

На правах рукописи

УДК 621.793:621.78
ГРНТИ 55.22.29



КРАСИКОВ Алексей Владимирович

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ
ОБЕСПЕЧЕНИЯ ИЗНОСО- И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ДЕТАЛЕЙ
МАШИНОСТРОЕНИЯ И ПРИБОРОСТРОЕНИЯ

Специальность: 2.6.17. Материаловедение (технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Санкт-Петербург – 2026 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И. В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

Официальные оппоненты:

Кузнецов Виталий Владимирович Доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», профессор кафедры общей и неорганической химии.

Жуков Илья Александрович Доктор технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», заведующий лабораторией.

Шахназаров Карен Юрьевич Доктор технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II», профессор кафедры материаловедения и технологии художественных изделий.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Защита состоится **«08» июля 2026 г. в 11 часов 00 минут** на заседании диссертационного совета 75.1.018.01, созданного на базе федерального государственного унитарного предприятия «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И. В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», по адресу: 191015, г. Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, дом 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» и на сайте:

<http://dissovet.cris-m-prometey.ru/ThesisDetails.aspx?id=53>

Автореферат разослан «__» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 75.1.018.01
доктор технических наук, профессор



Е. И. Хлусова

Общая характеристика работы

Актуальность темы

В машиностроении и приборостроении наиболее широкое распространение получили электрохимические методы нанесения покрытий, характеризующиеся низкой себестоимостью, высокой производительностью и возможностью обработки изделий сложной формы. Рост требований к характеристикам машин и корпусов приборов отражается на требованиях к покрытиям, и гомогенные электрохимические покрытия часто им не удовлетворяют. Одним из путей развития гальванотехники является разработка технологий получения композиционных электрохимических покрытий (КЭП), которые за счет армирования обладают более высокими эксплуатационными характеристиками, чем стандартные гальванические покрытия.

В классическом представлении КЭП получают из электролитов-суспензий за счет восстановления металла с одновременным осаждением взвешенных в них мелкодисперсных частиц твердой фазы. При нанесении КЭП на крупногабаритные детали судового машиностроения существует проблема обеспечения однородности распределения армирующих частиц по поверхности изделия и предотвращения седиментации частиц в электролите. Кроме того, в заводских условиях сложно контролировать электрокинетические параметры частиц и распределение электрического поля, что также ухудшает однородность покрытий и ограничивает применение КЭП. Для стабилизации частиц используются органические поверхностно-активные вещества (ПАВ), но это приводит к проблемам, связанным со сложностью регенерации электролитов-суспензий и очистки от продуктов их деградации.

Повышение требований к износостойкости корпусов приборов из литейных сплавов системы Al-Si обосновывает необходимость нанесения защитных покрытий. Традиционно, для упрочнения поверхности алюминиевых сплавов используются методы электрохимического оксидирования, но технология износостойкого анодирования силуминов в настоящее время не разработана. В то же время, использование особенностей микроструктуры оксидируемых сплавов Al-Si создает возможность получать КЭП конверсионного типа, обеспечивающие заданные свойства.

В машиностроении существует ряд технологических проблем, которые невозможно решить за счет применения существующих стандартных электрохимических технологий. Решение этих проблем требует пересмотреть имеющиеся технологические подходы к получению КЭП, что обуславливает три актуальных направления работ.

Первое направление – разработка альтернативы стандартному процессу хромирования в электролитах на основе Cr(VI), которая обеспечивает микротвердость до 10,8 ГПа (ГОСТ 9.303) и антикоррозионную защиту. В стандартной технологии хромирования используется агрессивный и токсичный CrO₃, который является

канцерогеном и мутагеном. Процесс требует значительных энергозатрат как на осаждение покрытия, так и на вентиляцию для поддержания безопасной атмосферы в цехе. Технология хромирования многостадийна, и для обеспечения прочного сцепления необходима предварительная анодная поляризация в рабочей ванне с последующим «толчком тока». При нанесении двухслойных покрытий «хром молочный – хром твердый», используемых в судовом машиностроении, процесс дополнительно усложняется, что приводит к повышению риска возникновения брака. Несмотря на эти недостатки, в настоящее время не разработано альтернативы «шестивалентному» хромированию ни по микротвердости, ни по коррозионной стойкости. Решением этой проблемы является создание технологии получения однослойных композиционных покрытий, более простой и безопасной, чем хромирование, но обеспечивающей те же свойства.

Ввиду особенностей осаждения КЭП для разработки технологии получения покрытий на крупных деталях необходимо отойти от классических представлений о КЭП и получать покрытие не за счет внедрения армирующих частиц в металлическую матрицу извне, а за счет их кристаллизации в объеме покрытия при термообработке неравновесного слоя, полученного электрохимическим методом. Современная аппаратная база обеспечивает техническую возможность осаждения сплавов заданного состава, поэтому при отлаженной технологии получения неравновесного покрытия задача сводится к определению режима его термической обработки. Наиболее перспективными системами являются Ni-W, Co-W и Ni-P-W, поскольку они проявляют склонность к осаждению в виде перенасыщенных квазиаморфных твердых растворов, кристаллизация которых при термообработке обеспечит заданную микротвердость. Несмотря на это, технологий их стабильного осаждения не существует. Также имеющиеся данные по фазовым превращениям в этих покрытиях не позволяют обоснованно выбрать режим термической обработки.

Следовательно, необходимо создать стабильную технологию, обеспечивающую осаждение неравновесного покрытия заданного состава, и установить взаимосвязь состава, структуры и свойств покрытий с условиями термообработки. В силу того, что покрытия приобретают эксплуатационные свойства благодаря кристаллизации армирующих фаз, КЭП, полученные таким способом, предлагается называть кристаллизационными.

Второе направление – создание технологии осаждения классических КЭП в условиях вибрационного перемешивания для защиты от износа малогабаритных деталей машин. Для минимизации влияния электрокинетики частиц в электролите и обеспечения их равномерной доставки к поверхности детали необходимо изменить механизм переноса частиц с электрофоретического на конвекционный, что позволит получать КЭП не только с субмикронными, но и с микронными порошками. Наиболее перспективным методом

является вибрационное перемешивание, позволяющее поддерживать однородное распределение дисперсных частиц в объеме электролита, однако технологии, основанной на его использовании, до сих пор не разработано.

Для разработки этой технологии необходимо установить взаимосвязь концентрации дисперсных частиц и технологических параметров с объемной долей частиц в покрытии и микротвердостью. Важнейшими и малоисследованными вопросами являются особенности формирования структуры композиционных покрытий и влияния внедрения дисперсных частиц на микроструктуру осажденного матричного металла, поскольку это во многом определяет свойства покрытия.

Третье направление – разработка КЭП с оксидной матрицей для защиты алюминиевых сплавов Al-Si. При анодировании силуминов происходит локальное травление оксида алюминия и частичное удаление кремниевой фазы, что приводит к росту пористых покрытий. Для обеспечения износостойкости анодных покрытий на силуминах необходимо использовать микроструктуру исходного сплава, сохраняя кремнийсодержащие кристаллы в качестве армирующей фазы в оксидной матрице. Для разработки технологии, обеспечивающей сохранность армирующей фазы в оксидной матрице, требуется провести детальное исследование изменения микроструктуры покрытия в процессе анодирования и установить причины травления оксидной матрицы. По аналогии со стандартным процессом анодирования такие покрытия предложено назвать конверсионными КЭП.

Развитием концепции конверсионных КЭП на основе оксида алюминия является применение более интенсивной разновидности электролитического оксидирования – микродугового оксидирования (МДО). Благодаря термическому воздействию микродуг при МДО образуются высокотемпературные химически стойкие модификации оксида алюминия. Совмещение метода «холодного» газодинамического напыления (ХГДН) алюмоматричных гетерогенных слоев и МДО позволяет создать гибридные покрытия на любых металлах с композиционным керамическим финишным слоем, обладающим высокой износостойкостью и коррозионной стойкостью. Микродуговые разряды при МДО приводят к образованию пор, которые принято считать недостатком, однако использование пористой структуры МДО-покрытий для осаждения в нее металлической компоненты открывает возможность для получения беспористых оксидно-металлических КЭП. За счет полной изоляции основного металла от агрессивной среды и устранения пористости, такие покрытия обеспечат как устойчивость к средам, агрессивным к алюминию, так и повышенную износостойкость за счет введения вязкой компоненты.

Цель работы.

Повышение износо- и коррозионной стойкости деталей машиностроения и приборостроения за счет создания композиционных электрохимических покрытий и технологий их получения с использованием контролируемой кристаллизации из

неравновесного состояния, вибрационного перемешивания электролитов с дисперсными частицами и оксидирования алюминиевых сплавов.

Задачи работы:

1. Разработать кристаллизационные КЭП на основе вольфрамсодержащих сплавов и технологию их получения для защиты крупногабаритных деталей машин.

1.1. Установить взаимосвязь между кинетикой осаждения и микроструктурой исходных неравновесных вольфрамсодержащих покрытий для синтеза кристаллизационных КЭП.

1.2. Установить закономерности электроосаждения неравновесных покрытий Ni-W и Co-W при использовании ванны с разделенными катодным и анодными пространствами, определить составы электролитов и режимы осаждения, обеспечивающие содержание вольфрама в покрытии 44–45 %.

1.3. Определить взаимосвязь коррозионной стойкости покрытий Ni-W и Co-W в исходном состоянии с их элементным и фазовым составом.

1.4. Исследовать влияние условий термической обработки на фазовые превращения в неравновесных покрытиях Ni-W и Co-W и разработать режим их термической обработки для получения КЭП за счет контролируемой кристаллизации интерметаллидов.

1.5. Разработать способ повышения микротвердости кристаллизационных КЭП на основе системы Ni-P, за счет легирования W обеспечивающий микротвердость на уровне твердых хромовых покрытий, для защиты деталей из материалов, подвергаемых среднему отпуску.

2. Разработать научные основы осаждения классических КЭП для обеспечения износостойкости малогабаритных деталей машин при вибрационном перемешивании электролита-суспензии без применения поверхностно-активных веществ.

2.1. Установить взаимосвязь объемной доли армирующей фазы в покрытии Ni-SiC с частотой и амплитудой колебаний вибрационной мешалки для микрометрового и субмикронного порошка SiC.

2.2. Определить зависимости объемной доли армирующей фазы и микротвердости КЭП от концентрации микрометрового и субмикронного порошка в электролите для систем Ni-SiC и Ni-алмаз.

2.3. Исследовать влияние включения частиц SiC и алмаза различной дисперсности на микроструктуру матриц КЭП, полученных при вибрационном перемешивании электролита без добавления поверхностно-активных веществ.

3. Разработать основы получения конверсионных КЭП на сплавах и гетерофазных покрытиях на основе алюминия.

3.1. Для формирования конверсионного КЭП на силумине АК7ч разработать электролит анодирования с учетом особенностей микроструктуры сплава, выбрать режим

и длительность анодирования, установить взаимосвязь кинетики анодирования сплава АК7ч с его микроструктурой и разработать технологию получения износостойких композиционных покрытий.

3.2. Установить возможность синтеза КЭП за счет микродугового оксидирования композиционных покрытий, полученных методом напыления.

3.3. Разработать научные основы получения металлокерамических покрытий с оксидной матрицей, полученной МДО, наполненной никелем за счет его электрохимического осаждения в поры матрицы.

Объектом исследования является: взаимосвязь процессов формирования микроструктуры и свойств композиционных покрытий при их получении путем кристаллизации неравновесных электроосажденных слоев вольфрамсодержащих сплавов, электрохимического соосаждения дисперсных частиц с никелем и электролитического оксидирования.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Взаимосвязь микроструктуры покрытий Ni-W с кинетикой и механизмом процесса электроосаждения.

2. Закономерности кристаллизации интерметаллидов в электроосажденных бинарных сплавах Ni-W и Co-W при термообработке.

3. Способ повышения механических свойств кристаллизационных КЭП системы Ni-P, основанный на легировании их матрицы вольфрамом.

4. Влияние параметров вибрационного перемешивания электролитов-суспензий на содержание армирующей фазы при осаждении классических КЭП Ni-SiC и Ni-алмаз.

5. Взаимосвязь микроструктуры и микротвердости КЭП Ni-SiC и Ni-алмаз, полученных в условиях вибрационного перемешивания электролита.

6. Метод получения конверсионных КЭП, основанный на селективном превращении металлической фазы материалов на основе Al в оксидную матрицу. Влияние микроструктуры силуминов на кинетику анодирования и микроструктуру итоговых конверсионных КЭП.

Научная новизна работы определена следующими результатами:

1. Установлена взаимосвязь между кинетикой осаждения и микроструктурой исходных покрытий Ni-W. Показано, что рост покрытия происходит через стадию образования промежуточных короткоживущих соединений (интермедиатов), содержащих и никель, и вольфрам. При осаждении покрытия формируются биметаллические кластеры типа Ni_xW_y , что предопределяет возможность формирования неравновесных твердых растворов. По мере осаждения покрытия кластеры растут до кристаллитов, сохраняя структуру твердого раствора, но их росту препятствует два фактора: кинетический и кристаллографический. Первый фактор связан с торможением поверхностной диффузии

атомов металлов адсорбированными соединениями вольфрама, включая интерметаллаты его восстановления, что препятствует их встраиванию в кластеры и формирующиеся кристаллиты. Вторым фактором обусловлен тем, что перенасыщенные по вольфраму твердые растворы имеют значительные искажения в кристаллической решетке, и образование новых кластеров становится более энергетически выгодным, чем рост уже имеющихся зерен.

2. Предложен новый метод получения композиционных электрохимических покрытий, основанный на кристаллизации неравновесных электроосажденных покрытий при термической обработке. Установлено, что термообработка покрытий Ni-W и Co-W при 500 °C приводит к увеличению микротвердости до величин 12,8 и 9,5 ГПа соответственно, за счет кристаллизации твердого раствора и переходом от квазиаморфного к нанокристаллическому состоянию без выделения интерметаллидов. В системе Co-W обнаружена одновременная кристаллизация твердого раствора на основе кобальта как с ГПУ, так и ГЦК кристаллической решеткой, что объясняется стабилизацией ГЦК решетки вольфрамом. Выделение интерметаллидных частиц в обоих сплавах наблюдается начиная с температуры термообработки 600 °C, что подтверждено просвечивающей электронной микроскопией. При этом достигаются значения микротвердости 13,0 ГПа для покрытия Ni-W и 13,6 ГПа для Co-W. Повышение температуры термообработки до 750 °C вызывает снижение микротвердости вследствие роста кристаллитов покрытия. Обнаружена смена механизма кристаллизации покрытия Ni-W в интервале температур 600 °C – 750 °C.

3. Создан способ повышения микротвердости кристаллизационных КЭП на основе системы Ni-P за счет легирования вольфрамом их матрицы. Показано, что при термообработке при 350 °C в покрытии Ni-11,5 % P-5,0 % W происходит выделение фосфидов Ni₃P и Ni₅P₂. Легирование покрытий Ni-11,5 % P вольфрамом повышает микротвердость с 5,1 до 6,1 ГПа в электроосажденном состоянии и с 8,8 до 10,1 ГПа в термообработанном. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что при термообработке покрытия Ni-P-W вольфрам локализуется в нанокристаллической матрице покрытия, представляющей собой твердый раствор Ni-20 % W, обеспечивая ее упрочнение.

4. Разработаны конструкции устройства и способ получения покрытий с использованием вибрационного перемешивания электролита-суспензии для электроосаждения КЭП, позволяющие формировать равномерно армированные покрытия вопреки седиментации и электрофоретическим процессам за счет конвекционного механизма доставки частиц к катоду. Установлено, что для частиц порошков размером 5–7 мкм увеличение частоты колебаний снижает объемную долю частиц в покрытии, для мелкодисперсных порошков (менее 2,5 мкм) установлена обратная зависимость. Показано, что для осаждения КЭП с крупными частицами целесообразно использовать

частоту колебаний мешалки 25 Гц, а с мелкодисперсными – 100 Гц. Увеличение амплитуды колебаний в диапазоне от 1 до 3 мм повышает объемную долю частиц в покрытии в 1,5–1,7 раз, но приводит к неоднородному распределению частиц по поверхности детали. На основании установленных зависимостей объемной доли армирующей фазы от частоты колебаний вибрационной мешалки предложен способ регулирования микроструктуры КЭП, позволяющий создавать градиентные и слоистые покрытия.

5. Определено, что минимальное содержание соосажденных армирующих частиц в КЭП, ниже которого их внедрение оказывает слабое влияние на микротвердость покрытий, составляет 6–8 об. %. Внедрение частиц или их агломератов в матрицу КЭП приводит к уменьшению размера зерна, интенсивность которого снижается по мере удаления от центра частицы (или агломерата). Экспериментально подтверждено, что введение частиц в покрытие увеличивает микротвердость как за счет введения сверхтвердого компонента, так и за счет изменения размера зерна матрицы. В системе Ni-алмаз (размер частиц 5–7 мкм) увеличение модуля Юнга матрицы составляет 35 %, и твердости на 57 % по сравнению с гомогенным никелем, осажденным в идентичных условиях.

6. При синтезе конверсионных КЭП на сплаве АК7ч установлены причины удаления частиц кремния из оксидного слоя в процессе анодирования и образования покрытий с низкими характеристиками. Определено, что кристаллы кремния замедляют формирование барьерного слоя и вызывают разупорядочение пористой части анодного оксидного слоя, что приводит к локальному травлению покрытия. Снижение агрессивности электролита анодирования за счет добавления щавелевой кислоты и интенсификация отвода тепла за счет перемешивания раствора позволяют получать КЭП «анодный оксид алюминия – кремний» и обеспечивают стабильность технологического процесса.

Практическая значимость

Разработанные научные, технологические и материаловедческие основы формирования композиционных электрохимических покрытий позволяют целенаправленно создавать покрытия с заданной микроструктурой, предопределяющей их свойства. Практическое использование результатов и разработок, полученных в ходе выполнения данной диссертационной работы, подтверждается актами внедрения от ПАО «Пролетарский завод», ООО «Невский инструментальный завод» и ООО «СП Инжиниринг».

На ПАО «Пролетарский завод» апробировано нанесение защитного покрытия Ni-P-W на экспериментальный контршток гидроцилиндра и показано соответствие эксплуатационных свойств покрытия требованиям ГОСТ 9.303, предъявляемым к

хромовым покрытиями. Технология признана перспективной для защиты штоков гидроцилиндров судовых машин.

На ООО «Невский инструментальный завод» проведены ходовые испытания экспериментального радиально-поршневого гидромотора типа NMSE05, в конструкции которого применены поршни с износостойким покрытием Ni-SiC. По отношению к статистике отказов разработанное покрытие повышает ресурс гидромоторов в 8,5 раз, обеспечивает надежную эксплуатацию и перспективно для дальнейшего применения в данном и аналогичных узлах.

На ООО «СП Инжиниринг» получено композиционное покрытие на опытной партии корпусов ВХ31В-1 из эвтектического силумина ADC12 в количестве 24 шт., и технология его получения признана перспективной для использования в радиоэлектронных приборах.

Получено 6 патентов на изобретения.

Личный вклад автора диссертации состоит в выборе направлений исследований, постановке задач, постановке и проведении комплексных экспериментов в части синтеза и исследования образцов полученных материалов, представлении результатов работ в публикациях и на научных конференциях. Все результаты получены лично либо при непосредственном участии автора. Микроструктуру образцов исследовали в Центре коллективного пользования НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей». Результаты исследования кристаллизации покрытий Ni-W получены совместно с аспиранткой М.В. Меркуловой. Результаты исследований МДО-покрытий получены совместно с д.т.н. М.А. Марковым.

Достоверность полученных результатов. Достоверность экспериментальных результатов обеспечена использованием современного метрологически поверенного оборудования, аттестованных методик выполнения измерений, воспроизводимостью получаемых результатов и их верификацией с помощью комплекса взаимодополняющих, взаимоуточняющих методов, получением результатов, не противоречащих современным представлениям электрохимии и материаловедения.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на IX конференции молодых ученых и специалистов, СПб, 2010 г.; XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Волгоград, 2011 г.; XII Международной конференции молодых ученых и специалистов, СПб, 2013 г.; XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 2016 г.; Всероссийской молодежной научно-технической конференции «Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход», Геленджик, 2017 г.; XV Курчатовской междисциплинарной молодежной научной школе, Москва, 2017 г.; III Международной научно-технической конференции «Коррозия, старение и биостойкость материалов в морском климате», Геленджик, 2018 г.; XVI молодежной научно-практической конференции «Взгляд в

будущее», СПб, 2018 г.; VI Всероссийской научно-практической конференции с участием молодых ученых, СПб, 2020 г.; VIII International Conference «Functional Nanomaterials and High-Purity Substances» (FNM-2020), Суздаль, 2020 г.; Всероссийской научно-технической конференции «Проблемы и перспективы развития металломатричных композиционных материалов», Москва, 2021 г.; IX форуме «Open Science 2022», Гатчина, 2022 г, Международной научно-технической конференции молодых ученых ИМТ-2023, Минск, 2023 г., XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Сочи, 2024 г.

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 38 печатных работах, в том числе в 32 статьях в изданиях, рекомендованных перечнем ВАК, из них 17 публикаций издано на английском языке и индексируются в базе данных SCOPUS (ID 27368080000), получено 6 патентов РФ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 355 страницах, состоит из введения, семи глав, заключения, списка использованных источников и приложений. Материал содержит 156 рисунков и 35 таблиц. Библиографический список включает 416 источников.

Основное содержание работы

Во введении приводится общая характеристика диссертационной работы, обоснована актуальность темы, формулируются цели и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации и публикациях.

В первой главе рассмотрены основные аспекты получения композиционных электрохимических покрытий. Значительное внимание уделено электроосаждению неравновесных слоев для формирования кристаллизационных КЭП. Проанализированы теоретические и практические особенности электроосаждения покрытий из бинарных сплавов Fe-Mo, Fe-W, Co-Mo, Co-W, Ni-Mo, Ni-W. Несмотря на обилие публикаций и ряд теоретических моделей осаждения таких покрытий, предложенных научным сообществом, в литературных источниках отсутствует объяснение причин осаждения сплавов Mo и W в виде перенасыщенных твердых растворов и формирования нанокристаллической или квазиаморфной структуры. В главе рассмотрены теоретические и технологические особенности осаждения сплавов Mo и W, их микроструктура, свойства и влияние на них условий термообработки. Сведения по фазовым превращениям при термообработке таких сплавов отрывочны и не позволяют разработать технологию получения композиционных покрытий.

Представлено описание литературы по нанесению классических КЭП. Существующие модели осаждения классических КЭП не затрагивают формирования микроструктуры покрытий. В многочисленных публикациях рассмотрено существенное количество комбинаций различных металлов и дисперсных частиц, однако исследования

микроструктуры КЭП весьма ограничены. Для предотвращения агломерации и седиментации частиц практически всегда используют поверхностно-активные вещества, которые влияют на осаждение матричного металла. При анализе свойств покрытий это, как правило, не учитывается, что искажает экспериментальные данные. В результате отсутствуют представления о минимальной объемной доле армирующей фазы и влияния ее частиц на микроструктуру металлической матрицы КЭП.

Синтез конверсионных КЭП в литературных источниках практически не рассматривается.

На основании обзора научно-технической литературы сформулированы направления исследований. Для защиты крупногабаритных изделий с помощью кристаллизационных КЭП обоснован выбор систем Ni-W и Co-W, для обеспечения износостойкости малогабаритных деталей машин – осаждение КЭП систем Ni-SiC и Ni-алмаз в условиях вибрационного перемешивания, а для защиты материалов на основе алюминия – использование КЭП конверсионного типа, основанные на использовании особенностей микроструктуры основного металла.

Во второй главе приведены сведения об использованных методах исследования и материалах. Описаны лабораторные установки для получения образцов покрытий, материалы и реактивы, приведено описание приборной и методологической базы, использованной для выполнения исследований.

Неравновесные покрытия для получения кристаллизационных КЭП осаждали в электролизере, в котором катодное и анодные пространства были разделены катионообменными мембранами МФ-4СК. Для получения классических КЭП был создан стенд, состоящий из вибрационной мешалки, приводимой в действие соленоидным виброприводом под управлением генератора низкочастотных сигналов. Мешалка представляла собой пластину с массивом конических отверстий, расположенную у дна ванны. Для реализации микродугового оксидирования использована специализированная установка, обеспечивающая стабилизированный ток и напряжение до 1000 В. Термическую обработку образцов покрытий проводили в вакуумных печах при остаточном давлении порядка 10^{-6} бар.

Исследования химического состава и микроструктуры покрытий проводили методами оптической, растровой и просвечивающей микроскопии. Фазовый состав определяли путем анализа рентгено- и электронограмм. Испытания покрытий на износостойкость проводили на машине трения УМТ 2168 в паре трения «кольцо – кольцо» с водной смазкой скорости вращения 60 об/мин. В качестве контртела использован образец с покрытием Al_2O_3 -(5 % Cr_2O_3), обладающим микротвердостью 16 ГПа. Микротвердость покрытий измеряли по методу Виккерса с помощью микротвердомера ПМТ-3М и сканирующего нанотвердомера Наноскан 3D. Испытания на

коррозионную стойкость проводили в 3,5 %-ном растворе NaCl при полном погружении в течение 300 ч, оценивая потерю массы, а также в камере нейтрального соляного тумана.

Третья глава посвящена исследованию процессов формирования кристаллизационных КЭП за счет термообработки электроосажденных неравновесных сплавов и изучению их структуры.

Установлена взаимосвязь между кинетикой осаждения и микроструктурой исходных неравновесных покрытий Ni-W. В результате анализа порядков реакций восстановления вольфрама и никеля для осаждения сплава Ni-W из пиррофосфатного электролита, выбор которого обоснован относительной простотой ионных равновесий, предложено объяснение склонности этих сплавов к образованию нанокристаллических перенасыщенных твердых растворов. Сделано заключение, что начальный этап осаждения происходит через образование кластеров никеля, на которых адсорбированы интермедиаы, содержащие атомы и никеля, и вольфрама в одной частице. По мере осаждения кластеры растут и превращаются в кристаллиты сплава Ni-W. Перестройка кластера в кристаллическую решетку, устойчивую в условиях осаждения покрытия, очевидно, требует меньше энергии, чем формирование интерметаллического соединения, что объясняет рост кристаллитов покрытий Ni-W в виде твердых растворов, даже при пересыщении по вольфраму. Склонность покрытий Ni-W к образованию мелкодисперсной или квазиаморфной структуры объяснена кинетическим и кристаллографическим факторами. Кинетический фактор обусловлен ингибированием поверхностной диффузии атомов Ni и W адсорбированными соединениями вольфрама, включая интермедиаы его восстановления, а кристаллографический – значительными искажениями кристаллической решетки твердых растворов, богатых вольфрамом.

Для разработки технологии осаждения покрытий Ni-W и Co-W выбран цитратный электролит, что обусловлено низкими напряжениями в покрытиях и высоким содержанием вольфрама. Известно, что цитрат-ионы склонны к окислению на анодах, поэтому были проведены предварительные исследования для определения срока эксплуатации модельного цитратного электролита. Исследования модельного электролита показали, что

эксплуатация электролита ограничена объемным количеством электричества 23 кКл/л, при достижении которого катодный процесс ингибируется продуктами анодного разрушения цитрат-ионов и выход по току снижается, рисунок 1. Это подтвердило необходимость мембранного разделения катодного и анодных пространств и изготовления специальных электролизеров, использованных в дальнейшем при работе с

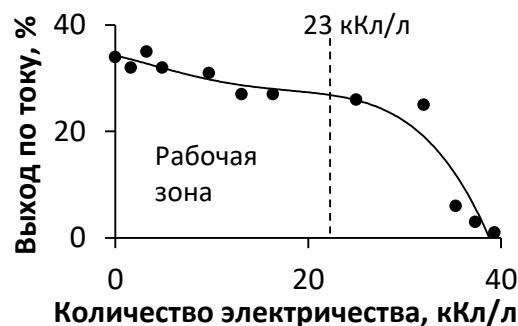


Рисунок 1 – Зависимость выхода по току сплава Ni-W от пропущенного количества электричества

цитратными электролитами, и позволило стабильно получать образцы покрытий заданного химического состава.

В условиях мембранного электролиза уточнены зависимости состава и выхода по току сплавов Ni-W и Co-W от плотности тока, температуры электролита, pH и концентраций ионов сплавообразующих металлов. Установлено, что для электроосаждения сплавов Ni-44 % W необходимо использовать электролит с соотношением молярных концентраций ионов Ni и W 0,1/0,4, pH 8,0 с температурой 65 °С, при плотности тока 10 А/дм². При осаждении сплавов Co-45 % W рекомендовано использовать более высокое соотношение концентраций ионов Co и W, равное 0,2/0,3, pH 5,5, плотность тока 3 А/дм², температуру электролита 65 °С. Таким образом, для синтеза обоих покрытий разработаны электролиты и режимы осаждения, обеспечивающие содержание W в сплавах 44–45 %.

Рентгеноструктурный анализ покрытий Ni-W осажденных на медь, показал, что независимо от химического состава, они являются твердыми растворами W в Ni, рисунок 2а. Сопоставление с диаграммой состояния системы Ni-W демонстрирует, что при 34 % W термодинамически возможно образование интерметаллидов, то есть полученные твердые растворы с более высоким содержанием W являются перенасыщенными. Это подтверждается смещением дифракционных максимумов в сторону меньших углов дифракции и их уширением по мере обогащения покрытий вольфрамом. При содержании W 45 % покрытие Ni-W является квазиаморфным. Рентгеновские дифрактограммы покрытий Co-W различного состава подтверждают, что они состоят из перенасыщенного твердого раствора W в Co: при содержании W до 24 % они имеют ГПУ кристаллическую решетку, при содержании W более 39 % строение покрытия квазиаморфное, рисунок 2б.

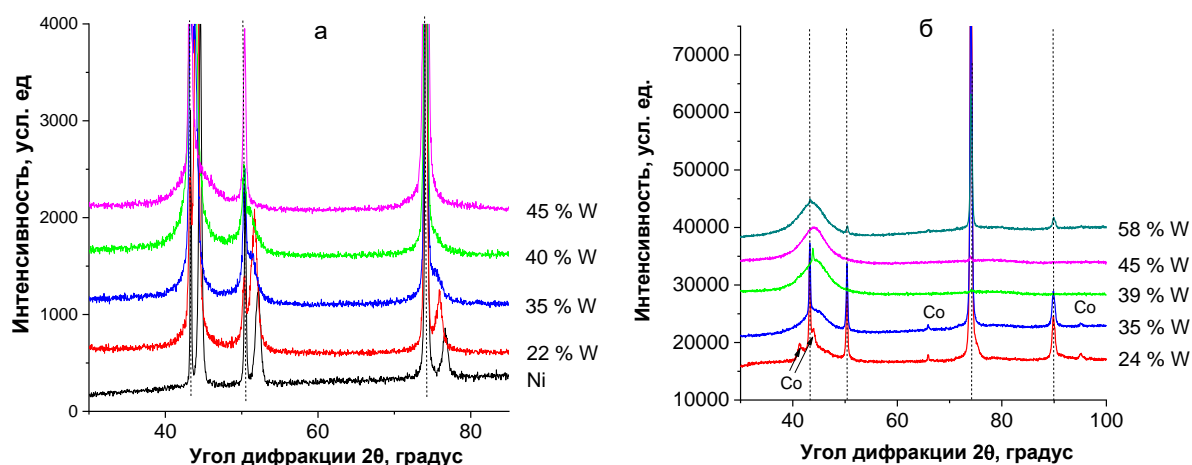


Рисунок 2 – Рентгеновские дифрактограммы покрытий Ni-W (а) и Co-W (б) с различным массовым содержанием вольфрама. Пунктиром выделены максимумы основного металла.

Коррозионные испытания нетермообработанных образцов с покрытиями Ni-W и Co-W различного состава, проведенные погружением в 3,5 %-ный раствор NaCl в течение

300 ч, показали, что увеличение содержания вольфрама приводит к снижению их коррозионной стойкости, рисунок 3. Это объясняется смещением электрохимического потенциала сплава в отрицательную сторону по мере увеличения содержания вольфрама.

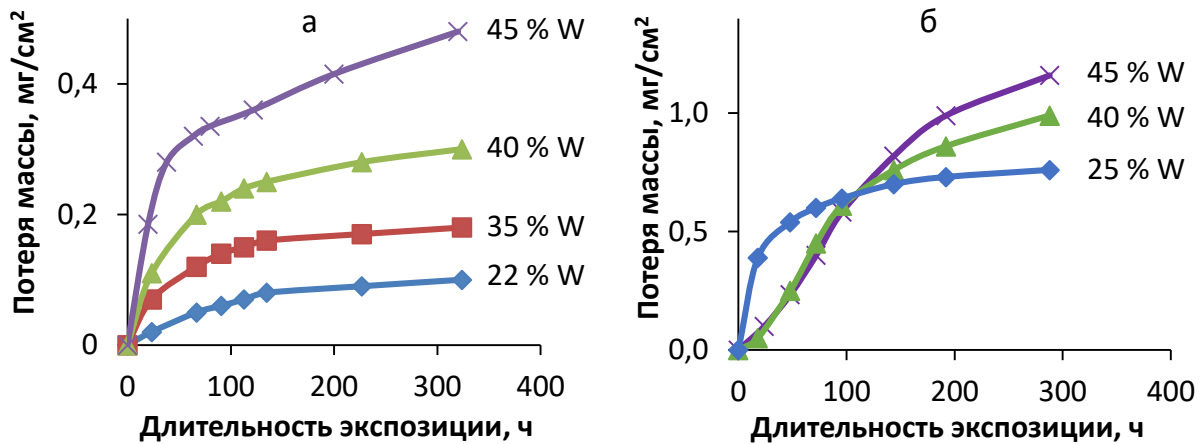


Рисунок 3 – Зависимость изменения массы образцов покрытий Ni-W с различным массовым содержанием вольфрама от времени при коррозии в 3,5-ном % NaCl.

На рисунке 4 показана зависимость скорости коррозии от содержания вольфрама и размера кристаллитов в покрытиях Ni-W и Co-W. По мере увеличения содержания вольфрама наблюдается снижение размера кристаллитов покрытий, что особенно четко выражено для системы Ni-W и, соответственно, увеличение доли межкристаллитных границ. Это приводит к увеличению количества активных центров, на которых возможна реализация электрохимических реакций, участвующих в коррозионном процессе, и объясняет увеличение скорости коррозии при повышении содержания W.

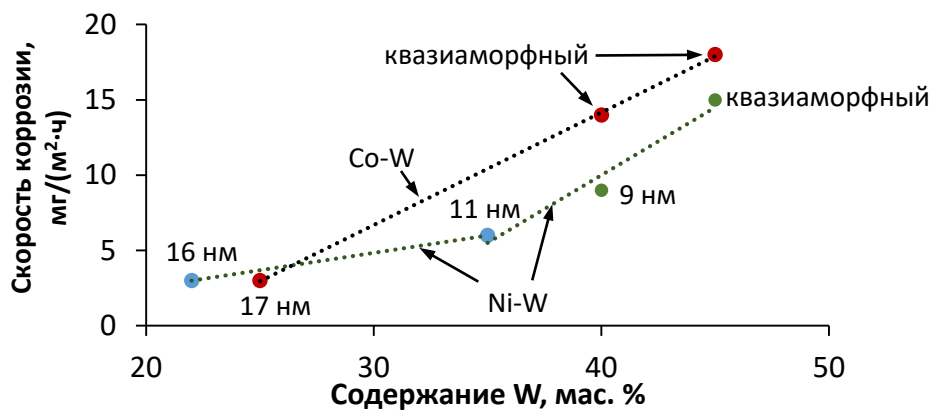


Рисунок 4 – Влияние содержания вольфрама и размера кристаллитов на скорость коррозии электроосажденных покрытий Ni-W и Co-W

С увеличением продолжительности испытаний с 5 до 320 ч, скорость коррозии покрытий Ni-W снижается до величин не более 5 мг/(м²·ч). Данные закономерности объясняются низкой скоростью формирования пассивирующих пленок на поверхности покрытия, из-за чего на начальном этапе испытаний скорость коррозии определяется мелкодисперсным строением покрытий, а при длительной экспозиции, когда

формируются пассивные оксидные пленки, скорость коррозионного процесса замедляется. Следовательно, в окислительных кислотах, способствующих пассивации поверхности сплавов тугоплавких металлов, скорость коррозии покрытия с высоким содержанием вольфрама должна быть низкой. Это косвенно подтверждается испытанием в 70 % HNO_3 , в результате которого установлено, что в этой среде покрытие пассивно.

Для синтеза кристаллизационных КЭП из разработанных неравновесных покрытий Ni-W и определения режима термообработки было проведено исследование серии образцов, термообработанных при фиксированных температурах в течение заданных интервалов времени. Для этих исследований выбран сплав Ni-44 % W, который соответствует зоне гомогенности Ni_4W и осаждается с приемлемым выходом по току.

Термическая обработка покрытия Ni-W приводит к существенному увеличению микротвердости от 7,7 ГПа (в исходном состоянии) до 12,8–13,0 ГПа, рисунок 5а. Зависимости микротвердости покрытия Ni-W от времени термообработки имеют экстремальный характер, что объясняется соотношениями Холла – Петча.

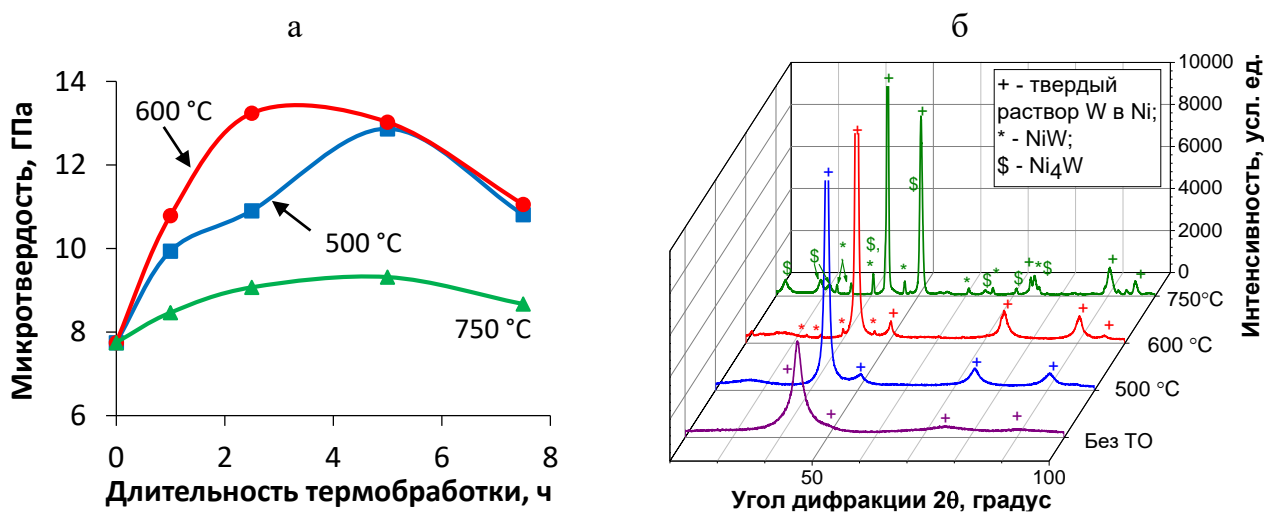


Рисунок 5 – Влияние условий термообработки покрытия Ni-44 % W на микротвердость (а) и фазовый состав (б).

В соответствии с соотношением Холла – Петча уменьшение размера зерна материала приводит к увеличению его предела текучести, который связан с микротвердостью материала. При уменьшении размера зерна материала ниже некоей пороговой точки, лежащей в нанометровом диапазоне, материал начинает разупрочняться, что обусловлено сменой механизма деформации (обратный эффект Холла – Петча). Изначально квазиаморфное покрытие Ni-W, рисунок 5б, находится в области действия обратного эффекта Холла – Петча. В этом состоянии благодаря значительной объемной доле межзеренных границ деформация осуществляется преимущественно за счет их скольжения, а не за счет движения дислокаций внутри кристаллита. По мере увеличения размера кристаллитов материал упрочняется, приближаясь к пороговой точке, после которой вступает в силу прямое соотношение

Холла – Петча. При дальнейшем росте размера кристаллитов происходит разупрочнение, и микротвердость покрытия начинает уменьшаться.

Рентгеноструктурный фазовый анализ показал, рисунок 5б, что при 500 °С кристаллизации интерметаллидов не происходит. На дифрактограмме образца, термообработанного при 500 °С, наблюдаются дифракционные максимумы, соответствующие кубической гранцентрированной кристаллической решетке, однако они являются более выраженными, чем в исходном состоянии. Это говорит о переходе покрытия от квазиаморфного к нанокристаллическому состоянию. На рентгенограммах образцов, термообработанных при более высоких температурах, идентифицируются соединения NiW и Ni₄W. Кристаллизация покрытия с выделением интерметаллидов при температурах обработки 600 °С и 750 °С сопровождается ростом микротвердости покрытия по сравнению с исходным состоянием до значений 13,0 и 9,3 ГПа соответственно.

Исследования, выполненные с помощью просвечивающей электронной микроскопии, позволили установить, что при 500 °С происходит кристаллизация только твердого раствора. Покрытие состоит преимущественно из кристаллитов твердого раствора Ni-44 % W размером 5–15 нм и содержит незначительное количество аморфной фазы. На темнопольном изображении, в рефлексе, отмеченном на электронограмме стрелкой, также обнаруживаются признаки формирования текстуры, рисунок 6. Следовательно, увеличение микротвердости при 500 °С обусловлено действием обратного соотношения Холла – Петча и происходит вследствие роста размера кристаллитов твердого раствора. Скопления более крупных кристаллитов отмечены на рисунке 6.

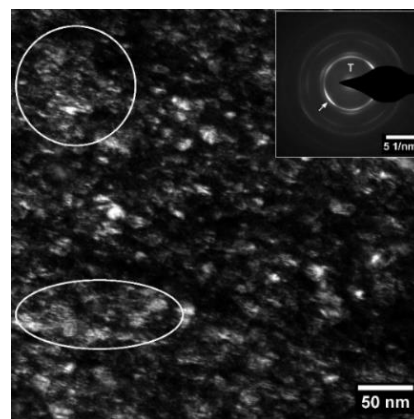


Рисунок 6 – Микроструктура покрытия Ni-44 % W после термообработки при 500 °С.

При температуре 600 °С покрытие Ni-W приобретает микроструктуру, характерную для классических КЭП, но гораздо более тонкодисперсную. В матрице из кристаллитов твердого раствора W в Ni размером 15–30 нм, обнаружены редко расположенные более крупные частицы NiW размером 100–150 нм и единичные частицы Ni₄W размером около 200 нм, рисунок 7. Кристаллиты матрицы покрытия сохраняют преимущественную хаотичную ориентировку, с тенденцией формирования текстуры, которая становится более выраженной, рисунок 7а.

Термообработка при температуре 750 °С приводит к смене механизма кристаллизации. По всему объему покрытия происходит выделение мелкодисперсных частиц Ni₄W (8–12 нм), расположенных внутри крупных кристаллов твердого раствора размером 0,4 – 1,0 мкм, рисунок 8. По границам зерен обнаружены частицы NiW размером

180–200 нм. Сопоставление микроструктуры и микротвердости покрытий Ni-W показало, что наиболее твердым является покрытие, состоящее из нанокристаллической матрицы с более крупными кристаллами интерметаллидов NiW и Ni₄W, которая формируется при термообработке при 600 °С в течение 5 ч. Данный режим может быть рекомендован для получения КЭП системы Ni-W.

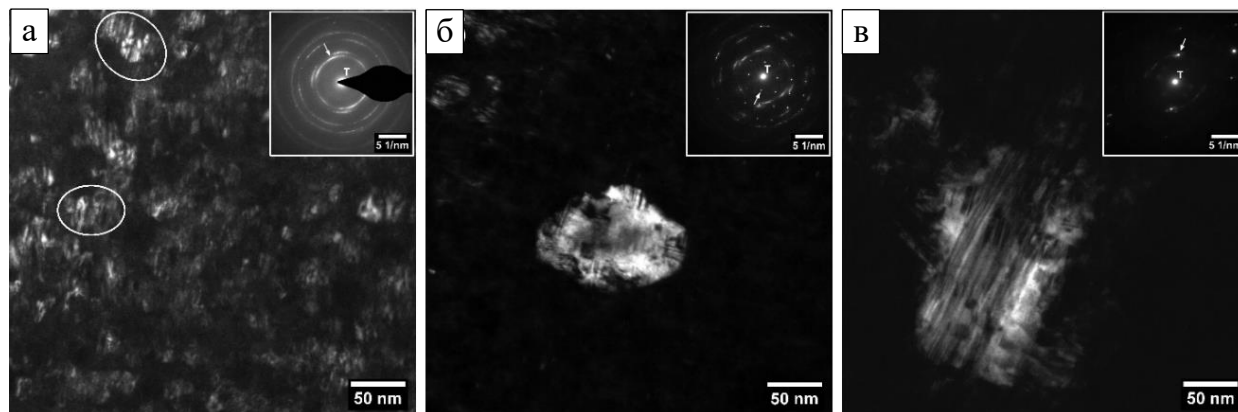


Рисунок 7 – Микроструктура покрытия Ni-44 % W после термообработки при 600 °С: а) материал матрицы; б) частица интерметаллида NiW; в) частица интерметаллида Ni₄W.

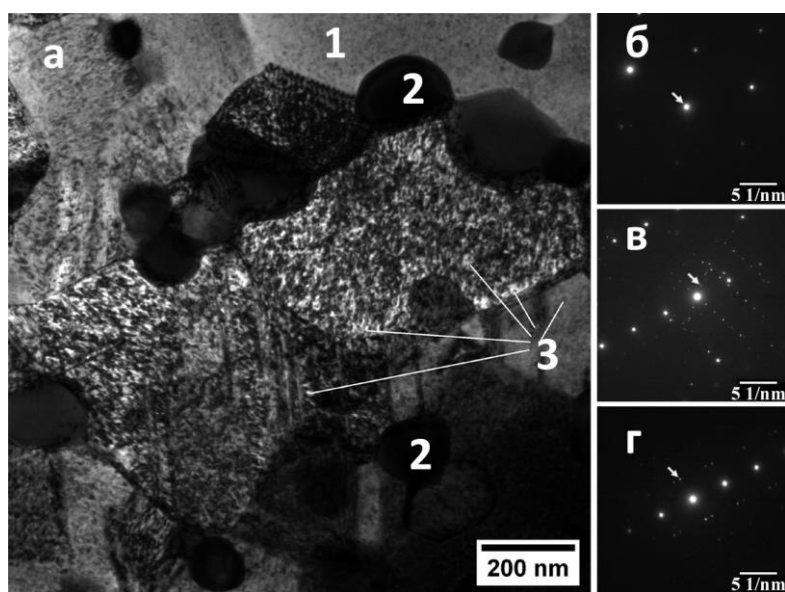


Рисунок 8 – Микроструктура покрытия Ni-44 % W после термообработки при 750 °С: а) электронное изображение; б) электронограмма от матрицы из твердого раствора W в Ni; в) электронограмма от NiW; г) электронограмма от Ni₄W. Числовые обозначения: 1 – зерна Ni-W; 2 – кристаллы NiW; 3 – кристаллы Ni₄W.

Фазовые превращения при отжиге покрытий Co-45 % W протекают аналогично покрытиям Ni-W того же состава. После отжига при 500 °С начинается кристаллизация твердого раствора на основе кобальта с гексагональной и с кубической кристаллической решеткой, при этом сохраняется значительное количество аморфной фазы, рисунок 9. Существование ГЦК-модификации твердого раствора, не свойственной для кобальта при комнатной температуре, объясняется стабилизирующим действием вольфрама. Аналогично покрытиям Ni-W, несмотря на отсутствие интерметаллидов, наблюдается

увеличение микротвердости покрытия Co-W с 5,1 ГПа до уровня 9,5 ГПа, рисунок 10а, что соответствует микротвердости покрытий типа «хром твердый». Поскольку кроме кристаллизации твердого раствора не происходит иных фазовых превращений, упрочнение покрытия Co-W при термообработке 500 °С, также объясняется обратным правилом Холла – Петча.

Термообработка при 600 °С приводит к полной кристаллизации покрытия Co-W, что увеличивает микротвердость до значения 13,6 ГПа, рисунок 10а. Рентгеноструктурный анализ выявляет образование интерметаллида Co_3W , который является основной фазой покрытия. Наряду с рефлексами соединения Co_3W на дифрактограмме фиксируются пики, наиболее соответствующие интерметаллиду Co_7W_6 , и карбиду $(\text{Fe}, \text{Co})_6\text{W}_6\text{C}$. Тем не менее, в соответствии с диаграммой состояния при данном химическом составе сплава образование указанных фаз термодинамически невозможно.

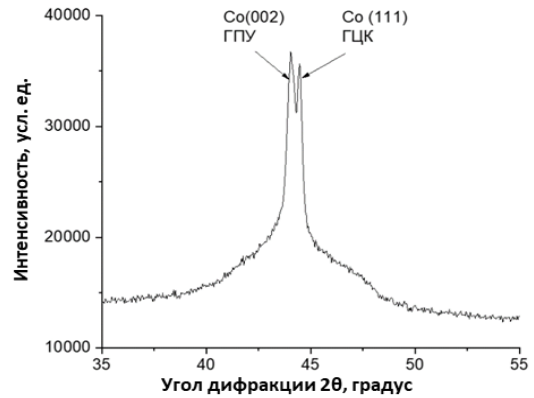


Рисунок 9 – Участок дифрактограммы покрытия Co-45 % W после термообработки 500 °С, 5 ч.

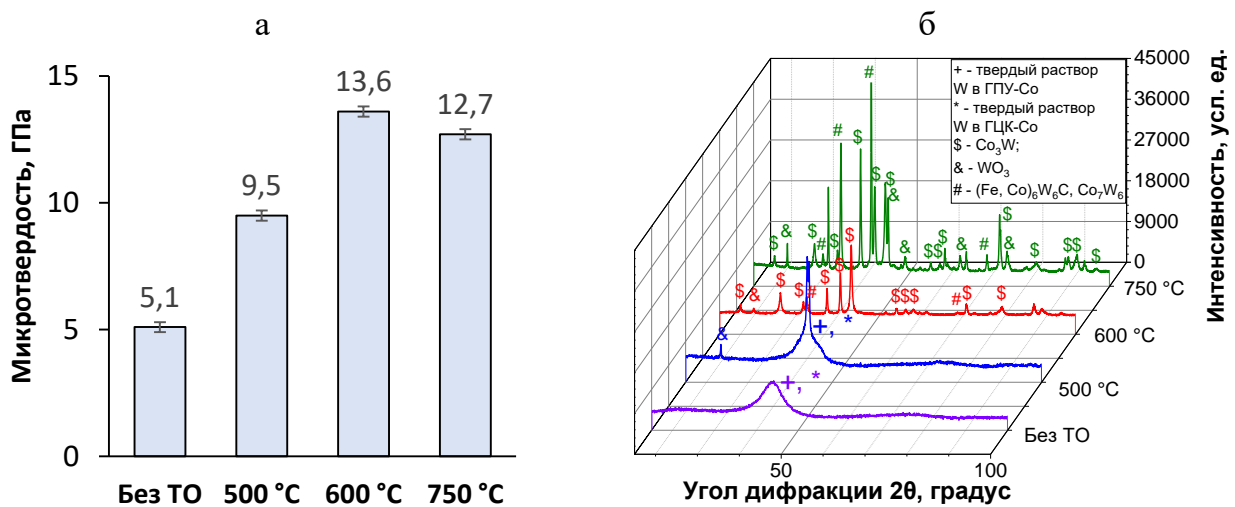


Рисунок 10 – Микротвердость (а) и фазовый состав (б) покрытий Co-45 % W, термообработанных при различных температурах в течение 5 ч.

Несмотря на то, что содержание вольфрама в покрытии Co-45 % W недостаточно для достижения зоны гомогенности интерметаллида Co_3W , при термообработке 600 °С и 750 °С происходит кристаллизация указанного соединения по всему объему покрытия. Это подтверждается исследованием микроструктуры покрытия, обработанного при 750 °С. Просвечивающая электронная микроскопия позволила установить, что поверхностные слои покрытия состоят только из кристаллитов Co_3W размером 50–60 нм, рисунок 11. По мере приближения к границе раздела со сталью обнаруживаются частицы

$(\text{Fe}, \text{Co})_6\text{W}_6\text{C}$, имеющие градиентное распределение по толщине покрытия с максимальным содержанием вблизи границы раздела. Это указывает на то, что образование карбидных частиц спровоцировано диффузией железа и углерода из стального субстрата в исследуемое покрытие. Также выявлено значительное количество пор, рисунок 12, причиной образования которых является захват водорода покрытием в процессе электроосаждения.

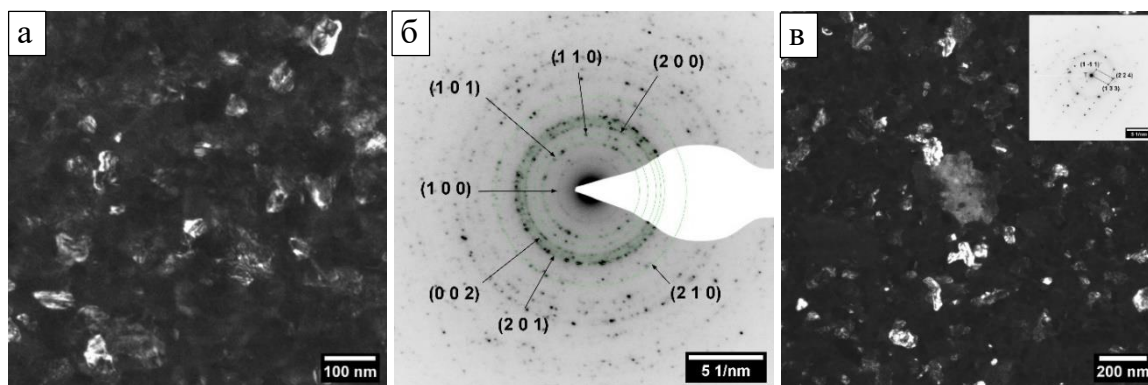


Рисунок 11 – Микроструктура покрытия Co-45 % W после термообработки при температуре 750 °С: а) фаза интерметаллида Co_3W ; б) электронограмма от Co_3W ; в) карбид $(\text{Fe}, \text{Co})_6\text{W}_6\text{C}$.

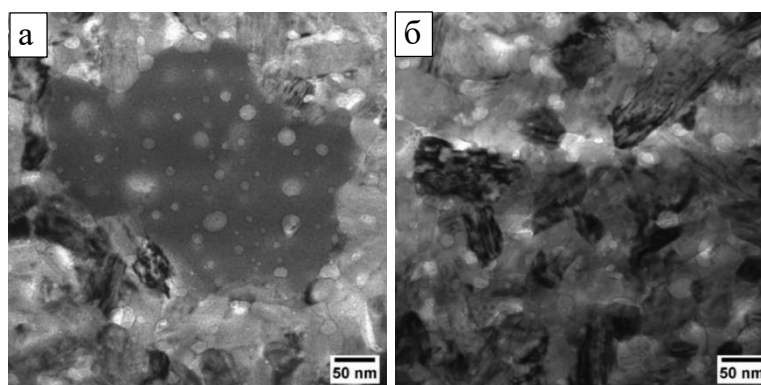


Рисунок 12 – Поры в покрытии Co-45 % W после термообработки при 750 °С в течение 5 ч: а) в частице $(\text{Fe}, \text{Co})_6\text{W}_6\text{C}$; б) в интерметаллиде Co_3W .

Термическая обработка покрытий Ni-W и Co-W улучшает прочность их сцепления с основным металлом. Испытания, выполненные методом нанесения сетки царапин по ГОСТ 9.302, показали, что без термической обработки покрытия Ni-W и Co-W имеют низкую прочность сцепления с основным металлом. В то же время, после термообработки в интервале температур от 500 °С до 600 °С все образцы прошли испытание, что объясняется взаимной диффузией компонентов основы и осажденных сплавов.

Для оценки износостойкости покрытий были проведены испытания в паре трения «кольцо – кольцо» при давлении 1 МПа. В результате испытаний показано, что в исходном состоянии покрытие Ni-W имеет более высокую износостойкость, чем Co-W, рисунок 13, что объясняется более высокой микротвердостью. Термообработка при 200 °С несколько снижает скорость износа покрытий, что объясняется удалением в них водорода,

абсорбированного в процессе электролиза. Покрытия, обработанные при температуре 500 °С, проявляют гораздо большую устойчивость к истиранию, что обусловлено формированием наноразмерных кристаллитов твердого раствора и повышением микротвердости. При увеличении температуры обработки до 600 °С износостойкость покрытий несколько возрастает, достигая значений, характерных для твердых хромовых покрытий. Повышение температуры до 750 °С практически не влияет на износостойкость покрытий. Таким образом, результаты испытаний на износ подтверждают выбор температуры термической обработки покрытий Ni-W и Co-W 600 °С.

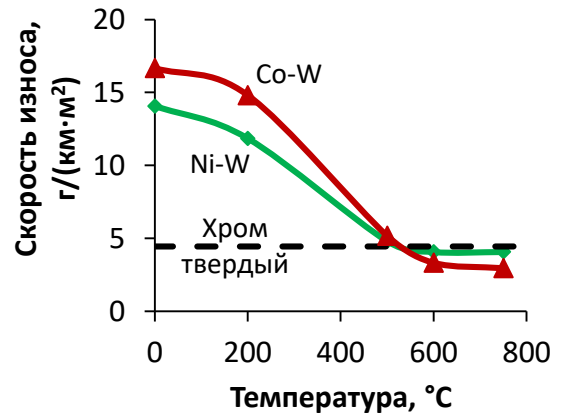


Рисунок 13 – Влияние температуры термообработки на износостойкость покрытий Ni-44 % W и Co-45% W.

Термообработка покрытий Ni-W и Co-W повышает их коррозионную стойкость. Показано, что скорость коррозии покрытия Ni-W в 3,5 %-ном растворе NaCl снижается с 15 мг/(м²·ч) в исходном состоянии до 9 мг/(м²·ч) после термообработки при 600 °С. Для покрытия Co-W эти значения составляют 18 и 11 мг/(м²·ч) соответственно.

В четвертой главе рассматривается метод упрочнения кристаллизационных КЭП за счет легирования матрицы. Высокие температуры термообработки покрытий Ni-W и Co-W ограничивают область их применения материалами с высоким отпускком. Поэтому необходима разработка таких систем покрытий, в которых выделение армирующих фаз возможно уже при низкотемпературной обработке. Для решения этой задачи были выбраны электрохимически осажденные покрытия системы Ni-P, которые после термообработки упрочняются за счет кристаллизации фосфида Ni₃P, но не обеспечивают микротвердость твердого хромирования. Для повышения уровня микротвердости применено легирование данного покрытия вольфрамом. С учетом экспериментальных данных по коррозионной стойкости покрытий Ni-W для обеспечения стойкости к коррозии в хлоридной среде содержание вольфрама в матрице легированных покрытий не должно быть высоким. После выделения фосфидов никеля, содержание W должно составлять около 20–22 %, а его суммарное содержание в покрытии не превышать 5–6 %.

Для осаждения покрытий Ni-P были выбраны пирофосфатный и цитратный электролиты, потенциально обеспечивающие равномерное распределение элементов по поверхности детали за счет высокой рассеивающей способности. В качестве источника фосфора в покрытии использовали NaH₂PO₂. Проведенные исследования закономерностей осаждения, состоявшие в оценке влияния концентрации гипофосфита натрия и плотности тока на содержание фосфора и выход по току, позволили выбрать

оптимальные условия получения покрытий Ni-P для обоих типов электролитов. Основные свойства электролитов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Сравнение покрытий Ni-P, полученных из пирофосфатного и цитратного электролитов.

Параметр	Пирофосфатный электролит	Цитратный электролит
Содержание P, %	9,1–12,5	7,9–12,3
Микротвердость, ГПа	5,1–5,3	4,6–5,1
Выход по току (в %) для покрытия с 10 % P	41	43
Чувствительность состава к плотности тока	Есть область нечувствительности	Слабая
Микротрещины	При 12 % P и выше	Нет
Необходимость мембранного электролиза	Нет	Да

При осаждении покрытий Ni-P-W из пирофосфатного электролита показано, что из-за конкурирующей адсорбции соединений P и W происходит активное ингибирование восстановления вольфрама, что делает невозможным получение покрытия, содержащего более 3 % W при комнатной температуре. Нагрев электролита до 50 °C также не позволяет повысить содержание W, рисунок 14, что объясняется участием интермедиатов восстановления вольфрама в конкурирующей адсорбции с атомарным фосфором – продуктом восстановления гипофосфита. На этом основании сделано предположение, что дальнейшее повышение температуры электролита обеспечит активное включение вольфрама в сплав. Однако поскольку дальнейший нагрев провоцирует гидролиз дифосфат-ионов и выход из строя электролита, необходимость осаждения покрытия при более высоких температурах обуславливает использование более стабильных цитратных ванн и мембранного электролиза.

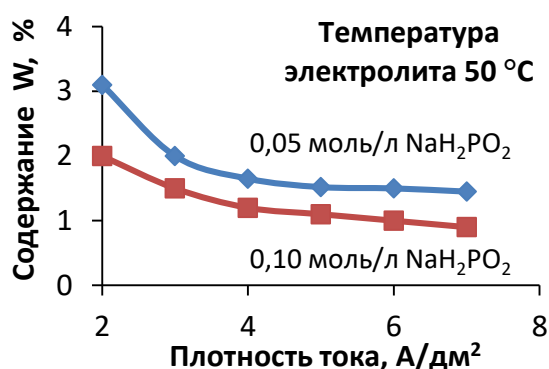


Рисунок 14 – Зависимость содержания вольфрама в покрытии Ni-P-W от плотности тока для пирофосфатных электролитов.

Для разработки технологии осаждения Ni-P-W был использован цитратный электролит, содержащий сульфат никеля 0,06 моль/л, цитрат натрия 0,5 моль/л и гипофосфит натрия 0,05 моль/л, рН 8,0. При комнатной температуре введение вольфрамата натрия в цитратный электролит для осаждения покрытия Ni-P практически не дает эффекта: вольфрам в покрытие включается лишь в незначительном количестве, рисунок 15а. Повышение температуры до 50 °C, вопреки ожиданиям, не позволило осадить покрытия с целевым содержанием вольфрама, и лишь при 70 °C в покрытие

включается 5 % W. Полученные зависимости содержания W от концентрации Na_2WO_4 позволяют установить необходимое содержание ионов вольфрама в электролите 0,15–0,20 моль/л.

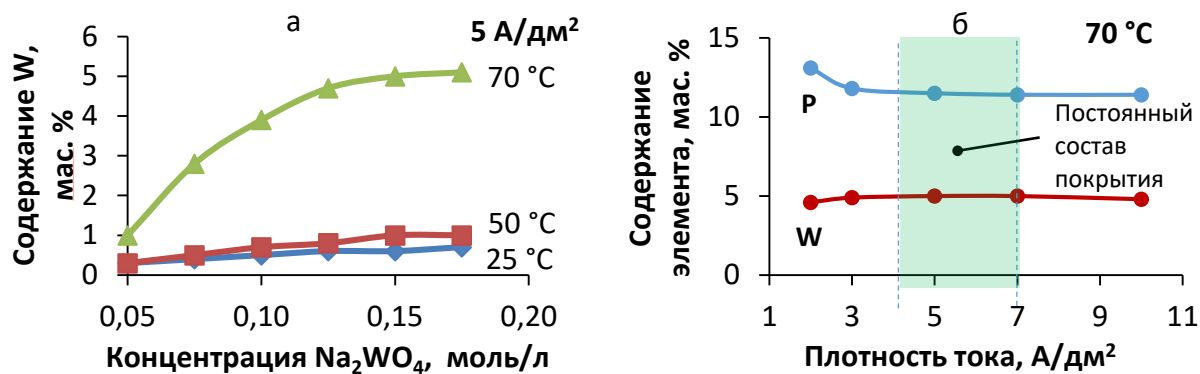


Рисунок 15 – Влияние температуры и концентрации Na_2WO_4 (а) и плотности тока при 0,20 моль/л Na_2WO_4 (б) на химический состав покрытия Ni-P-W.

В разработанном электролите для получения сплава Ni-P-W при температуре 70 °C в широком диапазоне плотности тока 4–7 A/dm² осаждаются покрытия, содержащие 11,5 % P и 5,0 % W, рисунок 15б. Постоянство химического состава сплавов и нечувствительность процесса к локальным перепадам плотности тока обеспечивает возможность осаждения покрытий с однородным распределением элементов, что критически важно для изделий сложной геометрии.

Полученные покрытия Ni-P-W представляют собой квазиаморфный твердый раствор на основе ГЦК-никеля. При термической обработке при 350 °C происходит распад тройного твердого раствора с выделением фосфидов никеля Ni_3P и Ni_5P_2 , рисунок 16, образование которого объясняется наличием флуктуаций химического состава в объеме покрытия.

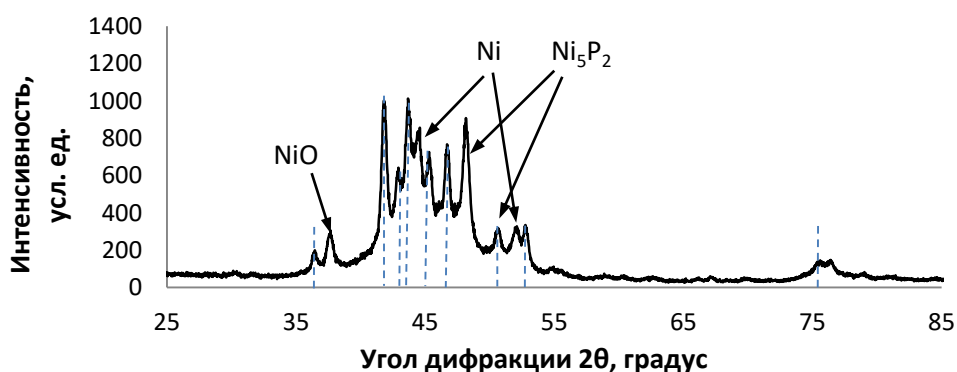


Рисунок 16 – Дифрактограмма образца Ni-P-W, термообработанного в течение 1 ч при температуре 350 °C. Штрих-пунктиром обозначена фаза Ni_3P .

Микротвердость покрытия Ni-P-W в исходном состоянии составляет 6,1 ГПа. После часовой термообработки при 350 °C микротвердость значительно возрастает до 8,8 ГПа, превышая соответствующее значение для покрытия Ni-P, обработанного при тех же

условиях (7,7 ГПа). Термообработка в течение 2 часов при той же температуре повышает микротвердость покрытия до 10,1 ГПа, что соответствует уровню микротвердости твердых хромовых покрытий. Таким образом, показано, что введение вольфрама обеспечивает повышение микротвердости покрытия в термообработанном состоянии. Дальнейшее увеличение продолжительности термической обработки покрытия не приводит к значительным изменениям микротвердости, что говорит о стабильности полученного состояния покрытия.

Исследование микроструктуры покрытия Ni-11,5 % P-5,0 % W методом ПЭМ показало, что после термообработки в его микроструктуре обнаруживаются наноразмерные кристаллы фосфидов никеля (5–50 нм) и твердого раствора вольфрама в никеле (5–20 нм), рисунок 17. Содержание вольфрама в твердом растворе составляет 20 %. Локализация вольфрама в матрице доказывает, что упрочнение кристаллизационных КЭП Ni-P-W происходит за счет легирования их матрицы.

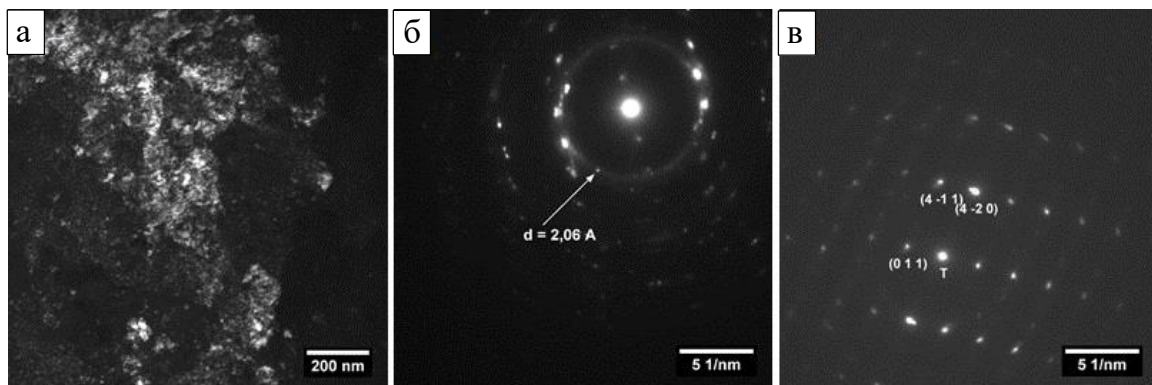


Рисунок 17 – Микроструктура покрытия Ni-P-W после термообработки при 350 °С в течение 3 ч: а) темнопольное изображение частиц Ni_3P в рефлексе (4 –2 0); б) электронограмма матрицы; в) электронограмма частиц Ni_3P .

Разработанный метод получения кристаллизационных КЭП с низкой температурой термообработки допустим для использования на изделиях, изготовленных из широкого спектра сталей и сплавов, в том числе, подвергаемых среднему отпуску.

В пятой главе исследуется процесс нанесения, структура и свойства классических КЭП, полученных за счет соосаждения дисперсных частиц с металлической матрицей в условиях вибрационного перемешивания, для реализации которого был разработан специальный стенд. Вблизи дна ванны была расположена вибрационная мешалка в виде перфорированной пластины с коническими отверстиями, совершающая вертикальные колебания и создающая восходящие потоки электролита с частицами. Поскольку поверхностно-активные вещества влияют на микроструктуру осаждающегося металла, в данной работе они были исключены. Образцы композиционных покрытий осаждали из сульфатного кислого электролита никелирования, в который вводили порошки с различной дисперсностью: SiC с фракцией 5–7 мкм, субмикронный порошок SiC (менее 2,5 мкм), а также алмазные порошки с фракциями 5–7 мкм и менее 0,25 мкм.

Показано, что вибрационное перемешивание обеспечивает эффективную доставку частиц к различным участкам поверхности покрываемой детали, ориентированных под разными углами ко дну ванны. При осаждении Ni-SiC из покоящегося электролита с частицами SiC размером 5–7 мкм на плоский образец, расположенный под углом 45° ко дну ванны, карбидные частицы включаются в покрытие преимущественно за счет седиментации. На поверхности, обращенной ко дну ванны, SiC практически не включается в покрытие, рисунок 18а, но осаждается на поверхность, обращенную к зеркалу электролита, рисунок 18б. При вибрационном перемешивании осаждаются композиционные покрытия с равномерным распределением SiC на обе поверхности образца, что подтверждается фотографией поперечного микрошлифа, рисунок 18в.

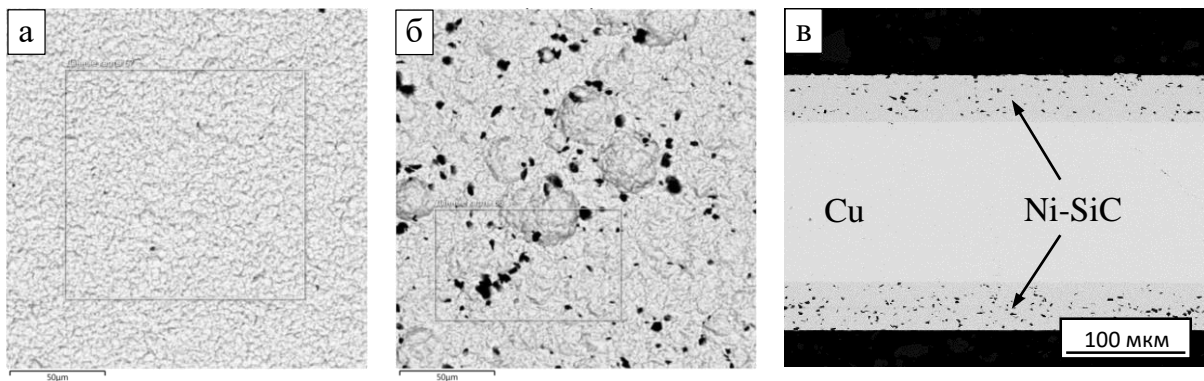


Рисунок 18 – Микроструктура покрытия Ni-SiC на плоском образце, расположенном под углом ко дну ванны: а) без вибрации, поверхность, обращенная к зеркалу электролита; б) без вибрации, поверхность, обращенная ко дну ванны; в) равномерное включение SiC при вибрационном перемешивании.

Для определения влияния вибрационного перемешивания на внедрение в КЭП частиц малого размера с отрицательным электрокинетическим потенциалом (ζ -потенциалом) проведено исследование ζ -потенциала частиц алмазного порошка фракцией 0–0,25 мкм в зависимости от pH электролита. Измерения проводили в электролите никелирования, разбавленном в 2 и в 50 раз, рисунок 19.

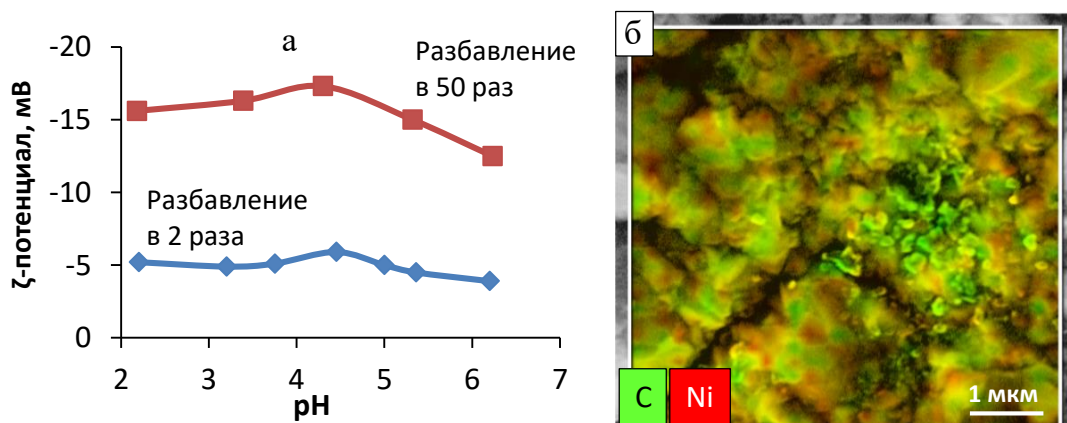


Рисунок 19 – Влияние вибрационного перемешивания на соосаждение частиц алмаза размером менее 0,25 мкм с отрицательным ζ -потенциалом и никеля: а) влияние pH на ζ -потенциал в электролите, разбавленном в 2 и в 50 раз; б) микроструктура КЭП Ni-SiC.

Полученные результаты показали, что в электролите для осаждения покрытия Ni-алмаз частицы алмаза обладают отрицательным ζ -потенциалом независимо от pH, рисунок 19а. Следовательно, миграция частиц направлена преимущественно к аноду, что препятствует их включению в КЭП. Применение вибрации при осаждении данного вида покрытий позволяет обойти электрофоретическое ограничение и получить композиционное покрытие, рисунок 19б. Таким образом, вибрационное перемешивание позволяет эффективно решать проблемы стабилизации суспензии и доставки частиц к катоду.

В процессе осаждения КЭП Ni-SiC наблюдается зависимость содержания SiC в покрытии от частоты колебаний: прямая для субмикрометровых частиц и обратная для частиц фракции 5–7 мкм, рисунок 20. Увеличение амплитуды колебаний приводит к обогащению композиционных покрытий армирующей фазой, однако вызывает формирование зон с разной объемной долей частиц на поверхности одного и того же образца. С повышением амплитуды колебаний происходит увеличение разброса объемной доли SiC в этих зонах, рисунок 21.

Данное явление объясняется возникновением направленных потоков электролита с частицами. В связи с этим увеличение амплитуды более 1 мм нежелательно.

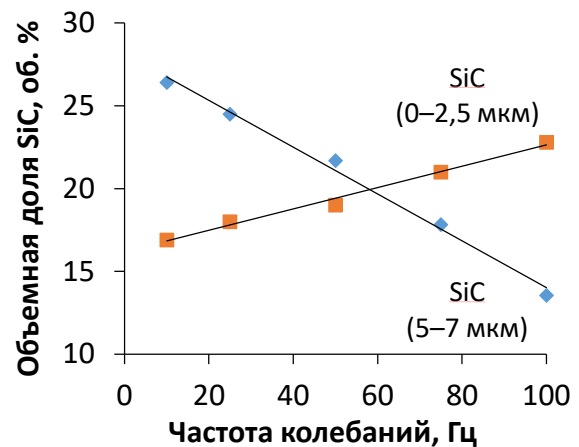


Рисунок 20 – Влияние частоты колебаний (при амплитуде 1 мм) и дисперсности частиц на объемную долю SiC в композиционном покрытии

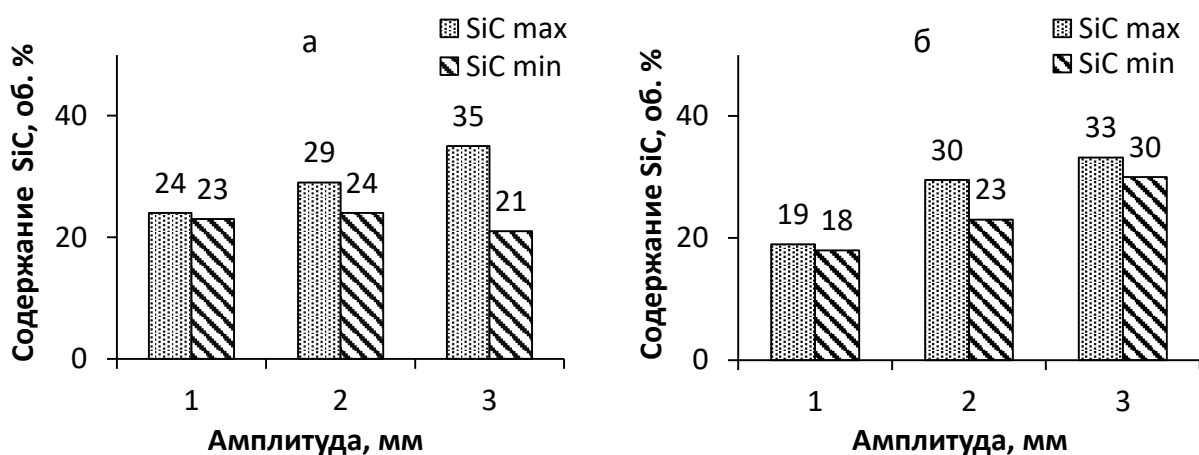


Рисунок 21 – Влияние амплитуды колебаний на максимальное и минимальное содержание SiC в покрытии: а) фракция 5–7 мкм; б) фракция 0–2,5 мкм.

Установлено, что влияние частоты колебаний на объемную долю армирующей фазы позволяет управлять составом и микроструктурой композиционного покрытия в процессе его осаждения, создавая в нем слои с различной объемной долей упрочняющей

фазы или градиент ее распределения, рисунок 22. Это позволяет снижать расход дорогостоящих порошков и обеспечивать согласование по микротвердости рабочего слоя покрытия с основным металлом.

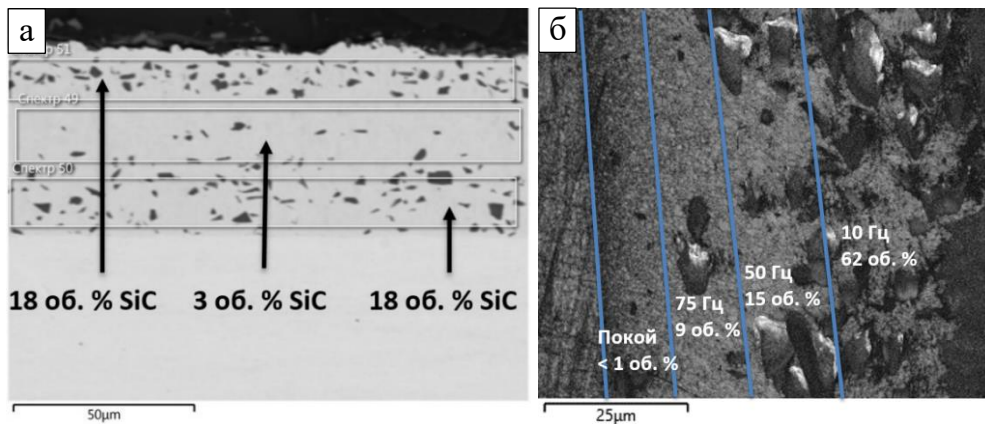


Рисунок 22 – Микроструктура композиционных покрытий, осажденных при изменении частоты: а) Ni-SiC (5–7 мкм); б) Ni-алмаз (5–7 мкм).

Независимо от размера порошков при осаждении покрытий Ni-SiC и Ni-алмаз в условиях вибрационного перемешивания происходит закономерное увеличение объемной доли армирующей фазы в КЭП при увеличении концентрации частиц в электролите, рисунок 23а, однако начиная со 100 г/л кривые для SiC выходят на насыщение. Интенсивность включения частиц в покрытие зависит от фракции и природы порошков.

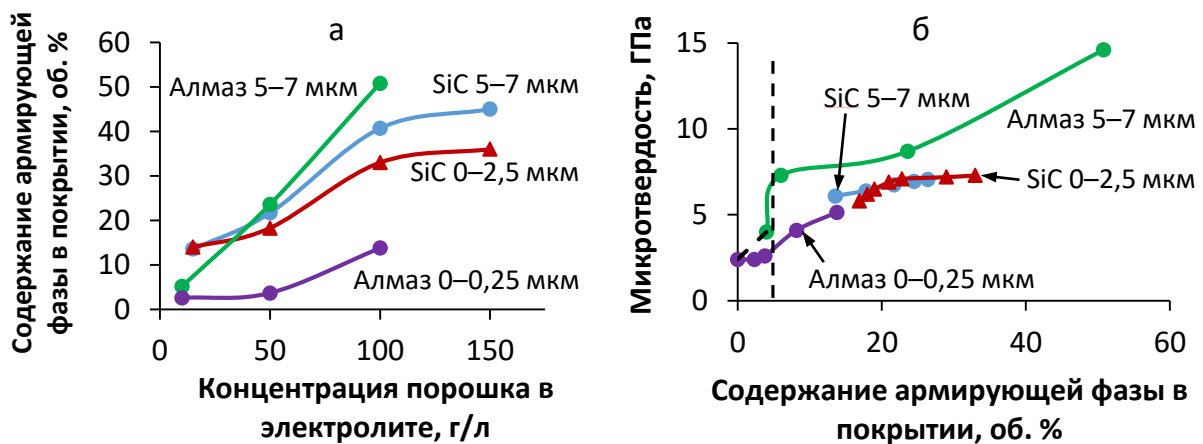


Рисунок 23 – Зависимость объемной доли армирующей фазы в покрытии от концентрации порошка дисперсной фазы в электролите (а) и микротвердости покрытий от объемной доли (б) при осаждении при оптимальных параметрах.

Полученные КЭП на основе Ni характеризуются повышенной микротвердостью по сравнению с никелем, однако характер влияния от объемной доли армирующей фазы на ее значения зависит от фракции и природы использованного порошка. Мелкодисперсный алмаз оказывает наименьшее влияние при той же объемной доле, а максимальное влияние имеет алмаз более крупной фракции 5–7 мкм, рисунок 23б. Полученные зависимости позволяют установить минимальное содержание армирующих частиц для эффективного

повышения механических свойств. Эта величина составляет 6–8 об. % и отмечена на рисунке 23б пунктиром.

Сравнительное исследование микроструктуры композиционных и никелевых покрытий, выполненное методом дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ), выявляет измельчение зерен никелевой матрицы, вызванное внедрением армирующих частиц, рисунок 24. Гомогенное никелевое покрытие, осажденное в условиях вибрационного перемешивания без ПАВ, имеет характерную столбчатую структуру, ориентированную нормально поверхности катода. Размеры структурных элементов относительно велики и достигают примерно 25 мкм в длину. Совокупность ориентировок кристаллитов никелевого покрытия образует аксиальную текстуру с осью (1 1 0), лежащей нормально плоскости катода. Внедрение частиц SiC или алмаза приводит к измельчению кристаллитов матрицы.

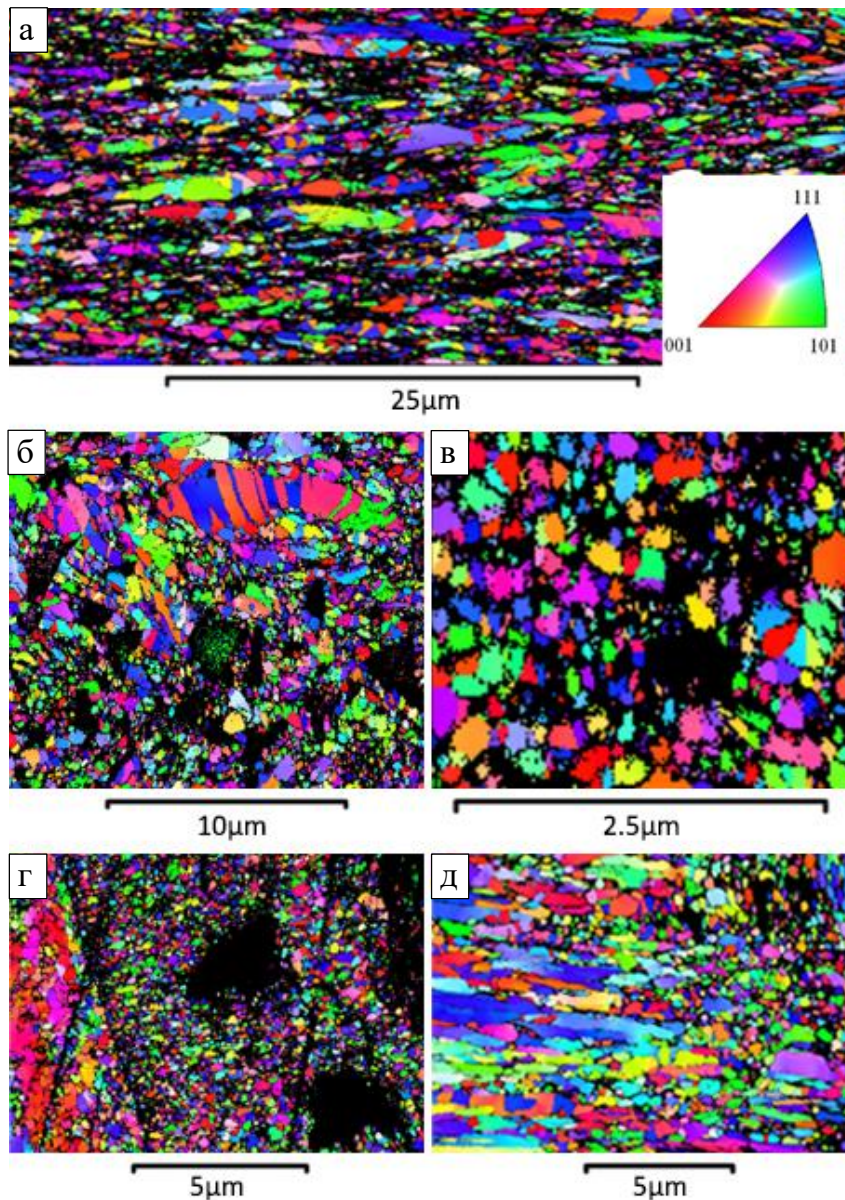


Рисунок 24 – Структура матрицы композиционных покрытий полученных, с порошками алмаза и SiC различной дисперсности: а) без частиц; б) SiC (5–7 мкм); в) субмикронный SiC; г) алмаз (5–7 мкм); д) субмикронный алмаз.

Сравнение карт ориентировок матрицы КЭП Ni-SiC и Ni-алмаз с частицами размерностью 5–7 мкм показывает, что внедрение алмазных частиц вызывает более интенсивное измельчение микроструктуры матрицы. Вблизи частиц размер кристаллитов металла очень мал, но по мере удаления от них возрастает, а сам матричный металл имеет тенденцию к переходу к колончатой микроструктуре независимо от их природы. Таким образом, интенсивность влияния частиц на микроструктуру матрицы КЭП изменяется в зависимости от природы и размера частиц, но характер их влияния на размер и форму кристаллитов металла сохраняется.

Анализ микроструктуры показал, что для измельчения микроструктуры матричного металла важна площадь включающегося в матрицу объекта, которым может быть как одиночная крупная частица, так и агломерат малых частиц. Это говорит о вкладе экранирования электрического поля адсорбированными частицами в формирование микроструктуры матрицы. В то же время, крупные частицы или скопления мелкодисперсных частиц способны вызывать измельчение элементов микроструктуры матрицы за счет механического нарушения фронта кристаллизации зерен и двойникования. Соответственно, на дробление матрицы КЭП влияют и электрический фактор, и нарушение роста кристаллитов. Вероятно, что чувствительность к этим факторам определяется природой самого металла, то есть плотностью тока обмена.

Мелкодисперсность матрицы, вызванная внедрением армирующих частиц, очевидно, приводит к увеличению ее механических характеристик, что положительно сказывается на свойствах покрытия в целом. Упрочнение композиционных покрытий обусловлено влиянием двух факторов: присутствием частиц высокотвердого материала и измельчением зерна, что в соответствии с соотношением Холла – Петча увеличивает предел текучести и твердость как матрицы, так и покрытия в целом. Упрочнение никелевой матрицы КЭП по сравнению с гомогенным электроосажденным никелем было подтверждено методом наноиндентирования. Проведено сравнение твердости и модуля Юнга матрицы КЭП Ni-алмаз с частицами размером 5–7 мкм и гомогенного никелевого покрытия, осажденных в одинаковых условиях. Результаты измерений, приведенные в таблице 2, доказывают сделанное предположение. Установлено, что в системе Ni-алмаз увеличение модуля Юнга матрицы составляет 35 %, и твердости на 57 % по сравнению с гомогенным никелем, осажденным в идентичных условиях.

Таблица 2 – Свойства электроосажденного никеля и матрицы покрытия Ni-алмаз (5–7 мкм), определенные наноиндентированием.

Покрытие	Модуль Юнга, ГПа	Микротвердость, ГПа
Ni	189±12	2,2±0,1
Матрица покрытия Ni-алмаз	256±11	3,1±0,1

Таким образом, применение виброперемешивания позволило не только решить проблему противодействия седиментации и электрокинетическим процессам, но и обеспечило возможность установить влияние армирующей фазы на микроструктуру матрицы классических КЭП.

В шестой главе рассмотрены процессы получения конверсионных КЭП на алюмоматричных материалах, которые формируются с использованием микроструктуры основного металла за счет превращения его металлической фазы в матрицу покрытия. Рассмотрены кинетика роста композиционных покрытий при анодировании гетерогенного сплава АК7ч, получение КЭП за счет микродугового оксидирования гетерогенных слоев и синтез композиционных покрытий за счет заполнения металлом пор в оксидной матрице, полученных микродуговым оксидированием.

Для разработки КЭП на сплавах методом анодирования сплавов Al-Si был выбран распространенный силумин марки АК7ч, в микроструктуре которого содержатся кристаллы кремния. При анодировании данного сплава в стандартных электролитах происходит травление оксидной пленки вокруг кристаллов кремния, что приводит к их удалению, появлению крупных пор и, как следствие, низкой прочности покрытия. Это явление обнаруживается по повышенной пористости покрытия и опалесценции электролитов. Причиной травления оксида является искажение наноразмерных пор, присущих анодному оксиду алюминия, и задержкой в них разогретого электролита. Соответственно, отвод тепла и снижение агрессивности электролита являются мерами противодействия травлению оксидной матрицы КЭП. Для разработки процесса анодирования сплава АК7ч было рассмотрено четыре типа электролита: один стандартный и три экспериментальных, таблица 3.

Таблица 3 – Состав электролитов для анодирования алюминия А0 и сплава АК7ч.

№	Электролит	Серная кислота, г/л	Щавелевая кислота, г/л
1	Стандартный	180	–
2	Экспериментальный	–	50
3	Экспериментальный	180	30
4	Экспериментальный	50	30

Кинетика анодирования характеризуется кривыми изменения напряжения во времени при постоянной плотности тока. Кривые для анодирования образцов сплава А0 и АК7ч, полученные при охлаждении электролита и перемешивании, представлены на рисунке 25. На начальном этапе анодирования А0 (до 15 с) на кривых наблюдается резкий пик, соответствующий формированию барьерного слоя в структуре оксидного покрытия, рисунок 25а. Дальнейшие изменения на кривой отображают формирование пористой части слоя анодного оксида алюминия. При анодировании сплава АК7ч пика напряжения

на начальном этапе не наблюдается, что говорит об иной кинетике роста оксидного слоя, рисунок 25б. При этом наблюдается более высокое напряжение на ванне.

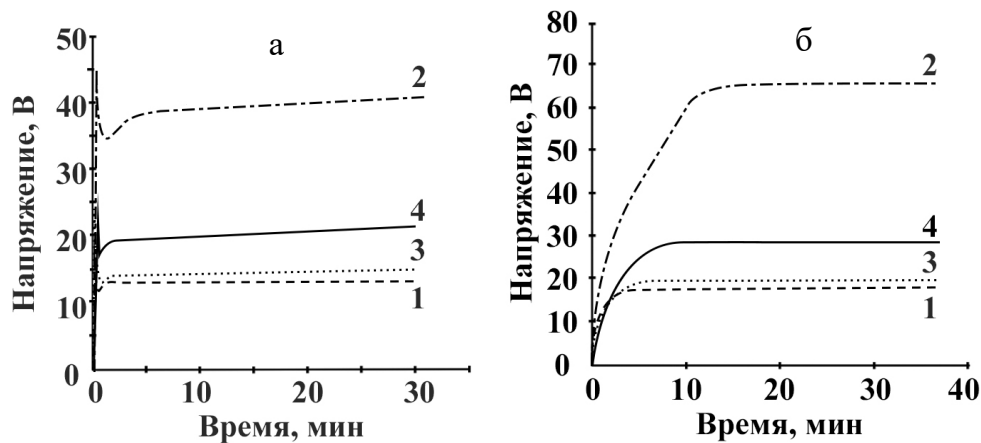


Рисунок 25 – Зависимости напряжения на ванне от времени при анодировании сплава А0 (а) и АК7ч (б) в электролитах различного состава при плотности тока 1 А/дм². Номер кривой соответствует номеру электролита из таблицы 3.

Как и при анодировании алюминия А0, минимальное напряжение на АК7ч наблюдается в сернокислом электролите, максимальное – в щавелевокислом электролите. Исходя из кривых, представленных на рисунке 25б, минимальное напряжение (и, следовательно, тепловыделение) наблюдается в сернокислом электролите, однако использовать его для получения композиционных покрытий нецелесообразно, поскольку он является наиболее агрессивным по отношению к алюминию и его оксидам. Поскольку добавка щавелевой кислоты в сернокислый электролит ингибирует коррозию оксида алюминия и в несколько раз снижает скорость растворения анодного оксида, сернокисло-щавелевокислые электролиты являются перспективными для получения КЭП. При работе с электролитом № 3 признаков травления оксида алюминия не наблюдается, что в совокупности с низким напряжением на ванне, делает целесообразным его использование для разработки технологии получения конверсионных КЭП на сплаве АК7ч.

Для установления причин отсутствия пика на зависимостях напряжения от времени при анодировании силумина было проведено исследование микроструктуры оксидного слоя на АК7ч на этапе, соответствующем по времени образованию барьерного слоя на сплаве А0, то есть 15 с. В этот момент времени в оксидном слое выявляются мелкодисперсные частицы вторичного кремния, рисунок 26, которые вмешиваются в формирование и барьерного, и пористого слоя, что объясняет как отсутствие характерного пика на кривой «напряжение – время», так и более высокое напряжение

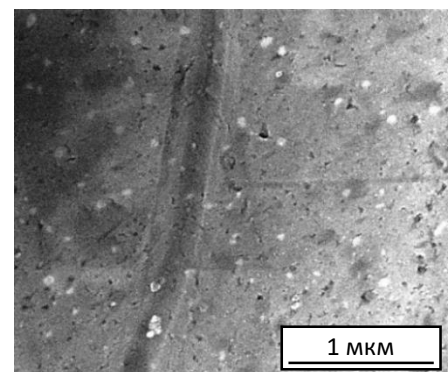


Рисунок 26 – Мелкодисперсные кристаллы вторичного кремния в структуре анодного оксида на сплаве АК7ч

на ванне при анодировании силумина. При более длительном анодировании в течение 5 мин, когда происходит формирование микропористого оксидного слоя, в микроструктуре оксидной матрицы КЭП наблюдаются зоны с различной упорядоченностью микропор, рисунок 27. Зоны с неупорядоченной структурой расположены вблизи скоплений наноразмерных кристаллов вторичного кремния, что подтверждает его влияние на формирование барьерного слоя при анодировании силуминов.

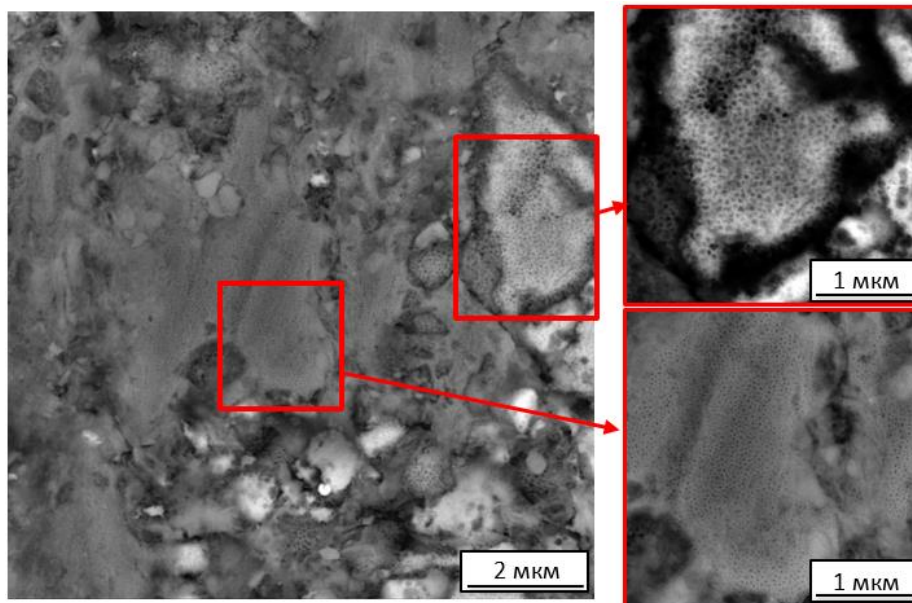


Рисунок 27 – Микроструктура анодного оксидного покрытия на стадии формирования пористого слоя через 5 мин после включения тока

Дальнейшие исследования кинетики анодирования АК7ч в этом электролите, основанные на анализе изменения напряжения и массы образцов во время анодирования при различной плотности тока, рисунок 28а, позволили установить оптимальный режим оксидирования.

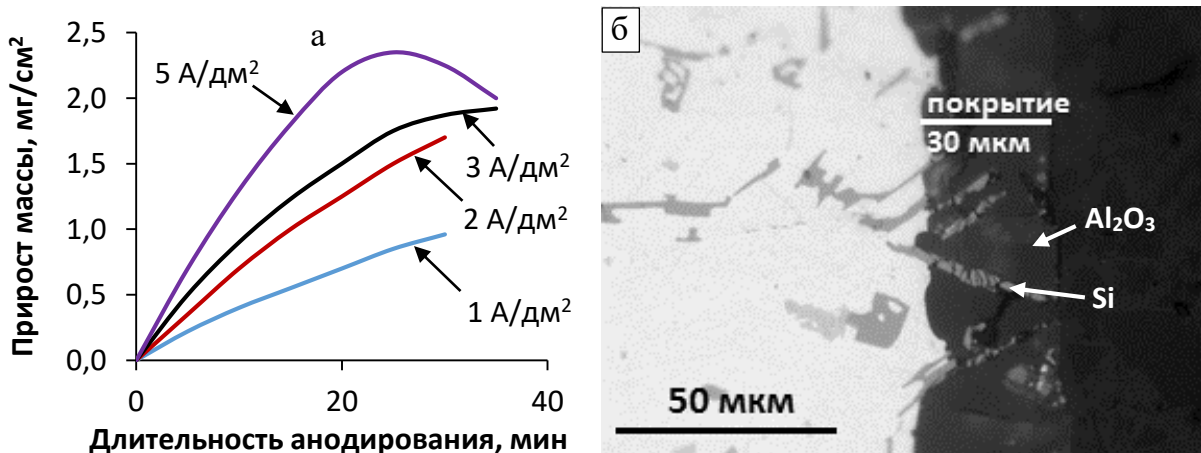


Рисунок 28 – Влияние длительности анодирования и плотности тока на прирост массы покрытия (а) и поперечное сечение сформированного покрытия (б).

В соответствии с полученными данными плотность тока должна составлять 1–3 А/дм², а длительность не должна превышать 30–35 мин. Превышение указанных диапазонов приводит к травлению оксидной матрицы и удалению частиц кремния. Анодирование АК7ч в указанных условиях позволяет получать композиционные покрытия типа «анодный оксид алюминия – кремний» толщиной 20–30 мкм, рисунок 28б. В полученном покрытии наблюдается наследование микроструктуры исходного сплава, а кристаллы кремния полностью сохраняются в оксидной матрице КЭП.

Показана возможность получения конверсионных КЭП за счет микродугового оксидирования композиционных слоев на основе алюминия, однако при разработке покрытия необходимо учитывать особенности данного процесса. Температура в плазменных каналах микродуговых разрядов при МДО может достигать 16 000 К, что оказывает термическое влияние на формирующуюся оксидную матрицу, вызывая полиморфные превращения, а также приводит к гидротермальным реакциям армирующей фазы.

В модельном эксперименте показано, что при МДО сплава А5 в боратном электролите формируется покрытие, состоящее из двух модификаций Al₂O₃. По мере увеличения длительности МДО снижается плотность распределения микродуговых разрядов, увеличивается мощность и время жизни каждой отдельной микродуги. Это приводит к усилению термического воздействия микродуг и увеличению доли высокотемпературного α-Al₂O₃ (корунда), рисунок 29.

Также было показано, что при МДО гетерофазных покрытий Al-SiC, полученных ХГДН, в зонах микродуговых разрядов происходит гидротермальное окисление SiC до кварца. Таким образом, микродуговые разряды влияют на фазовый состав как матрицы, так и армирующей фазы исходного гетерофазного слоя. Поэтому для обеспечения стабильного фазового состава при МДО гетерофазных слоев, их армирующая фаза должна быть устойчива к высокотемпературным химическим реакциям.

В системе Al/α-Al₂O₃ не происходит химического взаимодействия армирующей фазы и матрицы. Было получено и испытано КЭП, сформированное МДО гетерофазного слоя Al/α-Al₂O₃, напыленного методом ХГДН. Данное покрытие помимо высокой микротвердости и износостойкости обладает коррозионной стойкостью в хлоридной среде. Для подтверждения этого была изготовлена серия образцов из стали 14Х17Н2 с обозначенным покрытием и проведены ускоренные испытания в камере соляного тумана в течение 1000 ч. Результаты показали, что разработанное конверсионное КЭП обладает

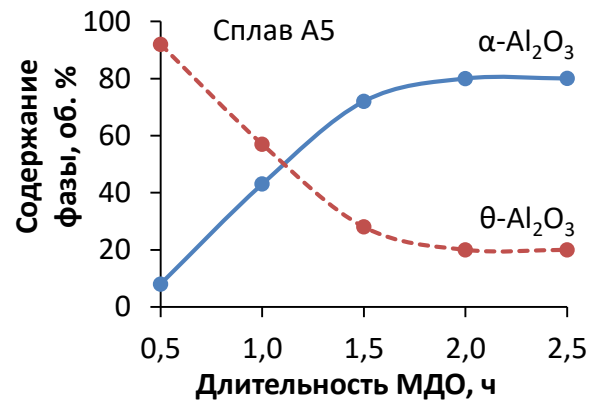


Рисунок 29 – Влияние длительности МДО в боратном электролите на фазовый состав покрытия

высокой коррозионной стойкостью, рисунок 30, и обеспечивает противокоррозионную защиту стальных изделий. Несмотря на явные преимущества самих покрытий, технология их получения имеет ограничения по геометрии защищаемой детали, которые обусловлены возможностями оборудования для напыления гетерофазного слоя.

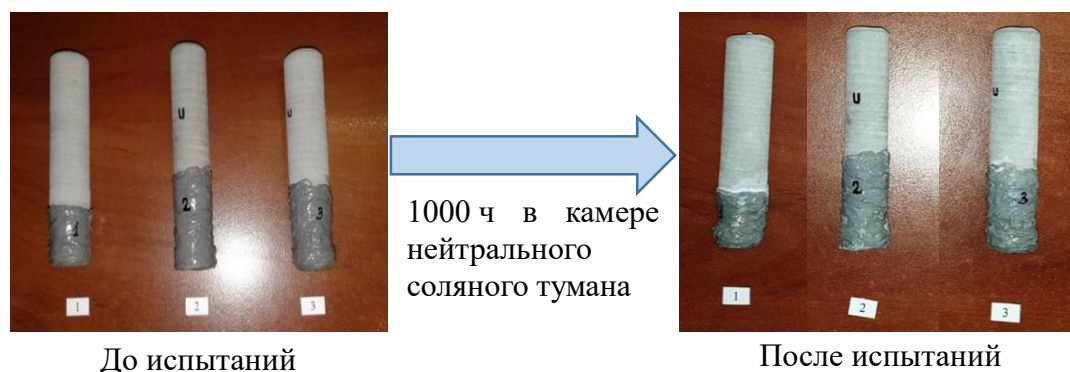


Рисунок 30 – Вид образцов до и после испытаний на коррозионную стойкость КЭП, полученных на гетерофазных слоях $Al/\alpha-Al_2O_3$, напыленных на сталь 14X17H2 методом ХГДН

Экспериментально показана возможность использования пористых конверсионных покрытий для синтеза композиционных покрытий за счет электрохимического осаждения металла внутрь пористой структуры. При этом металл, в зависимости от его природы, имеет функцию вязкой компоненты, твердой смазки или изолирует алюминиевую основу от воздействия агрессивной для нее среды. Реализация этого подхода возможна только при получении керамической матрицы с достаточным объемом пор, обеспечивающим возможность инициировать электрохимический процесс восстановления металла и устойчивую диффузию его ионов.

Разработанный подход был реализован при использовании никеля в качестве металлической фазы КЭП. Известно, что в различных электролитах при МДО в идентичных условиях образуются оксидные покрытия с разной пористой структурой. Поэтому перед формированием конверсионного КЭП была исследована микроструктура потенциальных оксидных матриц, полученных оксидированием в типовых электролитах: силикатно-щелочном, боратном и силикатно-фосфатно-щелочном. Показано, что в силикатно-щелочном электролите образуются оксидные слои с крупными порами диаметром до 40 мкм, пригодными для катодного заполнения никелем, рисунок 31а. Образование крупных пор в силикатно-щелочном электролите МДО объясняется тем, что в качестве основной фазы образуется муллит с относительно низкой температурой плавления, из-за чего в непосредственной близости от плазменного канала микродуги происходит частичное расплавление оксида и вытеснение части расплава за счет давления плазмы.

Заполнение объема сквозных пор в керамической матрице проводили из специально разработанного электролита, позволяющего наносить никелевые покрытия на титан,

алюминий без предварительной гидридной или цинкатной обработки, часто применяемых в этих случаях. Металл осаждается непосредственно на ювенильную поверхность алюминия в донной части пор оксидной матрицы, затем прорастает в сквозных порах МДО-покрытия, рисунок 31б, заполняя их объем и формируя композиционное покрытие, рисунок 31в. Покрытие обладает высокой микротвердостью до 10 ГПа, и износостойкостью – скорость износа составляет 4,4 мг/(км·см²). Кроме того, благодаря заполнению пор никелем существенно повышается сопротивление к воздействию щелочных сред. Так, испытания показали, что скорость коррозии образцов из сплава А5 с КЭП «МДО+Ni» в растворе 5 моль/л NaOH не превышает 0,007 мм/год.

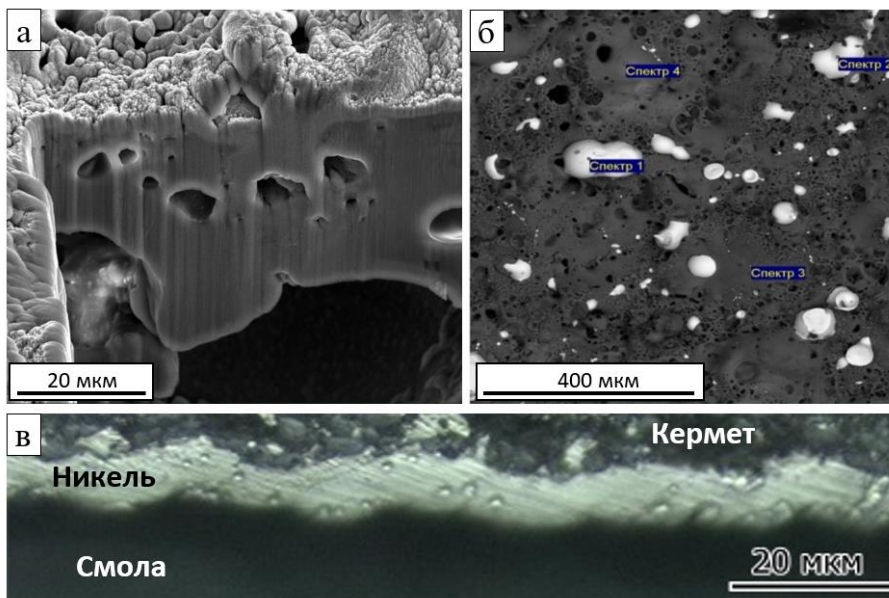


Рисунок 31 – Микроструктура покрытия «МДО+Ni»: а) поры в оксидной матрице до заполнения металлом; б) поверхность покрытия с заполненными порами; в) поперечное сечение покрытия.

В седьмой главе обобщены полученные результаты исследований. Проведен анализ особенностей разработанных технологий и сравнение эксплуатационных свойств, на основании чего определены области их применения. Описаны примеры практического применения разработанных технологий получения КЭП.

Оценка эксплуатационных свойств разработанных покрытий выполнена по результатам испытаний на микротвердость, износостойкость и коррозионную стойкость. Испытания на износостойкость проводили на машине трения УМТ 2168 в паре трения «кольцо – кольцо». Давление прижима при испытании кристаллизационных и классических КЭП составляло 1,0 МПа, при испытании конверсионных – 0,25 МПа. В качестве контртела использовали образец с покрытием Al_2O_3 -(5 % Cr_2O_3) с микротвердостью 16 ГПа. Перед испытанием образцы были отполированы до Ra 0,6–0,8 мкм.

Результаты испытаний кристаллизационных КЭП представлены на рисунке 32. Показано, что микротвердость покрытий Co-45 % W близка к таковой для КЭП из сплава

Ni-44 % W. По износостойкости Co-W также лидирует среди своих аналогов, однако его коррозионная стойкость существенно ниже, что ограничивает область применения парами трения в неагрессивных средах. Для применения в хлоридной среде более целесообразно использовать покрытия из сплавов на основе никеля.

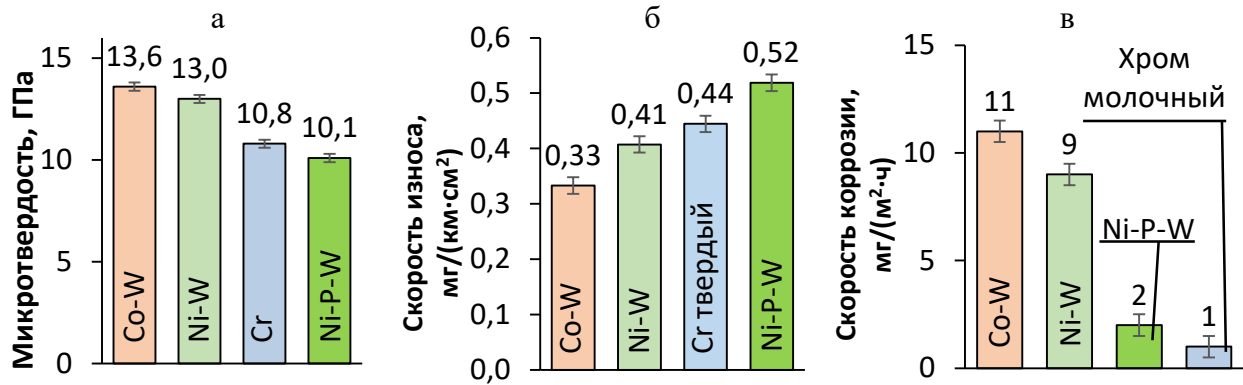


Рисунок 32 – Эксплуатационные свойства кристаллизационных КЭП в сравнении со стандартными хромовыми покрытиями: а) микротвердость; б) скорость износа; в) скорость коррозии в 3,5 %-ном NaCl.

Высокая температура термообработки покрытий Ni-W и Co-W ограничивает области применения этих покрытий материалами с высоким отпускком, для других материалов рекомендовано покрытие Ni-P-W, которое по уровню свойств соответствует хромовым стандартным покрытиям. Покрытия системы Ni-P-W легко пассивируются, о чем говорит низкое значение средней скорости коррозии покрытия в 3,5 %-ном растворе NaCl, полученное за 300 ч экспозиции, рисунок 32в. Это, в совокупности с низкой температурой термообработки, стало аргументом для выбора этого покрытия для практической апробации.

Классические КЭП, полученные за счет соосаждения никеля с порошками SiC и алмаза при вибрационном перемешивании, также обладают высокой износостойкостью, рисунок 33. Максимальные значения микротвердости и износостойкости достигнуты в системе Ni-алмаз с размером частиц 5–7 мкм, однако механическая обработка данного покрытия затруднена. Износостойкость покрытий с субмикронными частицами несколько хуже, чем у покрытий, армированных частицами микрометрового диапазона, хотя ожидается, что более мелкодисперсные материалы должны обладать большей прочностью. Это объясняется тем, что более мелкие армирующие частицы легче выкрашиваются при трении и, попадая в зазор между трущимися поверхностями, сами выступают в роли абразивных частиц. Никель-алмазные покрытия с малым размером частиц проигрывают по микротвердости своим аналогам с частицами SiC вследствие меньшей объемной доли армирующей компоненты, но несколько превосходят их по износостойкости. Однако с учетом высокой стоимости алмазных порошков и их применение в машиностроении нецелесообразно.

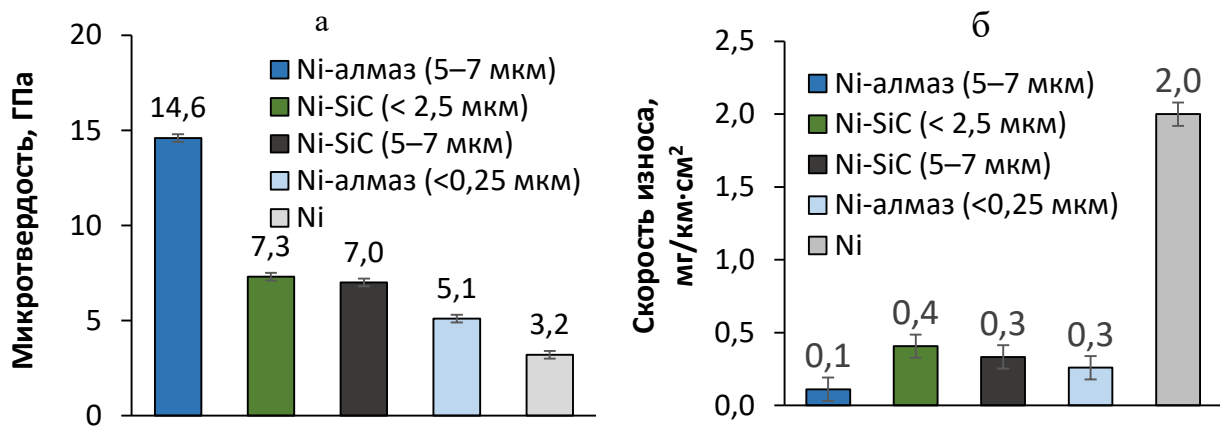


Рисунок 33 – Микротвердость (а) и скорость износа (б) КЭП, осажденных из электролитов с частицами при вибрационном перемешивании.

Из результатов испытаний разработанных конверсионных КЭП следует, что максимальной микротвердостью обладает покрытие, полученное за счет МДО напыленного гетерофазного слоя $Al/\alpha-Al_2O_3$, рисунок 34а, обозначение «ХГДН+МДО». Покрытие, полученное за счет заполнения никелем пористой оксидной матрицы, обозначение «А5+МДО+Ni», имеет значительно меньшую микротвердость. Конверсионное КЭП, полученное анодированием сплава АК7ч (обозначение «АК7ч+Ан.Окс»), на 25 % тверже, чем анодное покрытие, полученное на гомогенном сплаве А5. Это обусловлено присутствием кристаллов кремния в микроструктуре покрытия на силумине, который играет роль армирующей фазы.

Показано, что из разработанных покрытий максимальной износостойкостью обладает керамоматричное покрытие на основе МДО с последующим никелированием, рисунок 34. Этот вид покрытий обеспечивает 40-кратное преимущество по износостойкости по сравнению с анодированием сплава А5 и изнашивается на два порядка медленнее по сравнению с неоксидированным сплавом в тех же условиях трения, что объясняется большими значениями микротвердости, рисунок 34а, а также присутствием в порах вязкой компоненты (никеля).

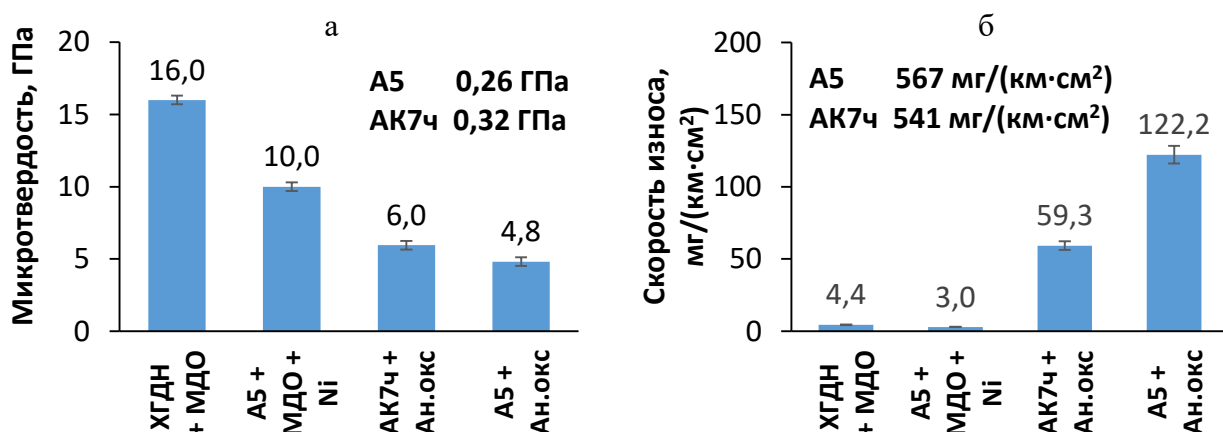


Рисунок 34 – Микротвердость (а) и скорость износа (б) конверсионных КЭП

Второе место по износостойкости занимает КЭП, полученное с использованием ХГДН гетерофазного слоя и последующего МДО. Различие по износостойкости анодирования и комбинации ХГДН/МДО объясняется фазовым составом покрытия: основной фазой покрытия Ан.окс является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а в покрытии ХГДН/МДО – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд). Сопоставление этих результатов с данными по скорости износа кристаллизационных и классических КЭП, рисунки 32 и 33, показывает, что МДО им проигрывает, несмотря на меньшее давление при испытании. Это обусловлено присутствием пор и микротрещин в структуре МДО-покрытий. В то же время, керамоматричное покрытие, полученное МДО с последующим никелированием, имеет в 1,5 раза более высокую износостойкость, чем МДО, что обеспечивается присутствием в их структуре вязкой компоненты и отсутствием пор. Кроме того, покрытие обладает устойчивостью к коррозии в щелочах. Покрытия, основанные на заполнении пористой оксидной матрицы металлом, применимы для получения КЭП на гомогенных алюминиевых сплавах, а также для обеспечения адгезии гальванопокрытий на алюминии.

Несмотря на то, что КЭП, полученные анодированием сплава АК7ч, имеют меньшую износостойкость по сравнению с МДО-покрытиями, их использование экономически оправдано для защиты изделий из литейных сплавов Al-Si. В этом случае в качестве армирующей фазы используются кристаллы кремния, уже содержащиеся в сплаве. Сама технология при этом, в отличие от комбинации ХГДН/МДО, практически не накладывает ограничений на форму обрабатываемой детали. За счет включения кристаллов кремния в структуру покрытия обеспечивается более высокая износостойкость, чем у стандартного покрытия, рисунок 34.

Анализ эксплуатационных свойств разработанных покрытий позволил рекомендовать области их применения. Показано, что для защиты малогабаритных деталей целесообразно осаждение классических КЭП из электролитов с дисперсными частицами в условиях вибрационного перемешивания. Метод не имеет ограничений по маркам сталей и сплавов, но ограничен габаритами деталей. Для покрытия крупногабаритных деталей целесообразно использовать кристаллизационные КЭП, выбор системы покрытия обусловлен как уровнем требуемых свойств, так и материалом изделия. Поскольку для нанесения прекурсорных слоев из неравновесных сплавов не используются электролиты-суспензии, обеспечивается однородность химического состава по поверхности детали. В дальнейшем, при термообработке происходит равномерное образование армирующей фазы. Для защиты алюминиевых сплавов экономически целесообразно использование конверсионных КЭП. Для защиты литых деталей сложной формы из силуминов рекомендовано использование анодирования, для повышения износостойкости алюмоматричных покрытий – МДО, а для гомогенных алюминиевых сплавов – керамоматричные конверсионные КЭП.

Разработки были опробованы для получения защитных покрытий на образцах деталей машиностроения и приборостроения из различных материалов. На производственной площадке ПАО «Пролетарский завод» на экспериментальный контршток было нанесено кристаллизационное КЭП системы Ni-P-W. Испытания на соответствие требованиям, предъявляемым к хромовым покрытиям, показало перспективность его применения для защиты штоков гидроцилиндров, используемых в различных судовых машинах.

Разработанный метод получения классических КЭП при вибрационном перемешивании электролита был использован для получения покрытий Ni-SiC с размером частиц 5–7 мкм, предназначенных для обеспечения работоспособности поршней гидромоторов производства ООО «Невский инструментальный завод». Без покрытия срок эксплуатации двигателя ограничен 100 ч. Ходовые испытания опытной партии поршней в течение 1000 ч показали высокую износостойкость покрытия.

Предложенный подход к получению конверсионных КЭП был опробован на опытной партии корпусов ВХ31В-1 из сплава ADC12 (аналог АК12) для получения износостойких защитно-декоративных покрытий. В настоящее время для радиоэлектронной аппаратуры (РЭА) широко используются корпуса из литейных алюминиевых сплавов. Однако, как и для других алюминиевых сплавов, для ADC12 характерен недостаток – низкая микротвердость и износостойкость, а также склонность к коррозии в морской атмосфере. Как следствие, корпуса подвержены царапинам или появлению налета продуктов коррозии. Решением проблемы является нанесение защитных композиционных покрытий методом анодирования, но из-за значительного количества кремниевой фазы в сплаве данный метод трудноосуществим с использованием стандартных электролитов. Применение электролита и режима анодирования, разработанных для сплава АК7ч, обеспечивает нанесение КЭП с высокими защитно-декоративными свойствами.

Заключение

В результате выполнения работы созданы научные основы получения КЭП, в том числе, новых типов, а также разработан и внедрен комплекс технологий получения покрытий с высокой микротвердостью, износостойкостью и коррозионной стойкостью для защиты деталей машиностроения и приборостроения.

1. Разработана технология получения кристаллизационных КЭП на основе систем Ni-W и Co-W.

1.1. Установлена взаимосвязь между кинетикой осаждения и микроструктурой неравновесных покрытий Ni-W. Осаждение покрытия происходит через образование промежуточных короткоживущих соединений (интермедиатов) типа $[\text{Ni}(\text{OH})\text{WO}_4]^{3-}$, при восстановлении которых формируются биметаллические кластеры типа Ni_xW_y , что

предопределяет возможность формирования неравновесных твердых растворов. По мере осаждения покрытия кластеры стремятся вырасти до кристаллитов, сохраняя структуру твердого раствора, но этому росту препятствуют кинетический и кристаллографический факторы, что приводит к нанокристаллическому или квазиаморфному строению покрытия.

1.2. Установлены закономерности электроосаждения неравновесных покрытий Ni-W и Co-W. При осаждении покрытий системы Ni-W показано, что цитратные электролиты позволяют получать богатые по вольфраму покрытия, но имеют ограничения по сроку службы 23 кКл/л, что обосновывает применение мембранного электролиза. Для мембранного электроосаждения уточнены зависимости состава и выхода по току сплавов Ni-W и Co-W от условий осаждения и концентраций ионов сплавообразующих металлов. На основании полученных данных разработаны составы электролитов и технологические режимы получения покрытий Ni-W и Co-W без микротрещин с содержанием вольфрама до 44–45 мас. % W.

1.3. Определено, что в исходном состоянии коррозионная стойкость осажденных покрытий Ni-W и Co-W в 3,5 %-ном растворе NaCl снижается по мере обогащения вольфрамом и определяется размером кристаллитов, а также скоростью формирования оксидных пассивирующих пленок в данной конкретной среде. После термообработки, обеспечивающей формирование КЭП, происходит снижение скорости коррозии, что объясняется кристаллизацией твердого раствора и увеличением размера кристаллитов покрытия. Благодаря образованию пассивных пленок на поверхности покрытий Ni-W и Co-W их коррозионная стойкость значительно превышает стойкость изделий из низколегированных сталей.

1.4. Исследовано влияние условий термообработки покрытий Ni-W и Co-W на фазовые превращения. Установлено, что при температуре 500 °С в неравновесных покрытиях систем Ni-W и Co-W происходит кристаллизация неравновесных твердых растворов. При более высоких температурах (600 °С и 750 °С) кристаллизация покрытий Ni-W, Co-W протекает по разным механизмам, обусловленным различным пересыщением исходных твердых растворов по вольфраму. В покрытии Ni-W формируется матрица из наноразмерных кристаллитов твердого раствора, в которой расположены частицы интерметаллидов NiW и Ni₄W. Показано, что размер структурных элементов зависит от температуры обработки. В системе Co-W происходит выделение интерметаллида Co₃W по всему объему покрытия. Установлено, что вблизи границы раздела с основным металлом (сталь 20) из-за диффузии углерода и железа в покрытие Co-W образуются карбиды (Co, Fe)₆W₆C. Разработан режим получения КЭП систем Ni-W и Co-W за счет контролируемой кристаллизации интерметаллидов. Для обеих систем рекомендован режим термообработки 600 °С, 5 ч.

1.5. Показано, что для достижения оптимальных значений микротвердости и износостойкости требуется термообработка при 600 °С. Покрытия на основе систем Ni-W и Co-W допустимы только для изделий из сталей и сплавов с высоким отпускком. Для получения кристаллизационных КЭП на материалах, подвергаемых среднему отпуску разработана технология осаждения квазиаморфного покрытия Ni-P-W, содержащего 11,5 % P и 5 % W. При термообработке покрытия формируется КЭП за счет кристаллизации Ni₃P и нанокристаллического твердого раствора W в ГЦК-Ni при температуре 350 °С, что допустимо для большинства сталей и сплавов. Экспериментально доказано, что упрочнение кристаллизационных КЭП Ni-P-W происходит за счет легирования матрицы покрытия Ni-P вольфрамом, что выражается в повышении микротвердости до 10,1 ГПа, которая соответствует уровню покрытий «хром твердый».

2. Созданы научные основы осаждения КЭП из электролитов-суспензий при вибрационном перемешивании.

2.1. Показано, что вибрационное перемешивание электролитов-суспензий позволяет получать композиционные покрытия вопреки седиментации и отрицательному ζ-потенциалу частиц. Установлено, что влияние частоты колебаний вибрационной мешалки зависит от фракционного состава порошка дисперсной фазы электролита-суспензии. Для систем Ni-SiC и Ni-алмаз установлены взаимосвязи содержания дисперсной фазы в электролите и ее объемной доли в КЭП. Показана возможность регулирования микроструктуры композиционных покрытий за счет изменения частоты колебаний вибрационной мешалки, что позволяет концентрировать армирующую фазу в наиболее нагруженных слоях покрытия, снижая расход дорогостоящих порошков.

2.2. Анализ зависимостей микротвердости от объемной доли частиц показал существование минимального порога армирования, ниже которого внедренные в КЭП частицы не оказывают значительного влияния на их упрочнение. Величина порога, установленная в системе Ni-алмаз, составляет 6–8 об. %.

2.3. Внедрение частиц при осаждении КЭП приводит к уменьшению размера зерна матрицы, интенсивность которого снижается по мере удаления от центра частицы (или агломерата). Экспериментально подтверждено, что введение частиц в покрытие оказывает влияние на механические свойства покрытия не только за счет введения сверхтвердого компонента, но и за счет изменения свойств матрицы, обусловленного измельчением ее зерна. Установлено, что в системе Ni-алмаз (размер частиц 5–7 мкм) увеличение модуля Юнга матрицы составляет 35 %, и твердости 57 % по сравнению с гомогенным никелем, осажденным в идентичных условиях.

3. Для обеспечения износостойкости материалов на основе алюминия созданы конверсионные КЭП, принцип получения которых состоит в селективном превращении металлической фазы обрабатываемой поверхности в оксидную матрицу и использования микроструктуры исходного материала.

3.1. Установлено, что при анодировании сплава АК7ч оксидный слой формируется неоднородно, что обусловлено искажениями в строении барьерного слоя, вызванными присутствием в сплаве кристаллов кремния. Показано, что травление оксидного слоя на АК7ч при анодировании в стандартном электролите связано с микроискажениями в пористой части формирующегося оксидного слоя, которые затрудняют отвод разогретого агрессивного электролита. Разработан сернокисло-щавелевокислый электролит, который за счет снижения агрессивности обеспечивают эффективный рост покрытия и сохранность кремнийсодержащих фаз. Установлены режим и длительность анодирования, позволяющие формировать износостойкие КЭП толщиной до 30 мкм. Износостойкость разработанных КЭП в 2 раза выше, чем у неармированных анодных покрытий на гомогенных сплавах.

3.2. Получены композиционные электрохимические покрытия с использованием микродугового оксидирования гетерофазных покрытий с алюминиевой матрицей, сформированных методом напыления. При МДО таких покрытий формируются двухслойные покрытия, обеспечивающие высокие защитные антикоррозионные свойства. Испытания показали, что покрытие на стальной основе выдерживает 1000 ч в камере нейтрального соляного тумана. Важно отметить, что область применения такой технологии ограничена геометрией покрываемой детали и возможностями технологии порошкового напыления.

3.3. Разработаны научные основы и метод получения композиционных керамоматричных покрытий на алюминии, основанный на синтезе пористой оксидной матрицы методом микродугового оксидирования и электрохимическом заполнении пор никелем. Покрытие обладает высокой износостойкостью и устойчивостью к щелочам.

4. Сравнение разработанных технологических особенностей получения композиционных покрытий и их свойств позволило установить области их применения. Для защиты малогабаритных деталей целесообразно осаждение классических КЭП в условиях вибрационного перемешивания, для обеспечения износостойкости или антикоррозионной защиты крупногабаритных деталей машин – использование кристаллизационных КЭП, выбор которых зависит от марки материала покрываемой детали. Для сталей и сплавов, подвергаемых высокому отпуску целесообразно использование покрытий системы Ni-W, для материалов со средним отпуском – покрытий Ni-P-W. Покрытия Co-W перспективны для использования в парах трения скольжения в отсутствие хлоридов. Наиболее эффективным методом обеспечения износостойкости деталей из литейных сплавов или композитов на основе алюминия является синтез конверсионных КЭП методами оксидирования. Конверсионные КЭП, полученные методами микродугового оксидирования напыленных композиционных слоев обеспечивает высокую антикоррозионную защиту, но имеют ограничения по сложности формы детали.

5. Результаты работы нашли практическое использование в качестве альтернативы покрытию «хром твердый» (опробовано в условиях ПАО «Пролетарский завод»), для обеспечения работоспособности поршней роторно-поршневого гидромотора NMSE05 производства ООО «Невский инструментальный завод» и для придания износостойкости корпусам РЭА из сплава ADC12, использованных ООО «СП Инжиниринг», что подтверждено актами внедрения.

Основные результаты диссертационной работы представлены в следующих научных трудах:

1. **Красиков, А.В.** Исследование анодирования силумина в растворах щавелевой и серной кислот / **А.В. Красиков, В.Н. Нараев, В.Л. Красиков** // **Известия СПбГТИ(ТУ).** – 2012. – № 13(39). – С. 33–37.

2. **Красиков, А.В.** Изменение структуры оксидного покрытия на силумине в процессе анодирования / **А.В. Красиков, В.Л. Красиков** // **Известия СПбГТИ(ТУ).** – 2012. – № 17(43). – С. 26–30.

3. **Красиков, А.В.** Исследование образования керамических покрытий микродуговым оксидированием в боратном электролите / **А.В. Красиков, М.А. Марков, А.Д. Быкова** // **Известия СПбГТИ(ТУ).** – 2016. – № 36 (62). – С. 36–41.

4. **Красиков, А.В.** Синтез износостойких керамических покрытий на стальных материалах с комплексным использованием методов сверхзвукового гетерофазного переноса и микродугового оксидирования / **М.А. Марков, А.В. Красиков, А.М. Макаров, Д.А. Геращенко, А.Д. Быкова** [всего 6 авторов] // **Огнеупоры и техническая керамика.** – 2016. – № 10. – С.30–36.

5. **Красиков, А.В.** Механизм электроосаждения сплава никель-вольфрам из пирофосфатного электролита / **А.В. Красиков, В.Л. Красиков** // **Известия СПбГТИ(ТУ).** – 2016. – № 36(62). – С. 12–23.

6. **Krasikov, A.V.** Mechanism for induced codeposition of alloys and some single refractory metals / **A.V. Krasikov, V.L. Krasikov** // **Известия СПбГТИ(ТУ).** – 2016. – № 37 (63). – С. 8–14.

7. **Красиков, А.В.** Влияние концентрации гипофосфита натрия в пирофосфатном электролите на состав и свойства электроосажденных покрытий Ni-P / **Красиков А.В.** // **Вопросы материаловедения.** – 2017. – № 1(89). – С. 123–129.

8. **Красиков, А.В.** Формирование защитных металлокерамических покрытий на стальных материалах микродуговым оксидированием с электрохимическим осаждением никеля / **М.А. Марков, А.В. Красиков, Д.А. Геращенко, А.Д. Быкова, С.С. Орданьян** [всего 6 авторов] // **Новые огнеупоры.** – 2017. – № 11. – С. 53–58.

Krasikov, A.V. Formation of protective ceramic-metal coatings on steel surfaces by microarc oxidation with electrochemical deposition of nickel / **М.А. Markov, A.V. Krasikov,**

D.A. Gerashchenkov, A.D. Bykova, S.S. Ordan'yan [6 authors in total] // **Refractories and Industrial Ceramics**. – 2018. -V. 58, N. 6. – P. 634-639.

9. **Красиков, А.В.** Формирование износостойких и коррозионностойких покрытий микродуговым оксидированием алюминия / М.А. Марков, А.Д. Быкова, **А.В. Красиков**, Б.В. Фармаковский, Д.А. Геращенко // **Новые огнеупоры**. – 2018. – № 4. – С. 124–133.

Krasikov, A.V. Formation of wear- and corrosion-resistant coatings by the microarc oxidation of aluminum / M.A. Markov, A.D. Bykova, **A.V. Krasikov**, B.V. Farmakovskii, D.A. Gerashchenkov // **Refractories and Industrial Ceramics**. – 2018. – V. 58, N. 6. – P. 634–639.

10. **Красиков, А.В.** Изучение микродугового оксидирования алюминия, модифицированного частицами карбида кремния / М.А. Марков, С.Н. Перевислов, **А.В. Красиков**, Д.А. Геращенко, Быкова А.Д. [всего 6 авторов] // **Журнал прикладной химии**. – 2018. – Т. 91, № 4. – С. 472–478.

Krasikov, A.V. Study of the microarc oxidation of aluminum modified with silicon carbide particles / M.A. Markov, S.N. Previslov, **A.V. Krasikov**, D.A. Gerashchenkov, Bykova A.D. [6 authors in total] // **Russian Journal of Applied Chemistry**. – 2018. – V. 91, N. 4. – P. 543–549.

11. **Красиков, А.В.** Формирование износостойких и коррозионностойких керамических покрытий комбинированными технологиями напыления и микродугового оксидирования / Ю.А. Кузнецов, М.А. Марков, **А.В. Красиков**, Р.Ю. Быстров, А.Н. Беляков [всего 8 авторов] // **Журнал прикладной химии**. – 2019. – Т. 92, № 7. – С. 819–826.

Krasikov, A.V. Formation of wear- and corrosion-resistant ceramic coatings by combined technologies of spraying and micro-arc oxidation / Yu. A. Kuznetsov, M. A. Markov, **A. V. Krasikov**, R. Yu. Bystrov [8 authors in total] // **Russian Journal of Applied Chemistry**. – 2019. – V. 92, № 7. – P. 875–882.

12. **Красиков, А.В.** Синтез нанокпозиционного покрытия из электроосажденных аморфных слоев Ni-P-W. / **А.В. Красиков** // **Вопросы материаловедения**. – 2019. – № 4(100). – С. 53–60.

Krasikov, A.V. Synthesis of Nanocomposite Coatings Based on Electrodeposited Amorphous Ni–P–W Layers / **A.V. Krasikov** // **Inorganic Materials: Applied Research**. – 2020. – V. 11, N. 6. – P. 1359–1363.

13. **Красиков, А.В.** Исследование характеристик керамических покрытий, полученных микродуговым оксидированием на постоянном и переменном токах в силикатно-щелочном электролите / М.А. Марков, Ю.А. Кузнецов, **А.В. Красиков**, А.Д. Быкова, Ю.А. Фадин [всего 8 авторов] // **Проблемы машиностроения и автоматизации**. – 2020. – №1. – С. 43–51.

Krasikov, A.V. Investigation of the characteristics of ceramic coatings obtained by microarc oxidation on direct and alternating currents in an alkaline silicate electrolyte / M.A. Markov, Yu.A. Kuznetsov, **A.V. Krasikov**, A.D. Bykova, Yu.A. Fadin [8 authors in total] // **Journal of Machinery Manufacture and Reliability**. – 2020. – V. 49, N. 8. – P. 21–28.

14. **Красиков, А. В.** Исследование технологии электрохимического нанесения нанокристаллических покрытий никель-вольфрам из цитратного электролита / **А. В. Красиков**, А. Д. Быкова, М. В. Меркулова, М. А. Марков. // **Вопросы материаловедения**. – 2020. – № 1(101). – С.111–117.

15. **Красиков, А. В.** Технологические особенности формирования пористых функциональных керамических покрытий на алюминии методом микродугового окисления в силикатных электролитах / М.А. Марков, **А.В. Красиков**, А.Д. Быкова, Ю.А. Кузнецов, И.Н. Кравченко [всего 7 авторов] // **Технология машиностроения**. – 2020. – № 3. – С. 29–35.

16. **Красиков, А. В.** Особенности структуры сплава Ni-W, осажденного из пиррофосфатного электролита / **А.В. Красиков**, В.Л. Красиков, М.А. Марков // **Журнал прикладной химии**. – 2020. – Т. 93, № 11. – С. 1589–1596.

Krasikov, A. V. Structural features of Ni–W alloy deposited from pyrophosphate electrolyte / **A. V. Krasikov**, V. L. Krasikov, M. A. Markov. // **Russian Journal of Applied Chemistry**. – 2020. – V. 93, N. 11. – P. 1687–1694.

17. **Krasikov, A. V.** Tungsten-rich Ni-W coatings, electrodeposited from concentrated electrolyte for complex geometry parts protection. / **A.V. Krasikov**, M.V. Merkulova, M.A. Markov, A.D. Bykova // В сборнике: **Journal of Physics: Conference Series**. – 2021 – V. 1758. – ID 012019.

18. **Красиков, А. В.** Электрохимический синтез аморфных слоев из неравновесного сплава Co-W как прекурсора для формирования нанокпозиционных покрытий / **А.В. Красиков**, А.Г. Касцова, М.А. Марков, А.Д. Быкова, И.Н. Кравченко [всего 6 авторов] // **Электроталлургия**. – 2022. – № 1. – С. 21–30.

Krasikov, A.V. Electrochemical synthesis of amorphous layers from a nonequilibrium Co–W alloy as a precursor for nanocomposite coating formation / **A.V. Krasikov**, A.G. Kastsova M.A. Markov, A.D. Bykova, I.N. Kravchenko [6 authors in total] // **Russian Metallurgy (Metally)**. – 2022. – V. 2022, N. 6. – P. 666–673.

19. **Красиков А.В.** Электроосаждение композиционного покрытия Ni-SiC из вибрационно-стабилизированного электролита суспензии / **А. В. Красиков**, Д.В. Агафонов, М.А. Марков, А.Д. Быкова, А.Н. Беляков [всего 8 авторов] // **Электроталлургия**. – 2022. – № 7. – С. 3–12.

Krasikov, A.V. Electrodeposition of Ni-SiC composite coating from a vibration-stabilized electrolyte-suspension / Krasikov A.V., Agafonov D.V., Markov M.A., Belyakov [8 authors in total] // **Russian Metallurgy (Metally)**. – 2023. – V. 2023, N. 6. – P. 796–802.

20. **Красиков, А.В.** Влияние параметров вибрации при электроосаждении композиционных покрытий Ni-SiC из вибрационно-стабилизированной суспензии / **А.В. Красиков, М.А. Марков, В.Л. Красиков, И.Н. Кравченко, М.В. Старицын** [всего 7 авторов] // **Проблемы машиностроения и надежности машин**. – 2022. – № 4. – С. 34-40.

Krasikov, A.V. Influence of vibration parameters during electrodeposition of Ni-SiC composite coatings from a vibration stabilized suspension / **A.V. Krasikov, M.A. Markov, V.L. Krasikov, I.N. Kravchenko, M.V. Staritsyn** [7 authors in total] // **Journal of machinery manufacture and reliability**. – 2022. – V.51, N. 4. – P. 300–305.

21. **Красиков, А.В.** Влияние параметров вибрации на состав композиционного электрохимического покрытия никель – субмикронный карбид кремния / **А.В. Красиков, В.Л. Красиков, М.А. Марков, И.Н. Кравченко, А.Л. Галиновский** [всего 8 авторов] // **Электротехнология**. – 2022. – № 10. – С. 11–18.

Krasikov, A.V. Influence of vibration parameters on the composition of an electrochemical nickel-submicron silicon carbide composite coating / **A.V. Krasikov, V.L. Krasikov, M.A. Markov, I.N. Kravchenko, A.L. Galinovskii** [8 authors in total] // **Russian Metallurgy (Metally)**. – 2023. – V. 2023, N. 6. – P. 803–808.

22. **Красиков, А.В.** Влияние режимов термообработки на структуру и микротвердость наноконпозиционного покрытия Ni-W / **М.В. Меркулова, А.В. Красиков, М.С. Михайлов** // **Вопросы материаловедения**. – 2022. – № 4(112). – С. 182–190.

23. **Красиков, А.В.** Наноструктура гальванических покрытий никель-вольфрам, отожженных при различных температурах / **А.В. Красиков, М.В. Меркулова, М.С. Михайлов, С.Н. Петров** // **Вопросы материаловедения**. – 2024. – № 2(118). – С. 46–54.

24. **Красиков, А.В.** Структурные особенности композиционных покрытий Ni-SiC с субмикрометровым размером зерна, полученных при вибрационном перемешивании / **А.В. Красиков, Д.В. Агафонов, М.В. Старицын, А.А. Каширина, М.В. Меркулова** // **Журнал прикладной химии**. – 2024. – Т. 96, №. 7. – С. 670-680.

Krasikov, A. V. Structural features of Ni-SiC composite electrochemical coatings with subcrometer grain size, prepared using vibrational mixing / **A.V. Krasikov, D.V. Agafonov, M.V. Staritsyn, A.A. Kashirina, M.V. Merkulova** // **Russian Journal of Applied Chemistry**. – 2023. – V. 96, N. 7. – 737–746.

25. **Krasikov, A.V.** Formation of a composite coating by crystallization of a supersaturated solid solution in the Ni-W system / **A.V. Krasikov, M.V. Merkulova, M.S. Mikhailov, E.A. Basilyeva, S.N. Petrov** [7 authors in total] // **Transactions of the Indian Institute of Metals**. – 2024. – Т. 77, №. 9. – С. 2901–2908.

26. **Красиков, А.В.** Структурные особенности композиционных электрохимических покрытий никель-алмаз / **А.В. Красиков** // **Вопросы материаловедения.** – 2024. – № 2(118). – С. 55–60.

27. **Krasikov, A.V.** On the relationship between the structure and properties of nickel–diamond composite coatings deposited from electrolytes without surfactants under vibration agitation conditions / **A.V. Krasikov, A.A. Kashirina, M.V. Staritsyn, N.V. Yakovleva, R.Yu. Aleksandrov** [7 authors in total] // **Transactions of the Indian Institute of Metals.** – 2025. – V. 78. – ID 123.

28. **Красиков, А.В.** О взаимосвязи состава и коррозионного поведения гальванических покрытий Ni-W и Co-W / **А.В. Красиков, М.В. Меркулова, М.Л. Федосеев, Н.Ф. Дроздова, М.С. Михайлов** // **Тяжелое машиностроение.** – 2025. – № 9. – С. 15–20.

29. **Красиков, А.В.** Технологические особенности электроосаждения покрытия Ni-P из пирофосфатных и цитратных электролитов / **А.В. Красиков, М.В. Меркулова** // **Вопросы материаловедения.** – 2025. – № 3(123). – С. 89–96.

30. **Красиков, А.В.** Свойства и технологические особенности электроосаждения покрытий Ni-P-W / **А.В. Красиков, М. В. Меркулова, М.В. Старицын** // **Глобальная энергия.** – 2025. – Т. 31, № 2. – С. 125–135.

31. **Красиков, А.В.** Эксплуатационные свойства покрытий Ni-W, Co-W и Ni-P-W, упрочненных за счет термической обработки / **А.В. Красиков, М.В. Меркулова, М.Е. Гошкодера** // **Вопросы материаловедения.** – 2025. – № 3(123). – С. 80–88.

32. **Красиков, А.В.** Вибрационное перемешивание электролита-суспензии как метод получения композиционных электрохимических покрытий с градиентным распределением дисперсной фазы / **Р.Ю. Александров, А.В. Красиков** // **Известия СПбГТИ(ТУ).** – 2025. – № 74 (100). – С. 16–19.

33. **Красиков, А.В.** Электролит на водной основе для никелирования изделий из стали, алюминии, титана, меди и их сплавов / **А.В. Красиков, А.А. Ежов** // **Патент № RU 2543584 С2.** Бюллетень изобретений № 3 от 27.01.2015.

34. **Красиков, А.В.** Способ нанесения износостойкого покрытия на сталь / **А.Ф. Васильев, А.В. Красиков, Е.Н. Ешметьева, М.А. Марков, Т.И. Бобкова** [всего 6 авторов] // **Патент № RU 2695718 С1.** Бюллетень изобретений № 21 от 25.07.2019.

35. **Красиков, А.В.** Способ получения беспористого композиционного покрытия / **А.С. Орыщенко, М.А. Марков, А.В. Красиков, А.Д. Быкова, А.Н. Беляков** // **Патент № RU 2713763 С1.** Бюллетень изобретений № 4 от 07.02.2020.

36. **Красиков, А.В.** Способ получения покрытий / **И.В. Улин, А.В. Красиков, М.А. Марков, А.Д. Быкова** // **Патент № RU 2714015 С1.** Бюллетень изобретений № 5 от 11.02.2020.

37. **Красиков, А.В.** Электролит и способ получения защитного покрытия на основе никеля / **А.В. Красиков, М.А. Марков, И.В. Улин, А.Д. Быкова** // Патент № RU 2764533 С1. Бюллетень изобретений № 2 от 18.01.2022.

38. **Красиков А.В.** Состав электролита и способ получения нанокристаллических композиционных покрытий на основе системы «никель-фосфор-вольфрам» / **А.В. Красиков, М.В. Меркулова, М.А. Марков, А.Д. Быкова, А.Н. Беляков** [всего 6 авторов] // Патент № RU 2792096 С1. Бюллетень изобретений № 8 от 16.03.2023.