематично использовать их для достижения данной цели. Газотермическое, плазменное и газодинамическое напыление — более всего подходящие методы нанесения как Al, так и композиционной порошковой смеси Al- Al_2O_3 , так как имеется возможность получать слои Al- Al_2O_3 как послойным их напылением с градиентом состава, так и из простой смеси соответствующих порошков.

В этой работе для проведения экспериментов по апробации использования комбинированного метода, включающего нанесение алюминиевого прекурсорного покрытия на сталь с его последующим оксидированием, был выбран последний из этих трех способов нанесения алюминия — «холодное» газодинамическое напыление, так как научная группа, в которой состоит автор диссертации, имеет существенный научно-технический задел по использованию и исследованию возможностей данного метода, а также соответствующее технологическое оборудование и большой опыт его эксплуатации и практического применения [141, 142].

Метод «холодного» газодинамического напыления (ХГДН) основан на эффекте образования прочного металлического слоя при взаимодействии двухфазного сверхзвукового потока с поверхностью [143]. Частицы порошка металла (или смеси металлов с корундом) находящиеся в твёрдом состоянии,

ускоряются потоком воздуха до скоростей 400-1000 м/с и направляются на подложку [143]. При этом температура переносимых частиц, как правило, не превышает 100°C. Метод ХГДН не имеет многих недостатков высокотемпературных методов, а разогрев частиц происходит за счет преобразования кинетической энергии в тепловую в процессе взаимодействия с поверхностью, т.е. непосредственно при формировании покрытия [144, 145].

Данная технология успешно реализуется при восстановлении посадочных поверхностей под подшипники корпусных деталей, герметизации трещин блоков двигателей, радиаторов и испарителей холодильников, автокондиционеров, теплообменников и т.д. [143, 146]. В большой степени это обусловлено тем, что из-за низкой теплопередачи устранение дефекта не приводит к деформации и не вызывает структурных превращений металла детали.

Преимущества «холодного» газодинамического способа нанесения металлических покрытий состоят в следующем [141, 143, 147, 148, 149, 150, 151]:

- возможность нанесения покрытий на поверхности изделий из любых металлов;
- высокая адгезия покрытий (до 40-60 МПа);
- низкая пористость (2—6 %);
- незначительное тепловое воздействие на напыляемое изделие.;
- экологическая безопасность (отсутствие высоких температур, опасных газов и излучений, химически агрессивных отходов, требующих специальной нейтрализации);
- при отсутствии ржавчины или окалины на металлическом изделии не требуется тщательной подготовки поверхности (при воздействии высокоскоростного потока частиц происходит очистка поверхности от технических загрязнений);
- поток напыляемых частиц является узконаправленным и имеет небольшое поперечное сечение, что позволяет, в отличие от традиционных

газотермических способов напыления, наносить покрытия на локальные участки поверхности изделий;

- возможно нанесение многокомпонентных покрытий с переменным содержанием компонентов по его толщине;

- компактность, простота и мобильность применяемого оборудования.

Следует отметить, что данная технология позволяет формировать покрытия только из порошков на основе пластичных материалов (алюминий, медь) и поэтому пригодна она только в тех случаях, когда не предъявляется высоких требований по твердости и износостойкости наносимых покрытий.

Также преимуществами метода «холодного» газодинамического напыления являются простота, относительная дешевизна, возможность покрывать крупные конструкции достаточно толстыми покрытиями удовлетворительного качества.

Таким образом, анализ возможных методов нанесения композиций $Al-Al_2O_3$ на сталь показал, что одним из наиболее реальных и перспективных подходов является метод «холодного» газодинамического напыления, позволяющий получать как прекурсорные алюминиевые покрытия с последующей поверхностной обработкой методом МДО для получения двухслойных покрытий, так и композиционные градиентные алюминий-оксидные покрытия.

Следует отметить, что в литературе известны методы непосредственного формирования МДО-покрытий на стали в алюминатных и силикатных электролитах [59, 152, 153, 154, 155], однако их защитные характеристики и адгезия к основе значительно уступают двухслойным алюминий-оксидным покрытиям.

1.3.1 Перспективные технологии модификации и упрочнения прекурсорных слоев

Несмотря на то, что подход к упрочнению деталей из различных металлов с применением комбинированного метода, сочетающего технологии «холодного» газодинамического напыления и микродугового оксидирования,

является одним из наиболее перспективных, тем не менее, он не лишен недостатков ограничений по условиям эксплуатации. Например, можно отметить такой недостаток, как разница коэффициентов линейного термического расширения на границе «керамика-металл». В покрытиях могут образовываться 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. Также между слоями металла основы, алюминиевым прекурсорным слоем и керамическим внешним МДО-слоем существует разница твердости, из-за которой при точечных ударных нагрузках может происходить продавливание участка внешнего керамического МДО-слоя в мягкий алюминиевый подслой. Кроме того, в условиях эксплуатации изделий при температуре равной или выше температуры плавления алюминия, формирование пластичного прекурсорного алюминиевого слоя не допустимо.

Данные недостатки и ограничения указанной комбинированной технологии формирования защитных покрытий потенциально можно устранить, используя описанные ниже перспективные подходы.

Создание прекурсорного интерметаллидного слоя

Применение напылённых алюминиевых порошков в качестве подслоя перед применением МДО открывает перспективы для синтеза керамических покрытий широкого спектра химического и фазового состава [156, 157] благодаря возможности введения в порошковую композицию дополнительные функциональные добавки. В частности, в работе [158] коллективом авторов представлена технология формирования МДО-покрытий с прекурсорным упрочненным алюминиевым слоем, обеспечивающим защиту в условиях жидкого теплоносителя, в диапазоне температур 450-550 °С. Для применения комбинированного способа нанесения покрытий, включающего «холодное» газодинамическое напыление и МДО, для изделий, работающих при более

высоких температурах эксплуатации (выше температуры плавления алюминия — 660,37 °C) требуется разработка принципиально нового подхода.

Решением данной проблемы может стать разработка технологического подхода к получению функционально-градиентных покрытий, в которых прекурсорный алюминиевый слой подвергается переходу в упрочняющее интерметаллидное соединение регулируемого фазового состава, за счет комплексного применения методов «холодного» газодинамического напыления, микродугового оксидирования и термообработки.

Многие интерметаллидные соединения демонстрируют привлекательный комплекс физических и механических свойств, включая высокую температуру плавления, низкую плотность и хорошую стойкость к окислению или коррозии. Сочетание таких характеристик привело к активному изучению возможностей использования интерметаллидов во многих отраслях промышленности [159, 160]. Поскольку интерметаллидные соединения могут эффективно эксплуатироваться при высоких температурах, то практическое решение обозначенной выше проблемы предлагается в формировании трехслойного функционально-градиентного покрытия, в котором происходит химическое связывание остаточного алюминия после МДО с предыдущим подслоем в условиях термообработки. Формирование градиентного покрытия также позволяет снизить негативное влияние разницы коэффициентов линейного термического расширения на границах слоев. В доступной научной литературе отсутствуют сведения о возможности синтеза прекурсорных слоев МДО с заданной интерметаллидной структурой, что отмечает научную новизну данного решения.

Создание прекурсорного металлокерамического слоя

В настоящее время инновационным направлением исследования МДО является создание композиционных микро- и наноструктурированных покрытий с увеличенной прочностью за счет внедрения в оксидные слои тугоплавких соединений с высоким уровнем физико-механических

характеристик. Известны работы по созданию покрытий на основе систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiN}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ [161, 162, 163]. В рассматриваемых способах упрочнение реализуется за счет внедрения керамических наночастиц в поверхностный слой оксидируемого алюминиевого сплава во взвешенном состоянии через электролит при участии электрофоретического процесса. Однако, 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. Исходя из этого весьма актуальной является апробация осуществления процесса микродугового оксидирования напыленного прекурсорного слоя на основе алюминия, модифицированного микроразмерными керамическими тугоплавкими частицами. При реализации такого подхода также снизится негативное влияние эффекта возможного продавливания участка внешнего керамического МДО-слоя в мягкий алюминиевый подслоя, обусловленного разницей твердости между слоями металла основы, алюминиевым прекурсорным слоем и керамическим внешним МДО-слоем, вследствие увеличения твердости прекурсорного ХГДН-подслоя за счет введения твердых керамических частиц.

1.4 Выводы по главе: цель диссертационной работы и постановка задач исследования

На основании анализа состояния вопроса сделаны следующие выводы:

— Известные в настоящее время методы упрочнения поверхностей деталей не всегда способны обеспечить требующуюся долговечность трущихся поверхностей. Помимо этого, их применение органично сложностью технологии и/или дороговизной технологического оборудования, используемых материалов и прочими экономическими и экологическими причинами.

— Относительно новым и достаточно перспективным методом, способным существенно упрочнить рабочие поверхности деталей машин, изготовленных из алюминиевых сплавов, является микродуговое оксидирование (МДО). Данный метод применяется в основном в целях упрочнения и защиты от износа и коррозии. Многообещающим направлением увеличения триботехнических характеристик протекторных МДО-покрытий является усовершенствование и оптимизация составов перспективных нетиповых электролитов.

— Обзор триботехнических свойств МДО-покрытий показал высокую перспективность их использования для защиты поверхностей трения, однако из-за быстрорастущих требований всех отраслей промышленности к эксплуатационным характеристикам и долговечности деталей машин необходимо вести поиск дополнительного увеличения износостойкости МДО-покрытий. Для этого требуется провести исследование способов уменьшения коэффициента трения керамических МДО-покрытий.

— Изучение свойств МДО-покрытий показало, что имеется возможность получения покрытий с развитой структурой при определенных режимах процесса, что позволяет предположить, что существует возможность дополнительного увеличения износо- и коррозионной стойкости за счет заполнения пор синтезируемого покрытия функциональными материалами и варьирования маслоудерживающей способности покрытий.

— Из приведенного обзора известно, с помощью микродугового оксидирования есть возможность упрочнять детали из сталей, алюминированных различными способами. Оптимальным методом нанесения алюминия является комбинированный метод, сочетающий преимущества «холодного» газодинамического напыления и технологии микродугового оксидирования, требуются дополнительные исследования в данном направлении для оптимизации параметров процесса.

— Существуют перспективные направления усовершенствования прекурсорного напыляемого подслоя: 1 — создание технологического

подхода к термообработке функционально-градиентного алюминиевого подслоя, переводящей его в упрочняющее интерметаллидное соединение регулируемого фазового состава; 2 — создание технологического подхода к модифицированию (упрочнению) прекурсорного алюминиевого подслоя тугоплавкими частицами заданного фазового состава.

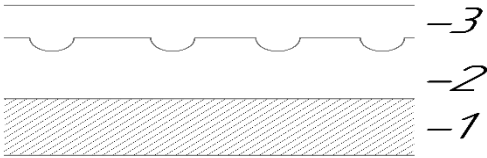
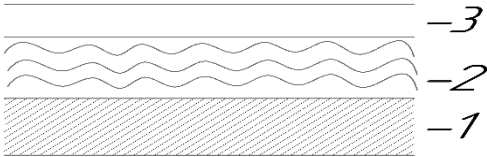
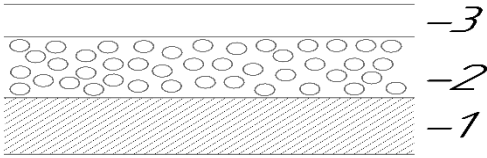
— Проведенный научно-технический анализ позволил сформулировать цель и основные задачи настоящего исследования.

ГЛАВА 2. Методология исследований

2.1. Краткая схема разрабатываемых покрытий

Схема применяемых в работе покрытий представлена в таблице 2.1.

Таблица 2.1 — Разрабатываемые покрытия

№ главы	Тип покрытия	Составные части покрытия
3	 Назначение: износостойкое	1 – основа (алюминиевый сплав) 2 – керамическое покрытие (метод МДО)
3	 Назначение: антифрикционное	1 – основа (алюминиевый сплав) 2 – керамическое пористое покрытие (метод МДО) 3 – твердосмазочные материалы: фторопласт (ПТФЭ), графит (марка ГС-1), дисульфид молибдена (марка ДМИ-7), медь (порошок ПМС-1, 1 мкм)
4	 Назначение: износостойкое	1 – основа (металл) 2 – прекурсорное интерметаллидное покрытие (метод ХГДН с термообработкой) 3 – керамическое покрытие (метод МДО)
4	 Назначение: износостойкое	1 – основа (металл) 2 – прекурсорное металлокерамическое покрытие (метод ХГДН) 3 – керамическое покрытие (метод МДО)

2.2. Краткая схема применяемых технологических операций и материалов

Схема технологических операций создания системы «подложка-покрытие» представлена в таблице 2.2.

Таблица 2.2 — Технологические операции

№ раздела	Название технологии	Материал подложки	Способ нанесения покрытия	
			ХГДН	МДО
3.1	Исследование МДО в различных типах электролитов	Алюминиевый сплав АМг5	нет	да, боратный электролит; силикатно-щелочной электролит; фосфатный электролит
3.2	Исследование МДО в боратных электролитах	Алюминиевый сплав АМг5, АОЗ-7	нет	да, боратный электролит
4.2	Исследование интерметаллидного прекурсорного слоя	Сталь ХВГ	да, порошок Al ПАВЧ (20-60 мкм); порошок Ni ПНЭ (20-40 мкм)	да, боратный электролит
4.3	Исследование модификации прекурсора тугоплавкими частицами	Сталь ХВГ	да, порошок Al ПАВЧ (20-60 мкм); порошок SiC 63C F1200 (марка М5, фракция 1-5 мкм)	да, боратный электролит

2.3. Методы нанесения покрытий

2.3.1. Микродуговое оксидирование

Для разработки оптимальных технологических режимов микродугового оксидирования (МДО) алюминия и его сплавов, совместно со специалистами СП «Инжиниринг» (Санкт-Петербург, Россия) введена в эксплуатацию и программно оптимизирована установка «ИПТ-1000», рисунок 2.1.



Рисунок 2.1 — Общий вид установки для МДО «ИПТ-1000»

Указанная установка 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». Система обработки данных позволяет отслеживать зависимости изменения напряжения и силы тока, в зависимости от продолжительности МДО-процесса.

Электролитическая ванна 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.

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

новые возможности в области исследований синтеза керамических покрытий, обладающих увеличенной трещиностойкостью [164, 165, 166].

2.3.2. Сверхзвуковое «холодное» газодинамическое напыление

Для создания покрытий создан роботизированный комплекс на базе установки сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления (ХГДН), внешний вид представлен на рисунке 2.2, в состав которого входит следующее оборудование:

- установка сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления «Димет-403»;
- робот-манипулятор «Kawasaki FS003».



1 — устройство напыления установки «Димет-403»;

2 — робот-манипулятор

Рисунок 2.2 — Роботизированный комплекс сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления

Установка «Димет-403» позволяет получать покрытия из широкого спектра материалов: алюминий, цинк, медь, железо, олово, свинец, титан, серебро, а также сплавы на их основе. Для каждого материала имеются свои оптимальные температурно-скоростные параметры нанесения покрытия. Изменять эти параметры возможно несколькими способами: использовать различные транспортирующие газы, изменять давление в камере, изменять

температуру в камере. Внешний вид установки «Димет-403» представлен на рисунке 2.3.



1 — установленное сопло; 2 — напылитель; 3 — блок контроля и управления; порошковый питатель

Рисунок 2.3 — Внешний вид установки «Димет-403»

Данная установка позволяет наносить покрытия из порошковых материалов фракции не более 80 мкм. В данной установке для регулирования скорости гетерофазного потока используется предварительный подогрев газа с помощью омического нагревателя. При этом увеличивается критическая скорость звука в газовой струе, скорость его истечения и скорость переносимых частиц. В установке «Димет-403» имеется пять температурных режимов нагрева газового потока: 1 – 200 °С, 2 – 300 °С, 3 – 400 °С, 4 – 500 °С, 5 – 600°С. Есть возможность с помощью регулирования скорости потока изменять температуру в камере установки.

На процесс образования прочного покрытия при газодинамическом напылении оказывает существенное влияние скорость напыляемых частиц. Для дисперсных частиц напыляемого материала с размером менее 50 мкм существуют критические скорости взаимодействия их с подложкой. То есть при взаимодействии с подложкой твердых металлических частиц наблюдается

классический процесс эрозии, если скорость частиц меньше критической. При скоростях больше критического значения реализуется устойчивый процесс напыления. Причем в зависимости от скорости частиц в очень широких пределах изменяются и основные свойства покрытий, такие как адгезия, пористость, микротвердость, твердость и т.д.

2.3.3. Магнетронное напыление

Нанесение покрытий (фторопластовая пленка) осуществлялось на установке магнетронного напыления «Магна ТМ 5» в среде азота.

Метод основан на испарении материала фторопластового 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 2.4.

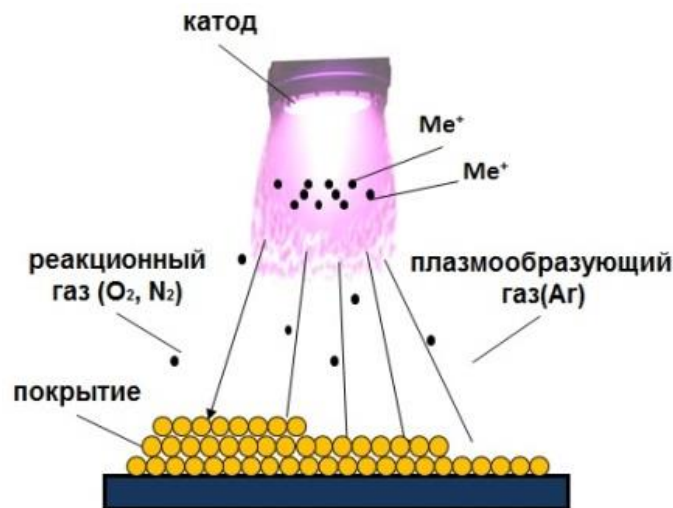


Рисунок 2.4 — Процесс формирования покрытия при магнетронном напылении

2.4. Перемешивание порошковых материалов

2.4.1. Смесительное оборудование

Перемешивание порошковых материалов осуществлялось в барабанном смесителе «Mixer-0.5» (сухой помол) в течение 2-3 часов до образования механической смеси.

2.4.2. Аттриторная установка

Высокоскоростная механическая обработка порошковых материалов осуществлялась в вибрационном истирателе «ИВЧ-3» в течение 0,5 часа до образования армированного композиционного порошка.

2.5. Термообработка покрытий

Высокотемпературная обработка покрытий осуществлялась в защитной среде гелия в высокотемпературной печи «Nubertherm VHT 8/22 GR».

2.6. Диагностическое оборудование и методики исследований

2.6.1. Оптическая микроскопия и определение открытой пористости

Микроструктура покрытий исследовалась методом оптической микроскопии по стандартным методикам на оптическом микроскопе «Leica DM-2500».

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

2.6.2. Электронная микроскопия

Металлографические исследования порошковых материалов, а также покрытий на их основе проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа модели «VEGA 3» фирмы «TESCAN» в атмосфере азота.

Полностью управляемый с компьютера сканирующий электронный микроскоп с классическим вольфрамовым термокатодом и предметной

камерой ХМ (максимальная высота образца 145 мм), предназначенный как для исследований в высоком вакууме, так и для низковакуумных операций (комплектация «UniVac»).

2.6.3. Рентгеноспектральный микроанализ

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».

2.6.4. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный 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.

При работе на «Bruker D8 ADVANCE» реализуется фокусирующая схема съемки Брэгга-Брентано. При этом фокус рентгеновской трубки и нить детектора находятся на одинаковом расстоянии от образца. За счет уменьшения диаметра круга гониометрического устройства и применения позиционных детекторов существенно сокращается время измерений, объем необходимого рабочего места и увеличивается оперативность получения информации.

Для проведения высокотемпературных рентгеноструктурных исследований использовался многофункциональный рентгеновский дифрактометр Rigaku Ultima IV, оснащенный высокотемпературной камерой

Rigaku «SHT-1500» (максимальная температура в атмосфере инертного газа (He) не менее 1300 °C). Данный исследовательский комплекс позволяет получать информацию о температурах фазового перехода, о превращениях «твердое тело – твердое тело» (полиморфные переходы, распад и образование химических соединений и твердых растворов, аморфизация), о превращениях «твердое тело – жидкость» (конгруэнтное, эвтектическое и перитектическое плавление, плавление твердых растворов, кристаллизация из расплава).

2.6.5. 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 2.5. 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 2.5 — 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).

2.6.6. Определение микротвердости

Микротвердость полученных покрытий измерялась по методу Виккерса на микротвердомере «ПМТ-3М», рисунок 2.6.



Рисунок 2.6 — След отпечатка пирамидки по методу Виккерса

Микротвердость измеряется вдавливанием алмазной пирамидки и анализом отпечатка.

Измерение микротвердости производят в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007 «Металлы и сплавы. Измерения твердости по Виккерсу».

2.6.7. Измерение дисперсности порошковых материалов

Для определения дисперсности порошковых материалов в данной работе применялся метод лазерной дифракции. Определение дисперсности микронных порошков производили на лазерном дифракционном анализаторе «Malvern Mastersizer 2000» с автоматическими модулями диспергирования и подачи образца порошка. Установка состоит из оптического модуля, двух модулей диспергирования («Hydro S» и «Scirocco 2000») и персонального компьютера с программным обеспечением. Суть метода лазерной дифракции

заключается в регистрации рассеянного света от частиц (дифракционной картины), угла рассеяния света универсально пропорционального размеру частиц.

2.6.8. Теплофизические исследования

Теплофизические исследования порошковых смесей и покрытий выполнены на приборе синхронного термического анализа (СТА) STA 449 F1 Jupiter® производства фирмы Netzsch-Geraetebau GmbH, реализующей метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с одновременной регистрацией изменения веса образца исследуемого материала методом термогравиметрии (ТГ). Измерения проводились в атмосфере гелия с использованием корундовых тиглей по режиму нагрев – охлаждение со скоростью 10–20°C/мин.

2.6.9. Исследование коррозионных свойств покрытий

Коррозия образцов с покрытиями на примере рассмотрения технологии в боратных электролитах (и сравнения с конкурентным решением) проверялась капельным методом при нормальных условиях, $P = 760$ мм рт. ст., $t = 20$ °C. В качестве раствора использовалась соляная кислота — 25 мл, бихромат калия — 3 г, вода — 75 мл.

2.6.10. Метод контроля маслоудерживающей способности покрытий

Маслоудерживающую способность МДО-покрытий определяли по ГОСТ 9.302-88 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля». Метод основан на определении количества масла, адсорбированного покрытием.

При измерении применяют масло с кинематической вязкостью (2,5-3,5) · 10 м/с при температуре 25 °C. Образец с покрытием взвешивают, погружают в масло, нагретое до температуры 130 °C, и выдерживают в нем до температуры (20±5) °C. Затем образец извлекают, удаляют избыток масла

фильтровальной бумагой и взвешивают. Маслоудерживающую способность в миллиграммах на квадратный миллиметр вычисляют по формуле (2.2):

$$M = \frac{m - m_1}{S} \quad (2.2)$$

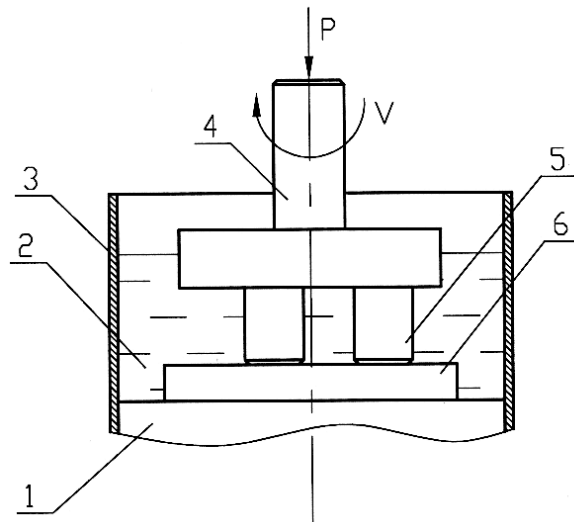
где m — масса образца после погружения в масло, мг;

m_1 — масса образца до погружения в масло, мг;

S — площадь поверхности образца, мм.

2.6.11. Определение износостойкости и коэффициента трения

Сравнительную износостойкость поверхностей образцов с покрытиями определяли на машине трения «МТУ-01». Метод испытаний основан на взаимном перемещении прижатых друг к другу с заданным усилием испытываемых образцов в среде индустриального масла. В процессе испытания определялось изменение веса испытываемых образцов на аналитических весах. Схема трения «диск-палец» представлена на рисунке 2.9. Нижний образец представлял из себя алюминиевый диск из сплава АМг5 с МДО-покрытием. Верхние образцы изготовлены из стали марки 18ХГТ, рисунок 2.10. Площадь контакта составила 1,5 см². Эталонном сравнения являлась пара трения: нижний образец из алюминиевого сплава без покрытия и верхние образцы из стали 18ХГТ. Частота вращения при работе трущейся пары составляла 580 мин⁻¹. Продолжительность испытаний — 120 минут, нагрузка — 4 МПа (60 кгс/см²). Перед испытаниями образцы с МДО-покрытиями и стальные образцы шлифовались до $R_a=0,35 — 0,40$ мкм.



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

Рисунок 2.7 — Схема испытаний образцов на изнашивание



Рисунок 2.8 — Пара трения

«алюминиевый диск с МДО-покрытием — стальной палец»

Для оценки износостойкости покрытий усреднялись средние значения износа по результатам 10 экспериментов со сменой пары трения на новую, во избежание полного истирания покрытия.

Коэффициент трения определялся автоматически и фиксировался программно на ПК при меньшей нагрузке 2 МПа (30 кг/с)

продолжительностью порядка 30 минут, с прохождением приработки. После построения графика изменения коэффициента трения определялось его среднее значение без учета этапа приработки, когда трение осуществляется преимущественно в точках наиболее выступающих шероховатостей.

2.6.12. 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. Синтез и исследование свойств керамических МДО-покрытий на алюминиевых сплавах

3.1. Влияние составов электролитов на структуру и трибологические свойства керамических покрытий, полученных с применением метода микродугового оксидирования

В данной части работы МДО осуществлялось в катодно-анодном режиме, с частотой последовательных импульсов катодный/анодный 1/1 как по плотности тока, так и по напряжению. При реализации данного режима алюминиевая деталь осуществляет переход из анода в катод и обратно

Следует выделить следующие преимущества данного режима, по сравнению с постоянным анодным током:

- прогрев внутренней части формируемого слоя за счет наличия катодного импульса, что способствует более интенсивному образованию высокотемпературных прочных фаз;
- в катодный импульс образуются дефекты, облегчающие протекание процесса при анодном импульсе за счет увеличения проводимости;
- в катодный импульс происходит выталкивание горячего электролита, таким образом данный период часто называют «катодной мешалкой»;
- после катодного импульса в поре (плазменном канале) остается водород, что увеличивает температуру плазмы в анодный импульс.

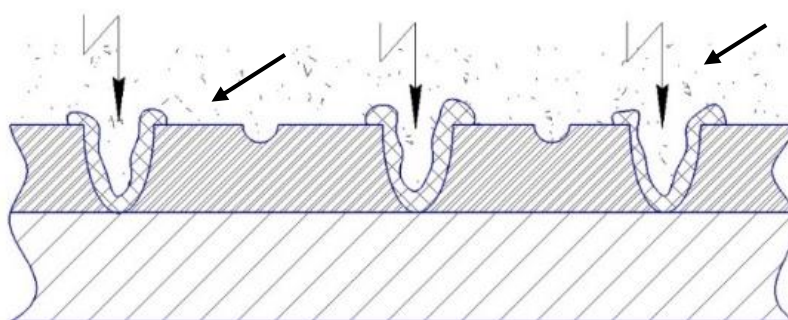
Формирование керамических покрытий проводили в электролите, содержащем дистиллированную воду с добавлением активатора (KOH) и пассиватора, согласно представленной таблице 3.1.

Процесс МДО алюминия и его сплавов, по сути, является сочетанием двух протекающих реакций на границе подложки с электролитом: электрохимическая и плазмохимическая. На рисунке 3.1 можно схематично наблюдать характерный вид формируемого МДО-покрытия в поперечном разрезе.

На рисунке 3.2 показан общий вид процесса МДО в анодный полупериод, характеризующийся зажиганием искровых разрядов на поверхности детали, выполненной из алюминия или из его сплавов.

Таблица 3.1 — Электролиты для МДО и технологический режим

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



1 — электрохимический процесс; 2 — плазмохимический процесс

Рисунок 3.1 — Схема МДО-покрытия в поперечном сечении



Рисунок 3.2 — Искровые разряды на аноде, процесс МДО

Согласно данным, представленным в работах [167, 168], указанные реакции могут идти параллельно и не оказывать прямого влияния друг на друга. Для плазмохимического процесса характерно выделение кислорода на поверхности анода (покрытия), с последующим электрическим пробоем газа и образованием плазмы. Окислители плазмы способны испарять атомы металла (подложки) на дне поровых каналов с последующим их окислением. Затем происходит вынос плазмы на поверхность формируемого слоя, на данном этапе возможно вхождение компонентов электролита в состав покрытия. Для электрохимического процесса характерно образование низкотемпературной фазы оксида алюминия или анодное окисление алюминия. Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что определяющую роль в фазообразовании формируемого покрытия играют плазмохимические реакции (приводящие в том числе, и к высокотемпературной термообработке покрытия), однако в настоящее время природа процесса МДО до конца не изучена и объясняется исключительно модельными представлениями [167, 168, 169].

Компоненты в составе электролита могут влиять на структуру и физико-механические свойства формируемых покрытий. В частности, пассиватор,

растворенный в воде, в процессе МДО образует пленку на аноде (алюминиевой подложке) с высоким сопротивлением и может принимать активное участие в процессе фазообразования слоя покрытия как в искровом разряде, так и за счет электрофоретической составляющей.

В работе оценивается износостойкость керамических покрытий, сформированных в процессе МДО в водных электролитах, с различным содержанием пассиватора, при этом технологический режим получения (плотность тока, продолжительность обработки) остается неизменным, для наглядности сравнения. Очевидно, что прочностные свойства покрытий имеют прямую связь с их структурным состоянием. Рассмотрим рентгенограммы формируемых покрытий, таблица 3.2.

Следует отметить, что качественный фазовый состав покрытий, определяемый по серии рентгенограмм, остается фактически неизменным для каждого типа электролита, вне зависимости от варьирования содержания пассиватора.

При использовании силикатно-щелочного электролита в формируемом покрытии основной фазой является муллит. На поверхности образцов наблюдается рыхлый слой аморфной фазы SiO_2 . Осаждение аморфного SiO_2 и активное внедрение в покрытие силикат-ионов можно связать с термическим разложением золя метакремниевой кислоты (в условиях существования продолжительных мощных разрядов), образующегося на аноде при микродуговом оксидировании. В научной литературе пленку SiO_2 зачастую называют технологическим верхним слоем, требующим зашлифовки [10, 43]. Наличие $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунда) в составе композиционного покрытия безусловно является упрочняющим фактором.

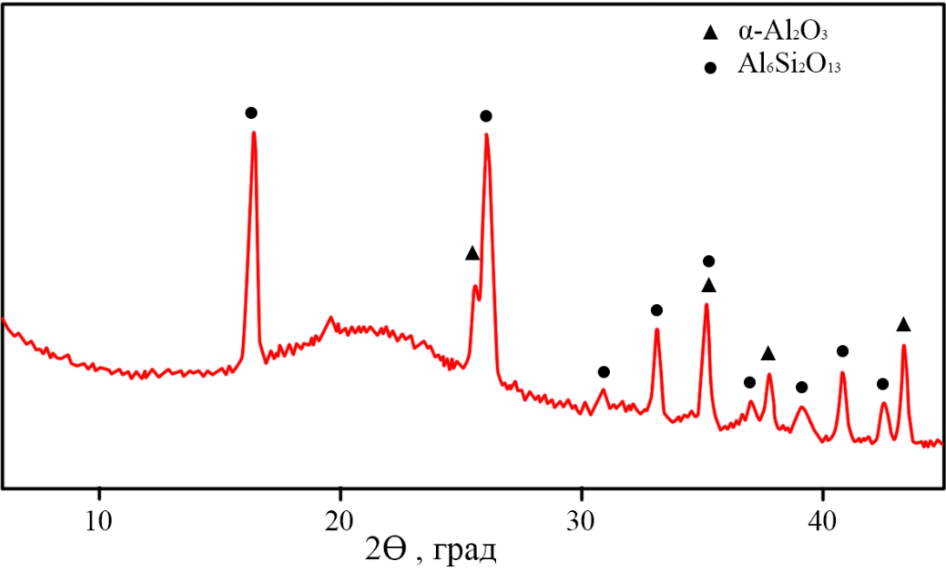
В фосфатном электролите преобладает процесс фазообразования полифосфатов в составе формируемого покрытия. В частности, на рентгенограмме можно различить слабые пики, соответствующие предположительно $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_9$, однако не исключается и формирование более

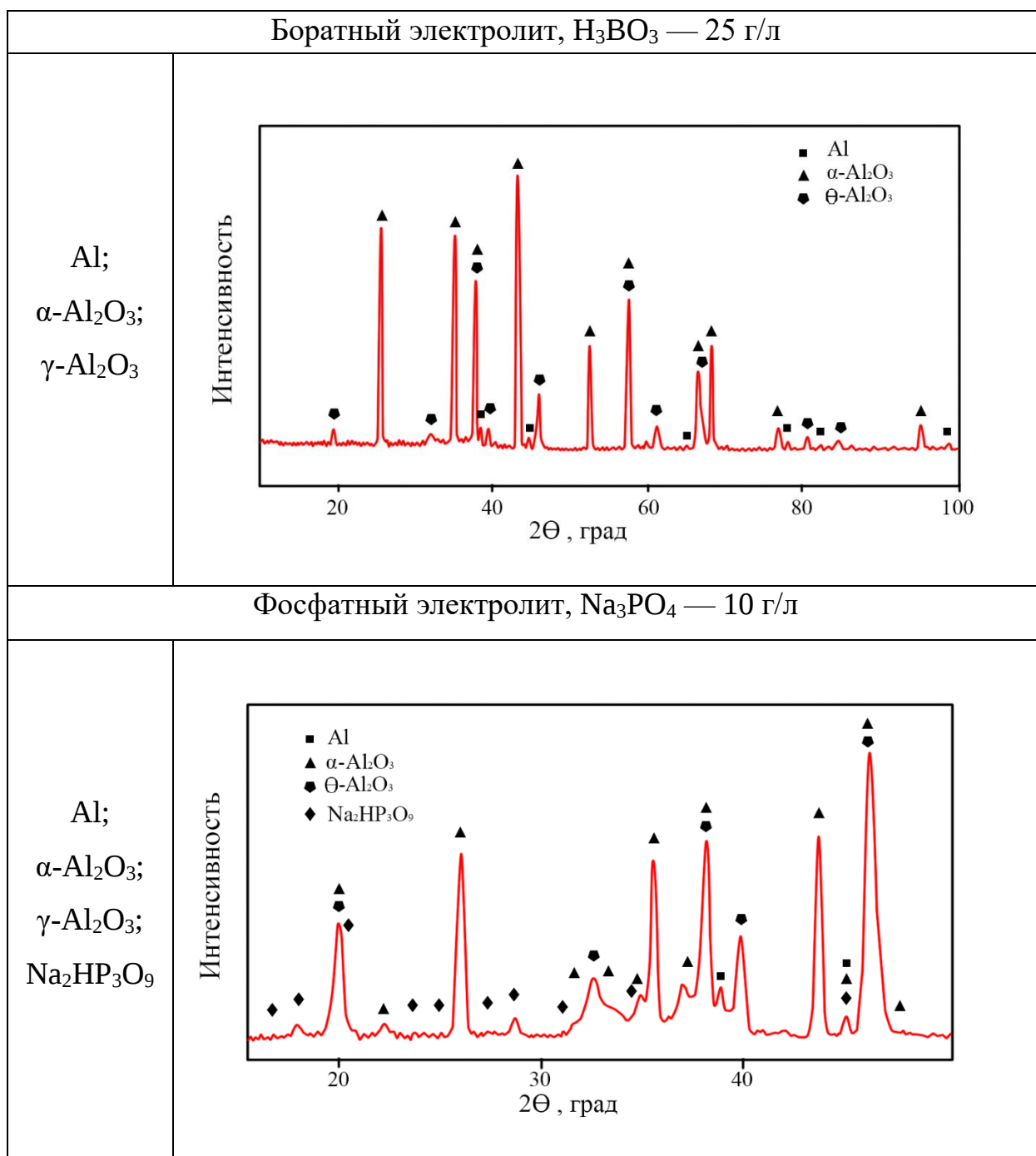
сложных устойчивых оксидных соединений — продуктов внедрения фосфат-ионов.

Известно, что боратные электролиты обладают наибольшей устойчивостью к окислению на аноде. В боратном электролите формируется переходная фаза $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, существующая согласно литературным данным в интервале температур 900-1200 °С. При прогреве покрытия происходит частичное превращение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ по зависимости, близкой к линейной, что так же сочетается с ранее полученными автором данными по МДО в боратах на постоянном анодном токе [170, 171]. Включение борат-ионов в покрытие рентгенофазовым анализом не выявляется, что дополнительно может быть подтверждено аспектами термодинамического моделирования [171].

Наличие фазы алюминия в покрытиях может говорить о включении компонента подложки в область анализа, то есть сквозное просвечивание рентгеновским излучением.

Таблица 3.2 — Фазовый состав формируемых покрытий в различных электролитах

Фазовый состав	Характерная рентгенограмма с поверхности покрытия (для катодно-анодного и постоянного анодного тока)
Силикатно-щелочной электролит, Na_2SiO_3 — 10 г/л	
$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	



В таблице 3.3 приводятся толщины сформированных покрытий, в зависимости от используемых электролитов составов 1-9, также представлены данные по открытой пористости.

На рисунке 3.3, в свою очередь, представлены зависимости изменения напряжения на аноде (алюминиевой подложке) от продолжительности МДО, в зависимости от используемых электролитов составов 1-9.

Из таблицы 3.3 видно, что наибольшим приростом массы обладают покрытия, сформированные в силикатно-щелочном электролите составов 1-3. С увеличением содержания силикат-ионов (образование избытка пассиватора) толщина покрытия уменьшается за счет более интенсивного образования аморфной фазы, вследствие чего в поверхностном слое преобладает преимущественно рыхлая пленка диоксида кремния. На рисунке 3.3а можно наблюдать, что наибольшим напряжением пробоя обладают покрытия, формируемые в электролите при содержании 5 г/л Na_2SiO_3 , в таких покрытиях силикат-ионы из электролита расходуются преимущественно на образование основной фазы муллита.

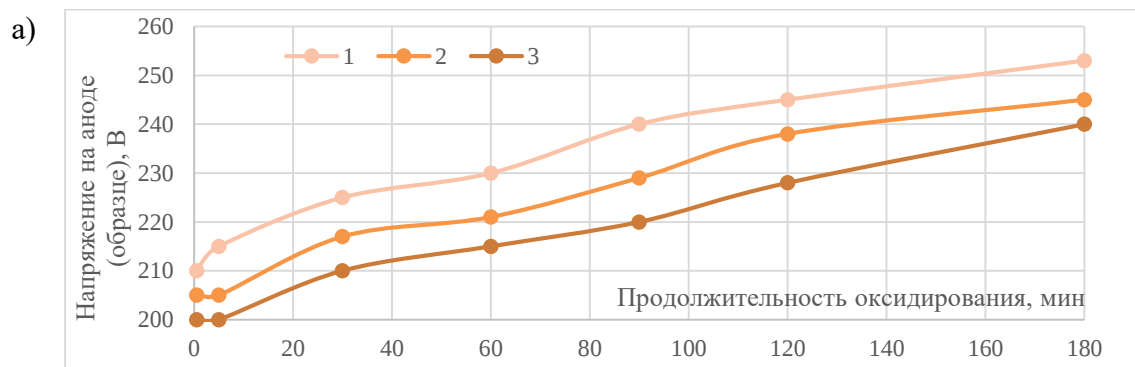
Увеличение содержания борной кислоты в электролитах составов 4-6 существенным образом не влияет на изменение толщины формируемых покрытий. Однако при увеличении содержания H_3BO_3 до 30 г/л формируемое покрытие характеризуется падением роста толщины. Данный факт может быть объяснен тем, что в прианодной зоне в процессе МДО из-за окисления воды выделяются ионы водорода и, как следствие, вырабатывается устойчивая кислая среда. Избыточное содержание борной кислоты на границе с подложкой в условиях нагрева электролита может приводить к равновесию или преобладанию процесса растворения над процессом синтеза покрытия, что в принципе ограничивает применение боратного электролита для формирования толстослойных керамических покрытий толщиной 100 мкм и более. Аналогичный результат был зафиксирован и подтвержден ранее в работе [84] при использовании режима постоянного анодного тока.

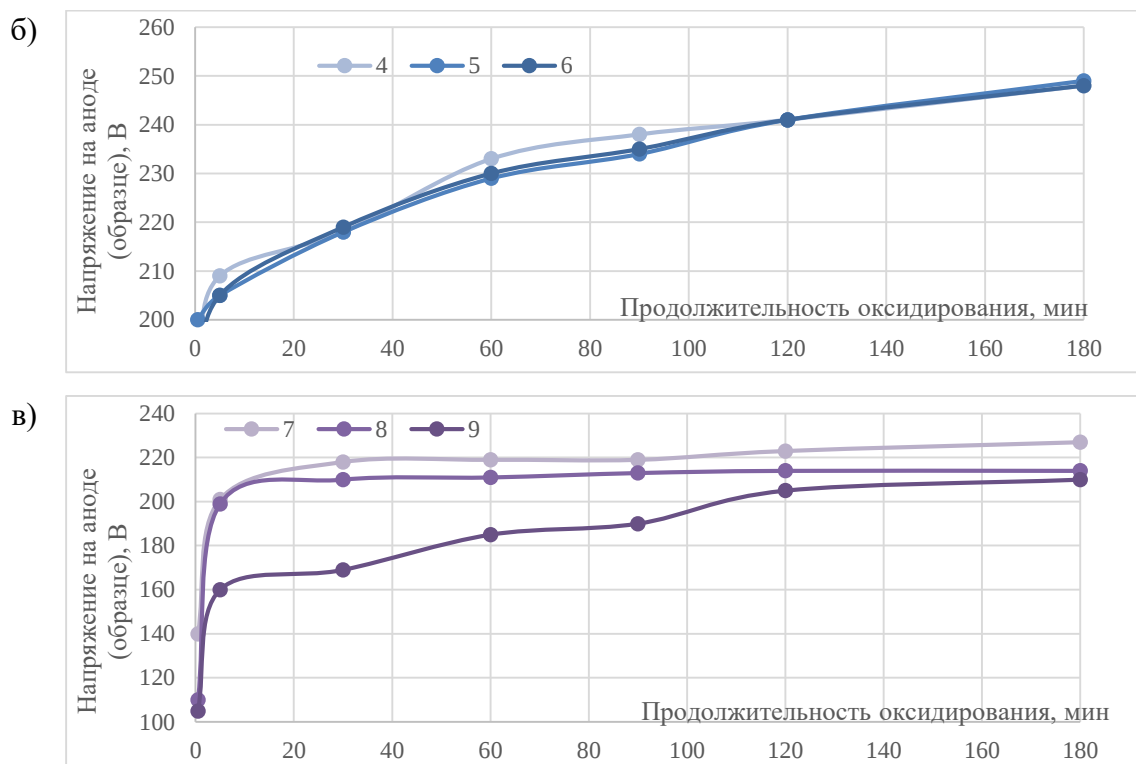
Для силикатно-щелочных и боратных электролитов, согласно рисунку 3.3а и 3.3б, характерен стабильный процесс МДО в сопоставимых диапазонах напряжений 200-250 В в анодный полупериод, при мгновенном пропускании катодно-анодного тока. Однако при введении (электролиты составов 7-9) фосфат-ионов покрытие слабо набирает толщину и не обладает сопротивлением для устойчивого электрического пробоя в поровых каналах и МДО-процесса. Для представленных фосфатных электролитов, рисунок 3.3в,

характерен процесс анодирования в первый момент времени до 3-10 минут, что сопровождается скачком напряжения до 160-200 В, и лишь затем появляются первые искровые разряды. В отсутствие активатора КОН (электролит состава 9) адгезия между синтезируемыми слоями покрытия нарушается, что подтверждается визуально, и, в результате медленного отслаивания и создаваемой неоднородности напряжение пробоя принимает более низкие значения (в сравнении с электролитом составов 7,8).

Таблица 3.3 — Толщины покрытий

Составы	Силикатно-щелочной электролит			Боратный электролит			Фосфатный электролит		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Na ₂ SiO ₃ - 5 г/л	Na ₂ SiO ₃ - 10 г/л	Na ₂ SiO ₃ - 15 г/л	H ₃ BO ₃ - 20 г/л	H ₃ BO ₃ - 25 г/л	H ₃ BO ₃ - 30 г/л	Na ₃ PO ₄ - 5 г/л	Na ₃ PO ₄ - 10 г/л	Na ₃ PO ₄ - 5 г/л (без активатора)
Открытая пористость, П±1 %	5	7	7	3	3	5	8	8	10
Средняя толщина покрытий, h±5 мкм									
После МДО	120	105	100	90	90	80	60	60	45
После шлифовки (для испытаний на износ)	90			70			40		



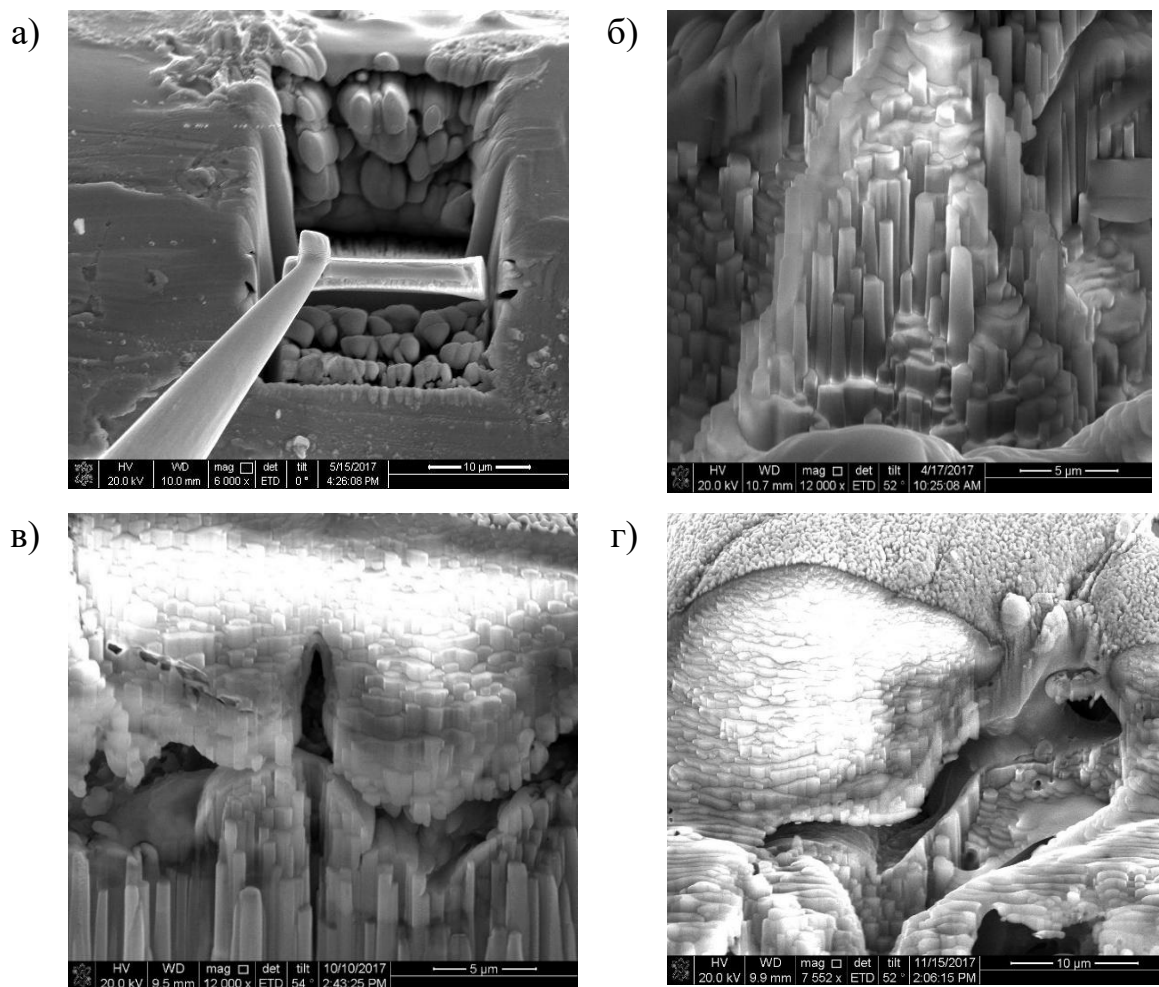


а — силикатно-щелочной электролит; б — боратный электролит;

в — фосфатный электролит

Рисунок 3.3 — Изменение напряжения на аноде от продолжительности МДО

Слоистую структуру керамических покрытий можно отчетливо наблюдать при использовании метода ионного сечения в электронной микроскопии, рисунок 3.4. Применение данного метода позволяет также оценить толщину каждого отдельного слоя, формируемого выбросом продуктов плазмы в искровом разряде. В толще покрытий на срезе можно наблюдать дефекты в виде поровых плазменных каналов, которые составляют открытую пористость, что характерно для МДО-обработки. Структура покрытий представляет собой «мозаику из кристаллов», распределенную в объеме.



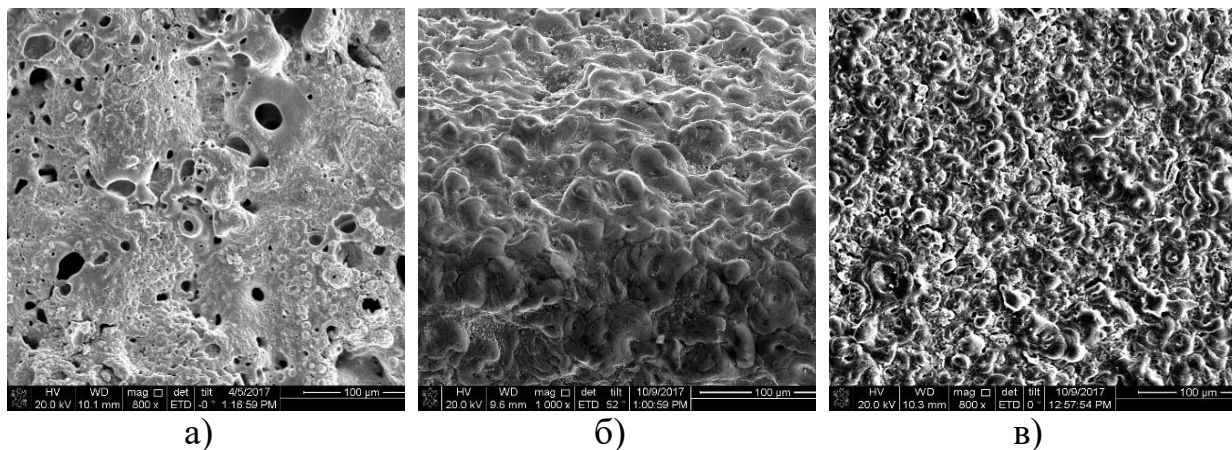
а — пример формирования среза покрытия методом ионного сечения; б — силикатно-щелочной электролит (Na_2SiO_3 — 10 г/л), корундно-муллитная структура; в — боратный электролит (H_3BO_3 — 25 г/л), корундовая структура; г — фосфатный электролит (Na_3PO_4 — 10 г/л), корундно-полифосфатная структура

Рисунок 3.4 — Характерная структура в объеме (на срезе поверхности) покрытий после проведения МДО

Как видно из таблицы 3.3, наименьшей открытой пористостью обладают покрытия, формируемые в боратном электролите, что выгодно их отличает от силикатно-щелочных и фосфатных электролитов. Однако оценка параметра открытой пористости имеет весьма условный характер с точки зрения определения стабильности структуры, ввиду следующих обстоятельств:

- поры могут быть объединены и разветвлены внутри объема покрытий в зонах прохождения электрических разрядов;
- поры могут составлять шероховатость покрытий с учетом формирования технологического верхнего слоя.

На рисунке 3.5 приводится характерная структура поверхности покрытий до проведения зашлифовки.



- а) — силикатно-щелочной электролит (Na_2SiO_3 — 10 г/л);
 б — боратный электролит (H_3BO_3 — 25 г/л);
 в — фосфатный электролит (Na_3PO_4 — 10 г/л)

Рисунок 3.5 — Характерная структура поверхности покрытий после МДО

Применение оптических инструментов метода ионного сечения позволяет отчетливо наблюдать рельефную структуру поверхности покрытий с включениями диоксида кремния, формируемых в силикатно-щелочных электролитах с увеличенным содержанием силикат-ионов (Na_2SiO_3 — 15 г/л), рисунок 3.6.

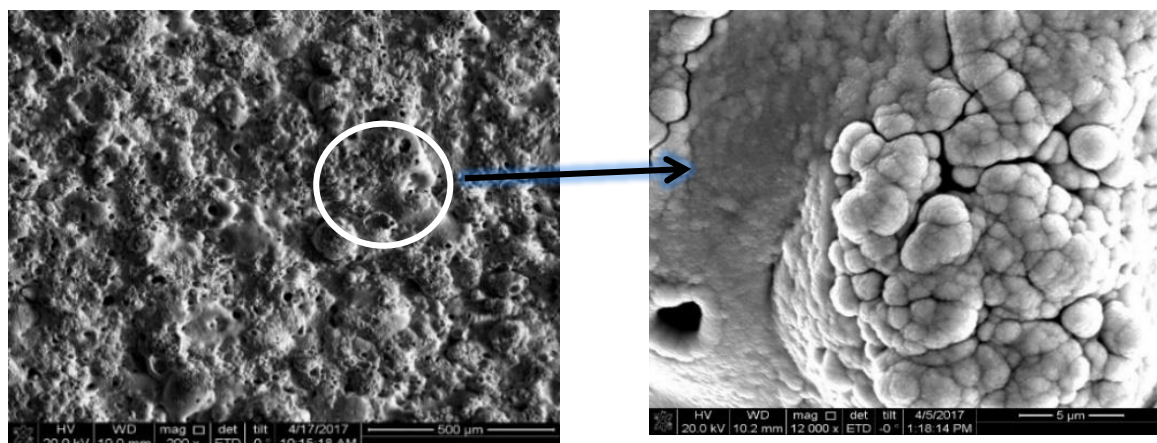


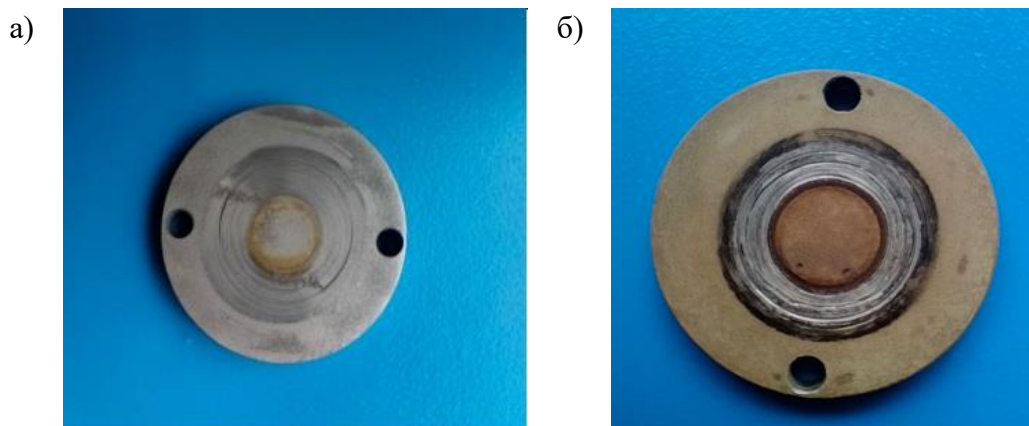
Рисунок 3.6 — Рельефная структура покрытий в силикатно-щелочном электролите с увеличенным содержанием пассиватора (Na_2SiO_3 — 15 г/л)

Результаты трибологических испытаний сформированных покрытий продемонстрированы в таблице 3.4. Для оценки увеличения износостойкости аналогичные испытания проведены на алюминиевых образцах без модификации поверхности (скорость изнашивания алюминиевого диска без покрытия — 0,032 г/ч, скорость изнашивания неупрочненной пары трения — 0,039 г/ч). Наилучшие прочностные свойства демонстрируют покрытия, сформированные в боратном электролите (составы 4-6), что позволяет повысить износостойкость незащищенной алюминиевой поверхности в 2,1-3,1 раза, в зависимости от содержания борат-ионов в применяемом электролите. Выгодное преимущество таких керамических покрытий, по сравнению с покрытиями, сформированными с использованием силикатных электролитов, обеспечивается формированием большего содержания твердой и устойчивой к износу фазы корунда в сочетании с минимальной открытой пористостью. Однако твердость корунда в заданных условиях трения обеспечивает более интенсивное изнашивание стального контртела, в результате чего суммарная скорость изнашивания пары трения может быть сопоставима с использованием силикатного электролита (состав 1). Для минимизации эффекта износа стали возможно осуществлять оптимизацию по выбору смазочных материалов.

Покрyтия в силикатно-щелочных электролитах (составы 1-3) позволяют упрочнять алюминиевую поверхность в 1,5-2,0 раз. Наилучшие результаты получены в электролитах с минимальным содержанием пассиватора. Падение износостойкости покрытий можно связывать с отсутствием фазовой стабильности из-за образования и наращивания фазы диоксида кремния. Процесс трения со сталью при выкрашивании рыхлого слоя сопровождается образованием выраженной дорожки трения, в которой могут скапливаться продукты износа стали и керамики, создавая дополнительную абразивную нагрузку, рисунок 3.7.

Таблица 3.4 — Трибологические испытания МДО-покрытий

№	Электролит	Скорость изнашивания диска с МДО-покрытием, г/ч	Скорость изнашивания пары трения палец-диск (с МДО), г/ч	Увеличение износостойкости упрочненного диска в сравнении с неупрочненным диском, крат
1	Na_2SiO_3 - 5 г/л	0,017	0,020	2,0
2	Na_2SiO_3 - 10 г/л	0,020	0,026	1,7
3	Na_2SiO_3 - 15 г/л	0,023	0,032	1,5
4	H_3BO_3 - 20 г/л	0,011	0,013	3,1
5	H_3BO_3 - 25 г/л	0,012	0,017	2,8
6	H_3BO_3 - 30 г/л	0,016	0,020	2,1
7	Na_3PO_4 - 5 г/л	0,025	0,047	1,4
8	Na_3PO_4 - 10 г/л	0,029	0,061	1,2
9	Na_3PO_4 - 5 г/л (без активатора)	0,031	0,049	1,1



а — боратный электролит (H_3BO_3 — 20 г/л);

б — силикатно-щелочной электролит (Na_2SiO_3 — 15 г/л)

Рисунок 3.7 — Образцы с покрытиями после проведения трибологических испытаний

В фосфатных электролитах (составы 7-9) изменение концентрации пассиватора приводит к нарушению стабильности МДО-процесса, вследствие чего данные покрытия демонстрируют наиболее низкий уровень износостойкости и открытой пористости, что позволяет добиваться упрочнения алюминиевой поверхности в 1,1-1,4 раз, что в 2 раза ниже прочностных свойств покрытий, формируемых в боратном электролите.

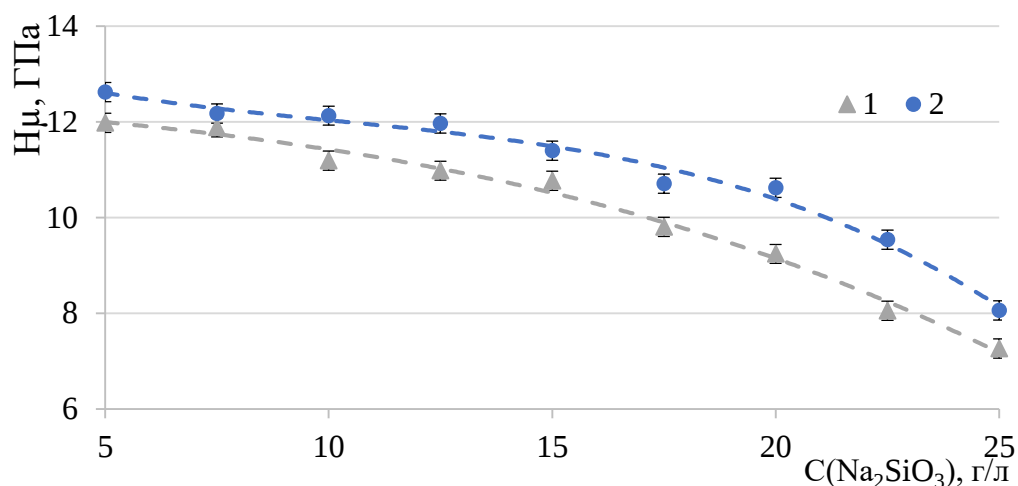
Как показывают представленные исследования, технология МДО алюминия и его сплавов весьма перспективна для использования на ремонтно-технических предприятиях России, которые занимаются ремонтом и восстановлением изношенных алюминиевых и стальных материалов, применяемых в ответственных узлах машиностроения.

Прогнозируемое увеличение ресурса восстановленных и упрочненных деталей может составлять около 200-300 % по отношению к новым деталям, исходя из полученных данных по опытным образцам при стационарных трибологических испытаниях.

3.2. Исследование характеристик МДО-покрытий в силикатно-щелочных электролитах

3.2.1. Зависимость изменения микротвердости

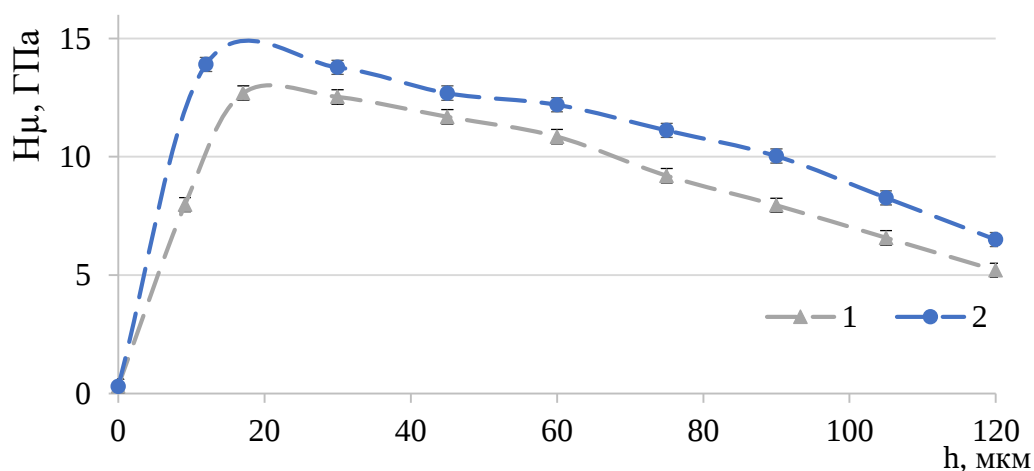
Исследование процесса МДО на алюминиевых образцах в катодно-анодном режиме показало, что при увеличении концентрации Na_2SiO_3 в силикатно-щелочном электролите происходит уменьшение микротвердости МДО-покрытий, что хорошо коррелирует с показателями износостойкости, определенными в предыдущем разделе, рисунок 3.8.



1 — Сплав АО3-7; 2 — Сплав АМγ5

Рисунок 3.8 — Зависимость микротвердости оксидно-керамических покрытий от различной концентрации Na_2SiO_3 в электролите ($D_T = 10 \text{ А/дм}^2$)

При концентрации в электролите силиката натрия 5-25 г/л, микротвердость МДО-покрытий на сплаве АО3-7 (антифрикционный сплав) составляла 12-7 ГПа, на сплаве АМγ5 — 13-9 ГПа. Заметное уменьшение микротвердости МДО-покрытий при росте концентрации силиката натрия происходит вследствие того, что в структуре покрытия начинает преобладать муллит. При этом микротвердость МДО-покрытия неоднородна по толщине, рисунок 3.9.



1 — Сплав АО3-7; 2 — Сплав АМγ5

Рисунок 3.9 — Изменение микротвердости по толщине МДО-покрытия ($D_T = 10 \text{ А/дм}^2$; $C_{\text{Na}_2\text{SiO}_3} = 10 \text{ г/л}$)

Как показывает эксперимент, независимо от марки алюминиевого сплава, наибольшая микротвердость приходится на конкретный слой МДО-покрытия, при этом и до, и после него микротвердость снижается. Зона с наибольшей микротвердостью расположена на расстоянии $\sim 10-20$ мкм от границы раздела подложка-МДО-покрытие. Ближе к внешней поверхности МДО-покрытия микротвердость снижается. Изменение микротвердости по толщине МДО-покрытия может быть связано с характером микроплазменных разрядов и усиленным теплоотводом во внешнем слое покрытия из-за контакта с электролитом [172].

Высокая микротвердость оксидно-керамических МДО-покрытий объясняется присутствием в составе высокотемпературных модификаций Al_2O_3 . Во внутреннем слое в составе больше высокотемпературных фаз, таких как корунд, вследствие влияния высокой температуры микродуговых каналов при процессе МДО [173]. Во внешней части МДО-покрытия присутствует интенсивный теплоотвод температуры в электролит, поэтому фазовый переход до образования высокотемпературных модификаций Al_2O_3 не способен завершиться, а формируются только низкотемпературные фазы, в том числе кремнийсодержащие (из электролита), имеющие меньшие значения твердости [174].

3.2.2. Зависимость изменения маслоудерживающей способности

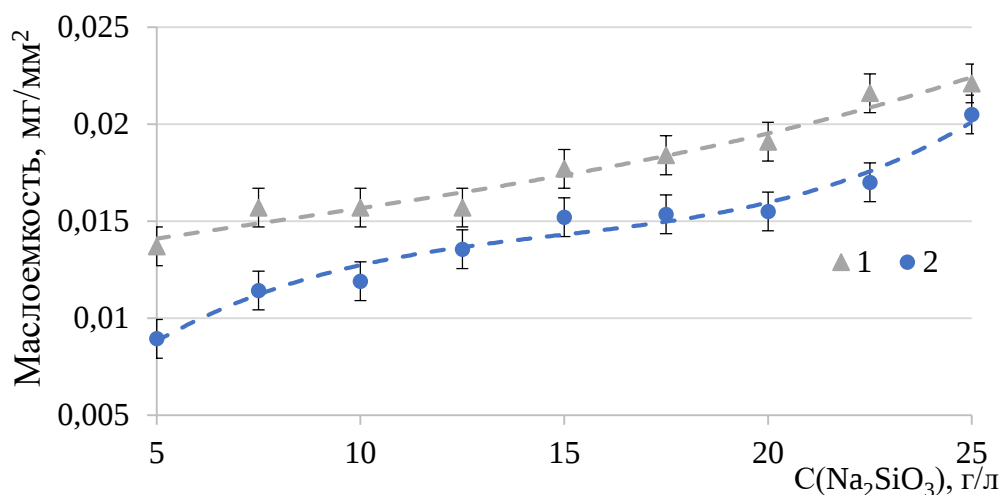
С точки зрения создания МДО-покрытий с развитой пористой поверхностью, как было ранее определено в работе, наиболее перспективным вариантом является использование силикатно-щелочного электролита, в котором наблюдается образование рыхлого поверхностного слоя. Пory покрытия можно использовать, как адсорбент.

Существенный интерес представляет изучение такой характеристики покрытий в силикатно-щелочных электролитах, как маслоудерживающая способность, поскольку количество масла, которое способно адсорбировать

МДО-покрытие при трении в присутствии смазки, оказывает существенное влияние на его изнашивание. Поскольку сущность процесса микродугового оксидирования подразумевает присутствие некоторой сквозной и замкнутой пористости в синтезируемом покрытии, то маслоудерживающая способность МДО-покрытий будет зависеть от значений этих параметров. Также очевидно, что присутствие определенного значения пористости МДО-покрытий может положительно повлиять на качество их работы в смазочной среде при длительных малых нагрузках.

Обработку методом микродугового оксидирования проводили в водных силикатно-щелочных электролитах с постоянным содержанием гидроксида калия 2 г/л и в широком диапазоне концентраций силикат-ионов.

Исследование влияния концентрации силиката натрия на маслоудерживающую способность покрытий при синтезе в электролите в катодно-анодном режиме показало, что увеличение концентрации в электролите Na_2SiO_3 при постоянных остальных параметрах процесса приводит к росту маслоудерживающей способности покрытий, рисунок 3.10, что так же коррелирует с показателями открытой пористости, определенной ранее.



1 — Сплав АО3-7; 2 — Сплав АМг5

Рисунок 3.10 — Зависимость маслоудерживающей способности покрытий от концентрации Na_2SiO_3 в электролите
($T = 1,5$ часа; $C_{\text{KOH}} = 2$ г/л; $D_T = 10$ А/дм²)

Такая зависимость обусловлена тем, что с увеличением концентрации пассиватора, которым является силикат натрия, происходит ускорение синтеза МДО-покрытий из-за роста мощности микроплазменных разрядов.

С увеличением энергии микродугового разряда увеличиваются размеры кристаллов МДО-покрытия, в следствии чего микродуговые разряды появляются на более удаленном расстоянии друг от друга, не успевая сплавлять границы образующихся кристаллов [19, 175], что ведет к увеличению процента пористости.

Исследование влияния плотности тока на маслоудерживающую способность покрытий при остальных постоянных параметрах процесса показало, что независимо от марки сплава, подвергаемого микродуговому оксидированию, с ростом плотности тока увеличивается и маслоудерживающая способность покрытий, рисунок 3.11.

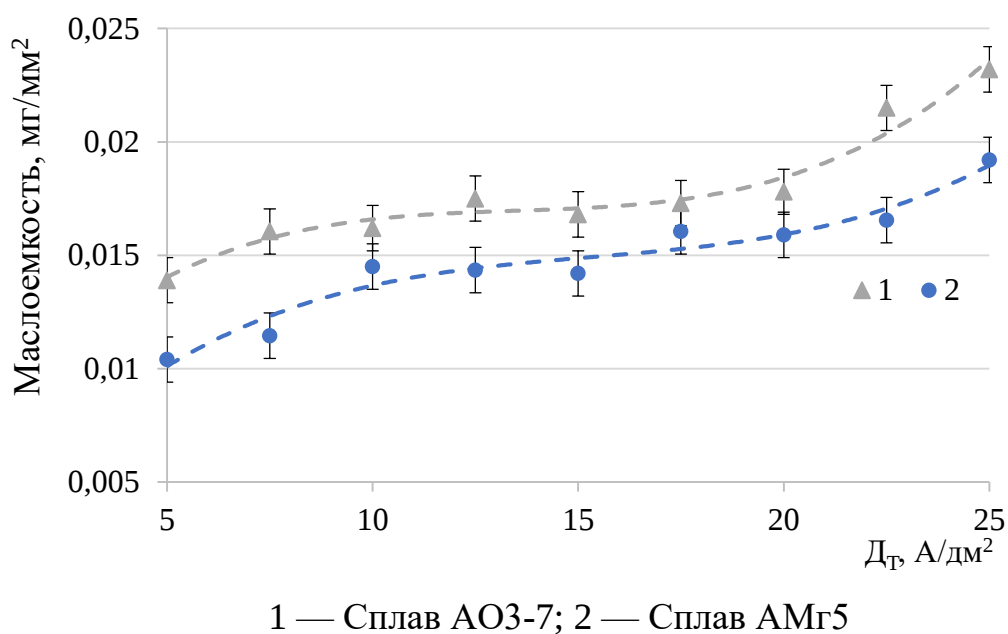


Рисунок 3.11 — Зависимость маслоудерживающей способности покрытий от плотности тока ($T = 90$ мин; $C_{\text{KOH}} = 2$ г/л; $C_{\text{Na}_2\text{SiO}_3} = 10$ г/л)

Такая зависимость обусловлена тем, что с увеличением энергии микроплазменного разряда увеличиваются и размеры кристаллов МДО-

покрытия. При этом микродуговые разряды появляются на более удаленном расстоянии друг от друга и будут не способны успеть сплавлять границы кристаллов, из которых состоит покрытие, что ведет к увеличению процента пористости, которая определяет увеличенную маслоудерживающую способность МДО-покрытий.

Таким образом установлено, что существует возможность варьировать маслоудерживающую способность МДО-покрытий с помощью изменения параметров процесса микродугового оксидирования. Очевидно, что для алюминиевых деталей с МДО-покрытиями, предназначенных для работы в парах трения, целесообразно рекомендовать покрытия с увеличенной маслоудерживающей способностью.

3.2.3. Введение твердосмазочных материалов в пористость покрытий для уменьшения коэффициента трения, получение антифрикционных покрытий

Метод МДО позволяет получить твердые керамические покрытия с особой морфологией, которая изменяется от плотной области около границы раздела с металлом основы до пористой внешней области. Такие свойства означают, что МДО-покрытия могут быть идеальным подслоем для нанесения на них твердосмазочных материалов, которые могут захватываться внешними порами и обеспечивать резервуары для трибологической контактной смазки.

Для уменьшения коэффициента трения были рассмотрены следующие варианты модификации пористой поверхности МДО-покрытий:

- нанесение методом магнетронного напыления фторопластовой пленки, рисунок 3.12;
- введение в зону трения твердосмазочных материалов: графит, дисульфид молибдена, порошок меди (рисунок 3.13).

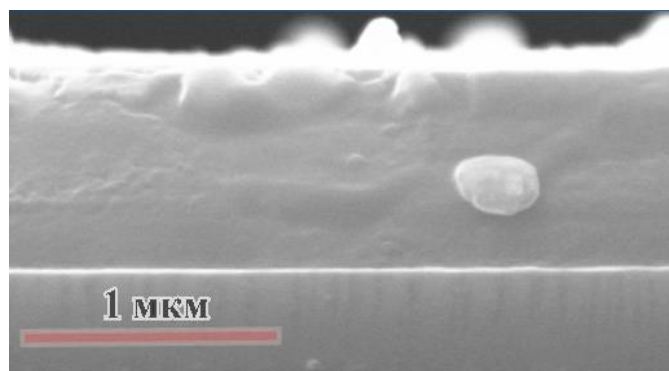


Рисунок 3.12 — Общий вид фрагмента фторопластовой пленки толщиной порядка 700-1200 нм

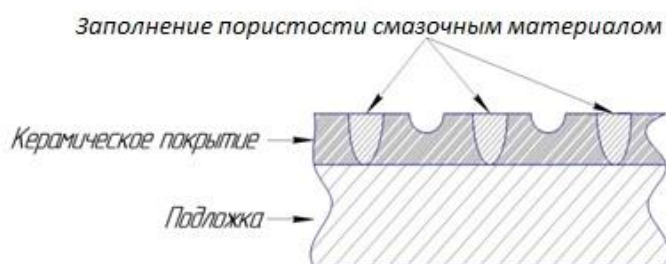


Рисунок 3.13 — МДО-покрытие со смазкой в поровом пространстве, поперечное сечение

В качестве объекта исследований и эталона сравнения в данном эксперименте был взят антифрикционный алюминиевый сплав АОЗ-7. МДО алюминиевого сплава проводили в катодно-анодном режиме ($T = 90$ мин, $D_T = 10$ А/дм², $C_{\text{KOH}} = 2$ г/л, $C_{\text{Na}_2\text{SiO}_3} = 15$ г/л), что приводит к формированию открытой пористости керамических покрытий порядка 5-10 %.

Дополнительно для определения коэффициента трения был использован способ трения торможением на экспериментальной трибологической установке, рисунок 3.14.

Данный способ разработан и апробирован совместно с д.т.н. Ю. А. Фадиным в ИПМаш РАН (Санкт-Петербург, Россия), непосредственно в процессе выполнения диссертационного исследования. Способ показывает высокую сходимость со стандартными методами измерения коэффициента трения на идентичных нагружениях.

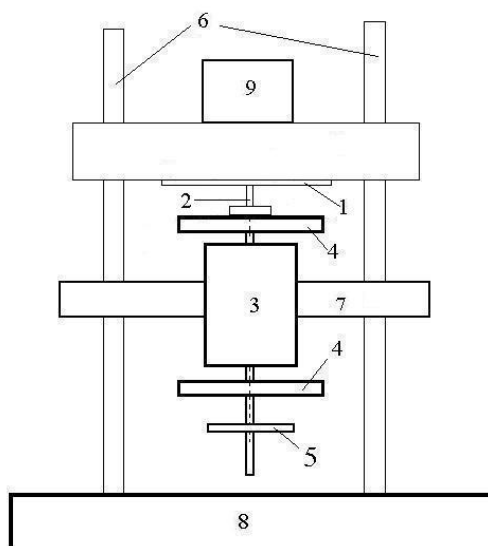
Предложена схема «палец — диск» в условиях торможения. Установка весьма эффективна для быстрого экспресс-анализа трибологических свойств материалов. Особых требований к габаритам образцов нет. Подвижный образец в форме диска, стержня, кольца, трубки или даже бруска вместе с маховиками может разгоняться электромотором до максимальной угловой скорости 50 об/с. Неподвижный образец имеет форму пластины, диска, цилиндра или произвольную форму с плоской площадкой. Грузы (максимальной вес 200 Н), расположенные на подвижной траверсе, обеспечивают контактное давление при трении. Начальная скорость торможения, в зависимости от конфигурации образцов пары трения, может достигать 25 м/с. При торможении каждый оборот регистрируется фотоэлектронным датчиком оборотов. Данные фотоэлектрических датчиков, а также устанавливаемых по мере необходимости на приборе других измерительных устройств (термопар, датчиков колебаний, микрофонов и т.д.) передаются на электронный многоканальный самописец. При обработке данных может быть определена, как общая численность оборотов, так и длительность каждого из них. Коэффициент трения в этом случае подсчитывался по формуле [176]

$$f = \frac{J (\omega_0^2 - \omega^2)}{2 L N} \quad (3.1)$$

где J — момент инерции вращающихся масс,

L — путь торможения, на котором угловая скорость изменилась от ω_0 до ω ,

N — нагрузка.

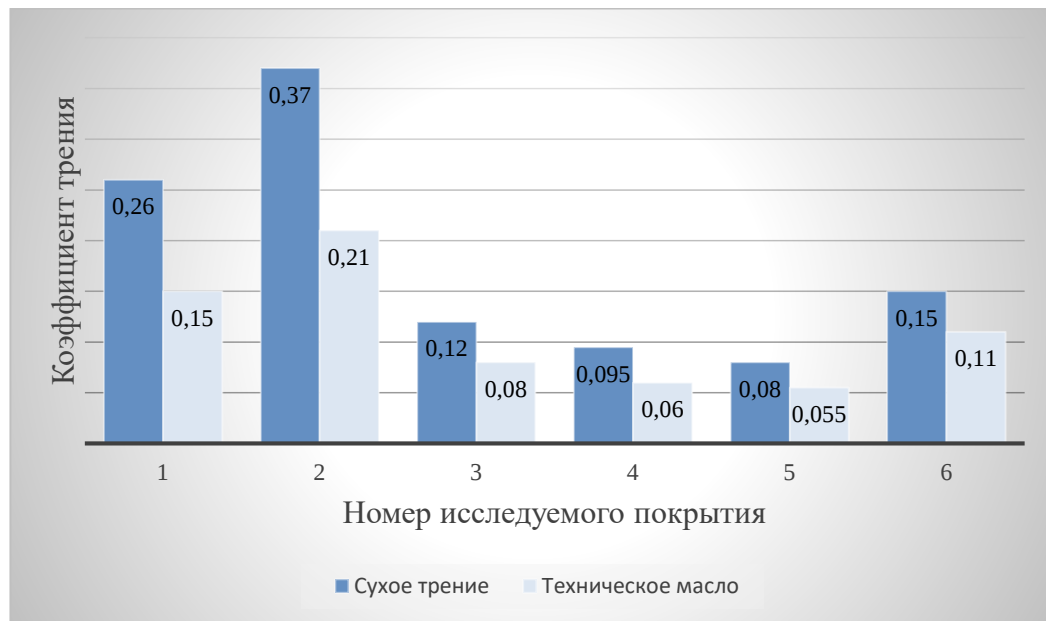


- 1 - Неподвижный плоский образец из исследуемого материала;
- 2 - Вращающийся образец из стали 18ХГТ;
- 3 - Электромотор;
- 4 - Маховики;
- 5 - Фотоэлектрический датчик оборотов;
- 6 - Направляющие;
- 7 - Крепление мотора;
- 8 - Станина;
- 9 - Груз

Рисунок 3.14 – Экспериментальная установка для определения коэффициента трения

Испытания проводились при сухом трении и в условиях граничной смазки (техническое масло). На рисунке 3.15 продемонстрированы значения коэффициента трения для пары «алюминиевый сплав АОЗ-7 (с покрытием) — сталь 18ХГТ», в зависимости от применяемых параметров.

Антифрикционный сплав АОЗ-7 за счет наличия в своем составе меди (до 8,5 % мас.) демонстрирует низкий коэффициент трения в паре со сталью, значение порядка 0,26 (сухое трение)/0,15(смазывающая среда – техническое масло).



1 - сплав АОЗ-7:

2 - сплав АОЗ-7 с МДО-покрытием;

3 - сплав АОЗ-7 с МДО-покрытием, модифицированным антифрикционным слоем (фторопласт);

4 - сплав АОЗ-7 с МДО-покрытием (с введением в поровое пространство графита);

5 - сплав АОЗ-7 с МДО-покрытием (с введением в поровое пространство дисульфида молибдена);

6 - сплав АОЗ-7 с МДО-покрытием (с введением в поровое пространство медного порошка)

Рисунок 3.15 — Значения коэффициента трения для пары
«алюминиевый сплав АОЗ-7 (с покрытием) — сталь 18ХГТ»

МДО-покрытие из силикатно-щелочного электролита, имеющее преимущественно муллитно-корундовую структуру, в контакте со сталью характеризуется увеличением коэффициента трения до значения порядка 0,37 (сухое трение)/0,21(смазывающая среда – техническое масло), что фактически нивелирует антифрикционные свойства функционального сплава.

Как видно из рисунка 3.15, в условиях небольших нагрузок, введение в зону контакта твердосмазочных материалов (графит, дисульфид молибдена, порошок меди) позволяет существенным образом минимизировать коэффициент трения вплоть до значений порядка 0,08 при сухом трении и 0,055 в условиях граничной смазки. Эффект сглаживания пары трения связан с заполнением твердосмазочным материалом развитой поверхности МДО-покрытий, что является следствием особенности формирования структуры (внедрение силикат-ионов), согласно исследованиям, приведенным в

предыдущем разделе. В этом случае покрытие может выступать как носитель функциональных веществ.

3.3. Практическое применение разработанных МДО-покрытий

Полученные результаты исследований по созданию износостойких покрытий на поверхностях алюминия позволили решить проблему упрочнения направляющих системных блоков авиационной техники, деталей подвижных механизмов морской и авиационной техники; крупногабаритной плиты пресс-формы и пуансона для отливок пластиков, рисунок 3.16.

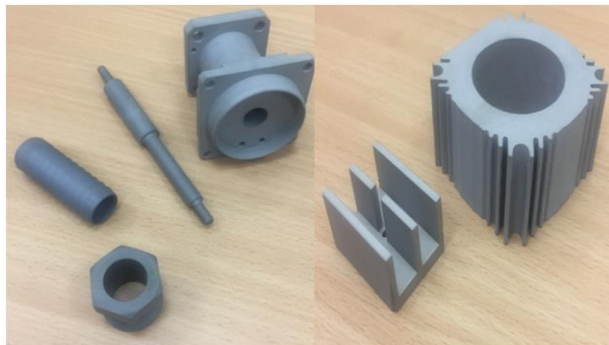
а)



б)



в)



г)



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 3.16 — Примеры деталей с разработанными МДО-покрытиями

Практическая значимость применяемого метода подтверждается тем,

что технология принята к внедрению на предприятии ООО «Невский инструментальный завод («НевИз»)» (Приложение А). Также результаты исследований, отраженные в работе, используются в образовательной и научной деятельности Института машиноведения им. А. А. Благонравова Российской академии наук (ИМАШ РАН) (Приложение В). Разработанная технология получения износостойких МДО-покрытий в электролите на основе борной кислоты описана в публикациях автора [91, 170, 171, 177] и защищена патентом РФ № 2714015 [178].

ГЛАВА 4. Увеличение износостойкости керамических МДО-покрытий за счет создания прекурсорного слоя на металлической основе

Получение положительных результатов при синтезе эффективных протекторных МДО-покрытий на алюминиевых деталях показало перспективность проведения МДО и на стальных деталях, которое возможно реализовать за счет формирования алюминиевого прекурсорного слоя на поверхности стали. Как уже указано в литературном обзоре, в этой работе для реализации комбинированного подхода, включающего нанесение алюминиевого покрытия на сталь с его последующим оксидированием, был выбран метод «холодного» газодинамического напыления алюминия. У автора имеется значительный научный задел в области исследования возможностей предложенного нового подхода к созданию протекторных керамических покрытий, в соответствии с которым сверхзвуковым «холодным» газодинамическим напылением сначала на поверхности стальной детали формируется алюминиевый подслой заданной толщины, который затем подвергается микродуговому оксидированию, в результате чего образуется износостойкое керамическое покрытие [156, 157] [179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186]. В частности, в работах [157, 185] показана возможность оптимизации параметров процессов предложенной комбинированной технологии для улучшения функциональных свойств покрытий. Армирование напыляемого при ХГДН порошка алюминия на 50 % по массе наноразмерными частицами корунда приводит к образованию композиционного порошка конгломератного типа, в результате после напыления существенно улучшаются функциональные свойства покрытия. Получены результаты коррозионных и трибологических испытаний образцов с покрытиями на стали, сформированных комбинированным методом, которые продемонстрировали высокую коррозионную и износостойкость этих покрытий [157].

Реализация и применение технологии комбинирования «холодного» газодинамического напыления подслоя алюминия с последующим микродуговым оксидированием позволяет решить множество прикладных задач по защите поверхностей трения, а также по восстановлению и упрочнению вышедших из строя деталей машин, используемых в агропромышленном, машиностроительном и топливно-энергетическом комплексах. Пример описания конкретной существующей проблематики износа рабочего узла и реализации данного подхода нанесения покрытий для ее решения описан автором совместно с соавторским коллективом в работе [183], согласно которому был предложен экономичный способ восстановления алюминиевого подшипникового узла при помощи комбинации метода ХГДН алюминиевых порошков с последующим упрочнением методом МДО (приведен порядок основных технологических операций, указаны рациональные режимы формирования покрытий и их свойства), что позволило значительно увеличить ресурс работы данного узла трения. На основании проведенных исследований было установлено, что ресурс подшипникового узла электродвигателя, восстановленного по новой комбинированной технологии, в реальных условиях эксплуатации увеличится в среднем в 3–4 раза. Разработанная технология была рекомендована к внедрению на ремонтно-технических и других предприятиях технического сервиса, занимающихся восстановлением и упрочнением изношенных деталей. Таким образом, в предыдущих работах автора показано, что подход к упрочнению деталей из различных металлов с применением комбинированного метода, сочетающего технологии «холодного» газодинамического напыления и микродугового оксидирования, является одним из наиболее перспективных. Тем не менее, он не лишен недостатков и ограничений по условиям эксплуатации, которые были отмечены в литературном обзоре в пункте 1.3.1. Данные недостатки и ограничения указанной комбинированной технологии формирования защитных покрытий

потенциально можно устранить, используя описанные ниже перспективные подходы модифицирования покрытий.

4.1. Способ получения интерметаллидного прекурсорного слоя

Как уже было указано в предыдущем разделе, в последнее время активно ведутся разработки, позволяющие получать функционально-градиентные покрытия на металлах и сплавах за счет применения инновационных подходов, включающих комбинирование «холодного» газодинамического напыления подслоя вентильного металла алюминия с последующим микродуговым оксидированием как в типовых, так и в нетиповых электролитах. МДО-обработку, в свою очередь, возможно осуществлять только на вентильных металлах, что является сдерживающим фактором технологии. Применение напыленных алюминиевых порошков в качестве подслоя перед применением МДО открывает перспективы для синтеза керамических покрытий широкого спектра химического и фазового состава формирования МДО-покрытий с прекурсорным упрочненным алюминиевым слоем, обеспечивающим защиту в условиях жидкого теплоносителя (свинца), в диапазоне температур 450-550 °С.

Однако в условиях эксплуатации покрытий выше температуры плавления алюминия, формирование пластичного прекурсорного алюминиевого слоя недопустимо. В данной части работы проведена апробация принципиально нового научно-технологического подхода к получению функционально-градиентных покрытий, в которых прекурсорный алюминиевый слой подвергается переходу в упрочняющее интерметаллидное соединение регулируемого фазового состава, за счет комплексного применения методов «холодного» газодинамического напыления, микродугового оксидирования и термообработки.

Для нанесения покрытий использован порошок алюминия ПАВЧ 57-60

Дополнительно в механическую смесь сверх 100 % мас. вводилось порядка 1-

Метод «холодного» газодинамического напыления композиционных порошков осуществляли на установке Димет-403. Перед напылением порошки смешивались в смесителе барабанного типа в течение 2-3 часов и высушивались при температуре 100-120 °С. В качестве подложки использовался лист из сплава марки ХВГ. Покрытия отделялись от подложки механическим способом.

МДО проводили в электролите на основе борной кислоты следующего (оптимального) состава, определенного ранее экспериментально: борная кислота 20 г/л, гидроксид калия 5 г/л.

Серия ДСК-кривых для исходных порошков и покрытий получена методом дифференциальной сканирующей калориметрии (для Ni и системы) скоростью нагрева 20 °С/мин.

Съемка рентгена поверхности покрытий при заданной температуре в защитной вакуумной среде вплоть до 1200 °С осуществлялась в течение 30 мин с предварительной выдержкой 5 мин. Скорость нагрева 10°С/мин. Скорость охлаждения при этом не регулируется, охлаждение осуществлялось непосредственно в высокотемпературной камере.

Проведение рентгенофазового анализа с изменением температуры проводилось в два этапа, ввиду продолжительности процесса, согласно представленной таблице 4.1.

Таблица 4.1 — Этапы съемки высокотемпературного рентгенофазового анализа

Этап 1	Этап 2
Съемка при комнатной температуре	Съемка при комнатной температуре
T = 100°С	T = 600°С
T = 200°С	T = 800°С
T = 300°С	T = 900°С

T = 400°C	T = 1000°C
T = 500°C	T = 1100°C
T = 600°C	T = 1200°C
T = 800°C	Охлаждение до комнатной температуры, съемка
Охлаждение до комнатной температуры	-

Рассмотрим химическую устойчивость никеля и алюминия отдельно в порошковом состоянии (прессовках), согласно представленным ДСК-кривым, рисунок 4.1. Для кривой, соответствующей алюминию, наблюдается характерный эндотермический эффект, соответствующий процессу плавления. В то время как для никеля отсутствуют возможные тепловые превращения.

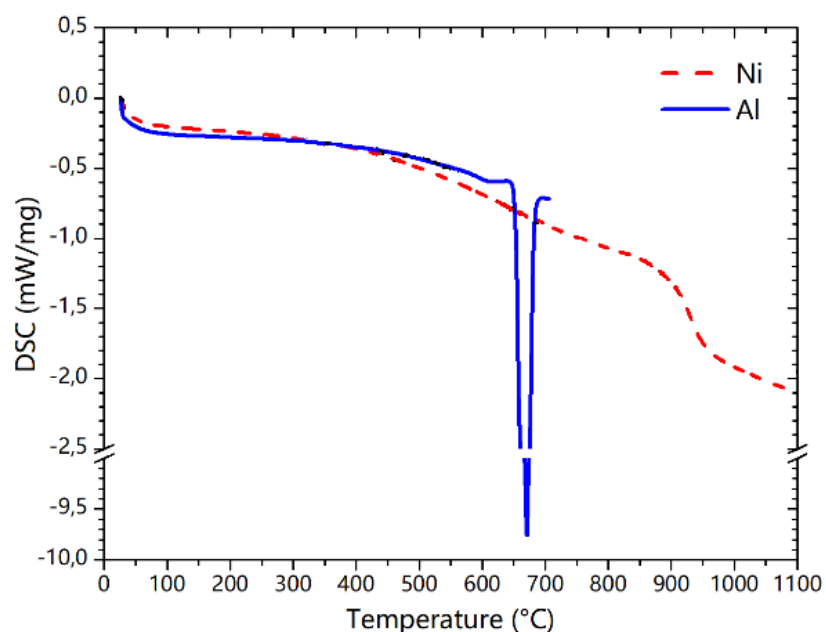


Рисунок 4.1 — Измерения методом ДСК, никель и алюминий в порошковом состоянии

Введение крупнозернистого корунда в механическую смесь порядка 1-3 % мас. выполняет технологическую функцию в процессе напыления, а именно удаление природной оксидной пленки с алюминиевых частиц, и, как следствие увеличение адгезионной и когезионной прочности формируемого покрытия.

Следует отметить, что оксид алюминия закрепляется в покрытии и не взаимодействует с никелем и алюминием.

Коэффициент использования металлических порошков в процессе ХГДН является индивидуальным параметром, что приводит к существенному отличию соотношения компонентов Al-Ni в покрытии и в напыляемой механической смеси.

Для возможности оптимизации регулирования соотношения компонентов в формируемом покрытии весьма перспективно осуществлять ХГДН металлических порошков без предварительного перемешивания, с использованием раздельно работающих дозаторов с контролем расхода каждой компоненты, согласно схеме, представленной на рисунке 4.2. Данная схема зарекомендовала себя при напылении композиционных металлических покрытий, согласно работам [141, 188].

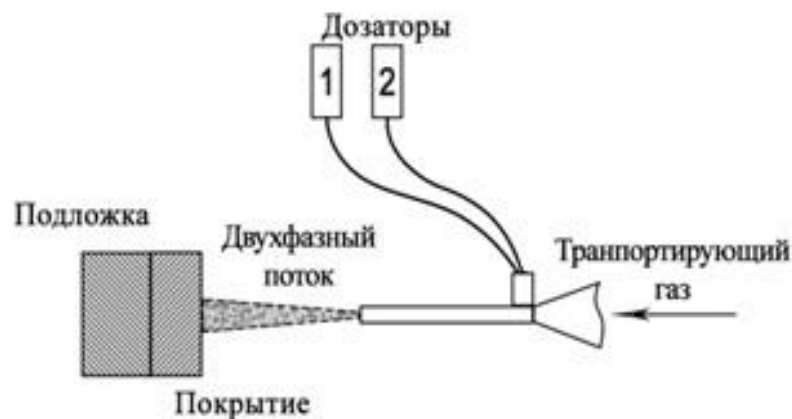


Рисунок 4.2 — Схема напыления с использованием системы раздельно работающих дозаторов

Далее посредством построения кривых ДСК, с последующим охлаждением, рассмотрим возможные химические превращения в отделенном от подложки покрытии, сформированном методом ХГДН из механической смеси, рисунок 4.3.

На рисунке 4.3 видно, что процесс нагрева характеризуется двумя экзотермическими эффектами или выступающими пиками. Первый эффект

имеет достаточно широкий температурный интервал и берет свое начало при близко к плавлению алюминия. По достижении температуры 659 °С ДСК-кривая сглаживается. При дальнейшем увеличении температуры порядка 863 °С можно наблюдать эндотермический эффект. Однако обратный процесс охлаждения сопровождается характерным экзотермическим эффектом в близлежащей температурной области, что может говорить об обратимости возможных химических превращений в данной системе.

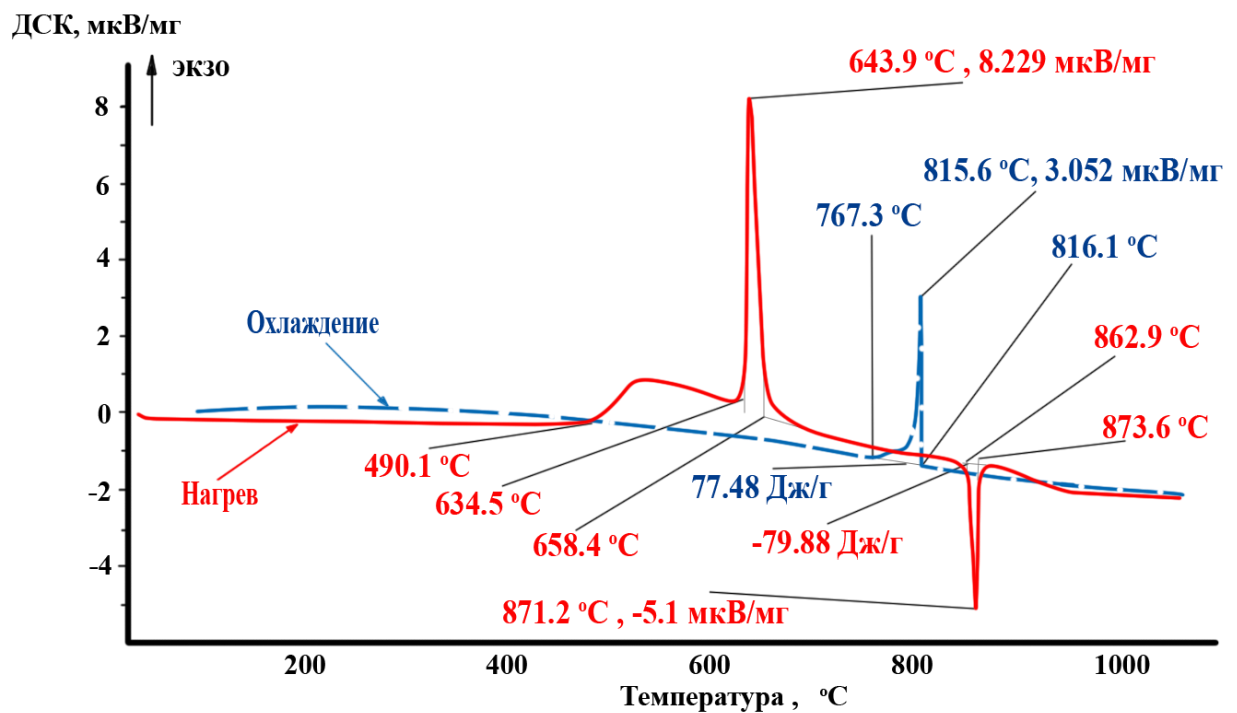


Рисунок 4.3 — Измерения методом ДСК, никель и алюминий в покрытии

Следует дополнительно отметить сходимость ДСК-кривых для разных режимов нагрева/охлаждения — 10, 15, 20 °С/мин.

Известно, что в процессе ХГДН металлические частицы вследствие пластической деформации разогреваются до 150 °С и не претерпевают термических превращений, что можно дополнительно подтвердить результатами рентгенофазового анализа с поверхности покрытия, рисунок 4.4.

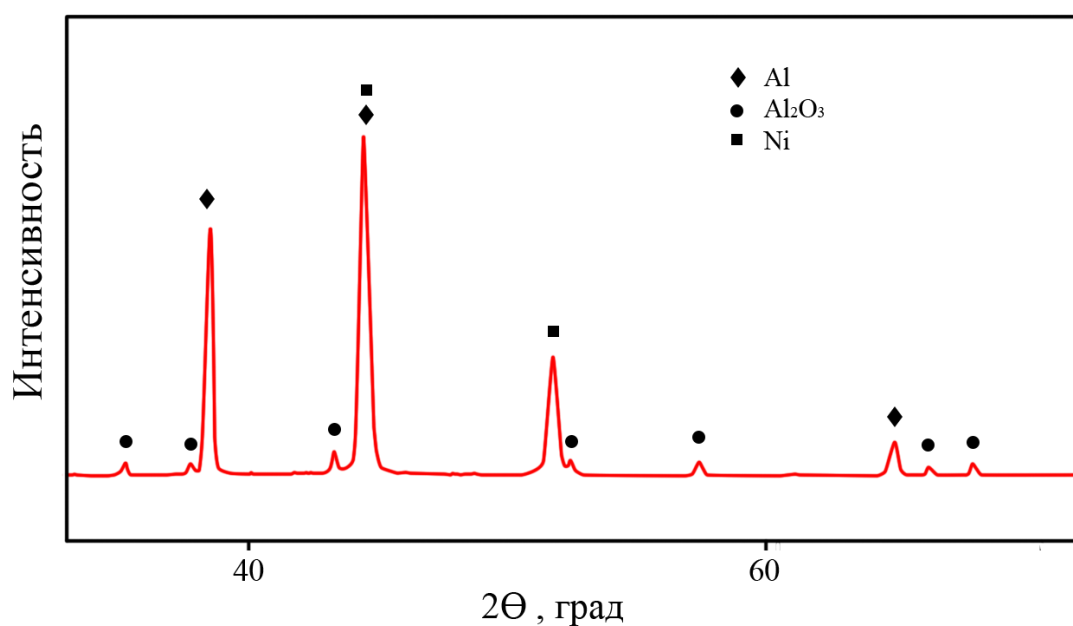


Рисунок 4.4 — Рентгенофазовый анализ с поверхности сформированного ХГДН-покрытия из механической смеси металлических порошков

На рисунке 4.5 показана характерная структура ХГДН-покрытия, полученного из механической смеси металлических порошков.

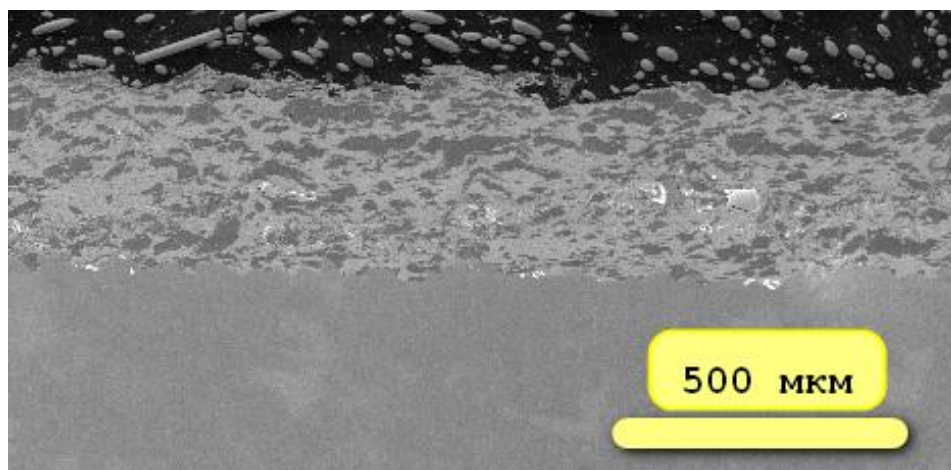


Рисунок 4.5 — ХГДН-покрытие из механической смеси металлических порошков

Если принимать во внимание полученные ранее результаты ДСК для покрытий Al-Ni, то можно предположить, что на участке сглаживания кривой

по линии нагрева в температурном интервале порядка 700 °С необратимый процесс фазообразования завершается. На рисунке 4.6 продемонстрированы результаты рентгенофазового анализа в результате термообработки ХГДН-покрытия.

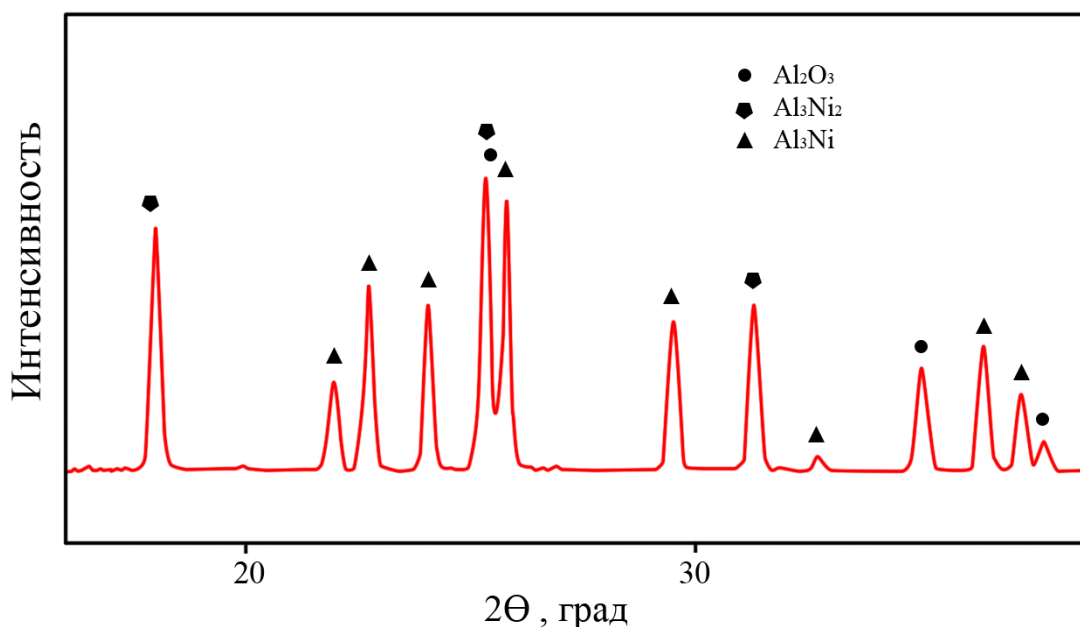


Рисунок 4.6 — Рентгенофазовый анализ с поверхности сформированного ХГДН-покрытия из механической смеси порошков, термообработка 700 °С

Из рисунка 4.6 видно, что в результате термообработки практически весь алюминий и никель расходуется на реакцию образования двух высокотемпературных интерметаллидов, что коррелирует с образованием экзотермических пиков на кривой ДСК и определяет высокую достоверность интерпретации данных.

Рассмотрим изменение фазового состава синтезированных ХГДН-покрытий Al-Ni, посредством операции съемки высокотемпературного рентгена на ключевых точках с увеличением нагрева до температуры 1200 °С. Полученные данные обобщены и сведены в соответствующий график изменения фазового состава, рисунок 4.7.

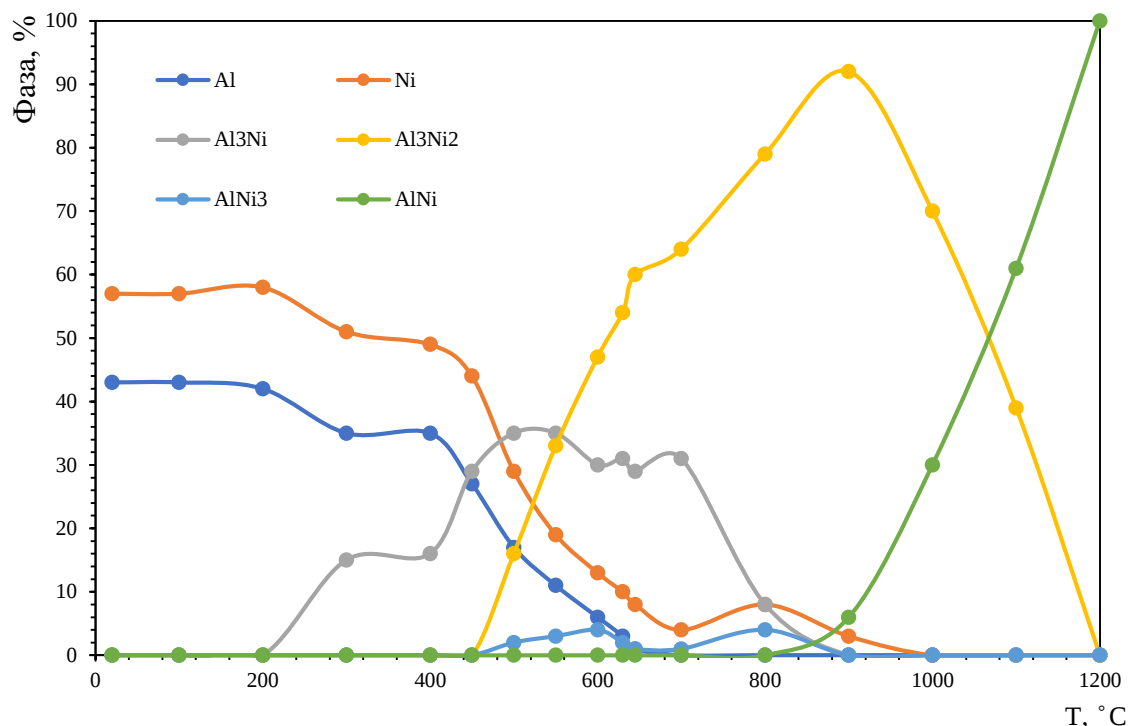


Рисунок 4.7 — Изменение фазового состава ХГДН-покрытий Al-Ni по высокотемпературному рентгену

Анализ фазового состава по рисунку 4.7 показывает следующие характерные превращения:

- начиная от температуры 200 °C, реакция алюминия с никелем приводит к образованию Al_3Ni , который имеет температуру плавления 854 °C. С дальнейшим увеличением температуры содержание данного интерметаллидного соединения увеличивается по мере уменьшения содержания металлических компонентов;

- начиная от 500 °C рост Al_3Ni прекращается, при этом интенсивно формируется Al_3Ni_2 с температурой плавления 1133 °C. В указанном температурном диапазоне так же присутствует начало образования Ni_3Al , имеющего температуру плавления 1395 °C;

- начиная от 800 °C происходит выделение наиболее высокотемпературной модификации интерметаллида AlNi , имеющего

температуру плавления 1638 °С (что оптимально с точки зрения увеличения жаростойкости ХГДН-слоя, как прекурсора для финишной МДО-обработки);

- при температуре выше 1000 °С фазовый состав покрытий определяется двумя соединениями: Al_3Ni_2 и AlNi ;

- по достижении 1200 °С содержание Al_3Ni_2 стремиться к нулю и состав покрытия определяется фактически единственной высокотемпературной фазой AlNi . Однако при охлаждении до комнатной температуры равновесие смещается в сторону образования Al_3Ni_2 , что может иметь сходимость с образованием пика на кривой охлаждения ДСК. Можно предполагать, что эффект обратимости (или смещение равновесия химической реакции) может отсутствовать при изучении фазовых превращений системы Al-Ni за счет изменения соотношения металлических компонентов в покрытии.

Помимо металлических и интерметаллидных фаз в ХГДН покрытиях на всех представленных температурных точках обнаруживается устойчивая фаза корунда, не отмеченная на графике ввиду его химической инертности к проходящим процессам.

Температура термообработки при формировании прекурсорного слоя для последующего МДО определяется прежде всего свойствами материала подложки. Варьируя температуру, можно задавать структуру прекурсора в широком диапазоне, ориентируясь на результаты анализа высокотемпературного рентгена.

Для реализации технологии формирования защитных жаростойких покрытий на металлических и стальных изделиях с финишным керамическим слоем рационально методом ХГДН формировать многослойную структуру, согласно схеме, приведенной на рисунке 4.8.

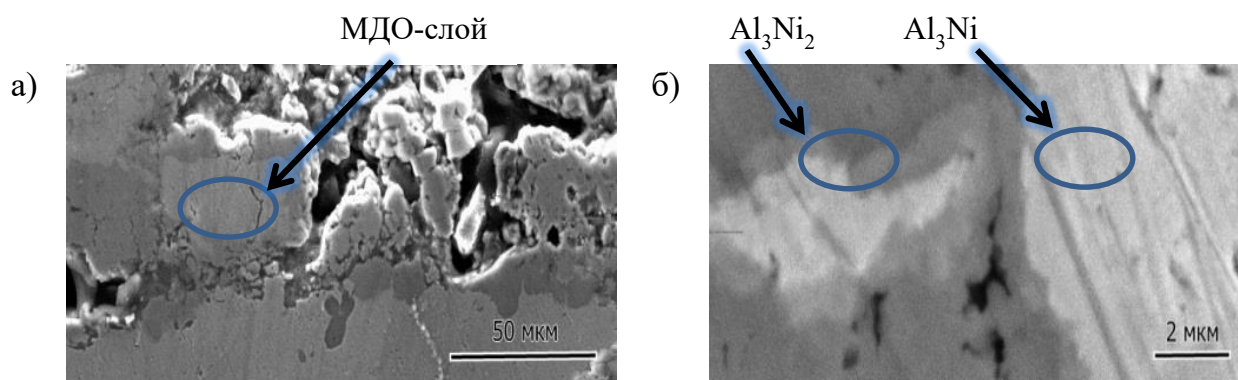


Рисунок 4.8 — Схема формирования трехслойного покрытия методом ХГДН

Каждый из формируемых слоев выполняет технологическую функцию:

- никелевый слой обеспечивает адгезионные свойства покрытия;
- слой Al-Ni переводится в жаростойкое интерметаллидное соединение регулируемого фазового состава, посредством термообработки;
- алюминиевый слой переводится в керамический, посредством метода микродугового оксидирования.

На рисунке 4.9 можно наблюдать характерную структуру фрагмента многослойного покрытия, после осуществления всех стадий синтеза.



а — характерная структура интерметаллидного слоя;

б — граница «МДО-покрытие — интерметаллидный слой»

Рисунок 4.9 — Исследование формирования интерметаллидного слоя

Полученное функционально-градиентное покрытие имеет микротвердость поверхности порядка 19 ГПа. Открытая пористость МДО-слоя составляет не более 3 %, пористость интерметаллидного упрочненного слоя не более 2 % от общего объема, адгезия покрытия к металлической основе не менее 65 МПа, согласно результатам ранее проводимых работ [189]. Разработанная технология получения покрытий, согласно которой методом сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления формируют функционально-градиентный подслои на основе алюминия, переходящий в интерметаллидное соединение, и алюминиевый второй слой, который затем подвергается МДО, описана также в публикации автора [190] и защищена патентом РФ № 2678045 [191].

4.2. Способ модификации прекурсора тугоплавкими частицами

В настоящее время перспективным направлением в области развития метода МДО является разработка композиционных микро- и наноструктурированных покрытий с улучшенными прочностными свойствами за счет внедрения в оксидные слои керамических соединений с высоким уровнем физико-механических характеристик. Известны работы по созданию керамических МДО-покрытий на основе таких систем, как: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiN}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ [161, 162, 163]. В предлагаемых способах модификация реализуется за счет внедрения керамических наночастиц в поверхностный слой оксидируемого алюминиевого сплава во взвешенном состоянии через электролит при участии электрофоретического процесса. В частности, такой результат описывается авторами работы [193], что сопровождается образованием скоплений TiC в виде «мозаики» или «островков» на поверхности покрытия, состоящего из оксидов алюминия и титана.

Однако, 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 части работы на основе новых полученных экспериментальных данных описывается результат микродугового оксидирования алюминиевых покрытий-прекурсоров, модифицированных микроразмерными керамическими частицами карбида кремния, как упрочняющего материала, обладающего химической стабильностью в условиях высоких температур.

4.2.1. Оценка возможного химического взаимодействия тугоплавкого компонента с алюминиевой матрицей

При прохождении электрических разрядов через толщину алюминиевого ХГДН-покрытия с введенными керамическими частицами по поровым каналам, в результате разогрева его поверхности, можно предполагать о вероятной возможности химического взаимодействия металлического и керамического компонентов в зонах с устоявшимися температурами. В рамках данной работы вероятность химических превращений можно оценить до температуры 1200 °С в защитной гелиевой среде, в соответствии с техническими возможностями исследовательского оборудования, применив метод ТГ/ДСК при нагреве прессовки из механической смеси порошков Al-SiC и Al-BN, в соотношении 50/50 % мол., скорость нагрева 20 °С/мин. На рисунках 4.17, 4.18 представлены результаты ТГ/ДСК для механической смеси порошков Al-SiC.

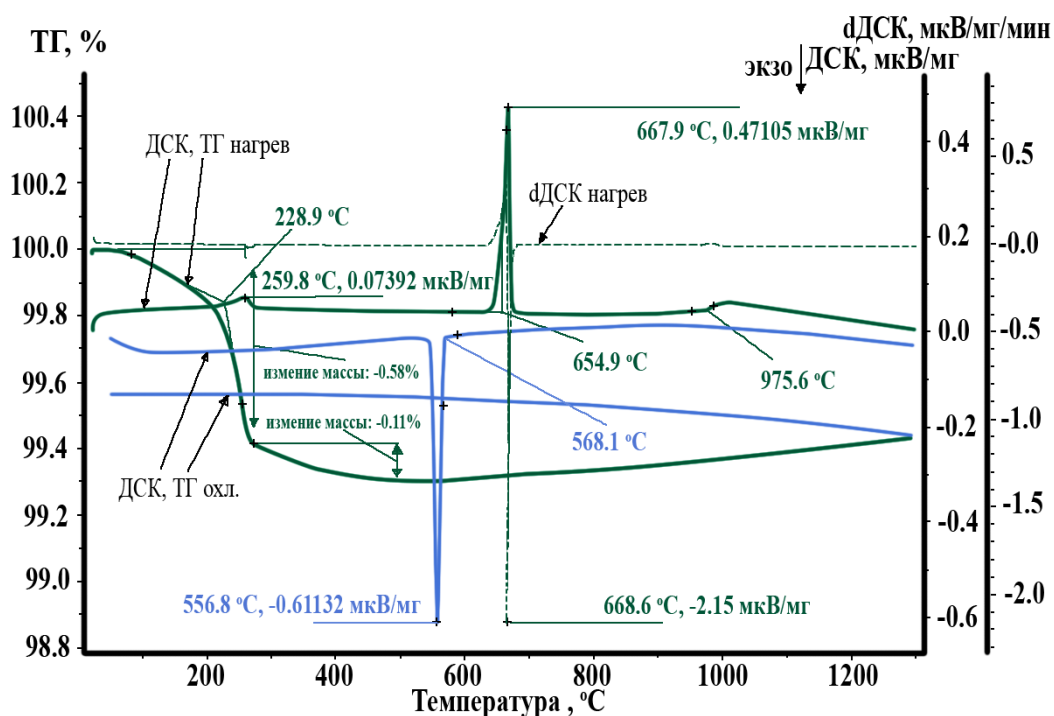
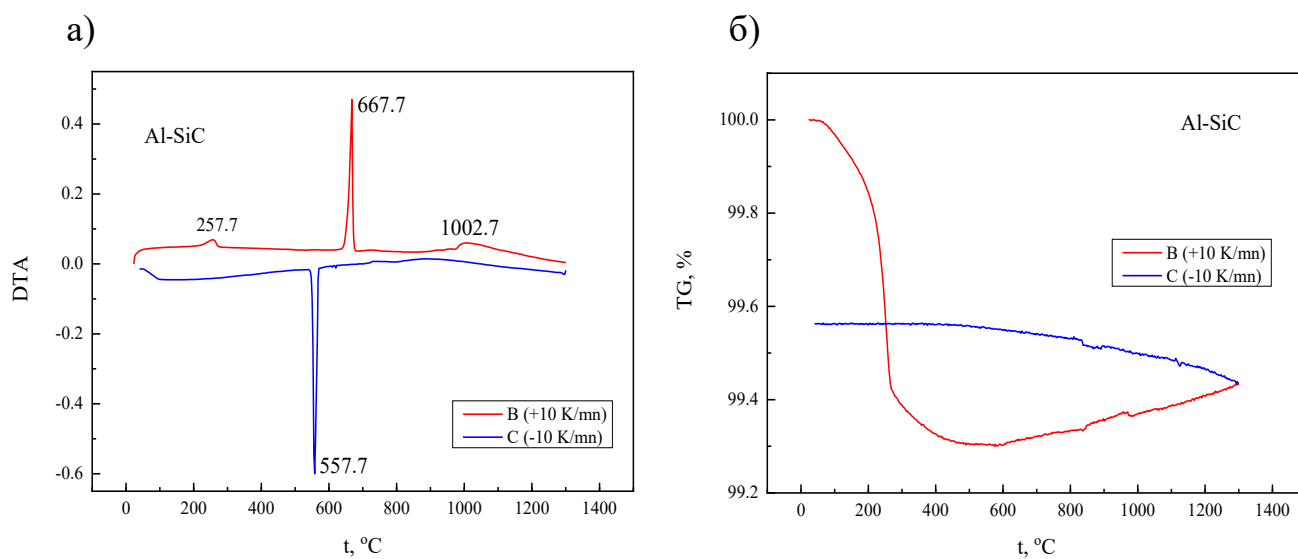


Рисунок 4.17 — Результаты ТГ/ДСК исследования прессованной механической смеси порошков Al-SiC (50/50 % мол.)



а – величины термоэффектов; б – изменение массы образца

Рисунок 4.18 — Результаты обработки данных ТГ/ДСК смеси порошков Al-SiC (50/50 % мол.)

Исходя из данных на рисунках 4.17 и 4.18, можно говорить, что в рассматриваемом интервале температур карбид кремния с алюминием не взаимодействует. В частности, на термограмме можно наблюдать экзоэффекты, связанные с выгоранием органического связующего (259,8 °C), а также с плавлением алюминия (667,9 °C). Обнаруженный минимальный эффект при температуре 975,6 °C можно идентифицировать, как артефакт. Дальнейшие предположения о сохранении и изменении фазовой стабильности карбида кремния в условиях искрового разряда можно делать после проведения рентгенофазового анализа.

В рамках данной работы проведены предварительные исследования по оценке химического взаимодействия прессованных порошков Al-BN в соотношении 50/50 % мол., в условиях нагрева до 1200 °C в гелиевой среде, скорость нагрева 20 °C, принимая во внимания прогрев покрытия из-за прохождения электричества при проведении МДО. Гексаганальный нитрид бора, как модификатор МДО-покрытий, является весьма перспективным из-за особенностей своей структуры. В частности, структура гексаганального нитрида бора представлена графитоподобной сеткой, ячейки которой расположены друг под другом с чередованием атомов бора и азота. Мелкодисперсные керамические частицы с низкой твердостью способны расслаиваться, подобно графиту, что может обуславливать высокие антифрикционные свойства композиционного материала.

Результаты термоанализа смеси порошков Al-BN фракционных составов, аналогичных для системы Al-SiC, представлены на рисунках 4.19, 4.20.

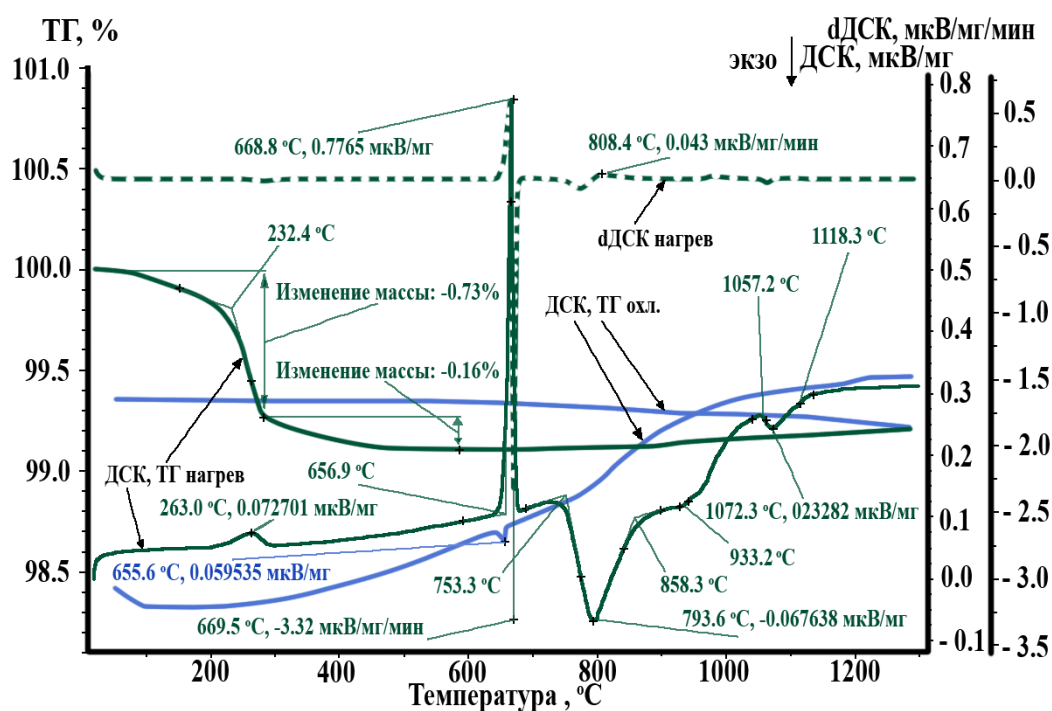
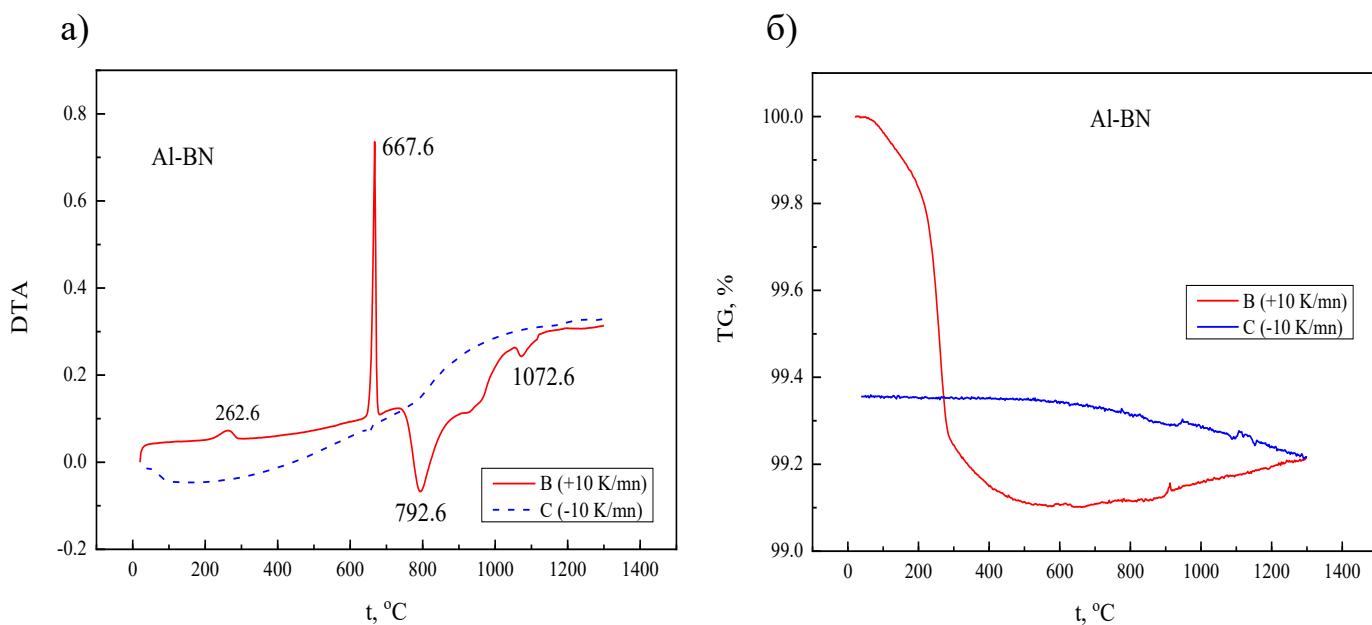


Рисунок 4.19 — Результаты ТГ/ДСК исследования смеси порошков Al-BN (50/50 % мол.)



а – величины термоэффектов, б – изменение массы образца

Рисунок 4.20 — Результаты обработки данных ТГ/ДСК смеси порошков Al-BN (50/50 % мол.)

В процессе нагрева можно наблюдать характерный экзоэффект при температуре 263 °С, предположительно из-за выгорания органического связующего и испарения воды, что приводит к потере массы. После плавления алюминия с экзоэффектом при температуре 667,6 °С можно наблюдать три эндотермических эффекта в диапазоне температур 783-1120 °С. Эти эффекты могут являться следствием образования новых азотосодержащих фаз типа AlN. В процессе охлаждения термоэффекты не обнаруживаются, что говорит об устойчивости существования новых керамических соединений, уступающих корунду по прочностным характеристикам и химической стабильности. Следует отметить, что для системы Al-BN в доступной научной литературе отсутствуют данные по диаграмме состояния и отдельным ее областям, что затрудняет процессы идентифицирования.

Таким образом, для рассматриваемых в данном разделе систем могут быть характерны следующие высокотемпературные реакции (4.4, 4.5):



Рассмотрим термодинамические данные по возможности протекания данных химических реакций в высокотемпературном интервале, исходя из значений энергии Гиббса, рисунок 4.21. Данные взяты из справочника [192], с предположением об отсутствии кислорода в рассматриваемых системах, что является условным допущением (в электролитах присутствует кислород).

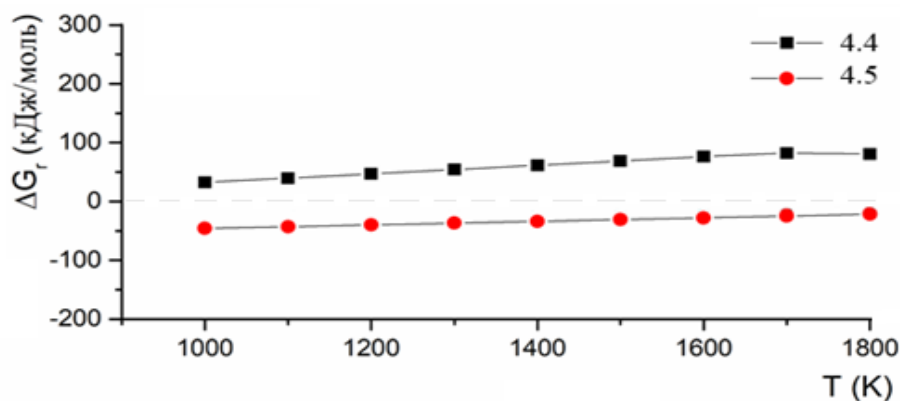


Рисунок 4.21 — Зависимость энергии Гиббса от температуры для реакций (4.4) и (4.5)

Как видно из представленного графика на рисунке 4.21, протекание реакции (4.4) разложения карбида кремния термодинамически невыгодно, что подтверждают результаты ТГ/ДСК в полной мере. В то время, как деградация структуры гексагонального нитрида бора по реакции (4.5) может проходить в интервале представленных температур. Таким образом, был сделан вывод о невозможности использования гексаганального нитрида бора в качестве функционального модификатора для МДО-процесса.

4.2.2. Преимущества армирования по распределению упрочняющих частиц, исходя из параметра фрактальной размерности

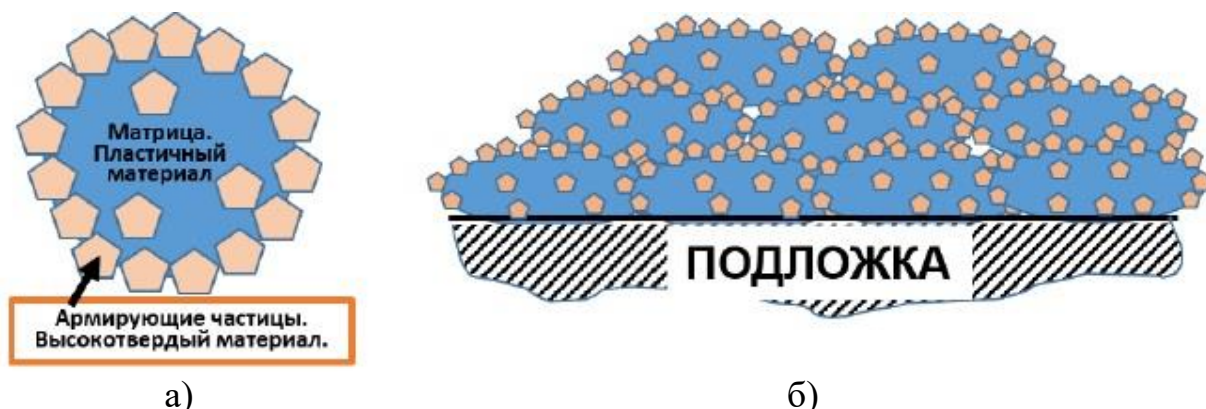
Для проведения микродугового оксидирования изготовлены алюминиевые прекурсорные покрытия с содержанием SiC в диапазоне 3-15 % мас. на плоских образцах-подложках из алюминиевого сплава марки «А5», имеющих размер 50×20×3 мм.

В качестве исходного сырья для изготовления прекурсорных покрытий использовали порошок Al размером $d_{0,5} = 60$ мкм марки «ПАВЧ» производства «Димет» и SiC $d_{0,5} = 2$ мкм марки «F-1400» фирмы «Saint-Gabain».

Композиционный порошок Al-SiC был получен с применением следующих способов:

- перемешивание в барабанном смесителе в течение 1-2 часов (механическая смесь);
- высокоскоростная механическая обработка в вибрационном истирателе «ИВЧ-3» в течение 0,5 часа (армирование), рисунок 4.10.

Для формирования покрытий использован метод «холодного» газодинамического напыления.



а — общий вид частицы; б — общий вид ХГДН-прекурсора

Рисунок 4.10 — Армирование (модификация) металлической частицы тугоплавкими частицами посредством вибрационного истирателя:

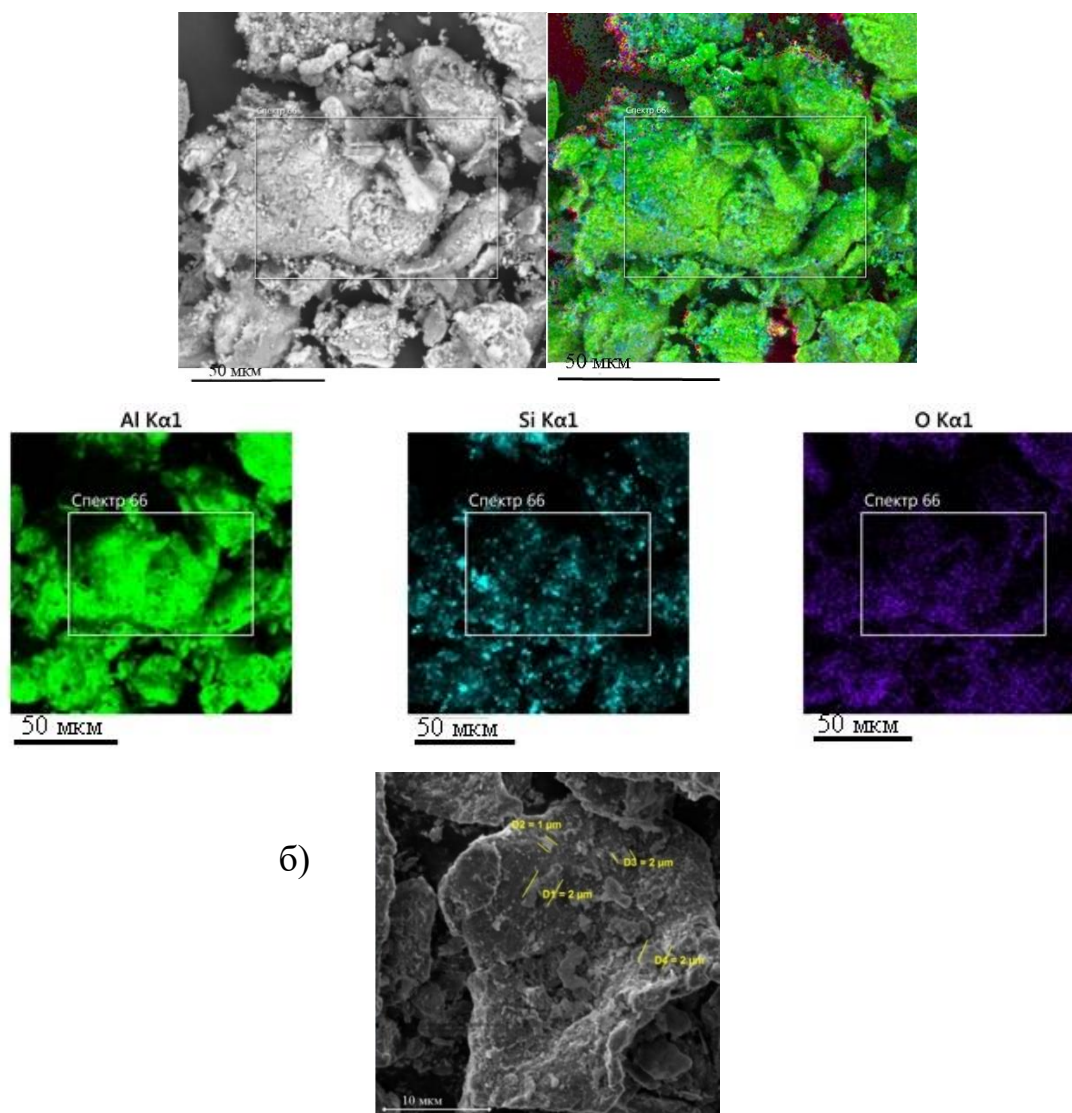
МДО проводили в электролите на основе борной кислоты следующего состава: борная кислота 20 г/л, гидроксид калия 5 г/л. Процесс МДО осуществляли в течение 90 мин при плотности катодно-анодного тока на материале 10 А/дм². Толщина МДО-покрытий составила порядка 50-70 мкм.

При модифицировании алюминиевой поверхности упрочняющими частицами карбида кремния важным параметром является возможность осуществления равномерного (или однородного) распределения керамического компонента по всей площади формируемого покрытия. В отличие от металлов, напылять непластичную керамику с использованием метода «холодного» газодинамического напыления не представляется возможным.

На рисунке 4.11 показана структура армированного алюминиевого порошка для «холодного» газодинамического напыления, полученного посредством механосинтеза в чашевом вибрационном истирателе, на примере введения SiC 5 % мас. Фактически представленная композиционная частица (рисунок 4.11б) имеет характерный вид «металлическое ядро — керамическая оболочка». Распределение карбида кремния в металлическом порошке можно наблюдать по цветовой карте элементов, согласно проведенному химическому анализу. Отметим, что данный метод не восприимчив к углероду, поэтому

карбид кремния может быть определен по наличию кремниевого элемента. Наличие кислорода может свидетельствовать о природной оксидной пленке на частице алюминия. Анализ распределения элементов показывает равномерное распределение карбида кремния на поверхности металлических частиц.

а)



б)

а — цветовая карта распределения элементов;

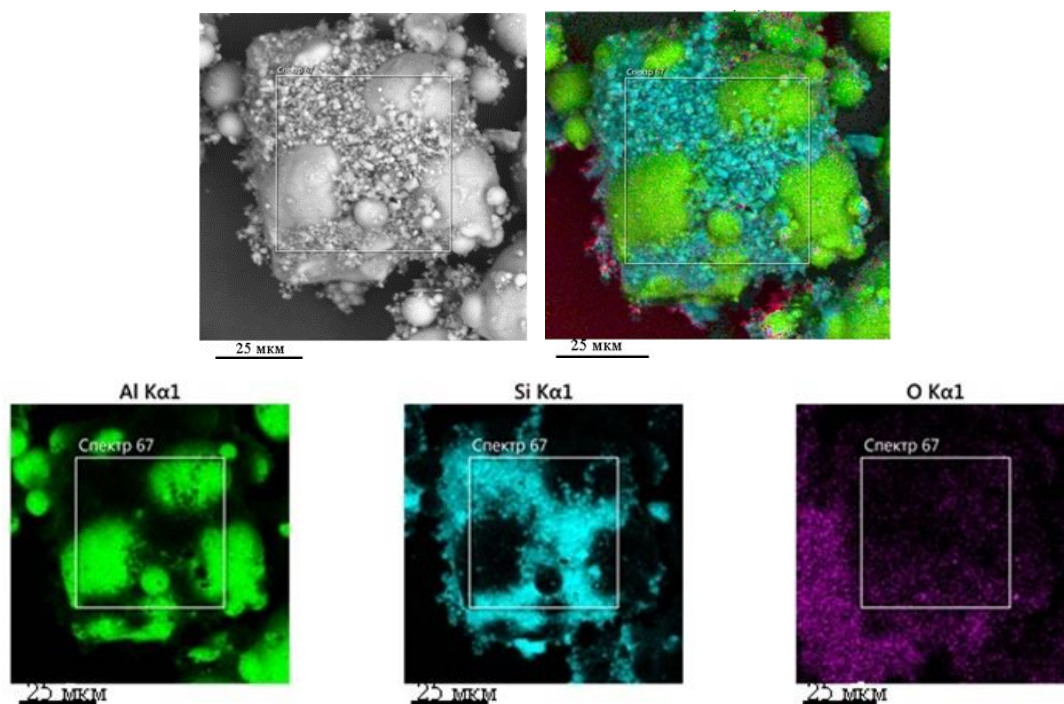
б — вид алюминиевой частицы, армированной карбидом кремния

Рисунок 4.11 — Армирование порошков в чашевом вибрационном истирателе для последующего осуществления ХГДН

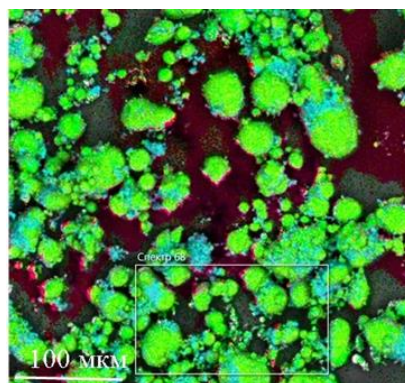
При использовании вибрационного истирателя частицы алюминия приобретают осколочную форму, однако геометрия порошка не оказывает существенного вклада в процесс ХГДН.

На рисунке 4.12 показан принципиально иной вид неравномерного распределения керамического компонента при использовании механической смеси порошков для «холодного» газодинамического напыления, полученной посредством перемешивания в смесителе барабанного типа. Мелкодисперсный карбид кремния преимущественно собирается в конгломераты, образуя прослойку между металлическими частицами, что отчетливо проявляется по цветовой карте распределения элементов.

а)



б)

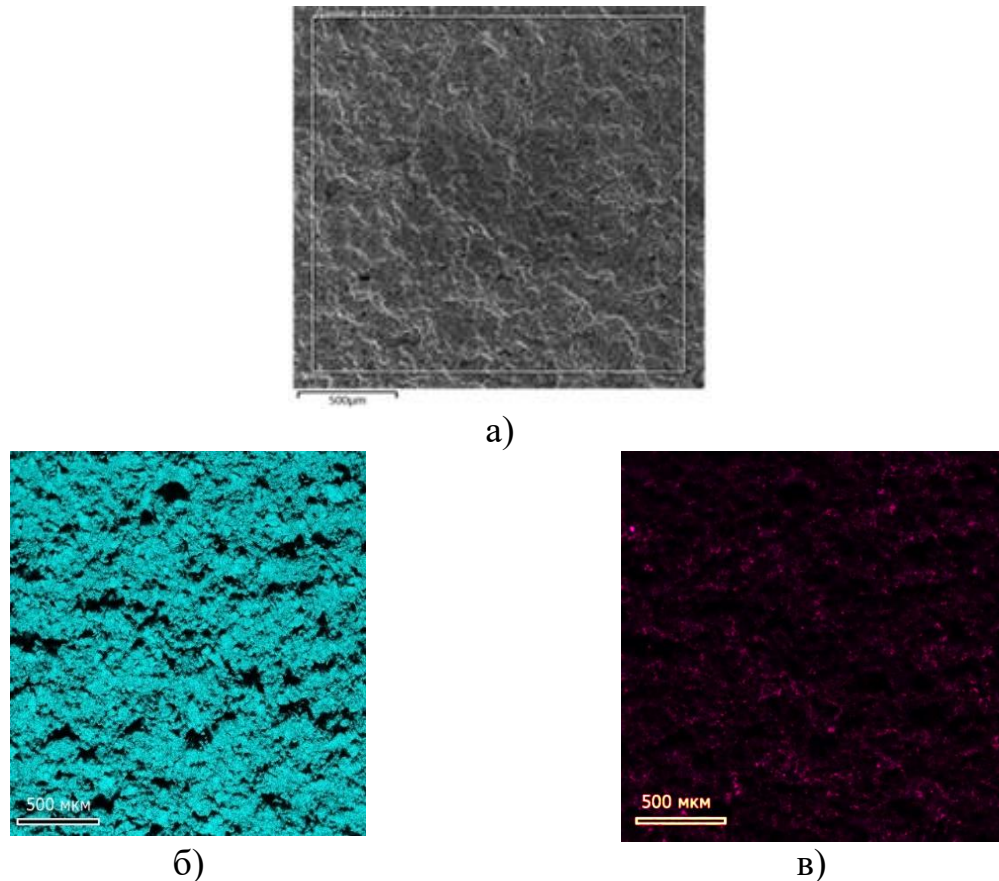


а — цветовая карта распределения элементов;

б — общий вид «островкового» распределения керамических частиц

Рисунок 4.12 — Перемешивание порошков в смесителе барабанного типа для последующего осуществления ХГДН

Практические результаты по получению композиционных порошков выделяют основное преимущество армирования для реализации ХГДН. Рассмотрим поверхность сформированного покрытия из армированного порошка, на примере введения SiC 5 % мас., рисунок 4.13. Отдельно (розовым цветом) выделим распределение карбида кремния в алюминиевой матрице.



а — общий вид;

б — распределение по алюминию; в — распределение по кремнию

Рисунок 4.13 — Поверхность ХГДН-покрытия

Структура покрытия, как было показано в предыдущих разделах, имеет определяющее влияние на его свойства. Взаимное расположение элементов структуры материала, его фаз и компонентов представляет собой фактор, определяющий важные с точки зрения полезного использования свойства различных материалов, включая композиты, сплавы, керамику и т.д. [194, 195]. Рассмотрим однородность распределения частиц карбида кремния в

структуре сформированного ХГДН-покрытия из армированных порошков, согласно рисунку 4.13а.

В частности, для поверхности покрытия рассчитывались такие количественные параметры структуры как фрактальная размерность и лакунарность.

Фрактал — множество, обладающее дробной, отличной от топологической, размерностью. Количественной характеристикой фракталов является их фрактальная размерность, представляющая собой меру геометрической сложности фрактального объекта и показывающая, насколько плотно и равномерно элементы заполняют пространство.

В случае структуры, представленной на рисунке 4.13а, фрактальная размерность выступает одновременно и как показатель разветвленности включений в покрытии, и как показатель степени их заполнения основного покрытия. То есть чем выше в данном случае фрактальная размерность, тем больше включений, и тем более они разветвлены в покрытии.

Одним из самых распространенных и простых методов определения фрактальной размерности объекта на двумерном изображении является box counting, он же метод сеток или квадратных ячеек. Его суть заключается в заполнении фрактального изображения квадратной сеткой со стороной ячеек ε и подсчетом ячеек N_i , в которые попала хотя бы часть исследуемого объекта. Далее размер ячеек уменьшается, и операция повторяется. В результате нескольких таких операций получается набор из количества ячеек, покрывших исследуемый фрактальный объект и соответствующих им размеров этих ячеек. Построенная в двойных логарифмических координатах ($\ln(N_i)=f(\varepsilon)$), такая зависимость будет иметь линейный вид, а тангенс ее угла наклона и будет являться значением фрактальной размерности. Данный метод происходит из степенного соотношения:

$$N(\varepsilon) \sim \frac{1}{\varepsilon^D} \quad (4.1)$$

где $N(\varepsilon)$ — количество элементов равномерного покрытия, покрывших фрактал, ε — размер элемента покрытия, а фрактальная размерность D :

$$D = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln N(\varepsilon)}{\ln \varepsilon} \quad (4.2)$$

Двойная логарифмическая зависимость представляет собой скорость приращения элементов структуры, а коэффициент перед x является его показателем, собственно он и является величиной фрактальной размерности. Зависимости, полученные для микрофотографии на рисунке 4.13 представлены на рисунке 4.14.

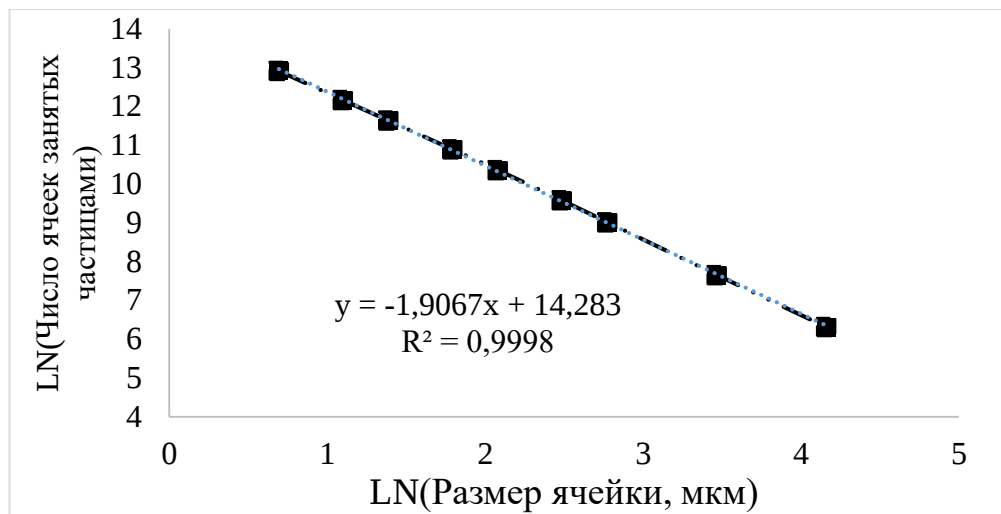


Рисунок 4.14 — Двойная логарифмическая зависимость

Значение фрактальной размерности изучаемой структуры составило 1.91, что соответствует, достаточно сложной разветвленной структуре, которая достаточно плотно заполняет изучаемую область. Для более наглядного сравнения, в работах [194, 195] представлена структура полимерно-неорганических композитов, фрактальная размерность микроструктуры которых не превышает 1,8. В работе [196] изучается распределение точечных неметаллических включений в образцах аддитивной стали, фрактальная размерность данных точечных включений не превышала 1,2. Данное различие вызвано тем, что образованная частицами наполнителя микроструктура композита в сравнении с изучаемой менее разветвлена и состоит из отдельных или агломерированных частиц относительно

правильной формы, тогда как покрытие образовано более разветвленными и крупными включениями.

Оценим величину лакуарности Λ . Чем ниже значение лакуарности, тем более однородно распределены частицы. В отличие от исследования кристаллической структуры, которая определяется однозначными характеристиками, количественное описание распределения элементов микроструктуры композиционных покрытий возможно только с применением статистических методов оценки.

Лакуарность — это характеристика однородности распределения каких-либо объектов (частиц) в пространстве. Чем ниже ее значение, тем более однородно распределены частицы [196, 197]. Для ее расчета исследуемое пространство разбивают на квадратные ячейки (рисунок 4.15) и высчитывают их массы.

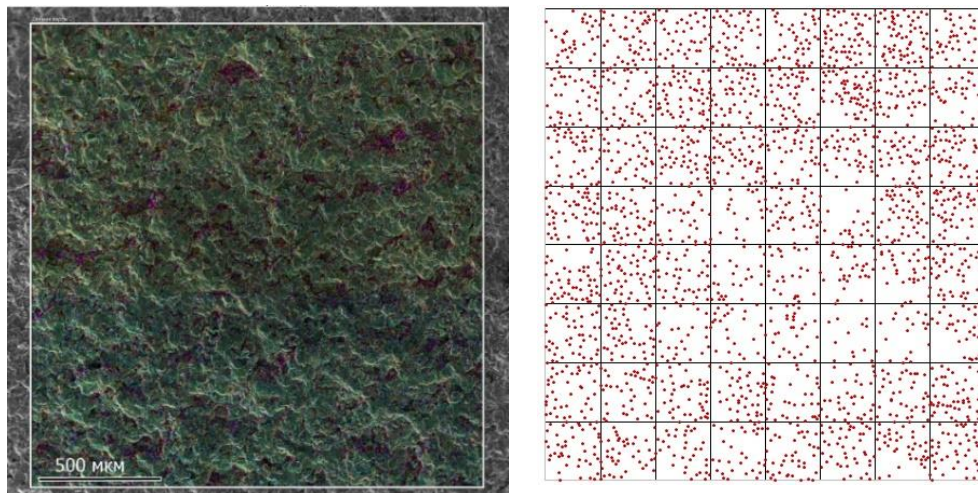


Рисунок 4.15 — Анализ равномерности распределения частиц карбида кремния на поверхности ХГДН-покрытия

Массой ячейки является число центров масс частиц наполнителя, попавших в эту ячейку. После подсчета мы получаем среднее значение массы ячейки (среднее число центров масс частиц в ячейке) и их стандартное квадратичное отклонение. Отношение стандартного квадратичного отклонения к средней массе ячейки, возведенное в квадрат, представляет собой значение лакуарности:

$$\Lambda = \left(\frac{\sigma}{\mu} \right)^2 \quad (4.3)$$

где σ и μ — стандартное отклонение и среднее значение количества центров масс частиц наполнителя в сегментах.

Снижение величины данного параметра соответствует уменьшению доли не заполненных частицами наполнителя областей и, соответственно, улучшению равномерности заполнения ими пространства.

Параметр лакуарности может быть посчитан при разных размерах ячеек, таким образом можно выявить зависимость данного параметра от масштаба изучения (размера ячейки) и оценить масштабную инвариантность распределения частиц в изучаемой области.

Величина параметра лакуарности для снимка на рисунке 4.15 составила 0,2, это соответствует достаточно однородному распределению. Для более наглядного сравнения, согласно работам [196, 197], на рисунке 4.16 продемонстрирована структура с неоднородным или характерным «островковым» распределением частиц (пример распределения титаната бария в полимерной матрице), значение параметра лакуарности составляет порядка $\Lambda = 0,9$.

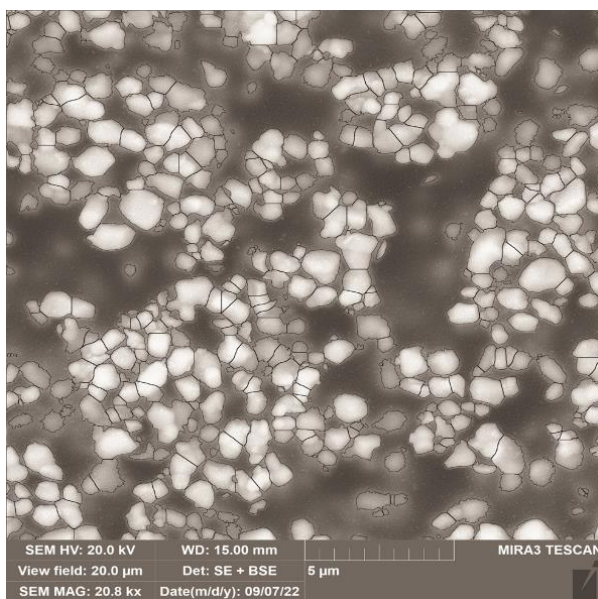
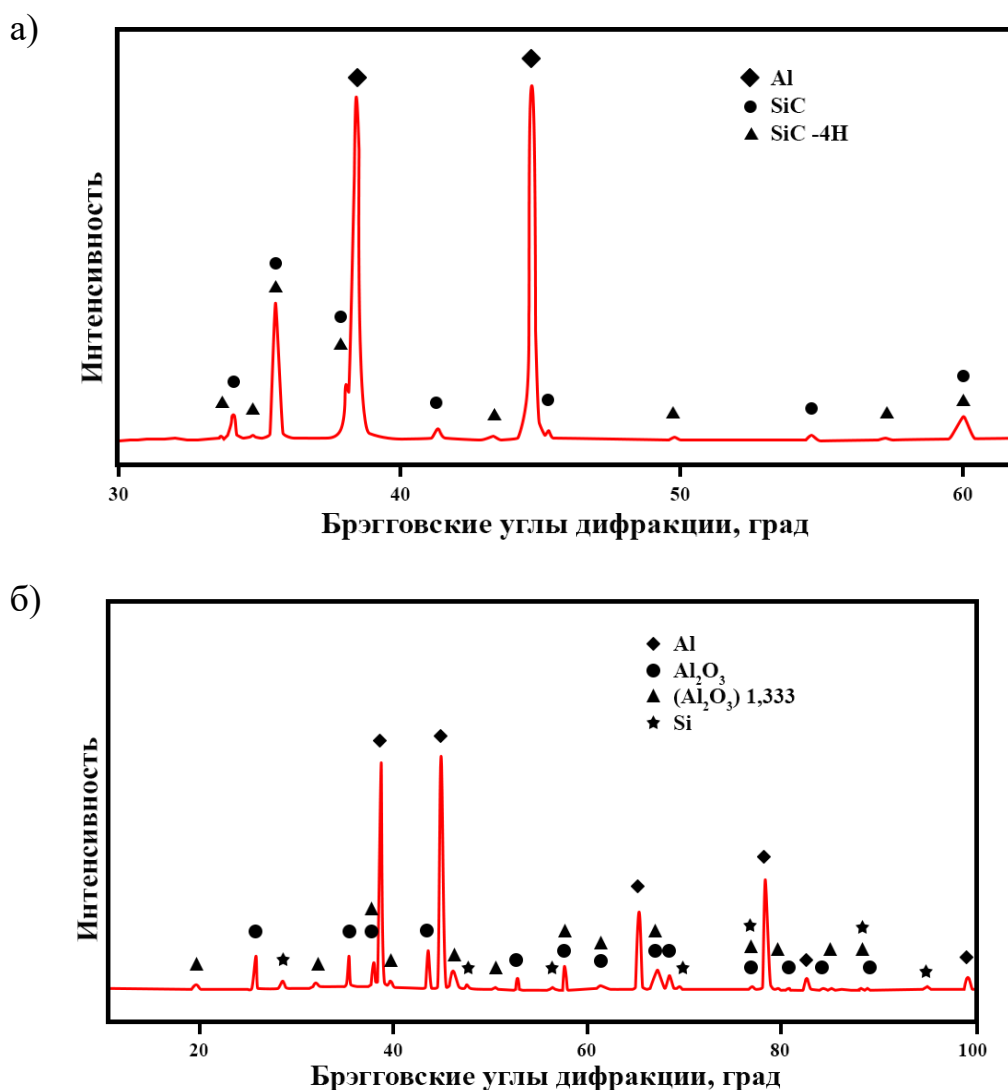
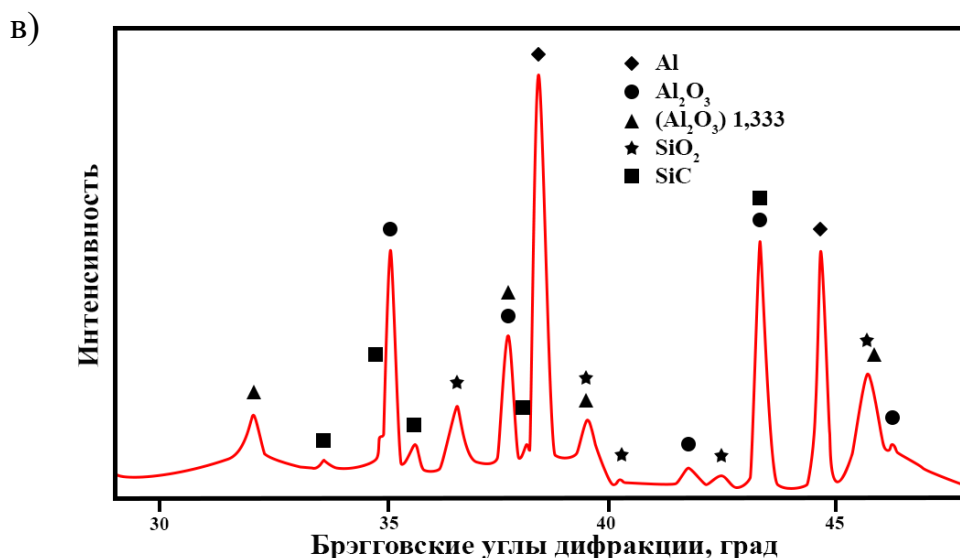


Рисунок 4.16 — Пример неоднородного распределения частиц, $\Lambda = 0,9$

4.2.3. Результаты рентгенофазового анализа сформированных покрытий

В результате проведения микродугового оксидирования ХГДН-покрытий (как прекурсоров), полученных разными способами из механической смеси и армированных порошков, определен фазовый состав с поверхности формируемых слоев, что определяет достаточно интересный научный результат, обладающий сходимостью на серии экспериментов. В частности, фазовый состав покрытий представлен на серии рентгенограмм, согласно рисунку 4.22.





а — покрытие Al-SiC; б — покрытие после МДО напыленной механической смеси Al-SiC; в — покрытие после МДО напыленных армированных частиц Al-SiC

Рисунок 4.22 — Результаты рентгенофазового анализа сформированных покрытий

На поверхности определяются характерные для плазменных и электрохимических процессов фазы — модификации оксида алюминия, что согласовывается с проводимыми ранее работами [157, 185]. Наиболее интересно рассмотреть фазовые превращения карбида кремния в условиях воздействия искровых разрядов в среде водного боратного электролита. При использовании напыленных армированных порошков в результате МДО карбид кремния преимущественно сохраняет свою структуру, частично окисляясь до кварца, согласно следующим возможным реакциям (4.6) и (4.7):



В результате МДО напыленной механической смеси карбид кремния переходит в кремний, что может быть связано с осуществлением его термического разложения, согласно следующей возможной реакции (4.8):



Реакция термического разложения карбида кремния является высокотемпературной и вероятность ее протекания возможна в условиях прямого прохождения искрового разряда через частицу. В напыленной армированной структуре формируется упаковка, в которой частицы карбида кремния обволакиваются металлом, образуя температурный градиент с плазменными каналами, в результате чего керамическая частица не претерпевает химических превращений [198].

Таким образом экспериментально показано, что при определенной схеме упаковки частиц армирующий керамический компонент может быть сохранен и равномерно распределен в составе МДО-покрытия.

В таблице 4.2 показаны некоторые характеристики армированных МДО-покрытий в зависимости от содержания карбида кремния в оксидируемом прекурсор.

Таблица 4.2 — Характеристики МДО-покрытий от содержания карбида кремния в прекурсорном ХГДН-слое

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

Из таблицы 4.2 видно, что введение в алюминиевую поверхность тугоплавких керамических частиц существенным образом увеличивает сопротивление в анодный полупериод, в результате чего происходит смещение МДО-процесса в зону с наиболее высоким напряжением. Мощность отдельных электрических разрядов увеличивается, что может приводить к увеличению температуры плазмы и, как следствие, росту пористости (эффект

прожигания плазменного канала). С увеличением содержания карбида кремния в прекурсорном слое формируемое покрытие медленнее набирает толщину из-за нарушения стабильности как электрохимического, так и плазмохимического процесса, появления стационарных электрических дуг в наиболее развитом поровом пространстве. Дальнейшее введение модификатора более 15 % мас. не представляется возможным, вследствие нарушения сплошности формируемого покрытия и потери его прочности.

Практическая значимость применяемого метода подтверждается тем, что технология принята к внедрению в Федеральном государственном унитарном предприятии «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (Приложение Б). Также результаты исследований, отраженные в работе, используются в образовательной и научной деятельности Института машиноведения им. А.А. Благонравова Российской академии наук (ИМАШ РАН) (Приложение В).

4.3. Трибологические испытания сформированных керамических покрытий

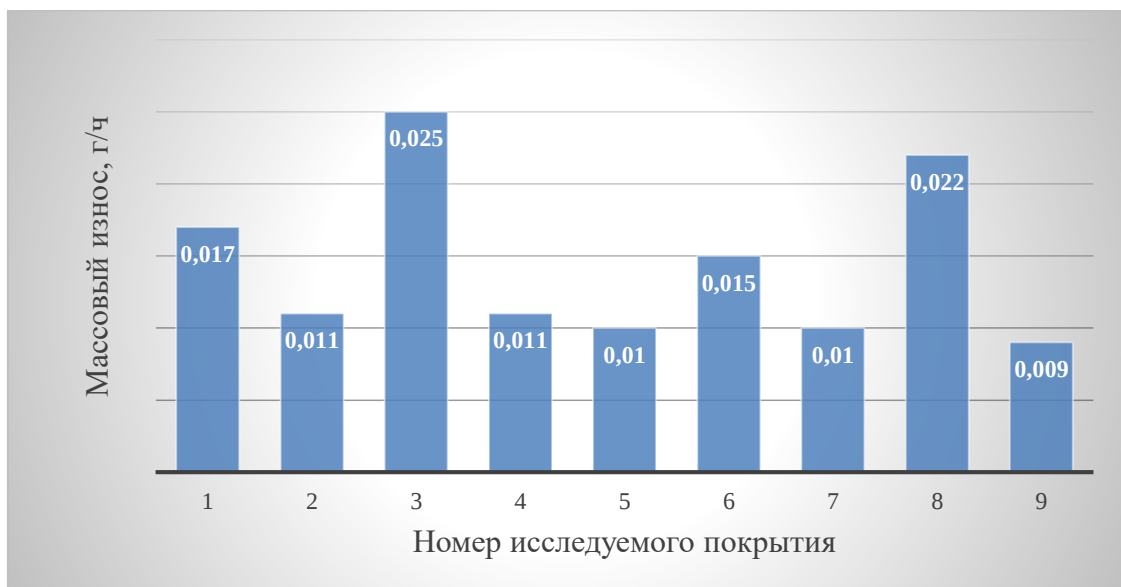
На рисунке 4.23а продемонстрированы результаты трибологических испытаний всех видов покрытий, рассматриваемых в данном диссертационном исследовании. Образцы 1-3 представлены наилучшими показателями износостойкости, согласно применяемым экспериментальным составам электролитов (раздел 3.1 диссертационного исследования) для оксидирования алюминиевого сплава АМг5. В этом случае износостойкость образца 2 является эталоном сравнения, так как образцы составов 4-9 с прекурсорными слоями на основе чистого алюминия подвергались МДО, согласно оптимальному режиму в боратном электролите.

Рисунок 4.23б наглядно показывает увеличение износостойкости алюминиевой подложки (или детали) за счет поверхностной модификации поверхности методом МДО, в паре трения со стальным контртелом.

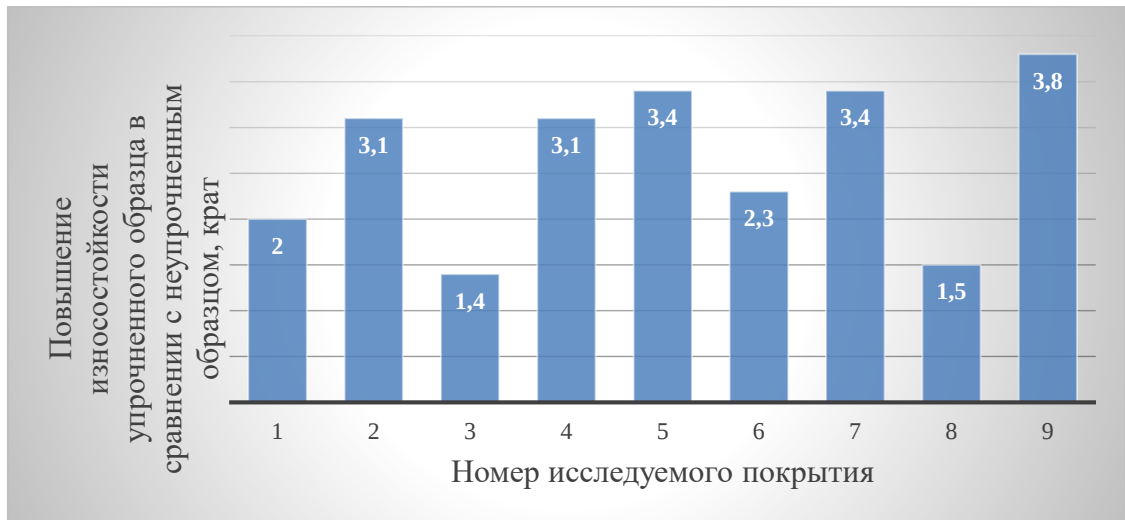
Введение в прекурсорный алюминиевый ХГДН-слой тугоплавких частиц карбида кремния в диапазоне 5-10 % мас. приводит к увеличению износостойкости алюминиевого сплава в 3,4 раза, что существенно выше, чем упрочнение в отсутствие модификатора (в 3,1 раза). Следует отметить, что высокий показатель износостойкости обеспечивает введение упрочняющих частиц в ХГДН-слой методом армирования. Проведение МДО-обработки прекурсорного ХГДН-слоя, полученного из механической смеси порошков алюминия и карбида кремния, сопровождается неоднородным распределением модификатора, вследствие чего износостойкость покрытия снижается, достигается упрочнение поверхности в 2,3 раза. Следует отметить, что введение 3 % мас. карбида кремния в прекурсорный ХГДН-слой фактически не увеличивает износостойкость формируемого покрытия.

МДО-покрытия с 15 % мас. карбида кремния характеризуются наименьшей толщиной и наибольшей открытой пористостью, вследствие чего демонстрируют низкие показатели износостойкости, что на уровне применения фосфатных электролитов.

а)



б)



- 1 - МДО-покрытие, сформированное в силикатно-щелочном электролите (оптимальное значение износа);
- 2 - МДО-покрытие, сформированное в боратном электролите (оптимальное значение износа);
- 3 - МДО-покрытие, сформированное в фосфатном электролите (оптимальное значение износа);
- 4 - МДО-покрытие с прекурсорным Al слоем, содержащим 3 % SiC;
- 5 - МДО-покрытие с прекурсорным Al слоем, содержащим 5 % SiC;
- 6 - МДО-покрытие с прекурсорным Al слоем, содержащим 5 % SiC* (механическая смесь);
- 7 - МДО-покрытие с прекурсорным Al слоем, содержащим 10 % SiC;
- 8 - МДО-покрытие с прекурсорным Al слоем, содержащим 15 % SiC;
- 9 - МДО-покрытие с прекурсорным Ni-Al слоем

а — массовый износ покрытий; б — показатель увеличения износостойкости

Рисунок 4.23 — Трибологические испытания покрытий, обобщенные результаты по отношению к алюминиевому сплаву АМг5

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

Представленные практические исследования демонстрируют перспективы комплексного применения методов «холодного» газодинамического напыления и микродуговой обработки для увеличения защиты металлов от износа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

- наилучшие структурные характеристики (основная фаза — корунд, открытая пористость порядка 3 %) и параметры износостойкости в паре трения со сталью демонстрируют керамические покрытия, сформированные в боратном электролите состава КОН — 5 г/л, H_3BO_3 — 20 г/л, упрочнение алюминиевой поверхности в 3 раза по результатам на опытных образцах;

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

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

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

кремния в МДО покрытие приводит к увеличению износостойкости алюминиевой поверхности в 3,4 раза по результатам на опытных образцах.

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

4. Определено, что введение твердосмазочных компонентов (фторопласт, графит, дисульфид молибдена, медь) в поверхностный слой керамических покрытий, сформированных методом микродугового оксидирования в силикатно-щелочных электролитах, позволяет существенным образом минимизировать коэффициент трения пары «покрытие-сталь» до значений порядка 0,08. Эффект сглаживания пары трения связан с заполнением твердосмазочным материалом развитой поверхности МДО-покрытий, что является следствием особенности формирования структуры (внедрение силикат-ионов).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Holmberg, K. Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering, Second Edition / K. Holmberg, A. Matthews — Elsevier Science: Tribology and Interface Engineering Series. Vol. № 56, 2009. — 576 p.
2. Чичинадзе, А. В. Основы трибологии (трение, износ, смазка). Учебник для технических вузов / А. В. Чичинадзе, Э. Д. Браун, Н. А. Буше; под общ. ред. А. В. Чичинадзе. — 2-е изд. — М.: Машиностроение, 2001. — 664 с.
3. Ingarao, G. Sustainability issues in sheet metal forming / G. Ingarao, R. Di Lorenzo, F. Micari // Journal of Cleaner Production. — 2011. — Vol. 19. — P. 337–347.
4. McAuley, J. W. Global sustainability and key needs in future automotive design / J. W. McAuley // Environmental Science & Technology. — 2003. — Vol. 37. — P. 5414–5416.
5. Cole, G. S. Lightweight materials for automotive applications / G. S. Cole, A. M. Sherman // Materials Characterization. — 1995. — № 35. — P. 3–9.
6. Walsh, F. C. Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys. Review / F. C. Walsh, C. T. J. Low, R. J. K. Wood, K. T. Stevens, J. Archer, A. R. Poeton // Transactions of the Institute of Metal Finishing. — 2009. — Vol. 87, № 3. — P. 122–135.
7. Gadow, R. Composite coatings with dry lubrication ability on light metal substrates / R. Gadow, D. Scherer // Surface and Coatings Technology. — 2002. — Vol. 151–152. — P. 471–477.
8. Funatani, K. Emerging technology in surface modification of light metals / K. Funatani // Surface and Coatings Technology. — 2000. — Vol. 133–134. — P. 264–272.

9. Jiang, B. L. Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminum and titanium alloys / B. L. Jiang, Y. M. Wang // *Surface Engineering of Light Alloys*. — 2010. — P. 110–153.
10. Yerokhin, A. L. Plasma electrolysis for surface engineering / A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S. J. Dowey // *Surface and Coatings Technology*. — 1999. — Vol. 122. — P. 73–93.
11. Колли, Р. О свечении электродов / Р. Колли // *Журнал русского физико-химического общества*. — 1880. — № 1,2. — С. 1–13.
12. McNeil, W. Effect of various polyvalent metal anion addition to an alkaline magnesium anodizing bath / W. Mc Neil, R. Wick // *Journal of the Electrochemical Society*. — 1957. — Vol. 104, № 6. — P. 356–359.
13. Авторское свидетельство № 526961 А1 СССР, МПК H01G 9/04. Способ формовки анодов электролитических конденсаторов: № 1751524: заявл. 24.02.1972: опубл. 30.08.1976 / Г. А. Марков, Г. В. Маркова. — 2 с.
14. Николаев, А. В. Новое явление в электролизе / А. В. Николаев, Г. А. Марков, Б. И. Пещевицкий // *Известия СО АН СССР. Серия химических наук*. — 1979. — Т. 12, № 5. — С. 32–33.
15. Снежко, Л. А. Исследования коррозионной стойкости сплавов алюминия с силикатными покрытиями / Л. А. Снежко, Г. Б. Розенбойм, В. И. Черненко // *Защита металлов*. — 1981. — Т. 17, № 5. — С. 618–621.
16. Снежко, Л. А. Анодный процесс при формовке силикатных покрытий / Л. А. Снежко, В. И. Черненко, С. Г. Павлюс // *Защита металлов*. — 1984. — Т. 20, № 2. — С. 292–295.
17. Черненко, В. И. Электролиты для формовки керамических покрытий на алюминии в режиме искрового разряда / В. И. Черненко, Л. А. Снежко, С. Б. Чернова // *Защита металлов*. — 1984. — Т. 20, № 3. — С. 454–458.
18. Черненко, В. И. Импульсный режим для получения силикатных покрытий в искровом разряде / В. И. Черненко, Л. А. Снежко, Ю. М.

Бескровный, В. И. Невкрытый // Защита металлов. — 1980. — Т. 16, № 3. — С. 365–366.

19. Снежко, Л. А. Энергетические параметры процесса получения силикатных покрытий на алюминии в режиме искрового разряда / Л. А. Снежко, В. И. Черненко // Электронная обработка материалов. — 1983. — Т. 110, № 2. — С. 25–28.

20. Марков, Г. А. Структура анодных пленок при микродуговом оксидировании алюминия / Г. А. Марков, М. К. Миронова, О. Г. Потапова, В. В. Татарчук // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1983. — Т. 19, № 7. — С. 1110–1113.

21. Петросянц, А. А. Кинетика изнашивания покрытий, нанесенных методом микродугового оксидирования / А. А. Петросянц, В. Н. Малышев, В. А. Федоров, Г. А. Марков // Трение и износ. — 1984. — Т. 5, № 2. — С. 350–352.

22. Малышев, В. Н. Физико-механические характеристики и износостойкость покрытий, нанесенных методом микродугового оксидирования / В. Н. Малышев, С. И. Булычев, Г. А. Марков // Физика и химия обработки материалов. — 1985. — Т. 1. — С. 82–87.

23. Федоров, В. А. Состав и структура упрочненного поверхностного слоя на сплавах алюминия, получаемого при микродуговом оксидировании / В. А. Федоров, В. В. Белозеров, Н. Д. Великосельская, С. И. Булычев // Физика и химия обработки материалов. — 1988. — Т. 4. — С. 92–97.

24. Яровая, Т. П. Электрохимический синтез на поверхности вентильных металлов тонких пленок, содержащих оксиды переходных металлов / Т. П. Яровая, П. С. Гордиенко, В. С. Руднев, П. М. Недозоров, А. Г. Завидная // Электрохимия. — 1994. — Т. 30, № 11. — С. 1395–1396.

25. Гордиенко, П. С. О кинетике образования МДО покрытий на сплавах алюминия / П. С. Гордиенко, В. С. Руднев // Защита металлов. — 1990. — Т. 26, № 3. — С. 467–470.

26. Гордиенко, П. С. Фазовый состав анодных пленок на сплаве НЦу-1, полученных при потенциалах искрения в водных электролитах / П. С. Гордиенко, П. М. Недозоров, Л. М. Волкова, Т. П. Яровая, О. А. Хрисанфова // Защита металлов. — 1989. — Т. 25, № 1. — С. 125–128.
27. Гордиенко, П. С. Ванадийсодержащие анодно-оксидные пленки на сплавах алюминия / П. С. Гордиенко, В. С. Руднев, Т. И. Орлова, А. Г. Курносова, А. Г. Завидная, А. С. Руднев, В. И. Тырин // Защита металлов. — 1993. — Т. 29, № 5. — С. 739–742.
28. Kurze, P. Anodischen oxidation unter funkenentladung / P. Kurze, W. Krysmann, G. Marx // Wissenschaftliche Zeitschrift der Technischen Hochschule Karl-Marx-Stadt. — 2005. — Vol. 24, № 6. — P. 665–670.
29. Krysmann, W. Process characteristics and parameters of anodic oxidation by spark discharge (ANOF) / W. Krysmann, P. Kurze, K.H. Dittrich, H.G. Schneider // Crystal Research and Technology. — 1984. — Vol. 19, № 7. — P. 973–979.
30. Dittrich, K. H. Structure and properties of ANOF layers / K. H. Dittrich, W. Krysmann, P. Kurze, H. G. Schneider // Crystal Research and Technology. — 1984. — Vol. 19, № 1. — P. 93–99.
31. Kurze, P. Application fields of ANOF layers and composites / P. Kurze, W. Krysmann, H. G. Schneider // Crystal Research and Technology. — 1986. — Vol. 21, № 12. — P. 1603–1609.
32. Kurze, P. Beschichten durch anodische oxidation unter funkenentladung (ANOF) / P. Kurze, J. Schreckenbach, T. Schwarz, W. Krysmann // Metalloberfläche. — 1986. — Vol. 40, № 12. — P. 539–540.
33. Kurze, P. Coloured ANOF layers on aluminium / P. Kurze, W. Krysmann, J. Schreckenbach, T. Schwarz, K. Rabending // Crystal Research and Technology. — 1987. — Vol. 22, № 1. — P. 53–58.
34. Wirtz, G. Ceramic coatings by anodic spark deposition / G. Wirtz, S. Brown, W. Kriven // Material and Manufacturing Process — 1991. — Vol. 6. — P. 87–115.

35. Song, L. W. Product/metal ratio (PMR): A novel criterion for the evaluation of electrolytes on micro-arc oxidation (MAO) of Mg and its alloys / L. W. Song, Y. W. Song, D. Y. Shan, D. Y. Zhu, E. H. Han // *Science China Technological Sciences*. — 2011. — Vol. 54. — P. 2795–2801.

36. Han, Y. Synthesis of nanocrystalline titania films by micro-arc oxidation / Y. Han, S. H. Hong, K. W. Xu // *Materials Letters*. — 2002. — Vol. 56. — P. 744–747.

37. Yue, Y.A.N.G. Effect of current density on corrosion resistance of micro-arc oxide coatings on magnesium alloy / Y.A.N.G Yue., W. U. Hua // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. — 2010. — Vol. 20. — P. 688–692.

38. Xiang, N. Effects of current density on microstructure and properties of plasma electrolytic oxidation ceramic coatings formed on 6063 aluminum alloy / N. Xiang, R. G. Song, J. J. Zhuang, R. X. Song, X. Y. Lu, X. P. Su // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. — 2016. — Vol. 26. — P. 806–813.

39. Yao, Z. Preparation of high emissivity and low absorbance thermal control coatings on Ti alloys by plasma electrolytic oxidation / Z. Yao, Q. Shen, A. Niu, B. Hu, Z. Jiang // *Surface and Coatings Technology*. — 2014. — Vol. 242. — P. 146–151.

40. Wang, L. Thermal control coatings on magnesium alloys prepared by plasma electrolytic oxidation / L. Wang, J. Zhou, J. Liang, J. Chen // *Applied Surface Science*. — 2013. — Vol. 280. — P. 151–155.

41. Li, Q. Plasma electrolytic oxidation coatings on lightweight metals / Q. Li, J. Liang, Q. Wang // *Modern Surface Engineering Treatments*. — 2013. — P. 75–99.

42. Суминов, И. В. Микродуговое оксидирование (обзор) / И. В. Суминов, А. В. Эпельфельд, В. Б. Людин, А. М. Борисов, Б. Л. Крит // *Приборы*. — 2001. — Т. 9. — С. 13–23.

43. Суминов, И. В. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И. В. Суминов, А. В. Эпельфельд, В. Б. Людин, Б. Л. Крит, А. М. Борисов — ЭКОМЕТ. 2005. — 368 с.
44. Суминов, И. В. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. Том 2 / И. В. Суминов, П. Н. Белкин, А. В. Эпельфельд, В. Б. Людин, Б. Л. Крит, А. М. Борисов — Москва: Техносфера. 2011. — 512 с.
45. Patent WO2010112914 France A1, 07.10.2010. Process for the enhanced corrosion protection of valve metals. J. Curran, S. Hutchins, S. Shrestha
46. Patent CN 100482867 France, 02 11 2001. Oxidizing electrolytic method for obtaining ceramic coating at surface of metal. J. Bovee
47. Patent US4978432 A, 18 12 1990. Anodic oxidation with borate, sulfate, phosphate, chloride and fluoride anions-low alkali bath. E. L. Schmeling, B. Roschenbleck, M. H. Weidemann.
48. Патент № 2077612 С1 Российская Федерация, МПК С25D 11/02. Способ нанесения покрытия на вентильные металлы и их сплавы: № 93044630/02: заявл. 14.09.1993: опубл. 20.04.1997 / А. И. Мамаев, Ж. М. Рамазанова, Ю. А. Савельев, П. И. Бутягин. — 7 с.
49. Бутягин, П. Микродуговое оксидирование. Свойства покрытий / П. Бутягин, Т. Односторонцева, С. Сафронова // Наноиндустрия. — 2013. — Т. 43, № 5. — С. 48–51.
50. Patent US5470664 A, 28 11 1995. Hard anodic coating for magnesium alloys. Bartak D. E., Lemieux B. E., Woolsey E. R.
51. Patent US 3966564A, 29.06.1976. Method of electrodepositing an alloy of tin, cobalt and a third metal and electrolyte therefor. Hyner J., Michelson R. A.
52. Patent US 6197178 B1, 06.03.2001. Method for forming ceramic coatings by micro-arc oxidation of reactive metals. Patel J. L., Saka N.
53. Yerokhin, A. L. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium / A. L. Yerokhin, L. O. Snizhko, N. L. Gurevina, A. Leyland,

A. Pilkington, A. Matthews // *Journal of Physics D: Applied*. — 2003. — Vol. 36, № 17. — P. 2110–2120.

54. ГОСТ 27674–88. Трение, изнашивание и смазка. Термины и определения. Введ. 01.01.89. — М.: Изд-во стандартов, 1988. — 20 с.

55. Bhushan, B. *Modern Tribology Handbook* / B. Bhushan — Columbus: CRC Press. 2000. — 1760 p.

56. Богодухов, С. И. Технологические процессы в машиностроении: учебник для студентов высших учебных заведений / С. И. Богодухов. — Ред. Старый Оскол: ТНТ. 2013. — 624 с.

57. Pezzato, L. Plasma electrolytic oxidation coating produced on 39NiCrMo3 steel / L. Pezzato, K. Brunelli, P. Dolcet, M. Dabala // *Surface and Coatings Technology*. — 2016. — Vol. 307. — P. 73–80.

58. Rudnev, V. S. Layers with tantalum oxides on stainless steel / V. S. Rudnev, T. P. Yarovaya, P. M. Nedorozov, I. V. Lukiyanichuk, M. A. Medkov // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. — 2015. — T. 51. — P. 817–820.

59. Malinowski, V. Preparation and characterization of anticorrosive layers deposited by micro-arc oxidation on low carbon steel / V. Malinowski, A. Marin, S. Moga, D. Negrea // *Surface and Coatings Technology*. — 2014. — Vol. 253. — P. 194–198.

60. Feng, Su J. Friction and counterface wear influenced by surface profiles of plasma electrolytic oxidation coatings on an aluminum A356 alloy / Su J. Feng, X. Nie, H. Hu, J. Tjong // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. — 2012. — Vol. 30, № 6. — P. 061402.

61. Коломейченко, А. В. Микродуговое оксидирование как способ повышения ресурса деталей машин при их производстве или восстановлении / А. В. Коломейченко, В. Н. Логачев, Н. В. Титов, И. Н. Кравченко // *Техника и оборудование для села*. — 2014. — Т. 202, № 4. — С. 30–35.

62. Бойцов, А. Г. Упрочнение поверхностей деталей комбинированными способами / А. Г. Бойцов, В. Н. Машков, В. А. Смоленцев, Л. А. Хворостухин — Москва: Машиностроение. 1991. — 143 с.
63. Олейник, Н. В. Поверхностное динамическое упрочнение деталей машин / Н. В. Олейник, В. П. Кычин, А. Л. Луговской — Киев: Техника. 1984. — 151 с.
64. Одинцов, Л. Г. Упрочнение и отделка деталей поверхностным пластическим деформированием: справочник / Л. Г. Одинцов — Машиностроение. 1987. — 329 с.
65. Смелянский, В. М. Механика упрочнения деталей поверхностным пластическим деформированием / В. М. Смелянский — Москва: Машиностроение. 2002. — 300 с.
66. Суслов, А. Г. Научные основы технологии машиностроения / А. Г. Суслов, А. М. Дальский — Машиностроение. 2002. — 684 с.
67. Maier, K. Zylinder-laufflachen im modernen Motorenbau / K. Maier // Galvanotechnik. — 1996. — Т. 87, № 5. — P. 1566–1572.
68. Funatani, K. Engine Performance Via Use of Nickel Ceramic Composite Coatings (NCC Coat) / K. Funatani, K. Kurosawa, P. A. Fabiyi, M. F. Puz // SAE Technical Paper Series. — 1994. — Vol. 940852. — P. 89–96.
69. Funatani, K. Composite coatings improve engines / K. Funatani, K. Kurosawa // Advanced Materials and Processes — 1994. — Vol. 146. — P. 27–30.
70. Goodman, J. Nikasil and alusil / J. Goodman // Engine Professional. — 2008. — Vol. 10–12. — P. 18–22.
71. Köhler, E. Lokasil cylinder bore surfaces integrated metal-matrix composite solution for aluminum engine blocks / E. Köhler, F. Ludescher, J. Nieheus, D. Peppinghaus — ATZ/MTZ Special Edition. Werkstoffe im Automobilbau. — 1996.
72. Kurita, H. Hypereutectic Al–20%Si alloy engine block using high-pressure die-casting / H. Kurita, H. Yamagata, H. Arai, T. Nakamura — Detroit: SAE Technical Paper Series. 2004. — 8 p.

73. Zieris, R. Investigation of AlSi coatings prepared by laser-assisted atmospheric plasma spray on internal diameters of tubes / R. Zieris, G. Langner, L. M. Berger, S. Nowotny // ITSC Osaka. — 2004. — P. 651–656.

74. Bobzin, K. Thermal spraying of cylinder bores with the Plasma Transferred Wire Arc process / K. Bobzin, F. Ernst, K. Richardt, T. Schlaefer, C. Verpoort, G. Flores // Surface and Coatings Technology. — 2008. — Vol. 202, № 18. — P. 4438–4443.

75. Bobzin, K. Thermal spraying of cylinder bores with the PTWA internal coating system / K. Bobzin, F. Ernst, J. Zwick, T. Schlaefer, D. Cook, K. Kowalsky, S. Lindon // ASME 2007 Internal Combustion Engine Division Technical Conference. Charleston. — 2007. — P. 697–704.

76. Wang, Y. Scuffing and wear behavior of aluminum piston skirt coatings against aluminum cylinder bore / Y. Wang, S. C. Tung // Wear. — 1999. — Vol. 225–229. — P. 1100–1108.

77. Feng, Su J. Friction and counterface wear influenced by surface profiles of plasma electrolytic oxidation coatings on an aluminum A356 alloy / Su J. Feng, X. Nie, H. Hu, J. Tjong // Journal of Vacuum Science & Technology A. — 2012. — Vol. 30, № 6. — P. 061402.

78. 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.

79. Jiang, B. L. Wear-resistance of microarc oxidation coating on aluminum alloy under oil lubrication / B. L. Jiang, J. Zhu, L. J. Bai // Mocaxue Xuebao/Tribology. — 2004. — Vol. 24. — P. 220–225.

80. Rao, V. D. N. Friction and wear characteristics of micro-arc oxidation coating for light weight, wear resistant, powertrain component application / V. D. N. Rao, H. A. Cikanek, B. A. Boyer, L. N. Lesnevsky, N. M. Tchernovsky, N. V. Tjurin— Detroit: SAE Technical Paper Series. 1997. — 17 p.

81. Mistry, K. The potential of plasma electrolytic oxidized eutectic aluminium-silicon alloy as a cylinder wall surface for lightweight engine blocks / K.

Mistry, M. Priest, S. Shrestha // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology. — 2009. — Vol. 224, № 2. — P. 221–229.

82. Ракоч, А. Г. Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая нанотехнология / А. Г. Ракоч, А. В. Дуб, А. А. Гладкова— М.: Старая Басманная. 2012. — 496 с.

83. Yerokhin, A. L. Spatial characteristics of discharge phenomena in plasma electrolytic oxidation of aluminium alloy / A. L. Yerokhin, L. O. Snizhko, N. L. Gurevina, A. Leyland // Surface and Coatings Technology. — 2004. — Vol. 177–178. — P. 779–783.

84. Батищев, А. Н. Восстановление и упрочнение деталей из алюминиевых сплавов микродуговым оксидированием / А. Н. Батищев, Ю. А. Кузнецов— Орел: Орел ГАУ. 2001. — 99 с.

85. Кузнецов, Ю. А. Электролиты для микродуговой обработки деталей / Ю. А. Кузнецов, А. Я. Коровин // Механизация и электрификация сельского хозяйства. — 2003. — Т. 1. — С. 30–32.

86. Авторское свидетельство СССР № 1706242 С 25 D 11/02. Щелочной электролит для микродугового анодирования алюминия и его сплавов / Л.А Снежко, А.Ф. Щербаков, В.Н. Подьячев, В.Н. Черненко Оpubл. 04.01.1988, гриф ДСП.

87. Баковец, В. В. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов / В. В. Баковец, О. В. Поляков, И. П. Долговесова— Новосибирск: Наука.Сиб.отделение. 1991. — 163 с.

88. Артемова, С. Ю. Формирование микроплазменными методами защитных оксидных покрытий из водных растворов различного химического состава и степени дисперсности: дис. канд. техн. наук: 05.17.14 / Артемова Светлана Юрьевна. — М., 1996. — 157 с.

89. Markov, M. A. Investigation of the characteristics of ceramic coatings obtained by microarc oxidation on direct and alternating currents in an alkaline silicate electrolyte / M. A. Markov, Y. A. Kuznetsov, A. V. Krasikov, A. D. Bykova,

Y. A. Fadin, I. N. Kravchenko, A. N. Belyakov, S. N. Perevislov // *Journal of Machinery Manufacture and Reliability*. — 2020. — Vol. 49, № 8. — P. 672–679.

90. Gu, C. Borate's effects on coatings by PEO on AZ91D alloy / C. Gu, L. Wang, X. Hu, Dong W., DaCosta H. // *Surface Engineering*. — 2017. — Vol. 33, № 10. — P. 773–778.

91. Slobodov, A. A. Thermodynamic simulation of microarc oxidation of aluminum and its alloys in aqueous borate electrolytes / A. A. Slobodov, M. A. Markov, A. V. Krasikov, A. D. Bykova, I. N. Kravchenko, Y. A. Kuznetsov, A. N. Belyakov // *Journal of Machinery Manufacture and Reliability*. — 2021. — Vol. 50, No. 8. — P. 743–753.

92. Sieber, M. Wear-resistant coatings on aluminium produced by plasma anodizing — A correlation of wear properties, microstructure, phase composition / M. Sieber, T. Mehner, D. Dietrich, G. Alisch, D. Nickel, D. Meyer, I. Scharf // *Surface and Coatings Technology*. — 2014. — Vol. 240. — P. 96–102.

93. Hussein, R. O. Production of anti-corrosion coatings on light alloys (Al, Mg, Ti) by plasma-electrolytic oxidation (PEO) / R. O. Hussein, D. O. Northwood // *Developments in Corrosion Protection*. — 2014. — P. 201–239.

94. Voevodin, A. A. Characterization of wear protective Al-Si-O coatings formed on Al-based alloys by micro-arc discharge treatment / A. A. Voevodin, A. L. Yerokhin, V. V. Lyubimov, M. S. Donley, J. S. Zabinski // *Surface & Coatings Technology*. — 1996. — Vol. 86. — P. 516–521.

95. Yerokhin, A. L. Plasma electrolytic fabrication of oxide ceramic surface layers for tribotechnical purposes on aluminium alloys / A. L. Yerokhin, A. A. Voevodin, V. V. Lyubimov, J. S. Zabinski, M. Donley // *Surface & Coatings Technology*. — 1998. — Vol. 110, № 3. — 140–146.

96 Curran, J. A. Porosity in plasma electrolytic oxide coatings / J. A. Curran, T. W. Clyne // *Acta Materialia*. — 2006. — Vol. 54. — P. 1985–1993.

97. Марков, М. А. Технологические особенности формирования пористых функциональных керамических покрытий на алюминии методом микродугового оксидирования в силикатных электролитах / М. А. Марков, А.

В. Красиков, А. Д. Быкова, Ю. А. Кузнецов, И. Н. Кравченко, С. Н. Перевислов, И. А. Богданов // Сварочное производство. — 2020. — № 3. — С. 23–29.

98. Markov, M. A. Formation of porous ceramic supports for catalysts by microarc oxidation / M. A. Markov, A. V. Krasikov, I. V. Ulin, D. A. Gerashchenkov, A. D. Bykova, N. V. Yakovleva, M. L. Shishkova, M. L. Fedoseev // Russian Journal of Applied Chemistry. — 2017. — Vol. 90, № 9. — P. 1417–1424.

99. 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.

100. Xiang, N. Study on microstructure and electrochemical corrosion behavior of PEO coatings formed on aluminum alloy / N. Xiang, R. G. Song, H. Li, C. Wang, Q. Z. Mao, Y. Xiong // Journal of Materials Engineering and Performance. — 2015. — Vol. 24. — P. 5022–5031.

101. Chernyshov, N. S. Corrosion tests of oxide-ceramic coatings formed by microarc oxidation / N. S. Chernyshov, Y. A. Kuznetsov, M. A. Markov, A. V. Krasikov, A. D. Bykova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2020. — Vol. 61, № 2. — P. 220–223.

102. Hussein, R. O. The effect of processing parameters and substrate composition on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloys / R. O. Hussein, D. O. Northwood, X. Nie // Surface and Coatings Technology. — 2013. — Vol. 237. — P. 357–368.

103. Venugopal, A. Effect of micro arc oxidation treatment on localized corrosion behaviour of AA7075 aluminum alloy in 3.5% NaCl solution / A. Venugopal, R. Panda, S. Manwatkar, K. Sreekumar, L.R. Krishna // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. — 2012. — № 22. — P. 700–710.

104. Xue, W. Corrosion behaviors and galvanic studies of microarc oxidation films on Al-Zn-Mg-Cu alloy / W. Xue, C. Wang, H. Tian, Y. Lai // *Surface and Coatings Technology*. — 2007. — Vol. 201. — P. 8695–8701.
105. Xue, W. Analysis of phase distribution for ceramic coatings formed by microarc oxidation on aluminum alloy / W. Xue, Z. Deng, Y. Lai, R. Chen // *Journal of the American Ceramic Society*. — 1998. — Vol. 81. — P. 1365–1368.
106. Khan, R. H. U. Surface characterisation of DC plasma electrolytic oxidation treated 6082 aluminium alloy: Effect of current density and electrolyte concentration / R.H.U. Khan, A. Yerokhin, X. Li, H. Dong, A. Matthews // *Surface and Coatings Technology*. — 2010. — Vol. 205. — P. 1679–1688.
107. Guangliang, Y. The effects of current density on the phase composition and microstructure properties of microarc oxidation coating / Y. Guangliang, L. Xianyi, B. Yizhen, C. Haifeng, J. Zengsun // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2002. — Vol. 345. — P. 196–200.
108. Wu, H. Ultra-hard ceramic coatings fabricated through microarc oxidation on aluminium alloy / H. Wu, J. Wang, B. B. Long, Z. Jin, W. Naidan, F. Yu // *Applied Surface Science*. — 2005. — Vol. 252. — P. 1545–1552.
109. Steiner, C. J. P. Kinetics of the gamma-to-alpha alumina phase transformation / C. J. P. Steiner, D. P. H. Hasselman, R.M. Spriggs // *Journal of the American Ceramic Society*. — 1971. — Vol. 54. — P. 412–413.
110. McPherson, R. Formation of metastable phases in flame- and plasma-prepared alumina / R. McPherson // *Journal of Materials Science*. — 1973. — Vol. 8. — P. 851–858.
111. Malayoglu, U. An investigation into the mechanical and tribological properties of plasma electrolytic oxidation and hard anodized coatings on 6082 aluminum alloy / U. Malayoglu, K.C. Tekin, U. Malayoglu, S. Shrestha // *Materials Science and Engineering: A*. — 2011. — Vol. 528. — P. 7451–7460.
112. Xue, W. Effect of microarc discharge surface treatment on the tensile properties of Al-Cu-Mg alloy / W. Xue, C. Wang, Y. Li, Z. Deng, R. Chen, T. Zhang // *Materials Letters*. — 2002. — Vol. 56. — P. 737–743.

113. Wheeler, J. M. Microstructure and multi-scale mechanical behavior of hard anodized and plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on aluminum alloy 5052 / J. M. Wheeler, J. A. Curran, S. Shrestha // *Surface and Coatings Technology*. — 2012. — Vol. 207. — P. 480–488.
114. Matykina, E. Investigation of the growth processes of coatings formed by AC plasma electrolytic oxidation of aluminium / E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon, G. E. Thompson // *Electrochimica Acta*. — 2009. — Vol. 54. — P. 6767–6778.
115. Curran, J. A. Mullite-rich plasma electrolytic oxide coatings for thermal barrier applications / J. A. Curran, H. Kalkanci, Y. Magurova, T. W. Clyne // *Surface and Coatings Technology*. — 2007. — Vol. 201. — P. 8683–8687.
116. Kalkanci, H. The effect of process parameters on mullite-based plasma electrolytic oxide coatings / H. Kalkanci, S. C. Kurnaz // *Surface and Coatings Technology*. — 2008. — Vol. 203. — P. 15–22.
117. Tian, J. Structure and antiwear behavior of micro-arc oxidized coatings on aluminum alloy / J. Tian, Z. Luo, S. Qi, X. Sun // *Surface and Coatings Technology*. — 2002. — Vol. 154. — P. 1–7.
118. Krishna, L. R. A comparative study of tribological behavior of microarc oxidation and hard-anodized coatings / L. R. Krishna, A. S. Purnima, G. Sundararajan // *Wear*. — 2006. — Vol. 261. — P. 1095–1101.
119. Kuznetsov, Y. A. Estimation of wear resistance of oxide and ceramic coatings in the hydroabrasive wear conditions / Y. A. Kuznetsov, S. N. Sharifullin, A. V. Kolomeichenko, V. V. Goncharenko, A. V. Feryabkov, L. V. Kalashnikova // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2019. — № 1328. — P. 012096.
120. Shen, X. Numerical analysis of thermal distributions in aluminum engine cylinders influenced by alumina ceramic coatings / X. Shen, X. Nie, H. Hu // *Numerical Heat Transfer Applications*. — 2012. — Vol. 62, № 6. — P. 463–478.
121. Wang, G. Investigation into mixed and hydrodynamic frictions of PEO coatings and cast iron / G. Wang, X. Nie, J. Tjong // *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*. — 2016. — Vol. 9, № 1. — P. 23–31.

122. Tian, T. A piston ring-pack film thickness and friction model for multigrade oils and rough surfaces / T. Tian, V. W. Wong, J. B. Heywood— San Antonio: SAE Technical Paper Series. 1996. — 16 p.

123. Merstallinger, A. Influence of coatings and alloying on cold welding due to impact and fretting / A. Merstallinger, E. Semerad, B. D. Dunn // European Space Mechanisms and Tribology Symposium. San Sebastian. — 2003. — P. 1–7.

124. Shrestha, S. Some preliminary evaluations of black coating on aluminium AA2219 alloy produced by plasma electrolytic oxidation (PEO) process for space applications / S. Shrestha, A. Merstallinger, D. Sickert, B. D. Dunn // Proceedings of the 9th International Symposium on Materials in a Space. Noordwijk, The Netherlands. — 2003. — P. 57–65.

125. Саакиян, Л. С. Защита нефтегазопромыслового оборудования от разрушения, вызываемого сероводородом / Л. С. Саакиян, И. А. Соболева — М: ВНИИОЭНГ. РНТС Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. 1981. — 74 с.

126. Катков, Л. Н. Влияние алюминиевых металлизационных покрытий на коррозионную усталость стали / Л. Н. Катков, И. П. Пистун, А. Б. Кусницкий // Защита металлов. — 1970. — Т. 19, № 4. — С. 596–598.

127. Perry, S. J. Hard anodizing deserves wider use / S. J. Perry // Products Finishing. — 1983. — Vol. 36, № 7. — P. 12–13.

128. McGlasson, R. L. Stress corrosion of oil country tubular goods / R. L. McGlasson, W. D. Greathouse // Corrosion. 1959. Vol. 15, № 8. P. 437–444.

129. El-Cherbing, M. Surface protection by ion plated coatings. Part 2 / M. El-Cherbing, Salem F. // Anti-Corrosion Methods and Materials. — 1981. — Vol. 28, № 12. — P. 11–12.

130. Бабад-Захряпин, А. А. Химико-термическая обработка в тлеющем разряде / А. А. Бабад-Захряпин, Г. Д. Кузнецов— Атомиздат. 1975. — 176 с.

131. Жук, Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н. П. Жук — М.: Альянс. 2006. — 472 с.

132. Smith, T. Plating adds life to product / T. Smith // Engineering Materials and Design. — 1981. — Vol. 25, № 2. — P. 26–30.
133. Авдеев, Н. В. Металлирование / Н. В. Авдеев — М.: Машиностроение. 1978. — 184 с.
134. Бартенев, С. С. Оптимизация процесса детонационного напыления / С. С. Бартенев, Ю. М. Федько // Труды 8-го Всесоюзного совещания по жаростойким покрытиям. — 1979. — С. 89–92.
135. Зверев, А. И. Детонационное напыление покрытий / А. И. Зверев, С.Ю. Шаривкер, Е. А. Астахов // Судостроение. — 1979. — С. 232.
136. Пономаренко, Е. П. Повышение эрозионно-коррозионной стойкости сталей напылением и вакуум-диффузионной металлизацией / Е. П. Пономаренко, В. П. Хохлов // Физико-химическая механика материалов. — 1972. — Т. 8, № 1. — С. 111–113.
137. Ройх, И. Л. Нанесение защитных покрытий в вакууме / И. Л. Ройх, Л. Н. Колтунова, С. Н. Федосов — М.: Машиностроение. 1976. — 367 с.
138. Земсков, Г. В. Осаждение алюминия из газовой фазы / Г. В. Земсков, И. И. Артющенко // Защита металлов. — 1970. — № 4. — С. 473–474.
139. Бобренков, А. И. Коррозионная стойкость алюминиевых гальвано-покрытий / А. И. Бобренков, Б. А. Спиридонов, А. И. Фомичева // Защита металлов. — 1984. — Т. 20, № 2. — С. 290–292.
140. Кудрявцев, Н. Г. Практикум по прикладной электрохимии / Н. Г. Кудрявцев, П. М. Вячеславов — Ленинград: Химия. Ленигр. отд. 1980. — 288 с.
141. Геращенко, Д. А. Исследование адгезионной прочности композиционных армированных покрытий системы металл — неметалл, полученных методом холодного газодинамического напыления / Д. А. Геращенко, Б. В. Фармаковский, Е. А. Самоделкин, Е. Ю. Геращенко // Вопросы материаловедения. — 2014. — Т. 78, № 2. — С. 103–117.

142. Геращенко, Д. А. Разработка технологического процесса нанесения покрытий методом холодного газодинамического напыления на основе армированных порошков системы Al-Sn+Al₂O₃: дис. канд. техн. наук: 05.16.09 / Геращенко Дмитрий Анатольевич. — Санкт-Петербург, 2015. — 172 с.

143. Алхимов, А. П. Холодное газодинамическое напыление / А. П. Алхимов, С. В. Клинков, В. Ф. Косарев, В. М. Фомин — Новосибирск: Физматлит. 2010. — 536 с.

144. Тушинский, Л. И. Структура и свойства алюминиевых покрытий, нанесенных методом холодного газодинамического напыления / Л. И. Тушинский, А. П. Алхимов, В. Ф. Косарев, А. В. Плохов, Н. С. Мочалина // Теплофизика и аэромеханика. — 2006. — Т. 13, № 1. — С. 141–145.

145. Ключев, О. Ф. Технология газодинамического нанесения металлических покрытий / О. Ф. Ключев, А. И. Каширин, А. В. Шкодкин // Сварщик. — 2003. — Т. 4, № 32. — С. 25–27.

146. Рекомендации по использованию порошковых материалов при проведении ремонтно-восстановительных работ с оборудованием «ДИМЕТ» моделей 402 и 403 / Обнинск: ОЦПН, 2005. — 1 с.

147. Алхимов, А. П. Метод «холодного» газодинамического напыления / А. П. Алхимов, В. Ф. Косарев, А. Н. Папырин // ДАН СССР. — 1990. — Т. 315. — С. 1062–1065.

148. Аввакумов, М. Е. Надежность и качество покрытия при использовании метода «холодного» газодинамического напыления / М. Е. Аввакумов, М. В. Руфицкий // Труды Международного симпозиума «Надежность и качество». — 2013. — Т. 2. — С. 112–113.

149. Чернышев, Д. Л. Применение метода газодинамического напыления для получения композиционных материалов / Д. Л. Чернышев // Труды Международного симпозиума «Надежность и качество». — 2012. — Т. 2. — С. 225–226.

150. Кузнецов, Ю. А. Восстановление и упрочнение деталей машин и оборудования АПК микродуговым оксидированием: дис. д-ра. техн. наук: 05.20.03 / Кузнецов Юрий Алексеевич. — М., 2006. — 401 с.

151. Gerashchenkov, D. A. Technological aspects of obtaining functional gradient coatings to protect machinery from wear / D. A. Gerashchenkov, A. M. Makarov, R. Y. Bystrov, T. O. Bobkova, A. N. Belyakov, A. D. Bykova, M. A. Markov, B. V. Farmakovskiy // Key Engineering Materials. — 2019. — Vol. 822. — P. 768–773.

152. Карпушенков, С. А. Микроплазменное электрохимическое формирование композиционных покрытий на поверхности металлов: автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.04 / Карпушенков Сергей Александрович. — Минск, 2010. — 22 с.

153. Mittal, K. Formation and characterization of bi-layer oxide coating on carbon steel for improving corrosion resistance / K. Mittal, B. Santanu, T. Saravanan, S. Sumathi, R. Krishnan, S. Rangarajan, S. Velmurugan, S. V. Narasimhan // Thin Solid Films. — 2009. — Vol. 517. — P. 1672–1676.

154. Yang, W. A comparative study of characterisation of plasma electrolytic oxidation coatings on carbon steel prepared from aluminate and silicate electrolytes / W. Yang, Q. Li, C. Liu, J. Liang, Z. Peng, B. Liu // Surface Engineering. — 2018. — Vol. 34. — P. 54–62.

155. Zhu, Q. Effect of current density on micro-arc oxidation of Q235 steel and corrosion resistance in liquid Pb-Bi / Q. Zhu, N. He, Y. Zhang, Y. Lei // Materials and Corrosion. — 2019. — Vol. 70. — P. 1171–1178.

156. Bykova, A. D. Study of the formation of functional ceramic coatings on metals / A. D. Bykova, M. A. Markov, A. V. Krasikov, A. N. Belyakov, A. M. Makarov // Journal of Physics: Conference Series. — 2019. — №. 1400. — P. 055008.

157. Kuznetsov, Y. A. Formation of wear- and corrosion-resistant ceramic coatings by combined technologies of spraying and micro-arc oxidation / Y. A. Kuznetsov, M. A. Markov, A. V. Krasikov, R. Y. Bystrov, A. N. Belyakov,

A. D. Bykova, A. M. Makarov, Y. A. Fadin // Russian Journal of Applied Chemistry. — 2019. — Vol. 92, № 7. — P. 875–882.

158. Markov, M. A. Corrosion-resistant ceramic coatings that are promising for use in liquid metal environments / M. A. Markov, A. D. Kashtanov, A. V. Krasikov, A. D. Bykova, D. A. Gerashchenkov, A. M. Makarov, S. N. Perevislov // Key Engineering Materials. — 2019. — Vol. 822. — P. 752–759.

159. Stoloff, N. Emerging applications of intermetallics / N. Stoloff, C. Liu, S. Deevi // Intermetallics. — 2000. — Vol. 8, № 9–11. — P. 1313–1320.

160. Геращенко, Д. А. Создание коррозионно-износостойких покрытий методом синтеза интерметаллидного слоя из монометаллических порошков в процессе лазерно-термического воздействия для изделий машиностроения: дис. д-ра. техн. наук: 2.6.17 / Геращенко Дмитрий Анатольевич. — Санкт-Петербург, 2022. — 359 с.

161. 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.

162. Matykina, E. Incorporation of zirconia nanoparticles into coatings formed on aluminum by AC plasma electrolytic oxidation / E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon // Journal of Applied Electrochemistry. — 2008. — Vol. 38, № 10. — P. 1375–1383.

163. Polunin, A. V. Wear resistance of the oxide layers formed on AK9pch silumin by microarc oxidation in an electrolyte modified by silicon dioxide nanoparticles / A. V. Polunin, P. V. Ivashin, I. A. Rastegaev, E. D. Borgardt, M. M. Krishtal // Russian Metallurgy (Metally). — 2016. — Т. 4. — P. 385–388.

164. Чубенко, А. К. Роль длительности токового импульса как фактора управления физико-механическими характеристиками анодно-оксидных покрытий на примере сплава алюминия Д16 / А. К. Чубенко, А. И. Мамаев, Ю. Ю. Будницкая, Т. И. Дорофеева // Научно-технический вестник Поволжья. — 2013. — Т. 2. — С. 62–64.

165. Гордиенко, П. С. Микродуговое оксидирование при импульсной поляризации в гальванодинамическом режиме / П. С. Гордиенко, Д. В. Достовалов, И. Г. Жевтун, И. А. Шабалин // Электронная обработка материалов. — 2013. — Т. 49. — С. 35–42.

166. Малышев, В. Н. Упрочнение поверхностей трения методом микродугового оксидирования: автореф. дис. д-ра. техн. наук: 05.02.04 / Малышев Владимир Николаевич. — М., 1999. — 53 с.

167. Ракоч, А. Г. Модельные представления о механизме микродугового оксидирования металлических материалов и управление этим процессом / А. Г. Ракоч, В. В. Хохлова, В. А. Баутин, Н. А. Лебедева, Ю. В. Магурова, И. В. Бардин // Защита металлов. — 2006. — Т. 42, № 2. — С. 173–184.

168. Ракоч, А.Г. Микродуговое оксидирование легких сплавов / А. Г. Ракоч, И. В. Бардин // Metallurg. — 2010. — № 6. — С. 58–61.

169. Hussein, R. An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing / R. Hussein, X. Nie, D. Northwood // *Electrochimica Acta*. — 2013. — № 112. — P. 111–119.

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

171. Markov, M. A. Features of ceramic coating formation by a method of microspark oxidation in an electrolyte based on boric acid / M. A. Markov, Y. A. Kuznetsov, A. V. Krasikov, A. A. Slobodov, A. D. Bykova, S. N. Perevislov // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2020. — Vol. 61, № 3. — P. 293–298.

172. Кузнецов, Ю. А. Комбинированная ресурсосберегающая технология восстановления и упрочнения деталей машин и оборудования АПК / Ю. А. Кузнецов // Вестник ОрелГАУ. — 2010. — Т. 122, № 1. — С. 6–8.

173. Kuznetsov, Y. A. Corrosion testings of coatings being obtained by plasma electrolytics-oxidation / Y. A. Kuznetsov // Proceedings of the union of scientists — Fifth conference «Energy efficiency and agricultural engineering». Ruse, Bulgaria. — 2013. — P. 554–559.

174. Markov, M. A. Features of determination of internal stresses in functional coatings / M. A. Markov, Y. A. Kuznetsov, A. V. Krasikov, I. N. Kravchenko, A. D. Bykova, S. N. Perevislov, M. G. Merkulova // Polymer Science. Series D. — 2021. — Т. 14, № 2. — P. 257–259.

175. Каракозов, Э. С. Микродуговое оксидирование — перспективный процесс получения керамических покрытий / Э. С. Каракозов, А. В. Чавдаров, Н. В. Барыкин // Сварочное производство. — 1993. — Т. 6. — С. 4–7.

176. Крагельский, И. В. Коэффициенты трения / И. В. Крагельский, И. Э. Виноградова — М.: Машгиз. 1962. — 120 с.

177. Быкова, А. Д. Влияние состава электролитов на структуру и трибологические свойства керамических покрытий, полученных методом микродугового оксидирования / А. Д. Быкова, М. А. Марков, Ю. А. Кузнецов, И. Н. Кравченко, А. Н. Беляков, М. А. Макаров // Новые огнеупоры. — 2023. № 10. — С. 31–39.

178. Патент № 2714015 С1 Российская Федерация, МПК С25D 11/08. Способ получения покрытий: № 2019101099: заявл. 11.01.2019: опубл. 11.02.2020 / И. В. Улин, А. В. Красиков, М. А. Марков, А. Д. Быкова. — 5 с.

179. Марков, М. А. Синтез износостойких и коррозионностойких керамических покрытий для атомных реакторов / М. А. Марков, А. В. Красиков, Д. А. Геращенко, А. М. Макаров, А. Д. Быкова, С. С. Орданьян // Сборник докладов конференции «Инновации в атомной энергетике» АО «НИКИЭТ» имени Н.А. Доллежала. Москва. — 2017. — С. 860–866.

180. Markov, M. A. Formation of protective ceramic-metal coatings on steel surfaces by microarc oxidation with electro-chemical deposition of nickel / M. A. Markov, A. V. Krasikov, D. A. Gerashchenkov, A. D. Bykova, S. S.

Ordanyan, M. L. Fedoseev // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2018. — Vol. 58, № 6. — P. 634–639.

181. Markov, M. A. Formation of wear- and corrosion-resistant coatings by the microarc oxidation of aluminum / M. A. Markov, A. D. Bykova, A. V. Krasikov, B. V. Farmakovskii, D. A. Gerashchenkov // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2018. — T. 59, № 2. — P. 207–214.

182. Марков, М. А. Комбинированные технологии получения износостойких и коррозионностойких покрытий на алюминии и его сплавах для изделий авиационной и морской техники, как альтернатива анодированию / М. А. Марков, Ю. А. Кузнецов, А. В. Красиков, А. Д. Быкова, А. М. Макаров // В сборнике: Коррозия, старение и биостойкость материалов в морском климате. Материалы III Международной научно-технической конференции. — 2018. — С. 124–134.

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

184. Быкова, А. Д. Модифицирование рабочих поверхностей деталей узлов трения двухслойным износостойким $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ покрытием / А. Д. Быкова, Е. Б. Седакова // Материалы Международной научной конференции «Механика и трибология транспортных систем» (МехТрибоТранс-2021). — 2021. — С. 306–312.

185. Марков, М. А. Синтез износостойких керамических покрытий на стальных материалах с комплексным использованием методов сверхзвукового гетерофазного переноса и микродугового оксидирования / М. А. Марков, А. В. Красиков, Д. А. Геращенко, А. М. Макаров, А. Д. Быкова, С. С. Орданьян // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 2016. — Т. 10. — С. 30–35.

186. Марков, М. А. Исследование характеристик керамических покрытий, полученных микродуговым оксидированием на постоянном и

переменном токах в силикатно-щелочном электролите / М. А. Марков, Ю. А. Кузнецов, А. В. Красилов, А. Д. Быкова, Ю. А. Фадин, И. Н. Кравченко, А. Н. Беляков, С. Н. Перевислов // Проблемы машиностроения и автоматизации. — 2020. — № 1. — С. 72-80.

187. Kuznetsov, Y. A. Combined technology of production of ceramic coatings / Y. A. Kuznetsov // Welding International. — 2005. — Vol. 19, № 11. — P. 894–896.

188. Markov, M. A. Study of the method to obtain aluminum coatings modified by aluminum oxide / M. A. Markov, D. A. Gerashchenkov, I. N. Kravchenko, Yu. A. Kuznetsov, A. D. Bykova, A. N. Belyakov, S. K. Toygambaev // Journal of Machinery Manufacture and Reliability. — 2023. — Vol. 52, №. 1. — P. 69–78.

189. Патент № 2713763 С1 Российская Федерация, МПК С25D 11/02, С25D 15/00. Способ получения беспористого композиционного покрытия: № 2019120716: заявл. 01.07.2019: опубл. 07.02.2020 / А. С. Орыщенко, М. А. Марков, А. В. Красилов, А. Д. Быкова, А. Н. Беляков. — 6 с.

190. Markov, M. A. Method for producing an intermetallic precursor layer for microarc oxidation / M. A. Markov, D. A. Gerashchenkov, I. N. Kravchenko, A. D. Bykova, A. N. Belyakov, O. V. Barmina // Journal of Machinery Manufacture and Reliability. — 2023. — Т. 52. № 6. — P. 599-606.

191. Патент № 2678045 С1 Российская Федерация, МПК С23С 28/02. Способ получения керамоматричного покрытия на стали, работающего в высокотемпературных агрессивных средах: № 2018100983: заявл. 10.01.2018: опубл. 22.01.2019 2019 / А. С. Орыщенко, М. А. Марков, А. В. Красилов, И. В. Улин, Д. А. Геращенко, П. А. Кузнецов, А. Ф. Васильев, А. Д. Быкова. — 9 с.

192. Barin, I. Thermochemical data of pure substances / I. Barin, G. Platzki // Weinheim: VCh, 1989. — Т. 304, №. 334. — P. 1117.

193. Гордиенко, П. С. Формирование карбидных фаз на катодно-поляризованной поверхности титана / П. С. Гордиенко, В. А. Достовалов, И.

Г. Жевтун, У. В. Харченко, Н. Н. Баринов, Т. А. Кайдалова, Д. В. Достовалов // Коррозия: материалы, защита. — 2009. — Т. 7. — С. 1–5.

194. Козлов, Г. В. Фрактальная модель усиления нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки с ультрамалыми концентрациями нанонаполнителя / Г. В. Козлов, И. В. Долбин, О. И. Койфман // Доклад Академии наук. — 2019. — Т. 486, № 1. — С. 39–43.

195. Новиков, Д. В. Самоорганизация кластеров фаз в однородно неупорядоченных полимерных композиционных материалах / Д. В. Новиков // Физика твердого тела. — 2018. — Т. 60, № 9. — С. 1829–1833.

196. Чекуряев, А. Г. Анализ структуры композиционных систем с использованием фрактальных характеристик на примере системы BaTiO₃-фуллеренол-ЦЭПС / А. Г. Чекуряев, М. М. Сычев, С. В. Мякин // Физика твердого тела. — 2021. — Т. 63, № 6. — С. 740–746.

197. Plotnick, R. E. Lacunarity indices as measures of landscape texture / R. E. Plotnick, R. H. Gardner, R. V. O'Neill // Landscape Ecology. — 1993. — Т. 8. — P. 201–211.

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

Акт

об использовании результатов диссертационной работы

Быковой Алины Дмитриевны

ООО «НевИЗ» подтверждает, что использует разработки диссертанта Быковой Алины Дмитриевны при решении производственных задач, а также в качестве научно-технического задела.

В частности, изложенные в диссертационной работе на соискание ученой степени кандидата технических наук Быковой А.Д. новые данные о способах модификации поверхности и повышении износостойкости и коррозионной стойкости металлов и сплавов были применены при оценке эксплуатационных характеристик совместно разрабатываемых керамических покрытий на поршни гидронасосов прототипной модели трактора отечественного производства.

Генеральный директор ООО «НевИЗ»



А.В. Хорев



Акт

об использовании результатов диссертационной работы

Быковой Алины Дмитриевны

НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» подтверждает, что использовал результаты диссертационной работы Быковой Алины Дмитриевны, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, для решения научно-производственных задач.

В частности, новые технологии получения износостойких керамических покрытий на алюминиевых и стальных материалах были применены для изготовления экспериментальных и макетных образцов в следующих государственных проектах:

- межгосударственная программа инновационного сотрудничества государств – участников СНГ по соглашению № 14.627.21.0003 от 25.05.2016 г. (Быкова А.Д. - исполнитель);
- грант Российского научного фонда по соглашению № 21-73-30019 (Быкова А.Д. – исполнитель).

Первый заместитель
генерального директора, д.т.н.




А.Д. Каштанов



НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»
191015, Россия, Санкт-Петербург, улица Шпалерная, дом 49
Телефон (812) 274-37-96, Факс (812) 710-37-56, mail@erism.ru, www.erism-prometey.ru
ОКПО 07516250, ОГРН 1037843061376, ИНН 7815021340/ КПП 784201001



**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*

№ _____
На № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель директора ИМАШ РАН
по научной работе

д.т.н., профессор М.Н. Ерофеев
«__» сентября 2023 г.



Акт

об использовании результатов диссертационной работы
Быковой Алины Дмитриевной

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 следующие результаты исследований диссертанта ИПМаш РАН (Санкт-Петербург, Россия) А.Д. Быковой:

способы формирования упрочненных прекурсорных слоев для проведения микродугового оксидирования, с целью получения износостойких керамических покрытий для работы в паре трения со сталью;

способы формирования антифрикционных керамических покрытий для работы в паре трения со сталью;

способы повышения износостойкости керамических покрытий, полученных методом микродугового оксидирования алюминия и его сплавов, за счет обоснования выбора химического состава электролитов.

Полученные актуальные результаты диссертационной работы А.Д. Быковой, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, в полной мере отражены в научном проекте, грант РНФ № 22-29-00800 «Разработка функциональных модифицированных покрытий для изделий машиностроения» (А.Д. Быкова – исполнитель).

Главный научный сотрудник лаборатории
цифровых методов управления жизненным
циклом изделий машиностроения, д.т.н., профессор

И.Н. Кравченко