

Глава 22. ИЗНОСОСТОЙКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МДО-ПОКРЫТИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ И КЕРАМИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ Комаров А.И.

*Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь, E-mail: al_kom@tut.by*

Введение

Разработка новых вариантов упрочняющих покрытий для улучшения триботехнических и физико-механических свойств изделий из сплавов алюминия и расширения области применения этих сплавов является актуальным направлением материаловедения. Перспективными в этом отношении являются оксидокерамические покрытия (КП), полученные микродуговым оксидированием (МДО), толщиной, достигающей при определенных условиях 350–400 мкм, высокой (до 25–28 ГПа) твердости, износо- и коррозионной стойкости, соответствующей высшему баллу [1], эти покрытия получают все более широкое применение для повышения ресурса изделий различного назначения. Вместе с тем весьма актуально улучшение антифрикционности, теплопроводности, снижение хрупкости

Отмеченные недостатки КП могут быть устранены путем введения в нее ультрадисперсных частиц тугоплавких керамических соединений, в том числе неоксидной природы, отдельные физико-механические свойства которых превосходят оксиды алюминия. К ним можно отнести композит $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ (черная керамика), TiN (картинит), Si_3N_4 (силинит-Р), которые находят широкое применение в качестве инструментальных материалов [2–5]. В работе [6] также достигнуто значительное повышение характеристик КП путем модифицирования их поверхностных слоев карбидом и нитридом титана, а также TiN [7]. Учитывая [6, 7], можно ожидать, что объемное включение в оксидную матрицу МДО-покрытий керамик тугоплавких соединений позволит существенно повысить их характеристики и, как следствие, служебные свойства упрочняемых такими композиционными высокотвердыми керамическими покрытиями поверхностей деталей из сплавов алюминия. Исследования в этом направлении весьма актуальны и перспективны, о чем свидетельствует появление в литературе в последнее время многочисленных работ по изучению структуры и свойств КП, полученных в электролитах с включенными в них нерастворимыми частицами (в том числе наноразмерными) различной природы [8]. Однако большинство из этих работ посвящено изучению оксидных керамических добавок в электролиты.

Значительное внимание уделено корунду ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [8–20]. В частности, в [10] показано, что при введении в электролит 10 г/л $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ триботехнические характеристики превышают соответствующие значения для хромового покрытия. При концентрации 15 г/л в слоях КП, отстоящих от основы на 40–60 мкм, отмечается по сравнению с немодифицированным раствором повышение твердости в 2,3 раза, тогда как во внутренних (до 25 мкм от подложки) такой эффект отсутствует. Для достижения эффективных структурных параметров КП и их трибомеханических свойств в качестве добавок широко используются диоксиды TiO_2 [11–15] ZrO_2 [16–18] и Fe-порошки [19].

В [12] показано, что частицы наноразмерного TiO_2 , введенные в силикатно-щелочной электролит, включаются в состав покрытия, существенно изменяя его морфологию. Отмечается, что при концентрации TiO_2 до 3,2 г/л регистрируется повышение микротвердости, адгезии, износостойкости и снижение коэффициента трения. Напротив, введение в электролит солей титана приводит, как показано в [13], с одной стороны, к огрублению поверхности КП, ее повышенной пористости, с другой, – при увеличении концентрации добавки к росту толщины покрытия.

В работе [16] установлено значительное воздействие на структурные и трибомеханические свойства керамических покрытий, формируемых на силумине ADC12, диоксида ZrO_2 . Показано, что введение в электролит состава 9 г/л Na_2SiO_3 , 5 г/л NaOH порошка такой добавки (6 г/л) с размером частиц 200 нм повышает твердость и снижает шероховатость покрытия, что оказывает благоприятный эффект на трибологические свойства. Влияние добавок нанодисперсного порошка ZrO_2 на

микроплазменный процесс оксидирования сплава В95 исследовано в [17]. Здесь исходным электролитом являлся водный раствор 2 г/л KOH-9 г/л Na₂SiO₃, в который вводились наночастицы ZrO₂ (2 и 5 г/л), синтезированного методом CVD и в плазме СВЧ-разряда. Авторами этой работы установлено, что модифицирование электролита диоксидом циркония сопровождается увеличением твердости и снижением сквозной пористости, что обеспечивает повышение износостойкости и коррозионной стойкости.

Структурные параметры и свойства покрытия, полученного МДО на сплаве алюминия 7075 под воздействием частиц ZrO₂ и MoO₂ изучено в [18]. В силикатно-щелочной электролит (6 г/л KOH, 4 г/л Na₂SiO₃) вводилось 3 г/л Na₂MoO₄ и 2 г/л нанопорошка ZrO₂. Установлено, что покрытия, сформированные в модифицированном электролите с этими добавками, обладают превосходными защитными свойствами, обусловленными заполнением в них пор инкорпорированными частицами MoO₂ и ZrO₂. Значительное улучшение триботехнических свойств КП достигается, как показано в [20], введение в электролиты дисульфида молибдена.

Среди многочисленных публикаций, посвященных влиянию оксидных микро- и нанодобавок, модифицирующих электролиты, на структуру и свойства МДО-покрытий на сплавах алюминия, имеются также сведения по использованию неоксидных присадок – частиц многостенных УНТ [21], графита [22], наноразмерного SiC [23]. На основании полученных в [21] результатах сделано заключение, что включение УНТ в электролиты приводит к увеличению содержания корунда в покрытии, но при этом снижается его толщина. Графит, включенный в электролит, оказывает значительное воздействие на фазовый состав покрытия на сплаве 6061 [22], в котором, судя по представленным данным, наряду с η-фазой, образуются карбид Al₄C₃, α-Al₂O₃, γ-Al₂O₃, Al₂OC, Al₄O₄C, графит. Вместе с тем в этой работе не обнаружено влияния графита на толщину покрытия. Подчеркнем, что нами [1] при систематическом исследовании влияния наночастиц углерода, в том числе УНТ, на структурообразование покрытия наряду с ростом количественного содержания корунда в его составе установлено увеличение его толщины в 1,5–2 раза, что представлено ниже.

Методы исследования и испытаний

В качестве матрицы для создания оксидокерамических покрытий выбраны высокопрочный деформируемый сплав Д16 (здесь и далее мас. %: 3,8-4,8 Cu, 1,2-1,8 Mg, 0,3-0,9 Mn, 0,5 Si, 0,5 Fe, 0,1 Ti, 0,1 Ni, 0,3 Zn), доэвтектический силумин АК9 (8-10,5 Si, 1,0 Fe, 0,2-0,5 Mn, 0,3 Cu, 0,17-0,3 Mg, 0,1 Ni, 0,3 Zn), эвтектический силумин АК12М2МгН (11-13 Si, 0,8-1,3 Mg, 1,5-3,0 Cu, 0,3-0,6 Mn, 0,8-1,3 Ni, 0,8 Fe, 0,05-0,2 Ti, 0,2 Cr, 0,5 Zn). Процесс МДО проводился в анодно-катодном режиме на разработанной в Объединенном институте машиностроения НАН Беларуси установке УЭМПО при использовании силикатно-щелочного электролита – базового (4 г/л Na₂SiO₃, 2 г/л KOH) и модифицированного наночастицами углерода – сажами, являющимися продуктами производства фуллеренов, углеродными нанотрубками, наноуглеродом и неоксидным наноструктурированным наполнителем AlN-AlB₂-BN, синтезированным CVD методом. Концентрация неоксидных добавок варьировалась в диапазоне 250 – 750 мг/л.

Структурно-фазовое состояние КП изучалось на поперечных шлифах методами рентгеноструктурного, металлографического анализов и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для получения информации о характере изменения фазового состава и микротвердости КП по его глубине осуществлялось послойное механическое удаление слоев с поверхности к основе с последующей рентгеновской съемкой каждого слоя. Съемка проводилась в режиме сканирования с шагом 0,1° продолжительностью 20 с в каждой точке. Морфология структурных составляющих образцов КП изучалась на поперечных шлифах на микроскопах МИМ-8, JX-200E. ДюрOMETрический анализ поперечных шлифов КП проводился на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,20; 0,49 Н в зависимости от исследуемого участка шлифа.

Результаты и их обсуждение. Особенности формирования МДО-покрытий в электролитах с добавками углеродных наночастиц различной структурно-фазовой организации

Углеродные композиционные материалы благодаря сочетанию низкого удельного веса с термическими и механическими свойствами, считаются одними из перспективных материалов, что открывает широкие возможности для их применения. В связи с этим представляется заманчивым создание углеродсодержащих композитов, основой которых является керамика. По имеющимся данным [1,24], значительный интерес в этом отношении представляют КП, полученные на легких сплавах МДО.

Углерод-керамические покрытия на сплаве Д16, полученного под воздействием продуктов производства фуллеренов. Дюралюмин Д16, относящийся к дисперсионно-твердеющим материалам, упрочняется термической обработкой Т6, включающей закалку и последующее естественное или искусственное старение, приводящее к образованию зон Гинье-Престона и фаз состава CuAl_2 . Он широко применяется для изготовления изделий различного назначения, включая трибосопряжения. В ряде случаев термообработка сплава Д16 не обеспечивает предъявляемые к узлам конструкций требования, что вызывает необходимость дополнительного упрочнения поверхности, что успешно решается формированием на ней МДО-покрытий. В [1,24–27] показано, что обеспечение повышенных свойств КП на сплавах алюминия различного химического состава, включая силумины вплоть до заэвтектических, достигается их модифицированием углеродными наночастицами различной структурно-фазовой организации. Это наноалмазы детонационного синтеза [1,24–26], наноглерод, синтезированный электроразрядной обработкой углеводородных жидкостей [27], углеродные нанотрубки (УНТ) [28]. Показана также эффективность модифицирования КП фуллеренами пропиткой в растворе, содержащем C_{60} [24,30], а также модифицирования смазки этим фуллереном, фуллеренсодержащей (ФСС), фуллереновой чернью (ФЧ) сажами при испытаниях трибосопряжений КП-сталь, КП-КП [31] путем их введения в базовые электролиты. Проанализируем влияние на процесс образования покрытия саж – ФСС, ФЧ, КД (катодного депозита), – образующихся при производстве фуллеренов.

ФСС представляет углеродный нанокластерный материал (рис.1,а), состоящий из замкнутых молекул фуллеренов, углеродных частиц размером порядка фуллерена, углеродных нанотрубок и нанолуковиц. Насыпная плотность порошка составляет $0,01 \text{ г/см}^3$, коэффициент заполнения пор – 400%, удельная поверхность – $300\text{--}400 \text{ м}^2/\text{г}$. Содержание фуллеренов в ФСС составляет 8–10%.

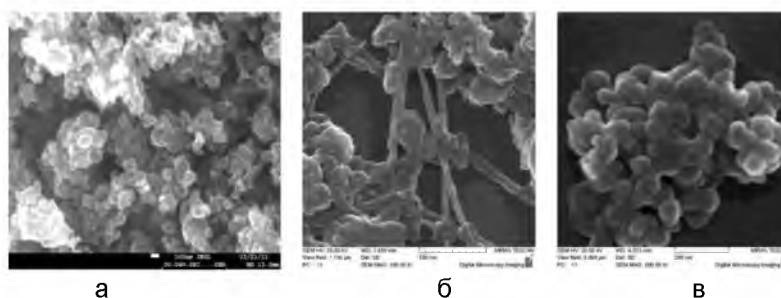


Рисунок 1 – Микроструктура ФСС (а), КД (б), ФЧ (в)

ФЧ – наноматериал со средним размером частиц 30–50 нм (рис.1,б) и является отходом производства фуллеренов, выход которого на порядок превосходит выход C_{60} , C_{70} . Как незамкнутый аналог фуллерена, ЭФС представляет электронодефицитный алкен и обладает повышенной реакционной способностью [32], что является благоприятным фактором, способствующим использованию этого материала в МДО-процессе.

Катодный депозит формируется в катодной области плазменной камеры в виде мелкодисперсного порошка, твердых конгломератов и нановолокон (рис.1,в). По данным ПЭМ и рентгенофазового анализа (РФА), КД представлен в основном графитом с небольшим включением УНТ, внешний средний диаметр которых составляет ~10 нм.

На рисунке 2 представлены микроструктуры покрытия, полученного на сплаве Д16 в растворе без и с добавками фуллеренсодержащих саж с концентрацией 500 мг/л. Из сравнительного анализа следует, что добавка их

наночастиц в рабочий раствор сопровождается, как и в случае наноалмазов [1], включенных в электролиты, заметным (не менее, чем в 1,6 раз) ростом толщины δ покрытия. Это непосредственно свидетельствует о интенсифицирующем воздействии наночастиц фуллеренсодержащих саж на процесс МДО и, в первую очередь, на скорость кристаллизации продуктов плазмы, формируемой при воздействии микродуг на оксидируемую поверхность. Отмеченный эффект позволяет существенно сократить продолжительность процесса МДО с обеспечением, как показано ниже, повышенных трибомеханических свойств. Из приведенных микроструктур КП следует, что наибольший эффект по интенсифицирующему воздействию на МДО процесс регистрируется для наночастиц ФСС и КД, а ФЧ занимает промежуточное положение (рис.2,в) между этими сажами.

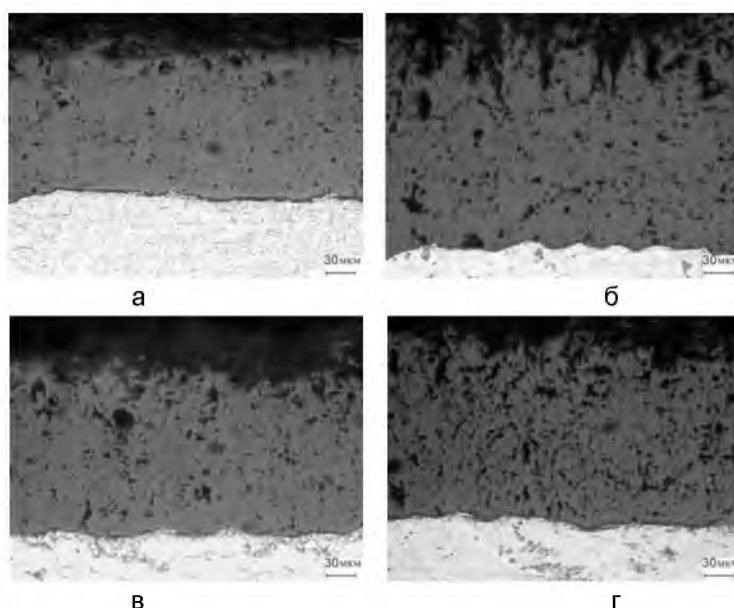


Рисунок 2 – Микроструктура покрытий, полученных на сплаве Д16, в базовом растворе (а) и с добавкой (500мг/л) наночастиц ФСС (б), ФЧ (в), КД (г)

Одновременно с ростом толщины покрытия на сплаве Д16 оно остается достаточно низкопористым и однородным, что связано со следующим. При модифицировании материалов в традиционных электролитах продукты микроплазменных реакций выбрасываются в электролит, образуя при этом в КП поры. При сравнительно невысокой мощности разрядов, прилегающий к каналу микродуги материал покрытия не успевает прогреться до температуры плавления оксидов, вследствие чего формируется структура керамики с повышенной пористостью. При наличии в электролите наночастиц углерода протекание микродуговых разрядов сопровождается интенсивным разогревом покрытия, приводящим к оплавлению пор и уменьшению их размеров. Особенностью структуры КП, сформированных в среде с добавкой фуллеренсодержащих саж, является также образование развитой границы раздела с основой (рис.2,б,в,г), что способствует повышению адгезии между этими структурными составляющими.

Установлено также, что, находясь в электролите, наночастицы этих саж встраиваются в структуру покрытия, модифицируя его. При этом показано, что наибольшая концентрация углерода в покрытии регистрируется в слоях, расположенных до 20 мкм от основы и в поверхностных слоях КП, что оказывает заметное влияние на его структуру и свойства. Основной причиной этого являются особенности строения и такие свойства встраиваемых в покрытие в процессе МДО частиц фуллеренсодержащих саж, как высокая поверхностная энергия, наличие активной оболочки и нескомпенсированного заряда.

Согласно данным РФА, фазовый состав КП, полученного в базовом и с добавками исследуемых саж, представлен двумя модификациями оксидов алюминия – низкотемпературной фазой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и высокотемпературной $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд). Вместе с тем выявлено, что введение добавок ФСС, КД, ФЧ в электролиты интенсифицирует процесс образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ вследствие чего этот оксид становится преобладающей фазой керамических покрытий, сформированных в модифицированных растворах для МДО (рис.3). Так, в поверхностном слое КП, полученном в базовом электролите, содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет 10% (кривая 1, рис.3,а,3,б), а в случае добавки КД – 67% (кривая 3, рис.3,а), ФЧ и ФСС – 40% (кривые 2, рис.3,а, рис.4,а соответственно). В рабочем слое КП, отстоящем от основы на 90 мкм, величина Q_α для этих добавок достигает 72%, что ~в 2,5 раза превышает содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в соответствующем слое КП при использовании базового раствора. В слоях, примыкающих к основе (0–20 мкм), в обоих случаях значение Q_α находится в диапазоне 50–72 мкм (рис.3,а,б). В качестве примера на рисунке 3,б приведены данные распределения Q_α по глубине покрытия, полученного в электролитах с различной концентрацией ФСС (500 мг/л, 620, 1000 мг/л). Видно, что содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ неравномерно распределено по глубине КП. В случае наименьшей для этого диапазона концентрации (500 мг/л) максимальная величина Q_α составляет 88%. Увеличение концентрации ФСС в электролите от 500 до 1000 мг/л практически не оказывает влияния на процесс образования корунда в покрытии. При этом для всех концентраций ФСС величина Q_α по мере удаления от основы значительно (до 7,5 раз) превышает содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в покрытии, полученном в базовом электролите (рис.3,б).

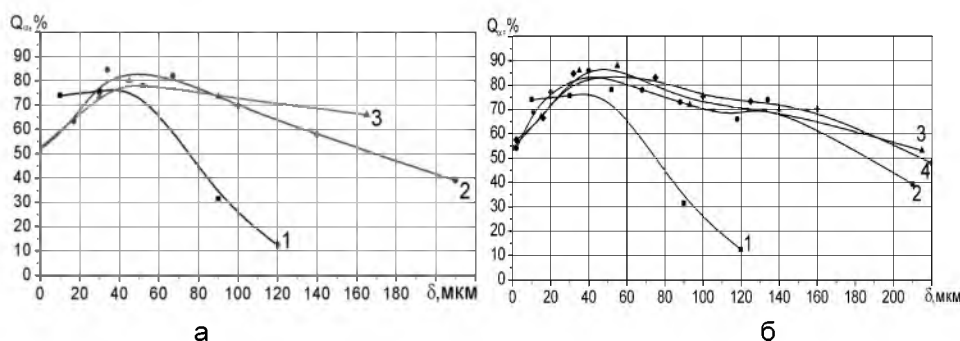


Рисунок 3 – Зависимость объемной доли фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ от глубины КП, полученного в базовом электролите (1), и с добавками: а – 500 мг/л: 2 –ФЧ, 3 –КД; б – ФСС с концентрацией: 500 мг/л (2), 620 (3), 1000 мг/л (4)

Согласно данным СЭМ и рентгеноструктурного анализа, МДО сплава Д16 в присутствии фуллеренсодержащих фаз приводит к включению углерода в структуру поверхностных и примыкающих к основе слоев покрытия. Иными словами, имеет место образование композиционного материала «оксидная керамика-углерод». Обнаружено также, что включение этих добавок в электролиты приводит также к измельчению областей $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Повышенное содержание в КП фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и диспергирование его структурных составляющих оказывает значительное воздействие на трибомеханические свойства КП (рис.4,5). Из данных распределения микротвердости по глубине КП, сформированных в растворах с добавками фуллеренсодержащих саж (рис.4), следует, что микротвердость покрытия в рабочих слоях (50–110) мкм достигает 22–24 ГПа (добавки ФЧ, КД). В слоях КП 20–120 мкм (добавка ФЧ) превышает H_p покрытия, сформированного в базовом растворе в 1,2–3 раза. При этом характерной особенностью кривых $f=H_p(\delta)$ является наличие достаточно протяженного (100–120 мкм) плато (рис.4,а, кривая 3; рис.4,б, кривые 3,4), тогда как в случае базового раствора $\Delta\delta=20$ мкм (рис.4,а, кривая 1). Результаты триботехнических испытаний образцов КП в среде масла И-20А без добавок и модифицированным ФСС, КД, ФЧ приведены на рисунке 5. Влияние этих присадок в смазочный материал на коэффициент трения f трибосопряжения существенно зависит от их типа.

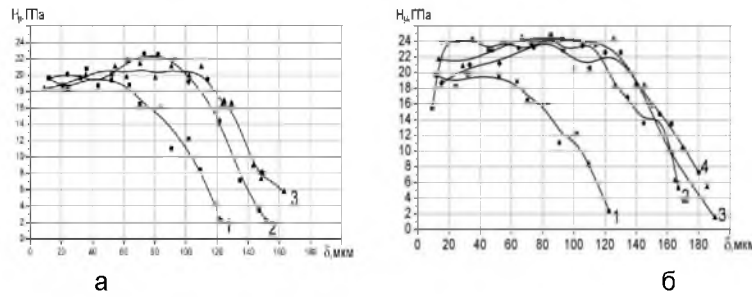


Рисунок 4 – Распределение микротвердости по глубине покрытия, полученном в базовом электролите (1) и с добавками: а (500 мг/л) – ФЧ (2), КД (3); б – ФСС с концентрацией: 2 – 500 мг/л; 3 – 620; 4 – 1000 мг/л

На начальной стадии испытания при давлении $p=30$ МПа значение f пары КП-сталь при трении в базовом масле составляет 0,042, модифицированном КД и ФСС – 0,033, а ФЧ – 0,010 (рис.5,а). С увеличением пути трения до $L=300$ м f снижается в немодифицированной среде до 0,032, модифицированной ФСС – до 0,020, а для присадок КД и ФЧ не изменяется. Эти данные свидетельствуют, что присадка ФСС в смазочный материал ускоряет приработку сопряжения. Увеличение давления до 40 МПа практически не оказывает влияния на значения коэффициента трения КП при испытании в модифицированной смазке (рис.5,б). В этом случае регистрируется только ускорение приработки сопряжений в среде масла с добавками КД, ФЧ. Значения f для добавки ФЧ продолжают оставаться на самом низком уровне, соответствующем 0,006–0,007.

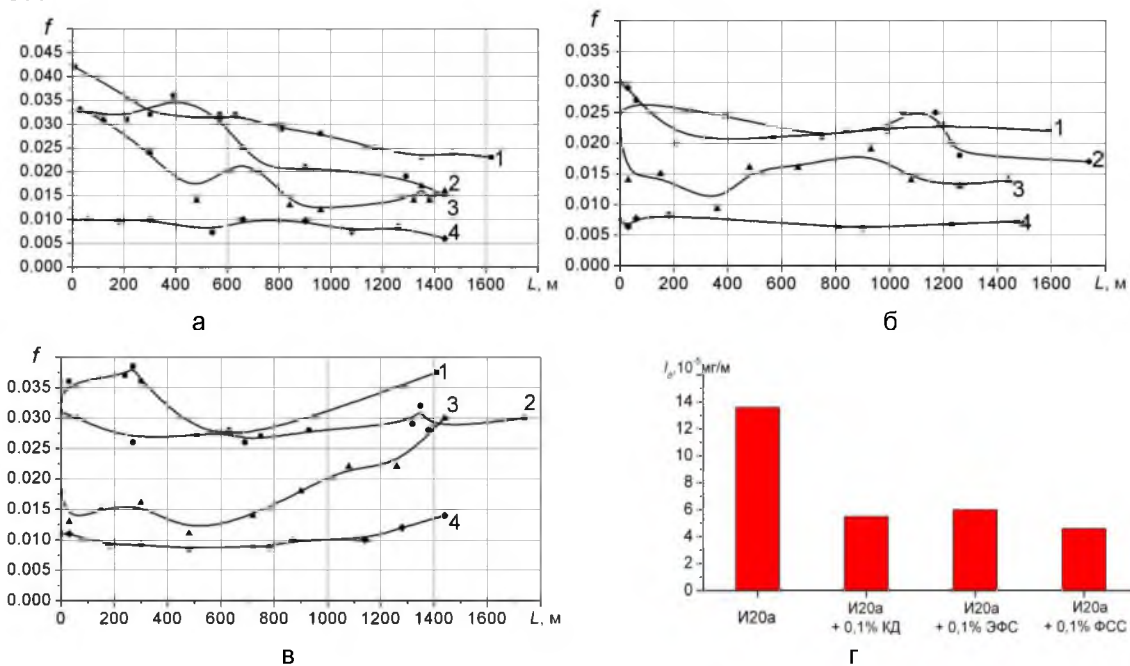


Рисунок 5 – Зависимость коэффициента трения КП (а, б, в) и интенсивности изнашивания (г) от пути трения при давлении 30 МПа (а), 40 (б), 50 МПа (в) после испытаний в базовом масле (1) и с добавками в него КД (2), ФСС (3), ФЧ (4)

При давлении 50 МПа после пути трения 800 м происходит резкое возрастание коэффициента трения при испытании в базовом масле и модифицированном ФСС. Напротив, испытание образцов в среде смазки, модифицированной КД, сопровождается стабилизацией f на уровне значений 0,026–0,030 (рис.5,в). При этом давлении наиболее низкие значения (0,010–0,015) коэффициента трения характерны для добавки ФЧ, что в 2,5 раза ниже по сравнению с немодифицированным маслом. Одновременно регистрируется существенное (в 3 раза) снижение интенсивности изнашивания образцов КП (рис.5,г).

Модифицированные катодным депозитом керамические покрытия на заэтектическом силумине КС740. Известно, что сплавы алюминия, содержащие Si, оказывающий тормозящее действие на получение МДО-покрытий с функциональными требуемыми свойствами. Учитывая выше изложенные результаты по эффективному воздействию фуллеренсодержащих саж на микроплазменные процессы создания поверхностных оксидных слоев на сплавах алюминия, нами были предприняты исследования по созданию покрытий с улучшенными структурными параметрами на силуминах с повышенным содержанием кремния, к которым относится сплав КС740, широко используемый в двигателестроении.

На рисунке 6 приведены микроструктуры КП на образцах из КС740 полученных в базовом (а) и модифицированном КД (б, в, г) электролитах. Из анализа приведенных данных следует, что включение катодного депозита в базовый раствор сопровождается, как и в случае деформируемого сплава Д16, существенным (1,5–2,0 раза) ростом толщины δ покрытия. При этом, наибольший эффект достигается при концентрации КД, равной 750 мг/л (рис.б,г). Последнее свидетельствует о интенсифицирующем влиянии КД на процесс МДО.

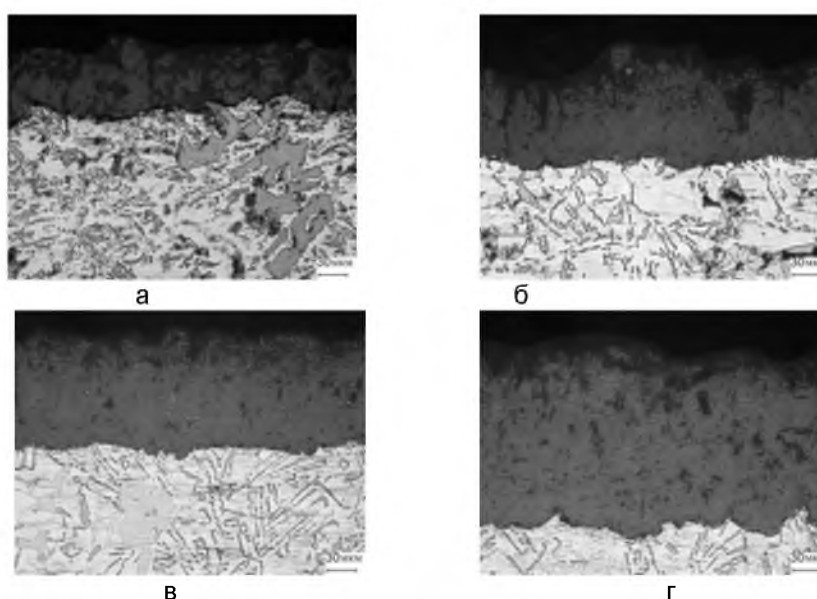
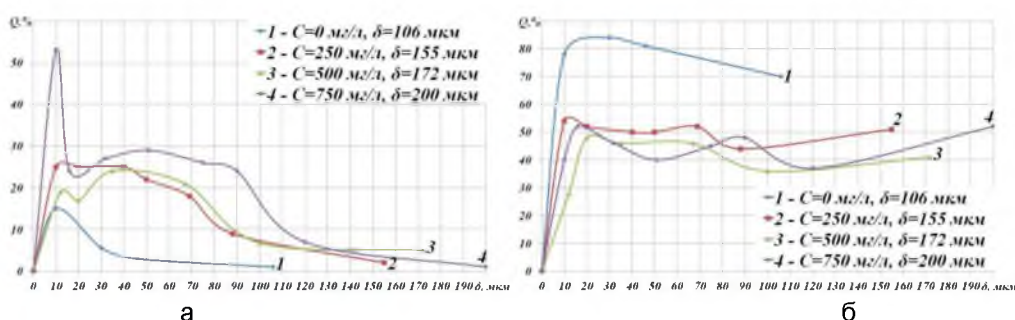


Рисунок 6 – Микроструктуры КП на образцах из КС740, полученных в базовом (а) и модифицированном КД электролите с концентрацией: б – 250 мг/л, в – 500, г – 750 мг/л

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, состав КП на сплаве КС740 представлен высокотемпературным оксидом алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд), обладающим наиболее высокими физико-механическими свойствами, низкотемпературным $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и муллитом $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$. Распределение этих фаз по глубине покрытия представлено на рисунке 7 (а,б,в). Установлено, что распределение фаз по толщине покрытия неравномерно, наибольшее количество $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ получено при модифицировании электролита КД ($C_{\text{КД}}=750$ мг/л). При $C_{\text{КД}}=0$ мг/л преобладающей фазой является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Доля Q муллита в рабочем слое КП образцов, полученных в модифицированном КД электролите, составляет в рабочем слое (20–70 мкм) до 35%, а в поверхностных слоях (70–200 мкм) – до 58%.



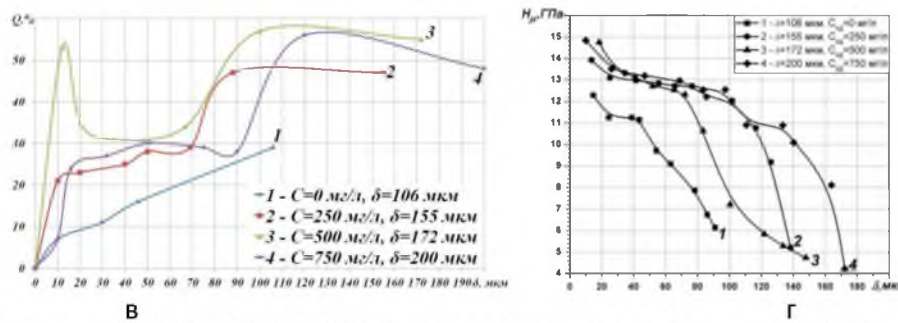


Рисунок 7 – Распределение фаз (а, б, в) и микротвердости (г) в слоях модифицированного КД покрытия

Показано, что характер распределения фаз в слоях КП определяет изменение и величину микротвердости H_{μ} (рис.7,г). Все образцы, полученные в модифицированном КД электролите, имеют характерные участки с равномерным распределением микротвердости по глубине КП. При этом максимальный уровень H_{μ} соответствует большему содержанию корунда в КП ($C_{\text{КД}}=750$ мг/л), что в $\sim 1,3$ раза выше по сравнению с базовым.

Структурообразование и свойства КП на сплаве Д16, сформированные под воздействием УНТ. Благодаря чрезвычайно высокому модулю Юнга (порядка терапаскаля) и высоким прочностным характеристикам УНТ [33], они представляют значительный интерес с точки зрения создания МДО-покрытий с улучшенными трибомеханическими свойствами. Применению УНТ в МДО-процессе также благоприятствует сочетание таких присущих им свойств как высокие сорбционная способность, электропроводность, аспектное отношение (длины к диаметру). Вследствие этого напряженность электрического поля вблизи наконечника нанотрубки может в сотни раз превышать соответствующее среднее значение напряженности поля, создаваемого внешним источником.

Исследование морфологии порошка УНТ в исходном состоянии показало, что он представляет собой широкодисперсную смесь углеродных нанотрубок и нановолокон с примесями аморфного углерода (рис.8), металлов и их оксидов.

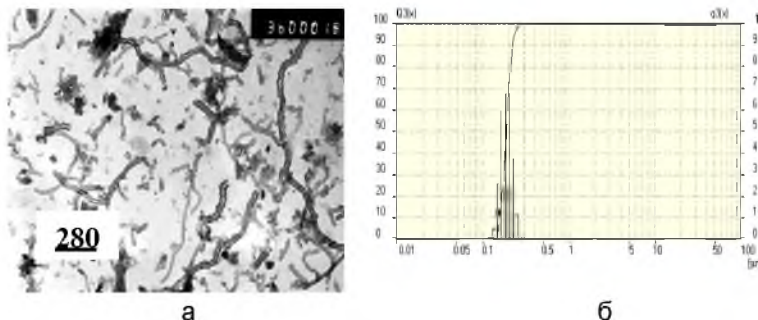


Рисунок 8 – ПЭМ-изображение (а) и распределение по размерам частиц (б) порошка УНТ специальной

На рисунке 9 приведена микроструктура покрытий, полученных в базовом и с добавкой УНТ (700 мг/л) электролитах. Видно, что введение в электролит УНТ сопровождается ростом толщины покрытий (рис.9,10,а). При этом наибольший эффект достигается при концентрации УНТ 500 мг/л и выше. В этом случае максимальная толщина КП достигает 230 мкм, что в $\sim 1,5$ раза выше соответствующего значения толщины, полученного в базовом электролите. Следует отметить, что структура сформированного с повышенной концентрацией УНТ (500–700 мг/л) в электролите, характеризуется высокой однородностью и низкой пористостью (рис.9,б), что указывает на существенную структурообразующую роль УНТ в процессе формирования покрытий. Кроме того, установлено, что УНТ встраиваются в керамический слой, о чем свидетельствуют результаты рентгеноструктурного анализа.

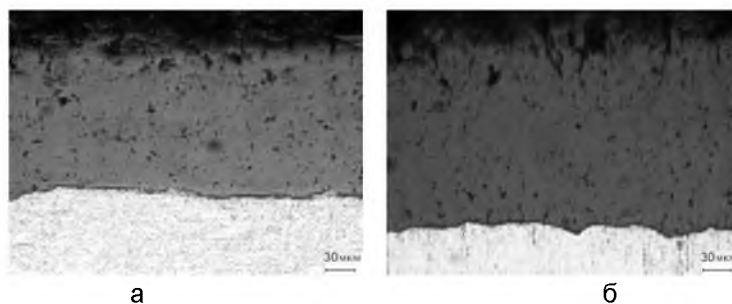


Рисунок 9 – Микроструктура КП в базовом (а) и с добавкой УНТ с концентрацией 700 мг/л УНТ (б)

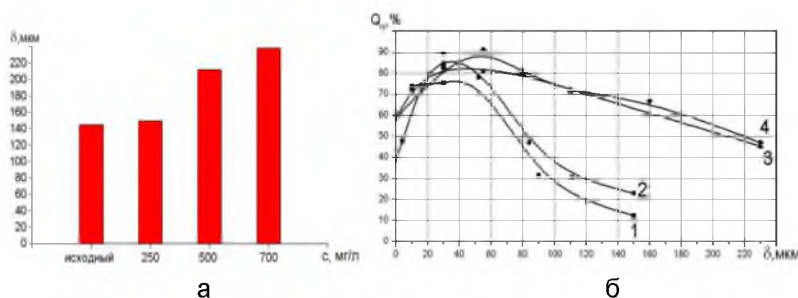


Рисунок 10 – Толщина покрытия (а) и распределение оксида $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ по глубине КП (б) при различных концентрациях УНТ в электролите: 1 – 0 мг/л; 2 – 250; 3 – 500; 4 – 700 мг/л

Из полученных результатов рентгенофазового анализа следует, что фазовый состав КП, сформированных в базовом электролите на сплаве Д16, представлен низкотемпературным оксидом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Согласно рисунку 10,б, в этом случае в поверхностных слоях КП содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Q_α не превышает 10–20 %, а на границе с основой – составляет 72% (кривая 1). Введение в электролит УНТ при всех исследованных концентрациях не изменяет качественный фазовый состав КП, однако приводит к заметному перераспределению содержания этих оксидов в покрытии $k=Q_\alpha/Q_\gamma$, что выражается в резком возрастании содержания в КП $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Особенно это характерно для концентраций УНТ в электролите $c=500, 700$ мг/л (рис. 10,б, кривые 3, 4 соответственно). Здесь в слоях, прилегающих к основе ($\delta=30\text{--}50$ мкм) содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ достигает $Q_\alpha=90\%$, а величина k составляет 1,25. В более удаленных от основы слоях покрытия ($\delta=80\text{--}130$ мкм) преимущественной оксидной фазой в покрытии является $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В этом случае величина k возрастает в $\sim 2\text{--}5$ раз (рис. 10,б; кривые 3,4).

При наименьшем значении исследованных концентраций УНТ ($c=250$ мг/л) не наблюдается существенное изменение толщины сформированного покрытия, однако регистрируется изменение его количественного фазового состава. Так, на глубине 80 мкм от основы преобладающей фазой КП, полученной в базовом электролите, является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, тогда как с добавкой в электролит 250 мг/л УНТ формируется керамический слой, содержащий на той же глубине 55% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 10,б; кривые 1,2). Из представленных данных также следует, что для покрытий, полученных в электролите с повышенной (500 мг/л и более) концентрацией, регистрируется слабая зависимость объемной доли $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ от толщины керамического слоя. Это свидетельствует о высоком в этом случае содержании $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и достаточно равномерном распределении этой фазы по всей толщине покрытия (рис. 10,б; кривые 3,4).

Воздействие УНТ на фазовый состав покрытий, выражающееся в повышении в них объемной доли корунда, оказывает влияние и на механические свойства сформированного керамического слоя. Так, микротвердость покрытия при добавке в электролит УНТ в количестве 250 мг/л возрастает в 1,1–2,2 раза в зонах максимальных значений H_μ по сравнению с микротвердостью покрытия, полученного в базовом электролите (рис. 11).

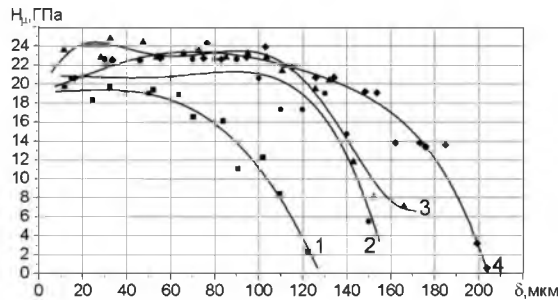


Рисунок 11 – Распределение микротвердости керамических покрытий, сформированных при различных концентрациях УНТ в электролитах: 1 – 0 мг/л; 2 – 250; 3 – 500; 4 – 700 мг/л

В более удаленных слоях (110 мкм) превышение H_{μ} в соответствующем слое покрытия, полученного в электролите без добавок УНТ, возрастает до 3-х раз (рис.11, кривая 2). При повышении концентрации до 500, 700 мг/л значения микротвердости керамических покрытий достигают 24–25 ГПа.

Структурообразование и свойства КП на сплаве Д16, сформированные под воздействием нанокремнезема [27,29]. Выше было показано, что на структурообразование КП и их трибомеханические свойства значительное воздействие оказывают углеродные наночастицы фуллеренсодержащих саж (ФСС, ФЧ, КД), УНТ. Однако сдерживающим фактором широкого применения этих углеродных наноматериалов в процессе МДО является их относительно высокая стоимость. В связи с этим перспективным является поиск более дешевых форм наноматериалов, способных оказывать интенсифицирующее воздействие на рост покрытий и модифицировать их в процессе МДО. При решении этой задачи большой интерес представляет аморфный нанокремнезем (НУ), полученный электроразрядной обработкой углеводородных жидкостей [27]. Можно ожидать, что вследствие особенностей структуры ближнего порядка синтезируемого таким способом нанокремнезема он будет оказывать значительное воздействие на структурообразование керамических покрытий. Сведения по данному вопросу в литературе отсутствуют. В связи с этим, в настоящей работе предпринята попытка создания композита оксидокерамическое покрытие-нанокремнезем (КП-НУ), исследование процесса его структурообразования, фазового и элементного состава, а также трибомеханических свойств.

В качестве рабочей жидкости для получения НУ использовался циклогексан (C_6H_{12}), принадлежащий к классу непредельных углеводородов и характеризующийся sp^3 -гибридизацией атомов [27]. Электроразрядная обработка C_6H_{12} сопровождается синтезом порошка НУ, представляющего собой конгломераты частиц сферической формы размером 35–70 нм. Специально проведенные исследования показали, что синтезированный НУ не унаследует тип связи атомов углерода исходной углеводородной жидкости. При этом преимущественным типом связи НУ является sp^2 -гибридизация.

На рисунке 12,а приведена микроструктура поперечного сечения КП, сформированного на сплаве Д16 в электролите, содержащем НУ (125 мг/л). Из визуального анализа следует, что в поверхностном рыхлом слое КП наряду с порами наблюдаются многочисленные включения глобулярной формы, представляющие собой скопления углерода. Это заключение подтверждается концентрационной кривой распределения углерода по глубине покрытия (рис.12,б). При этом наибольшая концентрация углеродных частиц регистрируется в поверхностном слое КП глубиной 30–50 мкм, а также вблизи границы раздела покрытие–основа. Таким образом, полученные результаты позволяют заключить, что введенные в электролит частицы нанокремнезема включаются в покрытие, создавая тем самым композиционный углеродсодержащий материал КП-НУ.

Наряду с насыщением покрытия наночастицами НУ оказывает значительное воздействие на его структурообразование, элементный, фазовый составы и свойства. Как показали результаты исследования морфологии поверхности КП, поверхностный слой керамики, полученной в базовом электролите, характеризуется высокой

гетерогенностью. Размер структурных элементов на поверхности этого образца находится в диапазоне 5–20 мкм.

Напротив, поверхность образца покрытия, полученного в электролите с добавками НУ, имеет однородную зеренную структуру с размером элементов 10–15 мкм, что свидетельствует о стабильности протекания процесса МДО и более интенсивных микроплазменных разрядах. Одновременно с этим регистрируется повышение скорости формирования КП. Действительно, как следует из анализа структуры КП, толщина δ покрытия полученного на сплаве Д16 из электролита без добавок, составляет 60 мкм (рис.12,в), тогда как в присутствии добавок НУ δ увеличивается до 160–170 мкм (рис.12,а), что в 2,6–2,8 раза выше.

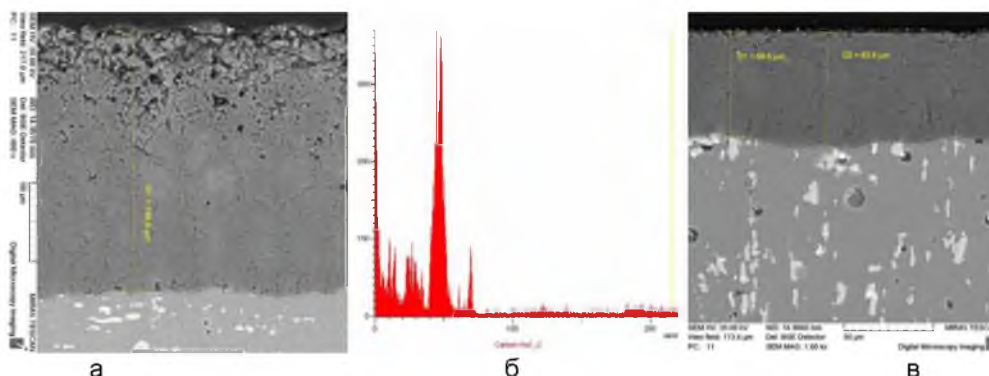


Рисунок 12 – Микроструктура поперечного сечения покрытия, полученного на сплаве Д16 в электролитах с НУ (а) и базовом (в); распределение углерода в КП-НУ (б)

В результате проведенных исследований отмечено также существенное влияние НУ на характер распределения легирующих элементов по глубине КП (рис.13). Наиболее заметное различие между структурами не модифицированного покрытия и композита КП-НУ отмечается в распределении магния, кремния и меди. Так, согласно полученным данным, при формировании покрытия в базовом электролите у границы покрытия с основой формируется обедненная магнием область протяженностью 20–30 мкм (рис.13,а). В то же время, эта область в КП-НУ менее выражена и характеризуется диффузным распределением этого элемента (рис.13,б), что обусловлено различной интенсивностью процессов диффузии магния при формировании покрытий в базовом электролите и с добавками НУ.

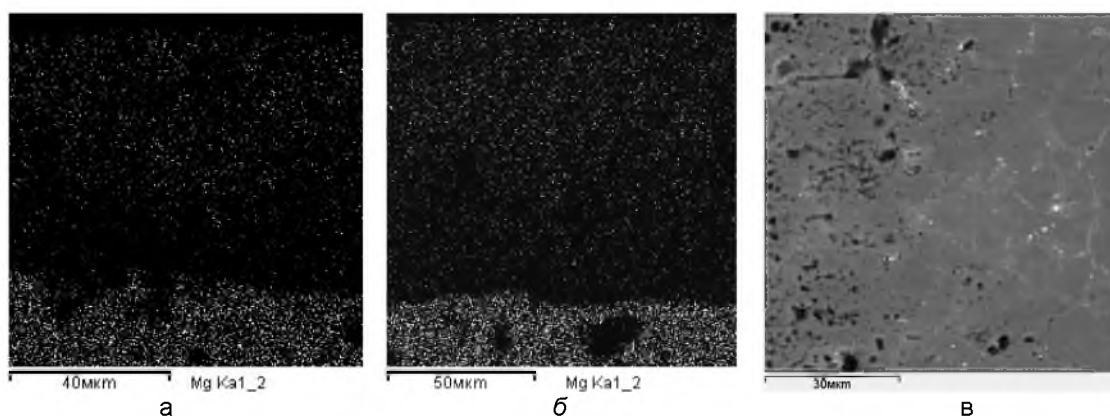


Рисунок 13 – Карты распределения магния в немодифицированном (а) и модифицированном НУ (б) покрытии; в – СЭМ-изображение КП

Подобное различие наблюдается в распределении кремния. Установлено, что наиболее высокая концентрация этого элемента соответствует поверхностному слою покрытия. Это характерно как для КП-НУ, так и покрытия, полученного в базовом электролите. Основное отличие состоит в различной степени насыщения кремнием граничащей с основой области МДО-покрытия. В покрытии из электролита без добавок зафиксированы лишь отдельные следы кремния в узком приграничном слое, а в КП-НУ – в переходном слое толщиной 20 мкм между алюминием и оксидным слоем кремния

содержится в значительно большем количестве, и он распределен достаточно равномерно. Таким образом, в композите КП-НУ толщина переходного слоя, содержащего Si, увеличивается с 3–5 до 20 мкм.

Особенностью структуры композита КП-НУ, полученного на сплаве Д16, является ее разбиение на блоки с выделением по их границам более тяжелого по сравнению с алюминием элемента (рис. 13 в), которым, согласно МРС-анализу, является Си.

Отличительная особенность структурообразования композиционного материала КП-НУ заключается также в значительном воздействии НУ на фазовый состав керамики. Установлено, что немодифицированное КП, полученное на сплаве Д16 в базовом электролите при плотности тока 30 А/дм^2 , представлен смесью низкотемпературной модификации оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. При этом преобладающей фазой является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (63 мас.%), а значение $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 37%. Напротив, под интенсифицирующим воздействием наноглерода объемная доля $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в композите КП-НУ возрастает с 37% до 75%, что в ~ 2 раза выше по сравнению с покрытием, сформированным в базовом электролите, что приводит к существенному улучшению его свойств (рис. 14).

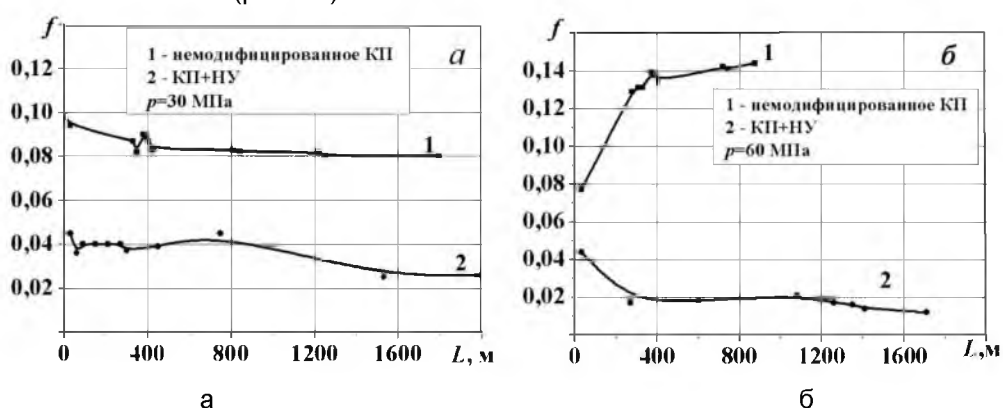


Рисунок 14 – Зависимость коэффициента трения КП-НУ и немодифицированного покрытия на сплаве Д16 от пути трения при различных давлениях: а – 30 МПа; б – 60 МПа

Из анализа представленных данных следует, что модифицирование покрытий наноглеродом приводит к существенному снижению коэффициента трения. При давлении 30 МПа эта характеристика КП-НУ в 2–3,5 раза ниже соответствующего значения для немодифицированного покрытия, а при нагрузке 60 МПа – в 7–14 раз. Одновременно с этим насыщение покрытия углеродом существенно повышает его сопротивление изнашиванию. Интенсивность изнашивания композита КП-НУ при 30 МПа в ~ 2 раза ниже по сравнению с немодифицированным покрытием, а при 60 МПа многократно, поскольку износ композита в этом случае не обнаруживается. Повышенные триботехнические свойства КП-НУ можно объяснить следующим. Углерод, будучи включенным в покрытие, с одной стороны, выполняет роль твердосмазочного материала, а, с другой, обладая сродством к маслу, способствует более эффективному его удержанию в зоне фрикционного контакта.

Влияние наночастиц нитридов AlN-BN на структурообразование и свойства покрытий на силуминах АК9, АК12М2МгН. Наряду с установлением эффекта воздействия углеродных наночастиц на микроплазменные процессы, протекающие при упрочнении Al сплавов выполнялись комплексные исследования по включению в оксидокерамические покрытия нановолокон нитрида AlN. Выбор данного вида нитридной керамики в качестве модификатора обусловлен его высокими теплопроводностью, механической прочностью, температурной, химической стабильностью и стойкостью к ударным нагрузкам.

Синтез наноструктурированного наполнителя осуществлялся методом CVD из смеси микропорошков гексагонального нитрида бора (BN), алюминия ПА-1 в восстановительной атмосфере аммиака и водорода при температуре, не превышающей 900°C [34]. Данные рентгенофазового анализа показали, что в результате химического взаимодействия между компонентами шихты образуется

комплексная порошковая смесь, представленная ГНБ, AlN и непрореагировавшим алюминием (рис.15,а). В незначительном количестве присутствует также борид алюминия AlB_2 , появление которого можно объяснить частичной деструкцией BN с образованием свободного бора и азота и последующей реакцией алюминия с бором. Как следует из результатов СЭМ, нитрид алюминия синтезируется преимущественно в виде нановолокон, связанных с пластичными микрочастицами нитрида бора (рис.16,б). Такая морфология частиц модификатора также является следствием деструкции нитрида бора, который в этом случае выступает в роли донора азота.

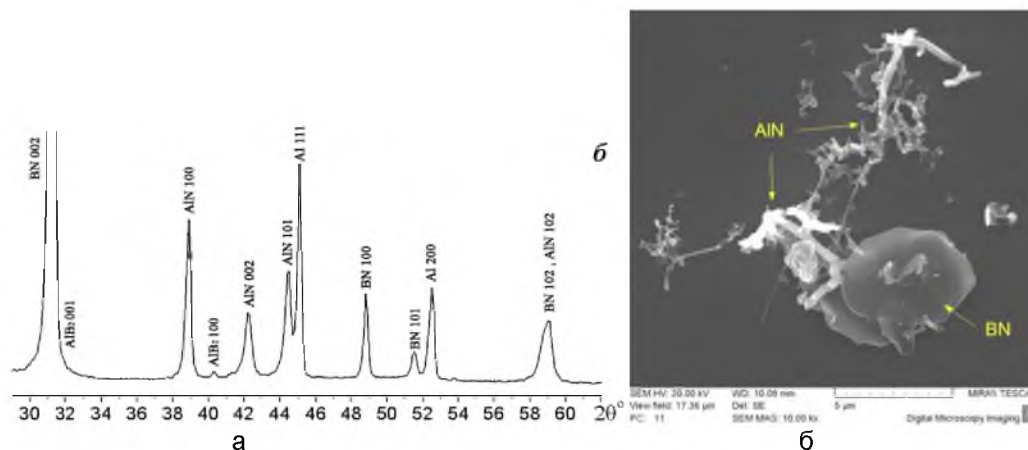


Рисунок 15 – Фрагмент дифрактограммы (а) и СЭМ-изображение (б) продукта синтеза, включающего наночастицы AlN

Исследования структуры покрытий, сформированных на исследуемых силуминах, показали, что введенный в электролит синтезированный комплексный модификатор AlN-BN- AlB_2 существенно интенсифицирует микроплазменный процесс образования КП, что непосредственно следует из роста толщины покрытий (рис.16). Так, на сплаве АК9 толщина δ покрытия по сравнению с базовыми условиями увеличивается в 1,7 раза (с 130 до 220 мкм), а на сплаве АК12М2MgH – с 120 мкм до 240 мкм (в 2 раза).

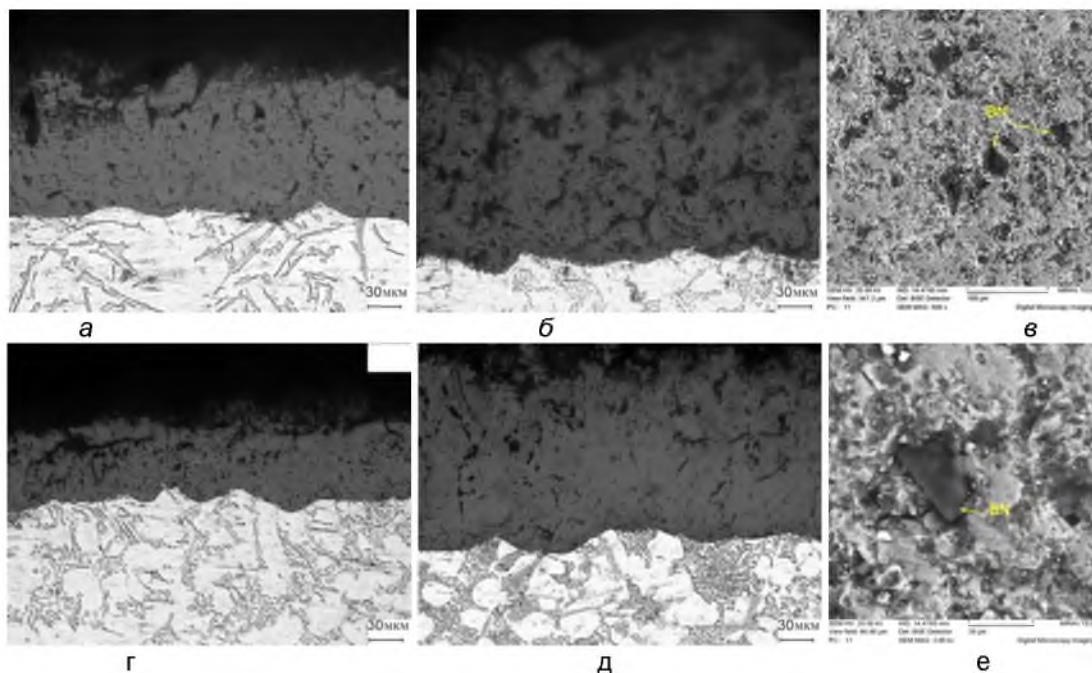


Рисунок 16 – Микроструктура покрытий, полученных в базовом (а, г) и с добавкой AlN (б, д,) электролитах на сплавах АК9 (а, б, в), АК12М2MgH

Одновременно с ростом толщины оксидного слоя под воздействием введенных в электролит нитридно-боридных частиц наблюдается модифицирование путем

внедрения нитридов и боридов алюминия в оксидную матрицу. Это подтверждается данными СЭМ, согласно которым в покрытии формируются «островки» частиц модификатора (рис.16,в,е). При этом наблюдается внедрение частиц на достаточно большую глубину, о чем свидетельствует их наличие в покрытии после удаления рыхлого поверхностного слоя путем шлифования.

Показано, что качественный фазовый состав как базовых, так и модифицированных КП, создаваемых на сплавах системы Al-Si, представлен тремя основными фазами: γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 и алюмосиликатом $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (муллит). При послойном исследовании распределения фаз в КП установлено, что их соотношение резко изменяется от поверхности покрытия к основе, а характер распределения этих фаз для рассматриваемых сплавов различается. Для базового покрытия на сплаве АК9 характерно высокое, примерно равное содержание Q_{α} α - Al_2O_3 и Q_{γ} γ - Al_2O_3 вблизи границы с основой и практически полное отсутствие муллита. По мере удаления от основы наблюдается резкий рост количества муллита при снижении содержания Q_{α} и Q_{γ} . В средней области покрытия, находящегося на удалении 70–100 мкм от основы, муллит является основной фазой, содержание которой достигает 55–65%. Среди оксидных форм в этих слоях преобладает γ - Al_2O_3 (28–30%), а Q_{α} снижется до 4–5%

Модифицирование электролита AlN-BN-AlB_2 добавкой существенно меняет фазовое распределение составляющих покрытия. Здесь преимущественной фазой КП вблизи основы является муллит ($Q_m=55$ –60%), в то время как Q_{α} и Q_{γ} составляют в среднем 30% и 15% соответственно. Повышенное содержание муллита, являющегося высокотемпературным соединением, также указывает на интенсификацию процесса МДО при использовании нитридно-боридного модификатора. В средних слоях наблюдается резкое снижение Q_m до 25% при одновременном росте содержания Q_{α} (50%) и γ - Al_2O_3 ($Q_{\gamma}=25\%$), что обеспечивает рост максимального уровня микротвердости (рис.17,а) с 11,7 ГПа (кривая 1) до ~13 ГПа (кривая 2). В поверхностных слоях покрытия характер распределения фаз близок к случаю немодифицированного покрытия.

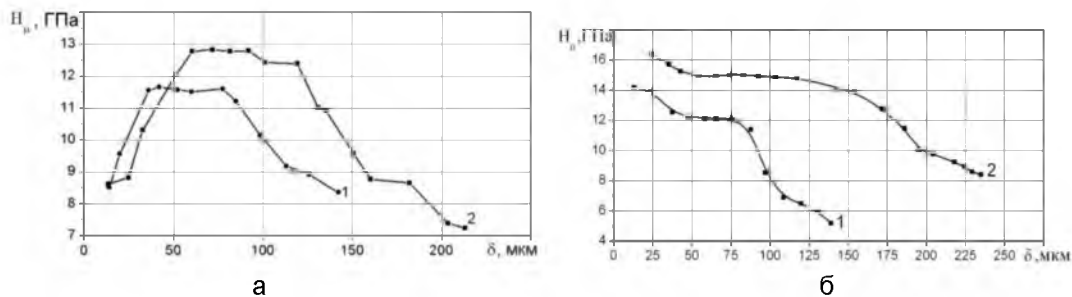


Рисунок 17 – Распределение микротвердости покрытия, полученного на сплавах АК9 (а), АК12МгН (б) в базовом (кривая 1) и с добавкой наночастиц AlN (кривая 2)

Для сплава АК12М2МгН регистрируется несколько иное распределение фаз по глубине покрытия. Здесь преимущественной фазой во всех слоях базового КП является γ - Al_2O_3 ($Q_{\gamma}=45$ –55%). Другой характер послойного распределения в этом КП наблюдается для α - Al_2O_3 и муллита. Наибольшее содержание α - Al_2O_3 регистрируется вблизи основы ($\delta=5$ мкм), затем Q_{α} несколько снижается и в слоях $\delta=10$ –45 мкм составляет 30%, после чего происходит дальнейшее интенсивное ее уменьшение и в поверхностном слое Q_{α} составляет ~2%. Обратное распределение характерно для муллита. Наиболее низкая его объемная доля (~13%) наблюдается вблизи ($\delta=5$ мкм) к основе, затем возрастает до значения 25%, которое сохраняется в диапазоне слоев $\delta=10$ –45 мкм, после чего последовательно возрастает до $Q_m=48\%$ в поверхностном слое. Модифицирование электролита нитридно-боридной добавкой, приводящее к включению ее наночастиц в покрытие, формированию характерного для его слоев фазового состава приводят к повышению прочностных свойств, в частности, микротвердости с 12–14 ГПа (базовое КП) до 15–17 ГПа после модифицирования наночастицами AlN , AlB_2 (рис.17,б).

Заключение

Разработаны научно-методологические подходы получения электролитов–суспензий с высокой седиментационной устойчивостью, включающих углеродные наночастицы различной структурно-фазовой организации и тугоплавких соединений. Это позволило обеспечить модифицирование оксидокерамических покрытий наночастицами неоксидной природы при одновременном интенсифицировании микроплазменных процессов.

Показано, что введенные в электролит наночастицы AlN , AlB_2 обеспечивают рост толщины в ~ 2 раза, а также повышение содержания высокотемпературной формы оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Последнее приводит к повышению микротвердости покрытий в 1,3–1,5 раза. Одновременно наблюдается модифицирование оксидной матрицы покрытия нитридными фазами, которые формируют в нем включения островкового типа.

Впервые в процессе микродугового оксидирования применены сажи ФСС и КД, являющиеся продуктами производства фуллеренов, и ФЧ – остаток экстракции фуллеренов из ФСС. Выявлено существенное воздействие этих углеродных наноматериалов на структурообразование керамических покрытий, что выражается в росте толщины КП на сплаве Д16 не менее, чем в 1,6 раза, интенсифицировании процесса образования корунда, приводящим к возрастанию его содержания в КП до 7,5 раз, образовании композита «керамика-углерод» за счет включения последнего в структуру КП, диспергировании его структурных составляющих. Вследствие этих факторов микротвердость КП достигает 24 ГПа, износостойкость возрастает в 3 раза при снижении коэффициента трения в 4–5 раз.

Аморфный углерод, полученный электроразрядной обработкой или пиролизом углеводородных сред, образует устойчивую суспензию (золь) в водных растворах, что приводит к осаждению гидроокиси алюминия, которая в плазмохимических реакциях разлагается на Al_2O_3 , являющийся основой формирующегося покрытия. Наноразмерные частицы аморфного углерода, обладая высокой поверхностной энергией, приводят к снижению пороговой температуры фазовых переходов оксида алюминия, что также сопровождается интенсивным образованием в покрытии модификации оксида $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Список литературы:

1. Витязь П.А. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение / П.А.Витязь, В.И. Жорник, А.Ф. Ильющенко, В.Т. Сенють, А.И. Комаров и др. – Минск: Беларуская навука. – 2013. - 380 с.
2. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения. / Г.В. Самсонов, И.М. Виницкий. – Москва: Металлургия. – 1976. - 560 с.
3. Захаров О.В. Токарные резцы: Учебное пособие. / О.В. Захаров, А.Ф. Балаев. – Саратов: Изд-во Саратов. гос. техн. ун-т – 2008. - 107 с.
4. Матренин С.В., Слосман А.И. Техническая керамика: Учебное пособие / С.В. Матренин, А.И. Слосман. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2004. - 75 с.
5. Зубков Н. Н. Инструментальные материалы для изготовления лезвийных инструментов. Наука и образование: электронное научно-техническое издание. – 2013. - № 5. - с. 75–100.
6. Комаров А.И., Комарова В.И. Особенности трибоформирования поверхностных слоев МДО-покрытия под воздействием карбида и нитрида титана / А.И. Комаров, В.И. Комарова // Перспективные материалы и технологии: сборник материалов международного симпозиума. – Витебск: УО "ВГТУ"5), 2015. - С. 61-64.
7. Комаров А.И. Структура и трибомеханические свойства керамического покрытия, модифицированного в процессе его формирования наноразмерным TiN / А.И. Комаров, П.А. Витязь, В.И. Комарова // Докл. Национальной академии наук Беларуси. – 2015. -Т. 59. - С. 113–116.
8. Xiaopeng Lu. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review / Lu Xiaopeng, M. Mohedano, C. Blawert, E. Matykina, R. Arrabal, K. Ulrich Kainer, M.L. Zheludkevich // Surface Coatings Technology. – 2016, v. 307, p. 1165 – 1182.

9. Чуфистов О.Е. Микродуговое оксидирование деталей из алюминиевых сплавов в растворах с мелкодисперсным корундом / О.Е. Чуфистов, С.Б. Демин, Е.А. Чуфистов // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2010, № 1, с. 16–21.

10. Arrabal R., M. Mohedano, E.Matykina, A. Pardo, M.C.Merino. Characterization and wear behaviour of PEO coatings on 6082-T6 aluminium alloy with in incorporated α - Al_2O_3 particles / R. Arrabal, M. Mohedano, E.Matykina, A. Pardo, M.C.Merino // Surface Coatings Technology. – 2015, v. 269, p. 64–73.

11. Bahramian A. An investigation of the characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ PEO nanocomposite coating / A. Bahramian, K. Raeissi, A.Hakimizad // Appl. Surf. Sci. – 2015, v. 351, p. 13–26.

12. Hong-xia LI. Effects of nano-additive TiO_2 on performance of micro-arc oxidation coatings formed on 6063 aluminum alloy/ LI Hong-xia, SONG Ren-guo, JI Zhen-guo // Trans. Nonferrous Met. Soc. China 23 (2013) 406–411.

13. Tang, W. Influence of titania sol in the electrolyte on characteristics of the microarc oxidation coating formed on 2A70 aluminum alloy / M. Tang, W. Li, H. Liu, I. Zhu // Surface Coatings Technology. – 2011, v. 205, p. 4135–4140.

14. Malyshev V.N. Features of microarc oxidation coatings formation technology in sturry electrolytes // Appl. Surf. Sci. – 2007, v. 254, p. 1511–1516.

15. Kim Y.S. Heat dissipation properties of oxid layers formed on 7075 alloy via plasma electrolytic oxidation / Y.S. Kim, H.W.Yang, K.R. Shin // Surf. Coat. Technol. – 2015, v. 269, p. 114–118.

16. Hu C.J. Preparation of ceramic coatings on an Al-Si alloy by the incorporation of ZrO_2 particles in microarc oxidation / C.J. Hu, M.H.Hsieh // Surface Coatings Technology. – 2014, v. 258, p. 275–283.

17. Желтухин А.В. Исследование характеристик МДО-покрытий на алюминиевом сплаве В95, сформированных в силикатно-щелочном электролите с присадкой наночастиц диоксида циркония / А.В. Желтухин, Р.В. Желтухин, А.В. Виноградов, А.В. Эпельфельд // Научные ведомости Белгородского государственного национального исследовательского университета. Серия: Математика. Физика. 2011. №5(100). Вып. 22, с.177–179.

18. Mosab Kaseem. Incorporation of MoO_2 and ZrO_2 particles into the oxidefilm formed on 7075 Al alloy via micro-arc oxidation / Kaseem Mosab, Lee Yong Hwan, Gun Ko. Young // Materials Letters. –2016, v. 182, p. 260–263.

19. Chia Jin F. Improvement of surface porosity of alumina films by incorporation of Fe micrograins oxidation / F. Jin, P.K. Chu, H. Tong. J. Zhao // Appl. Surf. Sci. – 2006. v. 253, p. 863–868.

20. Jung Hu. Self-lubricative Coatings Deposited by Micro-plasma Oxidation on 7075-T6 Aluminum Alloys in the Solution of Alumie/Molybdenum Disulfide / Hu Chia-Jung, Lee Jeou-Long, Lu Chin-Yuan, Lin Yu-Chia, Yang Mu Rong. // ECS Transactions. – 2011, v. 33, No. 30, p. 39–43.

21.Y. Yurekturk, F. Muhafel, M. Baydogan. Characterization of mocro arc oxidized 6082 aluminum alloy in an electrolyte contained carbon nanotubes, Surf. Coat. Technol. 269 (2015) 83-90.

22. K.-J. Ma, M.M.S. Al Bosta, W.-T. Wu. Preparation of self-lubricating composite coating through a micro-arc plasma oxidation with graphite in electrolyte solution. Surf. Coat. Technol. 259 (Part B) (2014) 318-324.

23. Y. Yang, Y. Liu. Effect of current density on the microstructure and the corrosion resistance of alumina coatings embedded with SiC nano-particles produced by micro-arc oxidation. J. Mater. Sci. Technol. 26 (2010) 1016-1020.

24. Витязь П.А. Создание износостойких упрочняющих покрытий микродуговым оксидированием непосредственной и последующей модификацией углеродными наноматериалами / П.А. Витязь, А.И. Комаров, В.И. Комарова // Перспективные технологии: монография / под ред. В.В. Клубовича. – Витебск: Изд-во УО «ВГТУ», 2011. – гл. 6, с.114–148.

25. Патент ВУ № 7607. Электролит для микродугового оксидирования алюминия и его сплавов / Витязь П.А., Жорник В.И., Комаров А.И., Комарова В.И., Корженевский А.П. – 2003, Афіцыйны бюлетэнь. Вынаходствы. Карысныя мадэлі. Прамысловыя узоры 2003 № 3 (МПК С25 В 11/06).

26. Витязь П.А. Интенсифицирующее воздействие углеродных наночастиц на формирование микродуговых покрытий на сплавах алюминия / П.А. Витязь, А.И. Комаров, В.И. Комарова // Коррозия: материалы, защита. – 2011, № 5, с. 42–46.

27. Витязь П.А. Роль наночуглерода в формировании структуры и свойств микродуговых керамических покрытий на сплавах алюминия / П.А. Витязь, А.И. Комаров, В.И. Комарова // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2013, № 5, с. 96–101.
28. Комаров А.И. О структурообразовании МДО-покрытий в модифицированных углеродными нанотрубками электролитах / А.И. Комаров, В.И. Комарова, В.А. Крауклис, К.О. Борисевич //
29. Рудь А.Д. Структура аморфного углерода, полученного методом электрического пробоя углеводородных жидкостей / А.Д. Рудь, Л.И. Иващук, Н.И. Кускова и др. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2010, № 10, с. 38–44
30. Витязь П.А. Особенности формирования износостойких слоев на поверхности модифицированного фуллеренами МДО-покрытия при трении / П.А. Витязь, А.И. Комаров, В.И. Комарова, Т.А. Кузнецова // Трение и износ. – 2011, т. 32, № 4, с. 313–325.
31. Комаров А.И. Синтез γ - Al_2O_3 -керамики и исследование трибо-формируемой под воздействием фуллеренов субструктуры ее тонких поверхностных слоев / А.И. Комаров, В.И. Комарова, С.Д. Куц., В.М. Ойченко // Сб. научных статей "Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах". – Минск: Изд. Центр БГУ, 2011. – с. 33–41.
32. Куц С.Д. Получение наноструктурного композитного покрытия карбид железа-фуллереновая чернь на поверхности стали 45 / С.Д. Куц, Н.С. Куюнко, П.А. Витязь А.И. Комаров, В.И. Комарова // Журнал общей химии. – 2010, т. 80, Вып. 6. с. 916–920.
33. Елецкий А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2007, т. 177, № 3, с. 233–274/
34. Способ получения литого композиционного материала на основе алюминиевого сплава: пат. 17840 Респ. Беларусь, МПК⁵¹ С 22С 1/10, С 22С 21/00 / А.И. Комаров, В.И. Комарова, В.Т. Сеньюк; заявитель ОИМ НАН Беларуси. – № а 20120280; заявл. 27.02.2012, опубл. 30.12.2013 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2013. – № 6.