

УДК 621.793:621.357.7

DOI: 10.15587/1729-4061.2019.171787

Выявление особенностей применения функциональных электрохимических покрытий в технологиях поверхностной обработки

А. В. Каракуркчи, Н. Д. Сахненко, М. В. Ведь, И. Ю. Ермоленко,
С. А. Павленко, В. А. Евсеев, Я. В. Павлов, В. В. Еманов

Проаналізовано підходи щодо застосування електрохімічних покриттів в технологіях поверхневої обробки. Показано, що спрямоване модифікування поверхні дозволяє розширити функціональні властивості оброблюваного матеріалу, зокрема підвищити показники міцності, зносостійкості, корозійної тривкості, каталітичної активності.

Запропоновано спосіб поверхневої обробки нелегованих сталей та чавунів шляхом формування тонкоплівкових покриттів тернарними сплавами заліза та кобальту з молібденом і вольфрамом. Показано, що введення тугоплавких металів до 37 ат. % в поверхневий шар призводить до зміни фазової структури покриття. Виявлено, що це забезпечують підвищення зносостійкості на 40 %, мікротвердості у 2,5–3,5 рази, а також зменшення коефіцієнту тертя в 3–4 рази у порівнянні з матеріалом підкладки. Сформовані матеріали можуть бути використані для зміцнення і захисту поверхонь в різних галузях промисловості.

Для модифікування поверхні поршневих силумінів запропоновано використовувати метод плазово-електролітичного оксидування із формуванням керамікоподібних покриттів. Показано, що в гальваностатичному режимі із лужних розчинів електролітів, що містять солі мангану та кобальту, можливо одержувати рівномірні щільні з високою адгезією до основного металу оксидні покриття, доповані каталітичними компонентами, вміст яких варіюється в межах 25–35 ат. %. Показано, що морфологія та фазова структура поверхневих шарів змінюється із інкорпорацією металів-допантів. Сформовані покриття мають високий ступінь розвинення поверхні, що є передумовою підвищення їх функціональних властивостей. Запропонований підхід використано для модифікування поверхні поршня КамАЗ-740. Встановлено, що використання керамікоподібних покриттів поршня двигуна приводить до зниження годинної витрати палива та кількості токсичних речовин з відпрацьованими газами, що робить їх перспективними для використання у внутрішньоциліндровому каталізі

Ключові слова: поверхнева обробка, електрохімічний покриття, функціональні властивості, ремонтне виробництво

1. Введение

Проблема формирования функциональных покрытий, сочетающих коррозионную стойкость, твердость, износостойкость и каталитическую активность, является решающей в создании новейших материалов, применение которых в значительной мере обусловило прогресс во многих областях современных тех-

нологий. В частности, инженерия поверхности объединяет методы направленных изменений физико-химических свойств поверхностных слоев конструкционных материалов путем модифицирования, деформирования, нанесения защитных слоев, пленок и покрытий различными способами. Это позволяет формировать поверхностные слои с заданными свойствами непосредственно на обрабатываемом материале и получать характеристики, которые превышают показатели основного металла [1, 2].

Существенный интерес к поверхностной модификации обусловлен именно тем, что характеристики поверхностных слоев в сочетании со свойствами основного металла определяют уровень свойств изделий в целом. Такой подход является привлекательным также с экономической точки зрения в сравнении с известными способами изменений объемных характеристик конструкционных материалов и готовых изделий.

Поверхностная обработка деталей машин и механизмов широко используется для повышения функциональных свойств материалов. Такие технологии являются высокоэффективными и ресурсосберегающими. Они находят применение в основном и ремонтном производствах.

Рынок военных и оборонных технологий выдвигает очень высокие требования к конструкционным материалам, которые используются для изготовления образцов вооружения и техники в целом, их отдельных деталей, узлов и агрегатов. Это обусловлено, прежде всего, жесткими условиями функционирования, интенсивной эксплуатацией, необходимостью в быстром восстановлении утраченных рабочих функций. Таким образом, востребованными являются технологии модифицирования поверхности, при которых на обрабатываемой поверхности формируется покрытие с четко определенными свойствами. Сфера применения покрытий различного функционального назначения очень широка: противокоррозионная защита, повышение прочности, электропроводности, тепло- и износостойкость, и тому подобное.

Методы поверхностной обработки позволяют решить вопросы противокоррозионной защиты, повышения износостойкости, улучшения качества деталей машин, минимизации загрязнения окружающей среды, а также многие другие проблемы [3–5].

Методы поверхностной обработки можно разделить на несколько групп. К ним относятся: модифицирование, нанесения пленок и покрытий, комбинированные методы, управление микро топографией поверхности.

Незначительный расход материала покрытия и повышенные характеристики поверхностей деталей обеспечивают перспективность использования покрытий целевого назначения и их внедрение в производственную и ремонтную практику [6, 7]. Однако пока указанные технологии недостаточно распространены из-за значительной себестоимости и технологической сложности.

Поэтому поиск экономически и технологически доступных способов модификации поверхности деталей, узлов и агрегатов является актуальной практической задачей, решение которой позволит повысить их эксплуатационные свойства и расширить сферу применения.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Технологии обработки с нанесением тонкопленочных покрытий, в частности электрохимических, достаточно распространены в оборонной промышленности США. Предприятиями-производителями техники военного и гражданского назначения используется гальваническое нанесение покрытий индивидуальными металлами (никелем, хромом, кадмием, серебром, медью, оловом), анодирование алюминия и его сплавов, химическое осаждение. Система стандартов министерства обороны США (MIL-SPEC) четко регламентирует требования к процессу формирования и свойств (характеристик) полученных тонкопленочных материалов [8].

Примером использования таких покрытий является программа армии США Smart Coatings™ [9]. Исследования направлены на разработку различных покрытий для военной техники. Разработанные покрытия обладают уникальными свойствами. Они обладают высокой устойчивостью к коррозии и чувствительностью к изменению условий окружающей среды. Полученные системы способны изменять окраску. Это является сигналом для логистического персонала о необходимости ремонта или полной замены деталей. При этом также используются электрохимические покрытия, полученные гальваническим методом или анодированием.

В последнее время значительное внимание в разработках реновации, упрочнения и защиты поверхностей деталей уделяется процессам формирования многокомпонентных электролитических покрытий на основе металлов триады железа, легированных дополнительными компонентами. Сочетание ценных свойств сплавообразующих компонентов позволяет получать покрытия с повышенными показателями коррозионной стойкости, микротвердости, износостойкости на деталях из низколегированной стали и чугуна [10, 11]. Однако количество таких работ крайне ограничено, а полученные результаты противоречивы.

Покрытия сплавом Ni-Fe-Mo в работе [12] получали из сульфатно-цитратного электролита на подложках из меди. Выход по току составил 10 %. Покрытия при варьировании толщины от 0,6 до 2,1 мкм содержат 25–40 масс. % Mo. Полученные сплавы имеют кристаллическую структуру и проявляют магнитные свойства.

В серии работ по электроосаждению многокомпонентных сплавов молибдена и вольфрама с металлами подгруппы железа [13–17] для формирования покрытий Ni-Fe-Mo-W исследователями предлагается комплексный цитратный электролит, pH 7,0–7,3 [13]. Процесс проводят с использованием вращающегося дискового электрода при температуре от 25 до 60 °C при плотности тока 25–75 мА/см² [14]. Выход сплава по току не превышает 10 % [15]. По данным авторов, соосаждение компонентов в сплав происходит конкурентно [16]. Анализ морфологии поверхности полученных покрытий на основе СЭМ-изображений свидетельствует, что они являются неравномерными, с большим количеством структур неправильной формы и трещин [17].

Покрытие тернарным сплавом Ni-Fe-Mo кристаллической структуры с магнитными свойствами получены на подложках из меди в сульфатно-

цитратном электролите [18]. Авторы обращают внимание на изменение содержания молибдена в полученных покрытиях от 25 мас. % до 40 мас. % при толщине от 0,6 до 2,1 мкм соответственно.

Практический интерес представляют результаты исследований авторов [19] по электрохимическому синтезу сплавов Fe–Co–W с повышенными физико-механическими и антикоррозионными свойствами. Исследователи отмечают повышение микротвердости покрытия до 1154 единиц (по Виккерсу) с повышением температуры обработки, а при $T \geq 600$ °C микротвердость покрытия Fe–Co–W превышает показатели микротвердости электролитического хрома.

Авторами [20, 21] предложены бинарные покрытия сплавами Fe–Mo (W) и Fe–Cr с содержанием легирующих компонентов на уровне 3–7 %. Для формирования покрытий применяют сульфатные электролиты железа (II) с добавками солей легирующих компонентов. Полученные покрытия характеризуются повышенными механическими свойствами и могут применяться, в частности, для укрепления и восстановления клапанов и наконечников рулевых тяг, а также в ремонтных производствах.

Если говорить о деталях, изготовленные из вентильных металлов и сплавов на их основе, в частности алюминия, то эффективным способом формирования на них покрытий целевого назначения является плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) [22]. Особенностью ПЭО по сравнению с классическим анодированием является оксидирование поверхности в водных растворах электролитов при высоком напряжении под действием кратковременных электрических разрядов. В таких высокоэнергетических режимах за счет реализации электрохимических и термохимических реакций происходит формирование высокоразвитой оксидной матрицы основного металла с инкорпорированными соединениями или переплавами компонентов электролита [23]. Именно технологию ПЭО можно рассматривать как эффективный способ обработки деталей двигателей внутреннего сгорания (ДВС) и цилиндро-поршневой группы ДВС из алюминиевых сплавов (силуминов). Преимуществами данного электрохимического способа формирования покрытий является простота технологического оборудования, нетоксичности рабочих растворов, отсутствие этапа предварительной подготовки деталей, возможность эффективной обработки сложно-профилированных и крупногабаритных изделий.

В 50-е годы XX века фирмой Mahle (Германия) применялось покрытие поршней с алюминия твердым хромом. Для повышения адгезии на этапе предварительной обработки наносили мягкое гальваническое железо, после чего формировали непосредственно слой электролитического хрома. Покрытие получило коммерческое название Chromal. Основным недостатком этого покрытия была возможность расслоения в условиях эксплуатации. Следующим коммерческим продуктом, который использовался в двигателях BMW, Ferrari, Citroen, Porsche и VW Group, стало металлокерамическое покрытие Nikasil, разработанный Mahle в 60-70-е годы XX века. Покрытие "никель-карбид кремния" (Ni-SiC) формировали гальваническим методом с осаждением слоя металлического никеля с последующим насыщением полученной матрицы карбидом кремния. Сформированные покрытия обладают высокими показателями прочности

и маслостойкости, однако из-за сложного и экологически опасного процесса получения данная технология не стала массовой [24].

Следующее поколение покрытий поршневой группы базируется на насыщении поверхностных слоев литейных алюминиевых сплавов кремнием [25]. При этом для изготовления комплектующих используют силумины с различным содержанием кремния, подвергая их обработке различными способами (химическое и травление, электрохимическая обработка). В результате на поверхности обрабатываемой детали формируется керамическое покрытие с повышенной теплостойкостью, прочностью, износостойкостью и коррозионной прочностью. Примерами покрытий этого типа является Lokasil и Alusil (Kolbenschmidt), Silumal (Mahle) или их вариации. Указанные технологии используются ведущими компаниями-производителями автомобилей, в частности Mercedes-Benz, Honda, Porsche, Rolls-Royce Group, General Electric, BMW, Volvo, Jaguar [26]. В то же время в открытых источниках отсутствует информация о составе и технологии получения данных покрытий через коммерческую тайну. Это свидетельствует об актуальности и перспективности исследований по формированию керамикоподобных покрытий на поршневых сплавах.

Возможности реализации этого процесса на примере деталей поршневой группы ДВС приведены в исследованиях [27–32]. В работе [27] предоставлены результаты исследований по использованию технологии ПЭО для укрепления рабочих поверхностей блока цилиндров ДВС. Показано технологическую возможность реализации ПЭО крупногабаритных отливок силуминов с получением качественного оксидного слоя. Авторами [28] исследований показана возможность и перспективы использования технологии ПЭО для ремонта и восстановления геометрии рабочих поверхностей деталей двигателей с силуминов. В работе [29] приведены результаты экспериментально исследований по укреплению поверхности поршня ASP80 из сплава АК12 методом ПЭО в щелочно-силикатном электролите. Во время стендовых испытаний установлено, что интенсивность износа поршня с нанесенным покрытием уменьшается в 2,5 раза. Авторами [30] установлено снижение дорожного и транспортного расхода топлива на 5–7 % при использовании ПЭО-покрытий на поршнях ДВС по сравнению с обычными поршнями двигателя. В работах [31, 32] экспериментально подтверждено повышение эффективности и экономичности ДВС при использовании поршней с теплоизоляционным покрытием оксида алюминия, который получают гальваноударной плазменной обработкой штатных поршней двигателей.

Проведенный анализ позволяет сделать вывод, что способ формирования электрохимических покрытий зависит от типа обрабатываемого материала, а функциональные свойства покрытий – от технологических параметров процесса нанесения.

Тем не менее, подавляющее большинство используемых методов не может обеспечить оптимальное сочетание качественного состава сформированных покрытий и необходимого набора свойств для целевого применения полученных материалов. Прежде всего, это относится к тонкопленочным покрытиям сплавами железа для упрочнения и восстановления изношенных поверхностей из

сталей и чугунов, а также формированию каталитически активных покрытий на деталях поршневой группы ДВС для использования во внутрицилиндровом катализе.

В то же время существуют некоторые положительные результаты, которые относятся к поверхностной модификации конструкционных материалов.

Установлено, что для формирования покрытий многокомпонентными сплавами железа на сталях и чугунах целесообразно использовать комплексные цитратные электролиты с добавками солей тугоплавких металлов [33]. Формирование тернарных покрытий возможно в режиме постоянного тока, а также импульсным электролизом [34]. Соосаждение компонентов в сплав происходит конкурентно. Включение тугоплавких компонентов приводит к повышению функциональных свойств полученных покрытий [35].

Керамикоподобные покрытия на вентильных металлах обладают преимущественно каталитическими свойствами. Возможно допирование оксидных слоев марганцем [36], цирконием [37], металлами триады железа [38]. Для ПЭО-обработки сплавов алюминия целесообразно использовать щелочные электролиты с добавками лигандов для гомогенизации поверхности [39]. Полученные системы перспективны в технологиях экологического катализа [40].

Анализ полученных результатов позволил обосновать выбор оптимальных составов электролитов и режимов электролиза для получения тернарных гальванических и оксидных покрытий с высоким содержанием допантов.

3. Цель и задачи исследования

Цель работы – на основе существующих подходов поверхностной обработки распространенных конструкционных материалов обосновать способ поверхностной обработки конструкционных материалов (сталь, чугун, силумин) с формированием электрохимических покрытий с повышенными функциональными свойствами. Это позволит выбрать оптимальные параметры технологического процесса для формирования функциональных покрытий с варьированным содержанием допирующих компонентов и расширить сферу их применения.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- разработать способы электрохимической обработки наиболее распространенных конструкционных материалов (стали, чугуна, силуминов) с формированием покрытий, допированных дополнительными компонентами;
- исследовать свойства сформированных систем.

4. Методика получения покрытий, исследования их состава и свойств

4.1. Способ получения

Нанесение электрохимических покрытий осуществляли на подложки из стали 3 (Ст 3) (ГОСТ 380, ISO E235-C), серого чугуна СЧ 18 (ГОСТ 1412) и алюминиевого сплава АК12М2МгН (ГОСТ 1583, ISO 185), который используется для изготовления поршней ДВС.

Состав рабочих растворов для нанесения покрытий приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав электролитов и характеристика режимов формирования покрытий

Покрытие	Подложка (основной металл)	№ электролита	Состав электролита	Концентрация компонентов, моль/дм ³
Fe–Mo–W	Ст 3, СЧ 18	№ 1	Fe ₂ (SO ₄) ₃ Na ₂ MoO ₄ Na ₂ WO ₄ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ Na ₂ SO ₄ H ₃ BO ₃	0,1 0,08 0,06 0,3 0,1 0,1
Fe–Co–Mo		№ 2	Fe ₂ (SO ₄) ₃ CoSO ₄ Na ₂ MoO ₄ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ Na ₂ SO ₄ H ₃ BO ₃	0,1 0,15 0,1 0,4 0,1 0,1
Fe–Co–W		№ 3	Fe ₂ (SO ₄) ₃ CoSO ₄ Na ₂ WO ₄ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ Na ₂ SO ₄ H ₃ BO ₃	0,075 0,2 0,08 0,4 0,1 0,1
Al ₂ O ₃ ·CoO _x	AK12M2MгH	№ 4	CoSO ₄ K ₄ P ₂ O ₇	0,1 0,4
Al ₂ O ₃ ·MnO _y		№ 5	KMnO ₄ KOH	0,005 0,05

Тернарные покрытия формировали при плотности тока катодной поляризации 6,5 А/дм² в гальваностатическом режиме и при поляризации униполярным импульсным током. Соотношение времени импульса и паузы составляло 10/20 мс. В качестве анодов использовали прямоугольные пластины из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, соотношение площади катода и анода составляло 1:10.

Оксидные покрытия на силумине формировали методом ПЭО в режиме постоянного тока при плотности тока анодной поляризации 5 А/дм².

Температуру рабочих растворов поддерживали в интервале 20–25 °С.

Поверхность образцов к нанесению покрытий подготавливали механической обработкой, обезжириванием, травлением и промыванием после каждой технологической операции (табл. 2).

Таблица 2

Растворы для подготовки поверхности к формированию покрытий

Материал образца	Обезжиривание, г/дм ³	Химическое травление
Ст 3	NaOH – 10–15	смесь H ₂ SO ₄ и HCl (1:1)
СЧ 18	Na ₂ CO ₃ – 30–40	
	Na ₃ PO ₄ – 20–70	
AK12M2MgH	Na ₂ SiO ₃ – 3–5	5–10 % NaOH
	NaOH – 8–12	
	Na ₂ HPO ₄ – 20–50	
	Na ₂ SiO ₃ – 25–30	

Лабораторная установка для формирования покрытий включала: источник постоянного тока, электролитическую ячейку с принудительным перемешиванием электролита, рабочие электроды, датчик температуры. Для нанесения покрытий в импульсном режиме в систему вводили потенциостат ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8. При формировании оксидных покрытий дополнительно использовали систему охлаждения электролитической ячейки и приборы контроля рабочих параметров процесса.

4. 2. Методы исследований полученных покрытий

Морфологию поверхности сформированных покрытий исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) ZEISS EVO 40XVP (Германия). Топографию поверхностных слоев изучали методом атомно-силовой микроскопии на микроскопе НТ-206, зонд CSC-37. Химический состав покрытий определяли с использованием энерго-дисперсионного спектрометра Oxford INCA Energy 350 (Великобритания) с интегрированной программной средой SmartSEM. Исследование физико-механических свойств проводили с использованием микротвердомера ПМТ-3 и металлографического микроскопа НЕОРНОТ-21.

Фазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 в монохроматизированном Co-K α излучении ($\lambda=1,7902 \text{ \AA}$). Определение фаз проводили путем сравнения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей экспериментальной кривой с данными электронной картотеки PCPDFWIN.

Каталитическую активность оксидных покрытий тестировали во время стендовых испытаний в процессе сгорания и каталитического превращения токсичных веществ в цилиндре двигателя внутреннего сгорания.

5. Результаты формирования покрытий на распространенных конструкционных материалах

5. 1. Электрохимическая обработка нелегированной стали и серого чугуна

Сформированные на Ст. 3 и СЧ 18 покрытия Fe-Mo-W не имеют трещин и является равномерными по всей площади образцов. Поверхность сплавов состоит из агломератов зерен сферической формы (рис. 1, а), что можно объяс-

нить включением вольфрама в состав покрытий. Суммарное содержание тугоплавких компонентов в поверхностных слоях составляет 35 – 37 ат. % (в пересчете на металл).

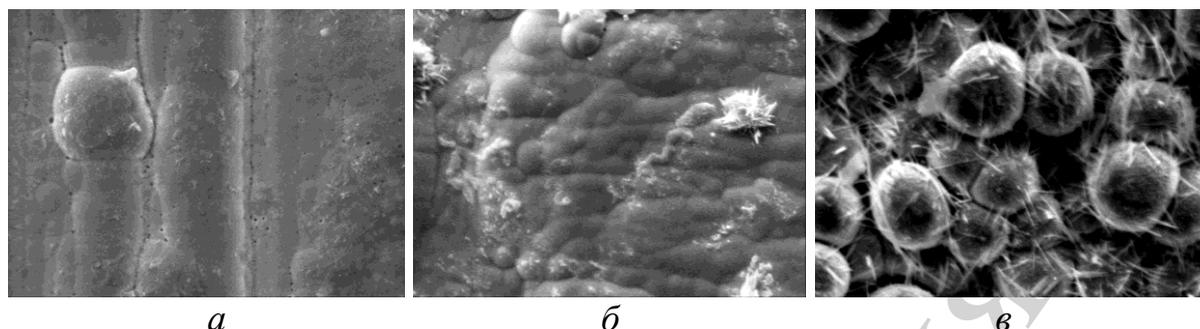


Рис. 1. СЭМ-изображения покрытий многокомпонентными сплавами железа и кобальта с тугоплавкими компонентами:
a – Fe–Mo–W, *б* – Fe–Co–W, *в* – Fe–Co–Mo. Увеличение $\times 2000$

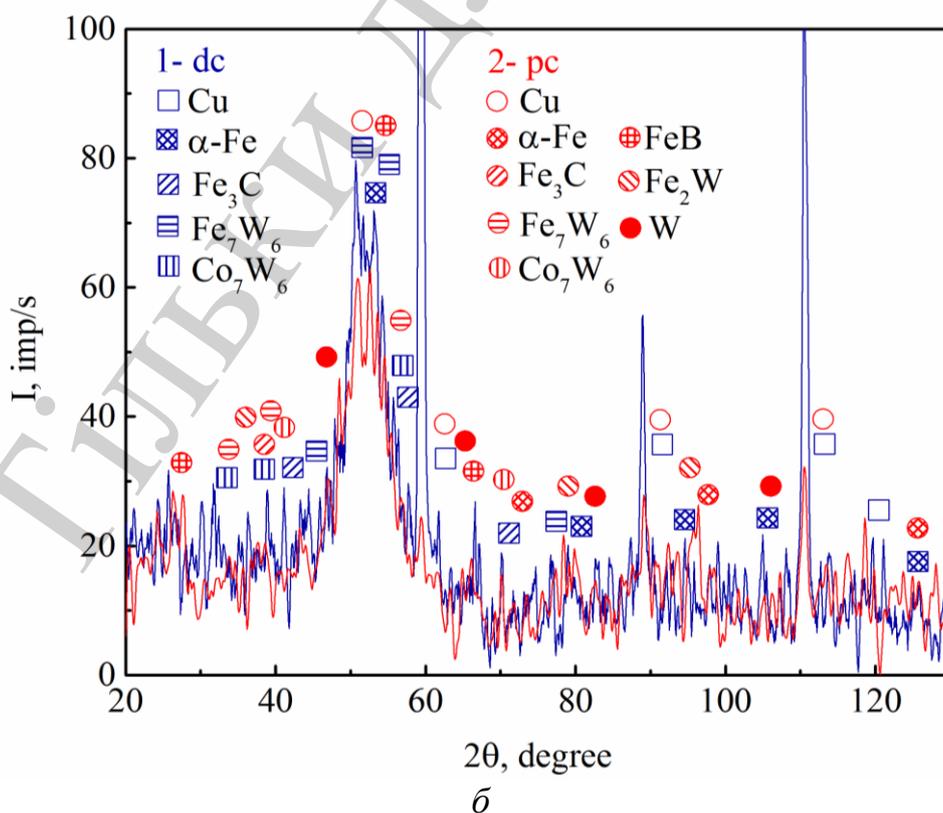
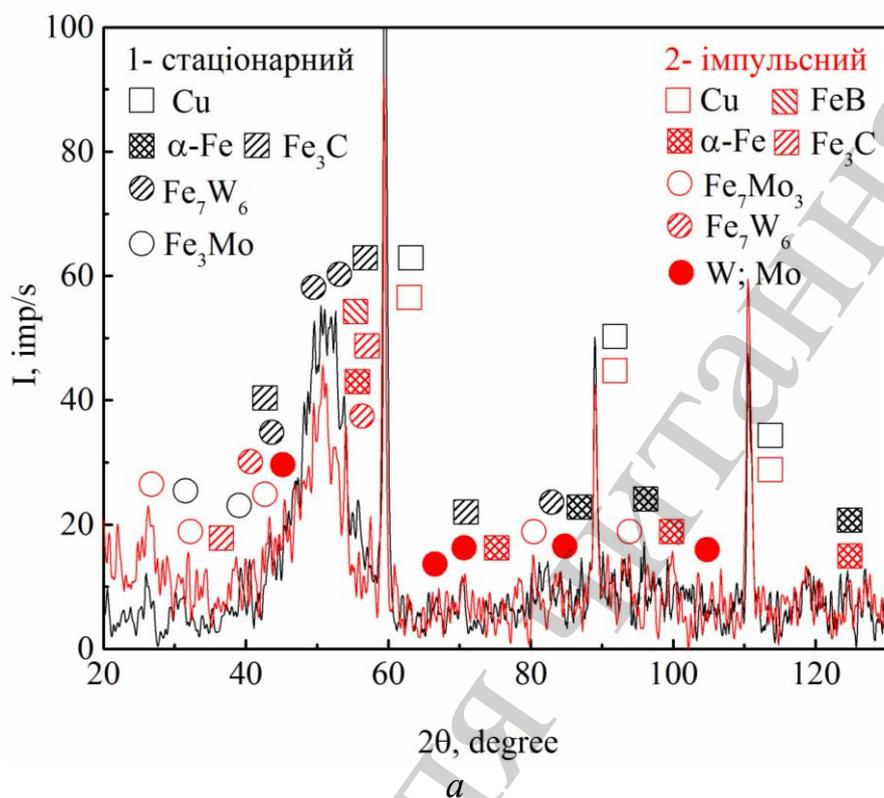
При формировании покрытий сплавом Fe–Co–W происходит конкурентное осаждение железа с кобальтом и вольфрамом. В указанных режимах электролиза возможно получение покрытий с низкой пористостью, равномерным распределением элементов по поверхности, содержанием W до 6 – 12 ат. % и кобальта до 32–47 ат. %. Морфология поверхности покрытий Fe–Co–W является микроглобулярной и образована агломератами зерен сферической формы размером до 1 мкм (рис. 1, *б*).

Конкурентное соосаждение Co с Mo при формировании сплава Fe–Co–Mo отображается обогащением покрытий кобальтом за счет молибдена при увеличении концентрации компонентов электролита. Содержание молибдена в полученных покрытиях может достигать 15–31 ат. % при концентрации Co на уровне 26–48 ат. %. Морфология покрытий Fe–Co–Mo изменяется от мелкокристаллической к глобулярной при повышении плотности катодного тока (рис. 1, *в*). Покрытия характеризуются макронеоднородностью, о чем свидетельствует существенное отличие содержания компонентов на выступах и во впадинах. Переход к импульсному току позволяет получать более равномерное распределение легирующих компонентов в поверхностных слоях покрытий.

Сформированные покрытия демонстрируют повышенное коррозионное сопротивление в средах различной кислотности, что объясняется химическим составом полученных поверхностных слоев. В кислой и нейтральной среде на поверхности образуются оксиды тугоплавких металлов (молибдена и вольфрама). Это повышает склонность модифицированной поверхности к пассивации и сопротивлению питтингу. Торможение коррозионного разрушения в щелочной среде происходит благодаря формированию на поверхности сплавов нерастворимых гидроксидов железа, что затрудняет доступ деполяризатора (кислорода). Это подтверждается результатами экспериментальных исследований указанных свойств, изложенными на работе [41]. Определено, что по глубинным показателям коррозии предложенные тернарные покрытия относятся к классу «устой-

чивых» в кислой среде и «весьма устойчивых» в нейтральной и щелочной средах.

Тернарные покрытия Fe и Co с Mo и W содержат упрочняющие фазы соединений тугоплавких металлов (рис. 2).



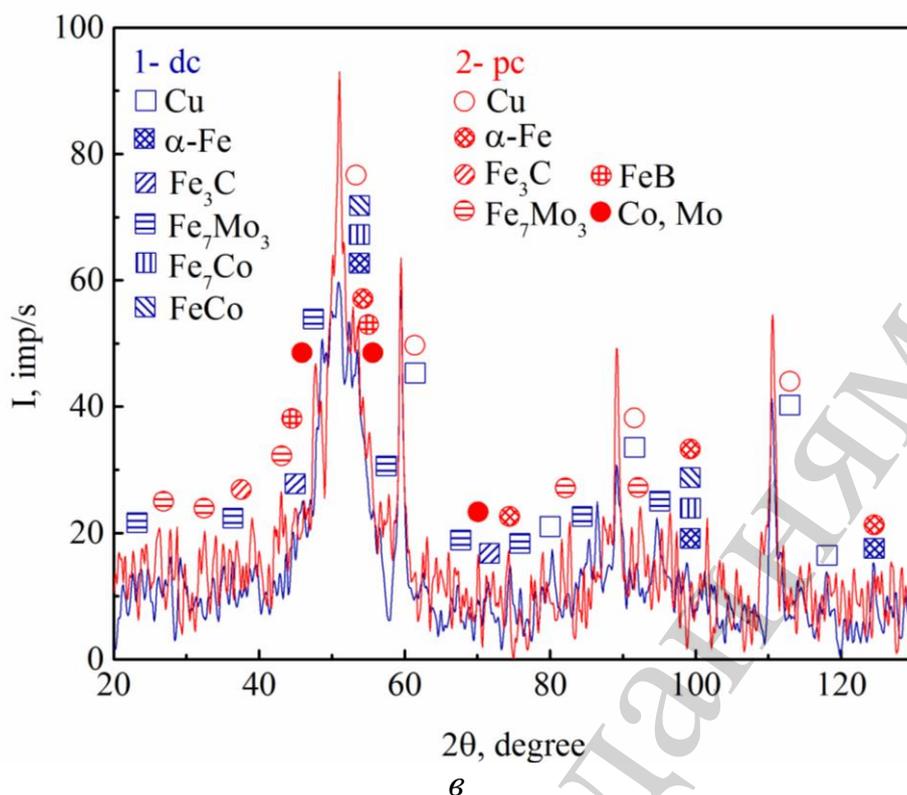


Рис. 2. Дифрактограммы сплавов, полученных стационарным (1) и импульсным (2) током: *a* – Fe–Mo–W, *б* – Fe–Co–W, *в* – Fe–Co–Mo. DC – постоянный ток, PC – импульсный ток

Исходя из фазового состава, такие системы можно рассматривать как композиционные. Такие системы должны демонстрировать повышенную поверхностную прочность и твердость.

Полученные покрытия сплавами Fe–Mo–W, Fe–Co–W и Fe–Co–Mo имеют хорошую адгезию к материалу основы (подложке) и сохраняют ее при механических нагрузках. Прочность сцепления покрытий с основным металлом определяли методами полировки кругами с бязи, фетра и других материалов с использованием паст на основе оксида хрома с органическими примесями, при изломе под углом 90° , а также при нагревании до температуры $100\text{--}200^\circ\text{C}$ с выдержкой покрытия при этой температуре течение не менее 1 ч и последующим охлаждением на воздухе согласно ГОСТ 9.302-88 (ИСО 1463-82, ИСО 2064-80, ИСО 2106-82) [35, 41].

Указанные тернарные покрытия по показателям микротвердости в 2,5 – 3,5 раза превосходят материал подложки (Ст 3, СЧ18) (рис. 3).

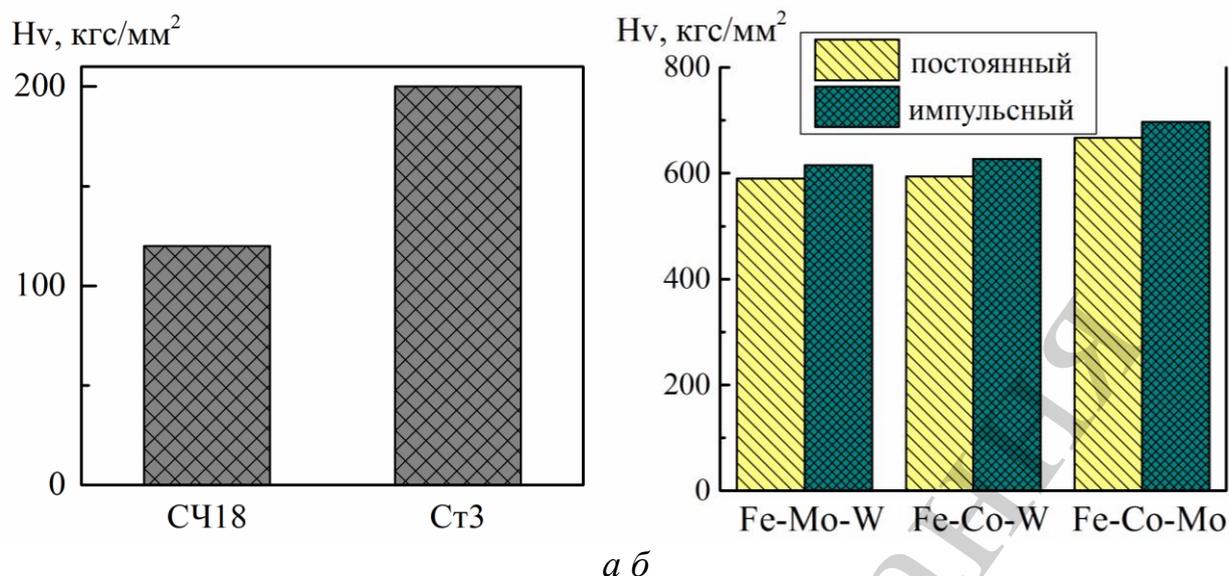


Рис. 3. Микротвердость: *a* – основного металла (подложки);
б – тернарных покрытий, полученных постоянным и импульсным током

Сплавы Fe–Co–W и Fe–Co–Mo демонстрируют также магнитные свойства за счет присутствия в их составе кобальта [42].

Покрытия Fe–Mo–W были использованы для восстановления изношенной чугунной колодки (рис. 4) с последующим тестированием антифрикционных свойств (коэффициента трения) полученной поверхности.



Рис. 4. Колодка из чугуна СЧ18 с покрытием Fe–Mo–W (*a*) и колодка без покрытия (*б*)

Триботехнические свойства полученного покрытия оценивали коэффициенту трения $f_{тр}$, а также показателям износостойкости по сравнению с образцами СЧ 18 без покрытия (рис. 5).

Исследования на серийной машине 2070 СМТ-1 при ступенчатой нагрузке

сопряженных образцов от 0,2 кН до 0,8 кН по схеме «диск – колодка» доказали, что коэффициент трения для восстановленной поверхности в 3–4 раза ниже, чем для основного металла СЧ18, где Δm – изменение массы образцов при испытаниях.

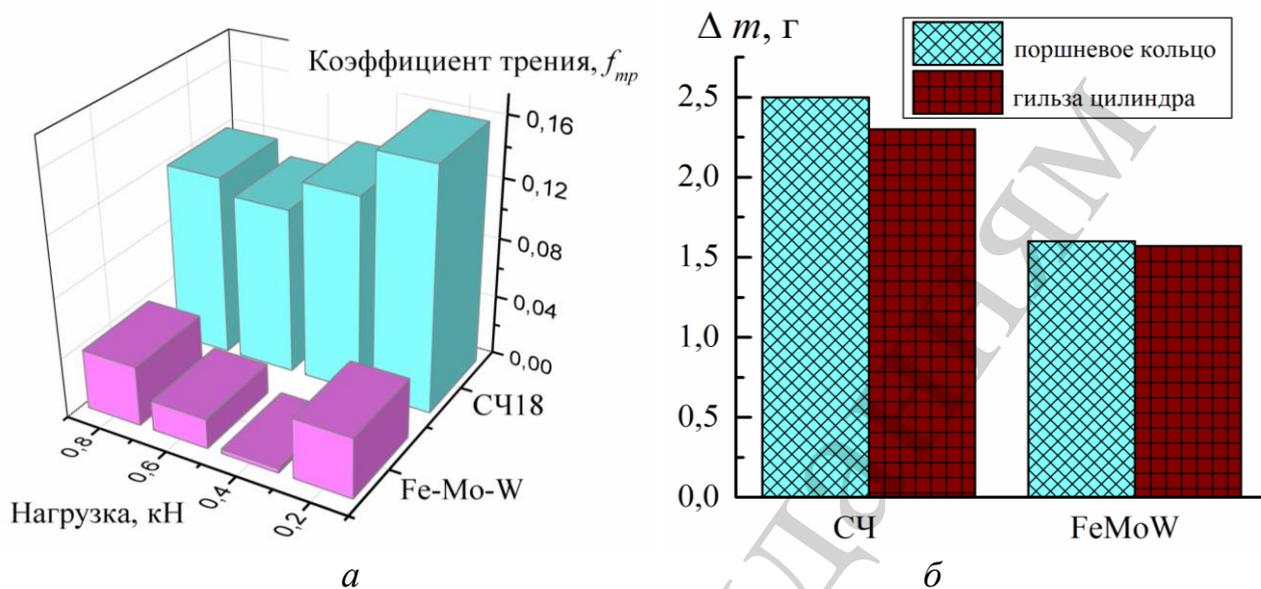


Рис. 5. Сравнительная характеристика показателей серого чугуна и покрытия Fe–Mo–W при испытаниях образцов сопряжения «поршневое кольцо – гильза цилиндра»: *а* – коэффициент трения, *б* – износостойкость

Таким образом, электролитические покрытия сплавами железа и кобальта с тугоплавкими металлами по совокупности физико-механических и эксплуатационных свойств могут быть рекомендованы для эффективного восстановления и упрочнения изношенных поверхностей из нелегированной стали и чугуна в технологиях эксплуатации и ремонта.

5. 2. Плазменно-электролитическая обработка поршневого сплава АК12М2МгН

Оксидированием силумина АК12М2МгН (АЛ25) в щелочных растворах электролитов 4 и 5 (табл. 1) на образцах поршневого сплава получены равномерные оксидные покрытия с содержанием кобальта или марганца. Последовательным оксидированием в указанных электролитах можно получить смешанный слой оксидов марганца и кобальта.

Морфология поверхности смешанных оксидных покрытий меняется с инкорпорацией металлов-допантов в матрице оксида алюминия. Включение кобальта происходит в виде сферических островковых структур синевioletового цвета. В процессе оксидирования такие мозаичные структуры равномерно покрывают всю поверхность образца. Содержание кобальта в поверхностных оксидных слоях достигает 24 ат. % (рис. 6, *а*).

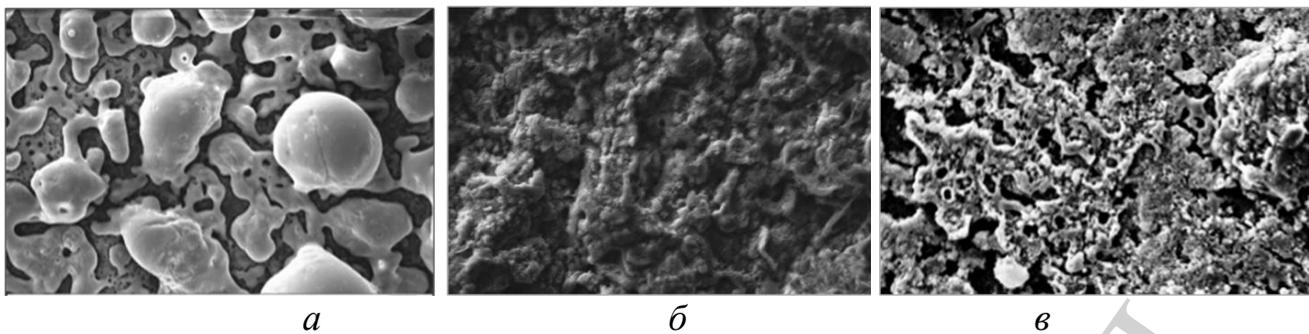
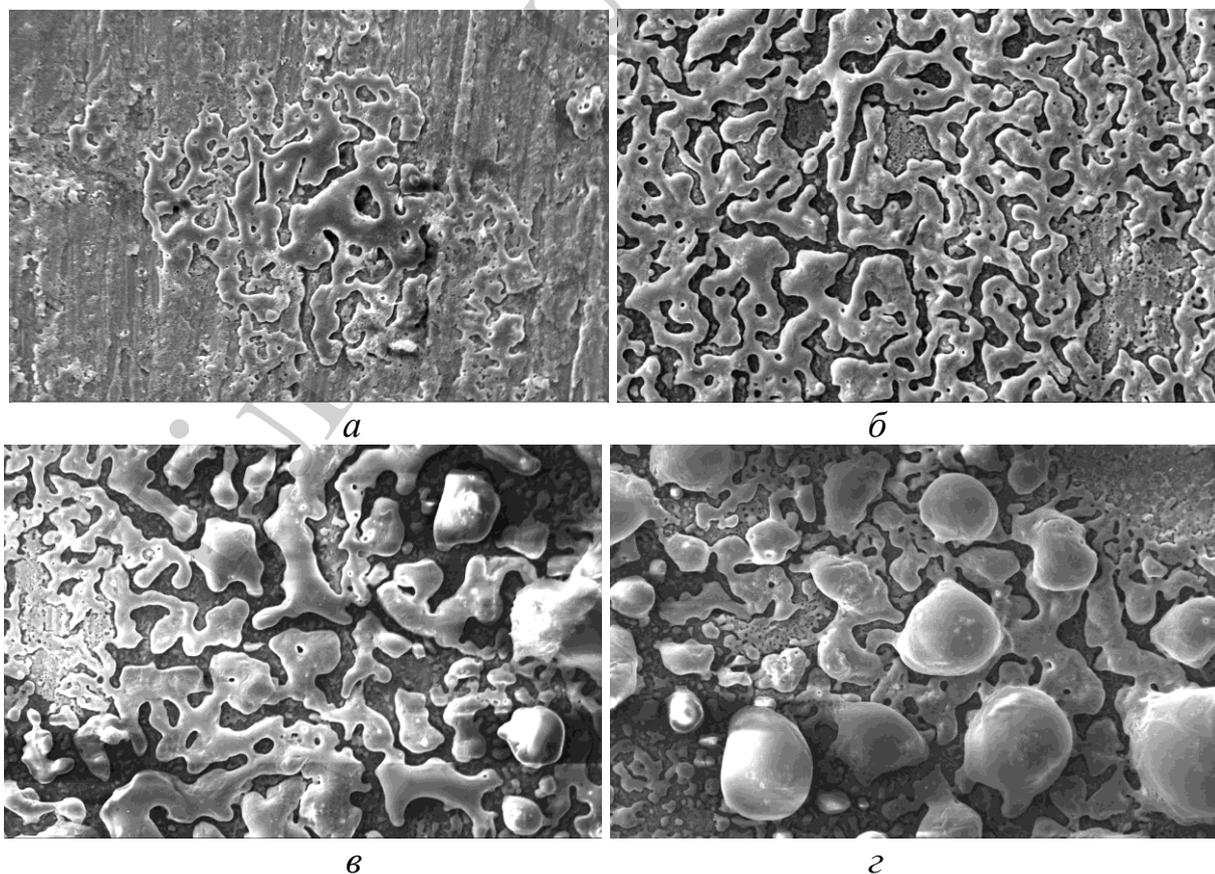


Рис. 6. СЕМ-изображение оксидных покрытий на АК12М2МгН
a – $\text{Al|Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$, *б* – $\text{Al|Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_y$, *в* – $\text{Al|Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x, \text{MnO}_y$.
 Увеличение $\times 1000$

ПЭО силумина в марганецсодержащем щелочном электролите обеспечивает формирование равномерного коричнево-черного оксидного слоя с содержанием марганца до 35 ат. %. Поверхность покрытия является микроглобулярной. На ней визуализированы значительное количество конгломератов, образованных мелкими сфероидами (рис. 6, б). Двухстадийное оксидирование с формированием слоя смешанных оксидов кобальта и марганца позволяет получить мелкодисперсное пористое покрытие. Суммарное содержание допанта в составе поверхностных слоев достигает 25–30 ат. % (рис. 6, в).

С увеличением времени обработки изменяется морфология и состав формируемого оксидного слоя (на примере покрытий, допированных кобальтом) (рис. 7, 8).



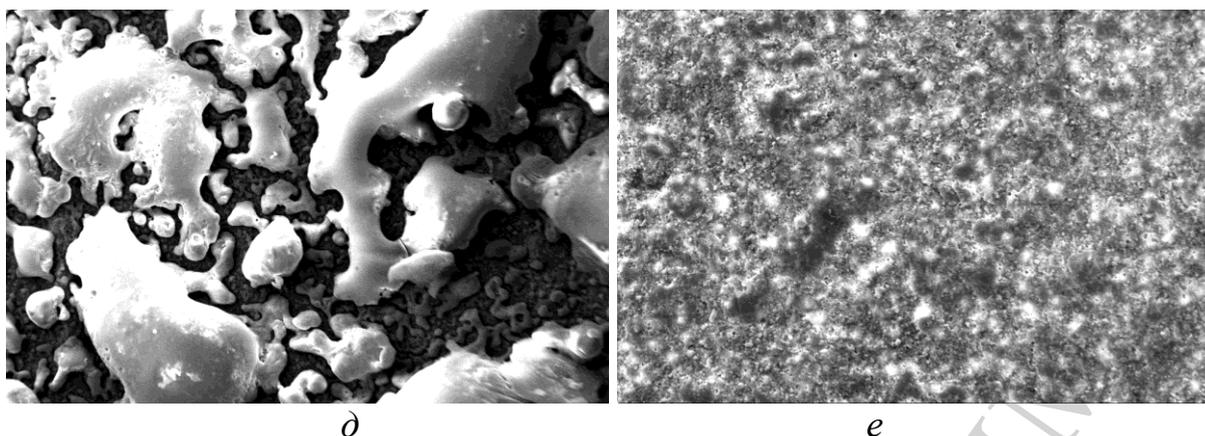


Рис. 7. Морфология оксидных покрытий $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$, сформированных на АК12М2МгН в течение, мин.: *a* – 15, *b* – 20, *в* – 30, *г* – 40, *д* – 55, *e* – 60. Увеличение $\times 500$

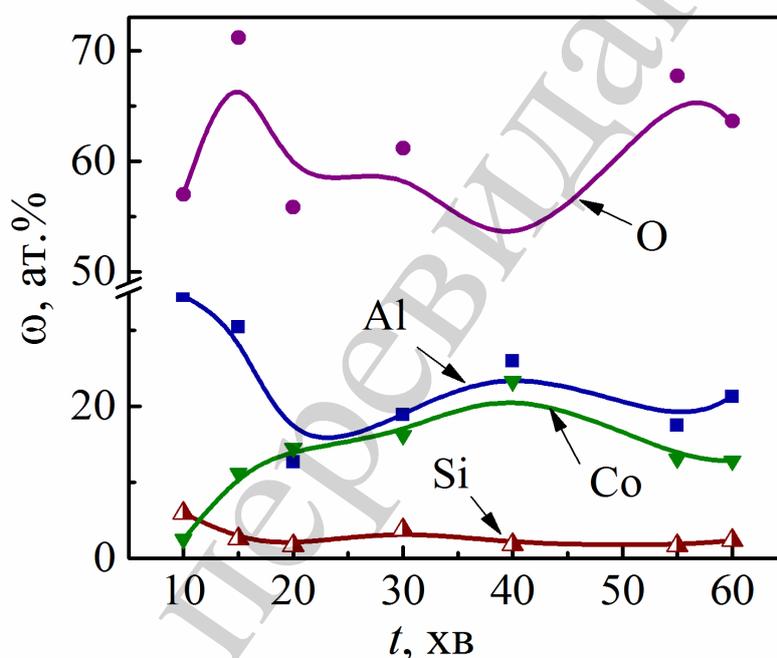


Рис. 8. Изменение химического состава покрытий $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$ от времени ПЭО

В работах [41, 43] также было рассмотрено влияние различных параметров на морфологию, состав и свойства модифицированной поверхности поршневого силумина.

Результаты рентгеноструктурного анализа модифицированной поверхности поршневого силумина АК12М2МгН свидетельствуют, что в поверхностных слоях оксидированного сплава кроме алюминия присутствуют фазы Si и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а сформированные покрытия содержат оксиды металлов-допантов (рис. 9). Интенсивность линий на дифрактограммах является отражением количественного состава полученных систем.

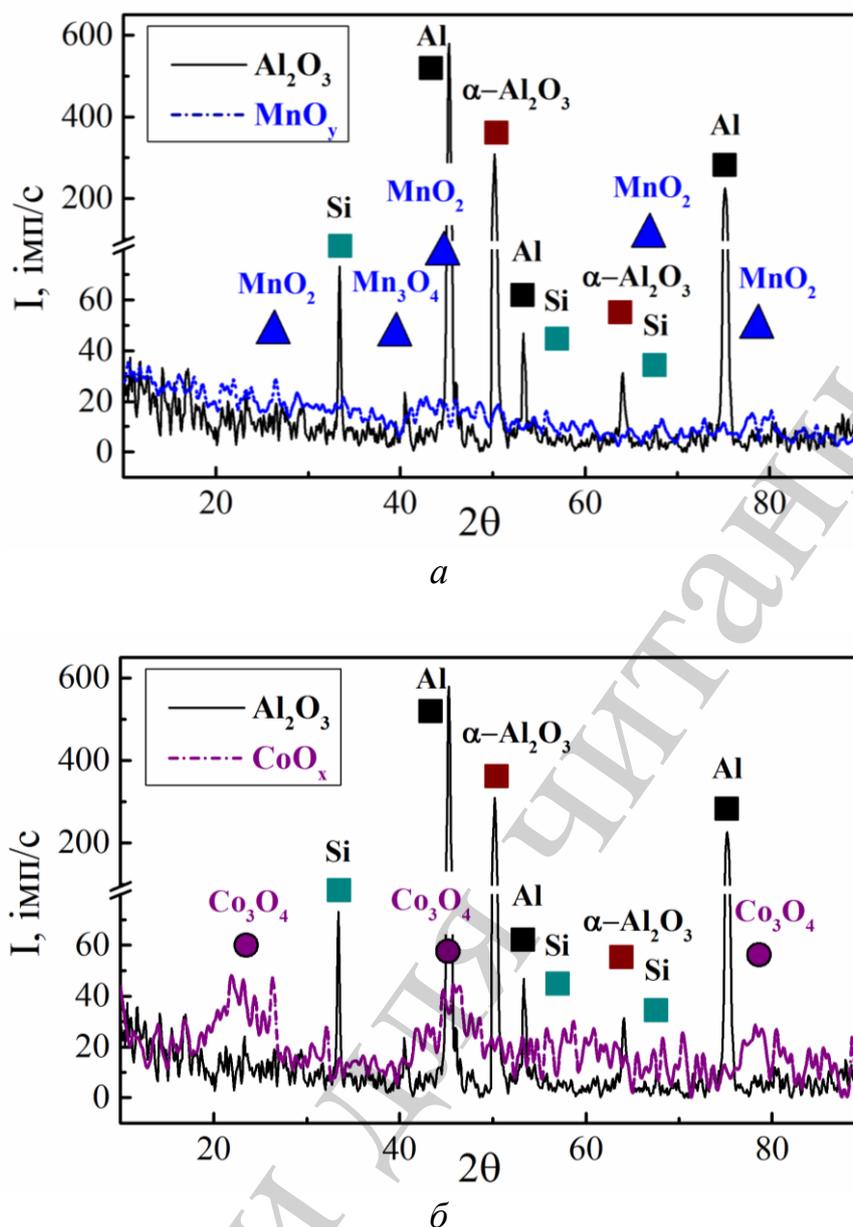


Рис. 9. Рентгенограммы керамикоподобных покрытий, сформированных на АК12М2МгН: *a* – $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_y$, *б* – $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$

Полученные оксидные покрытия имеют высокую степень развития поверхности в сочетании со значительным содержанием допантов в составе оксидного покрытия. Это является предпосылками высокой каталитической активности полученных систем [44].

Следует отметить, что соединения поверхностного слоя модифицированной поверхности ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, оксиды марганца и кобальта) характеризуются высокой термической стабильностью. А особенности формирования ПЭО-покрытия обеспечивают высокую адгезию формируемого оксидного слоя с обрабатываемым материалом. Это позволяет использовать полученные покрытия $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_y$ в условиях работы камеры сгорания двигателя при повышенных температурах, давлении, высоких механических нагрузках.

Тестирование оксидных ПЭО-систем в модельной реакции превращения оксида углерода (II) в CO_2 показало [44], что их активность (температура воспламенения, температура полного превращения) аналогична платиновому катализатору и превышает показатели оксида алюминия.

Полученные результаты коррелируют с данными для оксидных ПЭО-систем на сплавах алюминия и других вентильных металлах [4, 43–45].

Апробация возможности использования разработанной технологии для плазменно-электролитической обработки поршней ДВС осуществлялась путем ПЭО поршня двигателя КамАЗ-740 с формированием оксидных покрытий на крышке поршня [46] (рис. 10).



Рис. 10. Поршень КамАЗ-740 с нанесенным покрытием:
a – $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_y$, *б* – $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$ [46]

Фазовая структура модифицированной поверхности силумина в сочетании с развитой поверхностью и значительным содержанием оксидов каталитических компонентов является предпосылкой повышения функциональных свойств сформированных покрытий.

При тестировании покрытий во время стендовых испытаний одноцилиндрового безнаддувного дизеля [46] установлено снижение часового расхода топлива в пределах 1–4 %. Более высокие показатели топливной экономичности демонстрирует поршень с покрытием нестехиометрическими оксидами марганца. Более высокую каталитическую активность проявляют смешанные оксидные системы с кобальтом. Поршень с покрытием $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$ позволяет снизить выбросы NO_x в пределах 10 % и CO – 15–18 %, тогда как для Mn-содержащих оксидных покрытий эти показатели существенно ниже.

6. Обсуждение результатов формирования электрохимических покрытий на распространенных конструкционных материалах

Наблюдаемые различия рельефа поверхности тернарных покрытий при прочих равных условиях связаны, в том числе, и с разницей фазового состава

тонкопленочных материалов. Так, например, рельеф поверхности покрытий Fe–Mo–W подобен Fe–Co–W. Это объясняется наличием интерметаллидов железа с тугоплавкими металлами и соединениями вольфрама с кобальтом и железом в составе сформированных покрытий. То есть металл-аморфизатор (молибден и вольфрам) связывают основу сплава и способствуют формированию относительно равномерной микроглобулярной поверхности. В то же время для электрохимических покрытий сплавом Fe–Co–Mo визуализируются участки различной морфологии. А именно кристаллической (фазы Fe₇Co, FeCo) и глобулярной (Fe₇Mo). Поэтому для сплава Fe–Co–Mo характерна комбинация каталитических, магнитных свойств с повышенной микротвердостью [38].

Определяющими эксплуатационными характеристиками электрохимических покрытий является адгезия к материалу подложки и микротвердость. Также известно, что на триботехнические характеристики контактных поверхностей и особенно узлов трения непосредственно влияют шероховатость, степень дисперсности и фазовый состав поверхностных слоев.

Более высокие антифрикционные свойства электролитических покрытий железа и кобальта объясняются включением тугоплавких металлов в состав сплавов и их аморфной структурой. Кроме того морфология, топография покрытий и их пористость являются дополнительными факторами повышения антифрикционных свойств за счет дополнительного удержания материалов смазки в углублениях и порах покрытий.

Результаты триботехнических испытаний обуславливают целесообразность использования электролитических покрытий многокомпонентными сплавами железа на сталях и чугунах в парах трения, особенно при условии нанесения покрытия на контактные поверхности сопряженных деталей. Это обеспечит оптимальные триботехнические характеристики контактных деталей с минимальным износом и антифрикционным взаимодействием и обеспечит увеличение эксплуатационного срока материалов.

Анализ полученных результатов позволяет рекомендовать многокомпонентные покрытия сплавами железа и кобальта с молибденом и вольфрамом для упрочнения поверхностей из низколегированных сталей, и, особенно, серых чугунов, что позволит существенно повысить их характеристики.

Инкорпорация допантов (кобальта, марганца) в поверхностные слои покрытия существенно меняет их морфологию и обуславливает формирование объемных структур с высокой удельной поверхностью [43]. Это подтверждается как анализом СЭМ изображений (рис. 6, 7), так и результатами исследования поверхности покрытий контактным методом [36].

Формирование керамикоподобных ПЭО-структур происходит в неравновесных условиях, о чем свидетельствует аморфное гало на углах $2\theta \sim 20^\circ$ на рентгенограммах, а также образование оксидов металлов-допанта различной валентности.

Использование керамикоподобных покрытий поршня ДВС приводит к снижению температуры зажигания топливной смеси. За счет теплоизоляционных свойств слоя каталитического покрытия для всех исследованных оксидных систем уменьшается расход воздуха по сравнению с поршнем с необработанным

ной поверхностью. Благодаря особенностям процессов каталитического горения топлива в пристеночных зонах камеры сгорания ДВС сокращается фаза неуправляемого горения топлива и время его сгорания [42].

Снижение температуры горения исключает возможность участия азота воздуха в газо-фазовых реакциях. Указанные особенности процесса горения и каталитические процессы в поверхностных оксидных слоях поршня обеспечивают снижение количества токсичных газовых выбросов двигателя.

Таким образом, ПЭО-обработка поршней ДВС позволяет формировать марганец- и кобальтосодержащие керамикоподобные покрытия с высокими каталитическими свойствами. Указанные системы могут найти применение в технологиях внутрицилиндрового катализа с целью снижения токсичности выбросов двигателей и повышения их топливной экономичности, в частности двигателей поршн которых изготовлены из силумина АК12М2МгН.

Ограничения данного исследования связаны с необходимостью изучения влияния различных факторов на процесс поверхностной обработки указанных конструкционных материалов.

Перспективы дальнейших исследований связаны с адаптацией предложенной технологии для поверхностной обработки других конструкционных материалов и расширения спектра используемых допантов. Это позволит повысить эффективность метода поверхностной электрохимической обработки и расширить сферу использования смешанных оксидных систем.

7. Выводы

1. Разработан способ электрохимической обработки нелегированных сталей и чугунов с формированием тонкопленочных покрытий железа и кобальта, содержащих до 37 ат. % тугоплавких компонентов (в пересчете на металл). Полученные покрытия по показателям микротвердости в 2,5–3,5 раза превосходят обрабатываемый материал и имеют более высокие антифрикционные характеристики. Коэффициент трения для модифицированной поверхности является в 3–4 раза ниже, чем для основного металла. Сочетание физико-механических и эксплуатационных свойств позволяет рекомендовать тернарные сплавы железа для упрочнения и восстановления изношенных поверхностей из нелегированной стали и чугуна.

2. Предложен способ поверхностной обработки поршневых силуминов в щелочных электролитах методом ПЭО. Показано, что в предложенных режимах возможно формирование равномерных плотных керамикоподобных покрытий с высокой адгезией к обрабатываемому материалу. Благодаря инкорпорации оксидов марганца и кобальта в состав поверхностных слоев модифицированная поверхность обладает каталитической активностью. Полученные оксидные системы, допированные марганцем, демонстрируют снижение часового расхода топлива в пределах 1–4 %. Керамикоподобное покрытие с кобальтом позволяет снизить выбросы NO_x в пределах 10 % и выбросы CO до 15–18 %.

Литература

1. Инженерия поверхности деталей: монография / Суслов А. Г., Безъязычный В. Ф., Панфилов Ю. В., Бишутин С. Г. М.: Машиностроение, 2008. 320 с.
2. Колмыков Д. В., Гончаров А. Н. Комбинированные методы упрочнения // Вісник Сумського національного аграрного університету. 2012. Вип. 6 (24). С. 46–50.
3. Meille V. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces // Applied Catalysis A: General. 2006. Vol. 315. P. 1–17. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.08.031>
4. Aluminum- and titanium-supported plasma electrolytic multicomponent coatings with magnetic, catalytic, biocide or biocompatible properties / Rudnev V. S., Lukiyanchuk I. V., Vasilyeva M. S., Medkov M. A., Adigamova M. V., Sergienko V. I. // Surface and Coatings Technology. 2016. Vol. 307. P. 1219–1235. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.060>
5. Сахненко Н. Д., Ведь М. В., Майба М. В. Конверсионные и композиционные покрытия на сплавах титана: монография. Харьков: НТУ «ХПИ», 2015. 176 с.
6. Электроосаждение двойных и тройных сплавов железа из цитратных электролитов / Каракуркчи А. В., Ведь М. В., Сахненко Н. Д., Зюбанова С. И., Ермоленко И. Ю. // Нанотехнологии: наука и производство. 2014. № 3 (30). С. 24–27.
7. Ресурсозаощаджувальна технологія відновлення зношених деталей / Сахненко М. Д., Ведь М. В., Каракуркчі Г. В., Єрмоленко І. Ю., Зюбанова С. І. // Інтегровані технології та ресурсозбереження. 2013. № 2. С. 9–13.
8. MIL-STD-1501D. Finishes, Coatings, And Sealants, for the Protection of Aerospace Weapons Systems. Department of Defense Standard Practice, 2005. 14 p.
9. Zunino J., Battista L., Colon N. U.S. Army Development of Active Smart Coatings™ System for Military Vehicles // NSTI-Nanotech. 2005. Vol. 3. P. 387–390.
10. Tribological and corrosive characteristics of electrochemical coatings based on cobalt and iron superalloys / Tsyntсарu N., Dikusar A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobanova Z., Sidel'nikova S. et. al. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2009. Vol. 48, Issue 7-8. P. 419–428. doi: <https://doi.org/10.1007/s11106-009-9150-7>
11. Electroplating and functional properties of Fe-Mo and Fe-Mo-W coatings / Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Karakurkchi A. V., Yermolenko I. Yu. // Issues of Chemistry and Chemical Technology. 2015. Vol. 5-6. P. 53–60.
12. Electrodeposition of Ni-W, Ni-Mo and Ni-Mo-W Alloys from Pyrophosphate Baths / Cesiulis H., Donten M., Donten M. L., Stojek Z. // Materials Science (Medziagotyra). 2001. Vol. 7, Issue 4. P. 237–241.
13. Podlaha-Murphy E. J. Electrodeposition of Ni-Fe-Mo-W Alloys // 1st Quarterly Report. AESF Research Project #R-117. NASF Surface Technology White Papers. 2013. Vol. 77, Issue 12. P. 11–17. doi: <http://doi.org/10.13140/RG.2.2.10596.27529>

14. Podlaha-Murphy E. J. Electrodeposition of Ni-Fe-Mo-W Alloys // 2nd Quarterly Report. AESF Research Project #R-117. NASF Surface Technology White Papers. 2013. Vol. 77, Issue 12. P. 18–27. doi: <http://doi.org/10.13140/RG.2.2.11435.13602>
15. Podlaha E. J. Induced Codeposition // Journal of The Electrochemical Society. 1997. Vol. 144, Issue 5. P. 1672–1680. doi: <https://doi.org/10.1149/1.1837658>
16. Podlaha-Murphy E. J., Kola A. Electrodeposition of Ni-Fe-Mo-W Alloys // 4th thru 6th Quarterly Reports October. AESF Research Project #R-117. NASF Surface Technology White Papers. 2014. Vol. 79, Issue 2. P. 1–14. doi: <http://doi.org/10.13140/RG.2.2.24273.63847>
17. Sun S., Bairachna T., Podlaha E. J. Induced Codeposition Behavior of Electrodeposited NiMoW Alloys // Journal of The Electrochemical Society. 2013. Vol. 160, Issue 10. P. D434–D440. doi: <https://doi.org/10.1149/2.014310jes>
18. Nabiyouni G., Saeidi Sh., Kazeminezhad I. Magnetic and nanostructural characteristics of electrodeposited supermalloy (Ni-Fe-Mo) thin films // Research and Reviews in Materials Science and Chemistry. 2012. Vol. 1, Issue 1. P. 1–14.
19. Friction and wear behavior of electrodeposited amorphous Fe-Co-W alloy deposits / He F.-J., Lei J.-T., Lu X., Huang Y.-N. // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2004. Vol. 14, Issue 5. P. 901–906.
20. Применение электроосажденных бинарных покрытий на основе железа для упрочнения и восстановления деталей машин / Летов С. С., Серебровский В. В., Афанасьев Е. А., Молодкин А. Ю., Степашов Р. В. // Инструмент и технологии. 2011. № 34. С. 26–32.
21. Реновация машиностроительной и сельскохозяйственной техники гальваническими железохромистыми покрытиями с применением цементации / Гадалов В. Н., Сафонов С. В., Серебровский В. И., Скрипкина Ю. В., Горецкий В. В. // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2013.
22. Electrolytic plasma technology: Science and engineering – An overview / Gupta P., Tenhundfeld G., Daigle E. O., Ryabkov D. // Surface and Coatings Technology. 2007. Vol. 201, Issue 21. P. 8746–8760. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.11.023>
23. Surface Engineering of Light Alloys: Aluminium, Magnesium and Titanium Alloys / H. Dong (Ed.). Elsevier, 2010. 680 p.
24. Goodman J. Nikasil and Alusil // Engine Professional. 2008. P. 18–22.
25. Krug P., Kennedy M., Foss J. New Aluminum Alloys for Cylinder Liner Applications // SAE Technical Paper Series. 2006. doi: <https://doi.org/10.4271/2006-01-0983>
26. Alusul – Cylinder Blocks for the new AUDI V6 and V8 SI Engines. KS Aluminium Technologie AG. Germany, Neckarsulm: Kolbenschmidt Pierburg Group.
27. О применении технологии микродугового оксидирования для ремонта и восстановления изделий из силуминов / Криштал М. М., Ясников И. С.,

Ивашин П. В., Полуниин А. В. // Вестник Самарского Университета. Аэрокосмическая Техника, Технологии и Машиностроение. 2012. № 3 (34). С. 225–228.

28. Криштал М. М., Ивашин П. В., Коломиец П. В. Использование технологии микродугового оксидирования при разработке ДВС с блоком цилиндров из алюминиевого сплава // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2010. Т. 12, № 4. С. 242–246.

29. Бутусов И. А., Дударева Н. Ю. Исследование влияния микродугового оксидирования на износостойкость поршня ДВС // Наука и образование. 2013. № 9. С. 127–144. doi: <https://doi.org/10.7463/0913.0606017>

30. Степанов В. А. Улучшение эксплуатационных показателей автомобилей микродуговым оксидированием днищ поршней двигателей // Science and world. 2014. № 1 (5). С. 115–117.

31. Марченко А. П., Шпаковский В. В. Влияние корундового слоя на рабочих поверхностях поршней на процесс сгорания в ДВС // Двигатели внутреннего сгорания. 2011. № 2. С. 24–28.

32. Марченко А. П., Шпаковский В. В., Пильов В. В. Підвищення економічності бензинового двигуна на різних режимах роботи при застосуванні частково-динамічної теплоізоляції поршнів // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". Сер.: Транспортне машинобудування. 2013. № 32. С. 106–110.

33. Karakurkchi A. V. Functional properties of multicomponent galvanic alloys of iron with molybdenum and tungsten // Functional materials. 2015. Vol. 22, Issue 2. P. 181–187. doi: <https://doi.org/10.15407/fm22.02.181>

34. Electrochemical deposition of Fe–Mo–W alloy coatings from citrate electrolyte / Karakurkchi A. V., Ved' M. V., Yermolenko I. Y., Sakhnenko N. D. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2016. Vol. 52, Issue 1. P. 43–49. doi: <https://doi.org/10.3103/s1068375516010087>

35. Functional Properties of Fe–Mo and Fe–Mo–W Galvanic Alloys / Ved' M. V., Sakhnenko M. D., Karakurkchi H. V., Ermolenko I. Y., Fomina L. P. // Materials Science. 2016. Vol. 51, Issue 5. P. 701–710. doi: <https://doi.org/10.1007/s11003-016-9893-5>

36. A study of synthesis and properties of manganese-containing oxide coatings on alloy VT1-0 / Sakhnenko N., Ved M., Karakurkchi A., Galak A. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2016. Vol. 3, Issue 5 (81). P. 37–43. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.69390>

37. Sakhnenko N. D., Ved M. V., Bykanova V. V. Characterization and photocatalytic activity of Ti/TiO₂-ZrO₂ coatings for azo-dye degradation // Functional materials. 2014. Vol. 21, Issue 4. P. 492–497. doi: <https://doi.org/10.15407/fm21.04.492>

38. Examining the formation and properties of TiO₂ oxide coatings with metals of iron triad / Sakhnenko M., Karakurkchi A., Galak A., Menshov S., Matykin O. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2017. Vol. 2, Issue 11 (86). P. 4–10. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.97550>

39. Mixed alumina and cobalt containing plasma electrolytic oxide coatings / Yar-Mukhamedova G. S., Ved' M. V., Karakurkchi A. V., Sakhnenko N. D. // IOP

Conference Series: Materials Science and Engineering. 2017. Vol. 213. P. 012020. doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/213/1/012020>

40. Application of oxide-metallic catalysts on valve metals for ecological catalysis / Karakurkchi A., Sakhnenko M., Ved M., Galak A., Petrukhin S. // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 5, Issue 10 (89). P. 12–18. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.109885>

41. Nanostructured Functional Coatings of Iron Family Metals with Refractory Elements / Ved` M. V., Sakhnenko N. D., Yermolenko I. Y., Nenastina T. A. // *Springer Proceedings in Physics*. 2018. P. 3–34. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-319-92567-7_1

42. Composition, Morphology, and Topography of Galvanic Coatings Fe-Co-W and Fe-Co-Mo / Yermolenko I. Y., Ved` M. V., Sakhnenko N. D., Sachanova Y. I. // *Nanoscale Research Letters*. 2017. Vol. 12, Issue 1. doi: <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2128-3>

43. Dudareva N. Y., Abramova M. M. The Structure of Plasma-Electrolytic Coating Formed on Al–Si alloys by the Micro-Arc Oxidation Method // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2016. Vol. 52, Issue 1. P. 128–132. doi: <https://doi.org/10.1134/s2070205116010093>

44. Cobalt-containing oxide layers on titanium, their composition, morphology, and catalytic activity in CO oxidation / Vasilyeva M. S., Rudnev V. S., Ustinov A. Y., Korotenko I. A., Modin E. B., Voitenko O. V. // *Applied Surface Science*. 2010. Vol. 257, Issue 4. P. 1239–1246. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.08.031>

45. Krishtal M. M. Oxide Layer Formation by Micro-Arc Oxidation on Structurally Modified Al-Si Alloys and Applications for Large-Sized Articles Manufacturing // *Advanced Materials Research*. 2008. Vol. 59. P. 204–208. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.59.204>

46. Increasing the efficiency of intra-cylinder catalysis in diesel engines / Parsadanov I. V., Sakhnenko N. D., Ved` M. V., Rykova I. V., Khyzhniak V. A., Karakurkchi A. V., Gorokhivskiy A. S. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2017. Issue 6. P. 75–81.

47. Lukiyanchuk I. V., Rudnev V. S., Tyrina L. M. Plasma electrolytic oxide layers as promising systems for catalysis // *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 307. P. 1183–1193. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.076>