

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1 Современные технологии упрочнения поверхности легких сплавов.....	6
1.1 Технологии упрочнения поверхности деталей из алюминий-кремниевых сплавов	6
1.2 Технология микродугового оксидирования и её особенности	12
1.3 Электролиты, применяемые для МДО.....	18
1.4 Применение нанодисперсных добавок при МДО	21
1.5 Выбор наноразмерной добавки для модифицирования электролита при МДО.....	27
2 Получение и исследования оксидных слоёв. Методики исследований. Оборудование	30
2.1 Материалы и образцы для проведения исследований	30
2.2 Экспериментальная установка МДО	33
2.3 Источник питания экспериментальной установки МДО и режим формирования оксидных слоев	36
2.4 Состав электролита и применяемые добавки	39
2.5 Скорость формирования оксидного слоя	40
2.6 Исследования структуры и элементного состава оксидного слоя....	41
2.7 Исследования морфологии поверхности оксидного слоя	43
2.8 Определение микротвердости оксидных слоев	44
2.9 Определение износостойкости оксидных слоев	46
3 Результаты исследований и их обсуждение	48
3.1 Скорость формирования оксидных слоев	48
3.2 Структура оксидных слоев	50
3.3 Элементный состав оксидных слоев	53
3.4 Микротвердость оксидных слоев	61
3.5 Морфология поверхности оксидных слоев	62
3.6 Износостойкость оксидных слоев	65
3.7 Обсуждение и обобщение результатов исследований влияния добавок наночастиц SiO ₂ в электролит на структуру и свойства оксидных слоев	67
3.8 Некоторые примеры практической реализации МДО силуминов	73
3.9 Выводы о влиянии добавок наночастиц SiO ₂ в электролит на МДО силуминов.....	80
Заключение.....	81
Список источников.....	82

ВВЕДЕНИЕ

Современные тенденции ракетно-космического машиностроения, энергетического машиностроения и приборостроения обуславливают все более жесткие требования к массогабаритным характеристикам изделий при одновременном улучшении их эксплуатационных качеств. Достигнуть требуемых массогабаритных параметров изделий только конструкторскими мерами невозможно, поэтому необходимо, в первую очередь, совершенствовать применяемые материалы и технологии их обработки. Все возрастающие требования к характеристикам материалов в сочетании с технико-экономическими требованиями к изделиям обуславливают необходимость совершенствования существующих и разработки новых технологий получения новых материалов, сталей и сплавов, а также технологий инженерии поверхностей деталей механизмов и машин [1].

Одним из современных и широко применяемых способов достижения выгодных сочетаний массогабаритных показателей/высоких эксплуатационных свойств является использование сплавов цветных металлов. Наибольшее промышленное применение среди них получили алюминиевые, магниевые и титановые сплавы [1]. Особенно широкое распространение получили литейные алюминиевые сплавы – силумины (алюминиево-кремниевые сплавы), доля которых доходит до 85–90% алюминиевых литейных сплавов, используемых в энергомашиностроении и аэрокосмической отраслях [2].

Применение этих сплавов приносит ощутимые выгоды при изготовлении крупных корпусных материалоемких деталей, в частности, блоков цилиндров поршневых двигателей внутреннего сгорания (ДВС), головок блоков цилиндров ДВС, картеров и корпусов коробок переключения передач и других агрегатов. Силумины также прекрасно зарекомендовали себя в качестве материала подвижных и нагруженных рабочих деталей (поршней ДВС, рабочих колес турбокомпрессоров и турбонасосных

агрегатов, рычагов, тяг и качалок систем управления двигателями и силовыми установками) благодаря высокой удельной прочности, хорошей технологичности и прекрасным литейным свойствам [3–6].

Основной способ получения отливок из алюминиевых сплавов – литье под давлением или гравитационным методом. Например, в поршневом двигателестроении для автомобильной промышленности в настоящее время на долю этого способа приходится абсолютное большинство литых блоков цилиндров силовых агрегатов легковых автомобилей [7,8].

Однако применяемые технологии изготовления деталей из силуминов и создания на них рабочих износостойких поверхностей не обеспечивают оптимального сочетания характеристики/технологичность/стоимость/экологичность. Особенно актуальным это является для деталей, работающих в трибологических системах в условиях высоких механических нагрузок, эрозионных и агрессивных химических воздействий, так как до сих пор не найдено универсальное эффективное решение по созданию износостойкой рабочей поверхности деталей, выполненных из силуминов [9–14].

Работы в этом направлении ведутся на протяжении последних 50–60 лет.

Данная работа посвящена исследованию возможности улучшения рабочих характеристик, в первую очередь, трибологических, путем применения технологии микродугового оксидирования алюминиевых сплавов с введением в электролит наноразмерных модификаторов, в частности, нанодисперсного диоксида кремния.

Цель работы – улучшить физико-механические и свойства оксидных слоев, а также производительность их синтеза методом микродугового оксидирования (МДО), на алюминий-кремниевых сплавах (силуминах).

Объект исследования – оксидный слой и процесс его получения методом МДО на Al-Si-сплавах, проводимый в электролите с добавкой нанодисперсного диоксида кремния SiO_2 .

Предмет исследования – макроструктура, химический состав, шероховатость, микротвердость, износостойкость оксидных слоёв, а также производительность их синтеза на силуминах методом МДО в электролитах с добавкой наночастиц SiO₂.

В работе планируется решить следующие **задачи**:

– получить образцы оксидных слоев на силуминах АК9пч и АК12пч при различных концентрациях добавки наночастиц SiO₂ в электролит;

– выявить влияние добавки наночастиц SiO₂ в электролит на производительность процесса синтеза оксидных слоев;

– установить зависимости химического состава и структуры оксидного слоя, морфологию его поверхности от добавки в электролит наночастиц SiO₂;

– выявить влияние добавки наночастиц SiO₂ в электролит на микротвердость и износостойкость оксидных слоев, сформированных на Al-Si-сплавах;

– проанализировать и обобщить полученные результаты, сформулированы рекомендации для промышленного применения предлагаемого способа МДО и дальнейших исследований в этой области.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю, д.ф.-м.н., профессору М.М. Кришталу, руководителю магистерской диссертации, к.т.н., доценту Д.А. Павлову, директору научно-исследовательского института прогрессивных технологий, д.ф.-м.н., профессору Д.Л. Мерсону, а также коллегам НИО-2 «Физика прочности и интеллектуальные диагностические системы» Научно-исследовательского института прогрессивных технологий за участие и помощь при проведении испытаний, а также за многочисленные полезные дискуссии в ходе выполнения работы.

1 СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ УПРОЧНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЛЕГКИХ СПЛАВОВ

1.1 Технологии упрочнения поверхности деталей из алюминий-кремниевых сплавов

Известны различные технологии, относящиеся к инженерии поверхности, применяемыми международными производителями для упрочнения поверхностей деталей из литейных алюминиевых сплавов, работающих в парах трения при экстремальных режимах. Все они имеют определенные ограничения.

Например, твердое хромовое покрытие разработано фирмой Mahle в 1951 г. и известно под названием *Cromal* [15]. Покрытие рабочей поверхности детали из алюминиевого сплава состоит из двух слоев: первый слой – мягкое железо, используемое для улучшения адгезии, и второй слой – твердый хром. Покрытие наносится путем многоэтапной электрохимической обработки поверхности в специальных растворах, а затем обрабатывается механической обработкой для формирования требуемого микрорельефа. Основным недостатком подобной технологии – покрытие требует строгого ограничения нагрузки из-за опасности его отслоения [16].

С положительной стороны себя показало покрытие рабочих поверхностей деталей составом «никель – карбид кремния». Упрочнение рабочих поверхностей покрытием Ni-SiC разработано в 1967 г. также фирмой Mahle. Коммерческое название покрытия – *Nikasil* [8,16,17]. Покрытие Nikasil наносится электро-химическим (гальваническим) способом. На предварительном этапе на алюминиевую поверхность из кислотного электролита осаждается слой металлического никеля толщиной до 70...100 мкм, после чего на втором этапе производят электрохимическую обработку поверхности в растворе-суспензии с введением порошка двуокиси кремния и углерода. В результате этого никелевая матрица насыщается карбидом кремния, образуя металлокерамическое покрытие «никель – карбид

кремния». По информации открытых источников, данное технологическое решение нашло широкое применение такими компаниями, как Citroen, Porsche, BMW, Ferrari, VW Group и др. Основным достоинством покрытия Nikasil являются его достаточно высокие механические характеристики и высокая маслостойкость. Однако стоимость его получения на рабочих поверхностях деталей достаточно высока, а технологический процесс крайне неблагоприятен с экологической точки зрения, т.к. в воздух выбрасываются активные ионы никеля. Поэтому применение данной технологии сокращается с конца 90-х годов, а в настоящее время его, главным образом, применяют лишь для обработки блока цилиндров двигателей дорогих гражданских или мелкосерийных гоночных автомобилей.

Широкое промышленное применение как альтернатива покрытию Nikasil нашли разработанные фирмой Kolbenschmidt способы *Lokasil* и *Alusil* или *DiAsil (Die Cast Aluminum Silicon)*, а также технология фирмы Mahle *Silumali* их вариации. Активное коммерческое использование таких технологий в легковом двигателестроении началось с конца 90-х – начала 2000-х годов и активно продолжается в настоящее время [8,18]. По информации из открытых источников, эта технология внедрена и применяется такими компаниями, как Mercedes-Benz, Porsche, Rolls-Royce Group, General Electric, BMW, VW/Audi, Volvo, Jaguar, Honda и другими. Суть технологии в том, что частицы кремния локально обогащаются в матрице литейного алюминий-кремниевый сплав. Это достигается различными способами. Возможно применение силуминов с содержанием кремния от 16 масс. % и выше типа KS 284 или Reynolds 390 (AA 390, AlSi17Cu4Mg и других), при последующей электрохимической обработке которых кристаллы кремния, содержащиеся в сплаве, обогащаются у рабочей поверхности и служат рабочим слоем [18]. Другим вариантом насыщения поверхностного слоя кремнием является применение доэвтектического или эвтектического Al-Si сплава с содержанием кремния 7...12 масс. %, при изготовлении детали из которого используют высокопористые фасонные

кремниевые вставки, которые вкладываются в литейную форму при литье под высоким давлением. Находящийся давлением до 900...1000 бар алюминиевый сплав в процессе литья продавливается сквозь поры кремниевых фасонных вставок, в результате чего насыщается кремнием в зонах их установки. После этого проводят обработку электрохимическим или химическим или лазерным травлением обогащенных кремнием поверхностей отлитой детали, удаляя металлический алюминий и обнажая кристаллы кремния. Благодаря такому местному обогащению кремнием получают свойства рабочих поверхностей, сопоставимые со способом Nikasil. Данная технология требует высокого уровня организации производства и применения сложного дорогостоящего оборудования, что обуславливает ее применение в изготовлении дорогостоящих изделий, но сужает границы применения в массовом производстве относительно недорогих продуктов.

Отдельного упоминания заслуживают технологии лазерной обработки поверхности (*Laser Cladding (LC); Laser Alloying (LA)*) [7, 19]. Технологии заключаются в том, что для создания рабочей поверхности используют так называемую «лазерную наплавку» или «лазерное легирование»: на упрочняемую поверхность с помощью лазерного луча наносится расплавленный материал «шихты» (например, Al-Si порошок), обладающий более высокими характеристиками, чем основной сплав детали. При остывании расплавленный материал создает прочную металлическую (биметаллическую) связь с алюминиевым сплавом основы, что обуславливает хорошую адгезию материала наплавки к подложке. Кремний, содержащийся в «наплавке», равномерно распределяется в поверхностном слое и может быть обнажен при последующей электрохимической обработке, создав износостойкий рабочий слой.

Известны способы упрочнения поверхности алюминиевой основы путем осаждения покрытия из газовой фазы – так называемое *Physical Vapor Deposition (PVD)*. По данной технологии на поверхность базового сплава осаждается чаще всего керамический материал, например, нитрид титана

TiN или алумонитрид титана TiAlN, который обладает очень высокой твердостью и износостойкостью [20]. Тем не менее, нестабильность процесса осаждения керамики из газовой фазы, неоднородность свойств получаемых покрытий, а также высокая себестоимость реализации данной технологии пока не позволили ей стать массовой.

Более широкое распространение получили технологии термического напыления или плазменного напыления покрытий – *Thermal Spray* или *Plasma Spray* [21–25] и их разновидности. Общим для данных технологий является то, что расплавленный материал «шихты», получаемый из порошка или проволоки, с помощью направленной струи или плазменной дуги наносится на упрочняемую поверхность. В качестве шихты чаще всего используют различные керамические материалы или многокомпонентные смеси. При контакте с этой поверхностью расплавленная «шихта» резко остывает и кристаллизуется с формированием износостойкого покрытия, толщина которого может достигать 50...150 мкм. Подобную технологию с начала 70-х годов XX века использует, например, компания Kawasaki Heavy Industries в производстве двигателей внутреннего сгорания для мотоциклов и сельскохозяйственной техники.

Одна из самых современных технологий плазменного напыления на поверхность из алюминиевого сплава была разработана компанией Daimler AG и запатентована под коммерческим названием *Nanoslide*. Данная технология – *Nanoslide* – начала применяться при выпуске двигателей внутреннего сгорания премиум-автомобилей с 2006 года (двигатель Mercedes-Benz M156) и в течение следующих 8–10 лет получила все более и более широкое распространение на всю линейку двигателей концерна Daimler, в значительной степени вытеснив технологию *Lokasil*. Суть технологии заключается в том, что стальная проволока плавится электрической дугой и в состоянии расплава наносится на рабочую поверхность цилиндра плазменной струей. При соприкосновении со стенкой цилиндра расплав резко охлаждается и

кристаллизуется в виде нанокристаллического покрытия с мельчайшими порами, обеспечивающими хорошую маслостойкость. В результате, по данным компании Daimler, значительно снижаются трение и износ цилиндропоршневой группы.

Родственной с технологией Nanoslide является технология плазменно-дугового напыления *Plasma Transferred Wire Arc Spray (PTWA)*, разработанная и применяемая компаниями Ford и Nissan [24, 25]. Данная технология является «самым последним достижением» в области упрочнения рабочих поверхностей алюминиевых изделий с помощью плазменного напыления. В частности, коммерческое использование этих технологий началось в конце 2000-х годов при производстве силовых агрегатов для автомобилей Nissan GT-R (двигатель VR38DETT) и Ford Mustang Shelby GT500. В целом, данная технология во многом схожа с традиционными технологиями плазменного напыления, но ее главным отличием является материал «наплавки». Если большинство традиционных плазменных технологий используют керамическую «шихту», то PTWA-технология создает покрытие на основе железа и его соединений FeO и Fe₃O₄, схожее по химическому составу с низкоуглеродистой сталью. Материал покрытия получают при электродуговом «испарении» стальных проволок, который затем осаждают на стенках цилиндров из алюминий-кремниевый сплав. Испаряющийся материал стальной проволоки под действием плазменной дуги и кислорода среды окисляется и в виде стали и окисла осаждается на упрочняемую поверхность. Получаемое таким образом покрытие обладает привлекательными трибологическими характеристиками – низким коэффициентом трения, высокой маслостойкостью, хорошими механическими свойствами. Тем не менее, пока данное технологическое решение достаточно дорогостоящее, поэтому применяется весьма ограниченно.

Известны другие методы создания износостойкой, коррозионно- и эрозийноустойчивой рабочей поверхности на деталях из алюминий-кремниевых сплавов. Например, метод жидкофазной пропитки (литье с

прессованием) волокон из окиси алюминия и углерода (Honda Motors); метод Silgraf, разработанный фирмой AE Italia-BORGO; процесс Duralcan, при котором в расплав легкого металла вводятся частицы корунда или карбида кремния (SiC) и из полученной заготовки методом экструзии изготавливают требуемую по форме и габаритам деталь, и многие другие [26–28]. Однако подобные технологии относятся скорее к эксклюзивным и пока находятся на стадии локального внедрения и применения. Основное препятствие на пути их распространения – сложности технологического процесса и высокая себестоимость реализации.

Отдельного упоминания заслуживает технология SulzerMetco [29–33]. Данная технология представляет собой разновидность технологии плазменного напыления на алюминиевую подложку, в результате которой рабочая поверхность представляет собой композитный состав на основе хрома, молибдена, оксида алюминия, оксида циркония и других компонентов. Благодаря ряду технологических «ноу-хау», данная технология позволяет получать износостойкие покрытия, отличающиеся способностью работать в самых жестких условиях, например, в двигателях автомобилей гоночной серии NASCAR, а также в некоторых отдельных двигателях VAG у грузовых автомобилей (Scania). Тем не менее, по-видимому, стоимость реализации данной технологии остается достаточно высокой и она не достигла пока широкого применения.

Несмотря на разнообразие предлагаемых технологических решений, до настоящего времени большая часть перечисленных способов (*LC/LA*, *PVD*, *PTWA*, *Silgraf*, *Duralcan*) не достигла массовости, близкой к решениям типа *Lokasil/Alusil* в силу не самого привлекательного баланса стоимости/получаемых характеристик, а также технологической сложности реализации и повышенным требованиям к культуре производства.

Таким образом, можно заключить, что широкий спектр и интенсивность ведения работ по поиску способа упрочнения рабочей

поверхности изделий из алюминиево-кремниевых сплавов свидетельствуют об актуальности этого направления исследований.

1.2 Технология микродугового оксидирования и её особенности

Микродуговое оксидирование (МДО) или плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) – это разновидность электрохимической и одновременно химико-термической обработки металлов. При МДО поверхность вентильных металлов преобразуется с помощью электрических (микродуговых) разрядов в оксидный слой, который отличается от базового материала значительно более высокими характеристиками [34]. Вентильными называют металлы, оксиды которых имеют асимметрию проводимости, т.е. обладают вентильными свойствами. Основные применяемые в промышленности вентильные металлы – это алюминий, магний, титан, цирконий, тантал и некоторые другие, а также их сплавы. МДО позволяет синтезировать рабочие слои на основе оксидной керамики и минералов сложного состава, которые весьма сложно получить другими способами [34].

В основе процесса МДО лежит процесс анодного окисления (анодирования) металлов. Однако МДО отличается повышенными напряжениями процесса (в диапазоне 300...1000 В) и использованием переменного тока (анодно-катодного процесса). Главная особенность анодно-катодного процесса состоит в том, что катодные разряды, сохраняя температуру, горят при меньших напряжениях, так как оксидный слой, сформированный в анодном разряде, имеет униполярную проводимость. Исследователи отмечают, что в большинстве случаев продолжительность горения микродугового разряда может составлять от нескольких микросекунд до десятков миллисекунд при температурах от 3000 К до 15000 К [35]. При этом возникают активные процессы массообмена и массопереноса, что приводит к осаждению в оксидный слой компонентов

электролита. Применение повышенных напряжений и переменного тока приводит к повышению температуры формирования оксидного слоя. В случае МДО алюминиевых сплавов, благодаря повышенным температурам, в оксидном слое образуется высокопрочная фаза оксида алюминия – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд), обеспечивающая высокие функциональные характеристики оксидных слоев.

Исследования свойств оксидных слоев [1, 12, 34–38] показывают, что МДО может применяться для обработки поверхности деталей, работающих в условиях экстремальных нагрузок и агрессивных воздействий. Достижимая твердость оксидных слоев доходит до 1500...2000 МПа (по шкале Виккерса), толщина – до 300 мкм, пористость варьируется от 5 до 50%. Свойства оксидных слоев, формируемых МДО, регламентируются ГОСТ Р 9.318–2013 «Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия нанокристаллические неметаллические неорганические, полученные методом микродугового оксидирования на алюминии и его сплавах. Общие требования и методы контроля».

Основными **преимуществами** метода **МДО** по сравнению с традиционными **способами** упрочнения поверхности изделий из алюминиевых сплавов (газотермическим напылением, **Nikasil**, **Locasil** и др.) являются:

1. относительная простота и невысокая стоимость оборудования для реализации процесса МДО;
2. низкая стоимость и доступность химических реактивов-компонентов электролитов для осуществления процесса;
3. экологическая чистота процесса;
4. отсутствие специальных требований к предварительной подготовке поверхности перед осуществлением процесса МДО;
5. возможность обработки деталей со скрытыми, сложно спрофилированными и труднодоступными поверхностями благодаря хорошей рассеивающей и проникающей способности электролита.

Главные **ограничения** в применении **МДО обусловлены недостаточно высокой производительностью процесса** (особенно при обработке литейных **алюминиево-кремниевых сплавов**), **существенными энергозатратами** на реализацию процесса и трудностями в поддержании его стабильности при обработке большого количества деталей (из-за деградации электролита), что приводит к неоднородности свойств получаемых оксидных слоев.

Технология микродугового оксидирования достаточно хорошо отработана, в первую очередь, для деформируемых алюминиевых сплавов [34]. Вместе с тем, пути развития и широкого промышленного внедрения технологии МДО именно **алюминиево-кремниевых сплавов** с содержанием кремния от 5% и выше, которые широко применяются в автомобиле- и двигателестроении [5–8] для изготовления блоков цилиндров, поршней, головок блоков цилиндров и других деталей, существует ряд проблем.

Известные исследования [36, 39–41] показывают, что **алюминиево-кремниевые сплавы** проявляют ряд специфических особенностей при их обработке методом МДО и не свойственных деформируемым алюминиевым сплавам. Основной особенностью и существенной проблемой, затрудняющей обработку силуминов методом МДО, является входящий в состав сплава кремний. Включения кремния на границе «сплав – оксидный слой» сопровождаются локальными дефектами оксидного слоя. В результате оксидный слой на силуминах в значительной степени состоит из муллита, силлиманита и низкотемпературных фаз оксида алюминия, а содержание высокотемпературной фазы корунда, которой свойственны высокие твердость и износостойкость, сравнительно невелико. Оксидирование силуминов методом МДО при параметрах процесса, аналогичных параметрам оксидирования деформируемых сплавов, показывает, что получаемые в результате оксидные слои на силуминах обладают невысокой толщиной и весьма посредственными механическими характеристиками, а их

структура имеет множественные дефекты и выкрашивания [42]. Например, достигаемая скорость роста оксидного слоя на сплавах Д16 и Д16Т и их аналогах составляет до 10 мкм/мин [1,34] при твердости оксидного слоя HV0.1 1200...1500 МПа, в то время как для силуминов при условно «оптимальных» известных параметрах процесса МДО показатели производительности достигаются на уровне до 1,5 мкм/мин при средней твердости оксидных слоев HV0.1 200...700 МПа [36, 41–43]. Износостойкость и нагрузочная способность таких оксидных слоев также уступает оксидным слоям, получаемым на деформируемых сплавах.

На данном этапе развития технологии МДО силуминов в открытых источниках предлагается несколько путей решения обозначенной проблемы. Известны варианты предварительной обработки поверхности силуминов различными методами [44–45] для улучшения качества оксидных слоев, получаемых методом МДО. Например, в работе [44] предлагается предварительно протравливать поверхности деталей из силуминов с помощью азотной и плавиковой кислот, а уже после этого выполнять оксидирование. В результате такой предварительной обработки поверхностей у оксидных слоев, сформированных на них, отмечается большее содержание корунда, муллита и гамма-оксида алюминия, а содержание аморфной фазы уменьшается. Кроме того, такая обработка способствует повышению достигаемой толщины оксидных слоев приблизительно в 1,5 раза (при неизменных параметрах МДО-процесса) и повышению энергоэффективности МДО-процесса. Однако применение операции химического травления увеличивает длительность технологической цепочки, а используемые реактивы (растворы сильных кислот) опасны и налагают повышенные требования в области охраны труда и последующей утилизации этих растворов. В работе [45] в качестве возможного варианта решения проблемы МДО силуминов предложено проводить их предварительное анодирование, а сам процесс МДО реализовывать после него при очень высоких плотностях тока – около 50 А/дм². В результате с

помощью такой технологии возможно получение достаточно толстых оксидных слоев (50...70 мкм и более), состоящих из корунда, муллита, гамма-оксида алюминия и оксида кремния, а их средняя микротвердость достигает значений 500..600 МПа по шкале Виккерса. Несмотря на сравнительно неплохие характеристики, структура оксидных слоев, показанная в работе [45], изобилует множественными дефектами (поры, трещины, расслоения), а зафиксированные характеристики имеют существенный разброс. Кроме того, предварительное анодирование и последующая обработка МДО при плотностях тока около 50 А/дм^2 приводят к существенным временным и энергетическим затратам, что не позволяет говорить об этих решениях как о перспективных для массового производства.

Известны попытки применения цирконий-содержащих компонентов электролитов [46] для МДО силуминов. Исследователи обнаружили, что производительность обработки в таком электролите несколько выше, чем в традиционных щелочно-силикатных растворах, – достигаемая скорость формирования оксидного слоя составляет около 1–1,5 мкм/мин. Кроме того, в оксидном слое обнаружены различные фазы оксида циркония, которые обладают хорошими механическими свойствами. Однако данный опыт скорее единичный и массовых данных о практических эффектах такого подхода не обнаружено.

В целом, необходимо отметить, что результаты известных исследований не позволили кардинально решить проблему недостаточной производительности технологии МДО силуминов при одновременном повышении их качества и свойств. Служебные характеристики оксидных слоев на силуминах не достигли значений, получаемых на деформируемых алюминиевых сплавах. То есть, простым подбором электрических параметров и оптимизацией состава традиционных электролитов, а также применением предварительной обработки сплавов перед оксидированием проблему МДО силуминов разрешить не удалось. Для успешной

конкуренции технологии МДО с применяемыми способами упрочнения поверхности силуминов требуются новые подходы к решению проблемы.

Одним из таких подходов является управление структурой алюминиево-кремниевого сплава, так как именно кремний сплава является причиной плохого качества оксидных слоев на силуминах. Именно при реализации данного подхода впервые выявлены эффекты, возникающие при МДО силуминов, и обуславливающие качество оксидного слоя.

Такие исследования на протяжении последних 15 лет проводились как отечественными учеными, в частности, под руководством профессора М.М. Криштала (Тольяттинский государственный университет), специалистами Уфимского государственного авиационного технического университета Дударевой Н. Ю., Киселевой С. К. и другими, так и зарубежными специалистами, главным образом, в Китае [12,36,39-42, 47-48]. В результате проведенных исследований было установлено, что, управляя структурой алюминиево-кремниевых сплавов в широком диапазоне содержания кремния (от 5 до 24%) с помощью термической обработки, можно существенно повысить качество и свойства оксидных слоев [12,14,37,38,79].

Однако ни управление структурой оксидируемого силумина, ни оптимизация составов электролитов и электротехнических параметров процесса МДО не позволили к настоящему моменту достигнуть производительности обработки алюминиево-кремниевых сплавов и свойств получаемых на них оксидных слоев аналогичных тем, которые достигаются на деформируемых алюминиевых сплавах и литейных сплавах с малым содержанием кремния (Д16 и Д16Т, В95, АМг5, АМг6, 6061, 7005, 7075, АЛ1, АЛ21, АМг10, АМг11 др.).

На текущий момент справедливо утверждать, что традиционные решения в области технологии МДО для обработки силуминов (подбор электротехнических параметров, состава электролита и концентрации его компонентов) исчерпали свои возможности и не позволили получить

требуемые производительность синтеза, качество и служебные характеристики оксидных слоев, поэтому требуется новый подход в этом вопросе.

Возможным подходом к решению обозначенных проблем является использование электролитов-суспензий с введением добавок наноразмерных частиц в электролит при МДО силуминов на основе базовых известных и зарекомендовавших себя электролитов.

1.3 Электролиты, применяемые для МДО

Применяемые при МДО электролиты имеют ключевое значение для промышленного применения, т.к. от состава электролита и концентрации его компонентов зависит весь комплекс характеристик образующихся оксидных слоев [34,49,50,51].

Общие принципы составления рецептур электролитов заключаются в следующем. Прежде всего, для стабильности электролита необходима щелочная среда, требуемый рН которой создают обычно с помощью гидроксида калия КОН или натрия NaOH. Кроме того, для получения качественных оксидных слоев необходимы анионы, способные образовывать нерастворимые соединения с металлом подложки и получаемые из растворимых в электролите неорганических веществ. Наиболее технологичными оказались такие вещества, как силикаты, алюминаты, вольфраматы, молибдаты, фосфаты щелочных металлов. Эти вещества часто используются для приготовления электролитов. Кроме того, нередко электролиты содержат такие экологически небезопасные и вредные вещества, как фториды, соли тяжелых и переходных металлов, кислоты, ангидриды, фосфаты, бораты и другие [34,51].

Известны технические решения, использующие при МДО простые по составу, так называемые «щелочно-силикатные» электролиты, которые

состоят из щелочи (едкого калия или едкого натрия) и силиката щелочного металла (силиката натрия или силиката калия). Такие электролиты позволяют формировать достаточно качественные оксидные слои на алюминиевых сплавах, являются экологически чистыми и недорогими, но, тем не менее, не нашли пока широкого применения в массовом производстве [34]. Основным препятствием этому является их недолговечность и необходимость частых смен. При электрохимическом окислении алюминия в щелочных электролитах, когда концентрация OH^- ионов высока, основной реакцией, поставляющей кислород в слой является окисление OH^- ионов. Щелочно-силикатные электролиты в начале своей работы обеспечивают получение качественных оксидных слоев, но затем быстро зашламливаются, то есть засоряются продуктами электрохимических реакций, что приводит к падению качества формируемых оксидных слоев. Причем добавление щелочи в такие электролиты с целью восстановления на прежнем высоком уровне концентрации OH^- ионов не позволяет достичь исходной работоспособности и сохранить качество получаемых оксидных слоев [34,51].

Эксперименты по изучению влияния компонентов электролитов показали, что при концентрации гидроксида калия или гидроксида натрия в электролите менее 3 г/л электролит не обеспечивается достаточная рассеивающая способность электролита, что приводит к увеличению энергоемкости процесса. При содержании гидроксида калия или натрия более 6 г/л электролит имеет высокую агрессивность, что приводит к травлению поверхности и уменьшению толщины оксидного слоя [34,51].

При высоких концентрациях в электролитах силикатов щелочных металлов (от 25–30 г/л и выше), у анода происходит накопление полимерных кремнекислых анионов, вследствие чего возникают затруднения для доступа гидроксильных ионов в зону формирования оксидного слоя. При пробое осевшие на оксидный слой силикатные ионы дегидратируются и «свариваются» с поверхностью анода с образованием стекловидной фазы.

Кроме того, при высокой температуре пробоя протекает химическая реакция металла подложки с силикатом с образованием окислов и щелочи. В результате электролит защелачивается, то есть в нем образуется избыточное количество свободной щелочи, которая приводит к процессу травления уже образовавшегося оксидного слоя, тем самым ухудшая его качество. Поэтому обычно содержание силиката щелочного металла в электролите составляет от 1 до 20 г/л, а чаще всего находится в диапазоне 3–15 г/л [51].

Известны попытки использования для МДО электролитов, включающих фосфатсодержащие вещества. Эти попытки можно разделить на две основные группы: группу технических решений, использующих соли ортофосфорной кислоты (анион PO_4^{-3}) и группу решений, использующих соли метафосфорной кислоты (анион PO_3^-). Введение в электролиты, в частности, в электролит щелочно-силикатного типа, пирофосфатных ионов оказывает на электролит стабилизирующее действие путем равновесного распределения основных стадий электрохимического процесса формирования оксидного слоя, способствуя электрохимической реакции совместного разряда на аноде гидроксильных и силикатных ионов [34,51].

Исследователями Большаковым В.А. и Шатровым А.С. было обнаружено [51], что введение в щелочно-силикатный электролит конкретно пирофосфат-ионов $\text{P}_2\text{O}_7^{-4}$, например, в виде добавляемого в электролит пирофосфата натрия, существенно улучшает эксплуатационные характеристики электролита. Такой электролит показывает высокую работоспособность в течение длительного периода без изменения своих эксплуатационных качеств и не требует проведения специальных подготовительных операций перед обработкой изделий методом МДО. Получаемые в нем оксидные слои обладают достаточно высокой однородностью, стойкостью к термоциклическим нагрузкам, хорошей твердостью и адгезией к алюминиевой подложке.

Исходя из вышесказанного, в работе в качестве базового электролита для обработки силуминов видится целесообразным использовать один из

наиболее часто применяемых электролитов – щелочно-силикатного типа на основе гидроксида натрия или калия (NaOH или KOHсоответственно) и метасиликата натрия Na_2SiO_3 – с добавлением пирофосфата (дифосфата) натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ как источника пирофосфат-ионов $\text{P}_2\text{O}_7^{-4}$.

1.4 Применение нанодисперсных добавок при МДО

В последние полтора десятилетия учеными всего мира проводятся исследования по синтезу наноразмерных порошковых материалов, их изучению и промышленному применению. Значительный интерес к этой области обусловлен специфическими свойствами наноразмерных порошков известных материалов и их поведению в различных средах, при различном физическом или химическом воздействии [52-60].

Применению добавок наноразмерных порошков в электролиты при МДО алюминиевых, магниевых и титановых сплавов в последние годы также уделяют огромное внимание [60-88].

Исследования показывают, что благодаря применению добавок наноразмерных веществ в электролиты возможно улучшение структуры и снижение пористости, повышение качества и однородности оксидных слоев на алюминиевых сплавах, повышение их коррозионной стойкости и других характеристик[60-88].

Например, известен способ обработки алюминия и титана методом МДО с добавлением порошка политетрафторэтилена размерностью до 1 мкм [54]. Технология состоит из нескольких этапов, на одном или нескольких из которых (в зависимости от требований к оксидному слою) в водный щелочной электролит при вводят частицы наноразмерного или субмикронного (1 мкм) порошка политетрафторэтилена (ПТФЭ). В результате достигается повышение износостойкости и гидрофобных свойств формируемого с его помощью оксидного слоя.

С помощью введения в электролит наноразмерного порошка различных металлов можно получать каталитически активные оксидные слои. Так, известен способ получения оксидных каталитически активных слоев значительной толщины [53], обладающих износостойкостью и термостойкостью. Способ заключается в том, что для получения оксидного слоя используют процесс окислительной обработки в электролите непористой подложки, выполненной из вентильного металла или его сплава, преимущественно из алюминия. В качестве окислительной обработки используют процесс микродугового оксидирования в щелочном электролите с добавками ультрадисперсных порошков оксидов алюминия и/или циркония и солей переходных металлов, выбранных из группы, включающей Mn, Cr, Cu, Co, Fe или их смеси с удельной поверхностью не менее 100 м²/г. В качестве солей переходных металлов используют, например, нитрат кобальта, хромат калия или натрия, перманганат калия, аммоний железо дигидроцитрат цитрат гидрат или их смесь.

Введение порошковых различных добавок в электролит возможно не только с целью придания особых свойств синтезируемым оксидным слоям, но и для повышения производительности и технико-экономических показателей процесса. Например, с целью увеличения скорости формирования оксидного слоя на алюминиевых сплавах и сокращении времени обработки деталей возможно применение добавки в электролит нанодисперсного порошка оксида алюминия [62,67]. Процесс получения оксидного слоя в электролите, содержащем оксид алюминия, в отличие от обычных электролитов имеет иной механизм. Благодаря наличию в электролите взвешенных частиц оксида алюминия резко интенсифицируется процесс образования оксидного слоя, поскольку в его составе присутствует введенный в электролит оксид алюминия. Как показали исследования, оксидные слои на алюминии, синтезированные в электролите с добавкой нанопорошка оксида алюминия, обладают улучшенным комплексом свойств и формируются быстрее.

Российскими учеными из Владивостока С.В. Гнеденковым и другими было исследовано влияние добавки в силикатно-фосфатный электролит наноразмерных частиц SiO_2 и ZrO_2 размерностью до 100 нм на процесс оксидирования магниевого сплава МА8 и свойств получаемых на нем оксидных слоев [68]. В результате исследований было установлено, что коррозионная стойкость оксидных слоев, полученных в электролитах с добавками наночастиц SiO_2 и ZrO_2 , улучшилась в 2–3 раза по сравнению с базовым вариантом. Кроме того, исследователи отмечают улучшение структуры и снижение пористости оксидных слоев, полученных в электролитах с добавками наночастиц SiO_2 и ZrO_2 , по сравнению с базовым вариантом. Авторы резюмируют, что оксидные слои на магниевом сплаве МА8, полученные в электролитах с добавками наночастиц SiO_2 и ZrO_2 , имеют значительные преимущества по сравнению с базовыми вариантами, получаемыми в наиболее распространенных электролитах.

Повышенный интерес к развитию технологии МДО за счет применения добавок наноразмерных частиц в электролиты наблюдается у зарубежных исследователей.

Ряд работ посвящен изучению влияния добавок нанопорошка ZrO_2 в электролит на процесс формирования, морфологию, состав и свойства оксидных слоев, формируемых методом МДО на алюминиевых, магниевых и титановых сплавах [69-74].

Е. Matykina, R. Arrabal и другие в работах [70,71] изучали влияние наночастиц ZrO_2 , введенных в электролит, на оксидный слой, формируемый методом МДО на алюминиевой подложке. В эксперименте были использованы образцы алюминиевого сплава технической чистоты (>99,5 масс. %). Электролиты изготавливали на основе водного раствора с введением 15 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ или 5,6 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /2,8 г/л КОН. Была использована добавка 2 г/л моноклинных частиц ZrO_2 дисперсностью 150–300 нм. Обработка велась при плотностях тока 5 и 10 А/дм² 1500 и 2300 секунд соответственно. В результате исследований полученных образцов

было выявлено внедрение в оксидный слой компонентов, входящих в состав электролита – Zr, P, Si. Цирконий был распределен практически по всему объему оксидного слоя. Было выявлено, что в процессе МДО происходит плавление уже образовавшегося оксидного слоя и внедрение в него диоксида циркония.

Сербские ученые в работе [74] оценили влияние наночастиц циркония на антикоррозионные свойства оксидного слоя на алюминиевой подложке. В качестве обрабатываемого материала использовался алюминий технической чистоты (99,5 масс. % Al). Варьируемым фактором эксперимента являлось наличие/отсутствие в составе электролита 1% содержащего Zr состава Bonderite. Было использовано два типа электролитов: $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с добавкой циркония. Оксидирование проводилось при плотностях тока 50...70 mA/cm^2 . Также варьировались время оксидирования и плотность тока. При проведении коррозионных испытаний в 3%-м растворе NaCl была использована электрохимическая импедансная спектроскопия для оценки методом поляризационных кривых. Было выявлено, что для внедрения циркония в оксидный слой требуются высокие плотности тока 50–70 mA/cm^2 . Время оксидирования влияет на толщину, шероховатость и коррозионное сопротивление. Толщина оксидного слоя, как и его шероховатость, увеличивается с увеличением времени обработки МДО. В то же время присутствие добавки наночастиц Zr в электролите улучшает антикоррозионные свойства для всех образцов, обработанных с разным временем оксидирования. Исследователи предположили, что улучшенные антикоррозионные свойства являются следствием обогащения оксидного слоя оксидами Al, W и Zr.

Подробное исследование [75] посвящено взаимодействию оксидного слоя, формируемого методом МДО на магнии, с наночастицами введенного в электролит ZrO_2 , а также полиморфным превращениям диоксида циркония. Обработка чистого магния велась в силикатном электролите состава 0,025M $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/0,05\text{M KOH}$ при плотности тока 200 mA/cm^2 и частоте 50 Гц в

течении 2400 секунд. В качестве добавки использовалась суспензия наночастиц диоксида циркония дисперсностью 150–300 нм моноклинной модификации. Полученные оксидные слои состояли из двух подслоев, причем внутренняя рабочая зона отличалась сравнительно небольшой пористостью. Внутренний подслой составил 40% от общей толщины. Магний, кислород и кремний входили в состав слоя в виде соединений MgO и Mg_2SiO_4 . Концентрация кремния была значительно меньше во внутреннем слое. При анализе сформированного оксидного слоя было установлено, что, предположительно, наночастицы диоксида циркония были сконцентрированы вблизи границы раздела внешний/внутренний подслои и переносились из электролита во время процесса МДО электрофоретическим путем и через разрядные каналы, модифицируя его структуру. Предположение о том, что именно наночастицы ZrO_2 и/или их незначительные объединения осаждаются в оксидный слой авторами сделано на основании результатов XRD-анализа и рентгеноспектрального микроанализа. Было выявлено наличие именно моноклинной и тетрагональной фаз ZrO_2 в оксидном слое, а рентгеноспектральный микроанализ показал наличие субмикронных цирконий-содержащих включений в оксидном слое, которые достаточно однородно распределены по нему. Концентрация Zr во внутреннем подслое была так же, как и в случае с кремнием [79], сравнительно незначительной. Явление локального разогрева микродуговыми разрядами до высоких температур во время процесса оксидирования способствовало образованию химического соединения Mg_2ZrO_5 . Авторы считают, что явление внедрения наночастиц диоксида циркония может быть объяснено электрофоретическим взаимодействием и массопереносом вещества вблизи расплавленных в результате локального нагрева участков оксидного слоя.

Значительное внимание уделяется возможностям применения добавок в электролиты наноразмерного углерода в различном виде и наноразмерных углерод-содержащих соединений при МДО магниевых и алюминиевых

сплавов [75-80]. Известен опыт применения в качестве наноразмерных добавок в электролит углеродных нанотрубок, наноразмерного графита и карбида кремния SiC в наноразмерном виде [75-80]. В результате проведенных исследований выявлено положительное влияние углерода и углерод-содержащих компонентов (в частности, карбида кремния SiC) на морфологию, структуру и антикоррозионные свойства оксидных слоев, сформированных методом МДО.

Ряд исследований посвящен изучению влияния добавки оксидов Al_2O_3 , SiO_2 и TiO_2 на свойства оксидных слоев на алюминиевых и титановых сплавах [81-86]. Обобщающим итогом этих исследований является подтверждение факта существенного положительного влияния вводимого в электролит наноразмерного порошка вещества на процесс формирования и исследуемые характеристики оксидных слоев, в том числе механические, трибологические, антикоррозионные.

Встречаются также исследования применения «экзотических» веществ в наноразмерном виде в качестве добавки в электролит, например CeO_2 [87]. Хотя данный опыт является скорее единичным, нельзя не отметить выявленный факт внедрения вещества наночастиц CeO_2 в оксидный слой, существенного повышения коррозионной стойкости оксидного слоя на магниевом сплаве AM50, а также негативного влияния значительной (10 г/л) концентрации наночастиц CeO_2 в электролите на структуру оксидного слоя и его сплошность.

Обобщая опыт отечественных и зарубежных исследователей, можно заключить, что применение добавок наночастиц в электролиты позволяет существенно влиять на процесс формирования, морфологию, состав и свойства оксидных слоев, формируемых на вентильных металлах и их сплавах. Отмечается существенное улучшение структуры и коррозионной стойкости оксидных слоев, повышение их физико-механических характеристик.

При этом в современных исследованиях не отмечено каких-либо затруднений или проблем в реализации процесса МДО при введении в электролит наночастиц различных веществ, что позволяет говорить о перспективности данного подхода с точки зрения его промышленного применения.

Результаты известных исследований позволяют предположить, что возможный вариант преодоления ограничений метода МДО применительно к силуминам заключается в применение электролитов-суспензий с функциональными добавками различных нерастворимых соединений в наноразмерном виде. За счет незначительного количества применяемых добавок наноразмерных веществ в электролиты подобные решения могут иметь удачный баланс по соотношению «стоимость/результат». Ввиду технологической простоты (введение в электролит каких-либо нанопорошков стабильных химических соединений не требует значительной перестройки технологического процесса) и высокой эффективности реализации подобные решения позволяют рассчитывать на более высокий уровень производительности технологии МДО и улучшенные физико-механические свойства синтезируемых оксидных слоев на силуминах. При этом в качестве базового электролита возможно применение простого дешевого слабощелочного водного раствора на основе едкого калия или натрия, силикатов щелочных металлов и простых фосфатных соединений щелочных металлов.

1.5 Выбор наноразмерной добавки для модифицирования электролита при МДО

Исходя из известного опыта МДО вентильных металлов с применением добавок в электролиты наноразмерных частиц различных веществ [60-87], наиболее удачными по соотношению «стоимость/результат» вариантами

усовершенствования технологии МДО силуминов можно считать способы с использованием в качестве модифицирующей добавки в электролит простых оксидов – Al_2O_3 , SiO_2 и ZrO_2 .

На наш взгляд, оптимальным веществом, которое может применяться для интенсификации процесса МДО и улучшения физико-механических и теплотехнических характеристик оксидного слоя, является диоксид кремния SiO_2 . Положительный эффект от применения добавки наночастиц SiO_2 в электролит при МДО алюминиевых сплавов был обнаружен, в том числе, китайскими учеными [88]. Вещество SiO_2 является экологически безвредным, нерастворимым, обладает высокой температурой плавления, высокой твёрдостью и прочностью. Данный оксид относится к группе кислотных оксидов, при нагревании взаимодействует с основными оксидами и щелочами, растворяется в плавиковой кислоте, относится к группе стеклообразующих оксидов, то есть склонен к образованию переохлажденного расплава – стекла. Является одним из лучших диэлектриков (электрический ток не проводит, если не имеет примесей и не нагревается).

Выбор данного вещества в качестве модифицирующей добавки обусловлен двумя причинами: данное вещество может принимать участие в экзотермической реакции алюминотермии [89], а освободившийся в ходе этой реакции свободный кремний может стабилизировать микродуговой разряд за счет повышения электропроводности приграничного слоя и реакционной зоны при МДО.

Алюминотермия (от алюминий и греч. *thérme* – теплота) – процесс получения металлов и сплавов восстановлением оксидов металлов алюминием [89].

В рассматриваемом случае диоксид кремния SiO_2 , находящийся в виде взвешенного порошка в электролите, попадая в зону химических реакций во время МДО-процесса, может вступать в реакцию:



Данная реакция проходит при высоких температурах с выделением значительного количества тепла [89].

Таким образом, помимо синтеза оксидного слоя с помощью химической реакции окисления алюминия в электролите под действием микродугового разряда [34], возможна дополнительная интенсификация образования оксида алюминия при восстановлении кремния в ходе реакции высокотемпературного замещения и за счет повышения температуры в реакционной зоне.

Таким образом, введение в электролит наночастиц SiO_2 может положительно сказаться на процессе МДО силуминов.

С точки зрения промышленного применения, важным преимуществом наночастиц SiO_2 перед Al_2O_3 и ZrO_2 является более низкая стоимость наночастиц SiO_2 , особенно для нанопорошков с дисперсностью 15–75 нм. Так, 1 кг нанопорошка оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ стоит от 25–30 тысяч рублей, 1 кг нанопорошка оксида циркония ZrO_2 – от 30–40 тысяч рублей, а 1 кг нанопорошка оксида кремния SiO_2 стоит от 15–20 тысяч рублей в текущих ценах 2017 года [90].

2 ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОКСИДНЫХ СЛОЁВ. МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ. ОБОРУДОВАНИЕ

В данной главе приведена основная информация по материалам, образцам, методикам исследования, технологическому, испытательному и исследовательскому оборудованию, использованному в работе.

Исследовали оксидные слои, полученные методом микродугового оксидирования на сплавах АК9пч и АК12пч.

Для МДО использовали оригинальное технологическое оборудование. В электролит добавляли наноразмерный порошок диоксида кремния (SiO_2).

Для полученных оксидных слоев определяли на стандартном оборудовании: толщину (толщиномер покрытий КОНСТАНТА К6 с измерительными датчиками-преобразователями ИД0 и ПД1), структуру и элементный состав (растровый автоэмиссионный электронный микроскоп Carl Zeiss Sigma 02–09 с блоком энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа EDAX TEAM EDS), шероховатость поверхности (конфокальный лазерный сканирующий микроскоп Olympus IMS LEXT OLS4000), микротвердость (микротвердомер Shimadzu HМV-2), приведенный износ и линейную интенсивность изнашивания (универсальный трибометр Nanovea TRB 50N).

2.1 Материалы и образцы для проведения исследований

В энергомашиностроении и ракетно-космическом машиностроении оксидные слои могут быть использованы для упрочнения рабочих поверхностей деталей, изготавливаемых из алюминиевых сплавов, работающих в тяжелых трибологических условиях, а также в условиях воздействия агрессивных сред.

Особое внимание уделяется оксидированию литейных алюминиево-кремниевых сплавов, т.к. это наиболее применяемые в машиностроении литейные алюминиевые сплавы, из которых изготавливают самые ответственные детали. Поэтому создание износостойких поверхностей деталей из этих сплавов является актуальным для машиностроения и двигателестроения, особенно для условий, когда существенную роль играет износостойкость обеих деталей пары трения (например, такие пары трения двигателей внутреннего сгорания (ДВС), как «поршневое кольцо – алюминиевый поршень», «поршневое кольцо – алюминиевый блок цилиндров»).

В данной работе для исследований используется два силумина алюминиево-кремниевых сплава –АК9Пч и АК12Пч, которые отличаются содержанием кремния.

Данные сплавы широко применяются практически во всех отраслях двигателестроения и машиностроения при изготовлении деталей различного назначения. Отечественные промышленные предприятия (ВАЗ, УМЗ, ЯМЗ, ГАЗ и др.) из этих сплавов изготавливают блоки цилиндров, поршни, головки блоков цилиндров, крышки головок блоков цилиндров, картеры сцепления, корпуса коробок передач и многие другие. При этом в силу специфики условий работы перечисленных деталей необходимо их поверхностное упрочнение и создание функциональных теплостойких, коррозионностойких и износостойких покрытий на рабочих поверхностях деталей из данных сплавов. Это обуславливает выбор именно этих материалов для исследований.

Формирование оксидных слоев методом МДО проводили на промышленных литейных алюминиево-кремниевых сплавах АК9пч и АК12пч (ГОСТ 1583–93).

Химический состав сплавов определяли на оптико-эмиссионном спектроанализаторе Bruker Q4 Tasman в соответствии требованиями ГОСТ 7727–81.

Химический состав сплавов приведен в таблицах 2.1–2.2

Таблица 2.1– Химический состав материала АК9пч, масс. %

Элемент	Al	Si	Fe	Mn	Ti	Cu	Zr	B	Mg	Zn	При- меси
Факт	88,5	9,8	0,2	0,3	0,12	0,05	0,06	0,07	0,25	0,25	0,4
ГОСТ	87,6– 90,5	9– 10,5	<0,3	0,2– 0,35	0,08– 0,15	<0,1	<0,1	<0,1	0,23– 0,3	<0,3	≤ 0,6

Таблица 2.2– Химический состав материала АК12пч, масс. %

Элемент	Al	Si	Fe	Mn	Ti	Cu	Ca	Zn
Факт	87,3	12,2	0,3	0,05	0,05	0,01	0,04	0,05
ГОСТ	86,3– 90	10– 13	<0,35	<0,08	<0,08	<0,02	<0,08	<0,06

Из этих сплавов изготавливали образцы в форме бруска (прямоугольного параллелепипеда) со сторонами (60 × 20 × 6) мм³.

Перед проведением МДО образцы подвергались термической обработке по режиму Т6: гомогенизирующий отжиг 8 часов при 515±5 °С, после него от 515±5 °С закаливали в воду, нагретую до T > 80 °С, затем проводили старение в течение 4 часов при 235±5 °С. Данный режим термообработки является оптимальным для создания структуры силумина с наилучшей оксидируемостью [47,48]. После термообработки (перед МДО) проводили шлифование образцов до Ra 1,25...2,5 мкм.

2.2 Экспериментальная установка МДО

Микродуговое оксидирование выполняли на технологической установке МДО, созданной в лаборатории НИО-4 «Оксидные слои, покрытия и пленки» Научно-исследовательского института прогрессивных технологий Тольяттинского государственного университета (ТГУ). Общий внешний вид установки и рабочего места показан на рис. 2.1.

Установка включает в себя источник питания (см. раздел 2.3); комплекс электрохимических ванн; оригинальную систему сбора данных.

Для оксидирования использовали электрохимическую ванну, рассчитанную на 15 литров электролита и выполненную из нержавеющей стали 12Х18Н9Т. Ванна имеет внешнюю рубашку охлаждения. В процессе оксидирования внешняя технологическая ванна заполняется проточной водопроводной водой с температурой 8...12 °С, обеспечивая равномерное охлаждение электролита по всему периметру электрохимической ванны. С целью исключения перегрева зоны оксидирования осуществляли выравнивание температуры электролита по объему путем его перемешивания воздушным барботированием от компрессорной станции с избыточным давлением 0,5...0,6 бар и дополнительным циркуляционным охлаждением через внешний теплообменник.



Рисунок 2.1 – Технологический участок МДО в ТГУ

Технологическая схема электрохимической ванны для реализации процесса МДО представлена на рис.2.2.

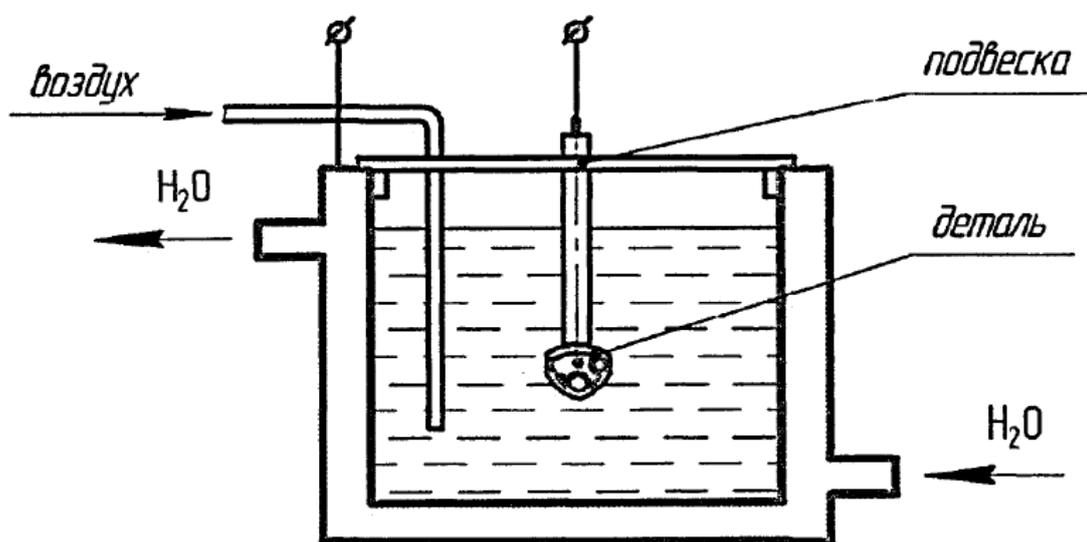


Рисунок 2.2 – Схема ванны для реализации процесса МДО

Образец закрепляли на токопроводящем электроде с помощью внутренней резьбы М3 в образце (со стороны верхнего торца) и ответной (наружной) резьбы М3 на электроде (рис. 2,3, а). Токопроводящий электрод

изолировали от электролита и электрохимической ванны с помощью внешней непроводящей фторопластовой втулки (наружного изолятора электрода) (рис. 2.3, а). Для предотвращения шунтирования места разъема образца и электрода на стык наносили диэлектрический силиконовый герметик. Общий вид образца в сборе с электродом для МДО представлен на рис. 2.3, б.

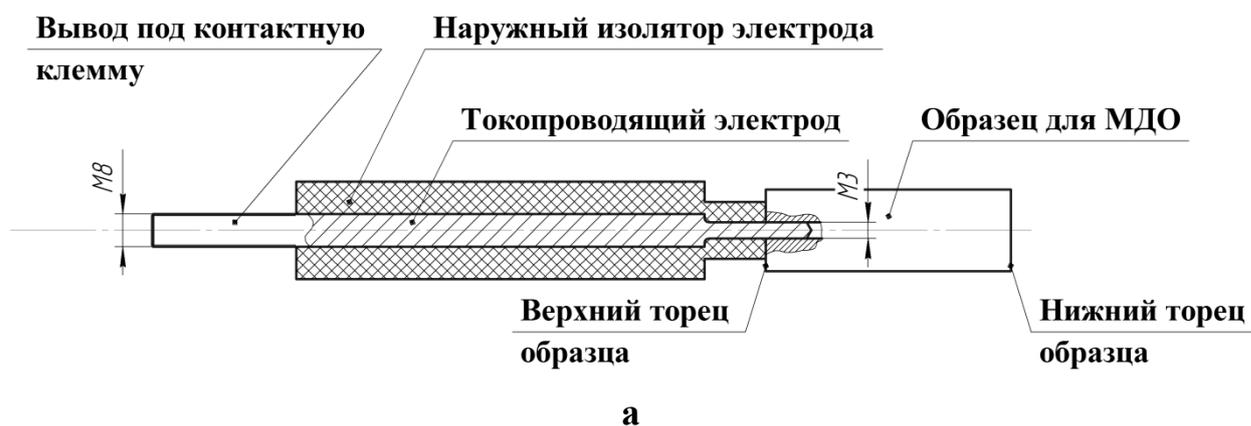


Рисунок 2.3 – Схема закрепления образца на электроде (а) и общий вид в сборе образца и оснастки для МДО (б)

Электрод с образцом в сборе устанавливали в технологическую оправку и закрепляли на подвес, после чего запускали процесс оксидирования. Контактная клемма электрода (рис. 2,3, б) соединялась с анодной линией источника питания силовым кабелем через подвес.

Кроме источника питания, установка включает в себя систему сбора данных на базе АЦП L-Card E-140M и системы измерения температуры ОВЕН-

УКТ-38-Щ4-ТС с термосопротивлениями типа ОВЕН ДТС ХХ5 ТСП. Система сбора данных позволяет регистрировать, анализировать и сохранять данные об электрических параметрах и тепловом режиме технологического процесса МДО.

2.3 Источник питания экспериментальной установки МДО и режим формирования оксидных слоев

Питание установки МДО осуществлялось от промышленной (трехфазной) сети переменного тока 380 В частотой 50 Гц с нулевым проводом.

Для обработки деталей задействовали две фазы, в результате чего ЭДС источника питания формируется за счет разности амплитуд синусоид этих фаз.

Принципиальная электрическая схема технологического источника питания установки представлена на рис. 2.4.

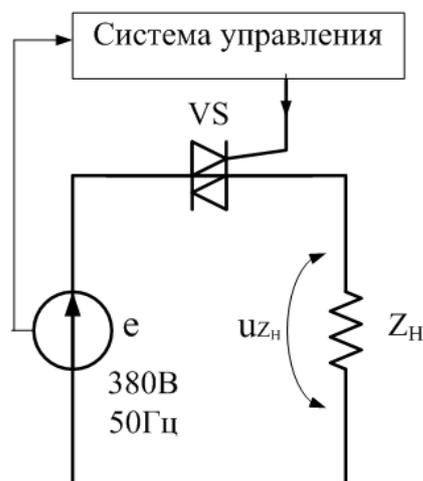


Рисунок 2.4 – Принципиальная схема технологического источника тока

Для увеличения амплитуды исходной ЭДС промышленной сети использовали повышающий/понижающий трансформатор мощностью 100 кВА с повышающими обмотками на 550 В и 660 В и понижающими на 127 В и 220 В, что позволяет изменять ток в цепи в широком диапазоне. При

выполнении оксидирования задействовали повышающий контур трансформатора 380/550 В.

После повышения напряжения в трансформаторе выходная ЭДС подается на микропроцессорную систему управления. Система управления преобразует выходную ЭДС с трансформатора в формирующие импульсы определенной ширины, амплитуды и разной полярности, подаваемые на обрабатываемый образец (рис. 2.5).

Ширина и амплитуда импульсов определяется электрическими углами открытия тиристоров (α_A и α_K) в системе управления (рис. 2.5).

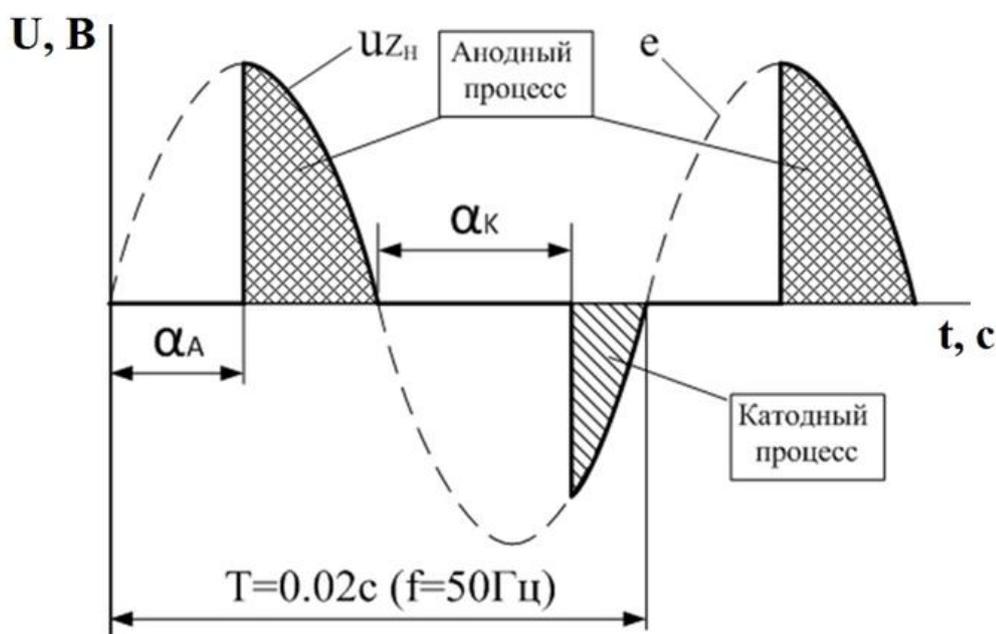


Рисунок 2.5 – Диаграмма управления технологическим током источника питания

Система управления позволяет в ручном режиме варьировать электрические параметры процесса МДО с целью установки и поддержания постоянного требуемого режима оксидирования.

Для схемы характерно, что скорость роста и качество получаемого оксидного слоя не зависит напрямую от углов α_A и α_K открытия тиристоров (в пределах эффективного рабочего диапазона управления), но в большей степени определяется составом электролита, значениями амплитудных

напряжений и действующих токов анодного и катодного полупериодов процесса МДО.

Технологические параметры работы источника питания и системы управления установки МДО приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2– Параметры работы источника питания установки МДО при формировании образцов оксидных слоев

Параметр	Значение	Единица измерения	Расшифровка параметра
$U_{\phi}/U_{\text{вых}}$	380/550	В	U_{ϕ} – фазовое напряжение промышленной сети; $U_{\text{вых}}$ – выходное фазовое напряжение с трансформатора
$U_a \text{ MAX}$	550...850	В	Амплитудное анодное напряжение
$U_k \text{ MAX}$	250...550	В	Амплитудное катодное напряжение
К/А	$1,05 \pm 0,05$	–	Соотношение катодного и анодного действующих токов соответствующих полупериодов
j_d	30...35 =const	А/дм ²	Действующая плотность тока

Процесс МДО осуществляли в течение 120 минут. Для определения динамики изменений толщины оксидного слоя каждые 10 минут прерывали процесс, выполняли замер толщины оксидного слоя (подробнее в разделе 2.5), после чего вновь запускали процесс МДО.

Следующие электротехнические параметры процесса МДО поддерживали неизменными на протяжении всей длительности обработки:

- действующую плотность тока j_d ;

- соотношение действующих токов катодного и анодного полупериодов К/А.

Эти параметры поддерживали постоянными путем регулирования углов открытия управляющих тиристоров α_A и α_K (рис. 2.5).

2.4 Состав электролита и применяемые добавки

Микродуговое оксидирование проводили в щелочно-фосфатно-силикатном растворе на основе дистиллированной воды, содержащем:

- щелочь NaOH (ГОСТ 4328–77, марка ЧДА) – 3 г/л;
- жидкое натриевое стекло Na_2SiO_3 (плотность $\rho = 1,45 \cdot 10^3$ кг/м³, силикатный модуль $m = 3$, ГОСТ 13078–81) – 10 г/л;
- натрий фосфорнокислый пиро 10-водный $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 342–77, марка Ч) – 10 г/л.

Варьируемым фактором в эксперименте была добавка в электролит наночастиц диоксида кремния (SiO_2) в концентрации от 0 до 7 г/л (ряд концентраций добавки нанопорошка SiO_2 в электролит: 0 г/л; 1 г/л; 3 г/л; 5 г/л; 7 г/л).

Использовали наноразмерный порошок диоксида кремния марки «Таркосил Т130», производства ООО «Бардаханов» (г. Новосибирск). Нанопорошок «Таркосил Т130» – рентгеноаморфный (XRD-анализ нанопорошка SiO_2 не выявляет каких-либо кристаллических фаз) и имеет среднюю дисперсность частиц 20...23 нм [91,92]. По химическому составу порошок состоит из 99,8% SiO_2 и <0,2% Cl_2 (% масс.).

Характеристики наноразмерного порошка диоксида кремния «Таркосил Т130» приведены ниже в таблице 2.4:

Таблица 2.4– Характеристики наноразмерного порошка «Гаркосил Т130»

Каталожный номер (CAS)	7631–86–9
Химическая формула	SiO ₂
Технология получения	Испарение исходного материала пучком электронов высокой энергии с последующим осаждением в нейтральной атмосфере (Ar)
Средний размер и форма частиц	20...23 нм; индивидуальные частицы сферической формы
Удельная поверхность	420–450 м ² /г
Химическая чистота	99,8%
Цвет	Белый

2.5 Скорость формирования оксидного слоя

Для оценки динамики формирования слоя использовали экспресс-анализ толщины оксидного слоя, синтезируемого в процессе МДО.

Среднюю толщину оксидных слоёв оценивали вихретоковым толщиномером КОНСТАНТА К6 с датчиками-преобразователями ИДО и ПД1 и уточняли на поперечных шлифах с помощью электронного микроскопа CarlZeissSigma 02–09.

Измерения проводились многократно. Количество точек измерения толщины оксидного слоя составляло не менее десяти замеров с каждой из сторон исследуемого образца. Для вычисления статистической погрешности δ_C определения средней толщины оксидного слоя использовался критерий Стьюдента при доверительной вероятности 0,9:

$$\delta_C = \pm t \cdot S_{\text{мкм}},$$

где δ_C – статистическая погрешность определения толщины оксидного слоя, мкм; t – коэффициент Стьюдента для заданных условий измерений; S –

среднеквадратичное отклонение толщины оксидного слоя, мкм.

Инструментальная погрешность измерений для датчиков-преобразователей ПД1 и ИД0 в соответствии с техническими характеристиками, приведенных в паспортах, определялась по формуле:

$$\delta_{\text{И}} = \pm 0,01 \cdot T + 1, \text{ мкм},$$

где T – измеренная толщина оксидного слоя, мкм.

Общую погрешность определения толщины оксидного слоя рассчитывали по формуле:

$$\Delta = \pm \delta_{\text{С}} + \delta_{\text{И}}, \text{ мкм}$$

За толщину оксидного слоя на образце в целом принимали среднее значение толщины по результатам всех измерений.

Измерение толщины оксидного слоя производили с интервалом в 10 минут. Время обработки контролировалось микропроцессорной системой управления технологической установкой.

2.6 Исследования структуры и элементного состава оксидного слоя

Структура оксидного слоя исследовалась на предмет пористости и трещиноватости методом электронной сканирующей микроскопии.

Содержание различных химических элементов в оксидном слое исследовалось методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

В работе применялся сканирующий (растровый) автоэмиссионный электронный микроскоп (ЭРСЭМ) Carl Zeiss Sigma 02–09.

Исследования проводились в режиме эмиссии вторичных электронов SEM (Second Emission Method, в качестве детектора вторичных электронов используется детектор Эверхарта-Торнли) и в режиме детектирования обратно-рассеянных электронов AbS (4QBSD).

ЭРСЭМ Carl Zeiss Sigma 02–09 оснащен блоком для рентгеноспектрального микроанализа на основе энергоспектрометра EDAX TEAM EDS.

Макроструктуру оксидных слоев изучали на поперечных шлифах, проведя предварительно их пробоподготовку по рекомендациям фирмы Struers для алюминиевых сплавов.

На этих же шлифах производили изучение элементного состава оксидных слоев и получали количественные оценки содержания в оксидном слое химических элементов.

Анализ элементного состава оксидного слоя проводили по следующей методике:

1) оксидный слой в поперечном сечении условно делили на две зоны – внутренний подслой (innersublayer) и внешний слой (“шуба”, outersublayer) – в соотношении толщин 1 к 1 (рис. 2.6);

2) в поперечном сечении оксидного слоя вдоль линии, перпендикулярной поверхности оксидирования, выбирали области сканирования, следующие одна за другой так, чтобы границы выбранных областей соприкасались (рис. 2.6);

3) в каждой области сканирования оценивали содержание (масс. %) следующих элементов: O, Al, Si;

4) группировали данные содержания элементов по принадлежности к внутренней и внешней зонам оксидного слоя;

5) по полученным групповым данным содержания элементов O, Al, Si определяли среднее содержание и неоднородность распределения (масс. %) этих элементов во внутренней и внешней зонах оксидного слоя:

C – средняя концентрация элемента в оксидном слое, масс. %;

S – среднеквадратичное отклонение концентрации элемента в оксидном слое, масс. %;

ΔP – коэффициент вариации, характеризующий неоднородность элементного (химического) состава оксидного слоя, определяются по формуле:

$$\Delta P = \frac{S}{C} \cdot 100\%$$

Для каждого из образцов количество областей сканирования оксидного слоя выбирали индивидуально, исходя из его толщины, но так, чтобы количество областей сканирования составляло не менее 15, но не более 30. Размеры областей сканирования выбирали так, чтобы минимальная площадь каждой области была не менее 9 мкм².

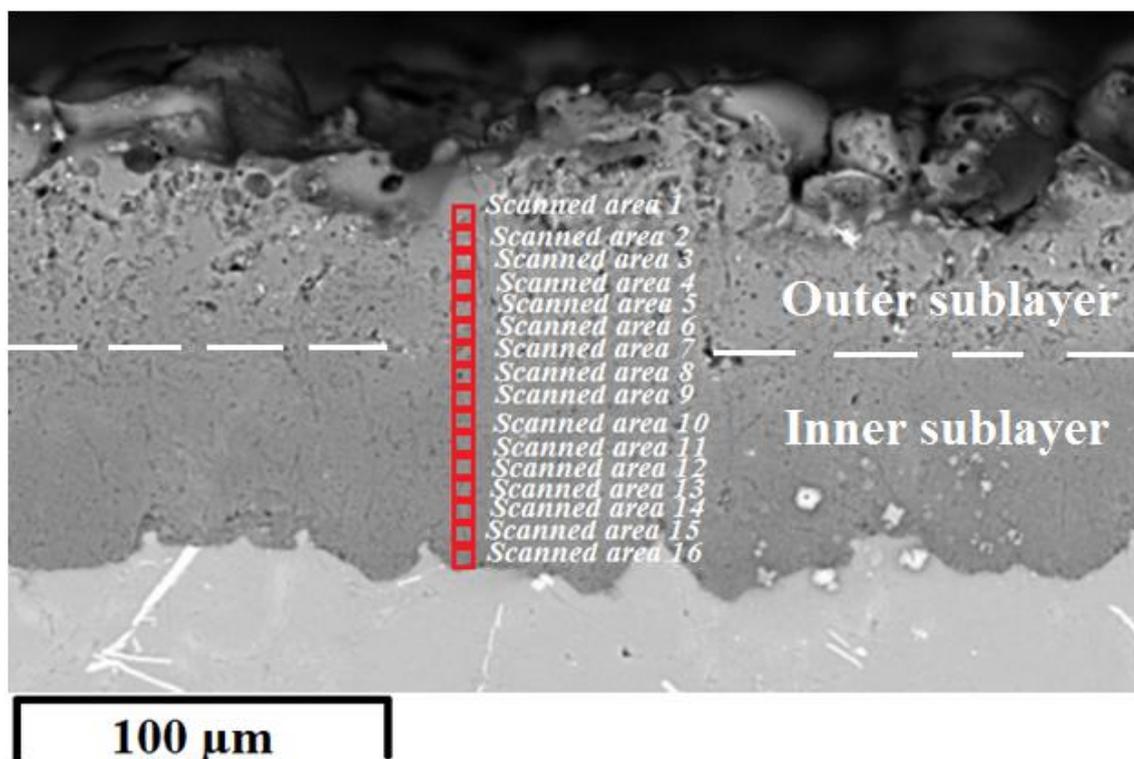


Рисунок 2.6 – Схема сканирования при РСМА поперечного шлифа оксидного слоя

2.7 Исследования морфологии поверхности оксидного слоя

Для анализа морфологии и микрорельефа поверхности оксидных слоев использовался конфокальный лазерный сканирующий микроскоп Olympus IMS LEXT OLS4000. Он представляет собой метрологическую систему для определения геометрических параметров, прецизионной топографии

поверхности и измерения шероховатости и волнистости поверхности образца бесконтактным методом.

Параметры шероховатости поверхности определяли в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 25178–2–2014 с помощью фирменного программного пакета LEXT OLS4000.

Морфологию поверхности оксидных слоев исследовали также с помощью ЭРСЭМ Carl Zeiss Sigma 02–09.

2.8 Определение микротвердости оксидных слоев

Из образцов с оксидным слоем изготавливали поперечные шлифы. Затем выполняли замеры твердости на твердомере Shimadzu HNV-2.

Твердость HV1 подложки определяли по ГОСТ Р ИСО 6507–1–2007, используя алмазный наконечник в форме четырехгранной пирамидки, вдавливаемой в подложку при нагрузке 9,81 Н. Заданную нагрузку выдерживали не менее 10 секунд.

Микротвердость оксидных слоев HV0,1 определяли в соответствии с ГОСТ Р ИСО 6507–1–2007, используя алмазный наконечник, который вдавливался в исследуемый слой под нагрузкой 0,98 Н и выдерживался не менее 15 секунд.

Значения твердости вычисляли в соответствии с ГОСТ Р ИСО 6507–1–2007, путём деления нагрузки F на квадрат среднеарифметического значения диагонали отпечатка:

$$HV = 0,189 \frac{F}{d^2},$$

где: F – нагрузка на индентор, Н; d – среднеарифметическое значение длин диагоналей d1 и d2 отпечатка пирамидки на исследуемом объекте, мм.

Измерение твердости подложки HV1 проводили не менее 3 раз, микротвердости оксидного слоя HV0,1 – не менее 15 раз.

Затем определяли среднее значение микротвердости по результатам всех измерений.

Погрешность определения среднего значения микротвердости определяли с помощью критерия Стьюдента для многократных измерений при доверительной вероятности $\alpha = 0,9$.

Рассчитывали величины:

$HV_{0,1}$ – среднее арифметическое значение микротвердости $HV_{0.1}$ оксидного слоя, МПа;

S – среднеквадратичное отклонение микротвердости оксидного слоя;

$\Delta HV_{0,1}$ – статистическая погрешность измерения микротвердости оксидного слоя, МПа;

ΔP – коэффициент вариации, % – величина, которая характеризует неоднородность микротвердости оксидного слоя, определяется как:

$$\Delta P = \frac{S}{HV_{0,1}} * 100\%$$

$\Delta HV_{0,1Б}$ – коэффициент влияния, % – это величина, которая показывает изменение микротвердости оксидного слоя благодаря добавке в электролит нанодиоксида кремния относительно базового варианта оксидного слоя, полученного без добавки в электролит нанодисперсного диоксида кремния, определяется как:

$$\Delta HV_{0,1Б} = \frac{HV_{0,1_{ХТ130}} - HV_{0,1_0}}{HV_{0,1_0}} * 100\%,$$

где: $HV_{0,1_{ХТ130}}$ – средняя микротвердость образца оксидного слоя, полученного при добавке в электролит X г/л нанодиоксида кремния Т130, МПа; $HV_{0,1_0}$ – средняя микротвердость оксидного слоя, полученного в базовом электролите без добавки нанодиоксида кремния, МПа.

2.9 Определение износостойкости оксидных слоев

Исследования выполняли на универсальном трибометре Nanovea TRB 50N со инденторами типа шар.

Износостойкость оксидных слоев исследовали по схеме возвратно-поступательного движения индентора по плоскому образцу в режиме сухого трения по ASTM G133–95 (Type A): сухое трение; возвратно-поступательное движение; индентор – шар Ø6,35 мм; нагрузка 25 Н; амплитуда движения индентора – 10 мм; путь трения – 100 м.

Каждый образец оксидного слоя перед трибологическим тестом подвергали механическому шлифованию до шероховатости Ra0,1...0,2 мкм и удалению верхней части (шубы) на величину 30...40% от общей толщины.

Материал инденторов – подшипниковая сталь ШХ15 ГОСТ 801–78 (Rz 0,02 мкм, HRC 62...65).

Измерение боковой силы осуществлялось с помощью тензометрического измерителя Interface MBI-50N, глубины износа – LVDT-датчиком перемещения консоли трибометра Macro Sensors CD 375 025 006. Массовый износ измеряли с помощью аналитических весов Sartorius ED-224S.

На каждом образце проводилось 4 испытания.

В трибологических испытаниях оценивали следующие параметры: массовый износ, приведённый к пути трения и нагрузке W , [г/(м·Н)]; суммарный линейный износ, приведенный к пути трения – линейную интенсивность изнашивания I_h [93].

Массовый износ, приведённый к пути трения и нагрузке W , [г/(м·Н)], и суммарный линейный износ, приведенный к пути трения – линейную интенсивность изнашивания I_h , рассчитывали по формулам:

$$W = \frac{1}{i} \cdot \sum_i^n \frac{\Delta m_{cp}}{L(t_i) \cdot Q},$$

$$I_h = \frac{1}{i} \cdot \frac{1}{N} \cdot \frac{h(T)}{L(T)},$$

где: T – интервал времени усреднения данных, равный периоду хода индентора ($T = 0,3$ с); $L(t_1)$ и $L(T)$ – соответственно общий путь трения за время t_1 и T (м); Δm_{cp} – средний массовый износ (мг); $h(T)$ – глубина износа на момент времени записи T (мкм); t_1, t_2 – время начала и конца износа оксидного слоя, определённое по показаниям LVDT-датчика ($I_h(t)$ и $h(t)$); N – количество периодов хода индентора, $N = f(t_1)$; i – количество экспериментов на образце, $i = 4$.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Скорость формирования оксидных слоев

Зависимости толщин оксидных слоев на сплавах АК9пч и АК12пч от времени оксидирования и концентрации нанопорошка SiO_2 в электролите представлены на рис. 3.1 – 3.2.

Установлено, что для сплавов АК9пч и АК12пч применение наноразмерного SiO_2 в качестве добавки в электролит значительно повышает производительность процесса МДО. При этом наибольший эффект наблюдается для сплава АК12пч.

Для достижения толщины оксидного слоя 100 мкм на сплаве АК9пч требуемая длительность процесса МДО составляет 45...100 минут в зависимости от концентрации нанодисперсного SiO_2 в электролите. В базовом электролите при таких длительностях обработки методом МДО достигаются толщины оксидного слоя 18...65 мкм (рис. 3.1). При этом толщина слоя в 100 мкм в базовом электролите, по-видимому, недостижима.

Сплав АК12пч обладает наихудшей оксидируемостью из исследованных. В базовом электролите средняя толщина оксидного слоя составила около 40 мкм после 120 мин оксидирования. Применение наноразмерного порошка SiO_2 позволило получить на сплаве АК12пч оксидный слой толщиной 100 мкм всего за 45...100 минут оксидирования (рис. 3.2).

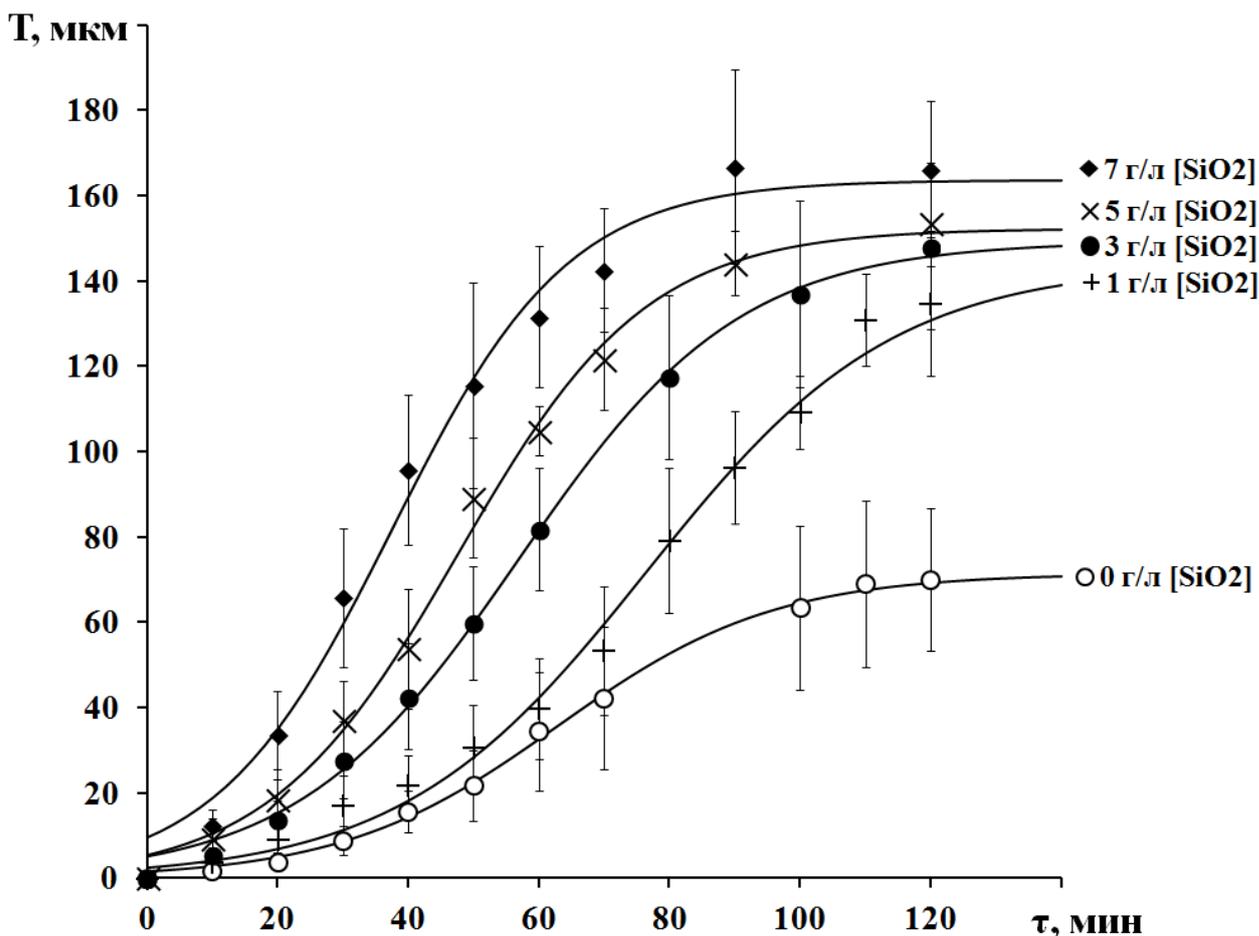


Рисунок 3.1 – Зависимость средней толщины (T , мкм) оксидного слоя на сплаве АК9пч от длительности процесса МДО (τ , мин) при различных концентрациях нанопорошка SiO_2 в электролите.

Таким образом, установлено, что применение добавок в электролит наноразмерного SiO_2 положительно сказывается на производительности процесса, существенно сокращая необходимую длительность МДО для достижения требуемых толщин оксидных слоев. Также увеличивается максимально достигаемая толщина оксидного слоя при постоянных электротехнических параметрах процесса.

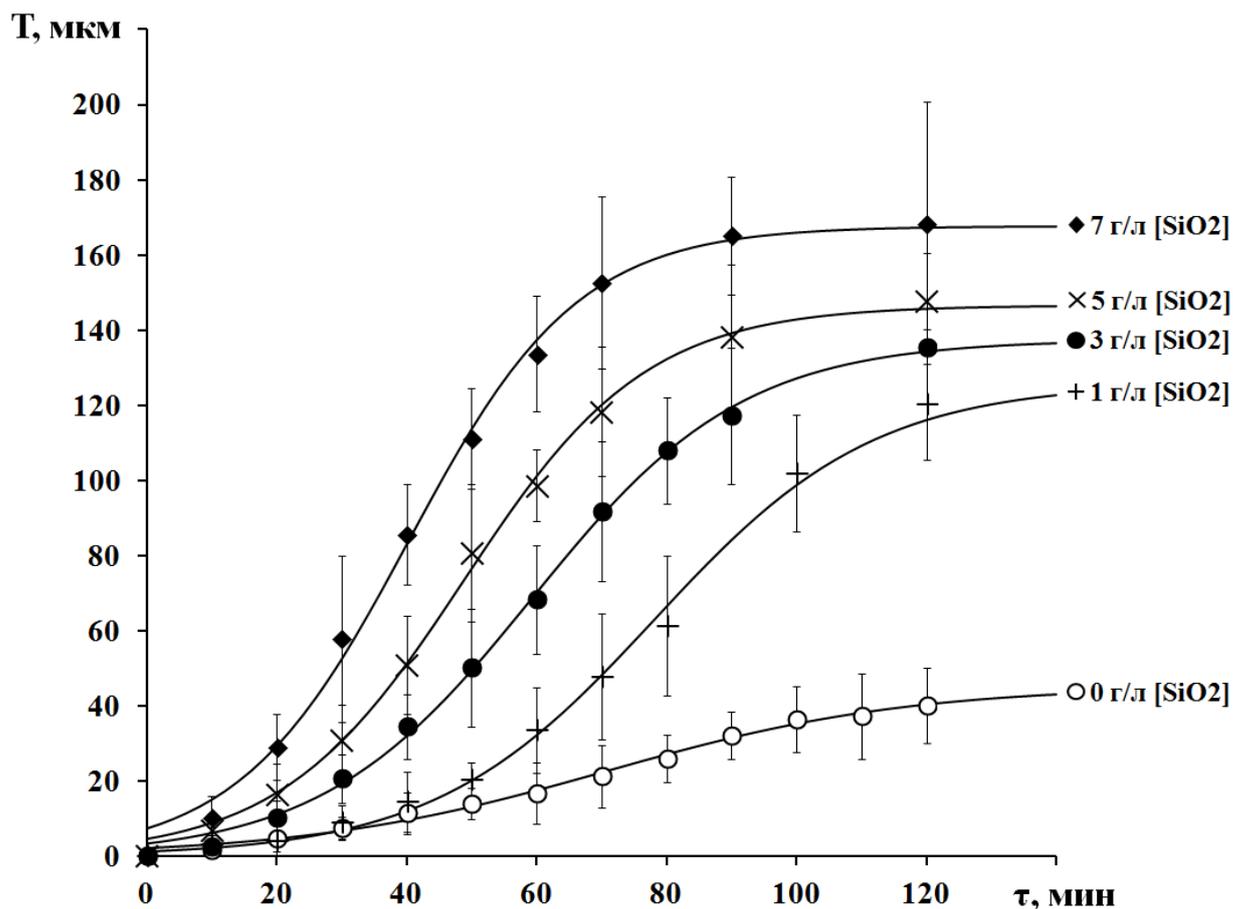
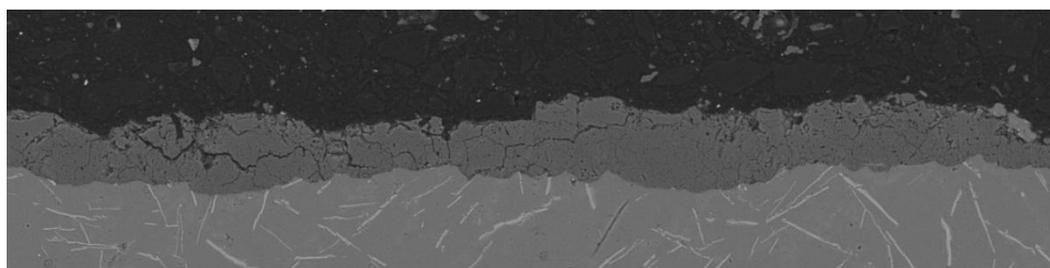


Рисунок 3.2 – Зависимость средней толщины (T , мкм) оксидного слоя на сплаве АК12пч от длительности процесса МДО (τ , мин) при различных концентрациях нанопорошка SiO_2 в электролите

3.2 Структура оксидных слоев

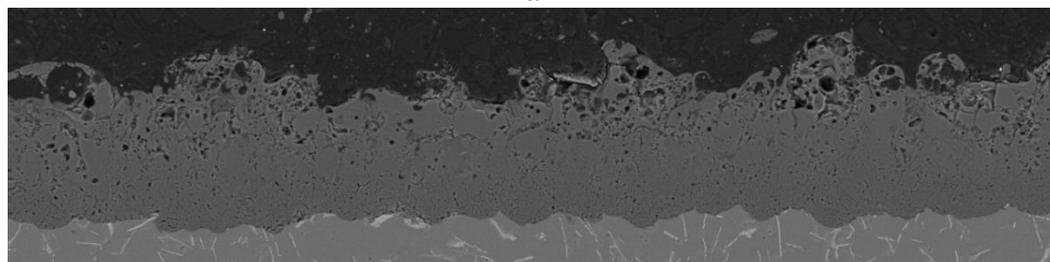
Для сплавов АК9пч АК12пч структура оксидных слоев в поперечном сечении представлена на панорамных снимках, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 3.8–3.10).

Установлено [34], что оксидный слой условно состоит из двух зон. Поверхностная (наружная) зона толщиной 30 – 50 % от толщины всего слоя имеет явно выраженную неоднородную пористую структуру. Внутренняя зона имеет меньшую пористость и более однородна.



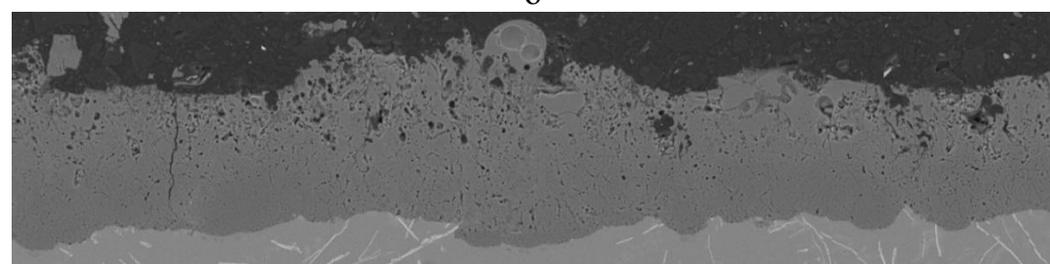
250 μm

а



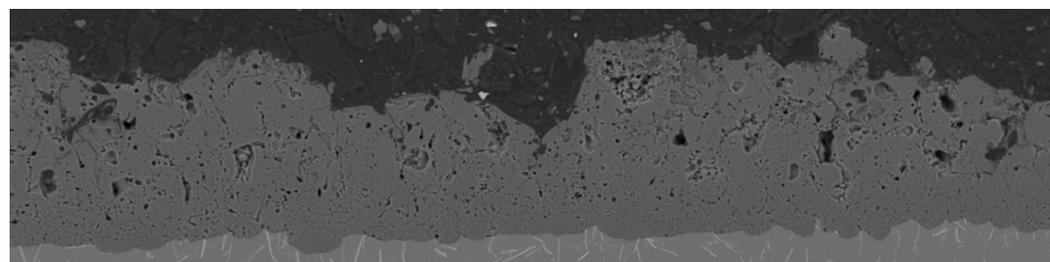
250 μm

б



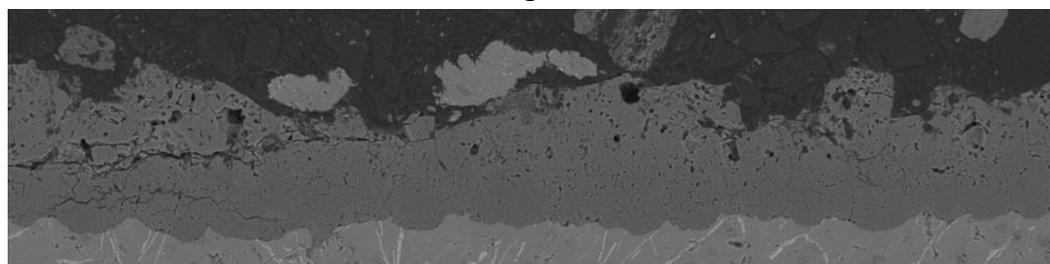
250 μm

в



250 μm

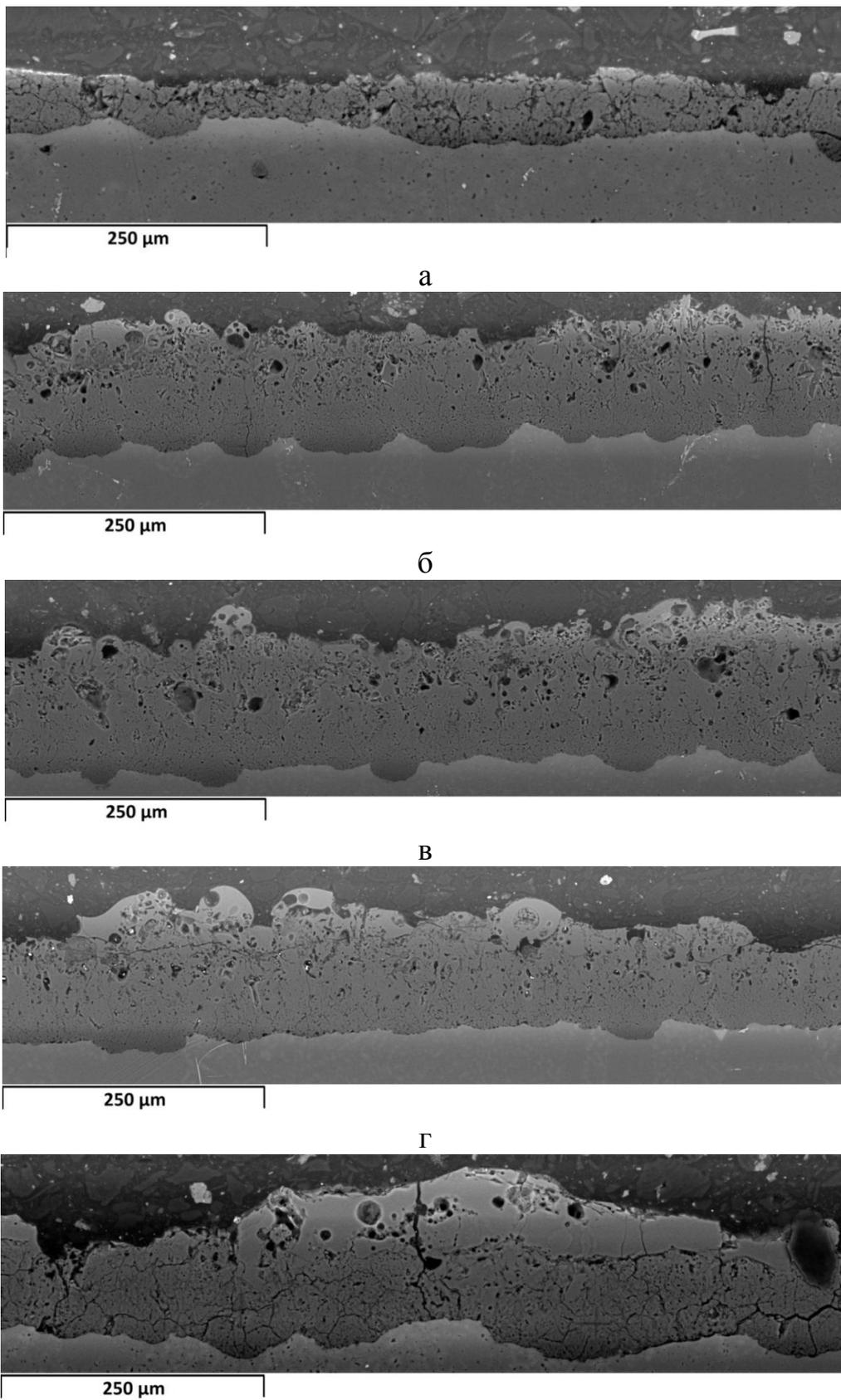
г



250 μm

д

Рисунок 3.3 – Поперечная макроструктура оксидных слоев на сплаве АК9пч, полученных в электролите: а – без добавки нано-SiO₂; б – с добавкой 1 г/л наноч-SiO₂; в – с добавкой 3 г/л нано-SiO₂; г – с добавкой нано-SiO₂ 5 г/л; д – с добавкой нано-SiO₂ 7 г/л



Д

Рисунок 3.4 – Поперечная макроструктура оксидных слоев на сплаве АК12пч, полученных в электролите: а – без добавки нано-SiO₂; б – с добавкой 1 г/л наноч-SiO₂; в – с добавкой 3 г/л нано-SiO₂; г – с добавкой наночастиц SiO₂ 5 г/л; д – с добавкой нано-SiO₂ 7 г/л

Выявлено улучшение макроструктуры в части уменьшения количества и размеров пор и микротрещин при концентрации добавок наночастиц SiO₂ в электролит 1 и 3 г/л.

Повышение содержания нанопорошка SiO₂ в электролите до 5...7 г/л приводит к увеличению трещиноватости и пористости оксидного слоя, наблюдаются зоны его расслоений и выкрашиваний.

3.3 Элементный состав оксидных слоев

Для первичного анализа характера распределения элементов были построены карты распределения элементов на поперечном шлифе.

Установлено, что оксидные слои, сформированные в электролитах с добавкой нанодисперсного SiO₂, отличаются распределением элементов в слое от базового варианта (синтезированного в электролите без наночастиц SiO₂). На рис. 3.5 и 3.6 в качестве примера приведено сравнение распределения кремния (*a* и *б*), алюминия (*в* и *г*) и кислорода (*д* и *е*) для оксидных слоёв, полученных в базовом электролите и в электролите с добавкой 3 г/л наночастиц на сплавах АК9 и АК12пч.

В наружной и внутренней части оксидных слоев после добавки наночастиц SiO₂ в электролит наблюдается повышение концентрации кремния (рис 3.5, *a* и *б* и рис. 3.6, *a* и *б*), причем кремний больше всего осаждается в наружной, более пористой внешней зоне оксидного слоя. Также видно, что при добавке наночастиц в электролит, наряду с общим «фоновым» возрастанием концентрации кремния в оксидном слое, в наружной части слоя появляется множество зон, богатых кремнием, чередующихся с зонами, богатыми алюминием (рис.3.5, *г* и 3.6, *г*). То есть возрастает химическая неоднородность оксидного слоя.

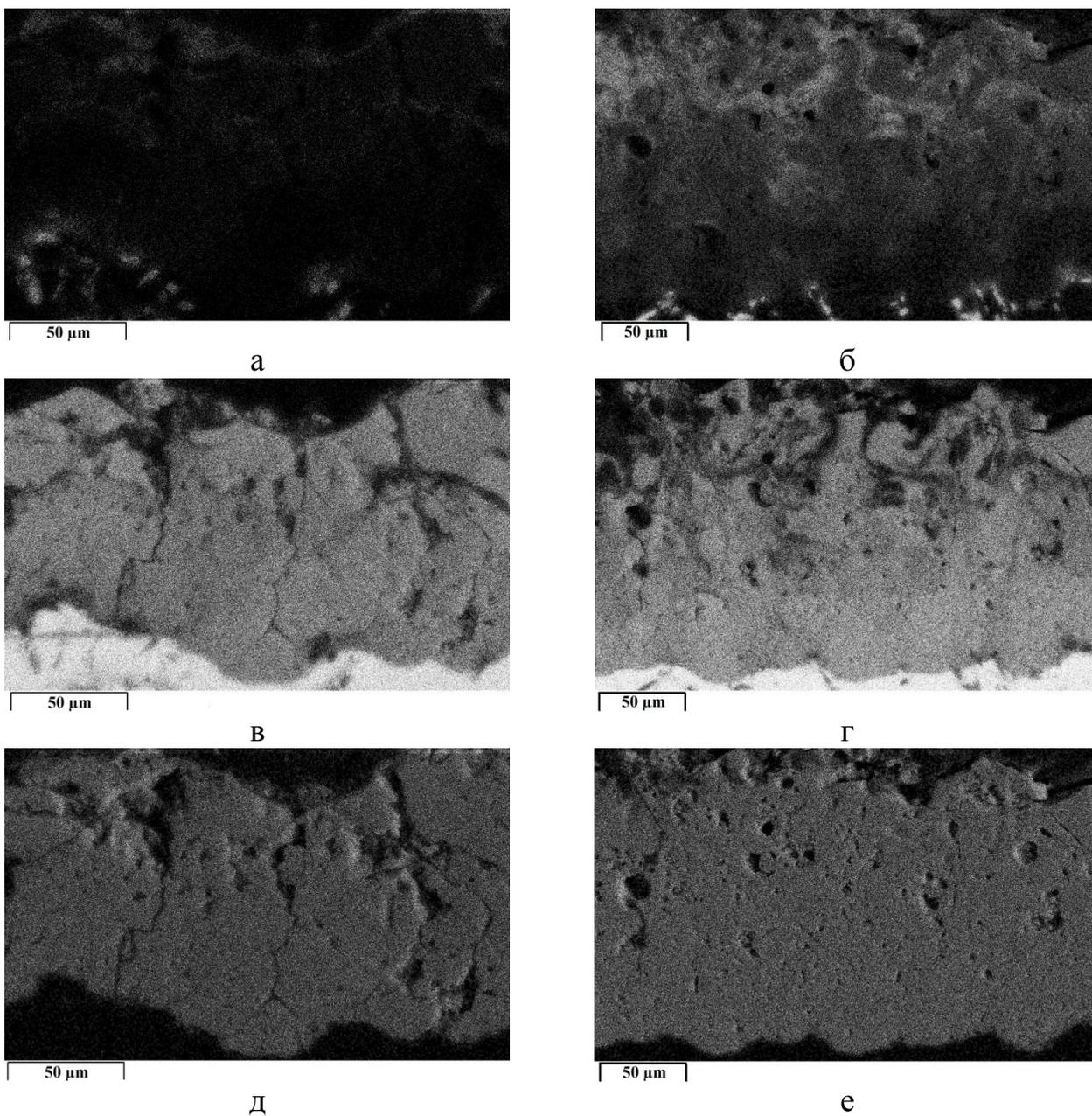


Рисунок 3.5 – Распределение кремния (*a* и *б*), алюминия (*в* и *г*) и кислорода (*д* и *е*) в поперечном шлифе оксидного слоя на сплаве АК9пч: *a*, *в*, *д* – сформированного в базовом электролите; *б*, *г*, *е* – сформированного с добавкой 3 г/л наночастиц SiO₂ в электролит

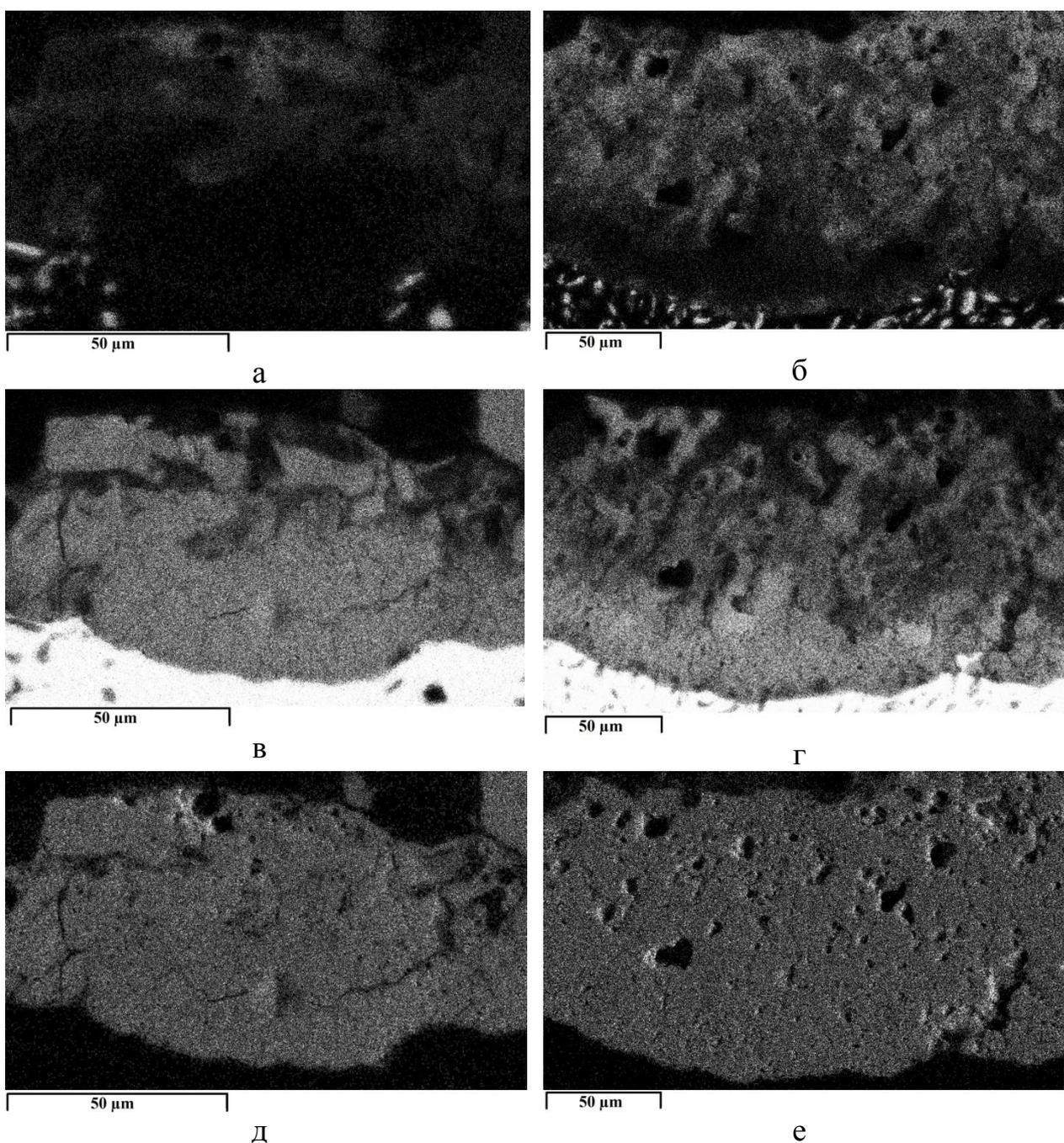


Рисунок 3.6 – Распределение кремния (*а* и *б*), алюминия (*в* и *г*) и кислорода (*д* и *е*) в поперечном шлифе оксидного слоя на сплаве АК12пч: *а*, *в*, *д* – сформированного в базовом электролите; *б*, *г*, *е* – сформированного с добавкой 3 г/л наночастиц SiO₂ в электролит

Данный эффект характерен для обоих изученных сплавов именно для концентрации добавки 3 г/л наночастиц SiO₂ в электролит. В отличие от кремния и алюминия, распределение кислорода практически не зависит от добавки наночастиц в электролит и идентично – случаям варианта состава

электролита – без добавки наночастиц SiO_2 и с введением добавки наночастиц SiO_2 в электролит (рис. 3.5, *д* и *е* и 3.6, *д* и *е*).

Полученные результаты совпадают с результатами известных исследований, в которых также отмечен факт осаждения компонентов электролита в оксидный слой.

Для анализа характера осаждения вещества наночастиц в оксидный слой выполнен количественный анализ содержания элементов Si, Al и O в оксидных слоях. Результаты представлены в таблицах 3.1–3.2.

На всех исследованных сплавах установлено, что введение добавки наночастиц SiO_2 в электролит приводит к насыщению оксидного слоя кремнием, особенно в наружной зоне оксидного слоя. Содержание Si во внутренней и внешней зонах оксидных слоев при введении наночастиц SiO_2 в электролит возрастает в 2...5 раз относительно базового варианта.

Введение добавки наночастиц в электролит наночастиц SiO_2 приводит к замещению Al на Si в оксидном слое и повышению неоднородности распределения этих элементов в слое. Содержание кислорода при этом в оксидном слое практически постоянное и не зависит от добавки наночастиц SiO_2 в электролит. Кроме того, на всех сплавах выявлен экстремум (максимум) содержания кремния в оксидных слоях при концентрации добавки наночастиц SiO_2 3 г/л.

Таблица 3.1 – Концентрации (масс. %) элементов и неоднородность их распределения в оксидных слоях на сплаве АК9пч в зависимости от добавки наночастиц SiO₂ в электролите

[SiO ₂], г/л		внутренняя зона МДО-слоя (innersublayer)**			внешняя зона МДО-слоя (outersublayer)**			МДО-слой в целом		
		Si	Al	O	Si	Al	O	Si	Al	O
0	Концентрация C _i ± ΔC*, масс. %	4,6± 2,1	51,4± 3,2	43,2± 1,6	8,3± 2,6	47,5± 5,5	43,8± 1	6,4±4	49,4± 5,6	43,5± 1,4
	Коэффициент вариации ΔP, %	26,1	3,6	2,2	17,9	6,6	1,3	35,7	6,5	1,9
1	Концентрация C _i ± ΔC*, масс. %	8,4± 6,6	43,4± 8,1	46,8± 1,6	16,5± 7,2	33,4± 9	47,5± 2,4	12,4± 9,6	38,5± 11,9	47,1± 2,1
	Коэффициент вариации ΔP, %	46,4	10,9	2,1	25,3	15,7	2,9	46,4	18,4	2,6
3	Концентрация C _i ± ΔC*, масс. %	18,3± 12,4	34± 14,7	44,8± 7,2	23,3± 12,5	26,7± 14,2	45,5± 7,6	20,8± 12,8	30,4± 15,4	45,2± 7,3
	Коэффициент вариации ΔP, %	40	25,3	9,63	31,4	31,4	9,8	36,9	30,3	9,6

Таблица 3.1. Продолжение

[SiO ₂], г/л		внутренняя зона МДО-слоя (innersublayer)**			внешняя зона МДО-слоя (outersublayer)**			МДО-слой в целом		
		Si	Al	O	Si	Al	O	Si	Al	O
5	Концент рация C _i ± ΔC*, масс. %	12,5± 16,8	43,4± 16,9	44,4± 2,3	18,6± 17,1	34,3± 14,4	44,1± 7,8	15,4± 17,1	38,9± 17	44,3± 5,5
	Кoeffиц иент вариации ΔP,%	79,6	22,7	3,1	52,4	24,3	10,2	65,9	26	7,3
7	Концент рация C _i ± ΔC*, масс. %	6,6±1 1,4	48,2± 9,7	44,3± 5,3	10,1± 10,8	43,2± 12,9	45,1± 1,8	8,3± 11	45,7± 11,7	44,7± 3,8
	Кoeffиц иент вариации ΔP,%	98	11,5	6,8	61,7	17,4	2,3	77,8	15,1	5,1

*статистические погрешности определены при доверительной вероятности 0,9

** условное деление слоя на внутреннюю и внешнюю зоны показано в разделе 2.6.

Таблица 3.2 – Концентрации (масс. %) элементов и неоднородность их распределения в оксидных слоях на сплаве АК12пч в зависимости от добавки наночастиц SiO₂ в электролите

[SiO ₂], г/л		внутренняя зона МДО-слоя (innersublayer)**			внешняя зона МДО-слоя (outersublayer)**			МДО-слой в целом		
		Si	Al	O	Si	Al	O	Si	Al	O
0	Концентрация C _i ± ΔC*, масс. %	5,1± 3,5	50,9± 2,9	43,5± 3,5	9,2± 4,5	44,7± 5,9	44,8± 1,9	7,1± 5,3	47,9± 6,9	44,1± 3
	Коэффициент вариации ΔP, %	40,6	3,4	4,8	28,8	7,7	2,5	44,5	8,7	4,1
1	Концентрация C _i ± ΔC*, масс. %	10,7± 7,7	43,1± 7,9	45,2± 4,1	19,4± 11,9	32,1± 6,3	44,7± 12,7	15± 12,2	37,8± 11,5	44,9± 9
	Коэффициент вариации ΔP, %	42,4	10,7	5,4	36,1	11,5	16,6	48,8	18,2	12,1
3	Концентрация C _i ± ΔC*, масс. %	14,4± 16,5	38,3± 16,1	46,7± 2,4	24,3± 5,9	24,6± 7,5	48,7± 2,7	19,3± 14,8	31,5± 16,9	47,7± 3
	Коэффициент вариации ΔP, %	67,9	24,9	3,1	14,2	18	3,2	45,9	32,1	3,8

Таблица 3.2. Продолжение

[SiO ₂], г/л		внутренняя зона МДО-слоя (innersublayer)**			внешняя зона МДО-слоя (outersublayer)**			МДО-слой в целом		
		Si	Al	O	Si	Al	O	Si	Al	O
5	Концент рация C _i ± ΔC*, масс. %	12,6± 13	40,7± 15,7	46± 4,1	24,1± 13,3	26,2± 15,6	47,9± 2,8	18,4± 23,9	33,4± 28,7	46,9± 3,7
	Кoeffиц иент вариации ΔP,%	103,7	26,8	5,2	55,2	26,7	3,4	77,8	51,1	4,7
7	Концент рация C _i ± ΔC*, масс. %	11,1± 8,5	39,6± 11,8	47±2, 3	23,1± 12,4	24,8± 14,5	48,1± 1,7	17,1± 14,4	32,2± 17,9	47,5± 2,2
	Кoeffиц иент вариации ΔP,%	45,2	17,6	2,9	31,7	34,5	2,1	50,6	33,4	2,7

*статистические погрешности определены при доверительной вероятности 0,9.

** условное деление слоя на внутреннюю и внешнюю зоны показано в разделе 2.6.

3.4 Микротвердость оксидных слоев

Результаты измерений микротвердости $HV_{0,1}$ оксидных слоев, полученных при различных концентрациях нанопорошка SiO_2 в электролите, представлены в таблицах 3.3–3.4. Средние значения и погрешности определены по 15 измерениям при доверительной вероятности 0,9.

Таблица 3.3 – Микротвердость оксидных слоев, сформированных при различных концентрациях добавки SiO_2 в электролите, на сплаве АК9пч

Параметр [SiO ₂], г/л	0	1	3	5	7
Микротвердость , $HV_{0,1}$, МПа	437	597	725	583	572
СКО, МПа	94,9	86,5	85,1	146,2	153,4
$\Delta HV_{0,1}$, МПа	129	117	115	198	208
Коэффициент вариации ΔP , %	21,7	14,5	11,7	25,1	26,8
Коэффициент влияния $\Delta HV_{0,1B}$, %	–	36,5	66,3	33,3	30,9

Таблица 3.4 – Микротвердость оксидных слоев, сформированных при различных концентрациях добавки SiO_2 в электролите, на сплаве АК12пч

Параметр [SiO ₂], г/л	0	1	3	5	7
Микротвердость , $HV_{0,1}$, МПа	450	621	711	495	510
СКО, МПа	99	124,1	101,7	101	189,1
$\Delta HV_{0,1}$, МПа	134	168	138	137	256
Коэффициент вариации ΔP , %	22	20	14,3	20,4	37,1
Коэффициент влияния $\Delta HV_{0,1B}$, %	–	37,9	58,0	10,1	13,3

Влияние добавки наночастиц SiO_2 в электролит на микротвердость формируемого оксидного слоя нелинейное.

На всех образцах зафиксировано повышение микротвердости при концентрациях нанопорошка SiO_2 в электролите в диапазоне концентраций 1–3 г/л.

Максимальные значения микротвердости оксидных слоев достигаются при концентрации наночастиц SiO_2 в электролите 3 г/л. При этой же концентрации добавки в электролит наночастиц SiO_2 для всех исследованных сплавов достигаются наименьшие значения коэффициента вариации микротвердости оксидных слоев, что свидетельствует о повышении однородности их механических свойств. При синтезе оксидных слоев в электролите с концентрацией наночастиц SiO_2 1–3 г/л повышение микротвердости достигает 25...70% в зависимости от алюминиево-кремниевого сплава подложки.

Увеличение концентрации наночастиц SiO_2 в электролите выше значения 3 г/л (до 5...7 г/л) приводит к снижению микротвердости оксидного слоя.

3.5 Морфология поверхности оксидных слоев

Результаты исследований с использованием лазерного конфокального сканирующего микроскопа Olympus IMS LEXT OLS4000 показали, что морфология поверхности оксидных слоёв, сформированных в электролитах с различным содержанием нанопорошка SiO_2 , сильно отличается.

Влияние добавки нанопорошка SiO_2 в электролит на шероховатость имеет нелинейный характер – на всех сплавах наблюдается выраженный экстремум (минимум) шероховатости поверхности оксидных слоев при концентрации 3 г/л наночастиц SiO_2 в электролите. Сравнение профилей поверхности оксидных слоев, сформированных на сплаве АК9пч с разным количеством наночастиц в электролите, приведено на рис. 3.7 Характер изменения шероховатости поверхности для АК12пч аналогичен.

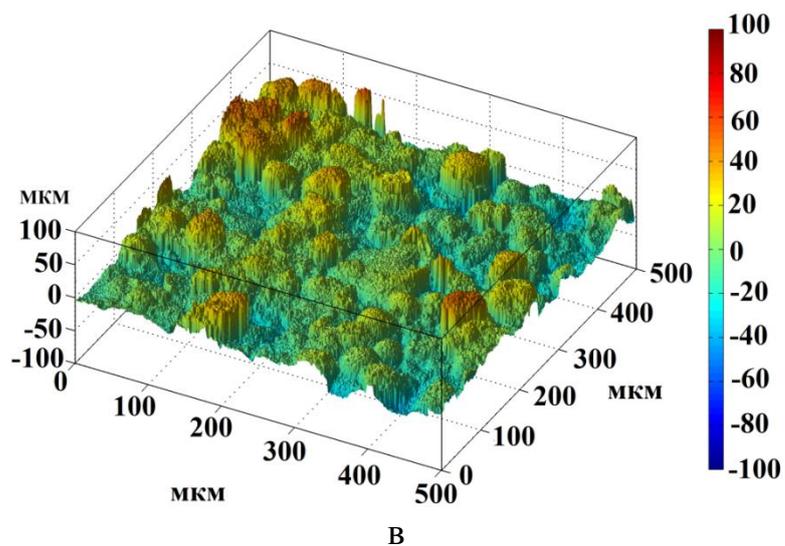
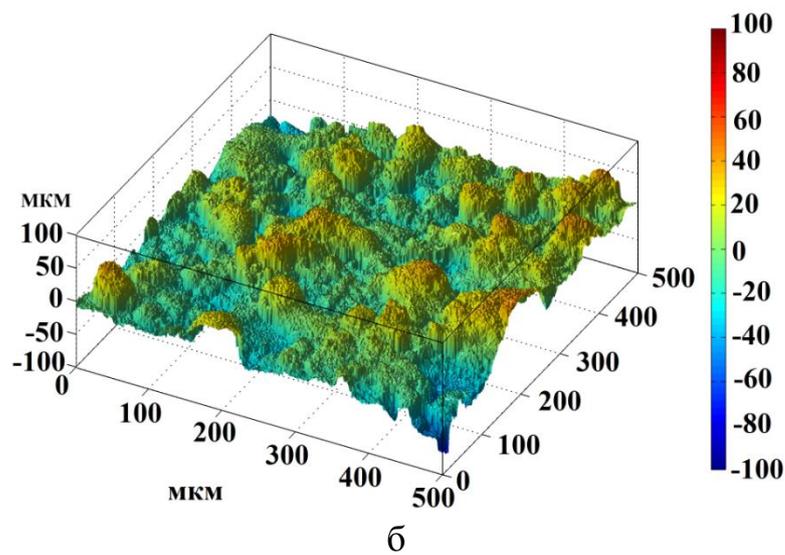
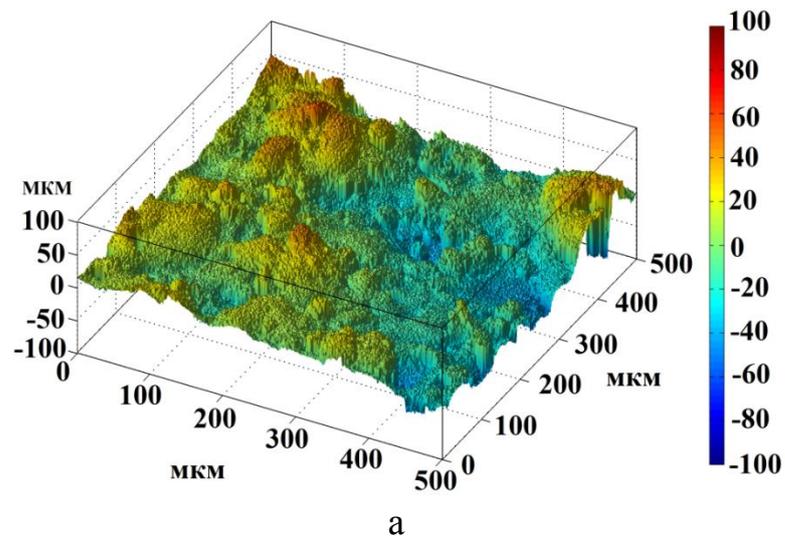


Рис 3.7 – Профиль поверхности оксидных слоев на сплаве АК9пч полученных в электролите: а – без добавки нано-SiO₂; б – с добавкой 3 г/л нано-SiO₂; в – с добавкой нано-SiO₂ 7 г/л

Для количественного сравнения микропрофилей исследованных оксидных слоёв использовали стандарт ISO 25178 для определения шероховатости поверхности по всей площадке сканирования. Определены среднеарифметические (S_a , мкм) значения высоты микропрофиля поверхности, результаты приведены на рис. 3.8.

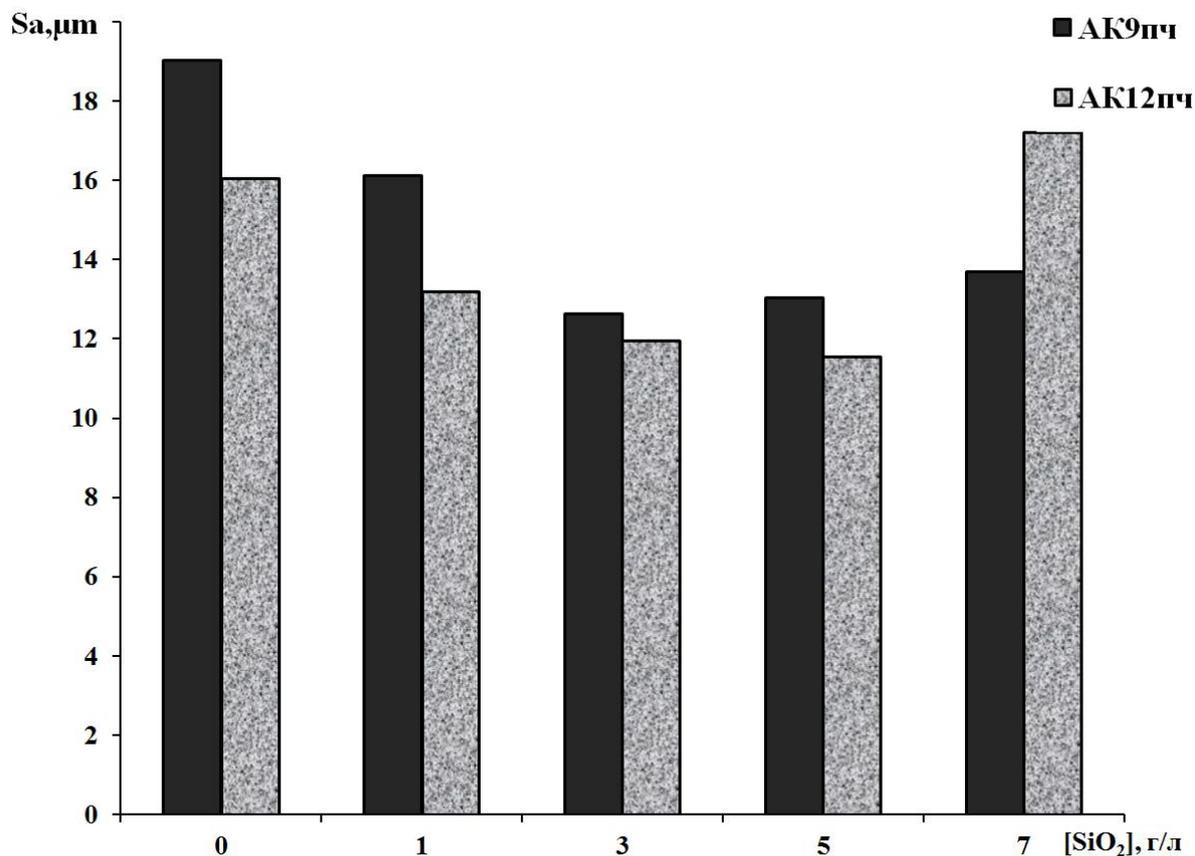


Рисунок 3.8 – Среднеарифметическое значение высоты профиля поверхности (S_a , мкм) оксидных слоев на сплавах АК6М2, АК9пч и Ак12пч в зависимости от концентрации наночастиц SiO_2 в электролите

Шероховатость оксидного слоя имеет экстремум (минимум) при содержании наночастиц SiO_2 в электролите 3–5 г/л для обоихсилуминов. Увеличение или уменьшение содержания нанопорошка SiO_2 в электролите относительно этих значений приводит к увеличению шероховатости поверхности оксидных слоев на рассматриваемых сплавах.

Минимум шероховатости поверхности оксидных слоев обнаружен при концентрации наночастиц в электролите 3 г/л и совпадает с максимумом микротвердости, а также наилучшей поперечной структурой оксидного слоя.

3.6 Износостойкость оксидных слоев

Результаты трибологических испытаний приведены на рисунках 3.9–3.10.

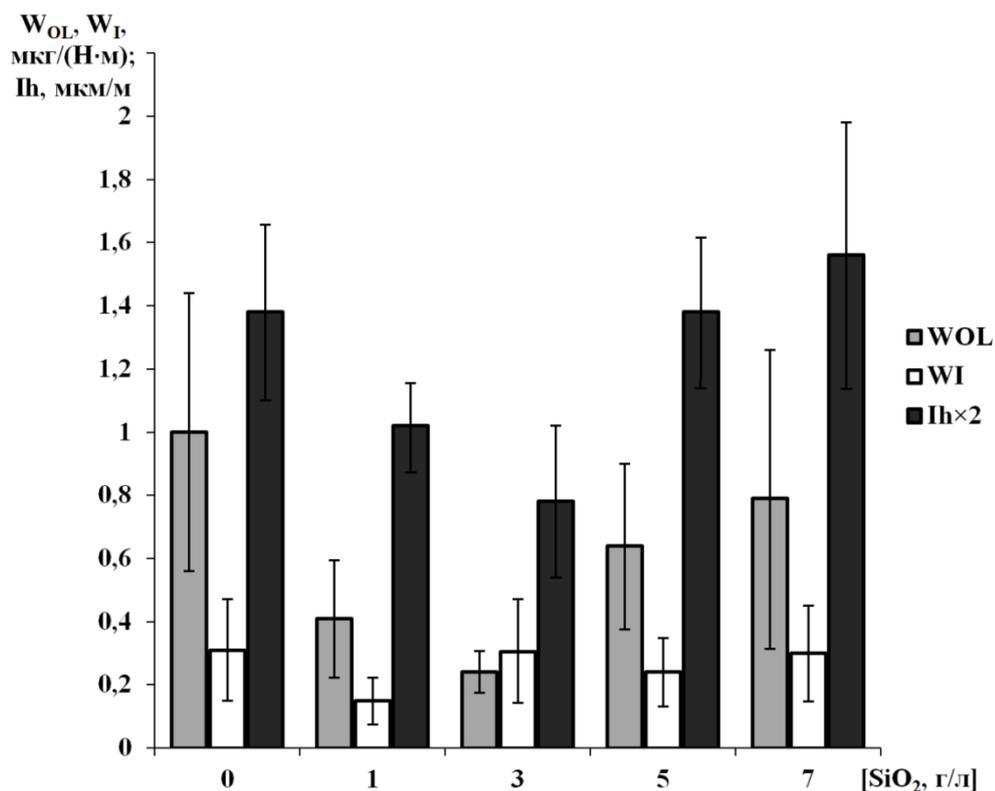


Рисунок 3.9 – Приведенный износ оксидного слоя (W_{OL} , мкг/(Н·м)), индентора (W_I , мкг/(Н·м)) и линейная интенсивность изнашивания (I_h , мкм/м) на сплаве АК9пч в зависимости от содержания нанодисперсного SiO₂ в электролите

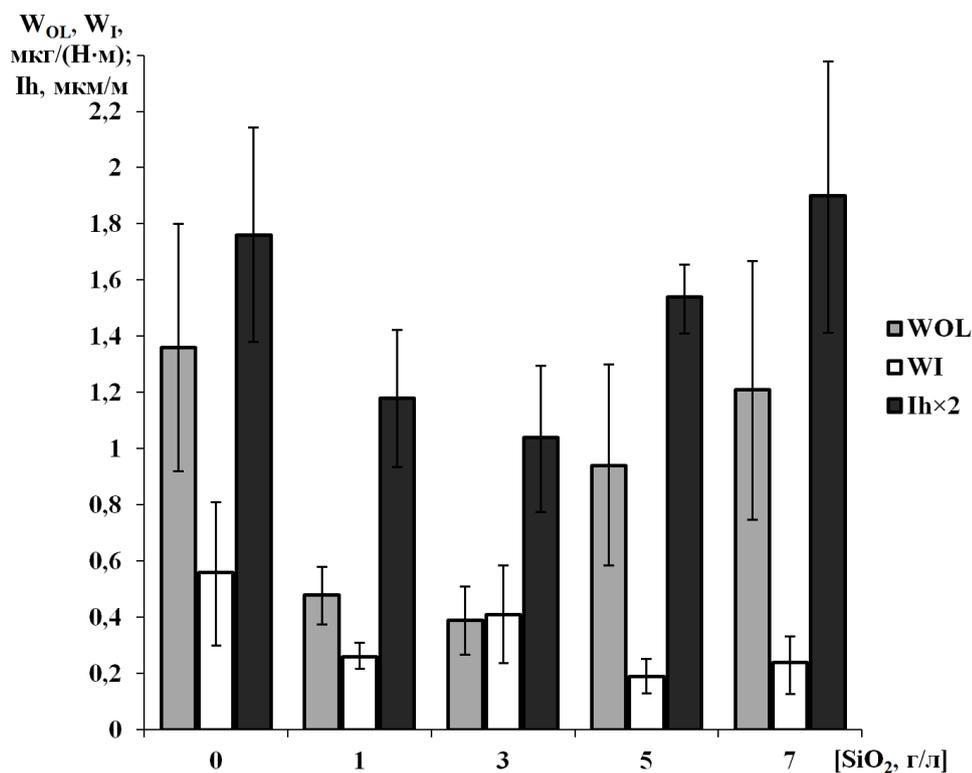


Рисунок 3.10 – Приведенный износ оксидного слоя (W_{OL} , мкг/(Н·м)), индентора (W_I , мкг/(Н·м)) и линейная интенсивность изнашивания (I_h , мкм/м) на сплаве АК12пч в зависимости от содержания нанодисперсного SiO₂ в электролите

При концентрациях 1 г/л и 3 г/л наночастиц SiO₂ в электролите достигнута наилучшая износостойкость пары трения «индентор– оксидный слой». Однако при добавках 1 г/л и 3 г/л пара трения имеет разное лимитирующее тело. При добавке 1 г/л наночастиц SiO₂ в электролит достигнута наименьшая интенсивность изнашивания индентора в серии, а при добавке 3 г/л наблюдается минимальная интенсивность износа оксидного слоя. Но при добавке 3 г/л износ индентора увеличился по сравнению с базовым вариантом примерно на 40% (и примерно в 2 раза по сравнению с добавкой 1 г/л). То есть в данном опыте лимитирующим элементом пары трения является индентор. Учитывая, что твердость поверхности индентора составляет 62...65HRc, что соответствует \approx HV 700...800 МПа, то микротвердость МДО-слоя должна быть сопоставимой или превышать эту величину, так как в такой паре трения износ индентора выше, чем оксидного слоя. Тем не менее, общая износостойкость пары значительно улучшилась, о

чем свидетельствует минимальное значение линейной интенсивности изнашивания I_h .

Повышение концентрации наночастиц SiO_2 до 5–7 г/л в электролите не дает улучшения трибологических характеристик, а, напротив, приводит к ухудшению износостойкости оксидного слоя. Вышеописанные закономерности изменений износостойкости пары трения «оксидный слой–электролит» являются общими для обоих сплавов.

3.7 Обсуждение и обобщение результатов исследований влияния добавок наночастиц SiO_2 в электролит на структуру и свойства оксидных слоев

Скорость формирования оксидных слоев

На рисунках 3.1–3.2 для рассматриваемых силуминов можно отметить общую закономерность роста оксидного слоя, схематично изображенную на рис. 3.11, и выделить три характерные фазы процесса МДО силуминов:

а) начальную, так называемую «пассивирующую» фазу МДО-процесса или фазу формирования барьерного слоя [34], характеризующуюся небольшими значениями прироста толщины оксидного слоя (зона *Li* промежутков времени t_1)

б) основную фазу МДО-процесса, характеризующуюся практически линейным и значительно более протяженным по сравнению с первой фазой приростом толщины оксидного слоя за время оксидирования (зона *Ли* промежутков времени t_2).

в) завершающую фазу МДО-процесса, когда с течением времени при неизменных параметрах процесса прироста толщины оксидного слоя практически не наблюдаются (зона *III*).

Такое разделение на фазы процесса МДО силуминов соответствует физическим особенностям МДО, когда в первой фазе формируется начальный, так называемый «переходный» или «барьерный» слой [34], после

формирования которого начинается образование основного, «рабочего» слоя.

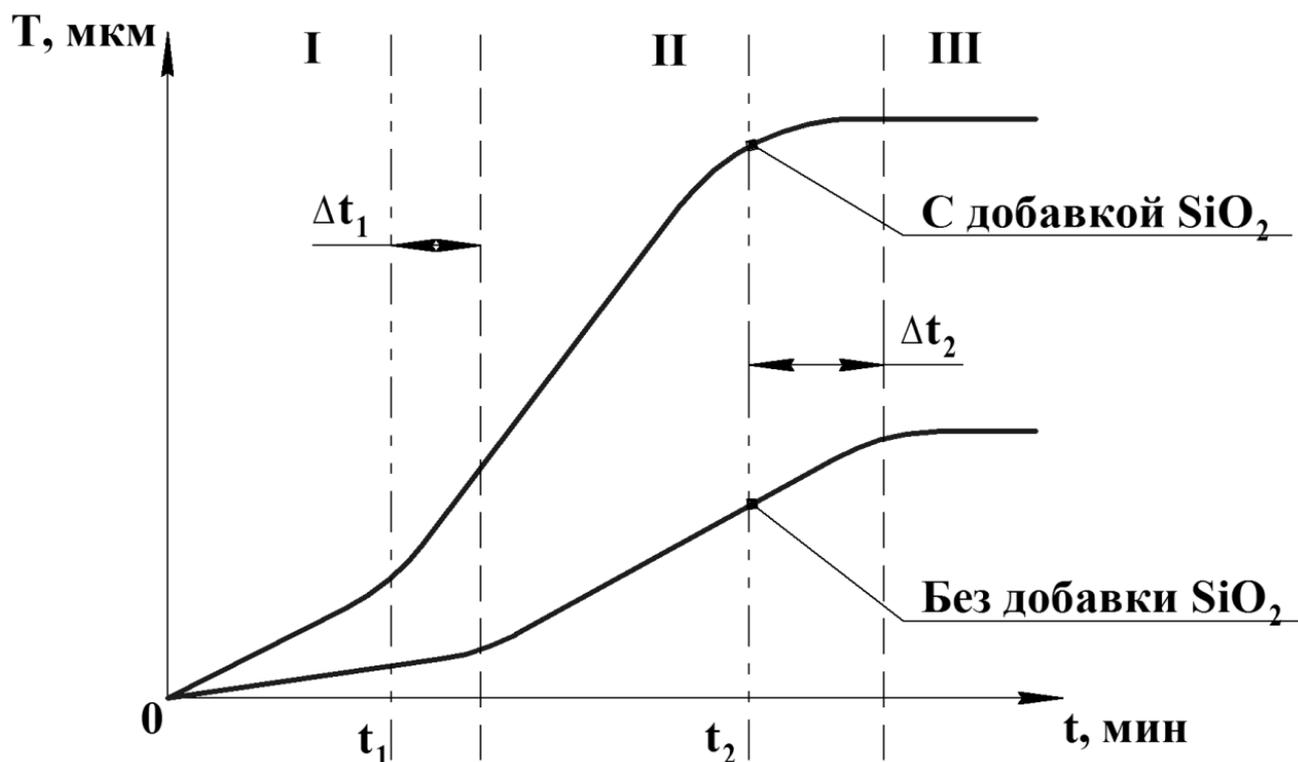


Рисунок 3.11 – Схематичная зависимость толщины оксидного слоя (T , мкм) от длительности МДО (t , мин) в том числе при добавке наночастиц SiO_2

Кроме того, выявленная закономерность роста оксидного слоя при МДО в три стадии на доэвтектических и эвтектическом силуминах аналогична таковой, например, при оксидировании деформируемых сплавов типа Д16 (Д16Т), АМг2, В95 и других [34], что говорит о схожести физико-химических процессов при МДО разных алюминиевых сплавов.

При введении в электролит добавки наночастиц SiO_2 наблюдается интенсификация процесса формирования оксидного слоя, главным образом, во время второй фазы МДО-процесса (разница во времени – Δt_2 на рис. 3.11) и увеличение предельно достижимой толщины оксидного слоя без изменения электротехнических параметров процесса. Кроме того, сокращается начальная фаза формирования барьерного слоя на оксидируемой подложке (разница во времени – Δt_1 на рис. 3.11).

По-видимому, это является следствием изменения характеристик микродуговых разрядов (МДР) – интенсивности их горения и поверхностной плотности.

МДО-процесс сопровождается искрением и горением микродуговых разрядов как результат пробоя формирующейся оксидного слоя, газового разряда на границе раздела «оксидный слой – электролит», горением так называемого контактно-тлеющего разряда (на поверхности оксидного слоя, но без пробоя до подложки) и любой их комбинации, что является уникальной особенностью МДО-процесса [34]. На протяжении всего процесса МДО цвет, интенсивность и плотность МДР на поверхности постоянно меняется, что хорошо наблюдается визуально. Ерохин и соавторы [94-96] предполагают, что, скорее всего, причина изменения цвета микроразрядов в зависимости от продолжительности процесса связана с ионной эмиссией из расплава оксидного слоя. Когда оксидный слой утолщается, меньше тепла передается на алюминиевую подложку, а больше поглощается самим слоем. Высокие скорости нагрева и последующего охлаждения, развиваемые на аноде (образце), позволяют оксидному слою частично плавиться, в результате чего возникает ионная эмиссия. Вероятно, изменения характеристик МДР под влиянием наночастиц SiO_2 в электролите связаны также с дополнительной ионной эмиссией от диссоциации наночастиц SiO_2 в области пробоя. На изменения характеристик микродуговых разрядов указывают изменения микрорельефа поверхности оксидных слоев.

Характерно нелинейное влияние концентрации наночастиц SiO_2 в электролите на рост оксидного слоя: при увеличении её до определённых значений, интенсивность синтеза оксидного слоя растёт почти пропорционально повышению концентрации, это особенно характерно для второй фазы роста оксидного слоя. Но затем интенсивность его формирования увеличивается непропорционально повышению концентрации нанопорошка SiO_2 в электролите. Изменение влияния нанодобавки SiO_2 на прирост производительности процесса МДО позволяет предположить существование

некоторой концентрации наночастиц SiO_2 в электролите и, следовательно, в реакционной зоне, соответствующей насыщению этой зоны и достижению предельного влияния наночастиц SiO_2 на микродуговой разряд. То есть максимально возможному влиянию наночастиц диоксида кремния на реакцию окисления под действием МДР. Превышение этой концентрации приводит к усилению массообменных процессов и процессов осаждения компонентов электролита и продуктов их диссоциации в оксидный слой, но негативно сказывается именно на процессах химического окисления базового сплава, о чем свидетельствуют данные рентгенофазового анализа и рентгеноспектрального микроанализа.

Кроме того, вероятное более длительное тепловое воздействие от микродуговых разрядов, возникающих под влиянием наночастиц SiO_2 в электролите, приводит к увеличению времени протекания химических реакций окисления подложки при повышенных и высоких температурах. Это обуславливает более интенсивное образование барьерного слоя и более интенсивный рост оксидного слоя во время *I* и *II* фаз процесса МДО (рис. 3.11).

Таким образом, изменение динамики роста оксидного слоя связано с изменением характеристик микродуговых разрядов и условий формирования оксидного слоя под влиянием наночастиц SiO_2 в электролите.

Механизм влияния наночастиц SiO_2 на процессы зажигания и горения микродуговых разрядов однозначно не выявлен и требует дополнительных исследований.

Структура и химический состав оксидных слоев

С повышением температуры в области формирования оксидного слоя интенсифицируются процессы массообмена и осаждения компонентов электролита в оксидных слой. О возрастании роли массообменных процессов и насыщения оксидного слоя рекомбинированными продуктами электролита и веществом наночастиц свидетельствуют данные рентгеноспектрального

микроанализа (табл. 3.1–3.2), из которых видно, что с увеличением концентрация наночастиц SiO_2 в электролите возрастает содержание кремния в оксидном слое. Показательно, что при повышении концентрации наночастиц SiO_2 в электролите более 3 г/л продолжается тенденция увеличения предельной толщины оксидного слоя и скорости его формирования, но наблюдается обратное смещение фазового состава в более низкотемпературную область. Это свидетельствует об изменении доминирующего механизма воздействия наночастиц SiO_2 на микродуговые разряды и процесс формирования оксидного слоя. Результаты рентгеноспектрального и рентгенофазового анализа показали, что при концентрациях наночастиц SiO_2 5–7 г/л в электролите значительно возрастает содержание кремния и кремнийсодержащих метастабильных соединений в оксидном слое по сравнению с базовым вариантом с одновременным уменьшением корунда и тридимита. В свою очередь, эти процессы приводят к более существенному и быстрому насыщению оксидного слоя именно тугоплавкими и электроизоляционными фазами (силлиманитом, муллитом и другими алюмосиликатами), что дает значительный прирост толщины и увеличение скорости роста оксидного слоя и сокращает время формирования слоя предельной толщины.

Более быстрое окончание процесса МДО и переход в область дуговых разрядов при концентрациях добавки SiO_2 в электролит 5–7 г/л, при котором не происходит значительное увеличение толщины МДО-слоя, но ухудшается качество слоя и образуются многочисленные поверхностные дефекты, видимо, связано с преобладанием диэлектрических метастабильных фаз в оксидном слое, например, муллита. Эти фазы существенно повышают сопротивление пробой и приводят к снижению эффективности воздействия МДР на обрабатываемую поверхность, а также провоцируют их переход в дуговую область [34].

Улучшение поперечной макроструктуры и повышение сплошности оксидных слоев под влиянием наночастиц SiO_2 в электролите (раздел 3.2) несмотря на образование в оксидных слоях дополнительных фаз с различными

удельными объемами говорит о том, что имеют место не только процессы осаждения вещества наночастиц в оксидный слой, но и изменение температурных условий формирования оксидного слоя в сторону повышения эффективных температур. Причем наличие оптимума (экстремума) качества структуры при концентрации добавки наночастиц SiO_2 3 г/л говорит о двух механизмах влияния наночастиц SiO_2 на процесс формирования оксидного слоя и о смене доминирующего механизма влияния наночастиц SiO_2 при превышении определенной концентрации наночастиц SiO_2 в электролите.

Таким образом, установлено, что добавки наночастиц SiO_2 в электролит значительно влияют на процесс микродугового оксидирования, элементный и фазовый состав, структуру формирующихся при МДО оксидных слоев на алюминиево-кремниевых сплавах, вплоть до появления условий для образования фаз сверхвысокого давления.

Износостойкость оксидных слоев

Улучшение поперечной макроструктуры и повышение микротвердости состава оксидных слоев объясняет существенное повышение механических и трибологических свойств модифицированных оксидных слоев, т.к. именно эти параметры, в значительной степени, обуславливают способность материала работать в парах трения.

Микротвердость оксидных слоев, полученных в электролитах с концентрацией наночастиц SiO_2 1–3 г/л, повысилась, что, возможно, связано с положительным влиянием ромбической фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, т.к. известно, что ромбическая фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ улучшает механические и трибологические свойства, а кубическая γ - и кубическая гранецентрированная γ' -фазы Al_2O_3 , а также муллит – ухудшают [34]. При повышении концентрации добавки наночастиц SiO_2 свыше 3 г/л в электролит, судя по данным испытаний,

уменьшается содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что ожидаемо негативно сказывается на микротвердости оксидного слоя.

Заключая, можно утверждать, что выявленное после модифицирования электролита наночастицами SiO_2 повышение износостойкости оксидного слоя и стального индентора является следствием повышения микротвердости оксидного слоя и улучшением его структуры, а, именно, снижением количества различных структурных дефектов. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению количества образующихся абразивных частиц в зоне трения и, следовательно, уменьшает абразивный износ обоих тел пары трения.

3.8 Некоторые примеры практической реализации МДО силуминов

Эффект «залечивания» дефектов сплава при МДО силуминов

В ходе исследования МДО силуминов достаточно ярко проявился эффект «залечивания» дефектов сплава оксидным слоем. Этот эффект заключается в зарастании литейных пор сплава при формировании оксидного слоя (рис. 3.12).

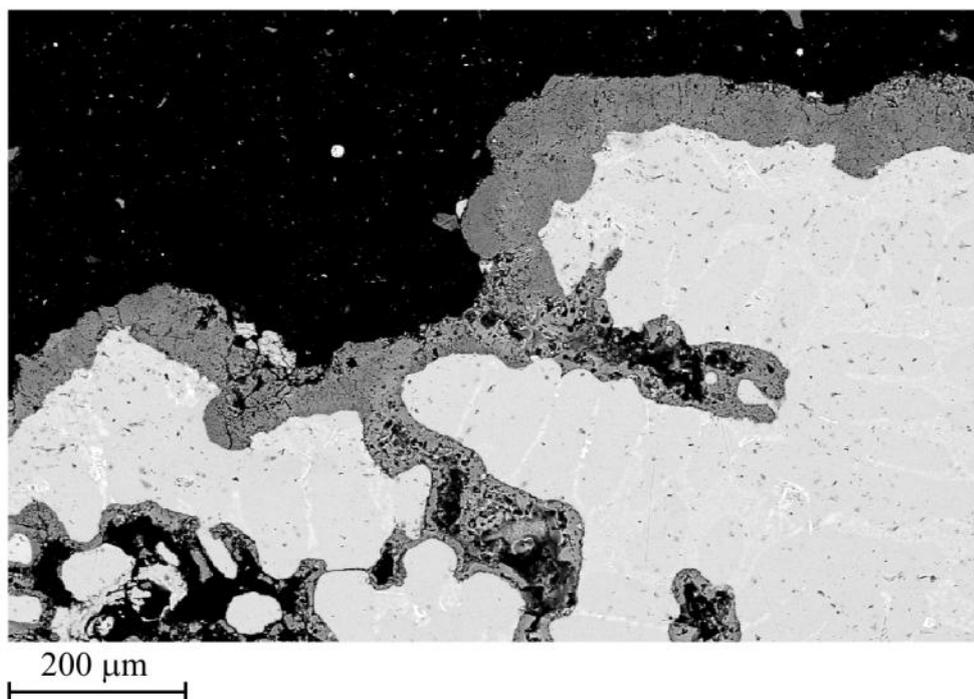


Рисунок 3.12– «Залечивание» литейных дефектов сплава АК9 оксидным слоем при МДО

Интерес к данному эффекту обусловлен его практической применимостью.

Во-первых, силумины, являясь основным типом литейных алюминиевых сплавов, зачастую отливаются с дефектами. Эффект «залечивания» пор при МДО позволяет в некоторых случаях не повышать требования к качеству отливки, а применить МДО. Это может дать экономический эффект, связанный с дороговизной модернизации литейного процесса.

Во-вторых, эффект «залечивания» обеспечивает ремонтпригодность деталей, обработанных МДО.

Для оценки допустимости наличия приповерхностной пористости при микродуговом оксидировании доэвтектических алюминиево-кремниевых сплавов были приготовлены образцы из сплавов АК6М2 и В124. Металлографический анализ позволяет отметить следующее.

На пористых отливках доэвтектических алюминиево-кремниевых сплавов обнаруживается эффект заполнения сложных приповерхностных пор

материалом оксидного слоя в процессе микродугового оксидирования (залечивание пор). На рис. 3.13 приведены примеры такого залечивания (линейный размер пор – до 300 мкм) при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов В124 (фото №1) и АК6М2 (фото №2, №3 и №4). Твердость заоксидированных участков в порах составляет величину 627...762HV_{0,1}, что близко к значениям твердости на поверхности 762...894HV_{0,1} (данные по твердости получены для сплава АК6М2).

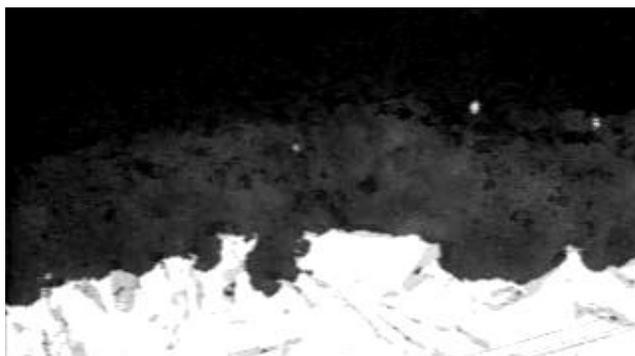


Фото № 1. Сплав В124, ×100

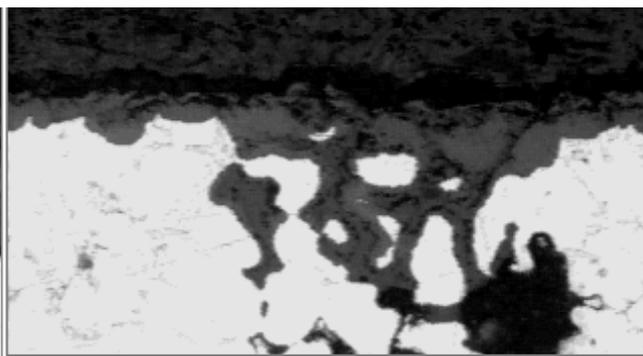


Фото № 2. Сплав АК6М2, ×100

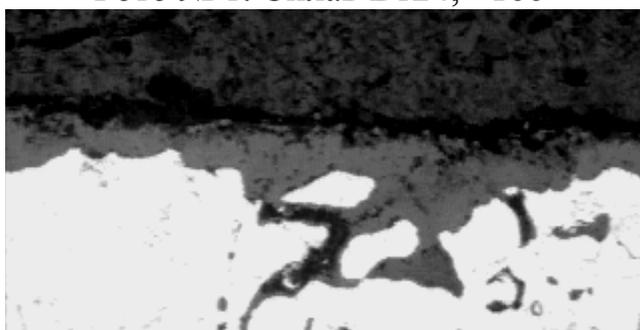


Фото №3. Сплав АК6М2, ×100

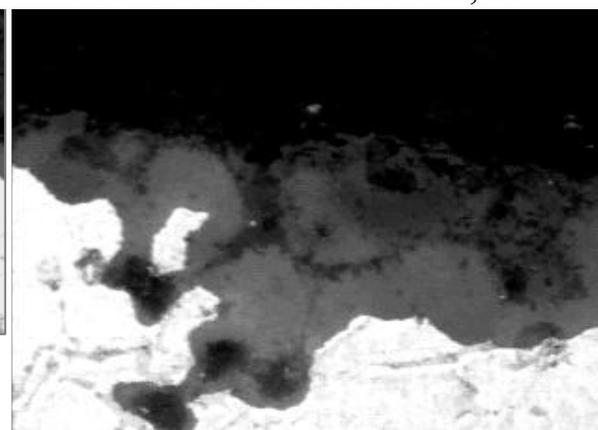


Фото №4. Сплав АК6М2, ×200

Рисунок 3.13 – Примеры залечивания сложных приповерхностных пор при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов В124 (фото №1) и АК6М2 (фото №2, №3 и №4)

Очевидно, что этот эффект делает процесс получения МДО-слоев устойчивым к такого вида дефектам. Действительно, при наличии пористости с размером пор до 300 мкм сплошность МДО-слоя не нарушается, а его адгезия будет, по крайней мере, не хуже, чем на образцах без пор (см. рисунок и результаты замеров твердости). Отметим, что сложный профиль границы

раздела «основа – оксидный слой» даже повышает механическое сцепление оксидного слоя с подложкой.

Таким образом, технология МДО обеспечивает образование качественных оксидных слоев при пористости по крайней мере до 2 баллов (диаметр пор 100–200 мкм, 8 пор на см²), а существующие требования к качеству алюминиевых отливок по пористости для образования качественных МДО-слоев являются достаточными.

В связи с важностью данного эффекта был проведен дополнительный эксперимент. Исходя из целей и методики, объектом исследования являлась проволока из чистого электротехнического алюминия. Эксперимент проведен по следующей методике.

1. Производится МДО алюминиевой проволоки. Оксидный слой исследуется с помощью электронной микроскопии. Фото МДО-слоя на проводе, полученное с помощью электронного микроскопа CarlZeissSigma 02-09 приведено на рисунке 3.13.

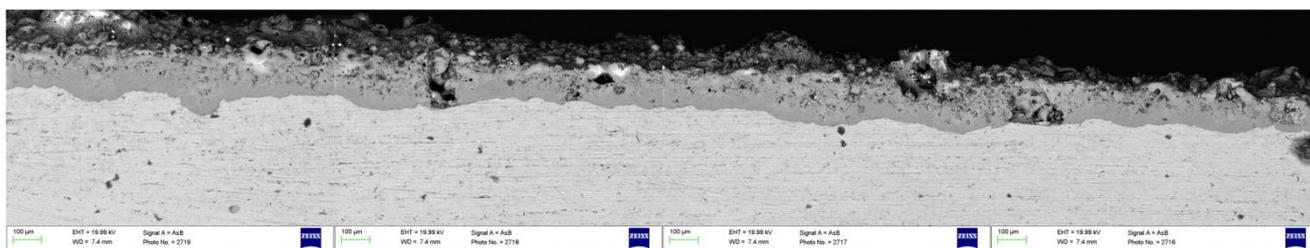


Рисунок 3.13– МДО слой на алюминиевой проволоке

Анализ рисунка 3.13 показывает достаточно МДО-слой толщиной около 100 мкм на поверхности провода с хорошими характеристиками сплошности. То есть практически не наблюдается отслоение, трещины и раковины в оксидном слое.

2. После МДО производится деформация (изгиб) проволоки с целью разрушения оксидного слоя. Панорамное фото МДО-слоя на проводе после деформации приведено на рисунке 3.14

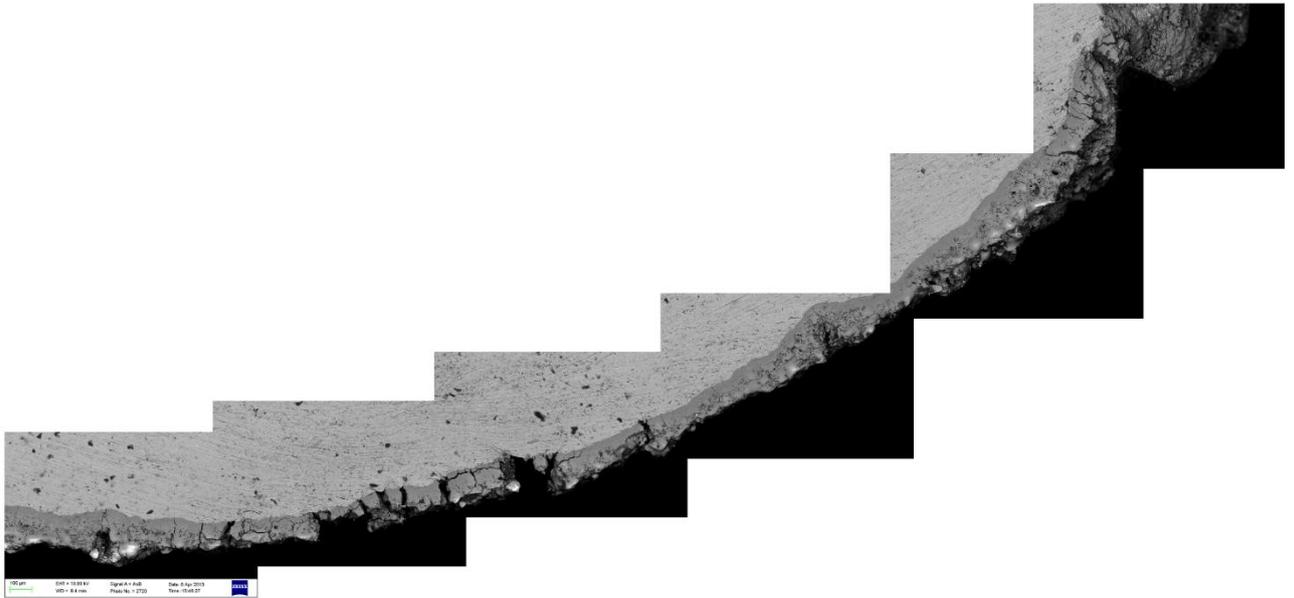


Рисунок 3.14–Панорамное фото МДО-слоя на алюминиевой проволоке после изгиба

Рисунок 3.14 показывает разрушение оксидного слоя, являющееся следствием неупругой деформации подложки. Керамика, как известно, не обладает способностью к пластической деформации, поэтому имеет место разрушение, выраженное в виде отслоения и растрескивания оксидного слоя.

3. Производится повторное оксидирование деформированного провода после изгиба и подготовка шлифа для электронного микроскопа. Шлиф производится в том же самом месте, где с помощью электронного микроскопа сделаны фотографии МДО-слоя после деформации. Панорамная фотография МДО-слоя после повторного оксидирования показана на рисунке 3.15.

На рисунке 3.15 видно восстановление целостности разрушенного оксидного слоя после повторного оксидирования. То есть, эффект «залечивания» оксидного слоя может быть использован для ремонта и восстановления алюминиевых деталей по технологии МДО в том числе в случае значительного разрушения МДО-слоя. Таким образом, эффект «залечивания» оксидным слоем дефектов сплава и самого оксидного слоя может быть практически применен при МДО отливок невысокого качества, а также при ремонте оксидных слоев.

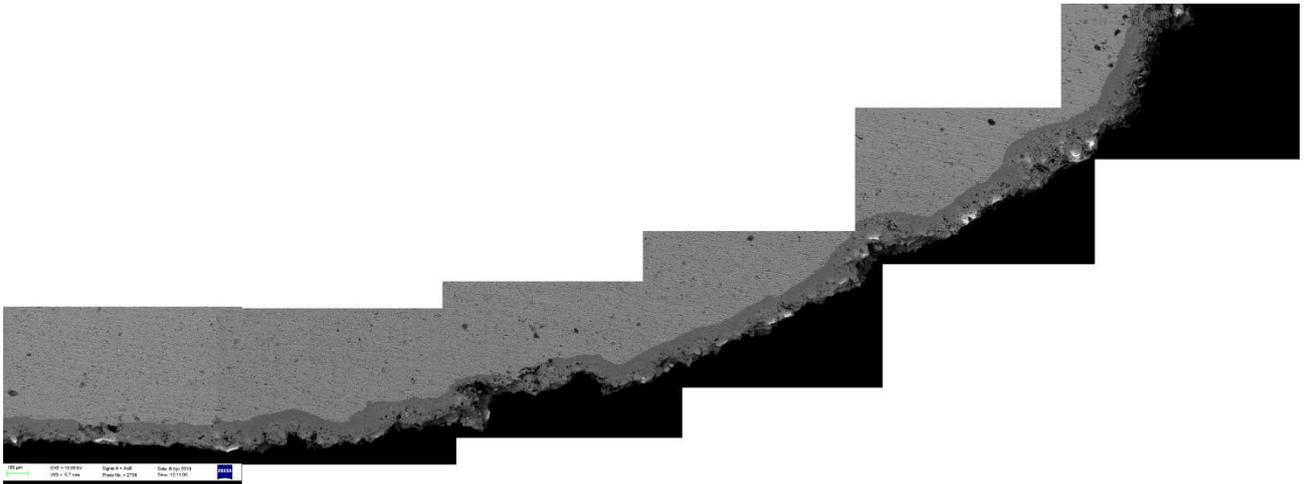


Рисунок 3.15– Панорамное фото разрушенного МДО-слоя на алюминиевом проводе после повторного оксидирования

Упрочнение поверхности лопаток промышленных вентиляторов, работающих в условиях коррозионного и эрозионного износа

МДО использовано для упрочнения поверхности лопаток промышленных вентиляторов, изготавливаемых из алюминиево-кремниевых сплавов. Лопатки вентиляторов упрочняются для продления срока службы в условиях коррозионных и эрозионных воздействий окружающей среды, а также температурных перепадов.

Коррозионная стойкость полученных на лопатке оксидных слоев в соляном тумане как минимум не уступает стойкости нержавеющей стали Х18Н10Т.

Лопатки с МДО-слоем, изготовленные из сплава АК9 и используемые в серийном производстве вентиляторов, показаны на рис. 3.16.

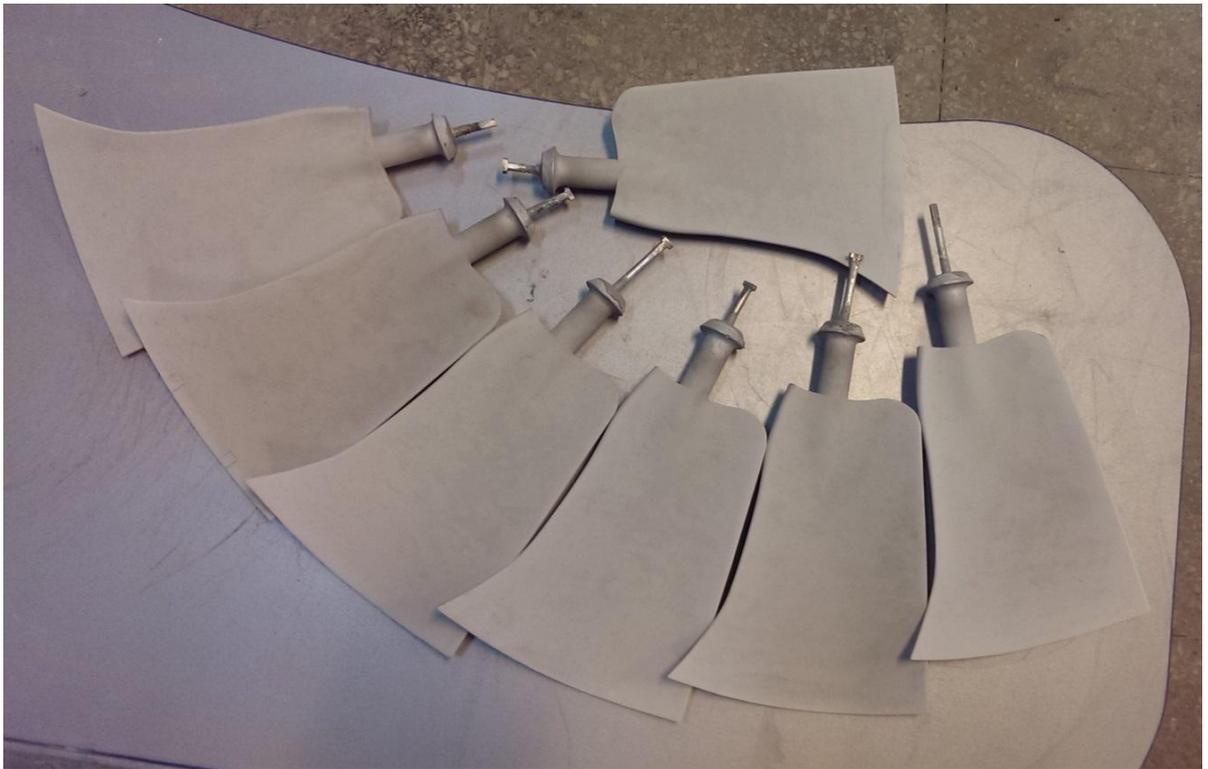


Рисунок 3.16 – Лопатки вентилятора из сплава АК9 с износостойким и коррозионно-стойким МДО-слоем

3.8 Выводы о влиянии добавок наночастиц SiO₂ в электролит на МДО силуминов

- 1.** Введение в электролит наночастиц SiO₂ приводит к повышению содержания кремния в оксидных слоях на сплавах АК9пч и АК12пч. Для всех сплавов максимальное повышение содержания кремния в оксидном слое достигается при концентрации 3 г/л добавки наночастиц SiO₂ в электролит.
- 2.** Введение в электролит наночастиц SiO₂ приводит к изменению макроструктуры и морфологии поверхности оксидных слоев. При этом снижается пористость, количество трещин и шероховатость Sa с достижением минимумов при концентрации добавки 3 г/л наночастиц SiO₂ в электролит для всех сплавов. Для АК9пч – с 19 до 12,6 мкм, для АК12пч – с 16 до 12,1 мкм. Для всех сплавов поверхность оксидных слоев представляет собой совокупность множества пузырей со следами выхода горячих газов и гладких оплавленных участков.
- 3.** Введение наночастиц SiO₂ в электролит приводит к повышению износостойкости, микротвердости и снижению шероховатости оксидных слоев с достижением экстремумов при концентрации добавки наночастиц в электролит 3 г/л. Приведенный износ оксидного слоя при добавке в электролит 3 г/л наночастиц SiO₂ снизился на АК9пч – в 7 раз, на АК12пч – в 3,5 раза. Микротвердость оксидных слоев увеличилась при добавке в электролит 3 г/л наночастиц SiO₂ в 1,7 раза для АК9пч (с HV_{0,1} 440 до HV_{0,1} 725 МПа) и в 1,6 раза для АК12пч (HV_{0,1} 440 до HV_{0,1} 711 МПа).
- 4.** Введение наночастиц SiO₂ в электролит приводит к повышению производительности процесса оксидирования до 2,5 раз для АК9пч и до 4,5 раз для АК12пч. Максимальная достигаемая (за 120 мин) толщина оксидных слоев увеличивается с 70 мкм до 177 мкм для АК9пч и с 40 мкм до 170 мкм для АК12пч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что применение добавки нанодисперсного SiO_2 в электролит позволяет существенно повысить характеристики (толщину, микротвердость, износостойкость) оксидных слоев, формируемых при МДО алюминиево-кремниевых сплавов.

Повышение производительности МДО-процесса, улучшение макроструктуры, морфологии поверхности и износостойкости позволяют говорить о возможности промышленного внедрения технологии МДО алюминиево-кремниевых сплавов при изготовлении двигателей внутреннего сгорания и других изделий энергомашиностроения.

В результате проведенных исследований в определенной степени решена проблема применимости технологии МДО для упрочнения поверхности алюминиево-кремниевых сплавов.

В работе применялся подход, основанный на совместном воздействии как на процесс микродуговых разрядов, так и на состав материала. Для этого использованы добавки наночастиц SiO_2 в электролит, которые как внедряются в оксидный слой, так и изменяют условия процесса МДО. В результате реализации данного подхода значительно повысилась производительность процесса, а также износостойкость оксидных слоев на доэвтектических силуминах.

Выявленные в ходе решения физические эффекты позволяют начать теоретическую разработку гипотез и определить дальнейшее направление работы. Следующие этапы исследований направлены на создание композитных слоев с применением различных наночастиц и на снижение энергопотребления при МДО Al-Si сплавов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Hanshan D. Surface engineering of light alloys. Aluminium, magnesium and titanium alloys / D. Hanshan. – Woodhead Publishing Limited, 2010.
2. Белов Н.А., Савченко С.В., Белов В.Д. Атлас микроструктур промышленных силуминов. – М.: МИСиС, 2009. 204 с.
3. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов – М.: Издательский Дом МИСиС, 2010, 511 с.
4. Maxwell G., Drummond S. Automotive Industry: Technical Challenges, Design Issues and Global Economic Crisis // New York: Nova Science Publishers, 2010, pp. 22–58.
5. H. Yamagata, The science and technology of materials in automotive engines. Cambridge: Woodhead Pub. and Maney Pub. on behalf of The Institute of Materials, Minerals & Mining, 2005.
6. A. Okada, Innovative materials for automotive industry. – New York: Nova Science Publishers, 2010.
7. Beer S., Klodt J., Moding H., Sommer B., Vogt O., Kohler H., Bredenbreuker U., Niehues J. Aluminum Cylinder Blocks // Munich, Germany: Verlag Moderne Industrie, 2006, pp. 70–90.
8. J. Lenny Jr. Replacing the Cast Iron Liners for Aluminum Engine Cylinder Blocks: A Comparative Assessment of Potential Candidates – Rensselaer Polytechnic Institute, Hartford, Connecticut, April 2011 – 66 p.
9. Thomas F. Klimowicz; David M. Schuster. The Physical and Mechanical Properties of Duralcan Aluminum Composites: For Presentation at the 48th Annual Conference of the Society of Allied Weight Engineers, Inc.; Alexandria, Virginia, 22–24 May, 1989.
10. Шатров А. С. Технология серийного изготовления деталей ДВС из алюминиевых сплавов с упрочнением рабочих поверхностей методом ПЭО // 2–4 Междунар. науч.-практ. конф. "Пробл. развития автомобилестр. в России", Тольятти, 1996–1998: Сб. избр. докл.– Тольятти, 1999, с. 162–164.

11. Takami T., Fujine M., Kato S., Nagai H., Tsujino A., Masuda Y. MMC All Aluminum Cylinder Block for High Power SI Engines // SAE 2000 World Congress, Detroit, Michigan, March 6–9, 2000 – SAE technical paper series 2000–01–1231.
12. Krishtal M.M., Chudinov B.A., Pavlikhin S.E., Polunin V.I. A Wear-Resistant Coating for Aluminium-Silicon Alloys using Microarc Oxidation and an Application to an Aluminium Cylinder Block // 2002–01–0626 // «Light Metals for the Automotive Industry» (SP-1683), Published by: Society of Automotive Engineers, Inc. (400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA 15096–0001,USA). 2002. Pp. 153– 162.
13. S. Kuroda, J. Kawakita, M. Watanabe, H. Katanoda. Warm spraying – novel coating process based on high-velocity impact of solid particles // Science and Technology of Advanced Materials. 2008. Volume 9, issue 32. P. 1–17.
14. Peng Z. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Coatings on an A356 Alloy for Improved Corrosion and Wear Resistance – Thesis Submitted to the Faculty of Graduate Studies through Engineering Materials in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Applied Science at the University of Windsor, Windsor, Ontario, Canada, 2013 – 114 p.
15. Maier Kurt. Zylinder-laufflachen im modernen Motorenbau, Galvanotechnik , 1996 , v. 87 , № 5 , p. 1566–1572.
16. K. Funatani, L. Kurosawa, P. Fabiyi and M. Puz, 'Improved engine performance via use of nickel ceramic composite coatings (NCC coat)' // SAE Technical Paper, 1994.
17. C. Liue, J. Wang and Y. Peng, 'Ni-SiC Composite Plating', MRL Bull. Res. Updated to MRS bulletin, vol. 4, no. 1, pp. 31–34, 1990.
18. H. Kurita, H. Yamagata, H. Arai and T. Nakamura, 'Hypereutectic Al-20%Si Alloy Engine Block Using High-Pressure Die-Casting', SAE Technical Paper, 2004.

19. R. Zieris, G. Langner, L. Berger, S. Nowotny, E. Beyer and D. Dresden, 'Investigation of AlSi Coatings Prepared by Laser-assisted Atmospheric Plasma Spraying of Internal Surface of Tubes', 2004, pp. 651–654.
20. Datta A., Reath R., Carpenter J. Cylinder Bore Coating System / патент США US20140137831 A1, опубли. 22.05.2014 г.
21. K. Bobzin, F. Ernst, J. Zwick, T. Schlaefer, D. Cook, K. Kowalsky, K. Bird, D. Gerke, R. Sharp, K. Raab and S. Lindon, 'Thermal spraying of cylinder bores with the PTWA internal coating system' // in Technical Conference of the ASME Internal Combustion Engine Division, 2008, pp. 4428–4431.
22. J. Vetter, G. Barbezat, J. Crummenauer and J. Avissar, 'Surface treatment selections for automotive applications' // Surface and Coatings Technology, vol. 200, no. 5–6, pp. 1962–1968, 2005.
23. G. Barbezat, 'Thermal Spray Coatings for Tribological Applications in the Automotive Industry' // Advanced Engineering Materials, vol. 8, no. 7, pp. 678–681, 2006.
24. K. Bobzin, F. Ernst, K. Richardt, T. Schlaefer, C. Verpoort and G. Flores. Thermal spraying of cylinder bores with the Plasma Transferred Wire Arc process // Surface and Coatings Technology, vol. 202, no. 18, pp. 4438–4443, 2008
25. G. Barbezat, 'Low-Cost High-Performance Coatings Produced by Internal Plasma Spraying for the Production of High Efficiency Engines' // in Thermal Spray 2003: Advancing the Science and Applying the Technology, 2003, pp. 139–142.
26. Thomas F. Klimowicz; David M. Schuster. The Physical and Mechanical Properties of Duralcan Aluminum Composites: For Presentation at the 48th Annual Conference of the Society of Allied Weight Engineers, Inc.; Alexandria, Virginia, 22–24 May, 1989.
27. A. Macke, B. Schultz and P. Rohatgi, 'Metal matrix: Composites offer the automotive industry an opportunity to reduce vehicle weight, improve performance', Advanced materials & processes, vol. 170, no. 3, pp. 19–23, 2012.

28. Мальцева Л. А. Жидкофазные технологии получения композиционных материалов. Матрицы. Упрочнители : [учеб. пособие] / Л. А. Мальцева, В. А. Шарапова ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2013. — 120 с.
29. Barbezat, G.: Advanced thermal spray technology and coating for lightweight engine blocks for the automotive industry. // *Surface & Coatings Technology*. 2005, V. 200. P. 1990–1993.
30. Barbezat, G.: Application of thermal spraying in the automobile industry. *Surface & Coatings Technology*. 2006. V. 201. p. 2028–2031.
31. Heusser, M., Ernst, P.: Sulzer Metco enhancing component surfaces. *Auto* 2008, Volume II – the green issue, ISBN 978 1 906436 29 2, 12–13.
32. Ernst, P., Jenckes, Ch.: The successful use of plasma spray cylinder coatings in a NASCAR application to achieve friction reduction and cost benefits. *Engine Expo 2010*, Stuttgart.
33. Ernst, P., Distler B., Barbezat G.: SUMEBore – coating solution for cylinder surfaces. *Thermal Spray Bulletin* 1/11, 2–5
34. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В. и др. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов / Ред. Суминов И.В. В 2х томах. Т. 2. М.: Техносфера, 2011. 512 с.
35. Dunleavy C.S., Golosnoy I.O., Curran J.A., Clyne T.W. Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation // *Surface and Coatings Technology*, 2009, vol. 203, (22), pp. 3410–3419.
36. Krishtal M.M. Oxide Layer Formation by Micro-Arc Oxidation on Structurally Modified Al-Si Alloys and Applications for Large-Sized Articles Manufacturing // M.M. Krishtal // *Advanced Materials Research*, 2009, Vol. 59, 204–208.
37. Curran J.A. Thermal and Mechanical Properties of Plasma Electrolytic Oxide Coatings // Dissertation is submitted for the degree of Doctor of Philosophy. Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, 2005. – p. 167.

38. Dehnavi V. Surface Modification of Aluminum Alloys by Plasma Electrolytic Oxidation / A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy //The University of Western Ontario, London, Ontario, Canada, 2014. – p. 192.
39. F. Xu, Y. Xia, G. Li. The mechanism of PEO process on Al–Si alloys with the bulk primary silicon // Applied Surface Science. 2009. Volume 255, Issue 23, Pages 9531–9538.
40. He J., Cai Q.Z., Luo H.H., Yu L., Wei B.K. Influence of silicon on growth process of plasma electrolytic oxidation coating on Al–Si alloy // Journal of Alloys and Compounds. 2009. Volume 471, Issues 1–2, Pages 395–399.
41. Киселева С. К., Зайнуллина Л. И., Абрамова М. М., Дударева Н. Ю., Александров И. В. Микродуговое оксидирование высококремнистого алюминиевого сплава АК12Д / Наука и Образование. МГТУ им. Н.Э. Баумана, электрон. журн. 2015. № 07. С. 115–128. DOI: 10.7463/0715.0779403.
42. Дударева Н. Ю. Структура плазменно-электролитического покрытия, сформированного на Al-Si сплавах методом микродугового оксидирования / Н. Ю. Дударева, М. М. Абрамова // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2016, том 52, № 1, с. 1–5.
43. G. Sabatini, L. Ceschini, C. Martinia, J.A. Williams, I.M. Hutchings. Improving sliding and abrasive wear behaviour of cast A356 and wrought AA7075 aluminium alloys by plasma electrolytic oxidation // Materials & Design. Volume 31, Issue 2, February 2010, Pages 816–828.
44. Li K., Zhang G., Wang M., Tang P. Influence of surface etching pretreatment on PEO process of eutectic Al-Si alloy // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2015. Volume 23, Issue 9, Pages 1572–1578.
45. Mohedano M., Matykina E., Arrabal R., Mingo B., Pardo A. PEO of pre-anodized Al-Si alloys: Corrosion properties and influence of sealings // Applied Surface Science, 2015, v. 346, p. 57–67.

46. Wang P., Liu D.X., Li J.P., Guo Y.C., Yang Z.. The Mechanism of PEO Process on Al-Si Alloys in Zirconate Solution // *Advanced Materials Research*, Vols. 479–481, pp. 178–181, 2012.
47. Кристал М.М. Влияние структуры алюминиево-кремниевых сплавов на процесс образования и характеристики оксидного слоя при микродуговом оксидировании // *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2004, № 9, с. 20–25.
48. Кристал М.М., Рюмкин М.О. Влияние исходной структуры Al-Si сплавов на свойства получаемых методом микродугового оксидирования оксидных слоев и торможение частицами кремния роста оксидного слоя // *Материаловедение*, 2008, № 12, с. 50–61.
49. Zheng H.Y. The effects of Na_2WO_4 concentration on the properties of microarc oxidation coatings on aluminum alloy / Zheng H.Y., Wang Y.K., Li B.S., Han G.R. // *Surface and Coatings Technology*, 2005, v. 59, p. 139–142.
50. Wirtz G.P., Brown S.D., Kriven W.M. Ceramic coatings by anodic spark deposition // *Materials and Manufacturing Processes*, 1991, v.6, iss. 1, p. 87–115.
51. Патент РФ 2070622. Способ нанесения керамического покрытия на металлическую поверхность микродуговым анодированием и электролит для его осуществления / Большаков В.А., Шатров А.С., дата публ. 20.12.1996.
52. Mann R., Hansal S., Hansal W.E.G. Nanoparticle incorporation in plasma-electrolytic oxidation // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2016, v. 94, Issue 3, p. 131–138.
53. Патент РФ 2152255. Способ получения оксидных каталитически активных слоев и каталитически активный материал, полученный данным способом / Мамаев А.И. Бутягин П.И., дата публ. 10.07.2000.
54. Патент РФ 2483144. Способ получения композитных полимер-оксидных покрытий на вентильных металлах и их сплавах / Недозоров П.М., Яровая Т.П., Ваганов-Вилькинс А.А., Руднев В.С., дата публ. 27.05.2013.
55. Рудяк В.Я. Сила, действующая на наночастицу в жидкости / Рудяк В.Я., Белкина А.А., Томилина Е.А. // *Письма в ЖТФ*, 2008, т. 34, вып. 2, с. 69–74.

56. Кульчин Ю.Н. Релаксация скорости неравновесных наночастиц в жидкости / Кульчин Ю.Н., Витрик О.Б., Дзюба В.П., Краева Н.П. // Письма в ЖТФ, 2011, т. 37, вып. 12. с. 58–66.
57. Мартыненко Ю.В. Наночастица в плазме / Мартыненко Ю.В., Нагель М.Ю., Орлов М.А. // Физика плазмы, 2009, т. 35 №6, с. 542–546.
58. Ершов Б. Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2001, т. XLV, № 3, с. 20–30.
59. Richmonds C. Plasma-liquid electrochemistry: Rapid synthesis of colloidal metal nanoparticles by microplasma reduction of aqueous cations / Carolyn Richmonds and R. Mohan Sankaran // Applied Physics Letters, 2008, v. 93, iss. 13, 131501.
60. Криштал М.М. Влияние добавок наноразмерных частиц SiO_2 в электролит на состав и морфологию оксидных слоев, формируемых при микродуговом оксидировании сплава АК6М2. / Криштал М.М., Ивашин П.В., Ясников И.С., Полунин А.В // Металловедение и термическая обработка металлов, 2015, №7, с. 62–69.
61. Yu S. Corrosion resistance of the electrodeposition nano- TiO_2/Ni composite coating on AZ91HP Mg alloy / Yu S., Liu Y., Liu J., Yuan D. // Advanced Materials Research, 2001, v. 306–307, p. 742–745. – 1st International Congress on Advanced Materials 2011, AM2011; Jinan; China; 13 May 2011 through 16 May 2011.
62. Li H.X., Wu X., Ji Z.G. Improvement of structural and mechanical properties of alumina coatings by incorporation of TiO_2 and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoadditives. // Materials Science and Technology, 2012, v. 28, iss. 12, p. 1434–1438.
63. Li H.-X., Song R.-G., Ji Z.-G. Effects of nano-additive TiO_2 on performance of micro-arc oxidation coatings formed on 6063 aluminum alloy // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), 2013, v. 23, iss. 2, p. 406–411.

64. Jin F. Improvement of surface porosity and properties of alumina films by incorporation of Fe micrograins in micro-arc oxidation / Jin F., Chu P.K., Tong H., Zhao J. // *Applied Surface Science*, 2006, v. 253, iss. 2, p. 863–868.
65. Lee K.M. Incorporation of carbon nanotubes into oxide layer on 7075 Al alloy by plasma electrolytic oxidation / Lee K.M., Jo J.O., Lee E.S., Yoo B., Shin D.H. // *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, v. 158, iss. 10, p. 325–328.
66. Lee K.M., Ko Y.G., Shin D.H. Incorporation of carbon nanotubes into micro-coatings film formed on aluminum alloy via plasma electrolytic oxidation // *Materials Letters*, 2011, v. 65, iss. 14, p. 2269–2273.
67. Arrabal R. Characterization and wear behaviour of PEO coatings on 6082-T6 aluminium alloy with incorporated α -Al₂O₃ nanoparticles / Arrabal R., Mohedano M., Matykina E., Pardo A., Mingo B., Merino M.C. // *Surface and Coatings Technology*, 2015, v. 269, iss. 1, p. 64–73.
68. Gnedenkov S. V. Fabrication of Coatings on the Surface of Magnesium Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation Using ZrO₂ and SiO₂ Nanoparticles / Gnedenkov S. V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M., Samokhin A.V., Tsvetkov Yu.V. // *Journal of Nanomaterials*, 2015, vol. 2015, Article ID 154298, 12 pages.
69. Hu C.-J., Hsieh M.-H. Preparation of ceramic coatings on an Al-Si alloy by the incorporation of ZrO₂ particles in microarc oxidation // *Surface and Coatings Technology*, 2014, v. 258, p. 275–283.
70. Matykina E. Incorporation of zirconia nanoparticles into coatings formed on aluminum by AC plasma electrolytic oxidation / Matykina E., Arrabal R., Skeldon P., Thompson G.E. // *Journal of Applied Electrochemistry*, 2008, v. 38, iss. 10, p. 1375–1383.
71. Matykina E. Incorporation of zirconia into coatings formed by DC plasma electrolytic oxidation of aluminium in nanoparticle suspensions. / Matykina E., Arrabal R., Monfort F., Skeldon P., Thompson G.E. // *Applied surface science*, 2008, v. 255. p.2830–2839.

72. Hu C.-J., Hsieh M.-H. Preparation of ceramic coatings on an Al-Si alloy by the incorporation of ZrO₂ particles in microarc oxidation // Surface and Coatings Technology, 2014, v. 258, p. 275–283.
73. Bajat J. Corrosion Evaluation of Zirconium Doped Oxide Coatings on Aluminum Formed by Plasma Electrolytic Oxidation / Bajat J., Miskovic-Stankovic V., Rastko V., Stojadinovic S. // Acta Chimica Slovenica, 2014, v. 61,iss. 2, p.308–315.
74. Arrabal R. Incorporation of Zirconia Particles into Coatings Formed on Magnesium by Plasma Electrolytic Oxidation. / Arrabal R., Matykina E., Skeldon P., Thompson G.E. // Journal of Materials Science,v. 43, iss. 5, p. 1532–1538.
75. Yang Y.,Wu H.Effects of Current Frequency on the Microstructure and Wear Resistance of Ceramic Coatings Embedded with SiC Nano-particles Produced by Micro-arc Oxidation on AZ91D Magnesium Alloy // Journal of Materials Science and Technology, 2010, v. 26, iss. 10, p. 865–871.
76. Yang Y., Chen B.Effects of SiC nano-particles on microstructure and the corrosion resistance of micro-arc oxidation films produced on aluminium alloy // Jilin Daxue Xuebao (Gongxueban)/Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition), 2011, v. 41, iss. 1 , p. 106–110.
77. Yürektürk Y., Muhaffel F., Baydoğan M.Characterization of micro arc oxidized 6082 aluminum alloy in an electrolyte containing carbon nanotubes // Surface and Coatings Technology, 2015, v. 269, iss. 1, p. 83–90.
78. Lee K.M., Ko Y.G., Shin D.H. Incorporation of multi-walled carbon nanotubes into the oxide layer on a 7075 Al alloy coated by plasma electrolytic oxidation: Coating structure and corrosion properties // Current Applied Physics, 2011, v. 11, iss. 4, p. S55–S59.
79. Lv G.-H.Effects of graphite additives in electrolytes on the microstructure and corrosion resistance of Alumina PEO coatings / Lv G.-H., Chen H., Gu W.-C., Feng W.-R., Li L., Niu E.-W., Zhang X.-H., Yang S.-Z.// Current Applied Physics, 2009, v. 9, iss. 2, p. 324–328.

80. Guo-H. L. Effects of graphite additives in electrolytes on the microstructure and corrosion resistance of Alumina PEO coatings / Guo-H. L., Huan C., Wei-C. G., Wen-Ran F., Li L., Er-Wu N., Xian-H. Z. // *Current Applied Physics*, 2009, v. 9, iss. 2, p.324–328.
81. Wang Y. Effects of Al₂O₃ nano-additive on performance of micro-arc oxidation coatings formed on AZ91D Mg alloy / Wang Y., Wei D., Yu J., Di S. // *Journal of Materials Science and Technology*, 2014, v. 30, iss. 10, p. 984–990.
82. Song Y.L., Sun X.Y., Liu Y.H. Effect of TiO₂ nanoparticles on the microstructure and corrosion behavior of MAO coatings on magnesium alloy // *Materials and Corrosion*, 2012, v. 63, iss. 9, p. 813–818.
83. Wang Y.K.. Effects of additives in electrolyte on characteristics of ceramic coatings formed by microarc oxidation // Wang Y.K., Sheng L., Xiong R.Z., Li B.S. // *Surface Engineering*, 2013, v. 15–19, iss. 2, p. 109–111.
84. Sarbishei S., Faghihi Sani M.A., Mohammadi M.R. Study plasma electrolytic oxidation process and characterization of coatings formed in an alumina nanoparticle suspension // *Vacuum*, 2014, v. 108, p. 12–19.
85. Blawert C. Role of sintering and clay particle additions on coating formation during PEO processing of AM50 magnesium alloy / Blawert C., Sah S.P., Liang J., Huang Y., Höche D. // *Surface and Coatings Technology*, 2012, v. 213, p. 48–58.
86. Tadić N. Characterization and photocatalytic properties of tungsten doped TiO₂ coatings on aluminum obtained by plasma electrolytic oxidation / Tadić N., Stojadinović S., Radić N., Grbić B., Vasilić R. // *Surface and Coatings Technology*, 2016, v. 305, p. 192–199.
87. Mohedano M., Blawert C., Zheludkevich M.L. Silicate-based Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coatings with incorporated CeO₂ particles on AM50 magnesium alloy // *Materials and Design*, 2015, v. 86, p. 735–744.
88. Suo X. Effects of SiO₂ nanoparticles in electrolytes on growth process and surface properties of alumina coatings formed on 7A52 aluminium alloy by micro-arc oxidation / Suo X., Ma S., Qiu J., Liu J., Zhang J. // *IET Conference*

Publications Volume 2010, Issue 565 CP, 2010, Pages 457–462 – 5th International Conference on Responsive Manufacturing – Green Manufacturing, ICRM 2010; Ningbo; China; 11 January 2010 – 13 January 2010.

89. Плинер Ю. Л., Сучильников С. И., Рубинштейн Е. А. Аллюминотермическое производство ферросплавов и лигатур. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1963. – 177 с.

90. “нанопорошки оксидов” [Электронный] ресурс /<http://plasmotherm.ru/>– дата прочтения материала: 20/05/2016.

91. Бардаханов С. Определение коэффициента теплопроводности нанопорошков диоксида кремния // Бардаханов С., Завьялов А., Зобов К., Лысенко В., Номоев А., Обанин В., Труфанов Д. // Наноиндустрия, 2008, № 5, с. 24–26

92. Абзаев Ю.А., Копаница Н.О., Клименов В.А., Саркисов Ю.С., Горленко Н.П., Демьяненко О.В., Завьялов А.П. Моделирование структурного состояния аморфного таркосила // Вестник ТГАСУ, 2015, № 3, с. 121–133.

93. А.В. Чичинадзе. Трение, износ и смазка (трибология и триботехника) / А.В. Чичинадзе, Э.М. Берлинер, Э.Д. Браун и др. – М.: Машиностроение, 2003. – 576 с.

94. Yerokhin A.L. Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process / Yerokhin A.L., Shatrov A., Samsonov V., Shashkov P., Pilkington A., Leyland A., Matthews A // Surface and Coatings Technology, 2005, v. 199, p. 150–157.

95. Yerokhin A.L. Spatial characteristics of discharge phenomena in plasma electrolytic oxidation of aluminium alloy / Yerokhin A.L., Snizhko L.O., Gurevina N.X., Leyland A., Pilkington A., Matthews A // Surface and Coatings Technology, 2004, № 177–178, p. 779–783.

96. Yerokhin A.L., Snizko L.A., Gurevina N.L. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium. // Journal of Physics D: Applied Physics, 2003, v.36, № 17, p. 2110–2120.