

Міністерство освіти і науки України

Харківський національний технічний університет  
сільського господарства імені Петра Василенка

**Субботіна Валерія Валеріївна**

**УДК 539.216.2: 537.52**

**ФОРМУВАННЯ БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОКРИТТІВ НА  
ВЕНТИЛЬНИХ МЕТАЛАХ МЕТОДОМ МІКРОДУГОВОГО  
ОКСИДУВАННЯ**

05.02.01 – матеріалознавство

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Харків – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор, член-кор. Транспортної академії України, **Соболь Олег Валентинович**, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри матеріалознавства.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор **Роїк Тетяна Анатоліївна** Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», професор кафедри технології поліграфічного виробництва;

доктор технічних наук, професор **Волчук Володимир Миколайович** Придніпровська державна академія будівництва та архітектури, професор кафедри матеріалознавства та обробки матеріалів;

доктор технічних наук, доцент **Клочко Оксана Юріївна** Харківський національний технічний університет сільського господарства імені Петра Василенка, доцент кафедри технології матеріалів.

Захист відбудеться «28» квітня 2021 року о 10<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.832.04 у Харківському національному технічному університеті сільського господарства імені Петра Василенка за адресою: 61002, м. Харків, вул. Алчевських, 44

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Харківського національного технічного університету сільського господарства імені Петра Василенка за адресою: 61002, м. Харків, вул. Алчевських, 44

Автореферат розісланий «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



Є.І. Калінін

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність роботи.** Доцільність роботи обумовлена необхідністю підвищення експлуатаційних характеристик конструкційних матеріалів на основі алюмінієвих, титанових і магнієвих сплавів.

Сплави на основі алюмінію, титану і магнію (так звана вентильна група) знаходять широке застосування як конструкційні матеріали, але мають низьку твердість, зносостійкість та, за винятком титану, низьку корозійностійкість. Ці властивості переважно визначаються станом поверхневого шару матеріалу.

Удосконалення зміцнюючої обробки поверхні виробів з вентильних матеріалів і розробка нових методів поверхневого зміцнення ведеться по різним напрямкам. Для цього застосовуються методи поверхнево-пластичного деформування, модифікування та легування поверхні лазерними, іонними та електронними пучками, електрохімічного анодування та інші. Важливу роль відіграє розробка нових покриттів з високим комплексом службових властивостей і впровадження їх у промисловості.

Порівняно новий спосіб поверхневого зміцнення - це метод мікродугового оксидування (МДО). Метод МДО поєднує плазмовий і електрохімічний механізми формування оксидного шару, в результаті яких поверхневий шар оброблюваного матеріалу перетворюється в високотемпературні кристалічні оксиди, які міцно зчеплені з основою та характеризуються високою стійкістю до корозії і зношування.

Початок активних досліджень в галузі МДО та його практичного використання співпадає на 80-роки минулого століття. Серед публікацій і патентів в цьому напрямку треба відзначити роботи таких вчених як Brown S.D., Tran Bao Van, Wirtz G.P., Kuna K.J., Dittrich K.H., Krysmann W., Kurze P., Schneider H.G., Марков Г.А., Гордієнко П.С., Федоров В.А., Ефремов А.П., Саакіян Л.С., Епельфельд А.В., Сумінов І.В., Борисов А.М., та ін. Впроваджували МДО технологію в різні галузі промисловості України та внесли значний вклад в розвиток цього методу Снежко Л.А., Черненко В.І., Папанова І.І., Безкровний Ю.М., Марченко А.П., Білозеров В.В., Сахненко М.Д., Ведь М.В., Шпаковський В.В., Погребняк О.Д., Тюрин Ю.Н., Шкилько А.М., Кузнецов Ю.А., та ін.

Багатофункціональність МДО-покриттів полягає в наявності широкого комплексу властивостей необхідного призначення: висока твердість, зносостійкість, корозійностійкість, електроізоляційність, теплостійкість та інші прикладні властивості, які можливо цілеспрямовано отримувати дослідивши вплив умов їх досягнення. Це зумовить можливість поширення їх використання в машинобудуванні, нафтогазовидобувної промисловості, в приладобудуванні, радіоелектроніці, авіаційній, космічній, медичній та інших галузях. Також, результати досліджень можуть бути застосовані в сучасному виробництві при виготовленні високонадійних вузлів і виробів для військової техніки, для створення набірних пластин бронезилетів, що сприятиме підвищенню обороноздатності України.

Окрім цього, процеси МДО-обробки мають низьку собівартість, не вносять екологічне навантаження на довкілля завдяки використанню нетоксичних складових електроліту, та не потребують особливих умов утилізації.

Велика кількість публікацій на останній час свідчать про розвиток досліджень МДО як в теоретичному розумінні процесів, так і вдосконаленню технологічних методів, але залишаються нез'ясованими багато питань, щодо впливу складу оброблюваних матеріалів, складу електроліту, технологічних факторів на процеси структуро- і фазоутворення та отримані властивості при МДО обробці, рішення яких дозволить прискорити практичне впровадження.

Таким чином, в роботі вирішується актуальна науково-прикладна проблема в галузі матеріалознавства, яка пов'язана зі створенням науково-технологічних основ формування багатофункціональних покриттів на вентильних металах та сплавах на їх основі методом мікродугового оксидування.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами.** Основні етапи дисертації виконані автором в національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» відповідно до планів науково-дослідних робіт кафедри «Матеріалознавство» за наступними держбюджетними і госпдоговірними тематиками:

1. Госпдоговірна тема № 20348 «Формування зносостійких антифрикційних покриттів на алюмінієвих виробах бензонасосів автомобілів» (2006 – 2008 р.).

2. Госпдоговірна тема № 20029 «Підвищення роботоздатності торцевого ущільнювача водяного насоса двигуна 6ТД-2Е» - зміцнення робочої поверхні шайб (деталь 459МЕ.21.150) методом мікродугового оксидування (2010 – 2012, 2013 – 2017 р.).

3. Держбюджетна тема М 2019 «Дослідження еволюції структурно-фазового стану багатокомпонентних композиційних матеріалів та покриттів при зовнішньому впливі» (2013 – 2015 рр., номер держреєстрації № ГР 0113U000424).

4. Держбюджетна тема М 2018/20 «Розробка матеріалознавчих основ створення нанокомпозитних покриттів і модифікованих поверхневих шарів з підвищеними високотемпературними функціональними властивостями» (2014 – 2017 рр., номер держреєстрації № ГР 0112U000402)

5. Держбюджетна тема М 2020 «Розроблення матеріалознавчих основ створення композиційних матеріалів з високими фізико-механічними властивостями» (2015 – 2017 рр., номер держреєстрації № ГР 0115U000508).

6. Держбюджетна тема М1210 «Підвищення характеристик виробів військового призначення шляхом аналізу та синтезу властивостей матеріалів на основі мікроструктурних досліджень» (2016 – 2018 рр., номер держреєстрації № ГР0117U004970).

7. Держбюджетна тема М1209 «Забезпечення високих технічних характеристик машин військового та цивільного призначення на основі

дослідження міцності складнопрофільних деталей» (2017 – 2018 рр., № ГР0117U004880).

У зазначених НДР автор займався постановкою завдання досліджень, розробкою методики їх рішень, а також обговоренням отриманих результатів та написанням звітів.

**Мета та завдання досліджень.** Мета дослідження полягає в розвитку та застосуванні науково-технологічних принципів формування багатофункціональних покриттів на вентиляльних металах методом мікродугового оксидування (МДО).

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі основні завдання:

- проаналізувати сучасний стан і тенденції розвитку мікродугового оксидування як метода формування багатофункціональних покриттів на вентиляльних металах та сплавах;
- дослідити умови електролізу, які забезпечують формування якісних покриттів в режимі мікродугових розрядів на алюмінієвих, магнієвих і титанових сплавах;
- дослідити вплив легуючих елементів на фазово-структурний стан МДО-покриттів, що формуються на сплавах на основі алюмінію;
- дослідити закономірності формування товщини, фазового складу і властивостей покриттів в залежності від умов електролізу (склад електроліту, густина струму, тривалість обробки);
- встановити особливості поліморфного перетворення фази  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;
- дослідити вплив фазового стану покриттів на зносостійкість, твердість, антифрикційність, корозійностійкість та діелектричні властивості;
- дослідити можливість застосування МДО-покриттів та розробити рекомендації використання технології мікродугового оксидування для виробництва носіїв гетерогенних каталізаторів.

**Об'єкт дослідження** - процеси отримання багатофункціональних покриттів на вентиляльних сплавах.

**Предмет дослідження** - закономірності формування структури, фазового складу та властивостей МДО-покриттів.

**Методи дослідження:** дослідження структури та властивостей покриттів здійснювали методами оптичної та скануючої електронної мікроскопії, рентгенофлуоресцентного та рентгеноструктурного аналізу, методами вимірювання мікротвердості, товщини, адгезії, стандартними методами оцінки корозійної стійкості, електричної міцності та пористості, методами дослідження трибологічних, електрохімічних та каталітичних властивостей.

**Наукова новизна отриманих результатів.** У дисертаційній роботі для вирішення важливої науково-прикладної проблеми виконано комплекс досліджень закономірностей структуроутворення, фазоутворення та властивостей оксидних покриттів, сформованих методом мікродугового оксидування на алюмінієвих, титанових і магнієвих сплавах. Результати, які

були отримані, мають наукове значення та суттєво сприяють розвитку основ матеріалознавства. Зокрема:

*Вперше:*

- запропоновано фазово-структурний підхід для оптимізації технології формування багатофункціональних покриттів, отриманих мікродуговим окисдуванням на різних типах алюмінієвих, титанових і магнієвих сплавах. Показано, що за рахунок зміни умов електролізу можливо формувати покриття з заданим фазовим складом та структурою, які визначають його властивості.

- запропоновані наукові основи підбору легуючих елементів (Cu, Zn, V) та їх концентрації (Cu – 4-5 %; Zn – 2 %, V – 2 %), при яких досягається вміст фази  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  більше 60%, що забезпечує досягнення твердості МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах на рівні 16000 – 18000 МПа.

- запропонована модель  $\gamma \rightarrow \alpha$  перетворення, яка заснована на процесах упорядкування катіонів Al в октаедричних і тетраедричних міжвузлях. Аналізом фазового складу і структурних характеристик фаз встановлено механізм поліморфного перетворення  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , який пов'язано зі стабільністю фази  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Встановлено вплив легуючих елементів (Zn, V), які стабілізують фазу  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  та з'ясовано дестабілізуюча роль легування міддю.

- встановлена зміна фазового складу покриття в процесі його формування, що обумовлено багатостадійністю фазоутворення завдяки зростанню потужності мікродугових розрядів зі зміною товщини покриття. Це приводить до впливу товщини покриття на його властивості.

- з'ясовано вплив фазового стану на корозійну стійкість МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах. Доведено, що збільшення відносного вмісту мулітової і аморфної фази підвищує, а фази  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  зменшує корозійну стійкість. Встановлені параметри електролізу алюмінієвих сплавів, які забезпечують максимальну корозійну стійкість покриттів при одночасному досягненні твердості на рівні 13000-14000 МПа.

- встановлені умови електролізу магнієвих сплавів, які забезпечують максимальну корозійну стійкість покриттів. Доведено, що збільшення вмісту шпінелі в покритті, що досягається введенням в електроліт неорганічних добавок, які містять алюміній, призводить до підвищення антикорозійних властивостей МДО-покриттів на магнієвих сплавах. Це пов'язано з підвищенням питомого об'єму покриття і виникненням стискаючих макронапружень, що сприяє формуванню більш щільного покриття.

- встановлені умови електролізу титанових сплавів з метою формування покриттів з високою твердістю та низьким коефіцієнтом тертя. Формування гетерофазного покриття, яке містить рутіл  $\text{TiO}_2$ , титанат алюмінію  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  і муліт  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  забезпечує високу твердість (12000 МПа) та антифрикційність ( $f < 0,01$ ).

– доведена ефективність використання МДО покриттів на титанових та алюмінієвих сплавах в якості носіїв гетерогенних платинових каталізаторів. Розроблені умови електролізу, які дозволяють отримати покриття з розвинутою морфологією поверхні, та досягти коефіцієнту очищення від оксидів азоту 92% та 80% для каталізаторів типу «Pt–МДО-покриття» на титановому та алюмінієвому сплаві відповідно.

*Удосконалено:*

– на основі комплексних досліджень отримані підходи вибору технологічних умов електролізу, що дозволяють формувати необхідний фазово-структурний стан покриттів, який забезпечить потрібні службові властивості виробів.

*Отримав подальший розвиток* науково обґрунтований комплексний підхід, який базується на використанні теоретичних та експериментальних результатів та дає можливість прогнозувати фазо- і структуроутворення та властивості покриттів, що дозволило отримати та узагальнити шляхи підвищення експлуатаційних властивостей виробів з МДО-покриттями.

### **Практичне значення отриманих результатів**

1. Запропоновані основи оптимізації технології формування МДО покриттів, що було практично апробовано та призвело до значного підвищення експлуатаційних характеристик екологічно чистих підшипників ковзання гідротурбін.

2. Запропоновані методи формування покриттів з заданими характеристиками, що дозволило збільшити корозійну стійкість, зменшити знос в умовах тертя, підвищити ресурс роботи деталей для різних виробів машинобудування.

3. Визначені умови створення електроізоляційних покриттів. Надані рекомендації щодо оптимальних технологічних процесів.

4. Запропоновані методи утворення гетерогенних платинових каталізаторів на носіях з МДО покриттів на титанових та алюмінієвих сплавах.

5. Створена і реалізована комплексна методологія вивчення властивостей покриттів, що дозволило впровадити технології на підприємствах України, що підтверджується актами впроваджень.

Результати дисертації впроваджено у технологічні процеси АТ «Турбоатом», ДП «Завод ім. В.О. Малишева», ТОВ «Науково-технічний та виробничий комплекс «Енергосталь», приватного науково-технічного підприємства «Надія» та ФОП Денисов Д.І. Отримані методики дослідження впроваджено у навчальний процес НТУ «ХП».

**Особистий внесок здобувача.** Дисертаційна робота є узагальненням результатів досліджень, отриманих автором самостійно та під його координуванням. За безпосередньою участю автора розроблено та опубліковано наукові і технологічні результати досліджень формування оксидних покриттів методом мікродугового оксидування на алюмінієвих [2, 3, 5 - 11, 13, 15 - 17, 19, 23, 25, 28, 30, 32, 34, 36- 40], магнієвих [1, 12, 21, 22, 26, 33, ] та титанових [14, 18, 20, 24, 27, 31, 35] сплавах різного структурного

типу. Визначення кореляційних залежностей між технологічними параметрами формування оксидного шару, фазово-структурними характеристиками та властивостями, експериментальні роботи з формування покриттів і можливості їх практичного використання, формулювання висновків та підготовка публікацій виконувались при безпосередній участі автора [1-47]. При підготовці і проведенні експериментальних досліджень, формулюванні висновків і підготовці публікацій вклад автора був визначальним.

**Апробація результатів роботи.** Основні положення та результати дисертаційної роботи апробовано на міжнародних науково-практичних конференціях та інформаційно-комунікативних заходах: Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я, м. Харків, НТУ «ХП», 4-6 червня 2008 р., 20-22 травня 2009 р., 12-14 травня 2010 р., 01-03 червня 2011 р., 15-17 травня 2012 р., 29-31 травня 2013 р., 20-22 травня 2015 р., 18-20 травня 2016 р., 17-19 травня 2017 р., 16-18 травня 2018 р., 15-17 травня 2019 р., 28-30 жовтня 2020 р., Наука: безпека країни та розвиток військово-промислового комплексу: м. Київ, Міжнародний виставковий центр, 12–13 жовтня 2016 р., Проблеми координації воєнно-технічної та оборонно-промислової політики в Україні. Перспективи розвитку озброєння та військової техніки», Київ, Міжнародний виставковий центр, 12–13 жовтня 2016 р., Київ, 11–12 жовтня 2017 р., 10–11 жовтня 2018 р., Міжнародна науково-практична конференція магістрантів та аспірантів, м. Харків, НТУ «ХП», 18–21 квітня 2017 року, Харків, V Міжнародна конференція «Кластерні та наноструктурні матеріали» CNM-5, м. Ужгород 22 - 26 жовтня 2018 р., Міжнародна науково-практична конференція магістрантів та аспірантів «Теоретичні та практичні дослідження молодих науковців», м. Харків, НТУ «ХП», 01-04 грудня 2020 р.

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи опубліковані в 47 наукових працях, в тому числі: 24 статті в спеціалізованих наукових виданнях України (з них включені до міжнародної науково-метричної бази SCOPUS [1-8, 12, 41, 42, 44-47]) і 1 стаття у закордонному виданні; 22 тези доповідей на міжнародних конференціях.

**Структура й обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Повний обсяг дисертаційної роботи викладено на 336 сторінках, у тому числі 6 додатків на 7 сторінках. Обсяг основного тексту дисертації становить 301 сторінку, 151 рисунок і 38 таблиць. Список використаних джерел нараховує 245 найменувань на 28 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність проблеми, дана загальна характеристика методу мікродугового оксидування, сформульовані мета і завдання досліджень, визначені об'єкт і предмет дослідження, наведені основні наукові результати, що отримані автором, викладені основні



положення наукової новизни і практичної цінності, наведені данні апробації роботи в публікаціях та структура і обсяг дисертації.

**У першому розділі** «Огляд літератури по сучасному стану технологій мікродугового оксидування сплавів на основі Al, Mg і Ti» проведено огляд літературних джерел, присвячених проблемі поверхневого зміцнення за допомогою процесів анодування та мікродугового оксидування. Показані переваги методу мікродугового оксидування в порівнянні з традиційним анодуванням, наведені основні моделі процесу та основні досягнення при оксидуванні алюмінієвих, титанових та магнієвих сплавів. Показано, що незважаючи на те, що теоретичні уявлення про природу явищ, на яких базується технологія мікродугового оксидування покриттів алюмінію ще далекі від досконалості, емпіричним шляхом були розроблені досить ефективні способи отримання покриттів з різними властивостями. Однак, як випливає з проведеного аналізу літературних даних, основна увага приділена впливу технологічних параметрів на властивості модифікованої поверхні. Детальне же дослідження структурних станів покриттів і вплив на них складу сплаву і умов оброблення практично відсутні. Через відсутність цілеспрямованих порівняльних досліджень по формуванню структурно-фазових станів на поверхні різних сплавів виникає необхідність тривалого емпіричного підбору оптимальних режимів мікродугового оксидування. Це пов'язано з тим, що досліджуються промислові сплави з багатоелементним легуванням, що робить практично неможливим встановлення закономірностей впливу елементного складу сплаву на механізм і кінетику структурних перетворень, так як вплив різних елементів (складових сплавів) може приводити до протилежних ефектів структуроутворення. В даний час немає достатніх даних для уявлення про характер впливу хімічного складу алюмінієвого сплаву і умов електролізу (зокрема, складу електроліту) на механізм і кінетику як основного перетворення  $\gamma \rightarrow \alpha$ , так і інших типів перетворень. Ще більшою мірою ця проблема стосується відносно мало вивчених мікродугових оксидних покриттів на титанових і магнієвих сплавах. Без розуміння цього, спрямована зміна структурного стану і властивостей МДО покриттів стає неможливою. Науковою основою для рішення цієї проблеми є використання методу фазово-структурної інженерії поверхні при формуванні керамікоподібних оксидних покриттів в нерівноважних умовах мікроплазмового процесу. На цій підставі сформульовано мету та завдання дослідження.

**У другому розділі** «Методика досліджень» наведено відомості про технологію мікродугового оксидування, наведена схема установки, яка дозволяє проводити формування покриттів в анодно-катодному режимі і має блок живлення конденсаторного типу потужністю до 40 кВт.

Наведені складові електролітів (розчини в дистильованій воді):

- для алюмінієвих сплавів – їдкий калій КОН та рідке скло  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ;
- для магнієвих сплавів – їдкий калій КОН, рідке скло  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  та алюмінат натрію  $\text{NaAlO}_2$ ;

– для титанових сплавів – їдкий калій КОН, рідке скло  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , алюмінат натрію  $\text{NaAlO}_2$ , гексаметафосфат натрію  $(\text{NaPO}_3)_6$ , перекис водню  $\text{H}_2\text{O}_2$  та фторид натрію  $\text{NaF}$ .

Формування покриттів проводилось при густині струму 5 – 50А/дм<sup>2</sup>, тривалість процесу – до 3 годин.

Вибір досліджених сплавів було здійснено з позиції різноманітних хімічних складів, що за вмістом основних елементів охоплюють широкий клас матеріалів:

– алюмінієві сплави: чистий алюміній і низьколеговані – А99, АД1, АВ; сплави деформівні – АМг3, АМг6, Д16, АК4, АК6, В95; ливарні – АЛ2, АЛ25, АЛ9;

– магнієвий сплав – МА5;

– титанові сплави – ВТ3-1, ПТ-3В.

Наведені методи досліджень, що були використані для досягнення мети у роботі – це стандартні методи електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу, визначення мікротвердості і пористості, корозійної стійкості та інші.

При виконанні даної роботи необхідна точність результатів експериментів була забезпечена використанням сучасного вимірювального обладнання.

**У третьому розділі «Формування мікродугових оксидних покриттів на алюмінії та алюмінієвих сплавах»** наведені експериментальні результати дослідження кінетики формування товщини покриття і його фазово-структурного стану на алюмінії та промислових алюмінієвих сплавах. Використання чистого алюмінію дозволили виключити вплив легованих компонентів на фазоутворення покриттів в процесі мікродугового оксидування. Встановлено, що режим мікродугового оксидування (рис. 1) реалізується в лужному, силікатному і лужно-силікатному електролітах для всіх сплавів, проте фазовий склад покриттів різний (рис. 2). Виявлена шарувата будова покриттів, в якій технологічний шар займає 30 – 40 % загальної товщини покриття (рис. 3)

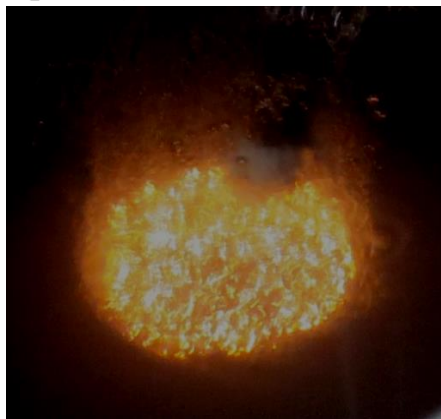


Рисунок 1 – Вид поверхневих мікророзрядів при оксидуванні алюмінію в мікродуговому режимі

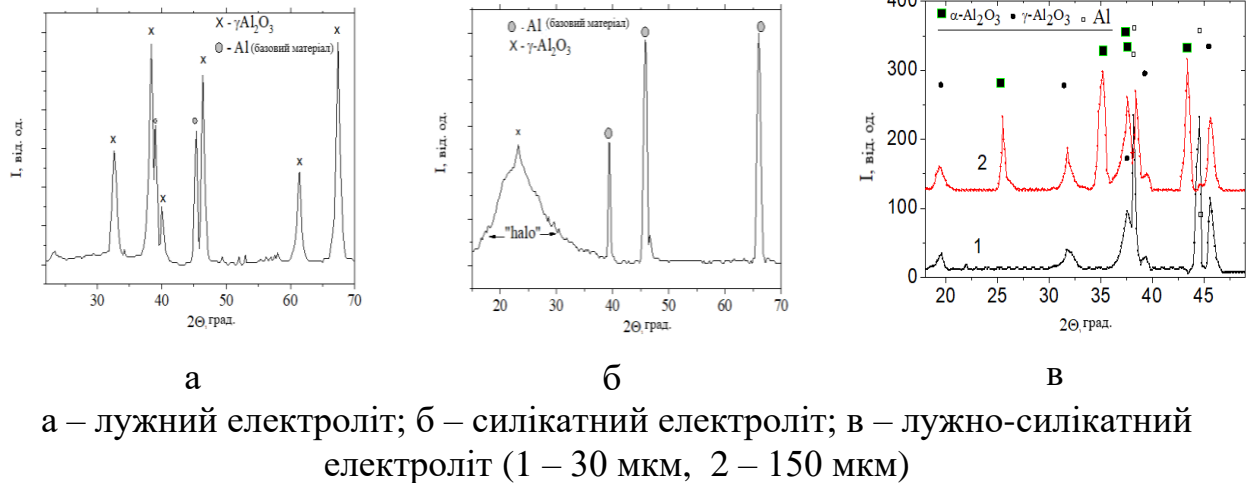


Рисунок 2 – Фрагмент дифрактограм МДО-покриттів на сплаві А99 (К $\alpha$ -Сi випромінювання)

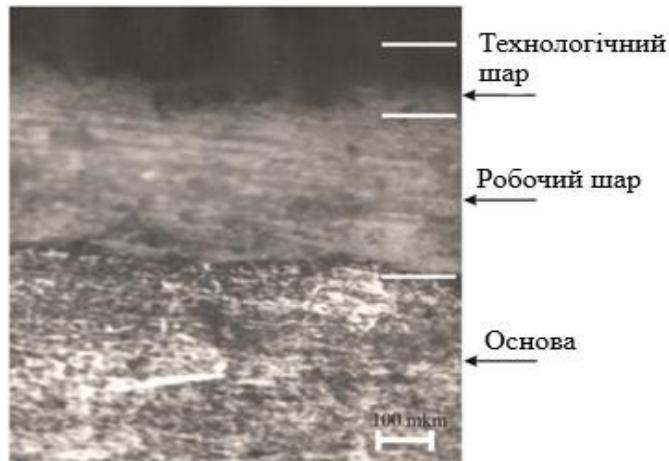
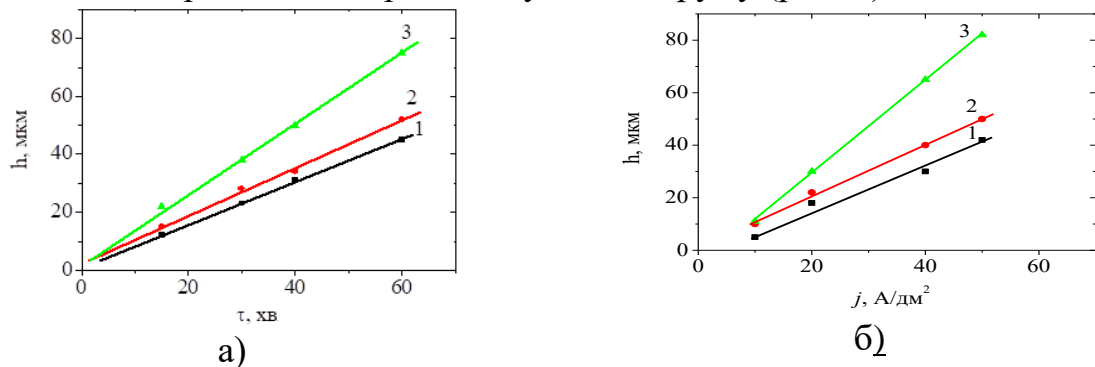


Рисунок 3 – Мікроструктура поперечного перерізу приповерхнього шару сплаву після МДО-оброблення, (х 300)

Встановлена лінійна кінетика формування товщини покриттів в залежності від тривалості обробки і густини струму (рис. 4).



1 – електроліт КОН – 1 г/л + Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> – 3 г/л; 2 – електроліт КОН – 1 г/л + Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> – 6 г/л; 3 – електроліт КОН – 2 г/л + Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> – 12 г/л  
Рисунок 4 – Вплив тривалості обробки (а) і густини струму (б) на товщину робочого шару покриття на алюмінії АД1

Виявлена багатостадійність фазоутворення в процесі формування покриття. На початковій стадії окислення фазоутворення починається з появи фази  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  незалежно від складу електроліту; наступні стадії залежать від складу електроліту, густини струму і характеризуються такими складами  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , або  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , або  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Щільність та твердість фаз наведена в табл. 1.

Таблиця 1 – Щільність та твердість оксидних фаз

Фаза	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	HV, МПа
$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	3,99	24000
$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	3,68	14000
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	3,0 – 3,1	10000

Встановлено, що легування алюмінію впливає як на кінетику утворення покриттів, так і на фазовий склад. Наведено вплив умов електролізу при різних складах електроліту на фазоутворення і властивості покриттів, отриманих мікродуговим окисдуванням (МДО) на промислових алюмінієвих сплавах. Для електролізу використовувалися електроліти трьох типів: лужний електроліт (розчин (KOH) в дистильованій воді), силікатний електроліт (з різним процентним вмістом  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  складової) і комплексний лужно-силікатний електроліт з вмістом рідкого скла ( $1 \div 12$  г/л  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) і гідроксиду калію ( $1 \div 6$  г/л KOH). Дослідження фазово-структурного стану МДО-покриттів і їх властивостей здійснювалася при використанні методу пошарової рентгенівської дифрактометрії, мікроіндентування.

Аналіз отриманих результатів показав, що вибір типу електроліту і умов процесу мікродугового окисдування дозволяє в широких межах змінювати фазово-структурний стан, товщину і властивості покриттів.

Фазово-структурний стан покриттів на сплавах АМг3, АМг6 (основний легуючий елемент Mg) визначається повнотою перетворення  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при формуванні покриттів. Використання лужного електроліту не дозволяє досягти високої твердості покриття через формування  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  фази і відсутності термодинамічних умов перетворення  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При використанні силікатної електроліту вдається значно підвищити швидкість росту покриття, але при цьому наявність великої питомої концентрації Si стимулює утворення муліту і аморфноподібної фази. Використання комбінованого лужно-силікатного електроліту (з різним процентним вмістом KOH +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) при малому вмісті (6 г/л)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  в розчині, стимулює утворення муліту. Це проявляється в найбільшій мірі при найменшому вмісті (1 г/л) KOH складової. При більшому вмісті (2 г/л) KOH складової, стають домінуючими процеси, які характерні для лужного електроліту. Це призводить до незавершеності реакції перетворення і утворення тільки  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  фази. Досягнення термодинамічних умов  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

перетворення стає можливим при збільшенні до 12 г/л питомого вмісту  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  в розчині електроліту при тривалості обробки 3 години ( $h = 220$  мкм). В цьому випадку формується МДО-покриття на сплаві АМгб з твердістю 14000 - 15000 МПа.

Таким чином, можливо констатувати, що фазоутворення покриттів на сплавах типу АМг – це результат електрохімічного окислення з утворенням фази  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Скоріш за все, Mg стабілізує фазу  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , що збільшує температуру  $\gamma \rightarrow \alpha$  перетворення.

На сплавах АК4, АК6, Д16 (основний легуючий компонент Cu) було вивчено вплив технологічних умов окисдування (склад електроліту, густина струму, тривалість процесу) на структуру, кінетику росту, фазовий склад і твердість сформованих оксидних покриттів. Основною фазою технологічного шару є фаза з відносно низькою твердістю - муліт ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). Основними фазами базового шару є оксидні фази високої твердості  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  і  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд). Визначено, що густина струму впливає, як на швидкість росту покриття, так і на фазовий склад в ньому. При низькій густині струму і малих часах процесу (до 30 хв) мікродугове окисдування не забезпечує утворення  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  фази, а основною фазою є  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Це не дозволяє досягти великої твердості покриття, яка становить менше 15000 МПа. Збільшення густини струму від 10 до 25 А /  $\text{дм}^2$  призводить до підвищення швидкості росту покриття майже в 2 рази, при цьому фазовий склад покриттів змінюється від двофазного на основі  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  і муліту на двофазний на основі  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  і  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  фаз. Склад лужно-силікатного електроліту впливає на швидкість росту і фазовий склад: при збільшенні вмісту силікатної ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) складової в лужно-силікатному електроліті підвищується швидкість росту покриття, проте фазовий склад збагачується мулітною фазою з невисокою твердістю. Найбільш висока твердість 18000 МПа досягається в електроліті КОН – 1 г/л +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  – 6 г/л при тривалості процесу електролізу 300 хв, коли формується покриття з товщиною базового шару близько 150 мкм, в якому вміст  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  фази досягає 87%.

Отримані результати свідчать про те, що Cu, в якості легуючого елементу, сприяє перетворенню  $\gamma \rightarrow \alpha$ .

Визначено, що значення твердості корелює зі вмістом  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  фази в МДО-покритті, досягаючи величини більш 16000 МПа при вмісті  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  фази > 60 %.

Особливу увагу заслуговують ливарні алюмінієві сплави, МДО-обробка яких утруднена. Наведено результати дослідження структури і властивостей покриттів на ливарних сплавах АЛ2, АК7 (АЛ9), АЛ25, сформованих мікродуговим окисдуванням в лужно-силікатному електроліті (КОН +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (рідке скло)). Встановлено, що здатність до окисдування ливарних алюмінієвих сплавів набагато гірше чим інших сплавів на алюмінієвої основі. Так, швидкість формування робочого шару в 2 рази нижче, чим на деформівних сплавах.

Встановлено, що структурною особливістю МДО-покриттів на ливарних сплавах є їх двошарова будова (технологічний та робочий шар)

(рис. 5). Мікроскопічні дослідження показали, що покриття зростає вглиб і назовні оброблюваної деталі. Однак, прирощення розміру деталі зв'язано, в основному, з технологічним шаром.

Слід відзначити вплив МДО обробки на геометричні розміри виробів. Зазначимо, що структура формуемого при МДО обробці покриття складається з технологічного (м'якого, пористого) шару, який дає приріст товщини обробляемого об'єкту, та робочого (твердого, кристалічного) шару, який формується в глибину об'єкту, та змінює структуру, властивості поверхні та приповерхневих шарів матеріалу. Практичний інтерес уявляє саме робочий шар. Тому, за допомогою видалення технологічного шару додатковою обробкою, виріб можна повернути до початкового розміру.



Рисунок 5 – Мікроструктура поперечного перерізу ливарного сплаву АЛ9 після мікродугового оксидування (x 300)

Аналіз отриманих результатів вказує на те, що склад електроліту впливає на товщину технологічного шару, яка збільшується з підвищенням вмісту силікату натрію ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) в розчині. Товщина ж основного робочого шару в різних електролітах практично однакова.

МДО-покриття мають кристалічну будову й основними фазами є оксид алюмінію  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  і муліт  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (рис. 6). Найбільша твердість покриттів отримана в електроліті складу 1 г/л КОН +6 г/л  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Твердість таких покриттів досягає 14000 МПа.

Проведене дослідження показало, що незважаючи на те, що кремній, який входить до складу сплавів ускладнює процес формування бар'єрного шару на оброблюваній поверхні, завдяки вибору режимів МДО-процесу вдається провести поверхневе зміцнення сплавів завдяки формування оксидних покриттів ( $\text{HV} \sim 14000$  МПа).

Зміна періоду гратки фази  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис.7) свідчить про те, що в процесі оксидування відбувається легування  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  компонентами матеріалу основи, що змінює субструктурний стан  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  і умови її стабільності. Структурні особливості фази  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  впливають на фазоутворення покриттів і, як слідство, на їх властивості.

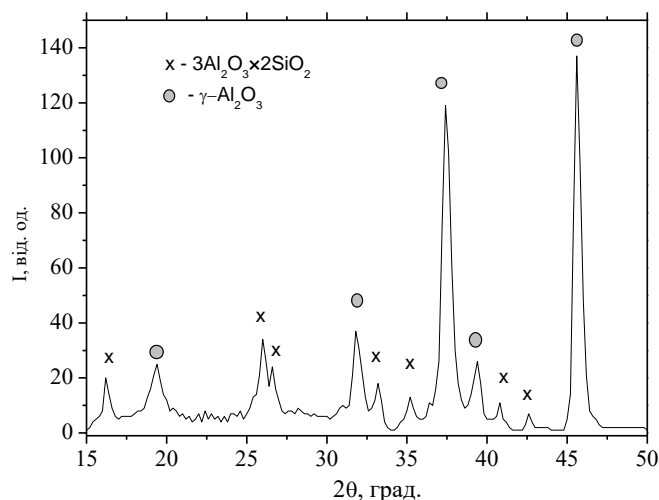


Рисунок 6 – Фрагмент типового рентгендифракційного спектра МДО-покриття на ливарному сплаві АЛ9, отриманого в електроліті 2 г/л КОН + 6 г/л  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  при тривалості оксидування 60 хв

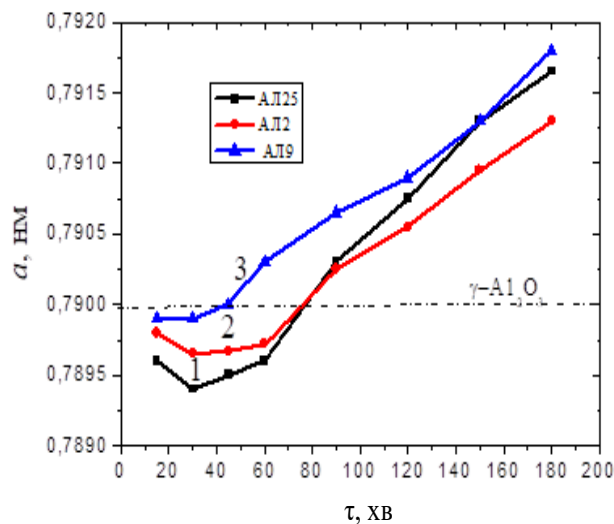


Рисунок 7 – Залежності періоду ґратки  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  фази в МДО-покриттях сплавів АЛ2, АЛ9 и АЛ25, отриманих при різній тривалості мікродугового оксидування в електроліті КОН – 1 г/л +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  – 6 г/л

Результати, які наведені у третьому розділі свідчать про те, що при однакових умовах електролізу фазовий склад покриття залежить від складу основи. Отримані результати вказують на можливість розширення кола алюмінієвих сплавів та виробів до яких може бути застосована МДО обробка з метою підвищення необхідних службових властивостей.

У четвертому розділі «Вплив хімічного складу алюмінієвого сплаву на структурний стан МДО-покриттів» наведено результати дослідження покриттів на різних промислових алюмінієвих сплавах і модельних сплавах, легуваних Cu, V, Zn.

Змінювати фазовий склад і управляти поліморфними перетвореннями на основі оксиду алюмінію можна не тільки за рахунок змін умов електролізу, а

й шляхом зміни складу сплавів. Наявність прямого контакту металу і області пробою дозволяє очікувати великий вплив хімічного складу алюмінієвого сплаву на властивості покриттів. Попередні дослідження показали, що фазовий склад покриттів на різних марках алюмінієвих сплавах різний, що зумовлено неповнотою завершення перетворення низькотемпературної модифікації оксиду алюмінію  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в стабільну модифікацію  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Для досягнення високої твердості і зносостійкості МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах необхідно забезпечити великий відсоток вмісту фази  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд).

Наведено дослідження фазово-структурного стану покриттів на промислових сплавах алюмінію (табл. 2). Виявлено різний фазовий склад покриттів на алюмінієвих сплавах, сформованих в лужно-силікатному електроліті в анодно-катодному режимі мікроплазмового оксидування. Показано вплив легуючих елементів оброблюваного сплаву на процес перетворення  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

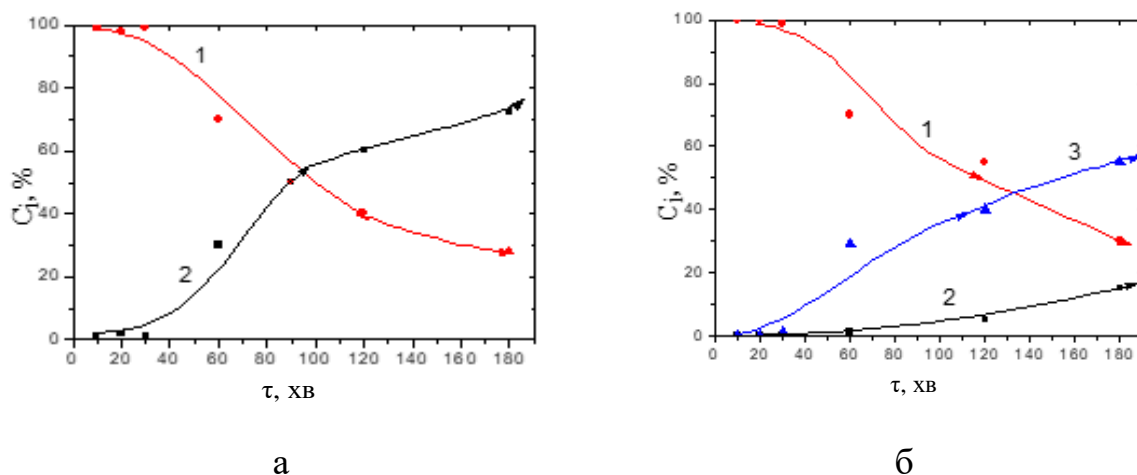
Таблиця 2 – Вплив основного елементу легування алюмінієвих сплавів на швидкість формування МДО-покриттів і їх фазовий склад

Основний елемент легування (вміст у сплаві, %)	Швидкість формування, мкм/хв	Фази		Типи сплавів
		основна	додаткова	
(менш 0,2 %)	0,65–0,85	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	А99, АД1
Si (9–11 %)	0, 5–0,55	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	АЛ2, АЛ4, АЛ9, АЛ25
Zn (6 %)	0,75	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	В95
Mg (3,5–6 %)	1,15–1,25	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	–	АМг3, АМг6
Cu (1,8–2,5 %)	1,1–1,15	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	АК4, АК6
Cu (4,2 %)	1,4	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Д16

Наведено результати дослідження впливу основних легуючих компонентів алюмінієвих сплавів на фазовий склад та властивості покриттів, сформованих в лужно-силікатному електроліті при густині струму  $20 \text{ А/дм}^2$  і тривалістю обробки одна година. Аналізувався робочий шар товщиною 60 – 80 мкм. Встановлено, що покриття мають кристалічну будову, наявність текстури не виявлено, фазовий склад складається з наступних фаз:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  і муліт  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . Процес формування фазового складу починається з утворення фази  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , яка в подальшому перетворюється в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$



(рис.8, а), або в результаті взаємодії з  $\text{SiO}_2$  утворює муліт (рис.8, б). При цьому при одних і тих же умовах електролізу фазовий склад визначається хімічним складом оброблюваного сплаву. Ці особливості фазоутворення можна пояснити структурним станом фази  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , які визначаються періодом ґратки, рівнем макронапружень і мікродеформації.

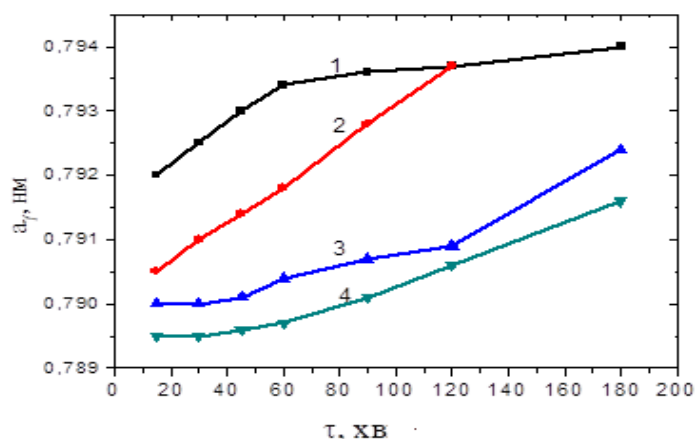


а – Д16; б – АЛ9

(електроліт:  $\text{KOH} - 2 \text{ г/л}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - 12 \text{ г/л}$ , струм  $j = 20 \text{ А/дм}^2$ )

Рисунок 8 – Фазовий склад (1 –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 2 –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 3 –  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) покриття на сплавах

Встановлено, що період ґратки  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  залежить як від типу сплаву, так і тривалості обробки (рис.9).



1 – АМГ6; 2 – Д16; 3 – А99; 4 – АЛ9

Рисунок 9 – Залежність періоду ґратки фази  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  від тривалості МДО-процесу (електроліт  $\text{KOH} - 1 \text{ г/л} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 - 6 \text{ г/л}$ ) в покриттях різних сплавів

Отримані результати вказують на те, що в процесі оксидування відбувається легування фази  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  компонентами основи і компонентами електроліту з утворенням твердих розчинів заміщення.

Встановлено, що макронапружений стан покриттів обумовлено структурним фактором, а саме співвідношенням питомого об'єму фаз покриття, тобто співвідношенням вмісту  $\alpha$  і  $\gamma$ -фази (рис.10 а).

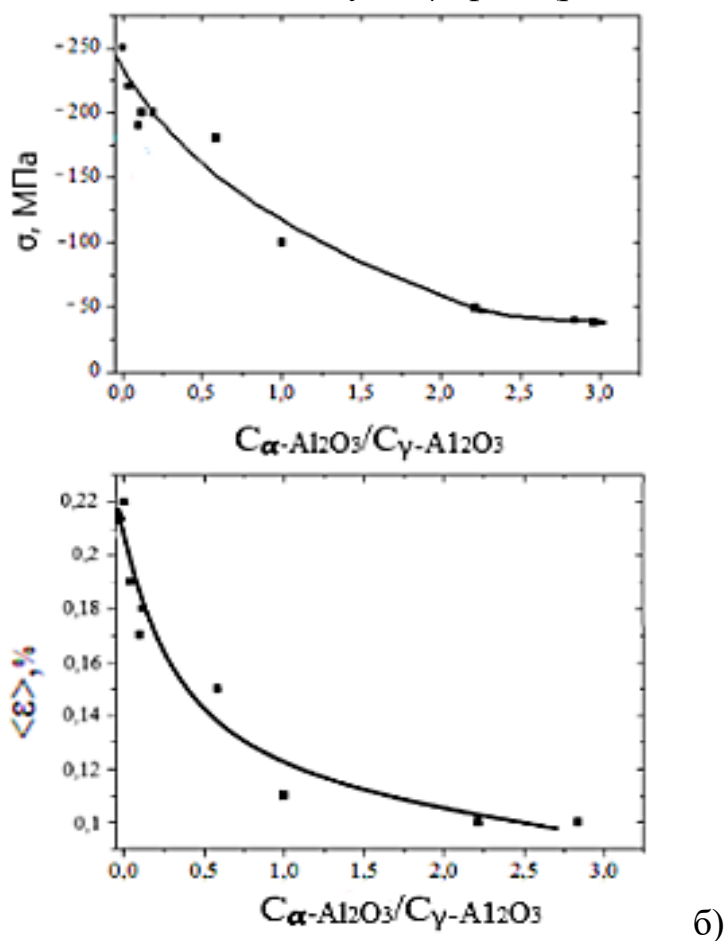


Рисунок 10 – Залежність макронапружень (а) і мікродеформації (б) в покритті від співвідношення фаз  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Співвідношення фаз  $C_\alpha / C_\gamma$  аналогічним чином впливає на величину мікродеформації (рис. 10 б). Утворення фази  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  зменшує внутрішній напружений стан покриттів, що сприяє перетворенню  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Встановлено, що фазовий склад покриття на різних алюмінієвих сплавах відрізняється, що обумовлено повнотою перетворення  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

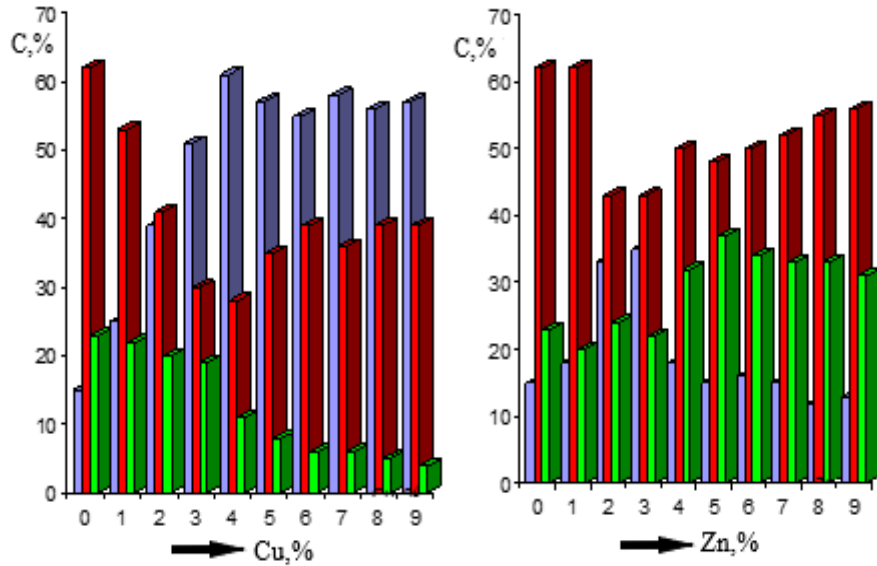
Для з'ясування причин повноти перетворення, досліджено модельні алюмінієві сплави леговані Cu, Zn, V. Встановлено, що легування надає суттєвий вплив на фазовий склад покриттів (рис. 11), на період гратки (рис. 12) і твердість покриття (рис. 13).

Результати досліджень показують, що механізм формування фазового складу слід зв'язати зі стабілізацією та дестабілізацією фази  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Стабільність фази  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  визначає двостадійність процесу фазоутворення – на першій стадії утворення фази  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  – це результат

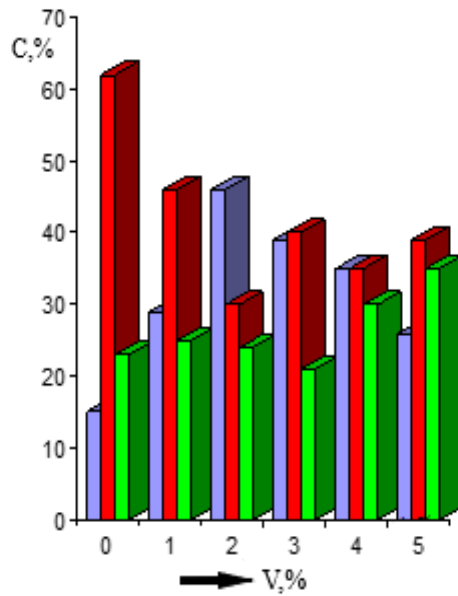
топохімічної реакції, друга – твердофазне поліморфне перетворення  $\gamma \rightarrow \alpha$  (при наявності термодинамічних умов).

Аналізом фазового складу і структурних характеристик фаз встановлено механізм перетворення, який пов'язан зі стабілізацією і дестабілізацією фази  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Запропонована модель  $\gamma \rightarrow \alpha$  перетворення, яка заснована на упорядкуванні катіонів підґратки в октаедричних і тетраедричних міжвузлях.



а

б

 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 

а – вміст Cu (ваг.%) в алюмінії; б – вміст Zn (ваг.%) в алюмінії;

в – вміст V (ваг. %) в алюмінії

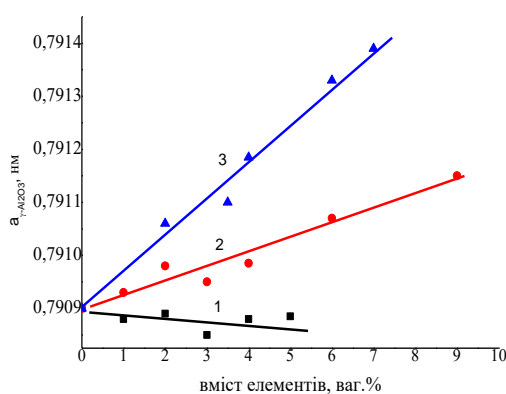
Рисунок 11 – Фазовий склад МДО покриттів

Встановлено, що рівень впливу легуючих елементів на перетворення  $\gamma \rightarrow \alpha$  визначається їх кристалохімічними характеристиками (заряд, йоний радіус).

Для досягнення високої твердості покриття слід вибирати ті легуючі елементи, які впливають на дестабілізацію  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , що забезпечує утворення фази  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд). У зв'язку з цим виявлено, що катіони  $\text{Cu}^{2+}$  сприяють дестабілізації фази  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а катіони  $\text{Zn}^{2+}$  і  $\text{V}^{5+}$  – призводять до стабілізації фази  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при утриманні  $> 3\%$ .

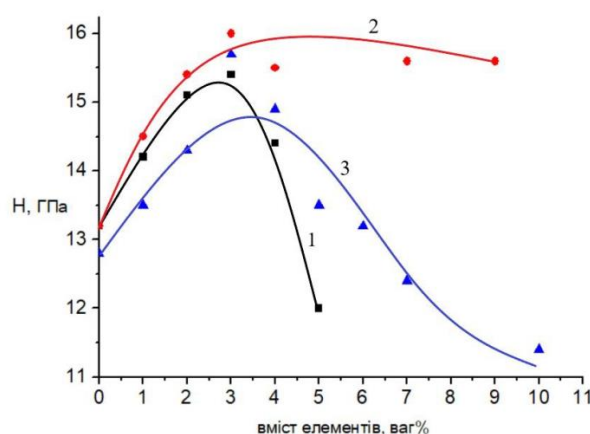
Встановлено, що оптимальне легування  $\text{Cu}$  складає  $4 - 5\%$ ,  $\text{Zn} \sim 2\%$ ,  $\text{V} \sim 2\%$ , при цих концентраціях досягається максимальна твердість покриття.

Застосування МДО-технології для деталей з алюмінієвих сплавів у самих різних вузлах устаткування збільшує ресурс роботи деталей в  $5 - 10$  разів.



1 – Al + V, 2 – Al + Cu, 3 – Al + Zn

Рисунок 12 – Вплив легування алюмінію на період ґратки  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при МДО обробленні (електроліт: 1 г/л  $\text{KOH}$  + 6 г/л  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )



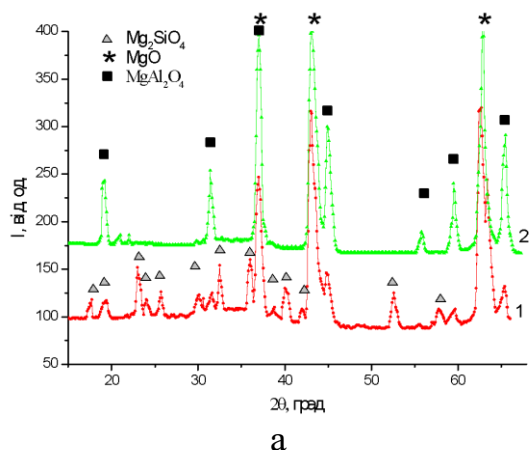
1 – Al + V, 2 – Al + Cu, 3 – Al + Zn

Рисунок 13 – Концентраційна залежність твердості покриття (електроліт - 1 г/л  $\text{KOH}$  + 6 г/л  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )

У п'ятому розділі «Особливості формування МДО-покриттів на магнієвих сплавах» наводяться результати досліджень оксидних покриттів на магнієвих сплавах. Підібрані склади електролітів та встановлені режими електролізу, які забезпечують швидкість нарощування МДО-покриттів 50-200 мкм/год. Показано, що найбільш ефективними є багатокомпонентні електроліти, що містять розчини лугу NaOH, алюмінату натрію  $\text{NaAlO}_2$ , гексаметафосфату натрію  $(\text{NaPO}_3)_6$ . Використання таких електролітів дозволяє забезпечити протікання процесу оксидування в режимі мікродугових розрядів. При цьому в результаті МДО-обробки формуються керамічні покриття, в яких утворюються такі фази, як оксид магнію  $\text{MgO}$  ( $\rho = 3,58 \text{ г/см}^3$ , твердість по Моосу – 5,5 - 6), шпінель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ( $\rho = 3,57 - 3,72 \text{ г/см}^3$ , твердість по Моосу – 7,5 – 8), форстерит  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  ( $\rho = 3,21 \text{ г/см}^3$ , твердість по Моосу – 7) і ортофосфат (фосфат) магнію  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ . Основною фазою є оксид магнію  $\text{MgO}$ , фазовий склад покриттів визначається складом електроліту (рис. 14 а).

Показано, що для запобігання появи мікротріщин в таких покриттях запропоновано насичувати його фазами  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , які мають більшу питомий об'єм, ніж матеріал основи.

Використані в роботі умови електролізу забезпечують високу твердість покриттів, яка становить  $\sim 7300 \text{ МПа}$ , що в 13 разів перевищує твердість підложки ( $600 \text{ МПа}$ ), а також високу корозійну стійкість, яка перевищує нормативну. Найбільша твердість  $7300 \text{ МПа}$  і стійкість до корозії властива покриттям, отриманим в комплексному електроліті (2,5 г/л NaOH, 3 г/л  $\text{NaAlO}_2$ , 3 г/л  $(\text{NaPO}_3)_6$ , 1,5 г/л NaF) фазовий склад яких включає кристаліти 3-х фаз:  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ .



1 – електроліт 6 г/л KOH + 5 г/л  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  + 3 г/л  $\text{NaAlO}_2$ ,  
2 – електроліт 2,5 г/л NaOH + 3 г/л  $\text{NaAlO}_2$  (а) та поперечний шліф,  
який показує зміну твердості при переході від базового матеріалу до МДО-  
покриття

Рисунок 14 – Фрагмент дифрактограми ( $K_\alpha$ -Cu) МДО-покриттів (x 300)

Мікроплазмова обробка забезпечує високу адгезію покриття з основою про що свідчать дослідження на адгезію. Наявність в покритті шпінелі  $MgAl_2O_4$  поряд з  $MgO$  збільшує захисні властивості покриття, що викликано збільшенням питомого обсягу покриття які містять шпінелі, виникненням при цьому напружень стиснення і, як наслідок, формуванням більш щільних покриттів. Отримані результати дозволяють рекомендувати МДО-покриття, отримані на магнієвих сплавах, як в якості функціонального, так і в якості підшару для подальшого нанесення захисних покриттів (лаків, полімерів, зокрема, політетрафторетилену).

**У шостому розділі** «Особливості формування мікродугових оксидних покриттів на титанових сплавах» наведені результати дослідження впливу умов електролізу на кінетику росту, морфологію поверхні, фазово-структурний стан і фізико-механічні характеристики (твердість, коефіцієнт тертя) оксидних покриттів. Досліджені покриття, сформовані в електролітах різного складу, в яких забезпечується тривале протікання процесу в режимі мікродугових розрядів:

- лужно-алюмінатний (1,4 г/л  $KOH$ +(10 – 14) г/л  $NaAlO_2$ );
- лужно-алюмінатно-фосфатний (2,5 г/л  $NaOH$  +(3 - 6) г/л  $NaAlO_2$  + (1 - 7) г/л  $(NaPO_3)_6$ ),
- лужно-алюмінатно -силікатний (1,75 г/л  $KOH$ +2 г/л  $NaAlO_2$  + 1,4 г/л  $Na_2SiO_3$ ),
- фосфатний (7 г/л  $(NaPO_3)_6$ ).

Встановлено, що процес в режимі мікродугових розрядів стійко реалізується на титанових сплавах в лужному ( $KOH$ ) електроліті з добавками алюмінату натрію ( $NaAlO_2$ ) і рідкого скла ( $Na_2SiO_3$ ). Це дозволяє отримувати покриття товщиною до 250 мкм. Спостерігається лінійна залежність товщини покриття від часу МДО-процесу, швидкість росту збільшується з підвищенням густини струму.

Фазовий склад і структура покриттів, залежить від складу електроліту (рис.15), від густини струму і часу оксидування. При цьому крім стандартних фаз оксиду титану (рутил і анатаз) утворюються титанат алюмінію і муліт .

Виявлено, що зі збільшенням тривалості оксидування підвищується відносний вміст високотемпературної фази – рутил і зменшується відносний вміст аморфноподібної фази і збільшується вміст кристалічної фази муліту ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ).

Визначено, що в електроліті який містить 1,75 г/л  $KOH$ +1 г/л  $Na_2SiO_3$ +2 г/л  $NaAlO_2$  при збільшенні густини струму від 15 А/дм<sup>2</sup> до 50 А/дм<sup>2</sup> відбувається зміна фазового складу покриття. В 3-х фазному стані (титанат алюмінію, рутил і аморфноподібна фаза) при збільшенні густини струму замість аморфноподібної фази спостерігається поява кристалічної фази муліту. При цьому твердість покриття збільшується від 5400 МПа до 12500 МПа. Встановлено, що муліт в поєднанні з титанатом алюмінію є основою

досягнення в покритті високої твердості покриття.

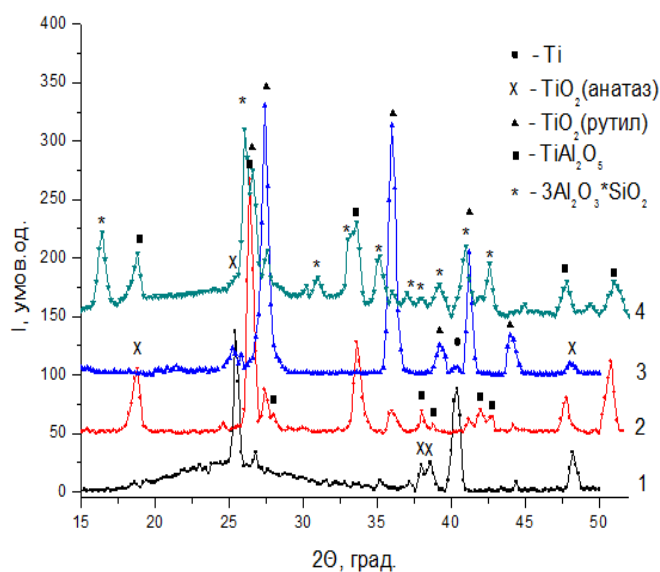


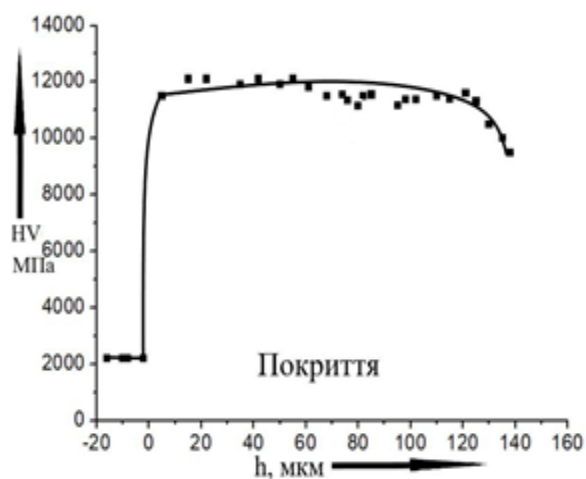
Рисунок 16 – Дифрактограми покриттів на титановому сплаві ВТЗ-1, сформованих в електролітах різного складу  
1 – фосфатний електроліт; 2 – лужно–алюмінатний електроліт; 3 – лужно–алюмінатно–фосфатний електроліт; 4 – лужно–алюмінатно–силікатний електроліт

Таким чином, використання комбінованого електроліту, який містить крім луги, що підвищує окиснюючу здатність електроліту, і алюмінат натрію, що поставляє матеріал для покриття, також і рідкого скла  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  дозволяє забезпечити максимальну твердість покриття (рис. 16). При цьому використання  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  не тільки обумовлено стандартним застосуванням в якості речовини, що оплавляє покриття, але і дозволяє формуватися новим фазам, що містять кремній. При малих струмах термодинаміка процесу не дозволяє формуватися кристалічній фазі і, як показали дослідження, при цьому формується рентгеноаморфна фаза. Однак при великій густині струму вдається досягти режимів, при яких замість рентгеноаморфної фази відбувається формування кристалічної фази муліту. У цьому випадку досягається високотвердий стан з твердістю близько 12000 МПа).

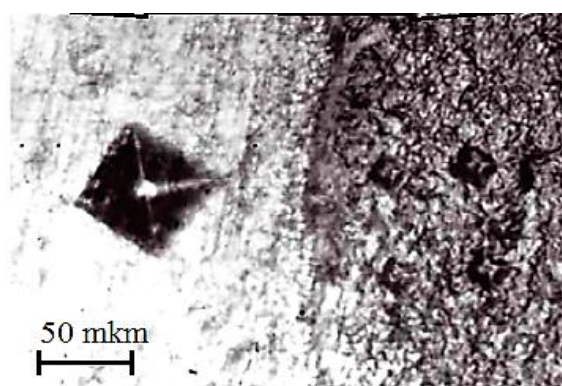
Результати досліджень впливу фазового складу на зміцнення поверхні титанових сплавів свідчить про те, що потрібно застосовувати електроліти, які забезпечують формування покриття, що містить велику кількість фази  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  – титанату алюмінію і  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  – муліту.

Формування на поверхні титанового сплаву керамічного оксидного покриття високої твердості (12000 МПа) дозволяє значно знизити коефіцієнт поверхневого тертя. Наприклад, в трибологічній парі «сплаву ВТЗ-1 з МДО-покриттям - сірий чавун СЧ20 ГОСТ 1412-85» коефіцієнт сухого тертя може бути знижений більш ніж в 5 разів і досягає  $f = 0.01$ .





а)



б)

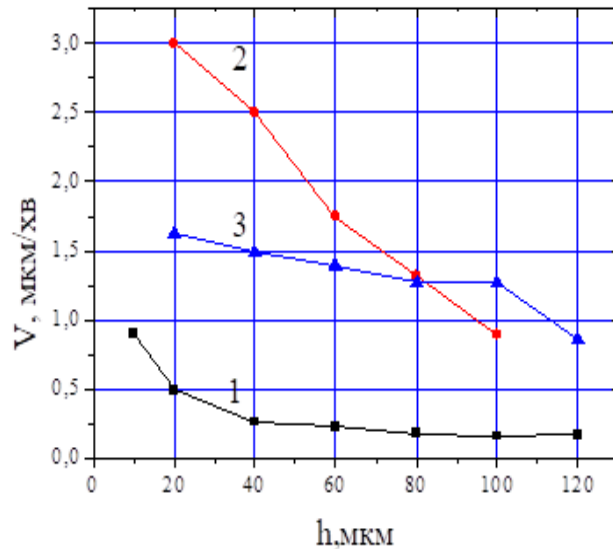
а - залежність мікротвердості в області переходу «основний матеріал - покриття»; б - зображення бокової поверхні переходу «основний матеріал - покриття» після інdentування

Рисунок 16 – Розподіл мікротвердості по товщині оксидного покриття сплаву ВТЗ-1 (електроліт 1,75 г/л КОН+1 г/л  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ +2 г/л  $\text{NaAlO}_2$ ,  $j=50$  А/дм<sup>2</sup>,  $\tau=3$  години)

У цьому розділі «Спеціальні властивості МДО-покриттів» наведено такі властивості покриттів, як: корозійна стійкість, електроізоляційні властивості, трибологічні властивості та результати по створенню гетерогенних каталізаторів на оксидній основі та ін.

Наведена залежність корозії покриттів для різних алюмінієвих сплавів (рис. 17). Виявлена тенденція зниження корозійної стійкості зі збільшенням вмісту фази  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Формування фаз  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  та  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  приводить до виникнення неоднорідностей між зернами різних фаз, що служить шляхами легкої дифузії для реагенту.





1 – сплав АМг6; 2 – сплав АЛ2; 3 – сплав В95

Рисунок 17 – Швидкість проникнення реактиву через покриття, одержаного в електроліті 1 г/л КОН + 6 г/л  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ( $j = 20 \text{ А/дм}^2$ ) на різних алюмінієвих сплавах

Встановлено, що захисні властивості покриття на магнієвих сплавах залежать від фазового складу. Наявність в покритті шпінелі  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  поряд з  $\text{MgO}$  збільшує захисні властивості покриття (рис.18). Цей результат пояснюється тим, що наявність шпінелі в покритті збільшує питомий об'єм покриття по відношенню до сплаву. Збільшення питомого об'єму обумовлює виникнення стискуючих напружень в покритті і, як наслідок, сприяє формуванню більш суцільних оксидних плівок.

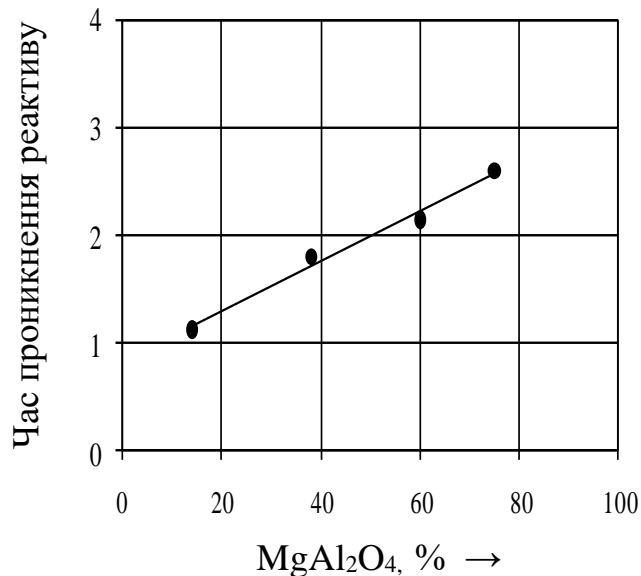


Рисунок 18 – Вплив алюмінату магнію на захисні властивості МДО-покриття (товщина покриття  $h \approx 50 \text{ мкм}$ , електроліт 2,5 г/л  $\text{NaOH}$  + 3 г/л  $\text{NaAlO}_2$ )

Відзначимо, що розвиненість поверхні покриттів (рис. 19) дозволяє

застосовувати МДО-покриття як підшар для додаткового поліпшення корозійної стійкості шляхом нанесення інших захисних покриттів (лаків, фарб, полімерів та ін.), забезпечуючи при цьому їх зчеплення.

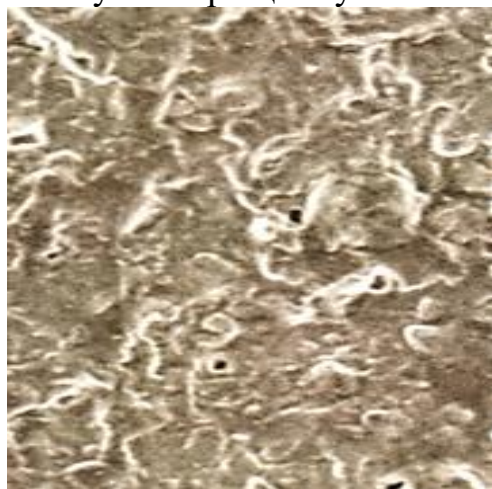
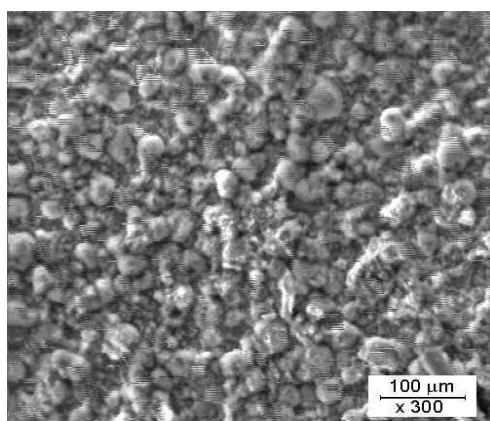
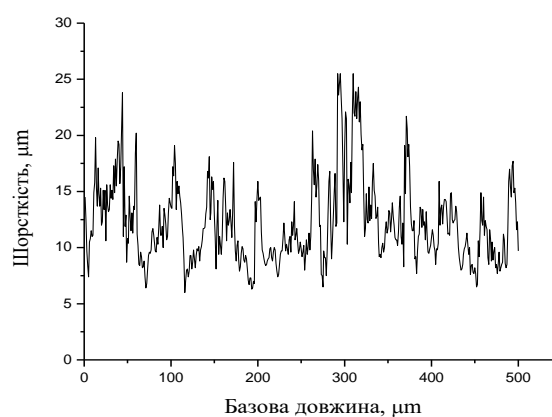


Рисунок 19– Морфологія поверхні МДО-покриття на магнієвому сплаві ( $h \approx 50$  мкм)

Велика розвиненість поверхні (рис. 20) і фазовий склад з оксиду алюмінію  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  є ефективним носієм для активного компоненту. Як активний метал найбільшу ефективність показала платина. За результатами роботи створені каталізатори типу  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  дозволили забезпечити коефіцієнт очищення від оксидів азоту близько 80 %. При цьому є можливість відповідним підбором умов електролізу при отриманні покриттів певного фазово-структурного стану і особливостями морфології поверхні, підвищити коефіцієнт очищення до 92 %. Результати роботи можуть бути використані при розробці та створенні каталізаторів системи «Pt–МДО-покриття», отриманих на алюмінієвих сплавах (табл. 3, рис. 21).



а)



б)

Рисунок 20 – Структура поверхні (а) і шорсткість (б) МДО-покриттів на алюмінії А97

Таблиця 3 – Умови електролізу товщина покриттів, фазовий склад, шорсткість і каталітична здатність (коефіцієнт очищення  $\alpha$ , %) системи «Pt–МДО-покриття», отриманих на сплаві Д16 і А97 в різних електролітах

№ серії	Матеріал	Режим електролізу		Товщина покриття, h, мкм	Фазовий склад			R <sub>z</sub> , мкм	$\alpha$ , % (200 °C)
		Електроліт	$\tau$ , хв		$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •2SiO <sub>2</sub>		
1	Д16	1 г/л КОН + 3 г/л Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	60	40	21	79	-	33	78,9
2			120	80	30	70	-	38	81,4
3		1 г/л КОН + 6 г/л Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	60	70	45	55	-	42	82,1
4			30	20	32	68	-	27	88,4
5		2 г/л КОН + 6 г/л Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	30	20	12	85	13	24	84,6
6			60	100	38	57	5	46	92,1
7		2 г/л КОН + 12 г/л Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	45	30	10	75	5	28	91,9
8			60	60	10	65	25	45	85,6
9	А97	2 г/л КОН + 6 г/л Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	30	30	15	25	60	34	70,9
10		2 г/л КОН + 12 г/л Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	25	25	12	20	62	33	80,1
11			60	60	20	25	55	36	79,3

Встановлено, що використані МДО-технології дозволяють створювати носії гетерогенних каталізаторів на основі оксиду титану. Існує зв'язок між коефіцієнтом очищення і фазовим складом покриття, а саме між коефіцієнтом очищення і співвідношенням між фазами титанату алюмінію та рутилу. Тільки при певному співвідношенні титанату алюмінію (близько 1,5 – 1,7) забезпечується високий коефіцієнт очищення більш 95% (табл. 4).

Таблиця 4 – Умови електролізу, фазовий склад, шорсткість і каталітична здатність (коефіцієнт очищення  $\alpha$ , %) системи «Pt–МДО-покриття», отриманих на сплаві ВТЗ-1 в різних електролітах

№ серії	Умови електролізу		h, мкм	Фазовий склад, об. %			C <sub>Al2TiO5</sub> / C <sub>TiO2</sub>	R <sub>z</sub> , мкм	$\alpha$ , %
	Тип електроліту	$\tau$ , хв		TiO <sub>2</sub> (рутил)	Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub> (анатаз)			
1	2,5 г/л NaOH + 3 г/л NaAlO <sub>2</sub>	60	100	15	80	5	5,3	17	82,1
2		45	80	20	70	10	3,5	20	82,3
3		20	60	30	65	5	2,2	15	92,8
4	2,5 г/л NaOH + 3 г/л NaAlO <sub>2</sub> + 1 г/л (NaPO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	60	80	30	65	5	2,2	25	93,8
5	1,4 г/л КОН + 10 г/л NaAlO <sub>2</sub>	60	70	35	60	5	1,7	22	95
6	1,75 г/л КОН + 1 г/л Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + 2 г/л NaAlO <sub>2</sub>	75	80	35	60	5	1,7	22	96,8
7	1,75 г/л КОН + 1 г/л Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + 2,5 г/л NaAlO <sub>2</sub>	75	80	40	55	5	1,4	20	96,4

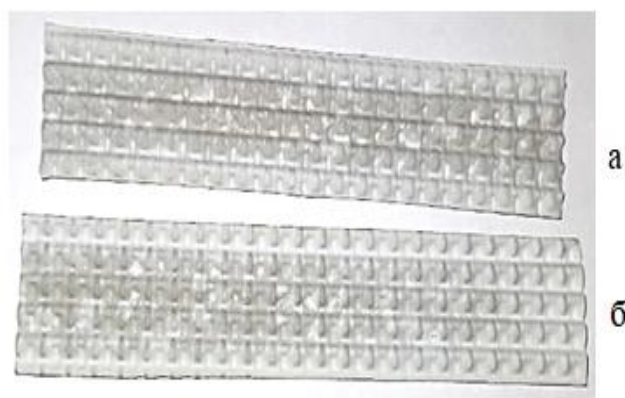
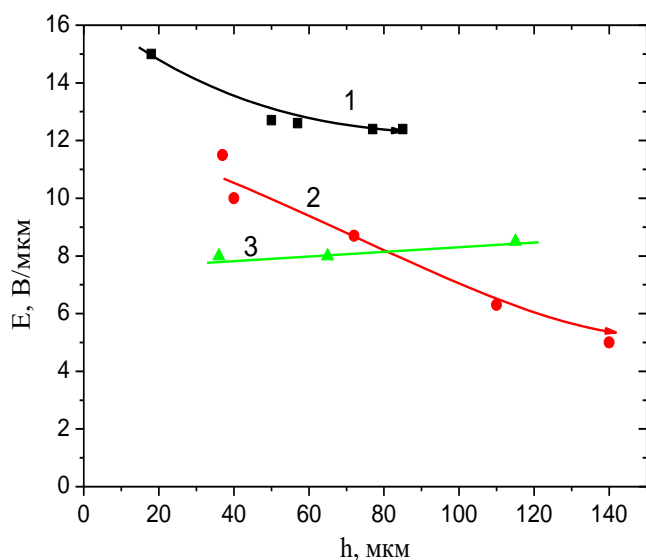


Рисунок 21 – Зразки фрагментів каталізаторів системи «Pt–МДО-покриття» на титановому (а) та алюмінієвому (б) сплавах

Можливість досягнення високої ефективності очищення з коефіцієнтом очищення  $\alpha > 95\%$  робить перспективним застосування технології мікродугового оксидування титанових сплавів для створення каталізаторів.

Встановлено, що пробивна напруга ( $U_{пр}$ ) і електрична міцність ( $E = U_{пр}/h$ ) покриттів залежить від товщини покриття (рис. 22). Характер змін пояснюється структурними особливостями покриттів: пористістю, фазовим складом і її розподілом по товщині покриття. Ці фактори призводять до неоднорідності електричного поля.



1 – АЛ25, 2 – Д16, 3 – АМг6

Рисунок 22 – Електрична міцність МДО-покриттів на різних сплавах

Досліджені та рекомендовані в роботі режими формування МДО-покриттів показали, що їх можна з успіхом використовувати як низьковольтні ізоляційні матеріали.

Висока теплопровідність в поєднанні з електричною міцністю на рівні 10-15 В/мм дозволяє використовувати МДО-покриття для виготовлення

каркасів котушок індуктивності (рис. 23), підігрівачів приладів у літакобудуванні (рис. 24). Випробування каркасів котушки індуктивності і підігрівачів приладів з МДО-покриттям показали високі ізоляційні властивості покриттів.



Рисунок 23 – Деталі каркасу котушки індуктивності

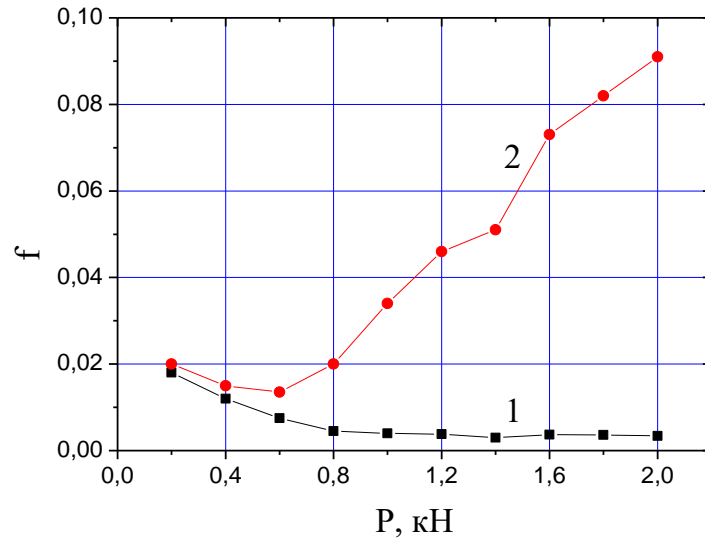


Рисунок 24 – Корпус підігрівача приладу

Оцінені трибологічні характеристики покриттів за величиною коефіцієнта тертя при ступінчатому навантаженні. Як свідчать результати (рис. 25), (де порівнювалось покриття з хромовим) оксидні покриття мають високий рівень антифрикційних властивостей. У всьому діапазоні навантажень коефіцієнт нижче, ніж коефіцієнт тертя хромового покриття.

Досліджені в роботі закономірності фазо-і структуроутворення та властивостей отриманих МДО-покриттів дозволяють рекомендувати умови обробки виробів машинобудування з різних типів Al, Mg та Ti сплавів з метою підвищення їх службових властивостей (рис. 26). Так, МДО-обробка деталей водяних насосів зі сплаву АК4-1 (рис. 27) двигунів типу ЗТД, 5ТДФ, і 6ТД з закритими високотемпературними системами охолодження суттєво підвищило експлуатаційні характеристики, збільшило ресурс роботи в 1,7-2,1 рази, та за рахунок цього дозволило отримати економічний ефект у сумі понад 350 тис. грн. Розроблена технологія МДО-обробки застосована у виробництві калібраторів (рис. 28) для виготовлення поліпропіленових труб різного діаметру, робочих елементів подрібнювачів для пластмаси (рис. 29), деталей грануляторів виготовлених зі сплаву Д16, завдяки чому вдалося забезпечити твердість та зносостійкість робочої поверхні в 1,5-2 рази вище

ніж у термооброблених сталевих сплавах, та збільшити ресурс роботи в 3,5-4 рази.



1 – МДО-покриття на сплаві ВТЗ-1,  
2 – хромове покриття

Рисунок 25 – Залежність коефіцієнта тертя від навантаження

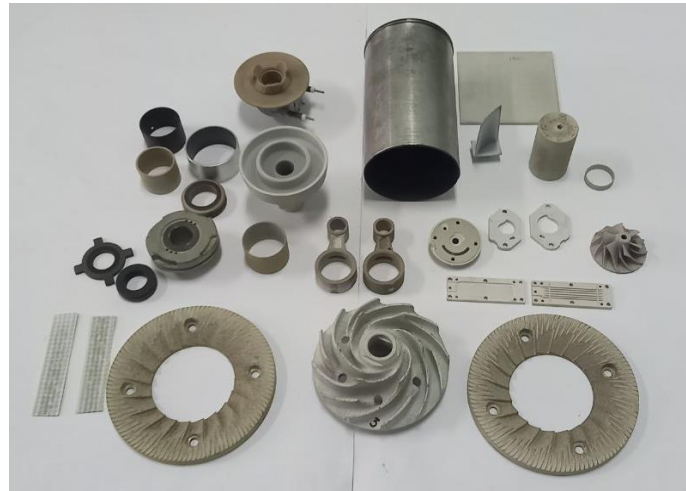


Рисунок 26 – Вироби машинобудування



а)

Рисунок 27 – Деталі водяного насоса



Рисунок 28 – Калібратори для виготовлення поліпропіленових труб

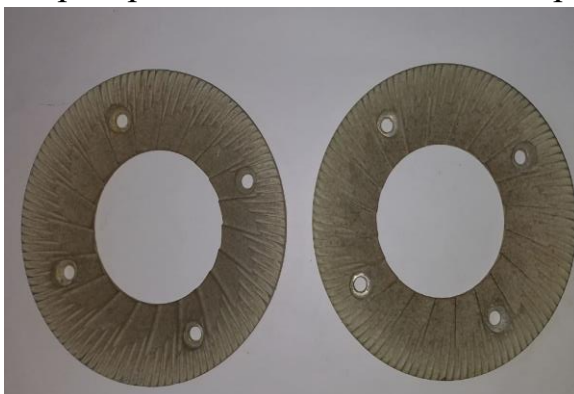


Рисунок 29 – Подрібнювачі для пластмаси

### ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі були розроблені науково-технічно-логічні основи формування багатофункціональних покриттів методом мікродугового оксидування на алюмінієвих, магнієвих і титанових сплавах.

Основними науковими і практичними результатами є такі:

1. Розроблена технологія формування керамікоподібних оксидних покриттів на алюмінієвих, магнієвих і титанових сплавах в лужно-силікатному електроліті. Дана технологія дозволяє отримувати в анодно-катодному режимі покриття товщиною 250 – 300 мкм, які мають високу адгезію до основи.

2. Встановлено кінетику роста покриття та механізм фазоутворення в процесі оксидування при різних умовах електролізу. Кінетика роста товщини підлягає лінійній залежності; фазоутворення починається з електрохімічного окислення і появи  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO та  $\text{TiO}_2$  фаз відповідно на Al, Mg, Ti – сплавах з подальшим протіканням поліморфних і термохімічних перетворень.

3. Запропоновано механізм поліморфного перетворення  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Аналізом фазового складу і структурних характеристик фаз встановлено механізм перетворення, який пов'язан зі стабілізацією і дестабілізацією фази  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Запропонована модель  $\gamma \rightarrow \alpha$  перетворення, яка заснована на упорядкуванні катіонів підґратки в октаедричних і тетраедричних міжвузлях. Для досягнення високої твердості слід вибирати ті легуючі елементи, які впливають на дестабілізацію  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що



забезпечує утворення фази  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд). У зв'язку з цим виявлено, що катіони  $\text{Cu}^{2+}$  сприяють дестабілізації фази  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а катіони  $\text{Zn}^{2+}$  і  $\text{V}^{5+}$  призводять до стабілізації фази  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при утриманні 3 %.

4. Оптимізовані умови електролізу магнієвих сплавів, які забезпечили суттєве підвищення захисних властивостей та твердості. Наявність в покритті шпінелі  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  поряд з  $\text{MgO}$  збільшує захисні властивості за рахунок збільшення питомого обсягу покриття.

5. Оптимізовані умови електролізу титанових сплавів з метою формування покриттів з високою твердістю. Формування покриття, яке містить титанат алюмінію  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  і муліт  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  забезпечує високу твердість (12000 МПа), що дозволяє знизити коефіцієнт сухого тертя до  $f = 0,01$ .

6. Встановлені технологічні параметри МДО-процесу, які суттєво впливають на кінетику формування товщини, на фазово-структурний стан та властивості покриттів. Такими параметрами є: склад електроліту, густина струму, тривалість обробки і хімічний склад оброблюваного матеріалу.

7. Результати роботи можуть бути використані при розробці та створенні каталізаторів системи «Pt–МДО-покриття» на титанових та алюмінієвих сплавах. Велика розвиненість поверхні покриттів і фазовий склад ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  чи  $\text{TiO}_2$ ) є ефективним носієм для активного компонента. За результатами роботи коефіцієнт очищення від оксидів азоту складає  $> 90\%$ .

8. Встановлена кореляція між фазово-структурним складом покриттів і властивостями (твердість, корозійна стійкість, антифрикційність, пористість, електричні властивості) різних сплавів при різних умовах електролізу. Це дозволяє отримати покриття з заданими властивостями.

## ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Belozarov V., Mahatilova A., Sobol' O., Subbotina V., Subbotin A. Investigation of the influence of technological conditions of microarc oxidation of magnesium alloys on their structural state and mechanical properties. *Eastern-European journal of enterprise technologies*. 2017. Vol. 2. № 5(86). P. 39–43. *Особистий внесок здобувача*: отримання МДО-покриттів на магнієвих сплавах, дослідження структури та механічних властивостей, аналіз та опис результатів.

2. Belozarov V., Sobol O., Mahatilova A., Subbotina V., Tabaza T.A., Al-Qawabeha U.F., Al-Qawabah S.M. The influence of the conditions of microplasma processing (microarc oxidation in anode-cathode regime) of aluminum alloys on their phase composition. *Eastern-European journal of enterprise technologies*. 2017. Vol. 5. № 12(89). P. 52–57. *Особистий внесок здобувача*: отримання МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах, дослідження фазового складу та механічних властивостей, аналіз та опис результатів.



3. Belozеров V., Sobol O., Makhatilova A., Subbotina V., Tabaza T.A., Al-Qawabeha U.F., Al-Qawabah S.M. Effect of electrolysis regimes on the structure and properties of coatings on aluminum alloys formed by anode-cathode micro arc oxidation. *Eastern-european journal of enterprise technologies*. 2018. Vol. 1. № 12 (91). P. 43–47. *Особистий внесок здобувача*: отримання МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах, дослідження впливу режимів електролізу на властивості покриттів, аналіз та опис результатів.

4. Subbotina V.V., Sobol' O.V., Belozеров V.V., Makhatilova A.I., Shnayder V.V. Use of the method of micro-arc plasma oxidation to increase the antifriction properties of the titanium alloy surface. *Journal of nano- and electronic physics*. 2019. Vol. 11. № 3. P. 03025-01–03025-05. *Особистий внесок здобувача*: отримання МДО-покриттів на титанових сплавах, дослідження антифрикційних властивостей, аналіз та опис результатів.

5. Subbotina V.V., Al-Qawabeha U.F., Sobol' O.V., Belozеров V.V., Schneider V.V., Tabaza T.A., Al-Qawabah S.M. Increase of the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase content in MAO-coating by optimizing the composition of oxidated aluminum alloy. *Functional materials*. 2019. Vol. 26. № 4. P. 752–758. *Особистий внесок здобувача*: отримання МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах, дослідження структури та механічних властивостей, аналіз та опис результатів.

6. Subbotina V., Al-Qawabeha U.F., Belozеров V., Sobol' O., Subbotin A., Tabaza T.A., Al-Qawabah S.M. Determination of influence of electrolyte composition and impurities on the content of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase in MAO-coatings on aluminum. *Eastern-european journal of enterprise technologies*. 2019. Vol. 6. № 12 (102). P. 6–13. *Особистий внесок здобувача*: отримання МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах, та дослідження впливу складу електроліту на вміст фази  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, аналіз та опис результатів.

7. Subbotina V., Sobol O., Belozеров V., Al-Qawabah S.M., Tabaza T.A., Al-Qawabah S.M., Shnayder V. A study of the electrolyte composition influence on the structure and properties of mao coatings formed on AMG6 alloy. *Eastern-european journal of enterprise technologies*. 2020. Vol. 3. № 12(105). P. 6–14. *Особистий внесок здобувача*: отримання МДО-покриттів на сплаві АМг6 та дослідження структури.

8. Subbotina V., Sobol O., Belozеров V., Subbotin A., Smyrnova Y. A study of the phase-structural engineering possibilities of coatings on D16 alloy during micro-arc oxidation in electrolytes of different types. *Eastern-european journal of enterprise technologies*. 2020. Vol. 4. № 12 (106). P. 14–23. *Особистий внесок здобувача*: отримання МДО-покриттів на алюмінієвому сплаві Д16, дослідження впливу різного складу електролітів на вміст фази  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, аналіз та опис результатів.

9. Sobol' O., Subbotina V. Regularities of the influence of microarc oxidation of aluminum alloys on the phase-structural state of the formed oxide coatings and the peculiarities of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polymorphic transformation during their annealing. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. Харків: НТУ «ХПІ», 2020. № 3 (5). С. 10–21. *Особистий внесок здобувача*: отримання МДО-покриттів на

алюмінієвих сплавах, та дослідження умов поліморфного перетворення  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

10. Субботіна В.В., Білозеров В.В., Соболев О.В. Електрична міцність оксидних покриттів, сформованих методом мікродугового оксидування. *Перспективні технології та прилади*. 2020. № 16. С. 134–140. *Особистий внесок здобувача*: отримання МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах, дослідження впливу товщини покриття на електричну міцність, аналіз та опис результатів.

11. Субботіна В.В., Білозеров В.В., Соболев О.В. Кінетика росту, фазово-структурний стан та твердість мікродугових оксидних покриттів на ливарних алюмінієвих сплавах АЛ2, АЛ9, АЛ25. *Металознавство та термічна обробка металів*. 2020. № 3 (90). С. 52–63. *Особистий внесок здобувача*: отримання МДО-покриттів на ливарних алюмінієвих сплавах, та вивчення фазово-структурного стану покриттів.

12. Subbotina V.V., Belozarov V.V. The effect of electrolysis conditions during microarc oxidation on the phase-structural state, hardness and corrosion resistance of magnesium alloys. *Physics and chemistry of solid state*. 2020. Vol. 21. №. 3 С. 545–551. *Особистий внесок здобувача*: отримання МДО-покриттів на магнієвих сплавах, дослідження фазово-структурного стану та корозійної стійкості, аналіз та опис результатів.

13. Субботіна В.В. Зміна структури та властивостей МДО-покриттів в алюмінієвому сплаві АК4 в процесі формування покриття. *Вісник Харківського національного автомобільно-дорожнього університету*. 2020. Вип. 89. С. 152–155. *Особистий внесок здобувача*: отримання МДО-покриттів на алюмінієвому сплаві АК4, дослідження структури та властивостей покриттів.

14. Субботіна В.В. Соболев О.В. Фазовий склад і властивості МДО-покриттів на титанових сплавах. *Вісник Харківського національного автомобільно-дорожнього університету : зб. наук. пр. / М-во освіти і науки України; ХНАДУ ; редкол.: А. Г. Батракова (гол. ред.) та ін.* Харків, 2020. Вип. 90. С. 56–61. *Особистий внесок здобувача*: отримання МДО-покриттів на титанових сплавах, дослідження фазового складу і властивостей покриттів, аналіз та опис результатів.

15. Субботіна В.В. Фазовий склад і властивості МДО-покриттів на силуміні АК7 (АЛ9). *Збірник наукових праць УкрДУЗТ*. 2020. Вип. 190. С. 6–13. *Особистий внесок здобувача*: отримання МДО-покриттів на алюмінієвому сплаві АК7, дослідження впливу складу електроліту на фазоутворення пркриття, аналіз та опис результатів.

16. Субботіна В.В., Соболев О.В., Білозеров В.В. Можливості фазово-структурної інженерії і властивості мікродугових оксидних покриттів на сплаві АМг3. *Металознавство та термічна обробка металів*. 2020. № 4 (91). С. 69–82. *Особистий внесок здобувача*: отримання МДО-покриттів на алюмінієвому сплаві АМг3, дослідження впливу складу електроліту на фазоутворення пркриття, аналіз та опис результатів.

17. Субботіна В.В., Білозеров В.В., Соболев О.В. Структура і властивості гетерогенного каталізатора на оксидному носії на основі алюмінію. *Збірник наукових праць УкрДУЗТ*. 2020. Вип. 191. С. 6–17. *Особистий внесок здобувача*: отримання МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах Д16 і А97, дослідження морфології покриття, аналіз та опис результатів.

18. Субботіна В.В., Білозеров В.В., Соболев О.В. Використання МДО-оброблення титанового сплаву для створення оксидного носія гетерогенного каталізатора. *Вісник Харківського національного автомобільно-дорожнього університету*. 2020. Вип. 91. С. 40–48. *Особистий внесок здобувача*: отримання МДО-покриттів на титановому сплаві ВТ1-0, дослідження морфології покриття, аналіз та опис результатів.

19. Subbotina V., Sobol' O. Structure and properties of microarc oxide coatings on high-temperature aluminum alloy. *International scientific journal "Machines. Technologies. Materials"*. 2020. YEAR XIV. Iss. 6. P. 247–250. *Особистий внесок здобувача*: отримання МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах, дослідження структури покриття, аналіз та опис результатів.

Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

20. Белозеров В.В., Махатилова А.И., Субботина В.В., Тимченко М.Ю. Формирование износостойких и антифрикционных покрытий на титановых сплавах методом микродугового оксидирования. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я*. Матеріали XVI міжнар. наук.-прак. конф. 4-6 червня 2008 р. Харків: у 2 ч. – Ч. 1. Харків: НТУ «ХП». 2008. С. 263. *Особистий внесок здобувача*: отримання МДО-покриттів на титанових сплавах, дослідження формування зносостійких покриттів, аналіз та опис результатів.

21. Белозеров В.В., Махатилова А.И., Субботина В.В. и др. Защита магниевых сплавов микроплазменной обработкой. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я*: матеріали XVII міжнар. наук.-прак. конф. 20-22 травня 2009 р. Харків: у 2 ч. – Ч. 1. Харків: НТУ «ХП». 2009. С. 325. *Особистий внесок здобувача*: отримання МДО-покриттів на магнієвих сплавах, дослідження корозійної стійкості покриттів, аналіз та опис результатів.

22. Білозеров В.В., Махатилова Г.І., Субботіна В.В. Зміцнення магнієвих сплавів методом микродугового оксидування. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я*: Тези доповідей XVIII міжнародної науково-практичної конференції, Ч.ІІ (12-14 травня 2010 р., Харків) / за ред. проф. ТОВАЖНЯНСЬКО-ГО Л.Л. Харків, НТУ «ХП». С. 8. *Особистий внесок здобувача*: отримання МДО-покриттів на магнієвих сплавах, дослідження впливу умов електролізу на зміцнення покриттів, аналіз та опис результатів.

23. Субботіна В.В., Білозеров В.В., Махатилова Г.І. Деякі особливості фазового складу МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я*: Тези доповідей XIX

міжнародної науково-практичної конференції, Ч.ІІ (01-03 червня 2011 р., Харків) / за ред. проф. ТОВАЖНЯНСЬКОГО Л.Л. – Харків, НТУ «ХП». С. 45. *Особистий внесок здобувача:* отримання МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах, дослідження фазового складу, аналіз та опис результатів.

24. Белозеров В.В., Субботина В.В. Обеспечение совместимости трущейся пары методом МДО. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я:* Тези доповідей ХХ міжнародної науково-практичної конференції, Ч.ІІ (15-17 травня 2012 р., Харків) / за ред. проф. ТОВАЖНЯНСЬКОГО Л.Л. Харків, НТУ «ХП». С. 8. *Особистий внесок здобувача:* отримання МДО-покриттів на титанових сплавах, вимірювання коефіцієнту тертя, аналіз та опис результатів.

25. Белозеров В.В., Махатилова А.И., Субботина В.В. Создание экологически чистых подшипников скольжения гидротурбин. *Інформаційні технології : наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я :* Тези доповідей ХХІ міжнародної науково-практичної конференції, Ч.ІІ (29-31 травня 2013 р., Харків) / за ред. проф. ТОВАЖНЯНСЬКОГО Л.Л. Харків, НТУ «ХП». С. 8. *Особистий внесок здобувача:* отримання МДО-покриттів на алюмінієвому сплаві, дослідження впливу умов електролізу на фазовий склад, аналіз та опис результатів.

26. Білозеров В.В., Махатілова Г.І., Субботіна В.В. Підвищення корозійної стійкості магнієвих сплавів мікродуговою обробкою. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я:* Тези доповідей ХХІІІ Міжнародної науково-практичної конференції, Ч.І (20-22 травня 2015р., Харків) / за ред. проф. Сокола Є.І. Харків, НТУ «ХП». С. 311. *Особистий внесок здобувача:* отримання МДО-покриттів на магнієвому сплаві, дослідження корозійної стійкості покриття, аналіз та опис результатів.

27. Звягольський О.В., Субботіна В.В. Розробка технології одержання зносостійких оксидних покриттів на поверхні титанових сплавів. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я:* Тези доповідей ХХІV міжнародної науково-практичної конференції, Ч.І (18-20 травня 2016р., Харків) / за ред. проф. Сокола Є.І. Харків, НТУ «ХП». С. 334. *Особистий внесок здобувача:* отримання МДО-покриттів на титанових сплавах, дослідження впливу умов електролізу на фазоутворення, аналіз та опис результатів.

28. Субботіна В.В., Харківська Н.С. Фазовий склад та мікротвердість покриттів одержаних методом мікродугового оксидування на сплаві АЛ9 // *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я:* Тези доповідей ХХІV міжнародної науково-практичної конференції, Ч.І (18-20 травня 2016р., Харків) / за ред. проф. Сокола Є.І. – Харків, НТУ «ХП». С. 375. *Особистий внесок здобувача:* отримання МДО-покриттів на алюмінієвому сплаві АЛ9, дослідження фазового складу покриття, аналіз та опис результатів.

29. Соболев О.В., Білозеров В.В., Субботіна В.В. Використання методів поверхневого зміцнення у плазмових потоках для підвищення

функціональних властивостей деталей техніки військового призначення. *Тези доповідей XIII Міжнародної науково-практичної конференції «Проблеми координації воєнно-технічної та оборонно-промислової політики в Україні. Перспективи розвитку озброєння та військової техніки»* (Київ, 12–13 жовтня 2016). К. : ТОВ «Міжнародний виставковий центр», 2016. С. 169–170. *Особистий внесок здобувача*: отримання МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах, дослідження морфології покриття, аналіз та опис результатів.

30. Соболь О.В., Білозеров В.В., Субботіна В.В. Використання методів поверхневого зміцнення у плазмових потоках для підвищення функціональних властивостей деталей техніки військового призначення. *Наука: безпека країни та розвиток військово-промислового комплексу: Інформаційно-комунікативний захід* (м. Київ, 12–13 жовтня 2016), відп. ред. В. С. Шовкалюк. – К. : ТОВ «Міжнародний виставковий центр», 2016. – С. 22. *Особистий внесок здобувача*: отримання МДО-покриттів на алюмінієвих деталях з алюмінієвих сплавів, дослідження впливу умов електролізу на властивості покриттів, аналіз та опис результатів.

31. Звягольський О.В., Субботіна В.В. Розробка технології одержання зносостійких оксидних покриттів на поверхні титанових сплавів. *XI Міжнародна науково-практична конференція магістрантів та аспірантів (18–21 квітня 2017 року)*: матеріали конференції: у 3-х ч. – Ч. 1 / за ред. проф. Є.І. Сокола. Харків: НТУ «ХПІ», 2017. С. 153. *Особистий внесок здобувача*: розробка режимів електролізу та складу електроліту.

32. Харківська Н.С., Субботіна В.В. Фазовий склад та мікротвердість покриттів одержаних методом мікродугового оксидування на сплаві АЛ9. *XI Міжнародна науково-практична конференція магістрантів та аспірантів (18–21 квітня 2017 року)*: матеріали конференції: у 3-х ч. – Ч. 1 / за ред. проф. Є.І. Сокола. Харків: НТУ «ХПІ», 2017. С. 168. *Особистий внесок здобувача*: отримання МДО-покриттів на алюмінієвому сплаві АЛ9, дослідження фазового складу, аналіз та опис результатів.

33. Белозеров В.В., Махатилова А.И., Соболь О.В., Субботин А.В., Субботіна В.В. Микродуговое оксидирование магниевых сплавов. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповідей XXV міжнародної науково-практичної конференції MicroCAD-2017, 17-19 травня 2017р.:* у 4 ч. Ч. II. / за ред. проф. Сокола Є.І. Харків: НТУ «ХПІ». С. 9. *Особистий внесок здобувача*: отримання МДО-покриттів на магнієвих сплавах, дослідження фазового складу.

34. Соболь О.В., Бармін О.Є., Білозеров В.В., Субботіна В.В., Шевченко С.М. Трирівнева структурна інженерія іонно-плазмовими методами для підвищення експлуатаційних характеристик деталей військової техніки та бронезахисних елементів / // *Тези доповідей V Міжнародної науково-практичної конференції «Проблеми координації воєнно-технічної та оборонно-промислової політики в Україні. Перспективи розвитку озброєння та військової техніки»* (Київ, 11–12 жовтня 2017). К. : ТОВ «Міжнародний виставковий центр», 2017. С. 194–195. *Особистий внесок здобувача*:

отримання МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах, запропоновано технічні рішення композиційних бронезахисних елементів.

35. Соболев О.В., Білозеров В.В., Махатілова Г.І., Субботіна В.В. Підвищення антифрикційних властивостей титанових сплавів методом мікродугового оксидування (МДО). *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповідей XXVI міжнародної науково-практичної конференції MicroCAD-2018, 16-18 травня 2018 р.: у 4 ч. Ч. I.* / за ред. проф. Сокола Є.І. Харків: НТУ «ХП». С. 307. *Особистий внесок здобувача:* отримання МДО-покриттів на титанових сплавах, дослідження фазового складу, аналіз та опис результатів.

36. Соболев О.В., Білозеров В.В., Зубков А.І., Субботіна В.В., Жадько М.О. Технології підвищення міцності та ударної стійкості деталей військової техніки та засобів захисту на основі алюмінію. *Тези доповідей VI Міжнародної науково-практичної конференції Проблеми координації воєнно-технічної та оборонно-промислової політики в Україні. Перспективи розвитку озброєння та військової техніки.* (Київ 10–11 жовтня 2018 р.). К. : ТОВ «Міжнародний виставковий центр», 2018. С. 140–141. *Особистий внесок здобувача:* отримання МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах, запропоновано технічні рішення композиційних бронезахисних елементів.

37. Субботіна В.В., Білозеров В.В., Соболев О.В. Вплив силікату натрію на фазоутворення та властивості МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповідей XXVII міжнародної науково-практичної конференції MicroCAD-2019, 15-17 травня 2019 р.: у 4 ч. Ч. I.* / за ред. проф. Сокола Є.І. Харків : НТУ «ХП». С. 325. *Особистий внесок здобувача:* отримання МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах в силікатному електроліті.

38. Субботіна В.В., Білозеров В.В., Любченко А.В. Дослідження фазового складу та властивостей МДО-покриттів на алюмінії легованого цинком. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповідей XXVIII міжнародної науково-практичної конференції MicroCAD-2020, 28-30 жовтня 2020р.: у 5 ч. Ч. I.* / за ред. проф. Сокола Є.І. Харків: НТУ «ХП». С. 306. *Особистий внесок здобувача:* отримання МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах, легованих цинком, дослідження властивостей МДО-покриттів.

39. Шнайдер В.В., Субботіна В.В., Білозеров В.В., Соболев О.В. Дослідження впливу складу електроліту на фазоутворення та властивості МДО-покриттів на сплаві АМгб. *XIV Міжнародна науково-практична конференція магістрантів та аспірантів «Теоретичні та практичні дослідження молодих науковців» (01-04 грудня 2020 року): матеріали конференції* / за ред. проф. Є.І. Сокола. Харків : НТУ «ХП», 2020. С. 454. *Особистий внесок здобувача:* отримання МДО-покриттів на алюмінієвому сплаві АМгб та дослідження фазоутворення.

40. Скринник В.Г., Субботіна В.В., Білозеров В.В., Соболев О.В. Дослідження впливу щільності струму на кінетику і формування МДО

покриттів. *XIV Міжнародна науково-практична конференція магістрантів та аспірантів «Теоретичні та практичні дослідження молодих науковців» (01-04 грудня 2020 року): матеріали конференції / за ред. проф. Є.І. Сокола. Харків : НТУ «ХП», 2020. С. 455. Особистий внесок здобувача: дослідження впливу густини струму на кінетику формування покриттів.*

Праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

41. Glushchenko M.A. Effect of tantalum on the texture of copper vacuum condensates / M.A. Glushchenko, V.V. Belozyorov, O.V. Sobol', V.V. Subbotina, G.I. Zelenskaya, A.I. Zubkov // *Journal of nano- & electronic physics*. – 2017. – Vol. 9. – Is. 2. – P. 02015-1–02015-  
[http://jnep.sumdu.edu.ua:8080/download/numbers/2017/2/articles/jnep\\_V9\\_02015.pdf](http://jnep.sumdu.edu.ua:8080/download/numbers/2017/2/articles/jnep_V9_02015.pdf)

42. Sobol' O.V. Changes in the structural state and properties of vacuum-arc coatings based on high-entropy alloy TiZrHfNbTa under the influence of nitrogen pressure and bias potential at deposition // O.V. Sobol', A.A. Andreev, R.P. Mygushchenko, V.F. Gorban', V.A. Stolbovoy, A.A. Meylekhov, V.V. Subbotina, D.V. Kovteba, A.V. Zvyagolsky, A.E. Vuets, M.G. Kovaleva // *Problems of atomic science and technology*. – 2018. – Vol. 117. – Iss. 5. – P. 109–115.

[http://vant.kipt.kharkov.ua/ARTICLE/VANT\\_2018\\_5/article\\_2018\\_5\\_109.pdf](http://vant.kipt.kharkov.ua/ARTICLE/VANT_2018_5/article_2018_5_109.pdf)

43. Sobol' O.V. Structural state and properties of vacuum-arc coatings based on high-entropy alloy TiZrHfNbTa / O.V. Sobol', A.A. Andreev, I.V. Serdyuk, V.F. Gorban', V.A. Stolbovoy, A.A. Meylekhov, V.V. Subbotina, D.V. Kovteba, A.V. Zvyagolskiy // *Materials of the International Meeting «Clusters and nanostructured materials (CNM-5)»*. – Uzhgorod, Ukraine, 2018 – P. 254–256.

<https://drive.google.com/file/d/1oo3gztyIICqUDI3OZIBxMwKRzdwpXREd/view?usp=sharing>

44. Pinchuk N.V. Influence of the bias potential applied in the process of deposition in constant and pulsed form on the structure, substructure, stress-strain state and hardness of TiN vacuum-arc coatings [Електронний ресурс] / N.V. Pinchuk, O.V. Sobol', V.V. Subbotina, G.I. Zelenskaya // *Functional materials*. – 2020. – Vol. 27. – Iss. 3. – P. 595–604. – Електрон. версія друк вид. – Режим доступу : <http://functmaterials.org.ua/contents/27-3/fm273-595.pdf>

45. Sobol O. Determination of regularities of the influence of the elemental composition of niobium-based alloys on their structure and properties [Електронний ресурс] / O. Sobol, A. Meilekhov, V. Subbotina, O. Rebrova // *Eastern-european journal of enterprise technologies*. – 2020. – Vol. 2. – Iss. 12(104). – P. 16–23. – Електрон. версія друк вид. – Режим доступу : <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/200264/201858>

46. Sobol', O.V., Physics of radiation and ion-plasma technologies influence of the magnitude of the bias potential and thickness of the layers on the structure, substructure, stress-deformed state and mechanical characteristics of vacuum-arc multi-layered (Timo)n/(tisi)n coatings / Sobol', O.V., Postelnyk, H.O., Meylekhov, A.A., Subbotina, V.V., Stolbovoy, V.A., Dolomanov, A.V.,

Kolesnikov, D.A., Kovaleva, M.G., Sukhorukova, Y.V. // Problems of Atomic Science and Technology Volume 128, Issue 4, 2020, Pages 68-76

47. Sobol, O.V. Structural engineering of multi-period (TiMo)N/ZrN vacuum arc coatings / Sobol, O.V., Pinchuk, N.V., Meylekhov, A.A., Subbotina, V.V., Dur, O., Stolbovoy, V.A., Kovteba, D.V. // // Functional materials. – 2020. – Vol. 27. – Iss. 4. – P. 736-743. – Електрон. версія друк вид. – Режим доступу : <http://http://functmaterials.org.ua/contents/27-4/fm274-736>.

## АНОТАЦІЯ

*Субботіна В.В.* Формування багатофункціональних покриттів на вентильних металах методом мікродугового оксидування – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство. – Харківський національний технічний університет сільського господарства імені Петра Василенка, Міністерство освіти і науки України, Харків – 2021.

Дисертація присвячена вирішенню важливої науково-прикладна проблема створення науково-технологічних основ формування багатофункціональних покриттів на вентильних металах та сплавах на їх основі методом мікродугового оксидування. Досліджені умови направленої зміни фізико-хімічних властивостей поверхневих шарів алюмінієвих, титанових і магнієвих сплавів шляхом перетворення поверхні в керамікоподібні оксидні покриття методом мікродугового оксидування (МДО).

Запропоновано шляхи підвищення експлуатаційних характеристик сплавів шляхом оптимізації технологічних параметрів, що визначало процес формування покриття, його фазово-структурний стан і властивості. Визначено основні технологічні параметри, які визначають товщину і властивості покриттів – склад електроліту, густина струму, тривалість обробки, хімічний склад оброблюваного сплаву. З'ясовано вплив фазового стану на корозійну стійкість МДО-покриттів на алюмінієвих та магнієвих сплавах. Отримані результати дозволили формувати покриття з заданими властивостями.

**Ключові слова:** мікродугове оксидування, товщина покриття, фазовий склад, оксидні покриття, мікротвердість, корозійна стійкість, сплави на основі Al, Ti і Mg.

## АННОТАЦИЯ

*Субботина В.В.* Формирование многофункциональных покрытий на вентильных металлах методом микродугового оксидирования - Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.02.01 - материаловедение. - Харьковский национальный



технический университет сельского хозяйства имени Петра Василенко, Министерство образования и науки Украины, Харьков - 2021.

Диссертация посвящена решению важной научно-прикладной проблемы создания научно-технологических основ формирования многофункциональных покрытий на вентильных металлах и сплавах на их основе методом микродугового оксидирования. Исследованы условия направленного изменения физико-химических свойств поверхностных слоев алюминиевых, титановых и магниевых сплавов путем преобразования поверхности в керамикоподобные оксидные покрытия методом микродугового оксидирования (МДО). Предложены пути повышения эксплуатационных характеристик сплавов путем оптимизации технологических параметров, которые определяют процессы формирования покрытий, их фазово-структурное состояние и свойства. Определены основные технологические параметры, которые определяют толщину и свойства покрытий - состав электролита, плотность тока, продолжительность обработки, химический состав обрабатываемого сплава. Выяснено влияние фазового состояния на коррозионную стойкость МДО-покрытий на алюминиевых и магниевых сплавах. Полученные результаты позволили формировать покрытия с заданными свойствами.

**Ключевые слова:** микродуговое оксидирование, толщина покрытия, фазовый состав, оксидные покрытия, микротвердость, коррозионная стойкость, сплавы на основе Al, Ti и Mg.

## ABSTRACT

V. V. Subbotina Formation of multifunctional coatings on valve metals by micro-arc oxidation - Qualifying scientific work as a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Technical Sciences in specialty 05.02.01 - Materials Science. - Kharkiv National Technical University of Agriculture named after Petro Vasilenko, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv - 2021.

The dissertation is devoted to solving an important scientific and applied problem of creating scientific and technological foundations for the formation of multifunctional coatings on valve metals and alloys based on them by the method of microarc oxidation.

The technology of forming ceramic-like oxide coatings on aluminum, magnesium and titanium alloys in alkaline-silicate electrolyte has been developed. This technology allows to obtain in the anode-cathode mode coatings with a thickness of 250 - 300  $\mu\text{m}$ , which have high adhesion to the base. The mechanism of polymorphic transformation  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  is offered. The analysis of the phase composition and structural characteristics of the phases established the mechanism of transformation, which is associated with the stabilization and destabilization of the  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  phase. To achieve high hardness, you should choose those alloying elements that affect the destabilization of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , which provides the formation of the phase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (corundum). Optimized conditions for

electrolysis of magnesium alloys, which provided a significant increase in protective properties and hardness. The presence of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel in the coating along with  $\text{MgO}$  increases the protective properties by increasing the specific volume of the coating. Optimized conditions for electrolysis of titanium alloys in order to form coatings with high hardness. The formation of the coating, which contains aluminum titanate  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  and mullite  $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  provides high hardness (12000 MPa), which reduces the coefficient of dry friction to  $f = 0.01$ . Technological parameters of MDO-process are established, which significantly influence the kinetics of thickness formation, phase-structural state and properties of coatings. Such parameters are: electrolyte composition, current density, processing time and chemical composition of the processed material. The results can be used in the development and creation of catalysts for the system "Pt-MDO-coating" on titanium and aluminum alloys. High surface development of coatings and phase composition ( $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  or  $\text{TiO}_2$ ) is an effective carrier for the active component. According to the results of the purification coefficient from nitrogen oxides is  $> 90\%$ . The correlation between the phase-structural composition of the coatings and the properties (hardness, corrosion resistance, antifriction, porosity, electrical properties) of different alloys under different electrolysis conditions is established. This allows you to get a coating with the specified properties.

**Key words:** microarc oxidation, coating thickness, phase composition, oxide coatings, microhardness, corrosion resistance, alloys based on Al, Ti and Mg.

Підписано до друку 25.03.2021 р. Формат 60×84/16. Папір офсетний.  
Друк офсетний. Обсяг – 2,67 обл.-вид. арк.  
Наклад. 100 прим. Зам. № 3/2020.

---

Надруковано з готового-оригінал макету у друкарні ФОП Пугач Л.В.  
69000, Україна, м. Запоріжжя, вул. Незалежної України, 15,  
тел. 0959098034