

На правах рукописи

ЕГОРКИН Владимир Сергеевич

**МОРФОЛОГИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ГЕТЕРОГЕННЫХ СЛОЁВ НА ПОВЕРХНОСТИ
МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

Владивосток – 2010

Работа выполнена в Институте химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Гнеденков Сергей Васильевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Кузнецов Юрий Игоревич
(Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН)

доктор химических наук, профессор
Кондриков Николай Борисович
(Дальневосточный государственный
университет)

Ведущая организация: Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН

Защита состоится 2010 г. в часов на заседании диссертационного
совета Д 005.020.01 при Институте химии ДВО РАН по адресу: г. Владивосток,
проспект 100-летия Владивостока, 159, Институт химии ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО
РАН

Автореферат разослан 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.

О.В. Бровкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) – один из популярных в настоящее время методов поверхностной обработки металлов и сплавов, позволяющий получать многофункциональные, в том числе защитные, керамикоподобные покрытия, имеющие, как правило, многослойную структуру и зачастую неравномерное распределение компонентов как по сечению покрытия, так и по поверхности. Свойства ПЭО-покрытий определяются их составом и структурой, которые, в свою очередь, зависят от материала основы, состава электролита и режима обработки. В то же время механизм переноса заряда на границе раздела гетерооксидная структура/электролит, рассматриваемый во взаимосвязи с составом, полупроводниковыми свойствами, морфологическими особенностями (пористостью, развитостью поверхности и т. д.) и определяющий электрохимические, в том числе антикоррозионные, свойства поверхностных гетерооксидных слоёв, остается изученным недостаточно полно, а следовательно, приводит к сужению рамок направленного формирования защитных слоёв.

Поскольку получаемые оксидные покрытия обладают ярко выраженной гетерогенностью, обусловленной условиями их образования, то выявление наиболее полной совокупности особенностей, влияющих на перенос заряда, практически всегда представляет собой весьма сложную научную задачу, для решения которой целесообразно использование электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). Экспериментальные импедансные данные могут быть описаны с использованием эквивалентных электрических схем (ЭЭС), элементы которых количественно характеризуют свойства границы раздела электрод/электролит. В зависимости от того, имеет ли пленка однослойную или многослойную структуру, пористость или же на процессе переноса заряда сказываются диффузионные ограничения, спектр в широкой области частот может показывать несколько временных констант, обусловленных вышеуказанными особенностями и процессами. Таким образом, установление влияния морфологии, гетерогенности, химической нестабильности поверхностных слоёв на ме-

ханизм переноса заряда, реализуемого на границе раздела гетероструктура/электролит, позволяет выявить основные закономерности направленного формирования защитных покрытий на металлах и сплавах, а следовательно, являются важной и актуальной научно-практической задачей.

Целью работы является установление морфологических и электрохимических свойств гетерооксидных слоёв посредством изучения переноса заряда на границе раздела защитное, в том числе композиционное, покрытие/электролит.

Для достижения цели необходимо было решить **следующие задачи**:

- установить влияние морфологического строения поверхностного слоя на электрохимическое поведение электрода в хлоридсодержащей среде;
- изучить влияние оксидных включений и легирующих компонентов сплавов, входящих в состав покрытий, на электрохимическое поведение поверхностных слоёв, а также на интенсивность коррозионного процесса, в том числе реализуемого в гальванопаре титановая металлооксидная гетероструктура/сталь;
- определить причины и характер изменений, происходящих на границе раздела композиционное покрытие/электролит, обуславливающих отличия в электрохимическом поведении композиционных слоёв, сформированных с использованием различных низкомолекулярных фракций ультрадисперсного политетрафторэтилена.

Научная новизна:

- впервые установлен и изучен характер изменений, происходящих в механизме переноса заряда на различных стадиях коррозионного процесса. Показано, что интенсивность и стадийность коррозии определяются химической стабильностью оксидных включений, входящих в состав ПЭО-слоя;
- методом ЭИС и поляризационных кривых впервые определены электрохимические свойства поверхностных слоёв, содержащих различные низкомолекулярные фракции ультрадисперсного политетрафторэтилена;
- установлено, что существенным фактором, влияющим на перенос заряда на границе раздела ПЭО-покрытие/электролит, является морфология поверхно-

сти, характеризуемая в импедансных спектрах временной константой в области высоких частот.

Практическая значимость работы:

- установленное негативное влияние нестабильных оксидных включений в составе защитного слоя на антикоррозионные характеристики обязывает учитывать данный фактор при прогнозировании коррозионной стойкости конструкций при работе в конкретной агрессивной среде;

- разработанные подходы применения катодной составляющей поляризирующего сигнала при проведении плазменного электролитического оксидирования позволили получить поверхностные слои с повышенными механическими и антикоррозионными свойствами на алюминии и Ст3. Результаты исследований в этой области, связанные с оксидированием магния и его сплавов, используются в совместной работе с Всероссийским институтом авиационных материалов;

- установление в импедансных спектрах диапазонов частот, в которых проявляется влияние морфологии поверхности и состава ПЭО-слоя, позволило предложить и обосновать эквивалентные электрические схемы, адекватно моделирующие экспериментальные результаты. Данные схемы применяются в настоящее время в Институте химии ДВО РАН и ДВГТУ при интерпретации экспериментальных импедансных спектров различных типов покрытий на металлах и сплавах;

- композиционные покрытия на титане эксплуатируются в настоящее время для защиты теплопередающих поверхностей от коррозии и накипеобразования, в том числе для защиты трубчатых электронагревателей испарительных установок, использующих в качестве хладагента морскую воду.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах: 3 (“Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раз-

дела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях”), 5 (“Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений”), 11 (“Физико-химические основы химической технологии”).

Достоверность полученных результатов обеспечена применением аттестованных измерительных приборов и апробированных методик измерения, использованием взаимодополняющих методов исследования, соблюдением принципов комплексного подхода при анализе и интерпретации экспериментальных данных, повторяемостью результатов, применением статистических методов оценки погрешностей и обработки данных эксперимента.

Основные положения, выносимые на защиту:

- взаимосвязь между морфологией, химическим составом гетерогенного ПЭО-покрытия и его электрохимическими и антикоррозионными свойствами;
- результаты детального исследования процессов переноса заряда, реализуемых в условиях свободной и гальванической коррозии, а также при анодной поляризации ПЭО-покрытий на титане и его сплавах;
- теоретическое и экспериментальное обоснование правильности построения эквивалентных электрических схем, моделирующих перенос заряда и морфологию исследуемых гетерослоёв.

Апробация работы. Общее содержание работы и отдельные ее результаты были изложены в докладах на следующих научных, научно-технических конференциях: International Conference "Extraction of Minerals from Geothermal Brines" (Petropavlovsk-Kamchatsky, 2005); International conference "Physical-chemical foundations of new technologies of 21 century" (Moscow, 2005); International Conference Corrosion (Warsaw, 2005); IV Семинаре ВУЗов Сибири и Дальнего Востока по теплофизике и теплоэнергетике (г. Владивосток, 2005 г.); VIII–XII конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по физике полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов (г. Владивосток, 2004–2007, 2009 гг.); VI Российской конференции молодых научных сотрудников и аспирантов (г. Москва, 2009).

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 20 печатных работ, в том числе 13 статей, опубликованных в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 6 материалов конференций и получен один патент РФ.

Личный вклад автора. Диссертационная работа выполнена под научным руководством д.х.н., профессора Сергея Васильевича Гнеденкова, которому принадлежит постановка проблемы, определение целей и задач исследования, участие в обсуждении результатов. Соискатель выполнил анализ литературных данных по теме исследования, провёл основную часть экспериментов, участвовал в обсуждении полученных результатов и написании публикаций. Часть экспериментальных исследований проведена при участии сотрудников Института химии ДВО РАН.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка использованной литературы. Содержание диссертации изложено на 180 страницах машинописного текста, содержит 15 таблиц, 72 рисунка. Список использованной литературы включает 218 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, указаны основные положения, выносимые на защиту.

В главе 1 представлен обзор литературы, посвящённый анализу существующих представлений о процессах, происходящих на границе раздела металлооксидная гетероструктура/электролит, и исследованию этих процессов методом ЭИС. Рассмотрены существующие в настоящее время принципы построения ЭЭС, адекватно описывающих состояние границы раздела на основании интерпретации экспериментальных импедансных данных.

В результате анализа литературных данных, сделанных обобщений и выводов сформулированы цели и основные задачи диссертационной работы, её научная новизна и практическая значимость.

В главе 2 изложены экспериментально-методические аспекты работы: устройство установки для формирования покрытий методом ПЭО, установки для исследования электрохимических свойств покрытий методами ЭИС и поляризационных кривых, а также методом измерения токов контактной коррозии; методики и приборы для исследования состава и структуры покрытий методами микросондового рентгеноспектрального анализа, рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС); приборная база для изучения механических свойств поверхностных слоев методом динамической ультрамикротвердомерии, скратч-тестирования и исследования морфологии поверхности методами сканирующей электронной (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), а также для элементного анализа растворов электролитов методом атомно-абсорбционного анализа.

В главе 3 представлены результаты исследований факторов, оказывающих влияние на перенос заряда на границе раздела металлооксидная гетероструктура/хлоридсодержащий электролит.

Интенсивность электрохимических процессов, протекающих на поверхности металлических электродов, во многом обусловлена строением поверхностного слоя. С целью установления влияния морфологического фактора методом ЭИС были исследованы образцы из технически чистого титана марки ВТ1-0 с различными типами покрытий: 1) естественный оксид, образуемый на поверхности в результате свободного окисления образца на воздухе; 2) термический оксид, полученный окислением на воздухе при температуре 750 °С в течение 3 ч; 3) ПЭО-покрытие, сформированное в водном растворе $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($c = 10$ г/л); 4) ПЭО-покрытие, сформированное в гипофосфит-алюминатном (ГА) электролите, содержащем $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ($c = 10$ г/л) и NaAlO_2 ($c = 10$ г/л).

На рис. 1 в форме диаграмм Боде (графиков зависимости модуля импеданса $|Z|$ и фазового угла θ от частоты f) представлены результаты импедансных исследований системы электролит/гетероструктура. По экспериментальным значениям $|Z|$ производился расчет параметров оксидных слоев, а по положению и характеру временных констант на зависимости $\theta(f)$ оценивались изменения в процессе переноса заряда на границе раздела оксидный электрод/электролит, что в целом по-

зволило разделить вклады морфологического фактора, гетерогенности, пористого и беспористого слоёв покрытия в суммарный отклик.

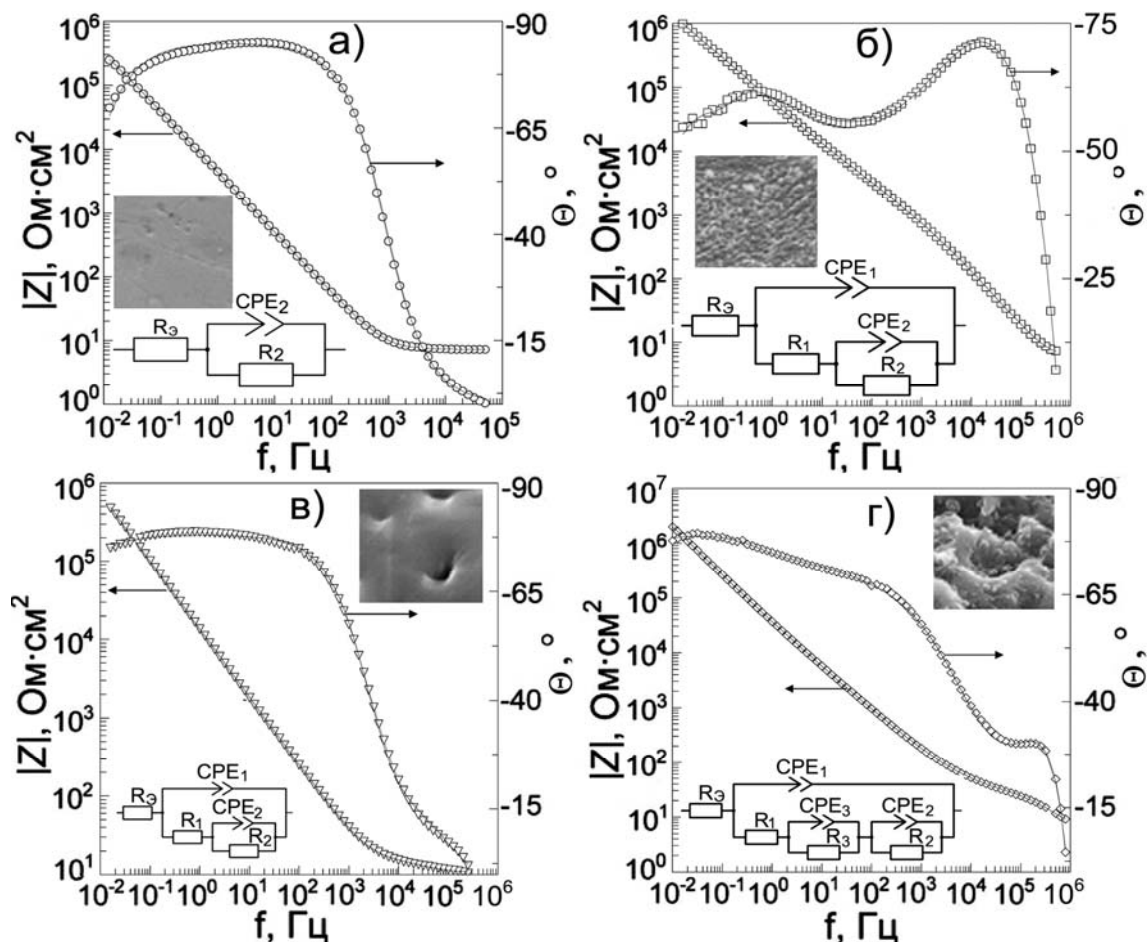


Рис. 1. Боде-диаграммы, полученные в 1 М растворе HCl, для титановых образцов с различными типами покрытий: *a* – естественный оксид; *б* – термический оксид; *в* – ПЭО-покрытие, полученное в фосфатном электролите; *г* – ПЭО-покрытие, полученное в ГА электролите. Символами обозначены экспериментальные данные, линиями – расчетные спектры согласно ЭЭС; на вставках также приведены СЭМ-изображения (3x3 мкм) поверхности

Естественный оксид обладает очень высокой сплошностью и беспористостью, поэтому в ЭЭС отсутствует цепочка R_1-CPE_1 , моделирующая такие морфологические особенности, как пористость и развитость поверхности. Импедансный спектр образца с естественным оксидом (рис. 1, *a*) подтверждает существование одного однородного слоя, поэтому в качестве модели используется ЭЭС (рис. 1, *a*), состоящая из сопротивления электролита R_3 и параллельной R_2-CPE_2 -цепочки, характеризующей пассивную пленку титанового оксида.

Высокое значение максимума фазового угла ($\theta = -83^\circ$) свидетельствует о незначительном отклонении от идеального емкостного поведения ($\theta = -90^\circ$) и от-

ражает низкую степень шероховатости поверхности и высокую гомогенность исследуемого оксида. Величина $|Z|_{f=0,01}$, характеризующая коррозионную стойкость, составляет $2,6 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$.

Изображение поверхности титана с естественным оксидом (вставка рис. 1, а) подтверждает сделанное предположение об отсутствии выраженного вклада рельефа поверхности в спектр данной структуры. На поверхности можно выделить границы зерен металла со средним размером $\sim 5 \text{ мкм}$.

В импедансном спектре титана с термическим оксидным слоем (рис. 1, б) наблюдаются две временные константы. В этом случае высокочастотный отклик системы ($1 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^5 \text{ Гц}$), описываемый элементами R_1-CPE_1 , относится к внешнему пористому слою покрытия, а низкочастотный ($0,01 - 5 \cdot \text{Гц}$), описываемый элементами R_2-CPE_2 , – к внутреннему беспористому барьерному слою. Кроме того, высокочастотный пик характеризует морфологические особенности границы раздела. Меньшие значения максимума фазового угла, в том числе высокочастотного пика ($\theta = -72^\circ$), по сравнению с естественным оксидом, представляют поверхность как морфологически более гетерогенную (развитую, пористую). Расчетное значение сопротивления электролита в порах R_1 составило $2,7 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ при значении $|Z|_{f=0,01}$, равном $1,0 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$.

Поверхность данного образца (вставка рис. 1, б) весьма однородна и представляет собой плотный слой, состоящий из зерен диоксида титана размером $100 - 400 \text{ нм}$ без видимых дефектов, на многих видны грани кристаллов. Таким образом, диффузия реагентов к поверхности металла из электролита будет обусловлена размерами и геометрией дефектов, расположенных на границе зерен. Зигзагообразный путь движения реагентов по порам обуславливает высокое значение сопротивления R_1 .

Представленный на рис. 1, в спектр ПЭО-покрытия, полученного в фосфатном электролите, также включает две временные константы на графике $\theta(f)$. В то же время он содержит существенные отличия от спектра термического оксида, проявляющиеся в основном в области высоких частот. Несмотря на то что данный спектр, так же как и спектр термического оксида, с высокой степенью точности (значение χ^2 порядка 10^{-4}) описывается схемой с двумя $R-CPE$ цепоч-

ками, из найденных значений расчетных параметров элементов ЭЭС очевидно отличие строения и физических свойств моделируемых ими оксидных слоев. Высокочастотная временная константа ($5 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5$ Гц) выражена слабо ($\theta = -7^\circ$). Значение сопротивления электролита в порах $R_1 = 8 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, а $|Z|_{f=0,01}$ снижается по сравнению с термическим оксидом до $5,6 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$.

Поверхность покрытия, изображенная на вставке рис. 1, в, имеет поры кратероподобного вида с оплавленными краями, расположенные равномерно по поверхности. Диаметр пор различный и изменяется от 0,1 до 1,5 мкм, что определяет невысокое значение сопротивления пористой части данного покрытия. Таким образом, полученный в фосфатном электролите ПЭО-слой обладает менее выраженными защитными свойствами по сравнению с термическим оксидом.

В импедансном спектре образца с ПЭО-покрытием, сформированном в ГА электролите (рис. 1, з), можно выделить три временные константы. Наличие в эквивалентной схеме такого покрытия третьей R_3 - CPE_3 цепочки связано с неоднородностью химического состава беспористого подслоя, состоящего, согласно данным рентгенофазового и рентгеновского микрозондового анализа, из рентгеноаморфного оксида алюминия и включений оксидов элементов электролита. При этом значение максимума фазового угла высокочастотной константы ($\theta = -32^\circ$) занимает промежуточное положение по сравнению со значениями соответствующих фазовых углов других исследованных оксидных гетероструктур. Для данного поверхностного слоя положение ярковыраженной высокочастотной временной константы определяется совокупностью морфологических особенностей: развитостью поверхности, невысокой пористостью, значительным сопротивлением переносу заряда гетерогенного оксидного слоя в целом ($|Z|_{f=0,01}$ достигает $2,5 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$). Этим феноменом объясняется смещение высокочастотной временной константы для этого поверхностного слоя в сторону высоких частот. Так как резонансная частота, определяющая положение временной константы, равна $\omega^n = \frac{1}{j|Z|Y}$, то наблюдаемое на спектре смещение объясняется уменьшением Y (за счет большей толщины поверхностного слоя).

Поверхность данного покрытия (вставка рис. 1, з) имеет существенно более развитый характер по сравнению с фосфатным покрытием. Она составлена из частиц размерами ~ 500 нм, на фоне которых видны поры с разрыхленными краями, имеющими более сложную геометрию, что обеспечивает большее значение сопротивления R_1 по сравнению с фосфатным покрытием.

В результате сопоставления вида зависимости модуля импеданса и фазового угла от частоты с данными о распределении химического состава по толщине, а также пористости оксидных слоёв предложены ЭЭС изучаемых объектов. В соответствии с современными электрохимическими представлениями эквивалентные схемы, используемые для моделирования спектра и расчета параметров структурных элементов, состоят из нескольких $R-CPE$ -звеньев, отвечающих за пористый и беспористый слои, а также за гетерогенность по составу беспористого подслоя по толщине. Применение данных схем позволило определить в импедансных спектрах покрытий частотные диапазоны, в которых проявляется влияние морфологии, на основе анализа расчетных данных провести количественную оценку влияния особенностей строения поверхности на защитные свойства исследуемых покрытий.

Для определения особенностей протекания коррозионного процесса в условиях свободной коррозии и выявления влияния присутствующих в составе ПЭО-слоя легирующих элементов подложки на интенсивность коррозии были исследованы образцы из титана ВТ1-0 (Ti – 99,3 % масс.) и титановых сплавов ВТ6 (Al – 5,3; V – 3,3; Ti – остальное, % масс.), ВТ20 (Al – 6,5; Zr – 1,7; V – 1,6; Mo – 0,5; Ti – остальное, % масс.) и ОТ4-1 (Al – 2; Mn – 1,2; Ti – остальное, % масс.) с ПЭО-покрытиями, сформированными в фосфатном электролите.

Анализ фазового состава, определенного методом РФА, оксидных слоев показал присутствие только диоксида титана в модификации анатаз, однако элементный анализ позволил выявить в поверхностных слоях присутствие легирующих элементов сплавов, а также элементов электролита.

Методом ЭИС изучено поведение образцов из титановых сплавов как с ПЭО-покрытиями, сформированными в фосфатном электролите, так и с естественной оксидной пленкой в процессе их выдержки в 3 % растворе NaCl в тече-

ние 7 суток с ежедневной съемкой спектров при значении стационарного потенциала. На рис. 2, *а,б* приведены импедансные спектры, иллюстрирующие характерные отличия в коррозионном поведении образцов с ПЭО-покрытиями на поверхности ВТ1-0 и титановых сплавов.

Если для ПЭО-покрытия на ВТ1-0 значения модуля импеданса $|Z|$, фиксируемые на частоте $f = 0,01$ Гц, в результате выдержки в коррозионно-активной среде изменяются в два раза с $4 \cdot 10^5$ до $2 \cdot 10^5$ Ом·см², то для покрытий на сплавах титана снижение $|Z|_{f=0,01}$ составляет десятки раз: за 7 суток $|Z|_{f=0,01}$ для ВТ6 уменьшился с $2 \cdot 10^5$ до $2 \cdot 10^4$ Ом·см², ВТ20 с $2 \cdot 10^6$ до $1 \cdot 10^4$ Ом·см², ОТ4-1 с 10^6 до 10^4 Ом·см². При этом следует отметить, что временные изменения $|Z|_{f=0,01}$ для естественного оксида на поверхности как чистого титана, так и его сплавов несоизмеримо меньше (в пределах единиц процентов). Такие различия объясняются, наряду с развитием поверхности, влиянием оксидов легирующих компонентов (преимущественно V, Mn), находящихся в структуре ПЭО-слоя, а именно их меньшей устойчивостью к хлоридсодержащей среде по сравнению с диоксидом титана. Данное предположение сделано в результате анализа элементного состава титановых сплавов и устойчивости оксидов этих элементов в хлоридсодержащих средах, а также сопоставления с расчетными параметрами элементов ЭЭС исследуемых образцов.

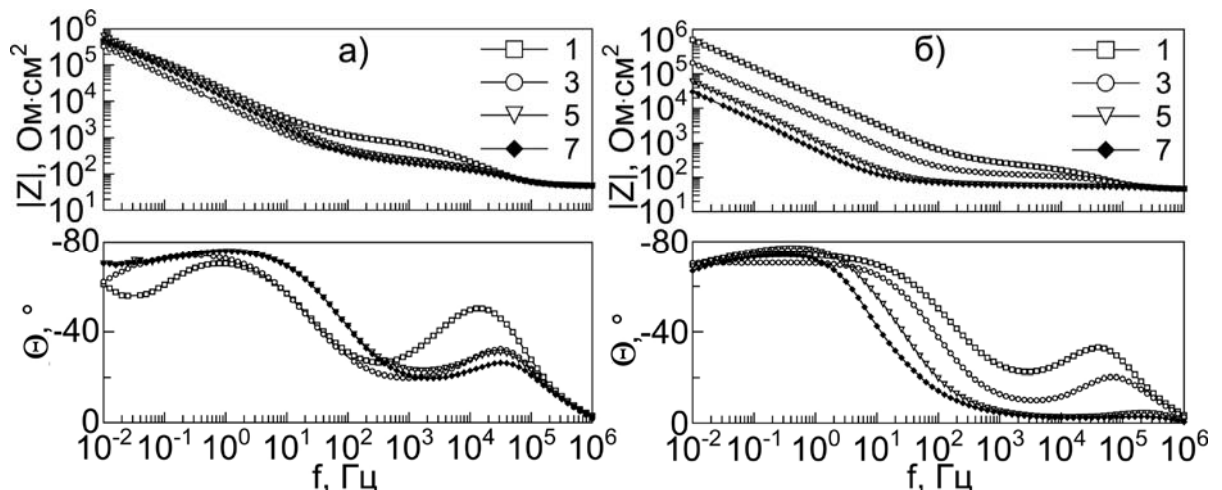


Рис. 2. Изменение импедансных спектров со временем выдержки в 3 % растворе NaCl образцов с ПЭО-покрытием: *а* – из титана ВТ1-0; *б* – из сплава титана ОТ4-1. Цифрами указаны сутки, на которые проводилась съемка спектров

В отличие от оксидов многих вентильных металлов оксид ванадия проявляет ограниченную коррозионную защиту. В присутствии ионов Cl^- происходит растворение оксида ванадия(IV) в форме ванадил-ионов (VO^{2+}), образование которых сопряжено с формированием растворимых комплексов, содержащих хлориды, а также с диффузией катионных вакансий через оксидный слой.

Марганец, входящий в состав сплава ОТ4-1, имеет довольно высокую коррозионную активность. Диоксид марганца MnO_2 , присутствующий в составе формируемых оксидных слоёв, частично растворяется в хлоридсодержащей среде.

В начальный период времени выдержки образцов в коррозионно-активной среде импедансные спектры исследуемых оксидных слоев хорошо описываются в терминах пористый/беспористый слой как для технически чистого титана, так и для титановых сплавов.

В процессе выдержки амплитуда пика высокочастотной временной константы (рис. 2) постепенно уменьшается, что дополнительно подтверждает её связь с пористым слоем, заполняемым в процессе выдержки электролитом и трансформирующимся со временем. Смещение пика временной константы в сторону высоких частот в процессе выдержки в коррозионно-активной среде обусловлено уменьшением $|Z|$.

Однако ЭЭС с двумя R - CPE цепочками удовлетворительно описывает импедансные спектры для всего периода времени выдержки только для покрытия на ВТ1-0.

Для покрытий же на сплавах эта схема применима только в начальный период выдержки. С учетом "несквозного" характера пор и их сложной геометрии временная константа в диапа-

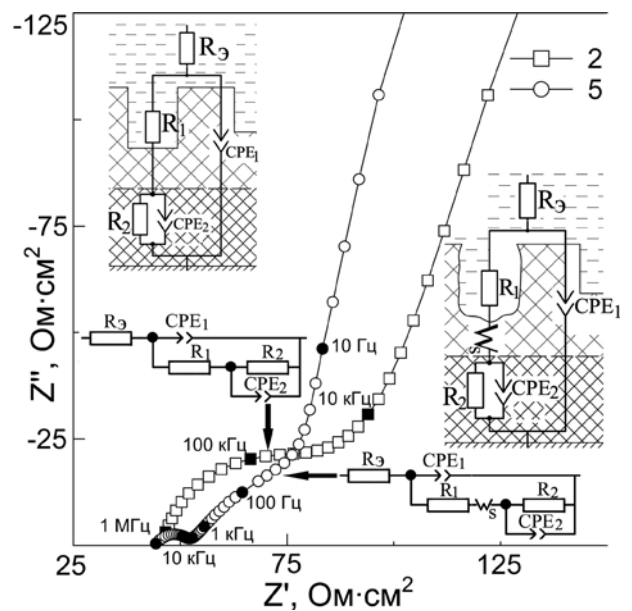


Рис. 3. Импедансный спектр (в форме диаграммы Найквиста), полученный в 3 % растворе NaCl для покрытия на ОТ4-1: □ - на вторые; ○ - на пятые сутки выдержки в электролите. На вставках приведены ЭЭС

зоне частот от 40 до $5 \cdot 10^3$ Гц была описана с использованием элемента Варбурга W_s конечной длины диффузии (рис. 3), обычно используемого для описания линейного диффузионного процесса, протекающего в однородном слое конечной длины, например в порах с малым сечением и сложной геометрией. На основании анализа расчетных параметров элементов ЭЭС впервые установлено, что на пятые сутки коррозионного процесса в ЭЭС необходимо включать импеданс Варбурга W_s , когда сопротивление пористой части слоя R_1 уменьшается в результате протекания процессов растворения и накопления продуктов коррозии в порах приблизительно до $40 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$.

Таким образом, присутствие коррозионно-активных компонентов в ПЭО-покрытиях оказывает негативное влияние на их антикоррозионные характеристики. При моделировании поведения таких структур необходимо учитывать диффузионные явления в пленке. Как показывают расчеты параметров элементов ЭЭС, необходимость использования W_s связана с изменением характеристик пористого и беспористого слоев. Увеличение предэкспоненциального множителя Y на 2–3 порядка в CPE_2 , характеризующего беспористый подслой, в течение пяти суток выдержки в электролите в сочетании с тенденцией к снижению сопротивления R_2 подтверждает уменьшение толщины беспористого слоя, проходящее в результате растворения химически нестойких компонентов покрытия.

Взаимосвязь состава покрытий и антикоррозионных свойств поверхностных слоев была также отслежена по коррозионному поведению образцов, находящихся в структуре гальванопары титан/сталь, в течение семи суток выдержки в 3% растворе NaCl. Исследование антикоррозионных свойств ПЭО-покрытий, сформированных на титане ВТ1-0 и титановых сплавах ВТ6, ВТ20 и ОТ4-1, проведено в сравнении с необработанными методом ПЭО сплавами. Установлено, что при наличии ПЭО-слоев на поверхности сплавов наблюдается снижение токов контактной коррозии от 5 (сплав ВТ6) до 10 (сплав ОТ4-1) раз по сравнению с незащищенной гальванопарой.

После проведения коррозионных испытаний сплавов титана в 3 % растворе NaCl в течение 7 суток электролит был исследован на наличие в нем эле-

ментов, входящих в состав сплавов и покрытий. Полученные результаты показывают, что покрытие, сформированное на поверхности титана, существенно снижает коррозию стали. Выход ионов железа в раствор (результат коррозионного разрушения) для гальванопар, в структуре которых используются ПЭО-покрытия, существенно замедляется по сравнению с незащищенными образцами. Нестабильность оксидов марганца и ванадия в нейтральных хлоридсодержащих растворах обеспечивает повышение концентрации этих элементов в коррозионном растворе в процессе испытаний образцов с ПЭО-покрытиями.

Таким образом, как и в случае коррозионного процесса, проводимого при потенциалах свободной коррозии, при гальванокоррозии защитные свойства ПЭО-слоя и, следовательно, уровень тока контактной коррозии определяются химической стабильностью оксидных включений, оцениваемой в конкретной агрессивной среде.

Как показали результаты проведенных исследований, при постоянноточковых положительных смещениях на титановой подложке, реализуемых иногда на практике, существенным фактором, тормозящим перенос заряда на границе раздела гетероструктура/электролит, будет являться образуемая в поверхностной части диоксида титана область пространственного заряда (ОПЗ), обедненная основными носителями заряда и имеющая, следовательно, большее сопротивление по сравнению с объемными слоями материала. Для установления влияния ОПЗ на механизм переноса за-

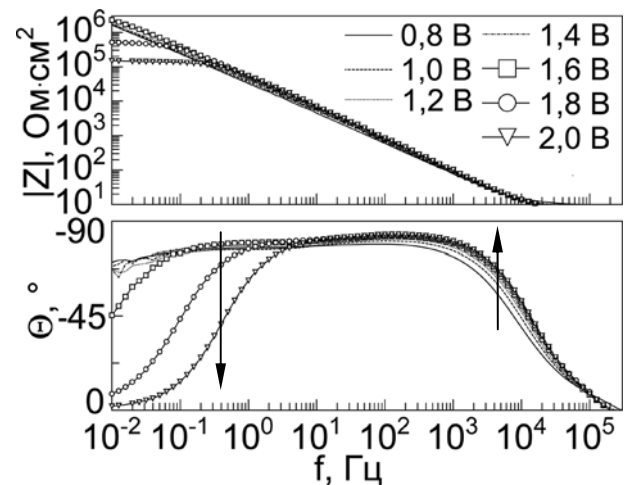


Рис. 4. Диаграммы Бode для ПЭО-покрытия на OT4-1, полученные в 1 М растворе HCl

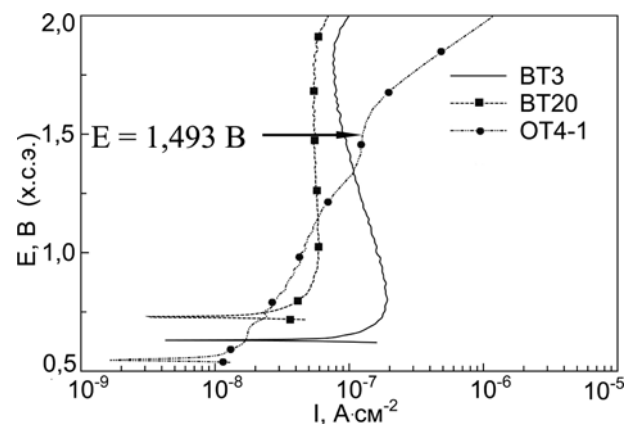


Рис. 5. Поляризационные кривые, полученные для ПЭО покрытий на сплавах титана в 1 М растворе HCl

ряда, а также легирующих и примесных компонентов сплава на электрохимическое поведение гетероструктуры, находящейся при постоянноточковом поляризующем воздействии, были исследованы ПЭО-слои, сформированные на поверхности титановых сплавов ВТЗ-1 (Al – 6,0; Cr – 1,5; Mo – 2,5; Ti – остальное, % масс.), ВТ20 и ОТ4-1 (составы приведены выше по тексту, см. стр. 11) в фосфатном электролите.

Все импедансные спектры исследуемых покрытий демонстрируют ярко выраженную зависимость от потенциала, при котором проводилась их запись. В качестве примера на рис. 4 приведены импедансные спектры для ПЭО-покрытия на сплаве ОТ4-1, цифрами обозначены значения положительных смещений, при которых проводилась съемка (относительно хлоридсеребряного электрода). Увеличение потенциала поляризации приводит к смещению $\theta(f)$ в среднечастотной области в сторону больших значений (повышение емкостного характера объекта исследования) и к увеличению значений модуля импеданса. Однако состав сплава, оказывающий прямое влияние на состав оксидного ПЭО-слоя, обуславливает ряд отличительных особенностей в поведении гетероструктуры.

Для покрытий на сплавах ВТЗ-1 и ВТ20 тенденция к увеличению модуля импеданса с увеличением потенциала сохраняется практически во всем диапазоне поляризующих напряжений, что обусловлено увеличением ширины ОПЗ. Для покрытия же на ОТ4-1 рост значений модуля импеданса наблюдается до поляризующего напряжения 1,493 В, после чего происходит резкое его уменьшение вследствие протекания реакции доокисления марганца:

$$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- .$$

Такие различия могут быть объяснены влиянием оксидов легирующих компонентов, находящихся в структуре ПЭО-слоя. Рост анодного потенциала (см. рис. 5) существенно интенсифицирует процесс растворения нестабильных оксидов (для данного сплава оксида марганца) и вывод продуктов реакции из оксидного слоя, что приводит к развитию поверхности и к уменьшению модуля импеданса.

Процессы на границе раздела полупроводниковый электрод/электролит оп-

ределяются электрофизическими, в том числе полупроводниковыми, свойствами оксидных слоёв, характеристики которых могут быть оценены по поведению зависимости квадрата обратной емкости ОПЗ от потенциала, рассчитываемой с использованием уравнения Мотта–Шоттки. Экспериментальные импедансные спектры исследуемых покрытий были просчитаны с помощью ЭЭС, содержащей три $R-CPE$ цепочки. На основании расчетных данных была построена схематическая энергетическая диаграмма (рис. 6).

Следует отметить существенные отличия в значениях потенциала плоских зон (φ_{FB}), являющегося энергоопределяющей характеристикой границы раздела электрод/электролит ($F = e\varphi_{FB} + \text{const}$, где F – уровень Ферми), а в случае "закрепления" зон на поверхности (перераспределения потенциала в области двойного электрического слоя не происходит) фактически дает полную информацию о величине потенциального барьера для электронного переноса.

При анодном смещении на поверхности электрода создается слой, обедненный носителями заряда, и реализуется изгиб зон, причем наибольшая величина потенциального барьера для электронов, обеспечивающих, к примеру, анодные реакции выделения кислорода ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) или хлора ($\text{Cl}^- \rightarrow 1/2\text{Cl}_2 + \text{e}^-$) будет для образцов, имеющих наименьшее значение φ_{FB} . Следовательно, анодный ток, протекающий в системе, будет иметь в этом случае минимальные значения.

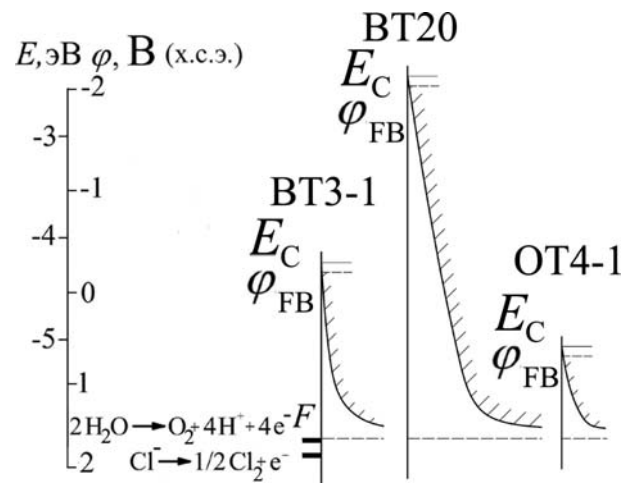


Рис. 6. Схематическая энергетическая диаграмма границы раздела электрод/электролит при анодной поляризации в растворе HCl (pH=1)

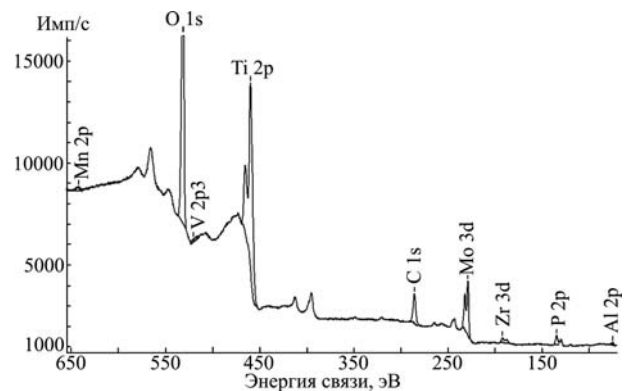


Рис. 7. Обзорный РФЭС-спектр для ПЭО-покрытия, сформированного на поверхности сплава ОТ4-1

Однако выявленное отличие в значениях φ_{FB} для исследуемых оксидных слоев не может быть единственной причиной, объясняющей обнаруженное экспериментальное различие в электрохимическом поведении изучаемых электродов. Достаточно сказать, что оксиды марганца, ванадия, железа и хрома, находящиеся, согласно данным РФЭС (см. рис. 7, таблицу), в композиции поверхностного слоя, существенным образом ускоряют процесс переноса заряда, так как V_2O_5 , MnO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 обладают полупроводниковой проводимостью, а оксид хрома(IV) – металлической, а следовательно, в любом количественном сочетании эти соединения будут оказывать существенное влияние на электрохимические свойства гетерооксидной структуры в целом.

Таким образом, можно сделать вывод об определяющем влиянии некоторых нестабильных оксидных компонент, входящих в состав покрытия, на механизм переноса заряда на границе раздела металлооксидная структура/коррозионно-активная среда как при потенциалах свободной коррозии, так и при положительной поляризации образца.

Таблица

Энергии связи, концентрация основных элементов и химический состав поверхностных слоев ПЭО-покрытий

Сплав/хим. состав покрытий	Энергии связи, эВ/содержание элементов, ат. %								
	Ti 2p	Al 2p	P 2p	V 2p	Zr 3d	Mn 2p	O 1s	Fe 2p	Cr 2p
BT20	459,70/ 24,1	75,20/ 21,4	134,60/ 6,3	521,90/ 0,6	183,50/ 0,2	–	531,50/ 47,5	–	–
OT4-1	459,50/ 21,7	74,50/ 8,6	134,00/ 3,6	–	–	642,00/ 3,3	531,50/ 62,9	–	–
BT3-1	459,75/ 21,2	74,75/ 20,6	134,25/ 5,7	–	–	–	531,50/ 49,3	709,8/ 1,1	576–580 / 2,1
Хим. состав оксидных компонент	TiO_2	Al_2O_3	PO_4^{3-}	V_2O_5	ZrO_2	MnO_2	Оксиды	Fe_2O_3	Cr_2O_3 , CrO_2

В главе 4 было проведено исследование влияния состава электролита и режимов формирования при биполярной (знакопеременной) поляризации на механические, электрохимические, в том числе антикоррозионные, свойства ПЭО-слоев на чистом алюминии марки А5Н и стали Ст3.

Применение анодно-катодного режима позволило сформировать на А5Н оксидные структуры, обладающие существенно большим (на три порядка) модулем импеданса $|Z|_{f=0,01}$ по сравнению с естественным оксидом. На основании анализа поляризационных кривых установлена высокая устойчивость полученных покрытий в 3 % растворе NaCl: при одинаковых значениях поляризующих смещений токи коррозии для ПЭО-покрытия, полученного в биполярном режиме, на четыре порядка ниже, чем для образца с естественным оксидом, и на два-три порядка ниже, чем для образцов с ПЭО-покрытиями, полученными в режимах униполярного (без катодной составляющей) поляризующего сигнала. Микротвердость по восстановленному отпечатку полученных слоёв составила почти 21 ГПа, а модуль упругости 158 ГПа.

Такое влияние катодной составляющей поляризующего сигнала объясняется перераспределением потенциала в приэлектродном слое во время катодного смещения и увеличением подвода окисляющих реагентов во время последующей анодной поляризации.

Использование возможностей биполярного режима ПЭО позволило сформировать в силикатно-карбонатном электролите на поверхности стали Ст3 покрытие, существенно расширяющее область практического использования конструкционного материала.

Анализ импедансных спектров, поляризационных кривых и сопоставления рассчитанных по ним коррозионных параметров показывает, что наличие ПЭО-слоя на поверхности стали Ст3 приводит к увеличению значений поляризационного сопротивления (R_p) приблизительно в семь раз, повышает значение $|Z|_{f=0,01}$ почти в пять раз и снижает токи свободной коррозии (I_k) практически на

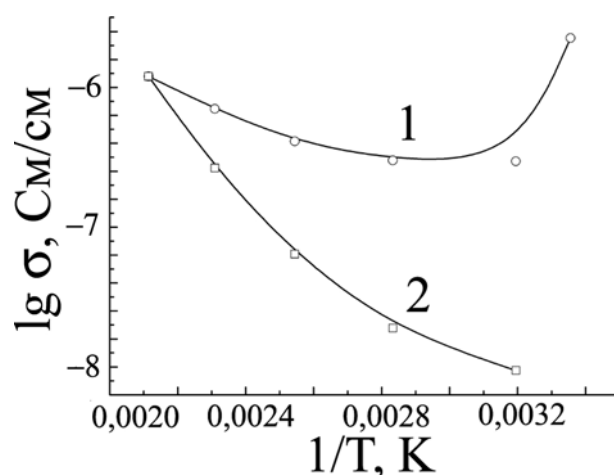


Рис. 8. Температурная зависимость удельной электрической проводимости ПЭО-слоя, сформированного на стали Ст3, построенная по циклу нагрев–охлаждение: 1 – нагрев; 2 – охлаждение

порядок.

Методами импедансной спектроскопии (рис. 8) и дифференциального термического анализа и термогравиметрии в сочетании с РФЭС была установлена высокая температурная стабильность полученных покрытий в широком температурном диапазоне, объясняемая их низкой дефектностью и стабильностью химических соединений, входящих в состав поверхностных слоёв.

В главе 5 на примере ПЭО-покрытий на титане и сплаве алюминия АМг5 было предложено перспективное

направление решения проблемы защиты металлов и сплавов от коррозии посредством формирования на их поверхности гидрофобного полимерсодержащего композиционного покрытия.

Полученная с помощью ЭИС информация (рис. 9) подтверждает существенное влияние полимерной пленки на процесс переноса заряда через границу раздела композиционный слой/электролит. Применение полимерных низкомолекулярных фракций с последующей термической обработкой (ТО) позволяет увеличить значения $|Z|_{f=0,01}$ по сравнению с необработанным полимером ПЭО-покрытием с $4 \cdot 10^5$ до $7 \cdot 10^5$ Ом·см² для низкотемпературной фракции (нтф) УПТФЭ, до $3 \cdot 10^6$ Ом·см² для высокотемпературной фракции (втф) УПТФЭ и до $4 \cdot 10^8$ Ом·см² для УПТФЭ усредненного фракционного состава (уфс). На рис. 9 приведены диаграммы Боде для ПЭО-покрытий, обработанных уфс УПТФЭ, с последующей ТО, проведенной в различных режимах. Композиционный слой, подвергнутый ТО в течение 1 часа при 200 °С, продемонстрировал максимальное увеличение защитных свойств.

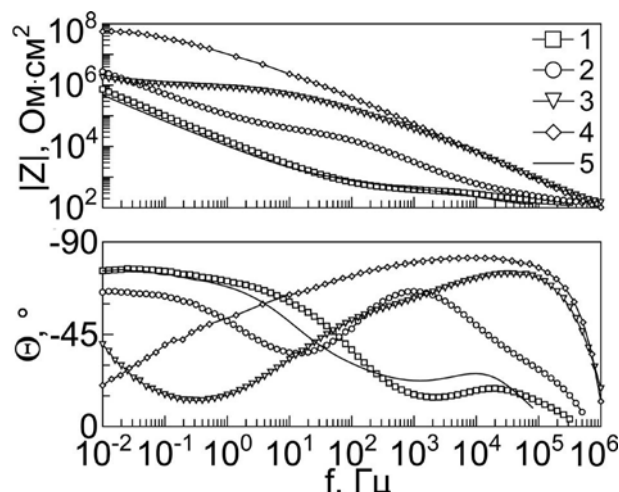


Рис. 9. Диаграммы Боде ПЭО-покрытий с нанесенной на поверхность уфс УПТФЭ (3 % раствор NaCl). Цифрами обозначены: 1 - без ТО; 2 - ТО при 100 °С; 3 - ТО при 100 °С в течение 8,5 ч; 4 - ТО при 200 °С в течение 1 ч; для сравнения приведен спектр ПЭО-покрытия без обработки полимером (кривая 5)

Следует отметить, что после проведения ТО на некоторых спектрах исследуемых композиционных слоёв на графиках $\theta(f)$ в области средних частот ($10 \div 10^3$ Гц) появляется третья временная константа за счет образования в поре закрытого пространства

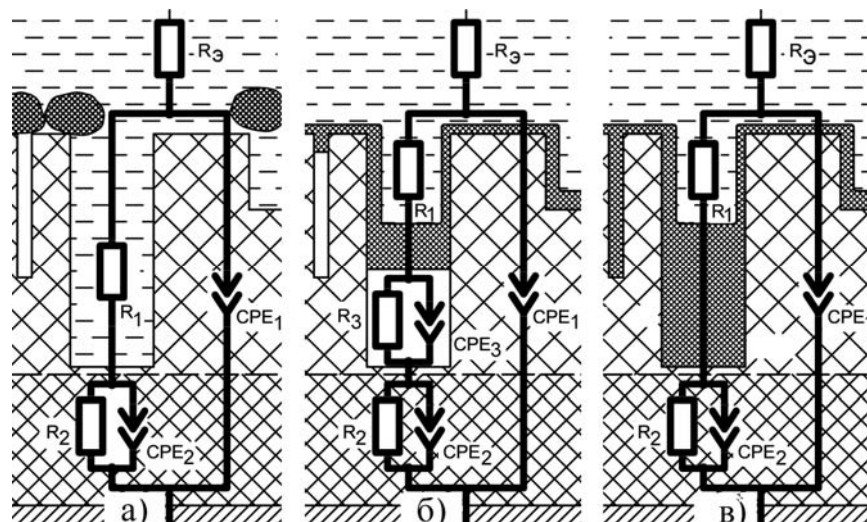


Рис. 10. ЭЭС и физические модели, описывающие различные эффекты заполнения пор полимером при ТО

между её дном и полимерной пробкой. В зависимости от количества временных констант были использованы ЭЭС с двумя или тремя $R-CPE$ цепочками (рис. 10). Анализ расчетных значений параметров элементов ЭЭС позволил установить различия в механизме "заполнения" канала пор, определяемые типом используемой низкомолекулярной фракции, температурой и длительностью проведения ТО. Так, могут реализовываться: эффект уменьшения входного отверстия пор (втф УПТФЭ, рис. 10, а), эффект растекания фторполимера по поверхности оксидного слоя и создание воздушной пробки между дном поры и слоем полимера (нтф УПТФЭ, рис. 10, б), процесс обтекания полимером рельефа пор с увеличением толщины беспористого подслоя и максимальное заполнение полимером пор и создание на поверхности образца сплошной пленки (уфс УПТФЭ, рис. 10, в).

Результаты исследования показали, что применение низкомолекулярных фракций фторполимеров, полученных газодинамической термодеструкцией полимера, в качестве изолирующих компонентов для заполнения пор оксидных гетероструктур на титане и сплаве алюминия АМг5 изменяет картину электрохимического поведения исследуемых объектов в сторону значительного улучшения их антикоррозионных свойств.

На основании анализа импедансных данных и исследования температурной

устойчивости низкомолекулярных фракций ПТФЭ методом дифференциального термического анализа и термогравиметрии были определены оптимальные режимы ТО для каждой фракции фторполимера.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- Установлено, что морфологические особенности (пористость, развитость поверхности), определяемые условиями получения оксидных слоев, оказывают существенное влияние на процесс переноса заряда на границе раздела металло-оксидная гетероструктура/коррозионно-активная среда, обуславливающий, в свою очередь, электрохимические, в том числе антикоррозионные, свойства покрытий на металлах. Высокочастотная область импедансного спектра в значительной степени определяется морфологией пористой части покрытий.

- Методом электрохимической импедансной спектроскопии, поляризационных кривых и РФЭС впервые изучен механизм коррозионных процессов в оксидных ПЭО-гетероструктурах, сформированных на поверхности титановых сплавов, содержащих различные по химической стабильности включения. В этом случае коррозионный процесс на начальной и последующих стадиях необходимо описывать различными эквивалентными схемами. Прохождение коррозии на дне пор, их углубление, отведение продуктов коррозии из реакционной зоны обуславливает появление в эквивалентной схеме импеданса Варбурга конечной длины диффузии (Ws).

- Изучено влияние области пространственного заряда на вид импедансного спектра при переносе заряда на границе раздела ПЭО-слой/хлоридсодержащий электролит при поляризации. Впервые в импедансном спектре выделен частотный диапазон, обусловленный ОПЗ, подчиняющийся зависимости Мотта–Шоттки.

- Впервые доказано, что присутствие в составе ПЭО-слоев оксидных включений, таких как MnO_2 , V_2O_5 , Fe_2O_3 и CrO_2 , существенным образом активизирует коррозионный процесс в хлоридсодержащих растворах. Поскольку данные соединения обладают либо полупроводниковой, либо, как оксид $Cr(IV)$,

металлической проводимостью, то наличие этих включений, а также их растворение существенно сказываются на механизме переноса заряда, реализуемого на границе раздела гетерооксидный слой/электролит.

- Показано, что применение биполярного режима ПЭО, проводимого в силикатсодержащих электролитах, обеспечивает формирование на стали Ст3 защитных покрытий, обладающих повышенной твердостью и улучшенными антикоррозионными свойствами по сравнению со слоями, полученными в режиме постоянного тока.

- Впервые изучено влияние фракционного состава политетрафторэтилена и его термодинамической стабильности, а также влияние температуры и длительности термообработки полимерсодержащего гетерослоя на морфологическую структуру и электрохимические свойства защитных слоёв; предложены и аргументированно обоснованы эквивалентные электрические схемы композиционных слоёв, сформированных в различных условиях.

Моделирование строения границы раздела электрод/электролит посредством ЭЭС и расчеты их параметров выполнены под руководством к.х.н., доцента С.Л. Синебрюхова.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Gnedenkov S.V., Khrisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebrukhov S.L., Egorkin V.S., Nistratova M.V., Yerokhin A., Matthews A. PEO coatings obtained on an Mg–Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicate-containing electrolytes // Surf. Coat. Technol. – 2010. – Vol. 204. – P. 2316–2322.
2. Руднев В.С., Яровая Т.П., Егоркин В.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Свойства покрытий, сформированных на титане плазменно-электролитическим оксидированием в фосфатно-боратном электролите // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83, Вып. 4. – С. 611–617.
3. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Синебрюхов С.Л., Завидная А.Г., Егоркин В.С., Устинов А.Ю. Силикатные защитные покрытия на стали // Коррозия: материалы, защита. – 2009. – № 11. – С. 26–32.

4. Gnedenkov S.V., Sinebrukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Tsvetnikov A.K., Minaev A.N. Composite Polymer-Containing Protective Layers on Titanium // *Protection of metals*. – 2008. – Vol. 44. – № 7. – P. 704–709.
5. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Егоркин В.С., Цветников А.К., Минаев А.Н. Композиционные полимерсодержащие защитные слои на титане // *Коррозия: материалы, защита*. – 2007. – № 7. – С. 37–42.
6. Егоркин В.С. Электрохимические свойства покрытий на алюминии // *Вестник ДВО РАН*. – 2007. – № 2. – С. 158–162.
7. Gnedenkov S.V., Sinebrukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Tsvetnikov A.K., Minaev A.N. Composite Polymer-Containing Protective Layers on Titanium // *Protection of metals*. – 2007. – Vol. 43. – № 7. – P. 667–673.
8. Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В., Чередниченко А.И., Егоркин В.С. Влияние примесей в оксидной гетероструктуре на механизм переноса заряда // *Коррозия: материалы, защита*. – 2007. – № 3. – С. 21–28.
9. Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В., Скоробогатова Т.М., Егоркин В.С. Особенности поведения защитных покрытий на сплавах титана. II. Контактная коррозия в растворе хлорида натрия // *Коррозия: материалы, защита*. – 2006.–№ 7. – С.34–38.
10. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Егоркин В.С., Цветников А.К., Минаев А.Н. Перенос заряда на границе раздела антинакипный композиционный слой/электролит // *Коррозия: материалы, защита*. – 2006. – № 5. – С. 27–33.
11. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Синебрюхов С.Л., Егоркин В.С., Завидная А.Г., Пузь А.В. Твердые антикоррозионные покрытия на алюминии // *Коррозия: материалы, защита*. – 2006. – № 8. – С. 36–41.
12. Синебрюхов С.Л., Курявый В.Г., Гнеденков С.В., Егоркин В.С. Морфология оксидных слоев на титане // *Коррозия: материалы, защита*. – 2005. – № 12. – С. 16–23.
13. Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В., Скоробогатова Т.М., Егоркин В.С. Особенности поведения защитных покрытий на сплавах титана. I. Свободная коррозия в растворе хлорида натрия // *Коррозия: материалы, защита*. – 2005. – №10. – С. 19–25.

Патенты:

1. Пат. 2392360 Российская Федерация, МПК С 25 Д 11/34 (2006.01). Способ получения антикоррозионных покрытий на стали / С.В. Гнеденков, О.А. Хрисанфова, А.Г. Завидная, С.Л. Синебрюхов, В.С. Егоркин, А.В. Герасименко – № 2009108878 ; заявл. 10.03.09 ; опубл. 20.06.10, Бюл. № 17.

Материалы конференций:

1. Егоркин В.С. Морфологические особенности и электрохимические свойства покрытий на титане // Тр. VI Рос. ежегод. конф. молодых научных сотрудников и аспирантов. – М.: Интерконтакт Наука, 2009. – С. 502–506.
2. Gnedenkov S.V., Sinebrukhov S.L., Egorkin V.S. Impedance Simulating of the Anticorrosion Surface Layer // Abstract of the International conf. "Physical-chemical foundations of new technologies of 21 century". – М., 2005. – P. 127.
3. Gnedenkov S.V., Sinebrukhov S.L., Egorkin V.S. The Feature of the Behavior of the Protective Coatings Formed on the Titanium Alloys under Contact Corrosion // Abstract of the International Conf. "Physical-chemical foundations of new technologies of 21 century". – М., 2005 – P.171.
4. Gnedenkov S.V., Sinebrukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Minaev A.N. Anticorrosion, Antiscale Compositional Layers on the Heat-Exchanging Surface // Proceedings of the International Conf, "Extraction of Minerals from Geothermal Brines". – Petropavlovsk-Kamchatski, September 12–15 2005. – P. 83–86.
5. Gnedenkov S.V., Sinebrukhov S.L., Khrisanfova O.A., Zavidnaya A. G., Egorkin V.S. Anticorrosion Hard Thermostable Coatings obtained by Plasma Micro-Discharges Anodization // Proceedings of the International Conf. ‘Corrosion 2005’ Science&Economy – New Challenges” in three volumes. Warsaw, Poland.– 2005.– № 2A.– V. 2.– P. 141–146.
6. Gnedenkov S.V., Sinebrukhov S.L., Khrisanfova O.A., Scorobogatova T. M., Egorkin V.S. Electrochemical and morphological features of the anticorrosion films obtained on titanium // Proceedings of the International Conf. ‘Corrosion 2005’ Science&Economy – New Challenges” in three volumes. Warsaw, Poland.– 2005.– № 2A.– V. 2.– P. 117–114.