

*В. Н. Малышев, Д. Д. Матюшенко*

## **ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МДО-ПОКРЫТИЙ**

**Аннотация.** Выполнено исследование влияния технологических параметров микродугового оксидирования (МДО), включающих модификацию базового электролита углеродными нанотрубками, на износостойкость и микротвердость формируемых покрытий. С использованием концепции многофакторного эксперимента изучались такие факторы, как плотность анодного тока, концентрация углеродных нанотрубок в электролите и марка алюминиевого сплава (Д16Т, В95). Испытания на износостойкость проводились по схеме трения «шар – плоскость» по стандарту ASTM G133-02, измерение микротвердости – по методу Виккерса. С помощью методов корреляционно-регрессионного анализа и в результате последующей проверки адекватности моделей по критерию Фишера было установлено, что введение в электролит небольшого количества углеродных нанотрубок и использование в качестве подложки сплава В95 при пониженной плотности тока позволяют повысить износостойкость и микротвердость МДО-покрытий.

**Ключевые слова:** микродуговое оксидирование, МДО-покрытие, углеродные нанотрубки, износостойкость, микротвердость, регрессионный анализ.

**Для цитирования:** Малышев, В. Н. Влияние модификации электролита углеродными нанотрубками на механические и триботехнические характеристики МДО-покрытий / В. Н. Малышев, Д. Д. Матюшенко // Вестник Ростовского государственного университета путей сообщения. – 2025. – № 4. – С. 53–64. – DOI 10.46973/0201-727X\_2025\_4\_53.

### **Введение**

Алюминиевые сплавы широко применяются в ответственных конструкциях авиационной, космической и автомобильной промышленности благодаря сочетанию высокой удельной прочности и низкой плотности [1]. Однако относительно низкие твердость и износостойкость алюминиевых сплавов ограничивают их использование в узлах трения, работающих в условиях значительных механических нагрузок. Для защиты от износа на поверхность алюминиевых сплавов наносят твердое диэлектрическое покрытие, например, методом микродугового оксидирования (МДО) [2, 3], позволяющее получать на поверхности алюминиевых сплавов твердые и износостойкие оксидные керамические покрытия [4], имеющие высокую устойчивость к термическому воздействию [5], а также хорошие тепло- и электроизоляционные свойства [6].

Свойства, состав и триботехнические характеристики МДО-покрытий определяются рядом условий, ключевыми среди которых являются: тип и плотность тока, химический состав и характеристики электролита, марка алюминиевого сплава, используемого в качестве подложки, температура электролита [7].

Наиболее гибким параметром является состав электролита. Помимо водорастворимых компонентов [8], в состав электролита могут вводиться нерастворимые дисперсные составляющие [9, 10]: карбиды, бориды, оксиды и другие соединения, их сочетание придает покрытию специальные свойства. В последние годы для модификации электролитов часто применяются наноразмерные нерастворимые добавки [11, 12]. В настоящее время научные исследования сконцентрированы на нескольких типах наномодификаторов. Среди них выделяются наночастицы оксидов, таких как диоксид циркония, оксид алюминия и диоксид титана, соединения в виде карбидов и нитридов, например, карбид кремния и нитрид бора, а также углеродные наноматериалы, включая наноалмазы, фуллерены, графен и углеродные нанотрубки (УНТ) [13–16]. Углеродные материалы представляют повышенный научный интерес ввиду их исключительных характеристик, куда входят высокие показатели механической прочности и твердости, а также способность образовывать новые фазовые составы на межфазных границах. Однако при повышении концентрации наночастиц в электролитной среде возможна их агломерация, что вызывает неоднородное включение частиц в структуру покрытия и, как следствие, уменьшение эффективности модифицирующего воздействия.

Целью данной работы является установление количественной взаимосвязи между основными технологическими факторами процесса МДО и такими функциональными свойствами покрытий, как износостойкость и микротвердость, с использованием методов математического планирования эксперимента.

### Основная часть

Для всех экспериментов применялся базовый электролит, состоявший из следующих компонентов: щелочи (KOH) в концентрации 2 г/л, жидкого стекла ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  – 4 г/л) и гексаметафосфата натрия ( $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  – 2 г/л), которые поэтапно растворялись в дистиллированной воде. В соответствии с планом эксперимента в электролит вводили УНТ в различных концентрациях. Нанотрубки были поставлены компанией «ОКСиАл.ру» (г. Новосибирск) в виде водной суспензии, содержащей 0,2 % УНТ TUBALL™.

Образцы для исследования износостойкости и микротвердости покрытий, сформированных методом микродугового оксидирования, были выполнены в виде дисков толщиной 8 мм и диаметром 24 мм из алюминиевых сплавов марок Д16Т (2024) и В95 (7075) ГОСТ 4784-97. Анализ химического состава проводился с использованием портативного рентгеновского анализатора DELTA Professional, элементный состав данных сплавов указан в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав алюминиевых сплавов, мас. %

Сплав	Mg	Si	Mn	Fe	Cu	Ti	Zn	Cr	Al
Д16Т	1,6	0,5	0,7	0,4	4,2	0,1	0,2	0,1	остальн
В95	2,2	0,5	0,4	0,3	1,7	0,05	6	0,15	остальн

Покрытия на образцах формировали с применением конденсаторного источника питания напряжением 380 В в анодно-катодном режиме микродугового оксидирования. Электролит готовили в ванне из нержавеющей стали с рубашкой охлаждения проточной водой объемом 8 л. После завершения процесса МДО производилось механическое удаление верхнего технологического слоя, поскольку он имеет высокую пористость и пониженные механические характеристики, путем притирки образцов на чугунной плите с использованием алмазной пасты и уайт-спирита [17].

Испытания на износостойкость по схеме трения «шар – плоскость» выполнялись на машине SRV HRFW160. В качестве контртела использовался шарик из стали марки ШХ15 диаметром 10 мм. Параметры испытаний составляли: частота 50 Гц, нагрузка 50 Н, продолжительность 120 с. После проведения испытаний величина износа определялась на профилографах-профилометрах – 3D-оптическом Sensofar S neox и профилографе MarSurf GD 120 фирмы Maht. Интенсивность изнашивания  $I_h$  рассчитывалась по формуле [18]:

$$I_h = \frac{U}{L}, \quad (1)$$

где  $U$  – линейный износ МДО-покрытия, мкм;  $L$  – путь трения при возвратно-поступательном движении, составивший за время испытания в совокупности 12 м.

Примеры полученных 3D-изображений изношенных поверхностей и профилограмм для определения износа представлены на рис. 1 и 2.

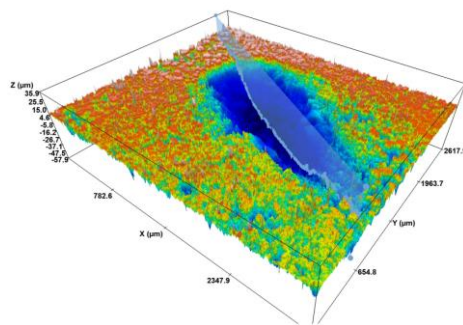
Для определения микротвердости предварительно были подготовлены шлифы торцов образцов. Анализ проводился на микротвердомере DuraScan 20. Вычисления микротвердости проводили по формуле

$$\text{HV}_{0,1} = 1,8544 \cdot \frac{P}{d^2}, \quad (2)$$

где  $P$  – приложенная нагрузка, кгс;  $d$  – среднее значение диагоналей отпечатка, измеренное с помощью микроскопа, мм.

Измерения микротвердости выполнялись в трёх различных участках: у кромки покрытия (внешний слой), в его центральной зоне (основной слой) и на участке прилегания к основному материалу (переходная зона).

а



б

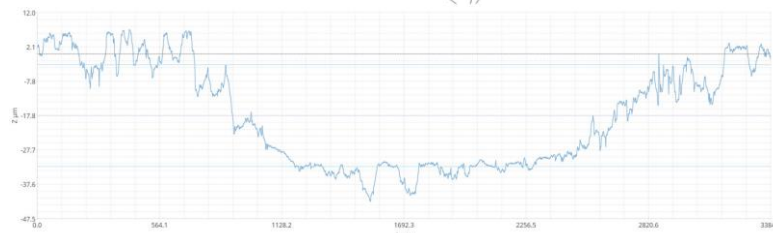


Рис. 1. Вид изношенной поверхности образца (а) и ее профилограмма (б) после испытания (получены на приборе Sensofar S neox)

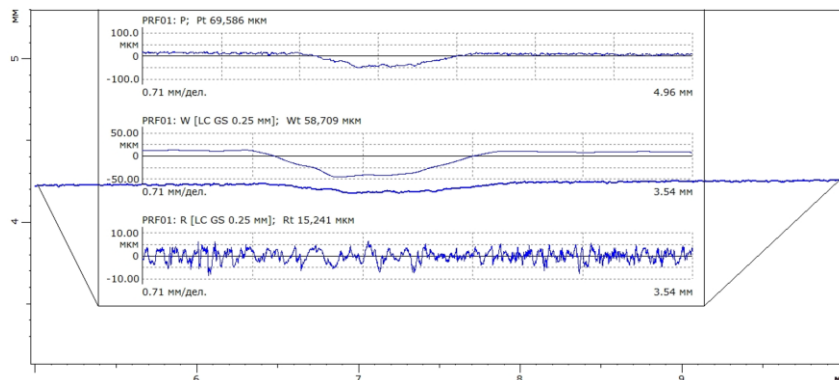


Рис. 2. Профилограммы дорожки трения образца после испытания для оценки износа (получены на приборе MarSurf GD 120 фирмы Mahr)

**Полный факторный эксперимент.** Как уже отмечалось, характеристики МДО-покрытий определяются множеством факторов, однако выбором специальных условий эксперимента большинство из них было исключено. Для дальнейшего исследования в качестве основных управляемых переменных рассматривались три фактора:  $X_1$  – плотность анодного тока, А/дм<sup>2</sup>;  $X_2$  – концентрация наночастиц в базовом электролите (УНТ), мл/л;  $X_3$  – материал подложки (Д16Т или В95). Рандомизация процедуры экспериментов позволила нивелировать влияние неучтенных случайных факторов [19].

На основании априорных данных о процессе микродугового окислирования [8, 9, 17] для каждого фактора были установлены нулевой уровень и два уровня варьирования – верхний (+1) и нижний (–1), выбраны интервалы варьирования факторов, которые приведены в табл. 2. Для испытаний выбрали полный факторный эксперимент вида  $2^3$  при одновременном контролируемом изменении трех факторов в предположении, что в границах выбранных интервалов зависимость отклика носит преимущественно линейный характер.

Таблица 2

#### Уровни факторов и интервалы варьирования

Факторы	Уровни факторов ( $X_i$ )			Интервалы варьирования $\Delta X_i$
	–1	0	+1	
$X_1$ – плотность анодного тока, А/дм <sup>2</sup>	10	15	20	5
$X_2$ – концентрация наночастиц в базовом электролите, мл/л	5	10	15	5
$X_3$ – материал подложки образца	Д16Т	Д16Т, В95	В95	–

В данной работе функции отклика, выраженные величинами интенсивности изнашивания и микротвердости покрытия, описывались уравнением вида [20]:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{23}X_2X_3 + b_{13}X_1X_3 + b_{123}X_1X_2X_3, \quad (3)$$

где  $b_0 \dots b_{123}$  – выборочные коэффициенты уравнения регрессии.

Кодированные значения верхнего и нижнего уровней факторов определяли по формуле

$$x_i = \frac{X_i - X_{i0}}{\Delta X_i}. \quad (4)$$

В соответствии с программой исследований была разработана матрица планирования (табл. 3), которая содержала восемь различных сочетаний основных факторов и учитывала воздействие их комбинаций на целевые функции. Образцы с номерами 9 и 10 представляли собой контрольные варианты, полученные при нулевых уровнях факторов на соответствующих материалах подложки.

Таблица 3

**Полный факторный эксперимент  $2^3$  для испытания на интенсивность изнашивания и микротвердость**

№ образца	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1X_2$	$X_2X_3$	$X_1X_3$	$X_1X_2X_3$	$Y_i$	$Y_1 = I_h \cdot 10^{-6}$	$Y_2 = HV_{0,1}$
1	+	-	-	+	+	-	-	+	$Y_1$	1,722	1905
2	+	+	-	-	-	+	-	+	$Y_2$	3,944	1064
3	+	-	+	-	-	-	+	+	$Y_3$	3,056	1064
4	+	+	+	+	+	+	+	+	$Y_4$	4,167	898
5	+	-	-	-	+	+	+	-	$Y_5$	1,972	1767
6	+	+	-	+	-	-	+	-	$Y_6$	3,889	978
7	+	-	+	+	-	+	-	-	$Y_7$	2,306	1321
8	+	+	+	-	+	-	-	-	$Y_8$	3,750	596
9				Д16Т						2,444	1905
10				В95						2,500	1064

Расчет коэффициентов уравнения регрессии проводился по формулам [20, 21]:

$$b_i = \frac{\sum_{u=1}^N Y_u X_{iu}}{N}, \quad (5)$$

где  $i = 0, 1, 2, \dots, k$  – номер фактора;  $Y_u$  – средний отклик по  $r$  опытам в точке с номером  $u$ :

$$Y_u = \frac{\sum_{j=1}^r Y_{uj}}{r}. \quad (6)$$

**Интенсивность изнашивания.** На основании экспериментальных данных по износу испытанных образцов вычислялись значения интенсивности изнашивания  $I_h$  на пути трения 12,0 м. Расчет проводился по формуле (1) [18] на основании данных по износу как минимум по двум испытаниям в каждом из опытов. Полученные численные значения средней величины данной целевой функции  $Y_1 = I_h \cdot 10^{-6}$  приведены в табл. 3, а графическое представление на рис. 3.



**Рис. 3. Гистограмма интенсивности изнашивания образцов, сформированных в соответствии с планом эксперимента  $2^3$**

Для установления количественной связи между основными факторами, их взаимодействием и величиной интенсивности изнашивания выполнялся корреляционно-регрессионный анализ с уровнем надежности 95 %. Оценку влияния факторов (и их взаимодействий) осуществляли на основе корреляции данных (табл. 4). Анализ показал отсутствие мультиколлинеарности между переменными. При решении данной задачи последствия пропуска статистически значимой зависимости (ошибки второго рода) были признаны более существенными, чем фиксация ложной корреляции (ошибки первого рода), поскольку последняя может быть исключена в процессе дальнейшей проверки. В связи с этим для повышения мощности статистического критерия уровень значимости был установлен на отметке  $\pm 0,16$ . Было установлено, что факторы  $X_3$ ,  $X_2X_3$  и  $X_1X_2X_3$  оказывают малое воздействие на целевую функцию  $Y$  ввиду незначительности их коэффициентов, в связи с чем они были исключены из последующих расчетов.

Таблица 4

#### Корреляция данных для интенсивности изнашивания

Факторы	$Y$	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1X_2$	$X_2X_3$	$X_1X_3$	$X_1X_2X_3$
$Y$	1								
$X_0$	-	1							
$X_1$	0,914461	-	1						
$X_2$	0,23905	-	0	1					
$X_3$	-0,08727	-	0	0	1				
$X_1X_2$	-0,21628	-	0	0	0	1			
$X_2X_3$	-0,00379	-	0	0	0	0	1		
$X_1X_3$	0,185928	-	0	0	0	0	0	1	
$X_1X_2X_3$	0,132806	-	0	0	0	0	0	0	1

На основании вышесказанного из математической модели (3) были исключены следующие слабые:  $X_3$ ,  $X_2X_3$  и  $X_1X_2X_3$ . В результате уравнение регрессии было преобразовано к виду

$$\bar{Y}_1 = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3. \quad (7)$$

Расчет коэффициентов регрессионного уравнения, выполненный по формулам (5) и (6), показал следующие результаты:  $b_0 = 3,1$ ;  $b_1 = 0,837$ ;  $b_2 = 0,219$ ;  $b_{12} = -0,198$ ;  $b_{13} = 0,17$ .

Оценка статистической значимости коэффициентов регрессионного уравнения осуществлялась с применением  $t$ -критерия Стьюдента [19, 21] с оценкой доверительного интервала  $\Delta b_i$  при уровне значимости  $\alpha = 0,05$  по формуле

$$\Delta b_i = \pm \frac{t_{\alpha=0,05} \sqrt{S_{(i)}^2}}{\sqrt{N}}, \quad (8)$$

где  $t_\alpha$  – табличное значение критерия Стьюдента, которое находят по числу степеней свободы  $f = N(m-1)$  и уровню значимости  $\alpha$ ;  $S_{(i)}^2$  – дисперсия воспроизводимости (для 8 опытов  $t_\alpha = 2,31$  [21]).

При выполнении условия

$$|b_i| > |\Delta b_i| \quad (9)$$

рассчитанный коэффициент ( $b_i$ ) для каждого фактора является статистически значимым в данном регрессионном уравнении. Определенное по формуле (8) значение доверительного интервала  $\Delta b_i = \pm 0,139$  свидетельствует о том, что все коэффициенты при переменных в уравнении (7) имеют статистическую значимость.

На основе уравнения (7) были получены расчетные величины интенсивности изнашивания ( $Y_{\text{расч}} = \bar{Y}_1$ ) для каждого образца. Затем вычислены процентные отклонения расчетных значений от экспериментальных данных, которые приведены в табл. 5.

Сопоставление экспериментальных значений целевой функции  $Y_1$  с расчетными данными  $\bar{Y}_1$  показало, что средняя погрешность модели составляет 4,07 % при максимальном отклонении 8,89 %. Для оценки статистической значимости регрессионной модели был вычислен нормированный  $R^2$ , значение которого равно 94 %.

Таблица 5

**Множественная линейная регрессия со значимыми факторами  
для оценки интенсивности изнашивания**

№ образца	$X_1$	$X_2$	$X_1X_2$	$X_1X_3$	$Y_1, 10^{-6}$	$\bar{Y}_1, 10^{-6}$	Ошибка, %
1	-1	-1	1	-1	1,722	1,677	2,62
2	1	-1	-1	-1	3,944	3,747	5,02
3	-1	1	-1	1	3,055	2,851	6,70
4	1	1	1	1	4,166	4,128	0,92
5	-1	-1	1	1	1,972	2,017	2,29
6	1	-1	-1	1	3,888	4,087	5,09
7	-1	1	-1	-1	2,305	2,510	8,89
8	1	1	1	-1	3,75	3,788	1,02

Таким образом, окончательная форма регрессионного уравнения выразилась в виде

$$\bar{Y}_1 = 3,1 + 0,837X_1 + 0,219X_2 - 0,198X_1X_2 + 0,17X_1X_3. \quad (10)$$

Верификация адекватности регрессионного уравнения проводилась с использованием  $F$ -критерия Фишера. Уравнение (10) считается статистически адекватным экспериментальным данным при заданной доверительной вероятности 95 %, если выполняется условие  $F_{\text{расч}} > F_{\text{табл}}$ . Табличное значение критерия составило  $F_{\text{табл}} = 9,12$  [22].

Расчетное значение  $F_{\text{расч}}$  вычислялось по формуле

$$F_{\text{расч}} = \frac{\sum(Y_{i,\text{расч}} - \bar{Y}_{\text{расч}})^2}{m} \times \frac{n-m-1}{\sum(Y_i - Y_{i,\text{расч}})^2} \quad (11)$$

где  $m$  – количество факторных переменных  $X_i$ , оказывающих влияние на результирующий показатель  $Y$  ( $m = 4$ );  $n$  – число проведенных экспериментов ( $n = 8$ ).

В результате вычислений по формуле (11) было получено значение  $F_{\text{расч}} = 28,93$ . Поскольку данное значение превышает табличный показатель  $F_{\text{табл}}$ , регрессионная модель с доверительной вероятностью 95 % признается адекватной экспериментальным данным.

Анализ регрессионного уравнения (10) позволяет сделать следующие выводы. Коэффициенты уравнения показывают, что факторы оказывают разнонаправленное воздействие на параметр  $Y_1$ .

Наибольшее прямое влияние на увеличение интенсивности изнашивания оказывает плотность анодного тока ( $X_1$ ), коэффициент перед которым составляет  $b_1 = +0,837$ . Это означает, что увеличение данного технологического параметра в исследованном диапазоне ведет к существенному возрастанию интенсивности износа. По всей видимости, это связано с кинетикой формирования оксидного слоя. Высокая плотность тока интенсифицирует процессы электрохимического и термического окисления, что вызывает формирование пористой микроструктуры с повышенной дефектностью. Быстрое тепловыделение способствует росту слоя с внутренними напряжениями и пониженной когезионной прочностью, что ухудшает его трибологические характеристики. Концентрация нанотрубок ( $X_2$ ) в отдельности также увеличивает интенсивность изнашивания, но ее влияние слабее, о чем говорит коэффициент  $b_2 = +0,219$ . Незначительное прямое воздействие концентрации нанотрубок ( $X_2$ ) на увеличение износа, вероятно, обусловлено их склонностью к агломерации в электролитной среде при повышенном содержании. Крупные частичные скопления могут внедряться в оксидный слой не в качестве упрочняющих компонентов, а как структурные неоднородности, нарушающие целостность покрытия и инициирующие образование трещин.

Существенное значение имеют эффекты взаимодействия факторов. Совместное влияние плотности тока и концентрации нанотрубок ( $X_1X_2$ ) является отрицательным, коэффициент составляет  $b_{12} = -0,198$ . Данный синергетический эффект снижает интенсивность изнашивания, что указывает на возможность оптимизации процесса. При определенных комбинациях уровней этих двух факторов негативное влияние каждого из них в отдельности может быть компенсировано.

Взаимодействие плотности тока и материала подложки ( $X_1X_3$ ) имеет незначительный, но положительный коэффициент  $b_{13} = +0,17$ , что свидетельствует об эффекте изменения плотности тока и типа используемого сплава. При переходе от сплава Д16Т к сплаву В95 совместное влияние с плотностью

тока приводит к дополнительному увеличению износа. Следовательно, сплав Д16Т в условиях взаимодействия с плотностью тока демонстрирует лучшую устойчивость к изнашиванию по сравнению со сплавом В95.

Свободный член уравнения  $b_0 = +3,1$  представляет собой расчетный уровень интенсивности изнашивания при нулевых значениях всех факторов в центре плана эксперимента.

**Микротвердость.** Полученные данные по микротвердости в различных частях покрытия представлены в табл. 6, численные значения микротвердости, выбранные для анализа, представлены в последнем столбце табл. 3. На рис. 4 показано изменение микротвердости сформированных покрытий в зависимости от расстояния от границы раздела с материалом подложки. В соответствии с ранними исследованиями [23] распределение микротвердости по толщине МДО-покрытия происходит таким образом, что наибольшие значения микротвердости располагаются в диапазоне 10–40 мкм от границы раздела с подложкой (см. рис. 4), которые и были выбраны в качестве значений, использованных для анализа.

Таблица 6

Значения микротвердости образцов

№ образца	На границе с подложкой, HV <sub>0,1</sub>	Середина покрытия, HV <sub>0,1</sub>	Поверхность покрытия, HV <sub>0,1</sub>	Анализируемые значения, HV <sub>0,1</sub>
1	2086	1724	1448	1905
2	1064	1064	578	1064
3	1064	1064	1234	1064
4	927	868	1234	898
5	1448	2086	1724	1767
6	722	1234	1448	978
7	1064	1577	1234	1321
8	644	548	644	596
9	1448	1234	1448	1341
10	1448	1448	1448	1448

Согласно данным, представленным в табл. 6 и на рис. 4, наибольшие значения средней микротвердости соответствуют образцам с номерами 1 и 5.

Для определения статистической зависимости между ключевыми факторами, их взаимодействием и микротвердостью был проведен корреляционно-регрессионный анализ при 95 % уровне надежности.

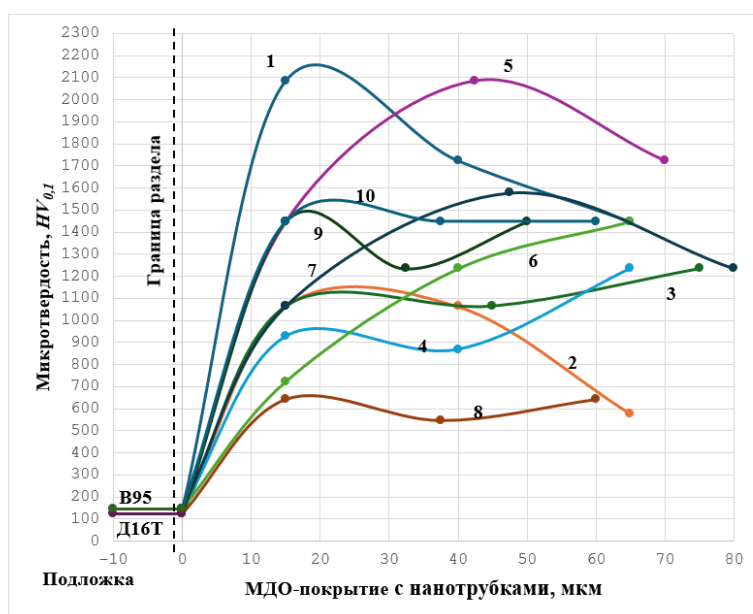


Рис. 4. Изменение микротвердости (HV<sub>0,1</sub>) МДО-покрытий, сформированных по плану эксперимента, в зависимости от расстояния от границы с подложкой

Анализ корреляционной матрицы (табл. 7) выявил отсутствие мультиколлинеарности между переменными. Уровень значимости был установлен на уровне  $\pm 0,16$ . Установлено, что факторы взаимодействия  $X_2X_3$ ,  $X_1X_3$ ,  $X_1X_2X_3$  оказывают статистически незначимое влияние на целевую функцию  $Y$  вследствие малой величины их коэффициентов, что послужило основанием для их исключения из дальнейшего рассмотрения.

С учетом проведенного анализа из регрессионной модели (3) были удалены статистически незначимые члены:  $X_2X_3$ ,  $X_1X_3$ ,  $X_1X_2X_3$ .

Таблица 7

### Корреляция данных для микротвердости

Факторы	$Y$	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1X_2$	$X_2X_3$	$X_1X_3$	$X_1X_2X_3$
$Y$	1								
$X_0$	-	1							
$X_1$	-0,75994	-	1						
$X_2$	-0,55345	-	0	1					
$X_3$	0,18388	-	0	0	1				
$X_1X_2$	0,22277	-	0	0	0	1			
$X_2X_3$	0,15253	-	0	0	0	0	1		
$X_1X_3$	-0,05396	-	0	0	0	0	0	1	
$X_1X_2X_3$	0,08109	-	0	0	0	0	0	0	1

После исключения указанных переменных уравнение регрессии приняло форму

$$\bar{Y}_2 = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2. \quad (12)$$

В результате вычислений по формулам (5) и (6) были определены численные значения коэффициентов регрессионного уравнения: постоянная составляющая  $b_0 = 1199,00$ ; линейные коэффициенты  $b_1 = -315,13$ ,  $b_2 = -229,50$  и  $b_3 = 76,25$ ; коэффициент парного взаимодействия  $b_{12} = 92,38$ .

Проверка статистической значимости коэффициентов регрессионной модели проводилась с использованием  $t$ -критерия Стьюдента по формулам (8) и (9). Все коэффициенты ( $b_i$ ) в регрессионном уравнении являются статистически значимыми. Это подтверждается расчетом по формуле (8), согласно которому значение  $\Delta b_i = \pm 27,12$ , что указывает на значимость всех коэффициентов при переменных в уравнении (12).

По уравнению (12) определены расчетные значения микротвердости ( $HV_{0,1}$ ) для всех образцов ( $Y_{\text{расч}} = \bar{Y}_2$ ), после чего проведен расчет процентных расхождений между теоретическими и экспериментальными величинами, результаты которого представлены в табл. 8.

Таблица 8

### Множественная линейная регрессия со значимыми факторами для микротвердости

№ образца	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1X_2$	$Y_2, HV_{0,1}$	$\bar{Y}_2, HV_{0,1}$	Ошибка, %
1	-1	-1	1	1	1905	1912	0,38
2	1	-1	-1	-1	1064	945	11,21
3	-1	1	1	-1	1064	1116	4,89
4	1	1	1	1	898	823	8,30
5	-1	-1	-1	1	1767	1760	0,41
6	1	-1	1	-1	1135	978	12,19
7	-1	1	1	-1	1292	1321	3,94
8	1	1	-1	1	612	596	12,50

Сравнение экспериментально полученных значений целевой функции  $Y_2$  с расчетными величинами

нами  $\bar{Y}_2$  выявило среднюю погрешность модели 6,73 % с максимальным отклонением 12,50 %. Для проверки адекватности модели был рассчитан нормированный  $R^2$ , составивший 92 %.

Таким образом, итоговое регрессионное уравнение имело вид

$$\bar{Y}_2 = 1199,00 - 315,13X_1 - 229,50X_2 + 76,25X_3 + 92,38X_1X_2. \quad (13)$$

Проверка адекватности регрессионной модели выполнялась с помощью  $F$ -критерия Фишера при доверительной вероятности 95 %. Табличное значение критерия Фишера составило  $F_{\text{табл}} = 9,12$  [22]. Величина  $F_{\text{расч}}$  определялась расчетным путем по формуле (11) и составила значение  $F_{\text{расч}} = 22,14$ . Так как полученный показатель превышает табличное значение  $F_{\text{табл}}$ , регрессионная модель (13) с достоверностью 95 % является адекватной.

Анализ уравнения регрессии (13) позволяет сделать следующие выводы.

Свободный член  $b_0 = 1199,00$  представляет расчетное значение микротвердости в центре плана эксперимента.

Фактор  $X_1$  (плотность анодного тока) оказывает статистически значимое отрицательное влияние на микротвердость, что определяется коэффициентом  $b_1 = -315,13$ . Таким образом, увеличение плотности тока в исследованном диапазоне приводит к снижению микротвердости покрытия. Данная зависимость объясняется тем, что высокая плотность тока интенсифицирует тепловыделение в разрядных каналах, способствуя формированию более рыхлых и пористых оксидных структур с повышенной дефектностью.

Фактор  $X_2$  (концентрация УНТ) также демонстрирует отрицательное влияние на отклик с коэффициентом  $b_2 = -229,50$ . Рост концентрации дисперсных частиц сверх оптимального уровня приводит к их возможной агломерации в электролите, что нарушает однородность оксидной матрицы и создает области с пониженной прочностью.

Фактор  $X_3$  (материал подложки) имеет положительный коэффициент  $b_3 = +76,25$ . Поскольку кодировка факторов предполагает  $X_3 = -1$  для сплава Д16Т и  $X_3 = +1$  для сплава В95, положительный знак коэффициента указывает, что использование сплава В95 обеспечивает статистически значимое повышение микротвердости покрытия по сравнению со сплавом Д16Т. Это различие обусловлено лучшей структурной однородностью сплава В95, которая обеспечивает более стабильные условия роста оксидного слоя.

Эффект взаимодействия  $X_1X_2$  характеризуется положительным коэффициентом  $b_{12} = +92,38$ , что указывает на наличие синергетического эффекта: совместное воздействие факторов плотности тока и концентрации нанотрубок приводит к увеличению микротвердости. Однако данный положительный эффект взаимодействия не компенсирует существенного отрицательного влияния каждого из этих факторов в отдельности.

### **Выводы**

Результаты экспериментальных исследований показывают, что наименьшую интенсивность изнашивания и наибольшую микротвердость имеет МДО-покрытие на образце 1, которое было сформировано на сплаве В95 при плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup> и содержании УНТ в электролите 5 мл/л. По сравнению с образцом 10, сформированным на том же сплаве В95 при базовых параметрах процесса: плотности анодного тока 15 А/дм<sup>2</sup> и концентрации нанотрубок 10 мл/л,  $I_h$  уменьшилась на 31 %, а микротвердость покрытия повысилась на 32 %. Проведенный корреляционно-регрессионный анализ подтверждает оптимальность выбора данных сочетаний факторов.

Следовательно, для повышения износостойкости МДО-покрытия требуется снижение плотности анодного тока, умеренное содержания нанотрубок в электролите и применение алюминиевого сплава В95 в качестве подложки.

Для углубленного изучения данной темы и оптимизации установленных зависимостей целесообразно проведение дополнительных исследований. Следует изучить воздействие других технологических параметров МДО, включая температурный режим электролита, продолжительность обработки и вариативность состава модифицирующих компонентов. Эффективным подходом может стать постановка оптимизационного эксперимента с применением методологии поверхности отклика, в частности, центрального композиционного ротатабельного плана (ЦКРП). Такой подход обеспечит построение более точных нелинейных моделей второго порядка и определение зон оптимальных значений параметров, гарантирующих баланс между износостойкостью и микротвердостью покрытий.

Комплексная оценка эксплуатационных свойств требует расширения перечня анализируемых выходных характеристик. Определение адгезионной прочности, уровня пористости, коррозионной стойкости и термической стабильности покрытий позволит установить более полные корреляции между технологическими режимами формирования и свойствами полученных композитных слоев.

## Список литературы

- 1 **Shrestha, S.** Plasma electrolytic oxidation and anodising of aluminium alloys for spacecraft applications / S. Shrestha, B. D. Dunn // *Surface Engineering of Light Alloys*, 18. – Woodhead Publishing Limited, 2010. – P. 603–641.
- 2 Микродуговое оксидирование. Наука и человечество : альманах / под редакцией А. А. Логунова. – Москва : Знание, 1981. – С. 341.
- 3 **Марков, Г. А.** Микродуговое оксидирование / Г. А. Марков, В. И. Белеванцев, О. П. Терлеева // *Вестник МГТУ. Машиностроение*. – 1992. – № 1. – С. 34–56. – ISSN 0236-3941.
- 4 **Simchen, F.** Introduction to plasma electrolytic oxidation-an overview of the process and applications / F. Simchen, M. Sieber, A. Kopp, T. Lampke // *Coatings*. 10 (7) (2020). – P. 628. – DOI 10.3390/coatings10070628.
- 5 **Clyne, T. W.** A Review of Recent Work on Discharge Characteristics During Plasma Electrolytic Oxidation of Various Metals / T. W. Clyne, S. C. Troughton // Taylor and Francis Ltd. – 2018. 64 (1). – P. 1–36. – DOI 10.1080/09506608.2018.1466492.
- 6 Characteristic of ceramic coatings on aluminum by plasma electrolytic oxidation in silicate and phosphate electrolyte / G. Lv [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* 253 (5) (2006). – P. 2947–2952. – DOI 10.1016/j.apsusc.2006.06.036.
- 7 Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. В 2 томах. Том 2 / И. В. Суминов, П. Н. Белкин, А. В. Эпельфельд [и др.] ; под общей редакцией И. В. Суминова. – Москва : Техносфера, 2011. – 512 с. – ISBN 978-5-94836-268-7.
- 8 Особенности строения и свойства покрытий, наносимых методом микродугового оксидирования / В. Н. Малышев, Г. А. Марков, В. А. Федоров [и др.] // *Химическое и нефтяное машиностроение*. – 1984. – № 1. – С. 26–27.
- 9 Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И. В. Суминов, А. В. Эпельфельд, В. Б. Людин [и др.]. – Москва : ЭКОМЕТ, 2005. – 368 с. – ISBN 5-89594-110-9.
- 10 **Malyshev, V. N.** Features of Microarc Oxidation Coatings Formation Technology in Slurry Electrolytes / V. N. Malyshev, K. M. Zorin // *Applied Surface Science*. – 2007. – Т. 254, № 5. – P. 1511–1516.
- 11 МДО-синтез нанокерамических слоев на деталях из металлов и сплавов / Б. Крит, В. Людин, И. Суминов [и др.] // *Наноиндустрия*. – 2010. – № 2. – С. 12–13. – ISSN 1993-8578.

## References

- 1 **Shrestha, S.** Plasma electrolytic oxidation and anodising of aluminium alloys for spacecraft applications / S. Shrestha, B. D. Dunn // *Surface Engineering of Light Alloys*, 18. – Woodhead Publishing Limited, 2010. – P. 603–641.
- 2 Microarc oxidation. Science and humanity : almanac / Ed. by A.A. Logunov. – Moscow : Znanie, 1981. – P. 341.
- 3 **Markov, G. A.** Microarc oxidation / G. A. Markov, V. I. Belevantsev, O. P. Terleeva // *Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Series Mechanical Engineering*. – 1992. – No. 1. – P. 34–56. – ISSN 0236-3941.
- 4 **Simchen, F.** Introduction to plasma electrolytic oxidation-an overview of the process and applications / F. Simchen, M. Sieber, A. Kopp, T. Lampke // *Coatings*. 10 (7) (2020). – P. 628. – DOI 10.3390/coatings10070628.
- 5 **Clyne, T. W.** A Review of Recent Work on Discharge Characteristics During Plasma Electrolytic Oxidation of Various Metals / T. W. Clyne, S. C. Troughton // Taylor and Francis Ltd. – 2018. 64 (1) – P. 1–36. – DOI 10.1080/09506608.2018.1466492.
- 6 Characteristic of ceramic coatings on aluminum by plasma electrolytic oxidation in silicate and phosphate electrolyte / G. Lv [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* 253 (5) (2006). – P. 2947–2952. – DOI 10.1016/j.apsusc.2006.06.036.
- 7 Plasma-electrolytic surface modification of metals and alloys. In 2 volumes. Vol. 2 / I. V. Suminov, P. N. Belkin, A. V. Apelfeld [et al.] ; ed. by I. V. Suminov. – Moscow : Tekhnosfera, 2011. – 512 p. – ISBN 978-5-94836-268-7.
- 8 Features of the structure and properties of coatings applied by microarc oxidation / V. N. Malyshev, G. A. Markov, V. A. Fedorov [et al.] // *Chemical and Petroleum Engineering*. – 1984. – No. 1. – P. 26–27.
- 9 Microarc oxidation (theory, technology, equipment) / I. V. Suminov, A. V. Apelfeld, V. B. Lyudin [et al.]. – Moscow : Ecomet, 2005. – 368 p. – ISBN 5-89594-110-9.
- 10 **Malyshev, V. N.** Features of Microarc Oxidation Coatings Formation Technology in Slurry Electrolytes / V. N. Malyshev, K. M. Zorin // *Applied Surface Science*. – 2007. – Vol. 254, No. 5. – P. 1511–1516.
- 11 MAO-synthesis of nanoceramic layers on metal and alloy parts / B. Krit, V. Lyudin, I. Suminov [et al.] // *Nanoindustry*. – 2010. – No. 2. – P. 12–13. – ISSN 1993-8578.

12 **Xinyang, Wang**, Effects of halloysite nanotube integration on the soft sparking micro-arc oxidation process and coatings properties of aluminum alloys / Wang Xinyang, Fengyun Yu, Weigiang Wang // *Surface and Coatings Technology*. – 2025. – Vol. 511. – 132301. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2025.132301.

13 **Комаров, А. И.** Создание износостойких упрочняющих покрытий микродуговым окислением, непосредственной и последующей модификацией углеродными наноматериалами / А. И. Комаров, П. А. Витязь, В. И. Комарова // *Перспективные технологии / под редакцией В. В. Клубовича*. – Витебск, 2011. – Гл. 6. – С. 114–148.

14 Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение / П. А. Витязь [и др.] ; под редакцией П. А. Витязя. – Минск : Беларус. навука, 2013. – 381 с.

15 Особенности формирования износостойких слоев на поверхности модифицированного фуллеренами МДО-покрытия при трении / П. А. Витязь [и др.] // *Трение и износ*. – Минск, 2011. – Т. 32, № 4. – С. 313–325.

16 **Витязь, П. А.** Влияние наноразмерных частиц углерода на формирование структуры и свойств микродуговых керамических покрытий на сплавах алюминия / П. А. Витязь, А. И. Комаров, В. И. Комарова // *Доклады НАН Беларуси*. – 2013. – Т. 57, № 2. – С. 96–101.

17 **Malyshev, V. N.** Effective Electrochemical Transformation Method of Valve Metals Surface Layer into High-Tensile Ceramic Coating. Chapter in Book: *Chemical Reactions on Surfaces*. Chapter 7. Editor J.I. Duncan and A.B. Klein. 2008, Nova Science Publishers, Inc. – P. 211–262. – ISBN 978-1-60456-898-1.

18 **Зорин, В. А.** Основы теории трения и изнашивания : практикум / В. А. Зорин, Ю. В. Штефан. – Москва : МАДИ, 2023. – 126 с.

19 **Зедгенидзе, И. Г.** Планирование экспериментов для исследования многокомпонентных систем / И. Г. Зедгенидзе. – Москва : Наука, 1976. – 390 с.

20 **Адлер, Ю. П.** Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский – Москва : Наука, 1976. – 139 с.

21 **Дрейпер, Н.** Прикладной регрессионный анализ / Н. Дрейпер, Г. Смит. – Москва : Статистика, 1973. – 391 с.

22 **Гуськов, О. И.** Математическое моделирование в геологии и разведке полезных ископаемых

12 **Xinyang, Wang**, Effects of halloysite nanotube integration on the soft sparking micro-arc oxidation process and coatings properties of aluminum alloys / Wang Xinyang, Fengyun Yu, Weigiang Wang // *Surface and Coatings Technology*. – 2025. – Vol. 511. – 132301. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2025.132301.

13 **Komarov, A. I.** Creation of wear-resistant hardening coatings by microarc oxidation, direct and subsequent modification with carbon nanomaterials / A. I. Komarov, P. A. Vityaz, V. I. Komarova // *Advanced Technologies / ed. by V. V. Klubovich*. – Vitebsk, 2011. – Chapter. 6. – P. 114–148.

14 Nanodiamonds of detonation synthesis : production and application / P. A. Vityaz [et al.] ; ed. P. A. Vityaz. – Minsk : Belarus Science, 2013. – 381 p.

15 Features of the formation of wear-resistant layers on the surface of a fullerene-modified MAO-coating under friction / P. A. Vityaz [et al.] // *Friction and Wear*. – Minsk, 2011. – Vol. 32, No. 4. – P. 313–325.

16 **Vityaz, P. A.** The effect of nanoscale carbon particles on the formation of the structure and properties of microarc ceramic coatings on aluminum alloys / P. A. Vityaz, A. I. Komarov, V. I. Komarova // *Report of the National Academy of Sciences of Belarus*. – 2013. – Vol. 57, No. 2. – P. 96–101.

17 **Malyshev, V. N.** Effective Electrochemical Transformation Method of Valve Metals Surface Layer into High-Tensile Ceramic Coating. Chapter in Book: *Chemical Reactions on Surfaces*. Chapter 7. Editor J.I. Duncan and A.B. Klein. 2008, Nova Science Publishers, Inc. – P. 211–262. – ISBN 978-1-60456-898-1.

18 **Zorin, V. A.** Fundamentals of friction and wear theory : workshop / V. A. Zorin, Yu. V. Stefan. – Moscow : MADI, 2023. – 126 p.

19 **Zedgenidze, I. G.** Planning experiments for the study of multicomponent systems / I. G. Zedgenidze. Moscow : Nauka, 1976. – 390 p.

20 **Adler, Yu. P.** Planning an experiment in searching for optimal conditions / Yu. P. Adler, E. V. Markova, Yu. V. Granovsky. – Moscow : Nauka, 1976. – 139 p.

21 **Draper, N.** Applied regression analysis / N. Draper, G. Smith. – Moscow : Statistics, 1973. – 391 p.

22 **Guskov, O. I.** Mathematical modeling in geology and mineral exploration / O. I. Guskov,

/ О. И. Гуськов, А. Б. Каждан, А. А. Шиманский.  
– Москва, 1979. – 168 с.

23 Кинетика изнашивания покрытий, нанесенных методом микродугового оксидирования / А. А. Петросянц, В. Н. Малышев, В. А. Федоров, Г. А. Марков // Трение и износ. – 1984. – Т. 5, № 2. – С. 350–354.

A. B. Kazhdan, A. A. Shimansky. – Moscow, 1979. – 168 p.

23 Wear kinetics of coatings applied by microarc oxidation / A. A. Petrosyants, V. N. Malyshev, V. A. Fedorov, G. A. Markov // Friction and Wear. – 1984. – Vol. 5, No. 2. – P. 350–354.

*V. N. Malyshev, D. D. Matyushenko*

## EFFECT OF ELECTROLYTE MODIFICATION WITH CARBON NANOTUBES ON THE MECHANICAL AND TRIBOTECHNICAL CHARACTERISTICS OF MAO-COATINGS

**Abstract.** This study examined the influence of technological parameters of microarc oxidation (MAO), including modification of the base electrolyte with carbon nanotubes, on the wear resistance and microhardness of the formed coatings. Using the concept of a multifactorial experiment, factors such as anodic current density, carbon nanotubes concentration in the electrolyte, and grade of aluminum alloy (D16T, B95) were investigated. Wear resistance tests were performed using a ball-on-plane friction scheme according to ASTM G133-02, and microhardness was measured using the Vickers method. Through correlation-regression analysis and subsequent validation of the models using the Fisher criterion, it was established that the introduction of a small amount of carbon nanotubes into the electrolyte and the use of B95 alloy as a substrate at reduced current density improves the wear resistance and microhardness of MAO-coatings

**Keywords:** microarc oxidation, MAO-coating, carbon nanotubes, wear resistance, microhardness, regression analysis.

**For citation:** Malyshev, V. N. Effect of electrolyte modification with carbon nanotubes on the mechanical and tribological characteristics of MAO-coatings / V. N. Malyshev, D. D. Matyushenko // Vestnik Rostovskogo Gosudarstvennogo Universiteta Putej Soobshcheniya. – 2025. – No. 4. – P. 53–64. – DOI 10.46973/0201-727X\_2025\_4\_53.

### Сведения об авторах

#### **Малышев Владимир Николаевич**

Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина ((РГУ нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина), кафедра трибологии и технологий ремонта нефтегазового оборудования, доктор технических наук, профессор, e-mail: vmal@inbox.ru, malyshev.v@gubkin.ru

#### **Матюшенко Денис Дмитриевич**

Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина ((РГУ нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина), кафедра трибологии и технологий ремонта нефтегазового оборудования, аспирант, ассистент кафедры теоретической механики, e-mail: denis.matyushenko.d@yandex.ru

### Information about the authors

#### **Malyshev Vladimir Nikolaevich**

National University of Oil and Gas «Gubkin University», Chair “Tribology and Repair Technologies of Oil and Gas Equipment”, Doctor of Engineering Science, Professor, e-mail: vmal@inbox.ru, malyshev.v@gubkin.ru

#### **Matyushenko Denis Dmitrievich**

National University of Oil and Gas «Gubkin University», Chair “Tribology and Repair Technologies of Oil and Gas Equipment”, Postgraduate Student, Assistant of the Chair “Theoretical Mechanics”, e-mail: denis.matyushenko.d@yandex.ru