

Министерство науки и высшего образования РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

МАШТАЛЯР ДМИТРИЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА МАГНИЕВЫХ И ТИТАНОВЫХ
СПЛАВАХ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ
ОБРАБОТКИ И НАНОРАЗМЕРНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И
ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ: СОСТАВ И СВОЙСТВА**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант:
доктор химических наук,
профессор, чл.-корр. РАН
Гнеденков С.В.

Владивосток – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 6 |
| ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ФОРМИРОВАНИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ. Обзор литературы..... | 14 |
| 1.1 Формирование композиционных покрытий методом плазменного электролитического оксидирования..... | 15 |
| 1.1.1 Электролитические системы для плазменного электролитического оксидирования, содержащие микро- и наноразмерные материалы | 15 |
| 1.1.2 Внедрение частиц в состав гетерооксидных покрытий..... | 35 |
| 1.1.3 Влияние частиц на состав, микроструктуру и морфологию покрытия | 36 |
| 1.1.4 Влияние внедрения частиц на защитные свойства ПЭО-покрытий | 41 |
| 1.2 Модификация ПЭО-покрытий фторорганическими материалами | 59 |
| 1.2.1 Фторорганические материалы..... | 60 |
| 1.2.2 Композиционные полимерсодержащие покрытия, сформированные трибоэлектрическим методом..... | 62 |
| 1.3 Результаты анализа литературных данных и постановка задачи исследования | 86 |
| ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ..... | 89 |
| 2.1 Характеристика материалов. Подготовка образцов | 89 |
| 2.1.1 Материал образцов..... | 89 |
| 2.1.2 Неорганические компоненты композиционных покрытий..... | 90 |
| 2.1.3 Фторорганические компоненты композиционных покрытий | 91 |
| 2.1.4 Лекарственные препараты как компоненты композиционных покрытий | 93 |
| 2.2 Методы формирования покрытий на базе технологии ПЭО | 93 |
| 2.2.1 Установка плазменного электролитического оксидирования | 93 |
| 2.2.2 Формирование базовых гетерооксидных покрытий | 94 |
| 2.2.3 Формирование композиционных покрытий методом плазменного электролитического оксидирования..... | 96 |
| 2.2.4 Формирование композиционных полимерсодержащих покрытий | 97 |
| 2.2.5 Формирование композиционных покрытий, содержащих лекарственные препараты..... | 99 |

| | |
|--|-----|
| 2.3 Методы исследования состава, структуры и морфологии поверхности покрытий | 101 |
| 2.3.1 Рентгенофазовый анализ..... | 101 |
| 2.3.2 Оптическая микроскопия..... | 101 |
| 2.3.3 Сканирующая электронная микроскопия и электронно-зондовый микроанализ | 101 |
| 2.3.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия..... | 102 |
| 2.3.5 Спектроскопия комбинационного рассеяния | 102 |
| 2.3.6 Элементный послойный анализ | 103 |
| 2.3.7 Оптическое профилирование | 103 |
| 2.4 Методы исследования коррозионной стойкости формируемых покрытий | 103 |
| 2.4.1 Потенциодинамическая поляризация и электрохимическая импедансная спектроскопия | 103 |
| 2.4.2 Измерение токов гальванической коррозии | 105 |
| 2.4.3 Климатические испытания и исследование стойкости покрытий в агрессивных средах..... | 106 |
| 2.5 Методы исследования механических характеристик формируемых покрытий.... | 107 |
| 2.5.1 Оценка микротвердости покрытий..... | 107 |
| 2.5.2 Исследование адгезионных характеристик покрытий | 107 |
| 2.5.3 Трибологические испытания | 109 |
| 2.6 Исследование смачиваемости покрытий | 109 |
| 2.7 Методы термического анализа | 110 |
| 2.8 Оценка биоактивности формируемых покрытий | 110 |
| 2.8.1 Методика исследования биоактивности образцов <i>in vitro</i> | 110 |
| 2.8.2 Изучение морфофункционального состояния дендритных клеток при контакте с формируемыми покрытиями | 111 |
| 2.8.3 Методика исследования биоактивности образцов <i>in vivo</i> | 112 |
| ГЛАВА 3 КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ..... | 114 |
| 3.1 Условия приготовления электролитических систем для плазменного электролитического оксидирования..... | 114 |
| 3.2 Композиционные ПЭО-покрытия, содержащие наночастицы ZrO_2 , SiO_2 | 118 |

| | |
|---|-----|
| 3.3 Композиционные ПЭО-покрытия, содержащие наночастицы композита ZrO_2/SiO_2 | 131 |
| 3.4 Композиционные ПЭО-покрытия, содержащие наночастицы TiN | 142 |
| ГЛАВА 4 КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПЭО-СЛОЯ | 159 |
| 4.1 Композиционные покрытия на магниевых сплавах, полученные с применением суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена | 159 |
| 4.1.1 Композиционные покрытия, формируемые методом электрофоретического осаждения | 160 |
| 4.1.2 Композиционные покрытия, полученные методом окунания с применением спиртовой суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена | 171 |
| 4.1.3 Композиционные покрытия, полученные методом окунания с применением водной суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена | 191 |
| 4.1.4 Композиционные покрытия, полученные методом распыления | 195 |
| 4.2 Композиционные покрытия на магниевом сплаве МА8, полученные с применением теломерных дисперсий тетрафторэтилена | 212 |
| 4.2.1 Композиционные покрытия, полученные с применением раствора «Черфлон®» | 213 |
| 4.2.2 Композиционные покрытия, полученные с применением теломерных дисперсий в растворителях | 227 |
| 4.3 Композиционные покрытия, формируемые с применением фторпарафинов | 241 |
| ГЛАВА 5 БИОАКТИВНЫЕ/БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЕ ОСТЕОГЕНЕРИРУЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАТАХ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ | 249 |
| 5.1 Композиционные защитные кальций-фосфатные покрытия на резорбируемых магниевых сплавах | 250 |
| 5.2 Оценка иммуномодулирующих свойств покрытий на титановых и магниевых имплантатах | 263 |
| 5.3 Биологические особенности консолидации перелома диафиза трубчатой кости в условиях экспериментального остеопороза при использовании магниевых имплантатов | 267 |
| 5.4 Биоактивные титановые имплантаты, полученные с помощью аддитивной технологии | 275 |

| | |
|---|-----|
| 5.5 Разработка способов модификации поверхности ПЭО-покрытий с использованием лекарственных препаратов | 280 |
| ГЛАВА 6 МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАЗМЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ..... | 286 |
| 6.1 Композиционные покрытия на титановых сплавах..... | 286 |
| 6.1.1 Восстановление защитных свойств покрытий на бывших в эксплуатации изделиях судостроительной промышленности из титановых сплавов..... | 287 |
| 6.1.2 Формирование композиционных покрытий на бывших в эксплуатации изделиях из титана | 298 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 307 |
| Список литературы | 311 |
| Список сокращений и условных обозначений..... | 343 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А. Сводная таблица «Основные характеристики образцов из металлов и сплавов с покрытиями, полученными в данном исследовании различными методами и с применением различных компонентов»..... | 349 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Акт внедрения технологического участка на ОАО «Дальневосточный завод "Звезда"»..... | 353 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ В. Благодарственное письмо от ИПМТ ДВО РАН..... | 357 |

ВВЕДЕНИЕ

Воздействие разрушительных коррозионных сред (атмосферных осадков, агрессивных коррозионно-активных сред), механических операций приводит к изменению и последующей потере функциональных свойств у большинства металлических конструкций, а следовательно, к значительным материальным затратам на их замену или восстановление. Для повышения механических, в частности прочностных, характеристик изделий применяются как легирующие добавки при изготовлении сплавов, так и защитные покрытия на поверхности материалов. Легирующие элементы, вводимые в состав сплава, не всегда положительно влияют на коррозионные свойства материала. В связи с этим весьма перспективны с теоретической и практической точки зрения защитные покрытия, которые могут обеспечивать долговечность и высокую коррозионную стойкость, а также существенно повышать износостойкость защищаемого материала. Наличие поверхностных слоев позволяет на порядки улучшить эксплуатационные характеристики конструкций и изделий в целом. В настоящее время особое внимание уделяется композиционным, гибридным покрытиям, состоящим из разнородных веществ, улучшающих физико-химические и механические свойства обрабатываемого материала.

Метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО), один из наиболее перспективных видов поверхностной обработки изделий из металлов и сплавов, получивший значительное теоретическое и практическое развитие за последние десятилетия, позволяет формировать многофункциональные керамикоподобные коррозионно-, износо-, теплостойкие, диэлектрические, а также декоративные покрытия. Результатом действия плазменных микрозарядов является формирование слоя покрытия, состоящего из окисленных форм элементов обрабатываемого сплава и составляющих электролита. Такие покрытия могут служить подходящей основой для создания композиционных слоев, включающих в свой состав химически стойкие функциональные материалы. Создание композиционных покрытий на основе ПЭО-слоев возможно непосредственно в процессе поляризации или путем последующей обработки предварительно сформированного поверхностного слоя. Для первого варианта подходят неорганические микро- или наноматериалы, а для второго фторорганические материалы.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью разработки новых современных способов модификации поверхности и совершенствования существующих

подходов к формированию на поверхности магниевых и титановых сплавов композиционных покрытий, обладающих заданными свойствами. Это необходимо для расширения области практического применения функциональных и конструкционных материалов в различных отраслях промышленности (в судостроении, самолето- и ракетостроении, энергетике, химической промышленности, медицине).

Степень разработанности темы исследования

В последние годы отмечается повышенный интерес к использованию магниевых и титановых сплавов в различных областях науки и техники, особенно там, где предъявляются повышенные требования к весу и прочности изделий. Для того чтобы расширить сферу практического использования этих функциональных и конструкционных сплавов, следует надежно защитить их поверхность от агрессивного воздействия коррозионно-активных сред и механического износа. В настоящее время существуют различные способы и методы защиты этих сплавов, однако анализ литературных источников показал, что при наличии большого количества публикаций, посвященных проблеме формирования защитных покрытий, чрезвычайно мало систематизированных результатов и обобщений по использованию наноразмерных порошков оксидов кремния и циркония, нитрида титана, а также фторорганических соединений с целью формирования многофункциональных композиционных покрытий. Применение таких поверхностных слоев позволило бы не только повысить эксплуатационные характеристики обрабатываемых конструкционных материалов, но и расширить область их применения.

Кроме того, в научной литературе на сегодняшний день практически отсутствуют сведения о формировании с использованием плазменного электролитического оксидирования композиционных полимерсодержащих покрытий с целью восстановления защитного слоя на деталях из титана и титановых сплавов, бывших ранее в эксплуатации; композиционных покрытий с использованием фторпарафинов. Перспективность подобных исследований не вызывает сомнений, так как промышленное использование технологий восстановления защитных свойств поверхностных слоев существенно повышает экономическую эффективность судоремонта, химической промышленности и аэрокосмической техники.

Целью исследования является разработка физико-химических основ модификации поверхности магниевых и титановых сплавов, научное обоснование эффективности

способов формирования композиционных покрытий, обладающих комплексом практически важных характеристик, с использованием метода плазменного электролитического оксидирования и наноразмерных неорганических и фторорганических материалов, во взаимосвязи с условиями получения поверхностных слоев, их составом и физико-химическими свойствами.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие научные задачи:

- разработать способ формирования композиционных покрытий на магниевом сплаве МА8 с использованием плазменного электролитического оксидирования в электролитических дисперсных системах, содержащих наночастицы нитрида титана, оксидов циркония и кремния, а также композита на их основе;
- разработать способы формирования многофункциональных композиционных покрытий на магниевых и титановых сплавах с использованием ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ), растворов теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ) и фторпарафинов;
- установить и научно аргументировать биоактивность и контролируемую биорезорбцию композиционных кальций-фосфатных покрытий на магниевых сплавах в условиях *in vitro* и *in vivo*;
- разработать способ формирования коррозионностойких и антифрикционных композиционных покрытий с целью восстановления на титане/титановых сплавах защитных свойств поверхностных слоев, сформированных ранее методом термического оксидирования и утративших свои защитные свойства в процессе эксплуатации.

Научная новизна:

- разработаны физико-химические основы формирования композиционных покрытий на сплаве магния МА8 методом плазменного электролитического оксидирования в электролитах, содержащих наночастицы оксида циркония, оксида кремния, композита на их основе и нитрида титана, что обеспечивает улучшение механических и коррозионных характеристик обрабатываемого материала; установлено влияние химического состава и концентрации наночастиц, вводимых в электролит, на режим поляризации, морфологические особенности, электрохимические и механические свойства полученных слоев;

- установлен механизм формирования покрытий на магниевых и титановых сплавах, изучена зависимость между условиями нанесения фторполимерной компоненты, морфологией, составом и электрохимическими, гидрофобными, механическими свойствами коррозионностойких и антифрикционных композиционных покрытий, получаемых с использованием метода плазменного электролитического оксидирования и суспензий ультрадисперсного политетрафторэтилена;

- установлена взаимосвязь между условиями получения и физико-химическими свойствами композиционных полимерсодержащих покрытий, формируемых на магниевом сплаве МА8 с использованием плазменного электролитического оксидирования и последующей обработкой теломерными дисперсиями в различных растворителях, фторпарафинами различного фракционного состава.

- изучена биоактивность и биорезорбция композиционных кальций-фосфатных покрытий на магниевых и титановых сплавах; установлено, что применение магниевых имплантатов с биоактивными покрытиями способствует срастанию перелома в условиях экспериментального остеопороза без сопровождения воспалительной неадаптивной реакцией;

- разработан и научно обоснован способ восстановления защитных свойств покрытий, сформированных методом термического окисления, на деталях и изделиях из титановых сплавов, бывших в эксплуатации, с использованием метода плазменного электролитического оксидирования и фторполимерных компонент.

Теоретическая значимость работы

Установленные закономерности между условиями формирования, составом электролитических систем и физико-химическими свойствами формируемых композиционных покрытий, существенно расширяют теоретические представления о возможностях модификации поверхности металлов и сплавов, проводимой с использованием электрохимических способов обработки и наноразмерных неорганических и фторорганических материалов.

Практическая значимость работы

Результаты исследования послужили основой для создания и практической реализации технологии формирования защитных композиционных покрытий на магниевых и титановых сплавах с использованием различных неорганических

наноразмерных и фторорганических материалов. Разработанные способы модификации поверхности расширяют область практического применения материалов, в частности в авиации, судостроении, имплантационной хирургии.

Технология восстановления защитных свойств покрытий на деталях и изделиях судового машиностроения из титановых сплавов, бывших в эксплуатации, прошла испытания и внедрена на АО «Дальневосточный завод "Звезда"».

Методология и методы исследования. Научной и методологической основой исследования послужило обобщение теоретических и экспериментальных работ ведущих ученых в области формирования покрытий методом плазменного электролитического оксидирования, фундаментальные положения электрохимии, электрохимической технологии, материаловедения, химии твердого тела и системный подход, позволяющий установить взаимосвязь с условиями получения поверхностных слоев, их составом и физико-химическими свойствами. В диссертационной работе использовались современные методы исследования материалов, в том числе рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная и оптическая микроскопия, электронно-зондовый микроанализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, атомно-эмиссионный спектральный анализ, метод потенциодинамической поляризации, электрохимическая импедансная спектроскопия, волюмометрия, натурные климатические испытания и испытания на воздействие соляного тумана, трибологические испытания, склерометрия (скретч-тест), динамическая ультрамикротвердометрия, исследования в условиях *in vitro* и *in vivo*.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Установленные закономерности влияния модификации ПЭО-покрытия на сплавах магния и титана различными фторорганическими материалами (УПТФЭ, растворами теломеров ТФЭ и фторпарафинами) на морфологию, электрохимические, механические и гидрофобные свойства формируемых композиционных покрытий; механизм переноса заряда на границе раздела композиционный слой / электролит во взаимосвязи с функциональными характеристиками формируемых покрытий.

2. Разработанные способы формирования композиционных защитных покрытий на магниевом сплаве МА8 с использованием фторорганических материалов: ультрадисперсного политетрафторэтилена, растворов теломеров ТФЭ и фторпарафинов.

3. Физико-химические основы формирования на поверхности магниевых сплавов МА8 композиционных многофункциональных покрытий с использованием неорганических наноразмерных материалов.

4. Разработанный способ восстановления защитных свойств покрытий, сформированных методом термического окисления и утративших свою целостность в процессе эксплуатации, на деталях и изделиях из титановых сплавов с использованием метода ПЭО и последующей обработки в суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена.

5. Обоснование клеточного отклика, биологической активности ускоряющих консолидацию перелома композиционных покрытий на поверхности титановых и биорезорбируемых магниевых имплантатов.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов работы обеспечена применением аттестованных измерительных приборов и апробированных методик, использованием взаимодополняющих методов исследования, соблюдением принципа комплексного подхода при анализе и интерпретации экспериментальных данных, воспроизводимостью результатов, применением статистических методов оценки погрешностей при обработке данных экспериментов.

Основные экспериментальные результаты диссертации, научные подходы, обобщения и выводы были представлены на всероссийских и международных научных и научно-технических конференциях, в их числе: Международная конференция по химической технологии ХТ'07 (Москва, Россия, 2007); Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы-2008» (Екатеринбург, Россия, 2008); VI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов (Москва, Россия, 2009); 2nd International Conference Corrosion and Material Protection (Prague, Czech Republic, 2010); European Corrosion Congress (EUROCORR-2010, Moscow, Russia; EUROCORR-2013, Estoril, Portugal; EUROCORR-2015, Graz, Austria; EUROCORR-2017, Prague, Czech Republic); Asian School-conference «Physics and Technol Physics and Technology of Nanostructured Materials» (Vladivostok, Russia, 2011); World Maritime Technology Conference (WMTC) 2012 (Saint Petersburg, Russia, 2012); 26th, 27th, 29th Asian-Pacific Technical Exchange and Advisory Meeting on Marine Structure (TEAM-2012 Fukuoka, Japan; TEAM-2013 Keelung, Taiwan; TEAM-2015 Vladivostok, Russia);

International Conference on Maritime Technology (ICMT-2012, Harbin, China); Всероссийская молодежная конференция «Физика и химия наноразмерных систем» (Екатеринбург, Россия, 2012); International Biotechnology Symposium and Exhibition (IBS 2012, Daegu, Korea, 2012); Asian Symposium on Advanced Materials – Chemistry & Physics of Functional Materials (ASAM-4, Taipei, Taiwan, 2013); Международная научно-техническая конференция «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб-2015, Гомель, Беларусь); International Symposium on Marine and Offshore Renewable Energy (Токио, Japan, 2013); The International Conference on Marine Technologies (Busan, Korea, 2013); The International Ocean and Polar Engineering Conference (ISOPE-2014, Busan, South Korea; ISOPE-2015, Hawaii, USA; ISOPE-2016, Rhodes, Greece; ISOPE-2018, Sapporo, Japan); X Международная научная конференция по гидроавиации, подсекция «Материалы и технологические процессы в амфибийной и безаэродромной авиации» (Геленджик, Россия, 2014); VI Международная научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (Плес, Россия, 2014); The Conference & Exhibition «Science and Applications of Thin Films» (SATF-2014, Cesme, Izmir, Turkey); 19th International Corrosion Congress (ICC 2014, Jeju, Korea); 14th International Conference on Plasma Surface Engineering (Garmisch-Partenkirchen, Germany, 2014); 29th International Conference of Surface Modification Technology (SMT 29, Copenhagen, Denmark, 2015); Third Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (ASCO-NANOMAT-2011, ASCO-NANOMAT-2015, ASCO-NANOMAT-2018, Vladivostok, Russia, 2011, 2015, 2018); Международная конференция «Современные технологии и развитие политехнического образования» (Владивосток, Россия, 2015); 2nd Conference on Advances in Functional Materials (AFM-2016, Jeju, South Korea); The 5th International Conference on Electrochemical and Plasma Electrolytic Modification of Metal Surfaces (Kostroma, Russia, 2016); XX и XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, Россия, 2016; Санкт-Петербург, Россия, 2019); Научная конференция грантодержателей РФ «Фундаментальные химические исследования XXI века» (Москва, Россия, 2017); International Conference on Metamaterials and Nanophotonics (METANANO 2017, Vladivostok, Russia; METANANO 2018, Sochi, Russia); International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment (ICMTMTE 2017–2019, Sevastopol, Russia); Первая Международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (Екатеринбург, Россия, 2017); The Tenth

International Conference on Material Technologies and Modeling (MMT-2018, Ariel, Israel); Всероссийская научно-практическая конференция «Малые города как фактор технического и технологического развития России» (Большой Камень, Россия, 2018); Конференция «Фторполимеры: исследования, проблемы производства, новые области применения» (Киров, Россия, 2019).

Публикации

По результатам выполненных исследований опубликовано 55 работ, в том числе 3 коллективные монографии, 30 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 17 материалов конференций, 5 патентов РФ.

Личный вклад автора. Автору диссертации принадлежит решающая роль в определении направлений исследований, выборе и реализации экспериментальных подходов, интерпретации, обобщении результатов и написании статей. Автор непосредственно участвовал в экспериментах по формированию, изучению и анализу антикоррозионных, антифрикционных, гидрофобных свойств и биоактивности композиционных покрытий, полученных различными методами модификации поверхности, на поверхности сплавов магния и титана.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах: 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).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы, списка сокращений и условных обозначений, 3 приложений. Она изложена на 359 страницах машинописного текста, содержит 168 рисунков, 89 таблиц и список литературы из 401 наименований.

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ФОРМИРОВАНИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) является современным способом обработки вентильных металлов (Ti, Al, Mg, Zr, Nb, Ta и др.) и сплавов на их основе [1–9]. Другие названия этого процесса, встречаемые в литературе: микродуговое оксидирование – МДО [10–13], анодно-искровое оксидирование [14–17], микроплазменное оксидирование [18, 19] и т.д. Высокая износостойкость, стойкость к коррозии, хорошие декоративные свойства гетерооксидных покрытий, формируемых методом ПЭО, обуславливают перспективу их применения в авиационной, автомобильной, судостроительной и других областях промышленности. Более чем за полувековой период развития метода как в России, так и за рубежом по технологии ПЭО накопились значительные знания и опыт. Об этом свидетельствуют публикации, посвященные исследованию механизма и кинетики роста покрытий при различных режимах проведения процесса плазменного электролитического оксидирования, а также изучению их структуры и свойств [20–22]. Однако высокая пористость слоев, довольно узкий ассортимент химических составов электролитов и высокое потребление энергии ограничивают использование технологии ПЭО для получения покрытий, обладающих такими свойствами, как длительная защита или многофункциональность, и имеющих более широкий спектр применения. На сегодняшний день для расширения функциональных возможностей формируемых ПЭО-покрытий прибегают к различным технологическим режимам поляризации (постоянно-токовые, переменноточковые, импульсные и комбинированные) [23–31], к использованию суспензий, эмульсий и золей, в состав которых входят определенные соединения [32–34]. В то же время формируемые гетерооксидные слои могут служить основой для нанесения новых функциональных слоев, в том числе путем дополнительной последующей обработки [35–41].

1.1 Формирование композиционных покрытий методом плазменного электролитического оксидирования

1.1.1 Электролитические системы для плазменного электролитического оксидирования, содержащие микро- и наноразмерные материалы

В настоящее время большое внимание уделяется формированию плотных и равномерных ПЭО-покрытий с необходимыми функциональными свойствами путем разработки новых электролитов и/или условий процесса формирования. Получение в процессе плазменного электролитического синтеза соединений с определенными характеристиками, входящих в состав ПЭО-покрытий, порой является трудно решаемой задачей. В этой связи исследователями предлагается внедрение твердых компонентов желаемых материалов в микро- или наноразмерном виде в состав гетерооксидного слоя при ПЭО с целью усиления или придания ему новых функциональных свойств [42, 43].

Основными конкурентоспособными методами нанесения покрытий на металлическую основу являются: вакуумное напыление [44–47]; золь-гель технологии [48, 49]; электролитическое и электрофоретическое осаждение [50, 51]. Наиболее часто в этих технологиях для усиления или придания дополнительных защитных свойств покрытиям применяются оксиды (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 , HfO_2 , CeO_2), нитриды (AlN , Si_3N_4 , TiN , BN), карбиды (SiC , TiC , ZrC , B_4C , WC , TaC , HfC), бориды (TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2), а также композиты на их основе. Показано, что за счет сверхмалых размеров материалы могут обладать совершенно новыми свойствами, которые можно с успехом использовать на практике. Номенклатура наноматериалов и область их практического применения за прошедшее время значительно расширились. Было разработано большое количество новых методов формирования частиц [52–54]. Наночастицы различного химического состава используют при получении катализаторов, композиционных материалов, особо прочных керамических изделий в микроэлектронике, медицине, фармацевтической, металлургической и лакокрасочной промышленности [52, 55–58].

Использование электрофоретического эффекта, т.е. переноса частиц к подложке в сильном электрическом поле при плазменном электролитическом оксидировании, позволяет внедрять в покрытия различные вещества. При этом следует отметить, что реализация плазменных разрядов дает лучшие результаты по сравнению с классическим электрофорезом. Известны варианты создания электролитических систем (электролитов-суспензий) для внедрения в гетерооксидный слой функциональных материалов,

обуславливающих изменение защитных свойств оксидного слоя [42, 59–61]. Существует ряд публикаций о внедрении частиц в ПЭО-покрытия на алюминиевых [32, 42, 59, 62–66], титановых [67–81] и магниевых [82–90] сплавах.

В настоящее время при формировании ПЭО-покрытий в основном применяются порошки с различной степенью дисперсности (от нанометров до десятков микрон). По химическому составу наиболее часто используемые частицы – оксидов металлов (ZrO_2 [42, 63, 66, 82, 86, 91–93], TiO_2 [94–96], SiO_2 [65, 79, 97–103], Al_2O_3 [104–109] и CeO_2 [87, 110–112]), графита [67, 113–115], гидроксиапатита ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) [76, 77, 116–120], карбида кремния (SiC) [79, 102, 121–127] и нитрида кремния (Si_3N_4) [102, 128, 129], политетрафторэтилена [39–41, 85, 130–133]. В литературе встречаются единичные работы по внедрению в состав покрытий частиц металлов Fe [58], Co [73], Cu [75], Ag [88], оксидов железа (Fe_2O_3) [69], никеля (NiO) [70], цинка (ZnO) [134] и марганца (Mn_2O_3 [70] и MnO_2 [71]), сульфида молибдена (MoS_2) [80, 135]. Введением частиц в состав покрытий или заполнением ими пор обеспечивается повышение коррозионной стойкости (ZrO_2 [42, 86, 91, 92, 97], TiO_2 [89, 95] и CeO_2 [87, 110]), увеличение твердости (Al_2O_3 [105, 107, 108] и SiC [79, 121, 124, 126]), снижение фрикционных свойств (ПТФЭ [85], MoS_2 [80] и графит [67, 113, 115, 136]), повышение биоактивности и биосовместимости (гидроксиапатит [76, 77, 116–119]), придание магнитных (Co [73]), антибактериальных (Ag [88], Cu [75]) и каталитических свойств (TiO_2 , Ni/NiO и MnO_2/Mn_2O_3 [69, 71, 137, 138]). Все это значительно расширяет область применения обрабатываемых изделий.

Основным условием формирования покрытий в суспензиях является получение однородного стабильного распределения частиц. Стабильность дисперсий часто оценивают исходя из электростатического взаимодействия. Согласно теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека, поверхностный потенциал определяется электростатическим потенциалом взаимодействия – ζ -потенциалом [88]. Величина ζ -потенциала позволяет судить о потенциальной устойчивости коллоидной системы. Частицы с более высоким абсолютным значением ζ -потенциала ($> \pm 30$ мВ) отталкиваются друг от друга, что и обуславливает стабильность дисперсии. Значение ζ -потенциала ниже ± 30 мВ (метастабильное состояние) приводит к образованию агломератов и осаждению в электролите, что характеризует нестабильную дисперсию. Таким образом, ζ -потенциал определяет меру взаимодействия между частицами и, как следствие, дает оценку стабильности самой дисперсной системы.

Также наличие большого абсолютного значения ζ -потенциала необходимо и желательно при электрофоретическом процессе, так как это повышает скорость движения (подвижность) частиц в электрическом поле [139]. Поскольку формирование ПЭО-покрытий происходит при анодной поляризации образца, то частицы должны иметь отрицательный ζ -потенциал, способствующий активному внедрению частиц в состав покрытия в процессе ПЭО, как при поляризации постоянным током или в условиях воздействия переменного тока [42, 63, 83]. В работах [62, 86, 140] отмечается, что абсолютное значение ζ -потенциала возрастает с увеличением значения pH электролита (рисунок 1.1). Для улучшения стабильности дисперсии частиц в электролите в некоторых случаях используются поверхностно-активные вещества (ПАВ) [71, 85]. Применение анионных поверхностно-активных веществ позволяет формировать на поверхности частиц отрицательный электрокинетический потенциал. В большинстве случаев используют додецилсульфат натрия, дифениламин-4-сульфокислоты натриевая соль и додецилфенол сульфат натрия. Также для стабилизации частиц могут применяться золи [141–145].

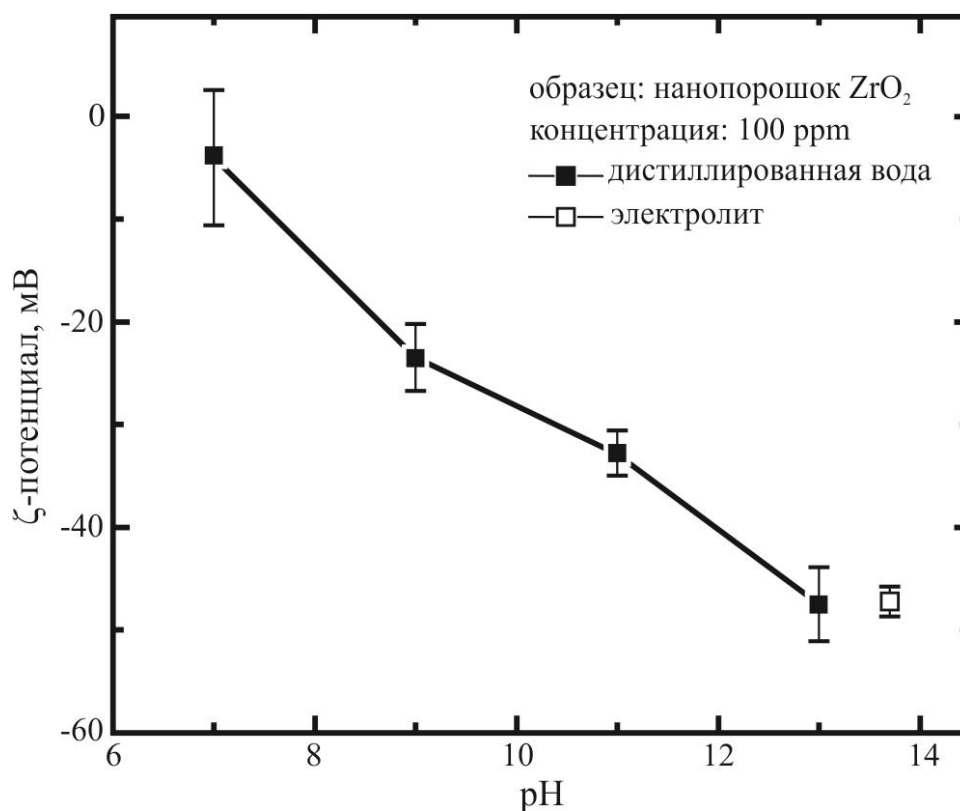


Рисунок 1.1 – Зависимость ζ -потенциала наночастиц ZrO_2 от значений pH электролита [86]

В то же время согласно закону Стокса параметры (размер, дисперсия и плотность) самих частиц также определяют их стабильность в электролите. Чем меньше размер частиц и больше вязкость среды, тем выше седиментационная устойчивость суспензий. Анализ литературных источников показывает, что существуют ограничения по размеру частиц. Большинство исследований проведено при использовании частиц и/или агломератов размерами не выше 10 мкм (рисунок 1.2) [146]. Если же равновесного состояния достичь невозможно, то, как правило, для предотвращения седиментации и агломерации частиц применяют механическое перемешивание, прокачивание или барботаж электролита и ультразвуковое диспергирование или перемешивание.

Введение новых компонентов (частиц, стабилизаторов, ПАВ и золь) в электролит влияет на характер процесса ПЭО. В таблице 1.1 представлен краткий обзор применения различных частиц, электролитов и материалов, а также условий и режимов плазменного электролитического оксидирования. В большинстве случаев используется гальваностатический режим формирования покрытий, как наиболее обеспечивающий электрофоретический транспорт частиц к аноду.

Литературные источники свидетельствуют, что добавление микрочастиц в электролит для оксидирования вызывает изменение скорости развертки напряжения (dU/dt) во время процесса ПЭО [62, 87, 88, 106]. X. Li с соавтором [106] показали, что введение в электролит частиц Al_2O_3 с размером 1 мкм и концентрацией 10 г/л приводит к более плавному нарастанию напряжения по сравнению с базовым электролитом и, как результат, к увеличению времени выхода на напряжение формирования со 160 с (базовый электролит) до 240 с (электролит с Al_2O_3) (рисунок 1.3а). T.S. Lim и др. [87] отмечают, что при добавлении в электролит 30 г/л частиц SeO_2 с размером 5 мкм снижается конечное напряжение оксидирования (рисунок 1.3б).

Вместе с тем в литературе встречаются противоречивые результаты исследований влияния частиц на характер процесса оксидирования, а именно на скорость развертки и конечное напряжение [96, 98, 105, 147]. В работе [98] отмечено различие влияния частиц SiO_2 микронного и нанометрового размера на характер формирования ПЭО-покрытия, а также отличие характера процесса оксидирования от результатов, представленных в работах [62, 87, 88, 106].

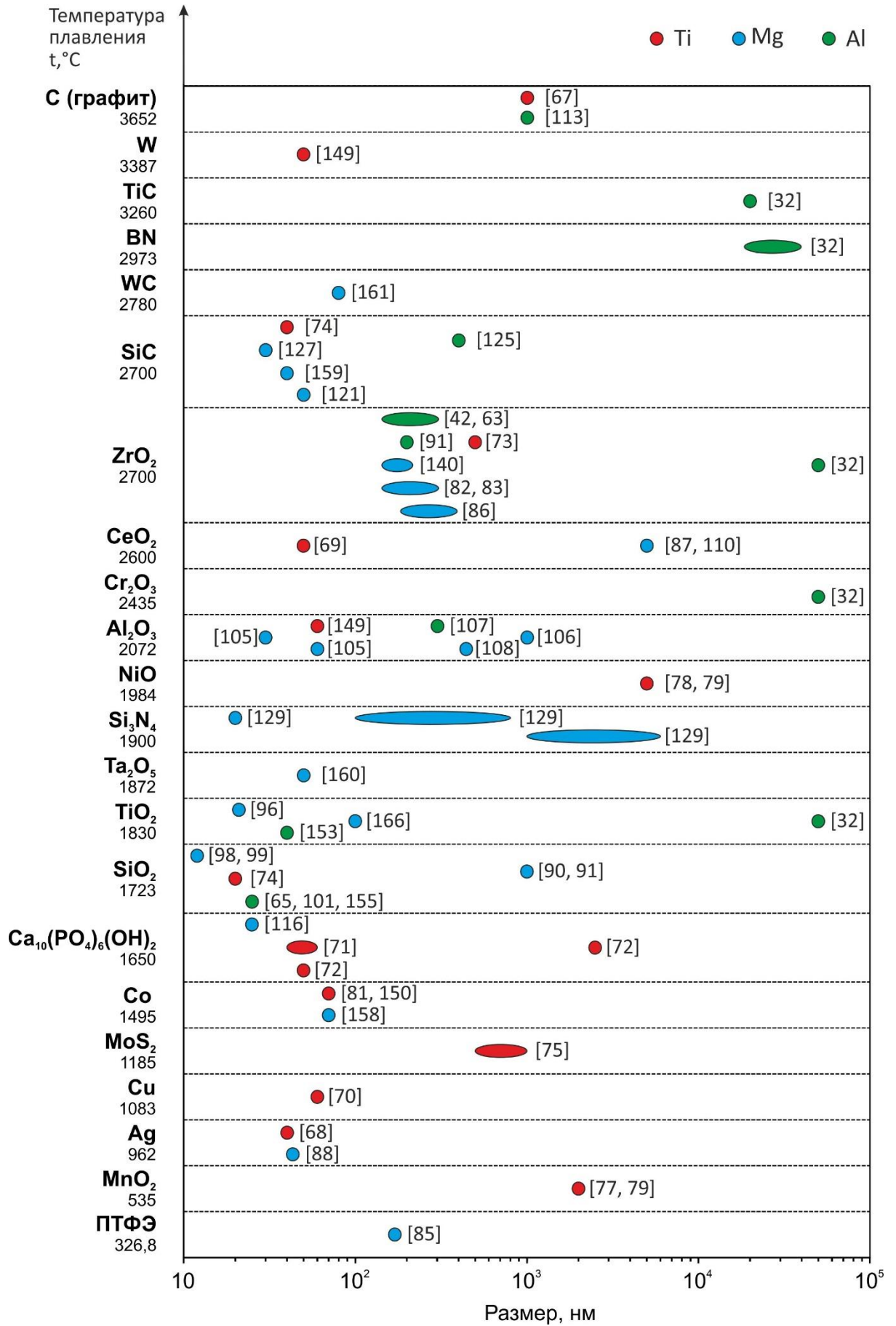


Рисунок 1.2 – Обзор использования различных частиц для внедрения в ПЭО-покрытия на сплавах титана, алюминия, магния [146]

Таблица 1.1 – Условия формирования и фазовый состав ПЭО-покрытий с использованием микро- и наноразмерных материалов

| Материал | Параметры частиц | | | Состав электролита | Условия формирования | | | Фазовый состав | Источник |
|----------|--|------------|------------------|---|-------------------------|----------------|-----------|---|----------|
| | Частицы | Размер, нм | Концентрация | | i , А/см ² | U_{ϕ} , В | t , мин | | |
| Ti | CeO ₂ | 50 | 25 г/л 50 г/л | 5 г/л Na ₂ CO ₃ 5 г/л Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O | 0,1 | – | – | CeO ₂ | [74] |
| Ti | Cu | 60 | 3 г/л | 2 г/л NaOH 15 г/л NaH ₂ PO ₄ | 0,2 | – | 5 | TiO ₂ (рутил) TiO ₂ (анатаз) CuO | [75] |
| Ti | Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ | 40–60 | 20 г/л | 0,2 М NaOH 0,6 М NaOH 1,0 М NaOH | 0,5 | – | 3 | Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ TiO ₂ (рутил) Na ₂ Ti ₆ O ₁₃ | [76] |
| Ti | t-ZrO ₂ | 500 | 1 г/л | 1 г/л C ₃ H ₇ Na ₂ O ₆ P 5 г/л Ca(CH ₃ COO) ₂ Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O | – | 350 | 3 | CaTiO ₃ TiO ₂ (анатаз) | [78] |
| | | | | | | | 6 | t-ZrO ₂ | |
| | | | | | | | 10 | m-ZrO ₂ ZrO ZrTiO ₄ | |
| Ti | SiC | 40 | 7,5 г/л | 4 г/л KOH 10 г/л NaAlO ₂ | – | 400 | 6 | γ-Al ₂ O ₃ TiAl ₂ O ₅ | [79] |
| Ti | SiO ₂ | 25 | 7,5 г/л | | – | | | | |

| Материал | Параметры частиц | | | Состав электролита | Условия формирования | | | Фазовый состав | Источник |
|----------|--|------------|--|--|-------------------------|----------------|-----------|---|-----------|
| | Частицы | Размер, нм | Концентрация | | i , А/см ² | U_{ϕ} , В | t , мин | | |
| Ti | α -Fe ₂ O ₃ | 300 | 1 г/л 3 г/л 5 г/л 7 г/л | 1,50 М Н ₂ SO ₄ 0,30 М Н ₂ O ₂ 0,03 М Н ₃ PO ₄ | 0,03 | – | 60 | Ti TiO ₂ (анатаз) TiO ₂ (рутил) Fe ₂ O ₃ | [69] |
| Ti | Si ₃ N ₄ | 37 | 2 г/л 4 г/л 6 г/л 8 г/л 10 г/л | 15 г/л NaAlO ₂ 2 г/л Na ₃ PO ₄ KOH | 0,045 | – | – | TiO ₂ Si ₃ N ₄ | [148] |
| BT1-0 | W | 50 | 3 г/л | 10 г/л Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O | 0,22 | – | 10 | TiO ₂ WO WP ₂ O ₇ | [149] |
| | Al ₂ O ₃ | 60 | 3 г/л | | | | | Al ₂ TiO ₅ Al(OH) ₃ | |
| BT1-0 | Co | 70 | 1 г/л | 10 г/л Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O | 0,15 | – | 10 | Co ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , Co(OH) ₂ , TiO ₂ | [78, 131] |

| Материал | Параметры частиц | | | Состав электролита | Условия формирования | | | Фазовый состав | Источник |
|----------|-------------------------|------------|--------------|---|---|----------------|-----------|--|----------|
| | Частицы | Размер, нм | Концентрация | | i , А/см ² | U_{ϕ} , В | t , мин | | |
| BT1-0 | $Fe_2(C_2O_4)_3$ | – | 0,04 моль/л | 0,066 моль/л Na_3PO_4 0,034 моль/л $Na_2B_4O_7$ 0,006 моль/л Na_2WO_4 | $2 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-3}$ | – | 1,5–60 | TiO_2 (рутил) TiO_2 (анатаз) Fe W | [81] |
| BT1-0 | MnO_2 | 2000 | 1–85 г/л | 0,1 М $Na_2B_4O_7$ | 0,05 | – | 10 | Mn_2SiO_4 , $MnSiO_3$, Mn_3O_4 , TiO_2 (рутил) TiO_2 (анатаз) Mn_7SiO_{12} | [70, 71] |
| | | | | 0,05 М Na_2SiO_3 | | | | | |
| BT1-0 | NiO | 5000 | 20 г/л | 0,1 М $Na_2B_4O_7$ | 0,05 | – | 10 | NiO TiO_2 (рутил) Ni_2SiO_4 | [70, 71] |
| | | | | 0,05 М Na_2SiO_3 | | | | | |
| Ti6Al4V | $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ | 2500 | 20 г/л | 6 г/л Na_2HPO_4 | 0,3 | 250 | 0,5 | TiO_2 (рутил) TiO_2 (анатаз) Фосфагы | [77] |
| | | 50 | 10 г/л | | | | | | |
| Ti6Al4V | C (графит) | <1000 | 10 г/л | 20 г/л Na_3PO_4 2 г/л KOH | 0,08 | – | 90 | C (графит) TiO_2 | [67] |

| Материал | Параметры частиц | | | Состав электролита | Условия формирования | | | Фазовый состав | Источник |
|----------------|--|------------|--------------|---|-------------------------|----------------|-----------|---|----------|
| | Частицы | Размер, нм | Концентрация | | i , А/см ² | U_{ϕ} , В | t , мин | | |
| Ti6Al4V | MoS ₂ | 500–1000 | 20 г/л | 20 г/л Na ₃ PO ₄ 2 г/л KOH | 0,08 | – | 90 | TiO ₂ (рутил) TiO ₂ (анатаз) | [80] |
| Ti6Al4V | YAG:Ce ³⁺ (Al ₂ O ₃ –Y ₂ O ₃ – CeO ₂) | 1000 | 2 г/л | 20 г/л Na ₂ CO ₃ 8 г/л Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O | | 300/–10 | 10 | TiO ₂ (рутил) TiO ₂ (анатаз) YAG:Ce ³⁺ (*) | [72] |
| Ti6Al7Nb | Ag | 37 ± 6 | 3 г/л | 0,15 М Са(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ 0,02 М С ₃ H ₇ CaO ₆ P | 0,2 | – | 5 | TiO ₂ (рутил) TiO ₂ (анатаз) Ag(*) | [68] |
| γ -TiAl | С (графит) | – | 3 г/л | Na ₂ SiO ₃ + NaAlO ₂ +Na ₃ PO ₄ +NaF 4 г/л С ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ 3,5 г/л Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O | 0,056- 0,067 | – | 30 | Al ₂ SiO ₅ Al ₂ O ₃ Ti ₂ O ₅ WO ₃ Al ₂ TiO ₅ С (графит) | [151] |
| Al | <i>m</i> -ZrO ₂ | 150–300 | 10 г/л | 50 г/л Na ₆ P ₆ O ₁₈ 30 г/л Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O 2,8 г/л KOH | 0,1 | – | 40 | α -Al ₂ O ₃ γ -Al ₂ O ₃ <i>m</i> -ZrO ₂ <i>t</i> -ZrO ₂ | [42] |

| Материал | Параметры частиц | | | Состав электролита | Условия формирования | | | Фазовый состав | Источник | |
|----------|-----------------------|------------------|---------------------|---|-------------------------|----------------|---------------|--|-------------------------|-------|
| | Частицы | Размер, нм | Концентрация | | i , А/см ² | U_{ϕ} , В | t , мин | | | |
| Al | m -ZrO ₂ | 150–300 | 10 г/л | 15 г/л Na ₆ P ₆ O ₁₈ | 0,05 | – | 20 | α -Al ₂ O ₃ δ -Al ₂ O ₃ γ -Al ₂ O ₃ m -ZrO ₂ t -ZrO ₂ | [63] | |
| | | | | 5,6 г/л Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O 2,8 г/л KOH | | | 40 | | | |
| Al | CuO | – | 2 г/л | 10 г/л Na ₂ SiO ₃ 4 г/л KOH | 0,075 | – | 5–30 | CuO Cu ₂ O Al ₂ O ₃ | [152] | |
| | | | | 9 г/л Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O 5 г/л NaOH | 0,1 0,125 | – | 5 10 15 | α -Al ₂ O ₃ γ -Al ₂ O ₃ m -ZrO ₂ t -ZrO ₂ | [91] | |
| 7075 | TiO ₂ | 40 | 6 г/л | 10 г/л Na ₂ SiO ₃ 2 г/л KOH | 0,15 | – | 60 | γ -Al ₂ O ₃ 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ TiO ₂ | [153] | |
| 7075 | C (МСУНТ) | Ø 35 $l = 10$ | 50 (1 масс. %) мл/л | 0,08 моль/л Na ₂ SiO ₃ | 0,1 | – | 15 | – | YSZ TiO ₂ | [154] |
| | | | | 0,03 моль/л Na ₂ SiO ₃ 0,05 г/моль (NaPO ₃) ₆ | | | | – | | |
| | | | | 0,02 моль/л | | | | – | | |
| | TiO ₂ | 150–200 | 0,02 моль/л | | | | | | | |

| Материал | Параметры частиц | | | Состав электролита | Условия формирования | | | Фазовый состав | Источник |
|----------------|--|----------------|-------------------------|--|-------------------------|----------------|------------------|--|-------------------|
| | Частицы | Размер, нм | Концентрация | | i , А/см ² | U_{ϕ} , В | t , мин | | |
| AK6M2 AK9пч | SiO ₂ | 20–23 | 3–5 г/л | NaOH Na ₂ SiO ₃ Na ₂ HPO ₄ ·10H ₂ O | 0,03– 0,035 | 600–850 | – | α -Al ₂ O ₃ , γ -Al ₂ O ₃ 3 Al ₂ O ₃ ·2 SiO ₂ | [65, 101, 155] |
| B95 | ZrO ₂ | – | 2 г/л 5 г/л | 12,5 г/л Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O 2 г/л KOH | 0,055 | – | 50 100 150 | – | [63, 167] |
| 6060 | SiC | 400 | 2 г/л | 15 г/л Na ₂ SiO ₃ 3 г/л NaOH | 0,05 0,07 0,1 | – | 45 | α -Al ₂ O ₃ γ -Al ₂ O ₃ SiC | [122] |
| 2024 | С (графит) | – | 2 г/л 4 г/л 8 г/л | 0,1 моль/л NaAlO ₂ | 0,1 | – | 10 | α -Al ₂ O ₃ γ -Al ₂ O ₃ | [136] |
| 6061 | SiO ₂ <i>m</i> -ZrO ₂ | 10–20 15–25 | 2,5 г/л 2,5 г/л | 5,6 г/л KOH 2,12 г/л K ₃ PO ₄ | 0,13 | – | 10 | α -Al ₂ O ₃ γ -Al ₂ O ₃ <i>o</i> -SiO ₂ <i>o</i> -ZrO ₂ | [100] |
| 6061 | С (графит) | 1000 | 0,4 г/л | 5,56 г/л Na ₂ SiO ₃ 1,67 г/л NaOH | – | 500/– 100 | 30 | α -Al ₂ O ₃ , γ -Al ₂ O ₃ η -Al ₂ O ₃ SiO ₂ Al ₂ O ₃ Si С (графит) Al ₄ C ₃ , Al ₂ OC, Al ₄ O ₄ C | [113] |

| Материал | Параметры частиц | | | Состав электролита | Условия формирования | | | Фазовый состав | Источник |
|--------------------|--------------------------------|---------------------|----------------------|--|-------------------------|----------------|--------------|---|----------|
| | Частицы | Размер, нм | Концентрация | | i , А/см ² | U_{ϕ} , В | t , мин | | |
| LY2 | Fe | Нескол ько мкм | 20 г/л | NaWO ₃ Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O | 0,08 | – | – | α -Al ₂ O ₃ γ -Al ₂ O ₃ | [59] |
| 6082 | C (МСУНТ) | Ø 9,5 $l = 1500$ | 2 г/л | 15 г/л Na ₂ Al ₂ O ₄ 2 г/л KOH | – | 400/–80 | 2 5 10 | α -Al ₂ O ₃ γ -Al ₂ O ₃ | [156] |
| 2A70 | TiO ₂ (золь-гель) | – | 2, 6 и 10 масс. % | 40 г/л (NaPO ₃) ₆ 10 г/л Na ₂ B ₄ O ₇ 5 г/л NaOH | 0,1 | – | 30 | γ -Al ₂ O ₃ Al ₂ TiO ₅ Ti ₂ O ₃ TiO | [147] |
| Al–12Si сплав | ZrO ₂ (золь-гель) | – | 4,5 г/л | 10 г/л Na ₂ SiO ₃ 10 г/л KOH | 0,08 | – | 30 | c -ZrO ₂ t -ZrO ₂ Al ₂ O ₃ SiO ₂ | [157] |
| Al–Cu– Mg сплав | Cr ₂ O ₃ | <50 000 | 5–100 г/л | 2 г/л KOH Na ₆ P ₆ O ₁₈ | ~0,1– 0,15 | – | 30– 60 | Cr ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃ | [32] |
| | BN | 10 000– 20 000 | | | | | | α -Al ₂ O ₃ γ -Al ₂ O ₃ | |
| | TiO ₂ | <50 000 | | | | | | α -Al ₂ O ₃ | |
| | TiC | <20 000 | | | | | | γ -Al ₂ O ₃ , TiO ₂ | |
| | ZrO ₂ | <50 000 | | | | | | α -Al ₂ O ₃ , TiC | |
| | | | | α -Al ₂ O ₃ ZrO ₂ | | | | | |

| Материал | Параметры частиц | | | Состав электролита | Условия формирования | | | Фазовый состав | Источник |
|-------------|--|------------|--------------|--|-------------------------|----------------|-----------|--|----------|
| | Частицы | Размер, нм | Концентрация | | i , А/см ² | U_{ϕ} , В | t , мин | | |
| Al-Mg сплав | SiO ₂ -TiO ₂ | <50 000 | 5–100 г/л | 2 г/л КОН Na ₆ P ₆ O ₁₈ | ~0,1– 0,1 | – | 30– 60 | Al ₂ O ₃ TiO ₂ | [32] |
| | SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | 100–500 | 5–100 г/л | 2 г/л КОН Na ₆ P ₆ O ₁₈ | | | | α -Al ₂ O ₃ γ -Al ₂ O ₃ SiO ₂ Al ₃ Mg ₂ | |
| Mg | <i>m</i> -ZrO ₂ | 150–300 | 10 г/л | 0,025 М Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O 0,05 М КОН | 0,2 | – | 40 | MgO Mg ₂ SiO ₄ <i>m</i> -ZrO ₂ Mg ₂ Zr ₅ O ₁₂ | [83] |
| Mg | <i>m</i> -ZrO ₂ | 150–300 | 2 г/л | 0,025 М Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O 0,05 М КОН | 0,03 | ~170 | 40 | MgO Mg ₂ SiO ₄ <i>m</i> -ZrO ₂ , <i>t</i> -ZrO ₂ | [82] |
| | | | | 0,025 М Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O 1,5 М NH ₄ OH | | | | MgO Mg ₃ (PO ₄) ₂ <i>m</i> -ZrO ₂ , <i>t</i> -ZrO ₂ Mg ₂ Zr ₅ O ₁₂ | |
| MA8 | Al ₂ O ₃ | 60 | 3 г/л | 15 г/л Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O 5 г/л NaF | 0,35 | – | 11 | MgO Mg ₂ SiO ₄ | [158] |
| | Co | 70 | 1 г/л | 0,1 г/л NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄ | | | | | |

| Материал | Параметры частиц | | | Состав электролита | Условия формирования | | | Фазовый состав | Источник |
|----------|--------------------------------|------------|---------------------------|---|-------------------------|----------------------|-----------|---|----------|
| | Частицы | Размер, нм | Концентрация | | i , А/см ² | U_{ϕ} , В | t , мин | | |
| AZ91 | <i>t</i> -ZrO ₂ | 150–200 | 9 г/л | 0,09 М КОН 0,05 М KF 0,01 М K ₄ P ₂ O ₇ | 0,05 | ~250 | 7 | MgO <i>t</i> -ZrO ₂ | [140] |
| AZ91 | ZrO ₂ | 200–400 | 9 г/л | 0,089 М КОН 0,052 М KF 0,009 М K ₄ P ₂ O ₇ | 0,05 | ~170 | 7 | MgO Mg ₃ (PO ₄) ₂ <i>t</i> -ZrO ₂ | [86] |
| AZ91D | Al ₂ O ₃ | 30 | 5 г/л 10 г/л 15 г/л | 1 г/л КОН 10 г/л NaAlO ₂ | ~0,53 | ~400 | 12 | MgO Al ₂ O ₃ MgAl ₂ O ₄ | [105] |
| AZ91D | TiO ₂ | 21±5 | 2 г/л 4 г/л 6 г/л | 6 г/л (NaPO ₃) ₆ 3 г/л NaOH | 0,03 | ~280 ~300 ~300 | 15 | MgO MgAl ₂ O ₄ Mg ₃ (PO ₄) ₂ TiO ₂ (рутил) TiO ₂ (анатаз) Mg ₂ TiO ₄ | [96] |
| AZ91D | SiC | 400 | 2 г/л | 20 г/л NaAlO ₂ 3 г/л NaOH | 0,05 | – | 45 | MgO MgAl ₂ O ₄ SiC(*) | [126] |
| AZ91D | ZrO ₂ (золь-гель) | – | 5 об. % | 10 г/л Na ₂ SiO ₃ 10 г/л КОН | 0,1 | – | 20 | MgO Mg ₂ SiO ₄ Mg ₂ Zr ₅ O ₁₂ | [92] |

| Материал | Параметры частиц | | | Состав электролита | Условия формирования | | | Фазовый состав | Источник |
|----------|--------------------------------|------------|--------------|---|--------------------------------------|----------------|-----------|--|----------|
| | Частицы | Размер, нм | Концентрация | | i , А/см ² | U_{ϕ} , В | t , мин | | |
| AZ91D | TiO ₂ (золь-гель) | – | 5 и 10 об. % | 15 г/л Na ₂ SiO ₃ 10 г/л NaOH 8 г/л KF | – | 500 | 5 | MgO Mg ₂ SiO ₄ TiO ₂ (рутил) TiO ₂ (анатаз) | [90] |
| AZ91D | SiC | 40 | 4 г/л | 15 г/л Na ₂ SiO ₃ 9 г/л NaAlO ₂ 2 г/л Na ₂ B ₄ O ₇ 3 г/л NaOH 5 мл/л C ₃ H ₈ O ₃ 7 г/л C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ | +0,15 / –0,18 | – | 15 | MgO MgAl ₂ O ₄ Mg ₂ SiO ₄ | [159] |
| AZ31 | Al ₂ O ₃ | 500 | 10 г/л | 120 г/л Na ₂ SiO ₃ 5 г/л NaOH 15 г/л C ₆ H ₁₈ O ₂₄ P ₆ 5 г/л C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈ 0,06 г/л ПАВ | 0,015 | – | 20 | MgO Mg ₂ SiO ₄ Al ₂ O ₃ | [108] |
| AZ31 | SiC | 50 | 2 г/л | 12 г/л Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O 15 г/л (NaPO ₃) ₆ | +0,22 / –0,09 +0,13 / –0,03 | – | 20 | MgO Mg ₂ SiO ₄ SiC | [121] |

| Материал | Параметры частиц | | | Состав электролита | Условия формирования | | | Фазовый состав | Источник |
|----------|--|---------------------------|----------------------------|--|------------------------------------|----------------------|---------------------|---|----------|
| | Частицы | Размер, нм | Концентрация | | i , А/см ² | U_{ϕ} , В | t , мин | | |
| AZ31 | SiC | 30 | 5 г/л | 2 г/л NaAlO ₂ 2 г/л Na ₂ SiO ₃ 1,5 г/л KOH 4 г/л Na ₃ PO ₄ 1,5 г/л KOH | 0,0115 0,023 0,0275 0,055 | – | 20 | MgO MgAl ₂ O ₄ Mg ₂ SiO ₄ | [127] |
| AZ31 | CeO ₂ | <5000 | 10 г/л 20 г/л 30 г/л | 10 г/л Na ₂ SiO ₃ 3 г/л KF | 0,05 | ~250 | 10 | Mg ₂ SiO ₄ CeO ₂ | [87] |
| AZ31 | Ta ₂ O ₅ | ~50 | 1 г/л 5 г/л 10 г/л | 0,03 M KOH 0,05 M KF 0,2 M Na ₃ PO ₄ | 0,007 | ~150 ~150 ~413 | 20 | MgO Mg ₃ (PO ₄) ₂ Ta ₂ O ₅ | [160] |
| AZ31 | Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ | 25–28 | 10 г/л | 7 г/л Na ₂ SiO ₃ 5 г/л NaF 2 г/л KOH | 0,02 | – | 15 | Mg ₂ SiO ₄ Ca ₉ Mg(HP ₄)(PO ₄) ₆ Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ | [116] |
| AZ31 | Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ | 65 ± 5 × 17,5 ± 2,5 | 5 г/л | 4 г/л Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O 3 г/л KOH 15 мл/л C ₆ H ₁₅ NO ₃ 10 мл/л C ₂ H ₆ O ₂ | 0,16 | – | 5 | MgO Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ | [117] |
| AZ31B | WC | <80 | 5 г/л | 5 г/л Na ₃ PO ₄ 1,5 г/л KOH | 55,02 | – | 5 10 15 20 | MgSiO ₄ MgO Mg(OH) ₂ | [161] |

| Материал | Параметры частиц | | | Состав электролита | Условия формирования | | | Фазовый состав | Источник |
|----------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|--|-------------------------|----------------|-----------|--|----------|
| | Частицы | Размер, нм | Концентрация | | i , А/см ² | U_{ϕ} , В | t , мин | | |
| AM50 | CeO ₂ | <5000 | 3 г/л 10 г/л | 10 г/л Na ₂ SiO ₃ 2 г/л КОН | – | 420/–60 | – | MgO Mg ₂ SiO ₄ CeO ₂ | [110] |
| AM50 | SiO ₂ | 12 1000– 5000 | 5 г/л | 1 г/л КОН 20 г/л Na ₃ PO ₄ | 0,027 | 450 | 10 | MgO SiO ₂ (микрочастицы) | [98,99] |
| AM50 | Si ₃ N ₄ | 20 100–800 1000– 5000 | 5 г/л | 10 г/л Na ₃ PO ₄ 1 г/л КОН | – | 450 | 10 | MgO Mg ₃ (PO ₄) ₂ Si ₃ N ₄ | [129] |
| AM50 | глина | 12000 | 10 г/л | 10 г/л Na ₃ PO ₄ 1 г/л КОН | 0,015 | – | 30 | Mg ₃ (PO ₄) ₂ MgO | [84] |
| | | | | 10 г/л Na ₂ SiO ₃ 1 г/л КОН | | | | Mg ₂ SiO ₄ MgO | |
| AM50 | глина | 12 000 | 5 г/л | 10, 15 и 20 г/л Na ₃ PO ₄ 1, 5 и 10 г/л КОН | – | 450 | 10 | MgO Mg ₃ (PO ₄) ₂ Mg ₂ SiO ₄ | [162] |
| AM50 | глина | 12 000 | 5 г/л | 10 г/л Na ₃ PO ₄ 1 г/л КОН | 0,03 0,06 0,12 | – | 20 | MgO Mg ₃ (PO ₄) ₂ Mg ₂ SiO ₄ | [163] |

| Материал | Параметры частиц | | | Состав электролита | Условия формирования | | | Фазовый состав | Источник |
|----------------------------|--|--|-------------------------|--|-------------------------|-------------------|---------------|---|----------|
| | Частицы | Размер, нм | Концентрация | | i , А/см ² | U_{ϕ} , В | t , мин | | |
| AM50 | $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot n H_2O$ (нанотрубки) | \varnothing 10–100 $l =$ 1000– 15 000 | 10 г/л | 12 г/л Na_2SiO_3 2 г/л KOH 4 г/л NaF | 0,04 | – | 10 | Mg_2SiO_4 $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ | [164] |
| AM60B | ПТФЭ | 170–270 | 3 об. % | 10 г/л Na_3PO_4 1 г/л KOH 1–2 об. % ОП-10 2–4 об. % $NaC_{12}H_{25}SO_4$ | 0,06 | – | 5 | MgO $MgAl_2O_4$ ПТФЭ | [85] |
| AM60B | Al_2O_3 | 1000 | 10 г/л | 18 г/л $NaAlO_2$ 0,5 г/л KOH 6 г/л $Na_5P_3O_{10}$ 8 г/л $C_3H_5(OH)_3$ | 0,3 | 540 | 5 | MgO $MgAl_2O_4$ | [106] |
| ZK60 | $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ | 60 × 200 | 1 г/л 3 г/л 5 г/л | 3 г/л $(NaPO_3)_6$ 8 г/л $KF \cdot 2 H_2O$ | – | 300 360 420 | 5 10 15 | MgO MgF ₂ $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ | [118] |
| Mg–2Zn– 0,24Ca сплав | $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ | 5000 | 2 г/л | 54 г/л $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 5 г/л $KF \cdot 2H_2O$ 0,56 г/л KOH | – | 160 | 20– 30 | $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ $Mg_3(PO_4)_2$ $Ca_3(PO_4)_2$ | [119] |

| Материал | Параметры частиц | | | Состав электролита | Условия формирования | | | Фазовый состав | Источник |
|--------------------------|--|------------|-------------------------|--|-------------------------|----------------|-----------|--|----------|
| | Частицы | Размер, нм | Концентрация | | i , А/см ² | U_{ϕ} , В | t , мин | | |
| AZ91D | Al ₂ O ₃ (золь-гель) | – | 2 об. % | 15 г/л NaAlO ₂ 1,2 г/л КОН | 0,015 | – | 25 | MgO MgAl ₂ O ₄ | [104] |
| Mg–Zn– Zr–RE сплав | Ag | 39 | 1 г/л 3 г/л 5 г/л | Низкоконцентрированный щелочной раствор | 0,03 0,05 | – | 1– 10 | MgO, Ag | [88] |
| Mg–Li сплав | SiO ₂ (золь-гель) | – | 1 об. % | 10 г/л Na ₂ SiO ₃ 3 г/л NaOH | 0,05 | – | 10 | MgO SiO ₂ Mg ₂ SiO ₄ | [97] |
| Mg–Li сплав | TiO ₂ | – | 4 vol. % | 10 г/л Na ₂ SiO ₃ 3 г/л NaOH 0,6 г/л К ₂ ZrF ₆ | 0,05 | – | 10 | MgO Mg ₂ SiO ₄ | [165] |
| Mg–Ca сплав | TiO ₂ | ~100 | 4 г/л 8 г/л | 2 г/л КОН 10 г/л NaAlO ₂ | 0,05 | – | 60 | MgO MgAl ₂ O ₄ TiO ₂ (рутил) TiO ₂ (анатаз) | [166] |

Примечание. Прочерк означает отсутствие информации в анализируемых источниках.

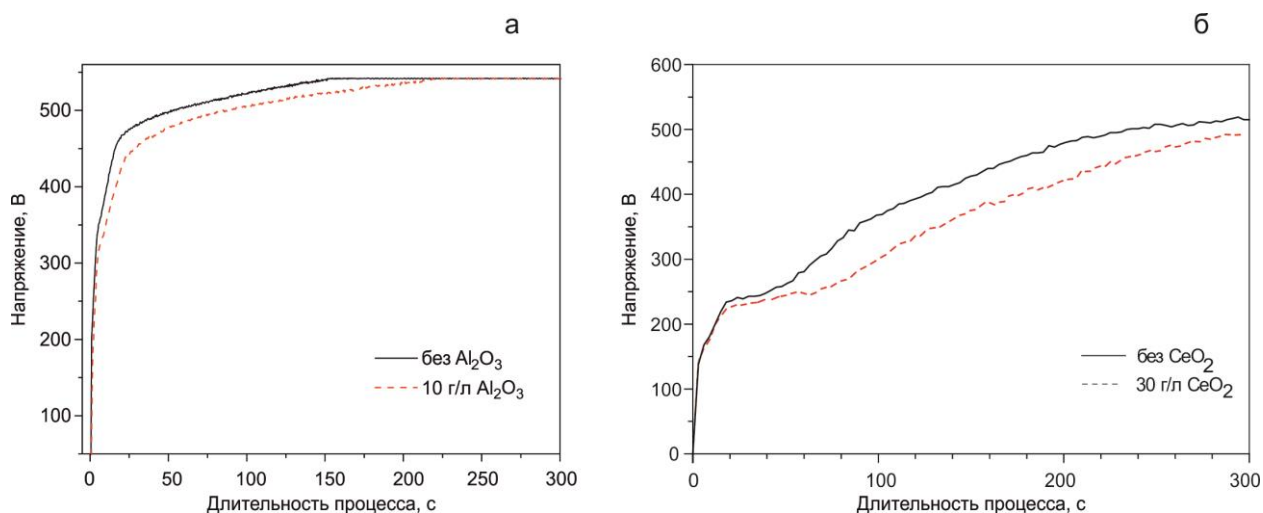


Рисунок 1.3 – Зависимость напряжения от длительности процесса ПЭО образцов из магниевых сплавов в электролитах без частиц и с микрочастицами Al₂O₃ (а) [106] и CeO₂ (б) [87]

Введение в электролит частиц микронного размера (1–5 мкм) после достижения 250 В приводит к увеличению скорости развертки напряжения и значения конечного напряжения по сравнению с базовым электролитом (рисунок 1.4). Однако присутствие наноразмерных частиц (150–300 нм) в растворе способствует начальной задержке на 60–70 с, при которой наблюдается стабилизация напряжения ($dU/dt = 0$). Далее наблюдался рост значения напряжения с выходом на конечное выше, чем для электролита с микрочастицами и без них (рисунок 1.4) [98]. В работах [105,147] добавление наночастиц оксидов алюминия [105] и титана [147] также способствовало более быстрому выходу на напряжение формирования покрытия и достижению более высоких конечных напряжений по сравнению с оксидированием в базовом электролите. А последующее увеличение концентрации наночастиц сохраняло тенденцию увеличения напряжения в области формирования покрытия и, как итог – выхода на большее конечное напряжение.

Аналогичная ситуация увеличения напряжения пробоя, конечного напряжения и скорости нарастания в зависимости от концентрации наблюдается при использовании зольей. Это, вероятнее всего, обусловлено главным растворителем золя – этанолом. Наличие спирта приводит к уменьшению проводимости электролита [142–145]. Введение частиц в электролит в составе зольей влияет на электрический характер процесса ПЭО больше, чем добавление порошков в исходном виде. Это связано с изменением состава, проводимости и вязкости электролита в присутствии органических добавок, которые играют важную роль в процессе плазменного электролитического оксидирования.

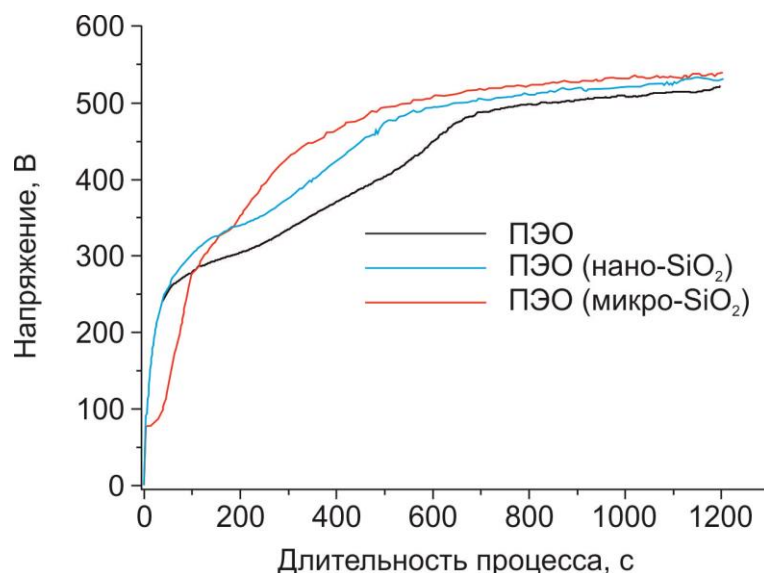


Рисунок 1.4 – Зависимость напряжения от времени процесса ПЭО образцов из магниевого сплава AM50 в электролитах без частиц, с микро- и наночастицами SiO₂ [98]

Однако в ряде работ показано отсутствие существенного влияния частиц на процесс ПЭО [42, 83, 86, 140, 164]. Добавление в электролит нанопорошка диоксида циркония [42, 83, 86, 140] или нанотрубок галлуазита [164] влияло на скорость и напряжение во время процесса ПЭО незначительно. Отсутствие или несущественность различий в характере процесса могут быть обусловлены одинаковыми значениями pH и проводимости электролитов с наноматериалами и без.

Из-за многофакторных параметров, таких как состав, проводимость, вязкость электролита, состав, размер частиц, характер источника напряжения, четкой картины влияния частиц в составе электролита на характер оксидирования нет.

1.1.2 Внедрение частиц в состав гетерооксидных покрытий

Детального механизма внедрения частиц в состав покрытия, из-за многофакторного процесса оксидирования, в литературе не представлено. В основном высказываются гипотезы и предположения. Но все согласны, что основным этапом, играющим важную роль во внедрении частиц, является их транспортировка, которая достигается за счет электрофоретического эффекта или механического перемешивания [62, 79, 86, 98, 99, 167–169].

Механизм введения частиц в состав ПЭО-покрытия реализуется в несколько этапов: транспортировка к аноду, внедрение в местах плазменных разрядов и фиксирование внедренных частиц в процессе роста покрытия. В основном их можно свести к двум. На первом частицы, имеющие отрицательный заряд, адсорбируются на

поверхности оксидируемого металла (анода) [79, 99, 170, 171]. Этот этап совпадает с начальным этапом процесса ПЭО – анодированием. Осаждаемые частицы в полной мере не входят в состав анодированного слоя и не имеют прочного сцепления с материалом анода (рисунок 1.5а,б). На втором этапе возникают плазменные искровые и дуговые разряды и, как следствие большей энергии разряда, происходит выброс расплавленного материала в электролит (рисунок 1.5в), что способствует осаждению частиц. В данном случае осаждаемые частицы спекаются и/или вступают в химическое взаимодействие в высокотемпературной области с материалом гетерооксидного слоя. Глубина проникновения частиц в ПЭО-покрытие зависит от их размера. Наночастицы, размер которых меньше размеров каналов разряда, способны проникать в покрытие глубже по сравнению с микроразмерными частицами (рисунок 1.5г) [77, 98]. Внедрение же частиц относительно крупного размера вглубь гетерооксидного слоя возможно через очень большие разрядные каналы, образуемые в конце процесса ПЭО. В основном введение таких частиц происходит в приповерхностной области.

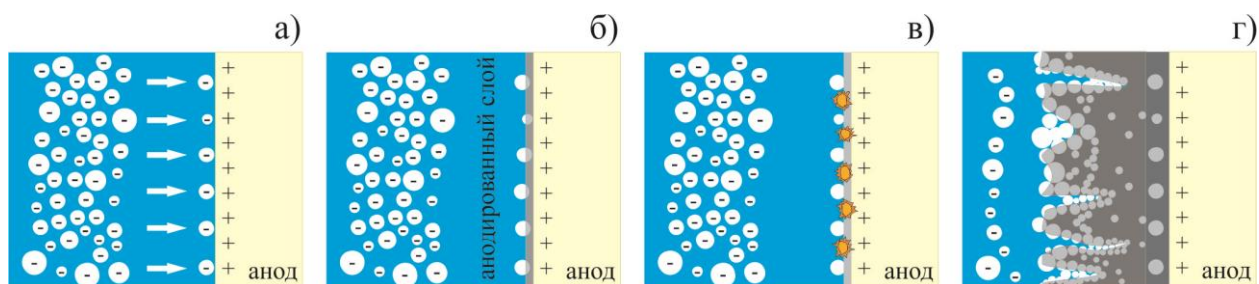


Рисунок 1.5 – Схема формирования ПЭО-покрытий в электролитах, содержащих наночастицы: а – адсорбция наночастиц на поверхности анода; б – формирование анодированного слоя и захват наночастиц этим слоем; в – возникновение разрядов и локальное вплавление наночастиц; г – рост пористых и компактных слоев и внедрение наночастиц в покрытие во время процесса ПЭО

1.1.3 Влияние частиц на состав, микроструктуру и морфологию покрытия

Частицы, как неотъемлемая часть электролита, являются одним из ключевых факторов, определяющих химический состав, микроструктуру и морфологию гетерооксидного слоя. Введение частиц в электролит изменяет фазовый состав, характер и структуру пор, толщину и компактность слоя.

Внедрение частиц может проходить по двум вариантам. Первый, когда частицы внедряются без протекания плазмохимических реакций или без образования новой фазы, – инертное внедрение. В таком случае происходит твердофазное спекание частиц с

покрытием и размер и форма частиц не подвержены заметным изменениям, вследствие чего их можно легко идентифицировать в поверхностном слое, даже если имели место некоторые реакции на границе между частицами и покрытием [42, 59, 63, 69, 77, 79, 80, 82, 85–88, 90, 91, 95, 108, 110, 117, 118, 122, 124–126, 129, 136, 140, 152, 164–166]. По второму варианту частицы внедряются в покрытие реакционным [70, 71, 81, 84, 92, 106, 147, 162, 163] или частично реакционным [67, 70, 73, 75, 76, 78, 82, 83, 96, 97, 104, 105, 107, 113, 119, 121, 123] путем. В этом случае частицы, попадающие в зону воздействия плазменных разрядов, могут быть расплавлены в процессе оксидирования и/или вступают в химическую реакцию с другими компонентами электролита и материалом подложки. Введение частиц в покрытие в исходном или модифицированном виде зависит от материала подложки, режима оксидирования, состава электролита и свойств частиц (размер, температура плавления и химическая стабильность). В таблице 1.1 приведен обзор условий формирования на титановых, алюминиевых и магниевых сплавах ПЭО-покрытий в электролитах, содержащих частицы. Как видно из анализа, электролитические системы, в состав которых входят частицы, основаны на базовых (стандартных) силикатных, фосфатных и алюминатных электролитах (таблица 1.1).

В работах [158, 172, 173] были изучены подходы направленного подбора электролитических систем, содержащих наноструктурные порошки вольфрама и оксида алюминия с целью формирования в них методом плазменного электролитического оксидирования покрытий различного функционального назначения.

По данным рентгенофазового анализа, введение в состав электролита наноразмерных частиц W (~50 нм) приводит в монополярном режиме ПЭО к образованию в составе поверхностных слоев вольфрамсодержащих соединений WO_3 , WP_2O_7 (рисунок 1.6).

Добавление смеси наноразмерных порошков $\gamma-Al_2O_3$ и $\delta-Al_2O_3$ (<100 нм) в электролит приводит при монополярном и биполярном ПЭО-режимах к образованию таких соединений, как Al_2TiO_5 , $Al(OH)_3$ (рисунок 1.7). Энергодисперсионный анализ показал, что покрытия являются негомогенными и содержание в них алюминия колеблется в диапазоне от 2 до 6 масс. % (рисунок 1.8). Наряду с этим были обнаружены на поверхности ПЭО-слоя частицы, в которых содержание Al достигало 17 масс. % (рисунок 1.8). Вероятно, в процессе ПЭО наночастицы из суспензии были дополнительно вплавлены в структуру гетерослоя в неизменном состоянии.

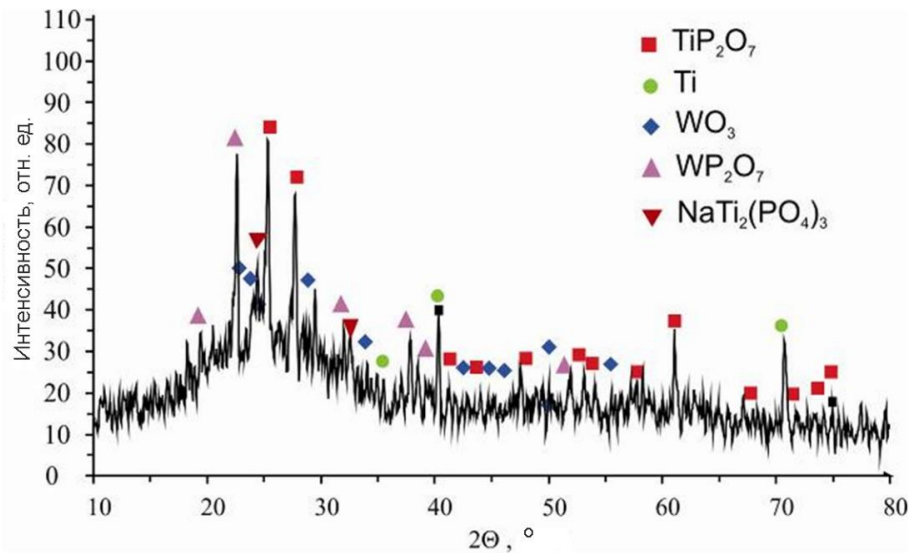


Рисунок 1.6 – Рентгеновская дифрактограмма образца из титана BT1-0 с ПЭО-покрытием, полученным в электролите, содержащем наночастицы W [158]

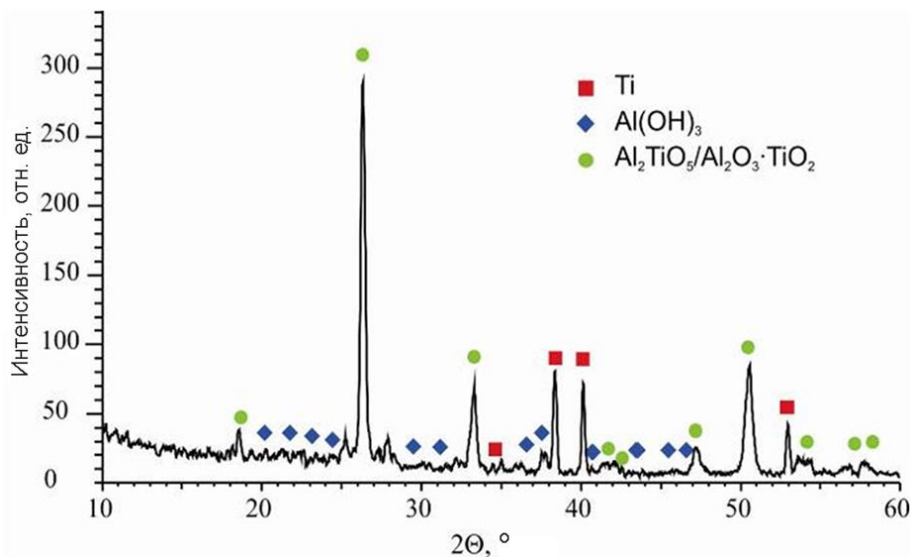


Рисунок 1.7 – Рентгеновская дифрактограмма образца титана BT1-0 с ПЭО-покрытием, полученным в электролите с наночастицами Al_2O_3 [172]

Механизм внедрения наночастиц моноклинного диоксида циркония в структуру покрытий, формируемых на магнии, изучался в работе [82]. Наибольшую концентрацию наночастиц ZrO_2 исследователи наблюдали во внутреннем слое покрытия. Полученные данные позволили предположить, что это происходит благодаря транспорту наночастиц из внешнего слоя через разрядные каналы в ПЭО-покрытии и электрофоретическому эффекту.

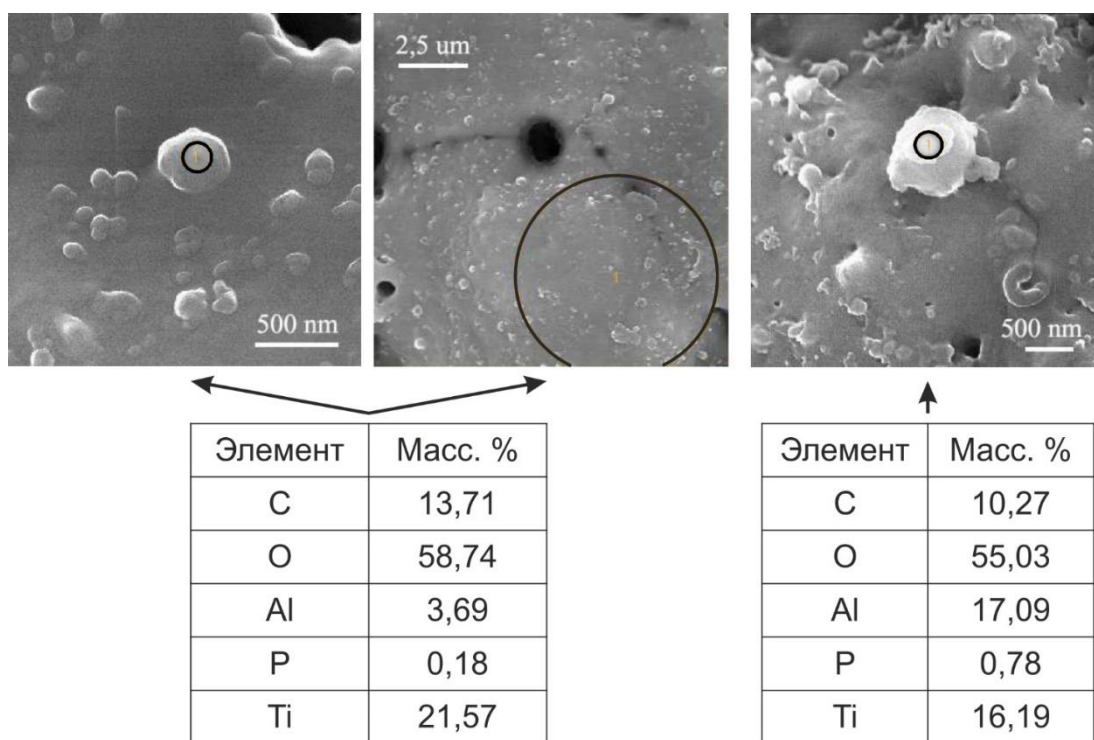


Рисунок 1.8 – СЭМ-фотографии поверхностных слоев на титане с указанием зон проведения электронного зондового микроанализа, результаты которого представлены в таблицах [172]

Авторы [82] проанализировали два варианта внедрения наночастиц ZrO_2 в покрытие при использовании одинаковых параметров оксидирования, но в различных (фосфатном и силикатном) электролитах. Помимо инертного вхождения наночастиц $m-ZrO_2$ в состав покрытия наблюдалось высокотемпературное фазовое превращение, связанное с трансформацией кристаллической решетки в $t-ZrO_2$ модификацию и участием оксида циркония в реакции с магнием с последующим образованием фазы $Mg_2Zr_5O_{12}$. Такое поведение обусловлено локальным нагревом плазменными разрядами. Можно предположить, что температура в канале пробоя находилась между 1843 и 2370 °С. Изменение электрических параметров процесса ПЭО влияет на тип внедрения [83, 99], это связано в основном с энергетикой плазменных разрядов. Реакционному внедрению способствуют уменьшение размера частиц [98, 171], а также невысокая температура плавления [84, 140, 163]. Однако не всегда температура плавления частиц может привести к реакционному внедрению: если материал частиц имеет относительную химическую стойкость (стабильность), то преобладает инертное внедрение [85].

В работе [84] представлены результаты по внедрению в покрытие частиц глины из электролита в процессе ПЭО. Частицы глины концентрируются в пористой части ПЭО-покрытия, заполняя его. Наличие глины в составе покрытия оказывает значительное влияние на его микроструктуру. В поверхностном слое наблюдается образование

аморфных фаз, в результате чего ПЭО-покрытие теряет свою твердость, которая является одним из важных свойств. В результате сочетания твердой основы и глины такие композиционные покрытия имеют потенциал двойного использования: технического и биомедицинского.

Четкой тенденции влияния частиц на морфологию, толщину и компактность формируемого ПЭО-слоя в литературе мы не обнаружили. Отмечено, что добавление порошков оксидов титана [95, 166], алюминия [104, 108], кремния [97, 98], циркония [86] может приводить к уменьшению количества и/или размера микропор поверхностного покрытия, это положительно сказывается на коррозионных свойствах. Согласно экспериментальным наблюдениям (рисунок 1.9), образование мелких микропор в основном объясняется искровым разрядом, схлопыванием газового пузырька и скоростью охлаждения расплава. Кроме того, мощные искровые разряды могут вызвать термические напряжения, что приводит к образованию микротрещин.

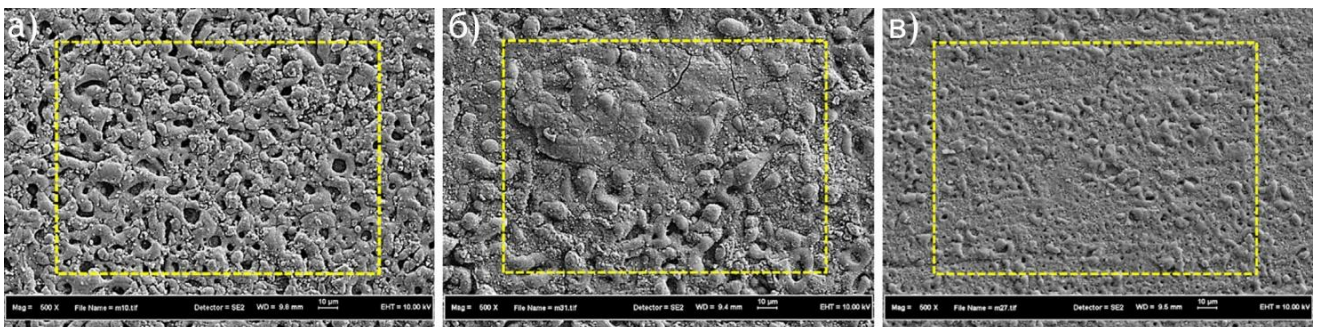


Рисунок 1.9 – СЭМ-изображения поверхности ПЭО-покрытий, полученных в электролите без наночастиц (а) и с наночастицами TiO_2 в концентрации 4 г/л (б) и 8 г/л (в) [166]

Авторами статьи [66] представлены результаты влияния метода получения нанопорошка ZrO_2 на пористость ПЭО-слоя, полученного в электролите с наночастицами. При использовании хемосажденного диоксида циркония с концентрацией 2 г/л увеличение продолжительности обработки повышает пористость, а с концентрацией 5 г/л – наоборот, ее снижает. Для диоксида циркония, полученного в плазме СВЧ-разряда, при концентрации 2 г/л пористость с увеличением продолжительности обработки снижается, а при концентрации 5 г/л продолжительность ПЭО процесса 100 мин обуславливает максимум пористости.

За счет внедрения частиц могут быть изменены (повышены) компактность и толщина гетерооксидного слоя. В работах [83, 87, 92, 97, 104, 110] установлено, что внешний слой ПЭО-покрытия после оксидирования в электролитах, содержащих

частицы, стал более компактным и однородным по сравнению с покрытиями, сформированными в базовых электролитах. Что касается толщины поверхностного слоя, то ее рост не наблюдали при использовании частиц ZrO_2 [86, 140], CeO_2 [87], Al_2O_3 [107], TiO_2 [140], и, наоборот, толщина росла при наличии частиц ZrO_2 [66], MoS_2 [80], SiO_2 [98], CeO_2 [110]. А в работах [66, 92, 96, 105, 108, 121] сообщается о формировании толстых покрытий с использованием частиц SiC , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 . Такое противоречивое изменение толщины покрытий, содержащих частицы, может быть обусловлено химической природой используемых частиц, но в основном зависит от условий процесса ПЭО (напряжение, ток, длительность).

1.1.4 Влияние внедрения частиц на защитные свойства ПЭО-покрытий

Потребность современного технологического общества в легких конструкционных материалах (Mg, Al и Ti) требует сочетания повышенных коррозионных параметров с износостойкостью, а также дополнительными функциональными свойствами. Сектор применения легких металлов широк: приборостроение, аэрокосмическая, автомобильная, медицинская и другие отрасли промышленности. Независимо от конечного применения конструкционных материалов, формирование защитных покрытий необходимо для продления срока их службы.

1.1.4.1 Коррозионная стойкость

Для увеличения коррозионной стойкости поверхностного слоя в большинстве случаев используются наночастицы порошков оксидов (ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 , Al_2O_3). В таблице 1.2 приведен краткий обзор коррозионных параметров ПЭО-покрытий, полученных в электролитах, содержащих частицы, в сравнении с базовым гетерооксидным слоем. Большинство работ посвящено коррозионной защите магниевых сплавов, как наиболее нуждающихся в ней. Из анализа можно установить, что при формировании ПЭО-покрытий в электролитических системах, содержащих частицы (независимо от того, внедрены ли они в состав покрытий или нет), наблюдается увеличение поляризационного сопротивления R_p и снижение плотности тока коррозии I_C от нескольких раз до тысяч раз в сравнении со слоями, формируемыми в базовых электролитах.

Большинство исследователей утверждает, что на улучшение коррозионных свойств влияет изменение морфологии поверхностных слоев – компактности и пористости.

Однако повышение защитных свойств гетерооксидных слоев может быть обусловлено образованием новых стабильных фаз [92, 96] или заполнением пор, в том числе сквозных, ПЭО-покрытий частицами [86, 87, 95, 110, 166].

В работе [86] исследовалось влияние добавок наночастиц ZrO_2 со средним размером 200–400 нм и концентрацией 9 г/л в электролите на характеристики получаемых ПЭО-покрытий на магниевом сплаве AZ91. Анализ результатов потенциодинамических поляризационных исследований (таблица 1.2) выявил положительное влияние наночастиц диоксида циркония в составе гетерооксидного слоя на повышение защитных свойств покрытий: снижается примерно на порядок величина плотности тока коррозии и возрастает поляризационное сопротивление.

Результаты электрохимических исследований были подтверждены испытаниями на питтинговую коррозию в камере солевого тумана по стандарту ASTM B117. Наблюдалось снижение образования локальных участков коррозии. Такое поведение авторы объясняют заполнением пористой части ПЭО-покрытия наночастицами ZrO_2 за счет электрофоретического эффекта и интенсивного механического перемешивания в зоне расплава [86, 174].

Однако при концентрации частиц в электролите выше определенного уровня пористость покрытий повышается, что отрицательно сказывается на их коррозионной стойкости [110]. В работе [175] исследовались ПЭО-покрытия, сформированные на магниевом деформируемом сплаве MA2-1 в электролитах с содержанием 2 и 5 г/л наночастиц диоксида циркония, в сравнении с гетерооксидным слоем, полученным в базовом электролите. Отмечено, что с повышением концентрации нанопорошка ZrO_2 в электролите до 5 г/л увеличиваются толщина и сквозная пористость ПЭО-покрытий. Несмотря на это, плотность тока коррозии по сравнению с поверхностными слоями без наночастиц уменьшалась на полтора порядка, а стационарный потенциал увеличивался более чем на 250 мВ. Можно предположить, что это является результатом внедрения агломератов наночастиц ZrO_2 в открытые микропоры ПЭО-покрытия.

Улучшение таких параметров, как компактность и толщина ПЭО-слоя, позволяет повысить коррозионную стойкость обрабатываемого материала [85, 97, 104, 108, 142, 145]. Это связано с тем, что в процессе окисления в электролитах, содержащих частицы, формируются более плотные и толстые гетерооксидные слои, чем в базовых электролитах.

Таблица 1.2 – Коррозионные характеристики образцов ПЭО-покрытий с различными видами части

| Сплав | Частицы | Коррозионные параметры покрытий | | | | | | | | Источник |
|-------|---|------------------------------------|-----------------------------|-----------|---|--|----------------------------------|--|-------|----------|
| | | Коррозионная среда | Базовое ПЭО-покрытие | | Композиционное ПЭО-покрытие с частицами | | | | | |
| | | | I_c , мкА/см ² | E_c , В | R_p , Ом·см ² | I_c , мкА/см ² | E_c , В | R_p , Ом·см ² | | |
| 6061 | SiO ₂ 2,5 г/л <i>m</i> -ZrO ₂ 2,5 г/л SiO ₂ 2,5 г/л + <i>m</i> -ZrO ₂ 2,5 г/л | 3,5 % NaCl | 0,29 | -0,55 | 1,62·10 ⁵ | 7,11·10 ⁻³ | -0,35 | 1,43·10 ⁷ | [100] | |
| 7075 | TiO ₂ 1 г/л TiO ₂ 2 г/л TiO ₂ 3 г/л TiO ₂ 4 г/л | 1 M H ₂ SO ₄ | 40 | -0,51 | 1,08·10 ³ | 15 16 17 15 | -0,57 -0,52 -0,53 -0,53 | 3,42·10 ³ 3,03·10 ³ 2,69·10 ³ 3,43·10 ³ | [153] | |
| 7075 | Al ₂ O ₃ 4 г/л ZrO ₂ 4 г/л | 3,5 % NaCl | 4,25·10 ⁻¹ | -0,50 | – | 4,47·10 ⁻⁵ 3,14·10 ⁻⁵ | -0,39 -0,44 | – | [176] | |
| Al | C 10 мкм C 70 мкм | 3,5 % NaCl | 3,25·10 ⁻³ | -1,53 | 1,25·10 ⁷ | 5,07·10 ⁻³ 2,96·10 ⁻⁴ | -1,52 -1,52 | 1,07·10 ⁷ 1,81·10 ⁸ | [115] | |
| AM 50 | SiO ₂ (нано) 5 г/л SiO ₂ (микро) 5 г/л | 0,5 % NaCl | 0,12 | -1,59 | – | 0,24 0,19 | -1,55 -1,57 | – | [98] | |
| AM50 | Si ₃ N ₄ (0,1–0,8 мкм) Si ₃ N ₄ (1–5 мкм) | 0,5 % NaCl | 0,09 | -1,51 | – | 0,19 0,13 | -1,56 -1,58 | – | [129] | |
| AM60B | TiO ₂ (золе) 4 об. % | 3,5 % NaCl | 4,21 | -1,58 | – | 4,34·10 ⁻² | -1,51 | – | [95] | |

| Сплав | Частицы | Коррозионные параметры покрытий | | | | | | | | Источник | |
|-------|---|--|-----------------------------|-----------|----------------------------|-----------------------------|---|----------------------------|-------|----------|--|
| | | Коррозионная среда | Базовое ПЭО-покрытие | | | | Композиционное ПЭО-покрытие с частицами | | | | |
| | | | I_c , мкА/см ² | E_c , В | R_p , Ом·см ² | I_c , мкА/см ² | E_c , В | R_p , Ом·см ² | | | |
| AZ31 | Al ₂ O ₃ 10 г/л | 3,5 % NaCl | 0,84 | -1,19 | - | 0,38 | -1,14 | - | [108] | | |
| AZ31 | CeO ₂ 10 г/л | 3,5 % NaCl | 8,6 | -1,54 | - | 1 | -1,53 | - | [87] | | |
| | CeO ₂ 20 г/л | | | | | 0,2 | -1,52 | - | | | |
| AZ31 | CeO ₂ 30 г/л | Аналог биологической жидкости | 0,62 | -1,40 | - | 0,04 | -1,45 | - | [160] | | |
| | Ta ₂ O ₅ 1 мг/л | | | | | 0,14 | -1,25 | - | | | |
| | Ta ₂ O ₅ 5 мг/л | | | | | 0,07 | -1,12 | - | | | |
| AZ31 | Ta ₂ O ₅ 10 мг/л | Аналог биологической жидкости | 4,77 | -1,61 | 6,18·10 ³ | 0,07 | -1,05 | 2,26·10 ⁵ | [116] | | |
| | Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ 10 г/л | | | | | 0,12 | 1,54 | | | | |
| AZ31 | TiO ₂ 6 г/л | 3,5 % NaCl | 2,45 | -1,47 | 11,25 | 2,64 | -1,42 | 1,65·10 ⁵ | [43] | | |
| AZ80 | C 3 г/л, 1 мин C 3 г/л, 3 мин | 0,05 моль/л NaCl 0,1 моль/л Na ₂ SO ₄ | 9,0 | -1,56 | - | 3,5 0,2 | -1,70 -0,67 | - | [177] | | |

| Сплав | Частицы | Коррозионные параметры покрытий | | | | | | | | | | | | Источник |
|-------|--|--|-----------------------------|-----------|----------------------------|-----------------------------|---|--|-------|--|----------|--|--|----------|
| | | Коррозионная среда | Базовое ПЭО-покрытие | | | | Композиционное ПЭО-покрытие с частицами | | | | Источник | | | |
| | | | I_c , мкА/см ² | E_c , В | R_p , Ом·см ² | I_c , мкА/см ² | E_c , В | R_p , Ом·см ² | | | | | | |
| AZ91 | ZrO ₂ 9 г/л | 3,5 % NaCl | 0,73 | -1,40 | 3,09·10 ⁵ | 0,07 | -1,31 | 1,79·10 ⁶ | [86] | | | | | |
| AZ91 | TiO ₂ 1,6 г/л TiO ₂ 3,2 г/л TiO ₂ 4,8 г/л | 3,5 % NaCl | ~10 | -1,51 | - | ~10 ~10 ~10 | -1,41 -1,38 -1,41 | - | [89] | | | | | |
| AZ91 | С 3 г/л, 1 мин С 3 г/л, 3 мин | 0,05 моль/л NaCl 0,1 моль/л Na ₂ SO ₄ | 0,6 | -1,75 | - | 0,6 4,1·10 ⁻³ | -1,72 -1,18 | - | [177] | | | | | |
| AZ91D | SiC 4 г/л | 3,5 % NaCl | 9,9·10 ⁻³ | -1,46 | 4,61·10 ⁶ | 7,7·10 ⁻³ | -1,37 | 5,47·10 ⁶ | [159] | | | | | |
| AZ91D | TiO ₂ 4 г/л TiO ₂ 6 г/л | 3,5 % NaCl | 0,69 | -1,51 | - | 0,02 0,04 | -1,49 -1,43 | - | [96] | | | | | |
| AZ91D | Al ₂ O ₃ 5 г/л Al ₂ O ₃ 10 г/л Al ₂ O ₃ 15 г/л | 3,5 % NaCl | 4,48 | -0,72 | 9,83·10 ³ | 3,79 0,56 0,63 | -0,58 -0,51 -0,45 | 1,13·10 ⁴ 5,88·10 ⁴ 6,65·10 ⁴ | [105] | | | | | |
| AZ91D | Al ₂ O ₃ (золе) 2 об. % | 3,5 % NaCl | 1,6·10 ⁻³ | -1,48 | 1,60·10 ⁴ | 2,6·10 ⁻⁵ | -1,38 | 1,89·10 ⁵ | [104] | | | | | |

| Сплав | Частицы | Коррозионные параметры покрытий | | | | | | | | Источник | |
|--------------------------|--|---------------------------------|-----------------------------|-----------|----------------------------|---|---|--------------------------------------|---|----------|--|
| | | Коррозионная среда | Базовое ПЭО-покрытие | | | | Композиционное ПЭО-покрытие с частицами | | | | |
| | | | I_c , мкА/см ² | E_c , В | R_p , Ом·см ² | I_c , мкА/см ² | E_c , В | R_p , Ом·см ² | | | |
| AZ91D | TiO ₂ (золе) 5 об. % TiO ₂ (золе) 10 об. % | SBF (аналог биологической) | 0,03 | 1,34 | – | 0,078 0,15 | 1,60 1,53 | – | – | [90] | |
| AZ91D | SiO ₂ (золе) 5 об. % | 3,5 % NaCl | $5,32 \cdot 10^{-4}$ | -1,50 | – | $1,44 \cdot 10^{-5}$ | -1,22 | – | – | [92] | |
| Mg-2Zn-0,24Ca | Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ 2 г/л | SBF | 12 | -1,64 | – | 11 | -1,55 | – | – | [119] | |
| Mg-Li | SiO ₂ (золе) 1 об. % | 3,5 % NaCl | 0,63 | -1,44 | $3,89 \cdot 10^4$ | 0,10 | -1,50 | $1,8 \cdot 10^5$ | – | [97] | |
| MA8 | Al ₂ O ₃ 3 г/л Co 1 г/л | 3 % NaCl | 0,87 | -1,54 | $4,3 \cdot 10^4$ | 0,44 0,47 | -1,56 -1,56 | $8,5 \cdot 10^4$ $5,0 \cdot 10^4$ | – | [158] | |
| Ti | ZnO 5 г/л ZnO 10 г/л ZnO 15 г/л | Раствор Рингера | $7,5 \cdot 10^{-2}$ | 0,11 | – | $4,5 \cdot 10^{-2}$ $2,6 \cdot 10^{-2}$ $7,7 \cdot 10^{-3}$ | 0,001 -0,03 0,02 | – | – | [178] | |
| Низко-углеродистая сталь | Al 2 г/л | 3,5 % NaCl | 20 | -0,38 | $5,9 \cdot 10^3$ | 1,56 | -0,35 | $6,4 \cdot 10^4$ | – | [179] | |

Примечание. Прочерк означает отсутствие информации в анализируемых источниках.

Представленные в работах [149, 158, 172] результаты электрохимических исследований композиционных покрытий, сформированных путем добавления наноразмерных порошков Al_2O_3 в исходный электролит, свидетельствуют об улучшении защитных свойств полученных поверхностных слоев. Анализ коррозионных характеристик (таблица. 1.2) образцов из магниевого сплава МА8 с ПЭО-покрытиями, сформированными с добавлением в базовый электролит нанопорошка Al_2O_3 и в суспензию анионного поверхностно-активного вещества для стабилизации, показал эффективность используемых электролитических систем. ПЭО-слои, сформированные в электролите с наночастицами, имеют более низкие значения тока коррозии по сравнению с ПЭО-слоем, полученным в исходном электролите. Следует отметить также, что при анодной поляризации образцы, полученные в электролитических системах с наночастицами Al_2O_3 , вне зависимости от присутствия ПАВ, демонстрируют большую стабильность и меньшие значения токов коррозии по сравнению с базовым ПЭО-слоем (рисунок 1.10).

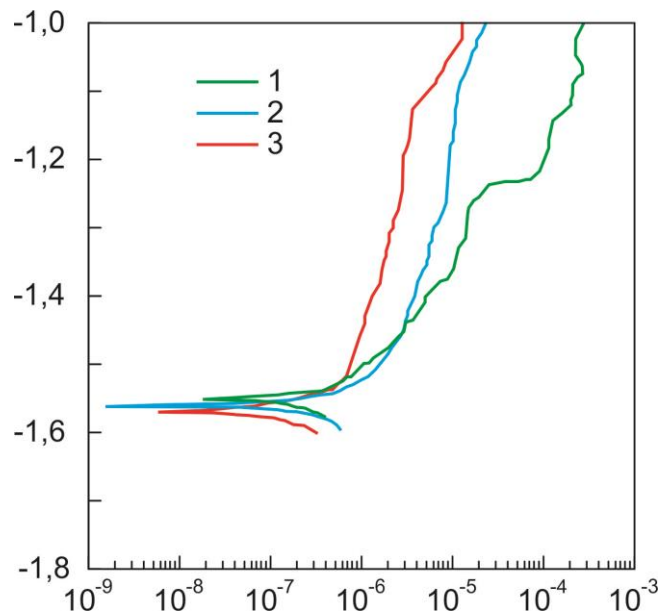


Рисунок 1.10 – Поляризационные кривые для образцов из магниевого сплава МА8 с ПЭО-покрытиями, сформированными в базовом электролите (1), с добавлением наночастиц Al_2O_3 (2) и стабилизацией ПАВ (3) [158]

Замеченные различия в электрохимическом поведении исследуемых поверхностных слоев объяснены на основании анализа результатов моделирования экспериментальных импедансных спектров (рисунок 1.11) с помощью эквивалентной электрической схемы (ЭЭС), содержащей две $R-CPE$ -цепочки (рисунок 1.12).

Анализ расчетных значений параметров структурных элементов (таблица 1.3) свидетельствует о том, что добавление анионного ПАВ в электролитическую систему обуславливает формирование покрытия с большей толщиной и меньшей пористостью. А за счет снижения пористости и увеличения компактности и толщины улучшаются защитные свойства ПЭО-слоев [158]. Отмечено [180–182], что защитные свойства покрытий в значительной степени определяются сопротивлением внутреннего беспористого подслоя. Аналогичная закономерность прослеживается и при исследовании электрохимических свойств изучаемых покрытий. Значения сопротивления беспористого подслоя (R_2) для покрытий, сформированных в электролите с наноразмерными соединениями с добавлением ПАВ (таблица 1.3), существенно выше таковых для покрытий, сформированных в отсутствие ПАВ. Это может свидетельствовать о лучшем внедрении наноразмерных порошков в состав покрытия благодаря ПАВ.

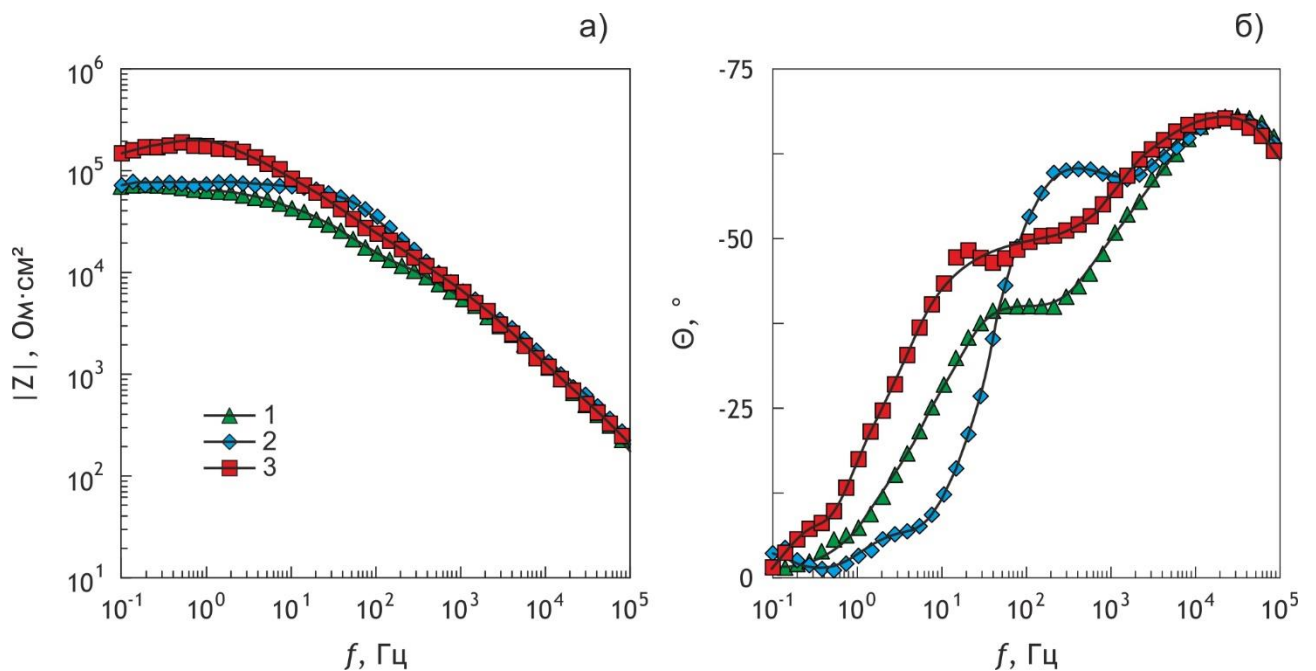


Рисунок 1.11 – Диаграммы Бode для образцов из магниевого сплава МА8 с ПЭО-покрытиями, сформированными в базовом электролите (1), с добавлением наночастиц Al_2O_3 (2) и стабилизацией ПАВ (3) [158]. а – график изменения модуля импеданса $|Z|$ относительно частоты; б – график изменения фазового угла Θ относительно частоты f

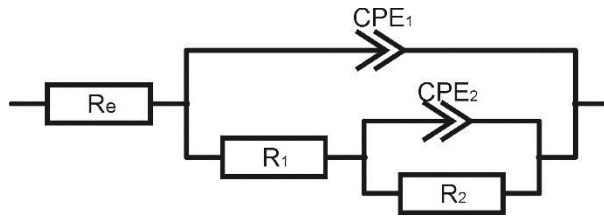


Рисунок 1.12 – Эквивалентная электрическая схема, используемая для моделирования переноса заряда на границе раздела магниевый сплав с покрытием / электролит, согласно данным импедансных измерений. CPE_1 , R_1 и CPE_2 , R_2 – элемент постоянного сдвига фазы, сопротивление внешнего пористого слоя и внутреннего плотного беспористого слоя соответственно; R_e – сопротивление электролита [181]

Кроме оксидных частиц, для увеличения коррозионных свойств ПЭО-покрытий перспективно внедрение ультрадисперсного углерода в виде графита, углеродных нанотрубок и алмаза. В работе [62] изучалось влияние добавки многослойных углеродных нанотрубок (МСУНТ) диаметром около 30 нм с концентрацией в электролите 150 мл/л на коррозионную стойкость ПЭО-покрытий, сформированных на алюминиевом сплаве 7075 (5,8 % Zn; 2,6 % Mg; 1,6 % Cu). При этом наблюдалось снижение плотности тока коррозии до $8,3 \cdot 10^{-10}$ А/см² для покрытия, полученного в электролитической системе, содержащей МСУНТ, в сравнении с $4,6 \cdot 10^{-9}$ А/см² для покрытия в базовом электролите. Такое поведение авторы объясняют уменьшением напряжения зажигания плазменных разрядов с 275 до 225 В при ПЭО-процессе в электролите, содержащем нанотрубки, что привело к снижению пористости покрытия.

Таблица 1.3 – Расчетные параметры элементов эквивалентных электрических схем ($|Z|$, Ом·см²; R , Ом·см²; Q , Ом⁻¹·см⁻²·сⁿ) для композиционных ПЭО-покрытий на сплаве магния МА8, сформированных в различных электролитических системах [158]

| Дополнительная компонента электролита | $ Z _{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$ | R_1 | CPE_1 | | R_2 | CPE_2 | |
|---|------------------------------------|------------------|---------------------|-------|------------------|---------------------|-------|
| | | | Q_1 | n_1 | | Q_2 | n_2 |
| Базовый электролит (15 г/л Na_2SiO_3 , 5 г/л NaF) | $8,0 \cdot 10^4$ | $1,7 \cdot 10^4$ | $1,0 \cdot 10^{-8}$ | 0,87 | $7,6 \cdot 10^4$ | $4,5 \cdot 10^{-7}$ | 0,66 |
| Al_2O_3 | $6,9 \cdot 10^6$ | $1,2 \cdot 10^4$ | $8,9 \cdot 10^{-8}$ | 0,81 | $6,1 \cdot 10^4$ | $8,0 \cdot 10^{-7}$ | 0,91 |
| ПАВ, Al_2O_3 | $1,4 \cdot 10^5$ | $2,0 \cdot 10^4$ | $1,2 \cdot 10^{-8}$ | 0,79 | $1,8 \cdot 10^5$ | $3,6 \cdot 10^{-7}$ | 0,73 |

Кроме того, внедряемые частицы могут рассматриваться как контейнеры для заполнения ингибиторами с целью создания самовосстановительных функций ПЭО-покрытий. Авторы статьи [164] в качестве контейнеров для загрузки ингибитором (бензотриазол) использовали нанотрубки галлуазита. Ингибитор, содержащийся в таких контейнерах в ПЭО-покрытии, обеспечивает активную защиту от коррозии, реагируя на изменение рН, вызванное коррозионным процессом.

1.1.4.2 Механические и трибологические свойства

Улучшение механических свойств ПЭО-покрытий может быть достигнуто за счет инертного внедрения частиц, имеющих твердость выше, чем у базового поверхностного слоя [98, 108, 122], или за счет образования новых соединений или фаз с высокой твердостью [98, 105, 149, 158, 172, 173]. В таблице 1.4 приведен краткий обзор механических свойств ПЭО-покрытий, полученных в электролитах, содержащих частицы.

В работах [149, 158] изучены механические свойства покрытий на магниевом сплаве МА8, сформированных с использованием нанопорошков кобальта и оксида алюминия. В этих исследованиях при толщине поверхностного слоя около 40 мкм микротвердость составила 4,8 ГПа, что в 8 раз больше микротвердости подложки магниевое сплава и на 1 ГПа больше микротвердости оксидного слоя (таблица 1.5). Сравнительный анализ структурных особенностей царапин и критических нагрузок скретч-тестирования свидетельствует об отличительных особенностях механических характеристик покрытий, сформированных в различных условиях. Наибольшей прочностью обладают покрытия, содержащие наночастицы кобальта. Значения нагрузки, при которых появляются первые поперечные трещины на этих ПЭО-покрытиях, более чем в 1,5 раза выше аналогичных значений для базового ПЭО-слоя и в 1,5–3 раза выше, чем для покрытий с наноразмерным порошком Al_2O_3 (таблица 1.5). Такой результат может быть объяснен как химической природой взаимодействия наночастиц Со с материалом покрытия, так и более гомогенным распределением в нем наночастиц. Улучшение механических свойств ПЭО-покрытий, сформированных в электролитических системах с наноразмерными порошками, также может быть связано с упрочнением покрытий более твердыми наночастицами, входящими в их состав.

Таблица 1.4 – Влияние внедряемых частиц на механические параметры композиционных ПЭО-покрытий

| Сплав | ПЭО-покрытые | | Толщина, мкм | Износ мм ³ /Н·м | Коэффициент трения | Твердость, HV | Источник |
|---------|---------------------------------------|-------------------------|-----------------|--|--|---|----------|
| | Частицы | Варьируемый параметр | | | | | |
| 2024 | C | 0 г/л | – | – | 0,1–0,2 0,09 | 760 890 | [136] |
| | | 4 г/л | 22±1 | | | | |
| 6061 | C | 0 г/л | 15 | – | 0,6 0,12 | 750 ± 140 520 ± 88 | [113] |
| | | 4 г/л | | | | | |
| 6082 | C (нано) | 0 г/л | 3–18,5 | 1,1·10 ⁻⁴ 7·10 ⁻⁵ | 0,58–0,6 0,5–0,65 | 1344 ± 191 1535 ± 217 | [156] |
| | | 2 г/л | 4–14 | | | | |
| 6082-T6 | Al ₂ O ₃ (нано) | 0 г/л | ~90 | 1,4·10 ⁻⁵ 8,2·10 ⁻⁶ 9,5·10 ⁻⁶ | Не влияет | 400–1550 500–1550 800–1550 | [107] |
| | | 2 г/л | | | | | |
| | | 10 г/л | | | | | |
| 6063 | TiO ₂ (нано) | 0 г/л | – | – | 0,85 0,81 0,79 0,76 0,67 0,70 | 1357 ~1495 ~1535 ~1545 1620 1585 | [94] |
| | | 0,8 г/л | | | | | |
| | | 1,6 г/л | | | | | |
| | | 2,4 г/л | | | | | |
| | | 3,2 г/л | | | | | |
| 4,0 г/л | | | | | | | |
| 7075 | TiO ₂ | 0 г/л 4 г/л | ~20 | – | – | 340 ± 9 1311 ± 157 | [153] |

| ПЭО-покрытие | | Толщина, мкм | Износ мм ³ /Н·м | Коэффициент трения | Твердость, HV | Источник |
|--------------|---------------------------------------|------------------------------|--|------------------------------------|----------------------------------|----------|
| | | | | | | |
| LY2 | Fe | 50 | – | 0,65–0,8 0,6–0,7 | ~120–180 ~155–280 | [59] |
| ADC12 | ZrO ₂ (нано) | 13–17 7–11 | 1,3·10 ⁻³ отсутствует | 0,5–0,6 0,2 | 500 800 | [91] |
| AZ31 | SiC (нано) | ~26 ~120 | (1,4–3,8)·10 ⁻³ (3,3–4,9)·10 ⁻⁴ | 0,4–0,8 0,55–0,60 | – | [121] |
| AZ31 | Ta ₂ O ₅ (нано) | 12,5 13,8 14,6 15,7 | 1,1·10 ⁻³ 0,7·10 ⁻³ 0,1·10 ⁻³ 1,8·10 ⁻³ | 0,26 0,13 0,15 0,18–0,25 | ~255 ~300 ~350 ~370 | [160] |
| AZ31 | Al ₂ O ₃ (нано) | 15–17 16–20 | – | 0,35 0,40 | 132 358 | [108] |
| AZ31B | WC (нано) | 9,67–18,3 6,34–14,76 | (22,94–28,65)·10 ⁻⁴ мг/(Н·м) (6,67–9,71)·10 ⁻⁴ мг/(Н·м) | 0,31–0,34 0,14–0,23 | 220–408 232–442 | [161] |
| AM50 | SiO ₂ | 45 ± 5 25 ± 4 33 ± 3 | (3,7 ± 0,9)·10 ⁻³ (4 ± 0,9)·10 ⁻⁴ (7,3 ± 0,6)·10 ⁻⁴ | 0,87 0,72 ± 0,02 0,66 ± 0,02 | 327 ± 72 338 ± 74 396 ± 72 | [98] |

| Сплав | ПЭО-покрытие | | Толщина, мкм | Износ мм ³ /Н·м | Коэффициент трения | Твердость, HV | Источник |
|---------|--------------------------------|------------------------------------|------------------------------|--|--|-------------------------------|----------|
| | Частицы | Варьируемый параметр | | | | | |
| AM60 | ПТФЭ | 0 об. % 3 об. % | 15 13 | – | 0,5–0,7 <0,2 | – | [85] |
| AZ91D | SiC (нано) | – 500 Гц 700 Гц 900 Гц | – 12,46 20,32 21,04 | – | 0,45–0,75 0,55–0,65 0,55–0,65 0,1 | – | [126] |
| AZ91D | Al ₂ O ₃ | 0 г/л 5 г/л 10 г/л 15 г/л | 23,0 33,5 36,9 40,4 | – | – | 156,3 ~275 ~350 ~375 | [105] |
| Ti6Al4V | C | 0 г/л 10 г/л | 25 20 | 1,7·10 ⁻⁵ 8,6·10 ⁻⁶ | 0,6–0,8 0,15 | – | [67] |
| Ti6Al4V | MoS ₂ | 0 г/л 20 г/л | 25 15 | 1,7·10 ⁻⁵ 5,5·10 ⁻⁶ | 0,6–0,8 0,12 | – | [80] |

Примечание. Прочерк означает отсутствие информации в анализируемых источниках.

Таблица 1.5 – Значения критических нагрузок, определяемых методом скретч-тестирования, для композиционных ПЭО-покрытий на магнии МА8 [158]

| Обозначение нагрузки | Характерный признак нагрузки | Значения критических нагрузок, Н | | |
|----------------------|---|----------------------------------|--|------|
| | | для базового ПЭО-слоя | для ПЭО-покрытий, содержащих наночастицы | |
| | | | Al ₂ O ₃ | Co |
| L_{c1} | Появление первой поперечной трещины | 3,7 | 4,0 | 5,9 |
| L_{c2} | Отслаивание участков покрытия | 5,3 | 13,0–22,0 | – |
| L_{c3} | Пластичное истирание покрытия до подложки | 7,6 | 27,0 | 14,0 |

В работе [158] установлено, что в некоторых случаях покрытие под действием нагрузки вминается, уплотняется и, обладая низким коэффициентом трения (порядка 0,35), в последующем не подвергается разрушению. Благодаря такой пластичной деформации покрытие проявляет большую стойкость к механическим воздействиям.

Анализ результатов скретч-тестирования позволяет сделать вывод о большей хрупкости базового покрытия по сравнению с покрытием, содержащим наночастицы. Процесс разрушения исследованных ПЭО-покрытий под воздействием прикладываемой нагрузки происходит по единому механизму: индентор равномерно проникает в ПЭО-слой, который по мере нарастания нагрузки вдавливается в материал подложки, что сопровождается адгезивным разрушением покрытия. Такое разрушение характеризуется образованием множественных шевронных трещин на дне царапины [183, 184]. Однако, согласно рисунку 1.13г, скалывания или отслаивания по краям царапины не происходит. Материал подложки появляется на дне царапины при нагрузке 14 Н (покрытие, сформированное в электролите с наночастицами Co), что почти в 2 раза превышает этот же показатель для базового ПЭО-покрытия, а значит, свидетельствует о высокой прочности композиционного слоя. Округление диагональных трещин (рисунок 1.13б) по достижении нагрузки L_{c2} приводит к отслаиванию отдельных участков и подрыву покрытия, что характеризует адгезионную прочность покрытия.

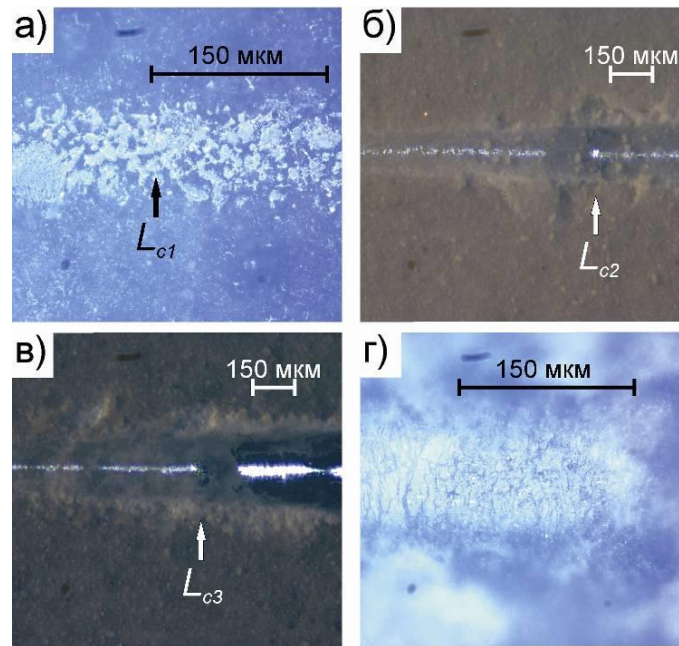


Рисунок 1.13 – Фотографии следа индентора на участках ПЭО-покрытия, характеризующие следующие критические нагрузки: а – появление первой поперечной трещины (L_{c1}), б – отслаивание участков покрытия (L_{c2}), в – пластичное истирание покрытия до подложки (L_{c3}), г – увеличенное изображение участка трассы без видимых повреждений по краям до достижения нагрузки L_{c2} . ПЭО-покрытие сформировано на сплаве магния МА8 в электролитической системе с наноразмерным порошком кобальта [158]

1.1.4.3 Магнитные свойства

Магнитные частицы, внедренные в немагнитную матрицу, определяют магнитное поведение такой системы. В работе [73] исследовали магнитные свойства ПЭО-покрытий на титане, модифицированных наночастицами кобальта. Введение наночастиц Со осуществлялось двумя способами: 1 – в процессе плазменного электролитического оксидирования в электролите, содержащем наноструктурный материал, 2 – в результате последующей обработки уже сформированного базового ПЭО-слоя.

Козрцитивная сила H_c образца, полученного в электролите, содержащем нанопорошок кобальта, при температуре 350 К равна 38 Э (таблица 1.6), это значение в 4 раза выше, чем для «объемного» образца кобальта [185]. Уменьшение температуры до 2 К приводит к незначительному увеличению H_c . Анализ экспериментальных полевых зависимостей намагниченности показал, что при внедрении наночастиц происходит окисление их поверхности с образованием антиферромагнитной оболочки оксида кобальта (II) и ферромагнитного ядра кобальта.

Таблица 1.6 – Намагниченность ПЭО-покрытий, содержащих наночастицы кобальта

| Способ введения частиц Co в покрытие | Намагниченность при комнатной температуре, Э | Намагниченность при $T = 2 \text{ К}$, Э | |
|---|--|---|---------------------------|
| | | без внешнего магнитного поля | во внешнем магнитном поле |
| ПЭО в электролите с наночастицами Co | 38 | 52 | 52 |
| Нанесение наночастиц Co на базовое ПЭО-покрытие | 514 | 1024 | 1024 |

Температурные зависимости намагниченности ПЭО-покрытия, полученного в электролите, содержащем наночастицы Co в магнитном поле и без поля (рисунок 1.14), имеют типичный для суперпарамагнетиков вид, и по характеру кривых можно ожидать их пересечения при температурах выше 350 К. Наблюдаемый пик в области 50 К, скорее всего, вызван присутствием кислорода в системе [186]. Резкое увеличение значения намагниченности в области низких температур объясняется присутствием парамагнитных примесей в покрытии или влиянием подложки.

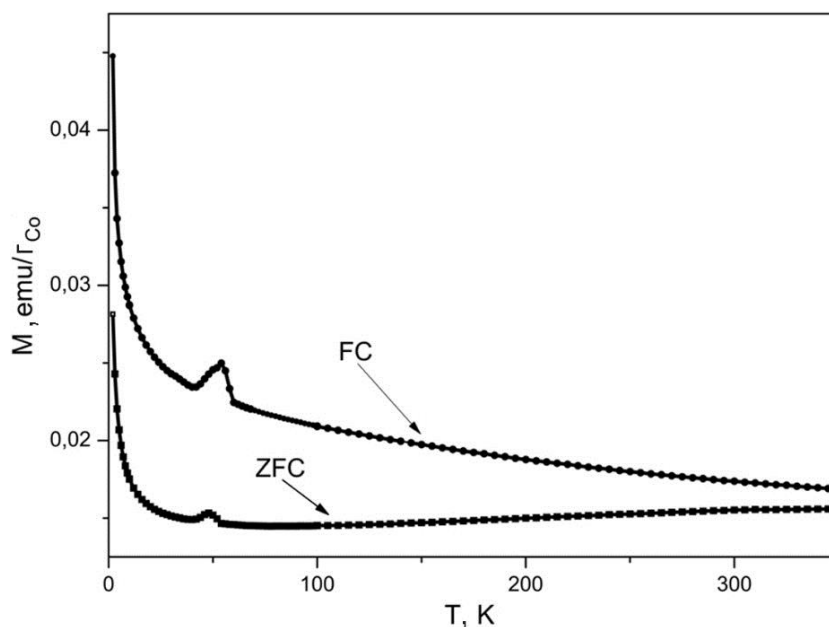


Рисунок 1.14 – Температурная зависимость намагниченности ПЭО-покрытия, полученного в электролите, содержащем наночастицы Co, в магнитном поле (FC) и без поля (ZFC) [73]

Значение коэрцитивной силы для ПЭО-покрытия с последующим нанесением наночастиц Co при комнатной температуре – 514 Э, что выше, чем для гетерооксидного

слоя с наночастицами, полученного первым способом, и примерно в 50 раз выше значения этого параметра для «объемного» образца кобальта [185]. Такое увеличение коэрцитивной силы может быть объяснено наноразмерными эффектами для частиц, внедренных в покрытие. Полученные значения коэрцитивной силы хорошо согласуются с литературными данными [187] для наноразмерной β -фазы кобальта.

Температурная зависимость $M = f(T)$ отличается от характерного вида [188], поскольку не ожидается пересечения кривых (рисунок 1.15). Такое сочетание экспериментальных данных может быть объяснено двумя причинами: во-первых, не была достигнута температура блокировки, при которой кривые пересекаются и образец переходит в суперпарамагнитное состояние; во-вторых, в полученном покрытии существуют сильные обменные взаимодействия между отдельными частицами, а также сами частицы отличаются друг от друга по размерам.

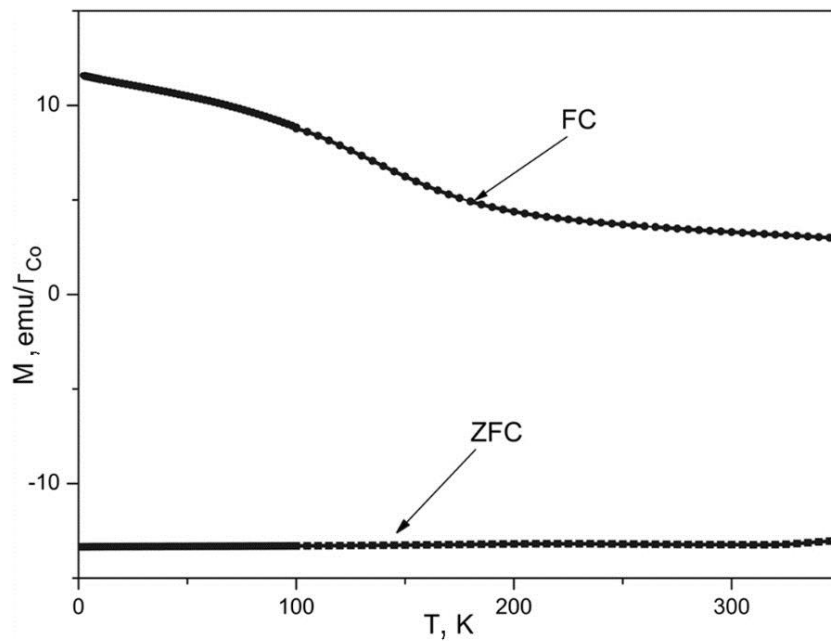


Рисунок 1.15 – Температурная зависимость намагниченности ПЭО-покрытия с последующим нанесением наночастиц Co в магнитном поле (FC) и без поля (ZFC) [73]

Аналогичные исследования на технически чистом титане представлены в статье [81]. В данной работе использовали суспензию на основе базового электролита, а в качестве добавки – оксалат железа (III). Значение коэрцитивной силы гетерооксидного слоя при 300 К и 10 К достигло 124 и 380 Э соответственно. Данный факт авторы объясняют наличием конгломератов кристаллов размером ~ 50 нм, содержащих Fe и его оксиды и расположенных преимущественно во внешней пористой части ПЭО-покрытия.

1.1.4.4 Биоактивность, биосовместимость и антибактериальная активность

Одним из быстро развивающихся направлений применения технологии ПЭО является создание на поверхности титановых и магниевых сплавов гетерооксидных слоев, обладающих биоактивностью, биосовместимостью, биоинертностью и антибактериальной активностью.

С такой целью в большинстве случаев исследователи стараются получить поверхностные слои, содержащие фосфаты кальция. В качестве основного компонента, вводимого из суспензии в ПЭО-покрытия биомедицинского назначения, используется гидроксиапатит. В работе [77] показано влияние внедрения микроразмерных (2,5 мкм) и наноразмерных частиц гидроксиапатита в ПЭО-покрытие на титановом сплаве Ti6Al4V на биологическую активность. Наночастицы вследствие малого размера лучше внедрялись в состав ПЭО-покрытий. И такие поверхностные слои проявляли повышенную минерализацию и осаждение кристаллов гидроксиапатита на активных центрах поверхности покрытия при выдержке в SBF (simulated body fluid) растворе и бóльшую активность щелочной фосфатазы клеток остеобластов мыши по сравнению с покрытиями, полученными в электролите с частицами микронного размера.

Но ускорить биоактивность позволяет введение не только кальций-фосфатных соединений. В работах [189–191] оценили активность ПЭО-покрытий с наночастицами диоксида циркония на титане. Наличие в составе покрытия наноразмерных частиц способствовало зарождению и росту биомиметического гидроксиапатита при выдержке в SBF-растворе. Кроме того, темп пролиферации (новообразования) клеток остеобластов мышей был выше для ПЭО-покрытий с частицами $t\text{-ZrO}_2$ по сравнению с поверхностными слоями без наночастиц. Композиционные покрытия имеют большую шероховатость, что, как считают авторы, привело к активному образованию филоподий (микровыросты, микроспайки).

Наночастицы серебра и меди в ПЭО-покрытии могут не только способствовать биологической активности, но и обеспечивать антимикробный/антибактериальный эффект поверхности [68, 88, 192]. Как показали результаты исследований, после 24-часовой инкубации ПЭО-слоев с наночастицами Ag были полностью уничтожены бактерии метициллинрезистентного золотистого стафилококка, тогда как для поверхности без серебра наблюдалось 1000-кратное увеличение бактерий [68]. В работе

[75] показано антибактериальное действие наночастиц меди в составе ПЭО-покрытий на титане по отношению к кишечной палочке (*Escherichia coli*) и золотистому стафилококку (*Staphylococcus aureus*). Было установлено, что наличие меди в гетероструктуре поверхностного слоя полностью подавляет рост обоих видов бактерий. При этом внедрение наночастиц в процессе оксидирования проходило по реакционной схеме с образованием CuO .

Анализ литературных данных показал, что на первый план выходят технологии модифицирования поверхности, которые позволяют в широких пределах комбинировать различные функциональные свойства, комплексно подходя к решению прикладных задач. А использование наноматериалов открывает широкие возможности изменения характеристик классических материалов, в частности магниевых сплавов. Однако большинство сведений о формировании методом ПЭО покрытий с использованием наночастиц относятся к стандартным магниевым сплавам систем Mg-Al-Zn (AZ91, AZ31) и Mg-Al (AM60, AM50). Отсутствие же информации о композиционных покрытиях, содержащих наночастицы, на магниевых сплавах системы Mg-Mn-Ce , отличающихся высокой технологической пластичностью, коррозионной стойкостью и удовлетворительной свариваемостью, указывает на перспективность таких исследований.

Можно выделить несколько перспективных видов наноматериалов, применяемых в процессе плазменного электролитического оксидирования: оксид циркония, оксид кремния, нитрид титана. Все эти материалы активно применяются в различных областях науки и техники и позволяют модифицировать обрабатываемые изделия, придавая им определенные свойства и характеристики. Так, частицы оксида кремния и оксида циркония обладают высокой химической стойкостью и механической прочностью, их использование позволяет улучшить антикоррозионные и механические характеристики модифицируемых покрытий. Внедрение наночастиц нитрида титана, популярного высокотвердого материала, обеспечивает покрытиям высокую твердость и износостойкость.

1.2 Модификация ПЭО-покрытий фторорганическими материалами

Формируемые методом плазменного электролитического оксидирования на металлах и сплавах ПЭО-структуры обладают развитой поверхностью, хорошей адгезией

к подложке, что может служить подходящей основой для создания композиционных слоев [193–199], включающих в свой состав химически стойкие материалы, например фторполимеры. Создание фторполимерных композиционных покрытий (КП) с применением ПЭО позволяет повысить защитные свойства и расширить область применения изделий и деталей. Такие покрытия на поверхности титановых сплавов снижают токи коррозии [40, 158] и повышают коррозионную стойкость имплантатов [198, 200], обладают антинакипными [39, 201], гидрофобными [202] свойствами. На поверхности алюминиевых сплавов создаются износостойкие антипригарные покрытия [203]. Композиционным покрытиям на Ст3 присущи антикоррозионные свойства [204].

Таким образом, полимерсодержащие КП, формируемые по технологии ПЭО, актуальны для различных металлов и сплавов. Но на магниевых сплавах их практическая и теоретическая значимость неизмеримо выше. Сплавы магния, отличаясь высокой прочностью наряду с низкой плотностью, хорошей демпфирующей способностью, пластичностью, легкостью в обработке, используются в авиационной, автомобильной и электронной промышленности, где подобные качества играют ключевую роль. Однако практическое применение магниевых сплавов ограничено их низкой устойчивостью к коррозии и износу. Магниевые сплавы больше других конструкционных и функциональных материалов нуждаются в защите от коррозии и износа, так как именно эти два разрушающих фактора существенно снижают область практического использования этих сплавов. Следовательно, создание защитных полимерсодержащих покрытий на поверхности магниевых сплавов является одной из наиболее актуальных задач, решаемых современным материаловедением.

1.2.1 Фторорганические материалы

Одним из перспективных для формирования композиционных покрытий материалов являются фторполимеры, обладающие повышенной химической стойкостью и стабильностью во времени [193–197]. Эти свойства обусловлены высокой прочностью связи атомов углерода и фтора (C–F), наиболее прочной из всех известных в органической химии связей углерода. Благодаря этому весьма целесообразно использование фторполимеров для получения покрытий широкого спектра назначения. В ряду фторсодержащих соединений особый интерес представляет политетрафторэтилен (ПТФЭ, фторопласт-4) – полукристаллический материал, полученный из мономера тетрафторэтилена путем полимеризации. Зарубежные аналоги ПТФЭ – Teflon® 7 (США),

Fluon[®] G163, G190 (Англия), Alkoflon[®] F (Италия), Hostaflon[®] TF1702 (Германия), Polyflon[®] M12, M14 (Япония) [193, 196]. Политетрафторэтилен обладает набором уникальных физических (прочностных, антифрикционных, диэлектрических и антиадгезионных) характеристик и высокой химической стойкостью к большинству агрессивных сред (кислоты, щелочи, окислители, растворители и т.д.). Благодаря этим свойствам изделия из ПТФЭ используются в различных отраслях науки и промышленности.

В Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (г. Владивосток) под руководством академика РАН В.М. Бузника разработан способ переработки отходов фторопласта, позволяющий получать ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ, торговая марка Форум[®]) [205]. Материал УПТФЭ и его низкомолекулярные фракции являются продуктами термоградиентного синтеза ПТФЭ [206, 207]. Производство порошков политетрафторэтилена измеряется в мире тысячами тонн. Например, ООО «Флуралит Синтез» (г. Москва) – разработчик высокодисперсного порошка «Флуралит» на базе фторопласта, компания ООО «Фторполимерные технологии» (г. Томск) выпускает ультрадисперсный порошок политетрафторэтилена под торговой маркой «TOMFLON™», компания DuPont – под фирменными наименованиями «Zonyl» и «TEFLON MP», компания Daikin – под именем «Polyflon L-5», компания Ausimont производит «Polymist F5», фирма Dyneon – «Hostaflon TF», компания Imperial Chemical Industry – «Fluon FL».

Ультрадисперсный политетрафторэтилен представляет собой гидрофобный порошкообразный материал. Форма частиц порошка УПТФЭ близка к сферической [194, 208]. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, отдельная частица УПТФЭ состоит из нанопленок, закрученных в «вилок». При небольшом давлении такая частица легко распадается с образованием нанопленок. Частицы имеют диаметр от 0,1 до 1 мкм при среднем статистическом значении диаметра 550 нм. Помимо частиц в порошке УПТФЭ наблюдаются агрегаты, построенные из частиц, а также более крупные агломераты, образованные из агрегатов и частиц.

Однако применение порошкообразного политетрафторэтилена для формирования поверхностных слоев весьма ограничено из-за его низкой адгезии к поверхности металлов и сплавов. Для решения данной проблемы используются различные методы и способы

предварительной подготовки поверхности (пескоструйная обработка, травление, химическое и радиационное модифицирование).

Существуют различные виды композиционных покрытий с политетрафторэтиленом, сформированные химическими [209, 210] или электрохимическими методами [211, 212].

К примеру, одним из возможных вариантов создания таких покрытий является их формирование непосредственно в процессе плазменного электролитического оксидирования на поверхности некоторых металлов и сплавов, в частности титана и магния [85, 130, 131, 213]. Однако при этом высока возможность термодеструкции частиц ПТФЭ, так как в канале плазменных микрозарядов температура составляет, по данным различных источников, 3000–20 000 °С [214, 215], а максимальная температура, при которой различные виды фторполимеров сохраняют свои свойства неизменными, ограничена 400°С [195, 216, 217]. Покрытия, полученные в одну стадию методом ПЭО с использованием УПТФЭ, содержат в своем составе продукты деструкции ПТФЭ, что подтверждают авторы работ [85, 130, 213]. При этом ухудшается внешний вид изделий в целом.

Другим возможным способом создания композиционных слоев ПЭО является двухстадийное формирование [202,218–221]. Вначале на поверхности детали формируют гетерооксидные пористые покрытия, на которые затем различными способами наносят ПТФЭ. Завершает процесс термическая обработка созданного композиционного покрытия, в результате которой полимер частично расплавляется, заполняет поры и формирует сплошной слой.

1.2.2 Композиционные полимерсодержащие покрытия, сформированные трибоэлектрическим методом

В процессе неудачной транспортировки, монтажа или эксплуатации изделий есть вероятность нарушения целостности поверхностного слоя, что неизбежно приведет к снижению защитных свойств всего покрытия в целом. В работах [222–225] с использованием сканирующих зондовых электрохимических методов проанализирована динамика развития коррозионного процесса в зоне искусственно созданного дефекта в ПЭО-покрытии. Установлено, что при попадании образца в коррозионно-активную хлоридсодержащую среду коррозионный процесс на его поверхности развивается преимущественно не вглубь точечного дефекта, а вширь под защитным слоем, что

приводит к коррозии магниевой подложки с последующим подрывом поверхностного слоя [226]. В связи с этим чрезвычайно актуальна для магниевых сплавов разработка способов нанесения покрытий не только коррозионностойких, но и обладающих антифрикционными свойствами, износостойкостью. Это существенно понизило бы вероятность механического повреждения изделий в процессе эксплуатации.

Результаты морфологических исследований показывают, что мезопористая кластерная структура покрытий, формируемых методом ПЭО, может служить подходящей основой для нанесения на их поверхность полимерных наноразмерных материалов в целях улучшения коррозионных и антифрикционных свойств защитных слоев, повышения их гидрофобности, снижения шероховатости, уменьшения негативного влияния различных дефектов [41, 182, 200, 226]. Такие композиционные покрытия могут оказаться весьма эффективными, так как расширяют диапазон функциональных возможностей титановых и магниевых сплавов.

1.2.2.1 Композиционные полимерсодержащие покрытия на титане

В работах [39–41, 227–229] предложен трибоэлектрический способ формирования композиционного полимерсодержащего слоя с последующей термообработкой и возможностью повторного нанесения полимера. Основой композиционных покрытий являлся ПЭО-слой, полученный в водном растворе фосфатного электролита. Затем на их поверхность трибоэлектрическим методом были нанесены УПТФЭ усредненного фракционного состава (уфс) и его различные фракции: низкотемпературная (нтф), полученная при нагреве до 70 °С, и высокотемпературная (втф), являющаяся остатком после нагрева исходного УПТФЭ до 300 °С, а также промежуточные, выделенные при 90 °С (ф-90) и 300–314°С (ф-300). С целью выявления оптимального режима формирования слоев, обладающих наилучшими коррозионными свойствами, образцы с композиционными покрытиями были подвергнуты последующей термической обработке (ТО) при температурах 100, 200 и 260 °С. Наряду с этим было проанализировано влияние времени ТО и кратности нанесения фторполимеров. Условия формирования композиционных покрытий представлены в таблице 1.7.

Таблица 1.7 – Способы и условия формирования композиционных покрытий с УПТФЭ [39–41, 227–229]

| № образца | Фракция УПТФЭ, наносимая на поверхность ПЭО-слоя | Температура обработки, °С | Время ТО, ч | Кратность обработки* | Потеря массы полимера после ТО, % |
|-----------|--|---------------------------|-------------|----------------------|-----------------------------------|
| 1 | уфс | – | – | 1 | – |
| 2 | нтф | – | – | 1 | – |
| 3 | втф | – | – | 1 | – |
| 4 | уфс | 100 | 1 | 1 | 14 |
| 5 | нтф | 100 | 1 | 1 | 48 |
| 6 | втф | 100 | 1 | 1 | 3 |
| 7 | ф-90 | 100 | 1 | 1 | 92 |
| 8 | ф-300 | 100 | 1 | 1 | 30 |
| 9 | уфс | 100 | 8,5 | 1 | 15 |
| 10 | нтф | 100 | 8,5 | 1 | 78 |
| 11 | втф | 100 | 8,5 | 1 | 3 |
| 12 | уфс | 200 | 1 | 1 | 27 |
| 13 | втф | 200 | 1 | 1 | 18 |
| 14 | уфс | 260 | 1 | 1 | 42 |
| 15 | втф | 260 | 1 | 1 | 30 |
| 16 | уфс | 260 | 1 | 3 | 54 |
| 17 | втф | 260 | 1 | 3 | 37 |
| 18 | уфс | 260 | 1 | 5 | 66 |

*Кратность обработки – это число идентичных операций, включающих нанесение на поверхность образца фторполимера с последующей термообработкой.

Электрохимическое поведение

Данные электрохимической импедансной спектроскопии (рисунки 1.16–1.19) исследуемых композиционных покрытий подтверждают существенное различие морфологии покрытия образцов в зависимости от условий термической обработки КП, типа фракции и кратности нанесения фторполимера. Было установлено, что при нанесении полимера может быть частично или полностью им заполнена пористая часть ПЭО-слоя. На основании этих данных предложены модели строения композиционного

покрытия, что позволило оценить влияние вида олигомерной фракции, режима температурной обработки, равномерности распределения полимера по поверхности образца на физико-химические свойства покрытия.

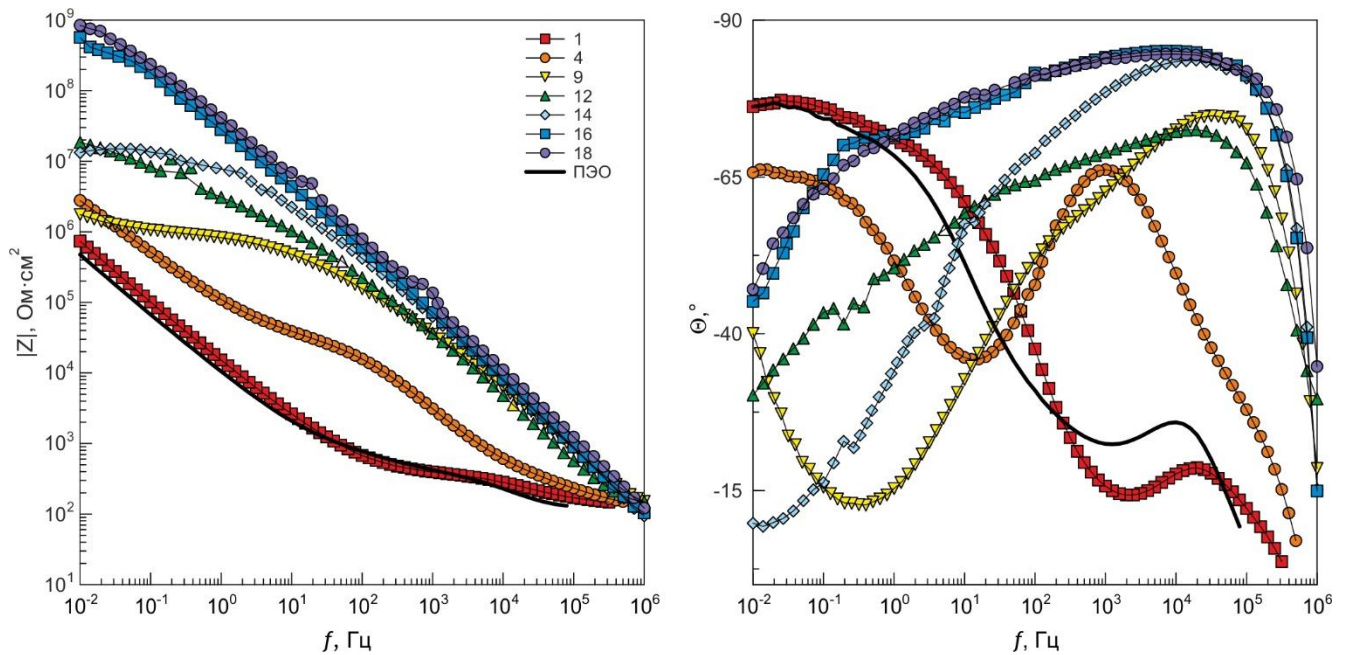


Рисунок 1.16 – Диаграммы Бode для образцов из титана VT1-0 с композиционными покрытиями, в составе которых усредненная фракция УПТФЭ. Здесь и на рисунках 1.17–1.19 номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице 1.7. Символами обозначены экспериментальные данные, линией – теоретические кривые, рассчитанные в соответствии с предложенными моделями [39]

Экспериментальные электрохимические импедансные спектры образцов могут быть адекватно смоделированы эквивалентными электрическими схемами с двумя или тремя $R-CPE$ -цепочками (рисунок 1.20), описывающими поведение отдельных слоев покрытия.

Элемент постоянного сдвига фазы CPE (constant phase element) ($Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n}$, где

$\omega = 2\pi f$ – круговая частота, а Q – частотно независимый параметр и при n близком к единице является аналогом емкости) использован вместо идеальной емкости, поскольку моделируемые этим элементом слои гетерогенны по структуре и составу [181].

Результаты расчета параметров путем моделирования экспериментальных импедансных спектров согласно предложенным схемам представлены в таблице 1.8. Трех- $R-CPE$ -цепочечной ЭЭС (рисунок 1.20б) можно описать импедансные спектры образцов с КП № 4, 7–9, 11–13 (таблица 1.8). Двух- $R-CPE$ -цепочечной электрической эквивалентной

схемой (рисунок 1.20а,в) были смоделированы все остальные импедансные спектры образцов с КП. Эквивалентная электрическая схема, представленная на рисунке 1.20а, моделирует строение композиционного покрытия, имеющего пористый и беспористый слои, описываемые соответственно R_1-CPE_1 - и R_2-CPE_2 -цепочками. Появление третьей

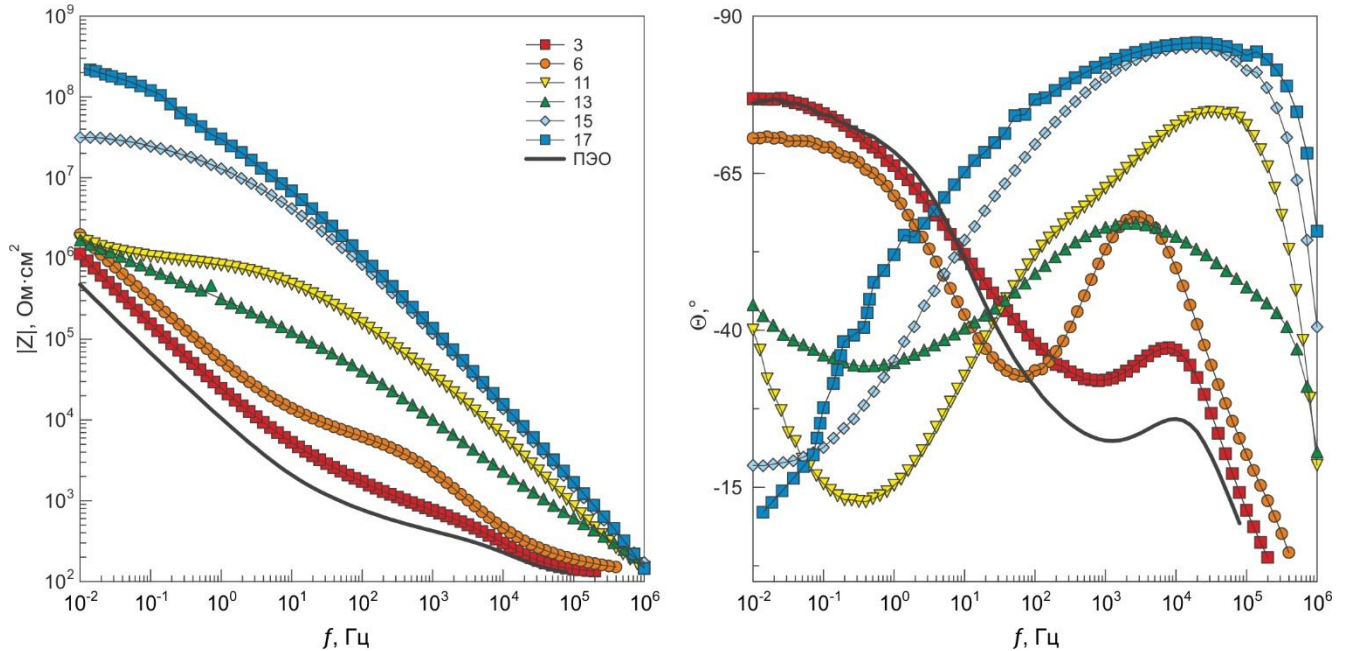


Рисунок 1.17 – Диаграммы Боде для образцов из титана VT1-0 с композиционными покрытиями, в составе которых высокотемпературная фракция УПТФЭ. Символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные спектры [39]

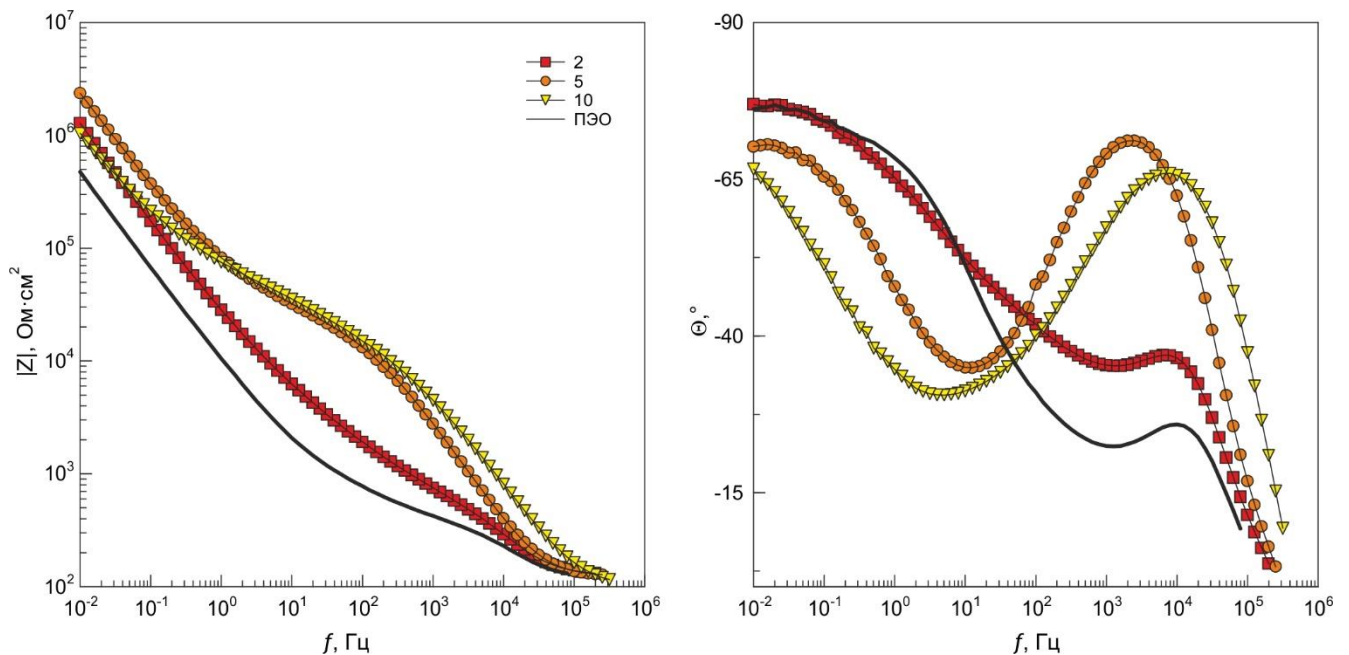


Рисунок 1.18 – Диаграммы Боде для образцов из титана VT1-0 с композиционными покрытиями, в составе которых низкотемпературная фракция УПТФЭ. Символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные спектры [39]

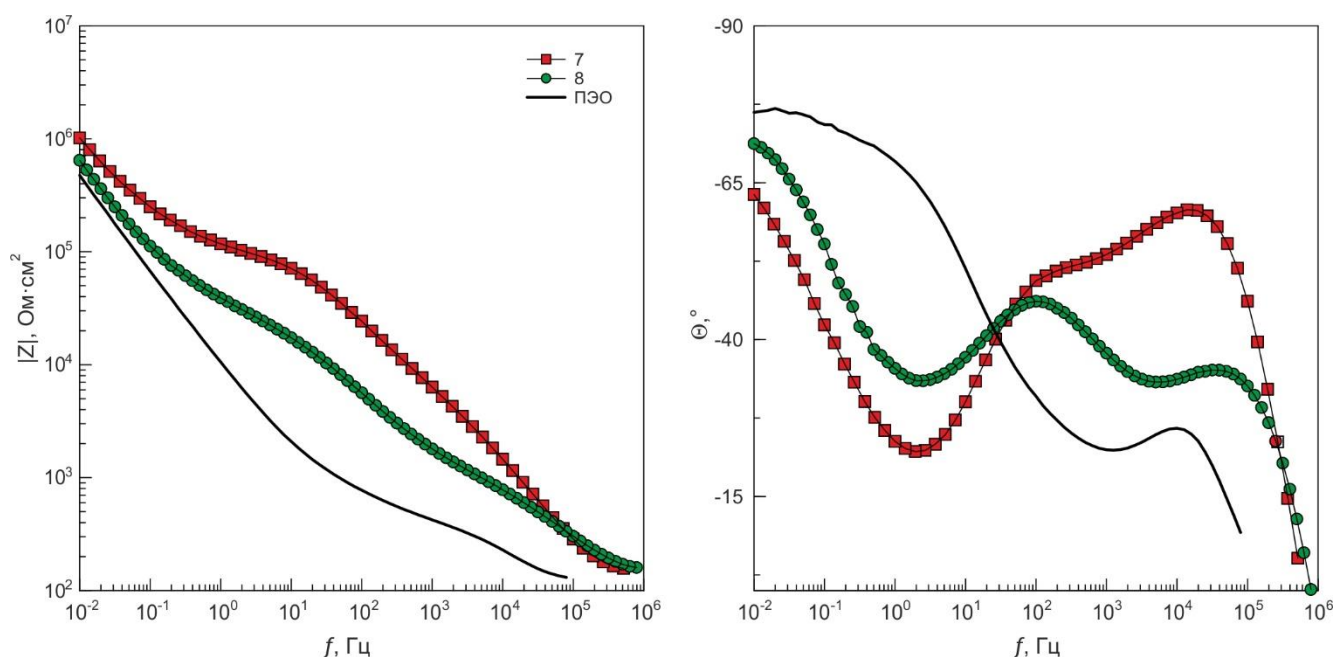


Рисунок 1.19 – Диаграммы Боде для образцов из титана ВТ1-0 с композиционными покрытиями, в составе которых промежуточные фракции УПТФЭ. Символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные спектры [40]

временной константы R_3-CPE_3 в области средних частот ($10-10^3$ Гц) обусловлено тем, что в результате термической обработки происходит «запечатывание» пор политетрафторэтиленом, т.е. образование в поре закрытого пространства между дном и полимерной пробкой (рисунок 1.20б). Отсутствие третьей временной константы для композиционного покрытия с нтф и втф УПТФЭ связано с тем, что при использованных в данной работе условиях термообработки происходит либо обтекание профиля поры, либо заполнение самой поры (ТО – 1 ч) или сублимация полимера (ТО – 8,5 ч). Это находит отражение в модели строения КП, представленного на рисунке 1.20в. При использовании одной и той же ЭЭС (рисунок 1.20а,в), моделирующей экспериментальные импедансные спектры, расчетные параметры элементов ЭЭС (таблица 1.8), тем не менее, подтверждают принципиальное различие используемых моделей строения композиционного покрытия. Перемещение положения первой временной константы, определяемой в области высоких частот по перегибу (максимуму) зависимости фазового угла от частоты, обусловлено изменением суперпозиции двух параметров: сопротивления переноса заряда R и величины Q (в первом приближении при n близком к 1 являющейся аналогом электрической емкости), согласно формуле для резонансной частоты $\omega^n = 1/(R \cdot Q)$. Эти параметры (R и Q) меняются в следующих случаях:

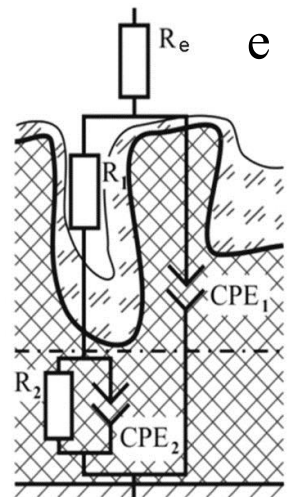
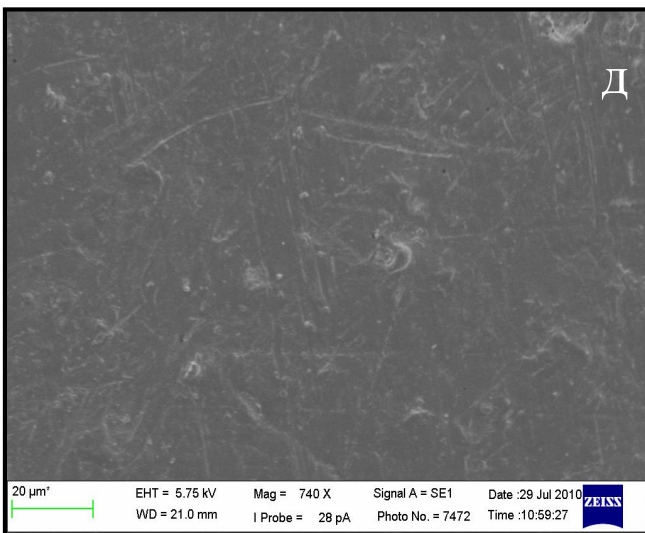
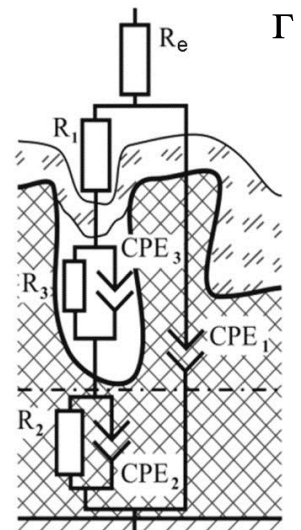
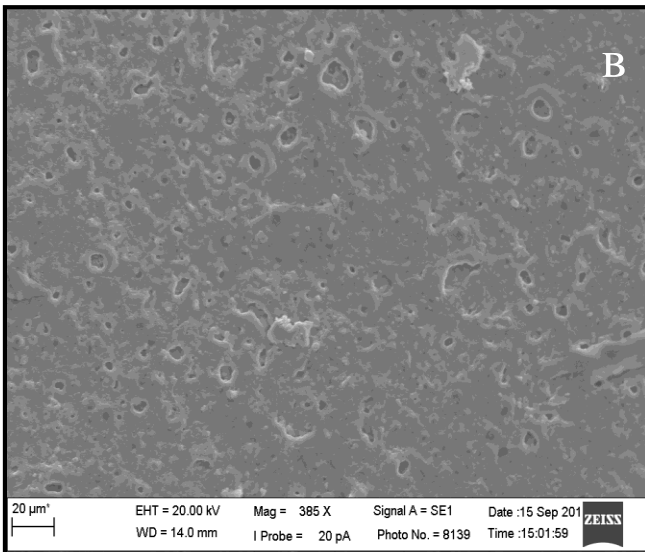
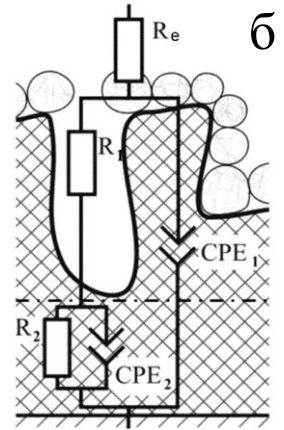
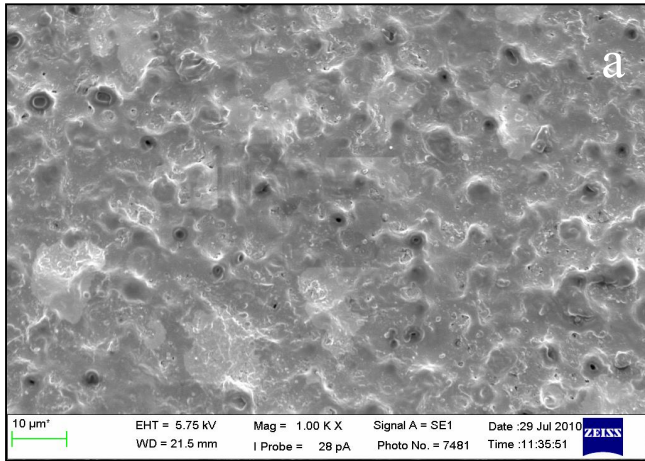


Рисунок 1.20 – СЭМ-изображения (а, в, д) поверхности композиционных покрытий и соответствующие ЭЭС (б, г, е), описывающие различные эффекты заполнения пор полимером при ТО [41]

Таблица 1.8 – Расчетные параметры элементов эквивалентных электрических схем ($|Z|$, Ом·см²; R , Ом·см²; Q , Ом⁻¹·см⁻²·сⁿ) для образцов с защитными композиционными покрытиями (нумерация образцов согласно таблице 1.7) [39–41, 227–229]

| № образца | $ Z _{f \rightarrow 0 \Gamma \Omega}$ | R_1 | CPE_1 | | R_2 | CPE_2 | | R_3 | CPE_3 | |
|--|---------------------------------------|------------------|---------------------|-------|---------------------|---------------------|-------|------------------|---------------------|-------|
| | | | Q_1 | n_1 | | Q_2 | n_2 | | Q_3 | n_3 |
| Без термической обработки | | | | | | | | | | |
| 1 | $7,3 \cdot 10^5$ | 288,7 | $1,2 \cdot 10^{-6}$ | 0,73 | $1,5 \cdot 10^{11}$ | $1,3 \cdot 10^{-5}$ | 0,81 | – | – | – |
| 2 | $1,3 \cdot 10^6$ | $1,7 \cdot 10^3$ | $1,9 \cdot 10^{-7}$ | 0,71 | $5,2 \cdot 10^{11}$ | $6,0 \cdot 10^{-7}$ | 0,78 | – | – | – |
| 3 | $1,1 \cdot 10^6$ | $1,5 \cdot 10^3$ | $2,1 \cdot 10^{-6}$ | 0,70 | $1,0 \cdot 10^{20}$ | $6,6 \cdot 10^{-6}$ | 0,79 | – | – | – |
| Термическая обработка (100 °С в течение 1 ч) | | | | | | | | | | |
| 4 | $2,8 \cdot 10^6$ | 713,9 | $3,4 \cdot 10^{-7}$ | 0,74 | $5,9 \cdot 10^{10}$ | $2,4 \cdot 10^{-6}$ | 0,73 | $3,6 \cdot 10^4$ | $2,5 \cdot 10^{-6}$ | 0,96 |
| 5 | $2,4 \cdot 10^6$ | $2,9 \cdot 10^4$ | $2,4 \cdot 10^{-7}$ | 0,84 | $8,6 \cdot 10^{11}$ | $3,5 \cdot 10^{-6}$ | 0,74 | – | – | – |
| 6 | $2,0 \cdot 10^6$ | $8,6 \cdot 10^3$ | $5,2 \cdot 10^{-7}$ | 0,78 | $5,3 \cdot 10^{17}$ | $3,8 \cdot 10^{-6}$ | 0,77 | – | – | – |
| 7 | $1,0 \cdot 10^6$ | $1,0 \cdot 10^4$ | $1,0 \cdot 10^{-7}$ | 0,80 | $6,4 \cdot 10^{10}$ | $7,5 \cdot 10^{-6}$ | 0,72 | $9,4 \cdot 10^4$ | $3,9 \cdot 10^{-7}$ | 0,67 |
| 8 | $6,4 \cdot 10^5$ | $1,7 \cdot 10^3$ | $1,4 \cdot 10^{-6}$ | 0,60 | $3,0 \cdot 10^{10}$ | $1,3 \cdot 10^{-5}$ | 0,82 | $3,9 \cdot 10^4$ | $2,1 \cdot 10^{-6}$ | 0,64 |
| Термическая обработка (100 °С в течение 8,5 ч) | | | | | | | | | | |
| 9 | $1,8 \cdot 10^6$ | $2,7 \cdot 10^4$ | $5,9 \cdot 10^{-9}$ | 0,92 | $7,7 \cdot 10^{11}$ | $5,7 \cdot 10^{-6}$ | 0,71 | $9,0 \cdot 10^5$ | $1,0 \cdot 10^{-7}$ | 0,59 |
| 10 | $1,0 \cdot 10^6$ | $1,7 \cdot 10^3$ | $4,4 \cdot 10^{-8}$ | 0,93 | $9,6 \cdot 10^4$ | $4,4 \cdot 10^{-6}$ | 0,39 | – | – | – |
| 11 | $1,6 \cdot 10^6$ | $6,5 \cdot 10^3$ | $7,5 \cdot 10^{-9}$ | 0,91 | $3,6 \cdot 10^{11}$ | $4,8 \cdot 10^{-6}$ | 0,63 | $5,9 \cdot 10^5$ | $5,5 \cdot 10^{-7}$ | 0,49 |

| № образца | $ Z _{f \rightarrow 0} \Gamma_{\text{ц}}$ | R_1 | CPE_1 | | R_2 | CPE_2 | | R_3 | CPE_3 | |
|---|---|------------------|---------------------|-------|------------------|---------------------|-------|---------------------|---------------------|-------|
| | | | Q_1 | n_1 | | Q_2 | n_2 | | Q_3 | n_3 |
| Термическая обработка (200 °С в течение 1 ч) | | | | | | | | | | |
| 12 | $5,4 \cdot 10^7$ | $2,5 \cdot 10^5$ | $7,6 \cdot 10^{-9}$ | 0,92 | $3,0 \cdot 10^8$ | $5,8 \cdot 10^{-8}$ | 0,48 | $1,0 \cdot 10^{11}$ | $6,7 \cdot 10^{-7}$ | 0,37 |
| 13 | $9,5 \cdot 10^5$ | $3,0 \cdot 10^3$ | $3,8 \cdot 10^{-7}$ | 0,72 | $1,3 \cdot 10^5$ | $1,0 \cdot 10^{-6}$ | 0,45 | $1,0 \cdot 10^{11}$ | $1,0 \cdot 10^{-7}$ | 0,80 |
| Термическая обработка (260 °С в течение 1 ч) | | | | | | | | | | |
| 14 | $4,7 \cdot 10^6$ | $1,6 \cdot 10^5$ | $5,6 \cdot 10^{-9}$ | 0,94 | $7,0 \cdot 10^6$ | $8,7 \cdot 10^{-8}$ | 0,57 | – | – | – |
| 15 | $2,7 \cdot 10^7$ | $2,8 \cdot 10^5$ | $4,5 \cdot 10^{-9}$ | 0,94 | $4,1 \cdot 10^7$ | $4,2 \cdot 10^{-8}$ | 0,54 | – | – | – |
| Термическая обработка (260 °С в течение 1 ч), 3-кратное нанесение | | | | | | | | | | |
| 16 | $4,8 \cdot 10^8$ | $1,4 \cdot 10^6$ | $2,6 \cdot 10^{-9}$ | 0,95 | $7,9 \cdot 10^8$ | $5,7 \cdot 10^{-9}$ | 0,64 | – | – | – |
| 17 | $4,3 \cdot 10^8$ | $7,8 \cdot 10^5$ | $1,5 \cdot 10^{-9}$ | 0,97 | $6,0 \cdot 10^8$ | $1,8 \cdot 10^{-8}$ | 0,53 | – | – | – |
| Термическая обработка (260 °С в течение 1 ч), 5-кратное нанесение | | | | | | | | | | |
| 18 | $7,7 \cdot 10^8$ | $5,7 \cdot 10^6$ | $2,7 \cdot 10^{-9}$ | 0,95 | $3,3 \cdot 10^9$ | $4,6 \cdot 10^{-9}$ | 0,59 | – | – | – |

за счет сужения входного размера пор (увеличение R_1), заполнения полимером пор (увеличение R_1 , R_2 и уменьшение Q в CPE_2), увеличения общей толщины пленки (уменьшение Q в CPE_1), утолщения беспористой части покрытия (уменьшение Q в CPE_2). Таким образом, изменение модуля импеданса, а также смещение положения временных констант в сочетании с параметрами эквивалентной схемы (в нашем случае они отражены в таблице 1.8) обеспечивают всю полноту информации об изменениях, происходящих в изучаемых поверхностных слоях в результате той или иной технологической операции.

Весьма полезным при рассмотрении свойств композиционных покрытий и моделировании их строения является анализ модуля импеданса на предельно низких частотах, в нашем случае при $f = 0,01$ Гц. Из анализа данных, представленных в таблице 1.8, можно сделать вывод, что $|Z|_{f \rightarrow 0}$ Гц для композиционных полимерсодержащих покрытий в первую очередь зависит от условий термической обработки. Для композиционных слоев, содержащих в своем составе все исследуемые фракции УПТФЭ, наблюдается тенденция увеличения $|Z|$ после термической обработки до значений 10^8 Ом·см² по сравнению с покрытием без термообработки. Увеличение значений модуля импеданса связано с расплавлением большей части полимера и равномерным его распределением по поверхности в ходе многократного воздействия температуры.

Следует обратить внимание на изменение значений сопротивления электролита в порах (параметр R_1) в зависимости от выбора температуры ТО для фракций УПТФЭ. Так, при термической обработке при 260 °С в течение 1 ч с 5-кратным нанесением наибольшее значение R_1 (таблица 1.8) по сравнению с другими имеет образец № 18. Этот факт может быть связан с «запечатыванием» или сужением канала пор, а также с увеличением общей толщины слоя, что подтверждается меньшими значениями Q_1 (аналог геометрической емкости, включающей в рассмотрение особенности поверхности) для пористого подслоя, увеличением значений сопротивления электролита в порах (R_1) на один порядок для УПТФЭ, уменьшением Q_2 в CPE_2 , что объясняется проникновением полимера ко дну поры и, следовательно, увеличением толщины беспористого подслоя при данных условиях термической обработки. Импедансные спектры в диапазоне высоких частот ($4 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^6$ Гц), а также данные моделирования первой временной константы (CPE_1 и R_1) для КП, содержащих УПТФЭ после ТО при 200 °С (образец № 12, рисунок 1.16) и содержащих втф УПТФЭ после ТО при 260 °С (образец № 15, рисунок 1.17), практически одинаковы. Это обусловлено тем, что при данных условиях термической обработки на

поверхности в составе композиционных покрытий остается только втф УПТФЭ, которая обеспечивает наибольшее проникновение полимера в поры и создает равномерную и сплошную полимерную поверхность.

При увеличении продолжительности температурного воздействия может происходить деструкция (образование трещин и макродефектов) беспористой части оксидного слоя, обуславливающая резкое уменьшение модуля импеданса и сопротивления этой части покрытия – R_2 . При этом гидрофобность резко уменьшается. Например, для ПЭО-слоя, не обработанного полимером, после термической обработки ($100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч), как и для покрытия № 8, посаженная капля растекалась менее чем за 1 мин. Большая термическая стабильность усредненной и высокотемпературной фракций УПТФЭ сглаживает отрицательное воздействие длительной обработки за счет проникновения полимера к поверхности беспористого слоя и заполнения («залечивания») образуемых дефектов в оксидном слое. В этой связи представляет интерес многократная обработка полимером ПЭО-слоя с целью создания наименее дефектного композиционного покрытия. Такие покрытия имеют наибольшие значения модуля импеданса при низких частотах $|Z|_{f \rightarrow 0}$ Гц и наибольшую толщину, которую можно оценить по значению параметра Q для элемента CPE_1 , отвечающего в соответствии с предложенной моделью (рисунок 1.20в) за геометрическую емкость образца. Для композиционных покрытий № 16–18, полученных многократным нанесением фторполимера на поверхность ПЭО-слоя, близость показателя степени n для элемента CPE_1 к единице свидетельствует об их большей гомогенности по сравнению с покрытиями, сформированными однократным нанесением полимера.

Гидрофобные свойства

В работах [158, 202, 230] представлены результаты исследования гидрофобных свойств покрытий, сформированных на поверхности титана методом ПЭО с последующей обработкой различными фракциями ультрадисперсного политетрафторэтилена, полученными методом газодинамической термодеструкции полимера. Смысловая направленность и значимость такого рода исследований обусловлена необходимостью совершенствования защитных покрытий на титане и его сплавах: антикоррозионных (снижающих гальванокоррозию железа и сталей, работающих в морской воде в паре с титаном), антинакипных (для теплообменных и выпарных установок), биологически инертных (для имплантационной хирургии).

Гидрофобность полученных композиционных покрытий оценивали путем измерения и анализа динамики изменения контактного угла за первые 30 мин после «посадки» капли дистиллированной воды при помощи микрошприца на исследуемую поверхность. Контактный угол измеряли методом цифровой обработки видеоизображения сидящей капли на установке, разработанной в Институте физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук [231].

Изображения формы капель воды на образцах (рисунок 1.21) демонстрируют существенные изменения гидрофобных свойств титановых образцов в зависимости от модификации их поверхности. Анализ зависимостей позволяет выявить различия функциональных свойств композиционных покрытий с различными фракциями УПТФЭ (рисунок 1.22). Образец с ПЭО-слоем на титане без нанесения фторполимера имеет самое малое значение угла смачивания (см. на рисунке 1.22в) среди всех исследуемых образцов. Для него характерно плавное уменьшение контактного угла от 80° до 73° в течение 30 мин после посадки капли, связанное, по-видимому, с постепенным капиллярным впитыванием воды в пористый ПЭО-слой.

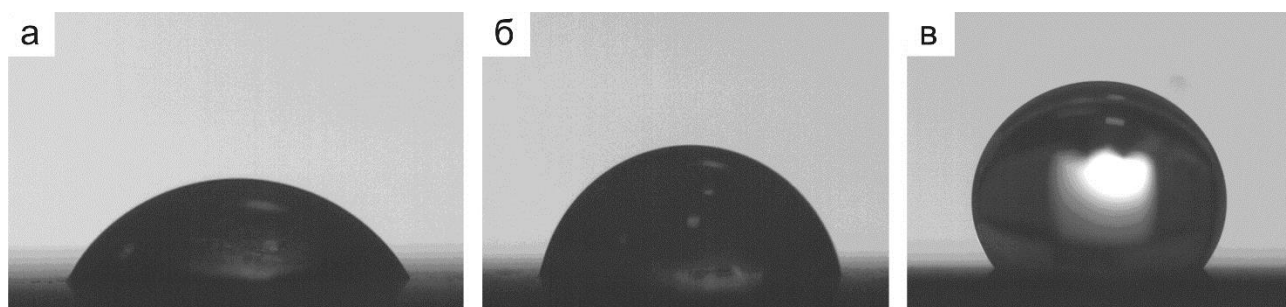


Рисунок 1.21 – Фотографии сидячих капель воды на поверхности титана VT1-0 (а), с ПЭО-покрытием (б) и композиционным покрытием (образец № 14) (в) [202]

По величине значений угла смачивания композиционные покрытия, сформированные с использованием исследуемых фторполимеров без последующей термической обработки, могут быть расположены в следующем порядке: образец № 2 (нтф) → образец № 1 (уфс) → образец № 3 (втф). Причем значения контактного угла для образцов № 1 и № 2 претерпевают наименьшие изменения в течение 30 мин после посадки капли. Уменьшение для них составляет около $1-2^\circ$, в то время как для образца с высокотемпературной фракцией – около 4° .

Наблюдающееся различие начальных углов смачивания связано с различием морфологического строения продуктов пиролиза УПТФЭ (торговая марка Форум®) при разных температурах [232]. Значительная микрошероховатость покрытия на основе нтф

обеспечивает достижение более высоких контактных углов. В то же время динамика смачивания свидетельствует о лучшей способности низкотемпературной фракции при данном способе формирования (т.е. без последующей температурной обработки) создавать более однородное покрытие. Нанесение высокотемпературной фракции без последующей термообработки не обеспечивает сплошного (однородного) полимерного слоя на поверхности образца.

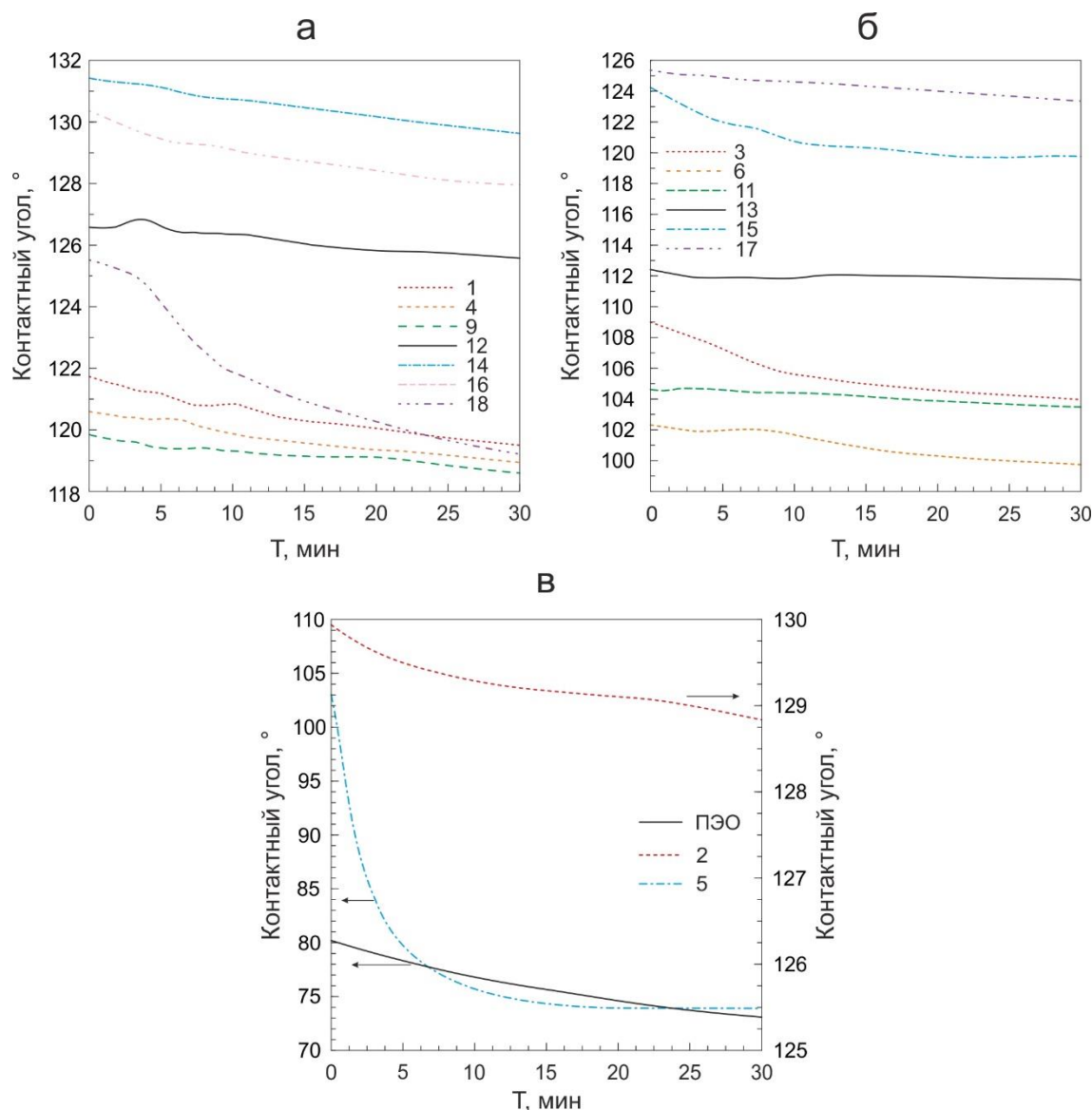


Рисунок 1.22 – Динамика изменения контактного угла на поверхности композиционных покрытий, в состав которых входят различные фракции ПТФЭ: а – усредненная, б – высокотемпературная, в – низкотемпературная.

Цифрами обозначены образцы с КП согласно таблице 1.7 [202]

Следует принять во внимание, что на повышение гидрофобности композиционных слоев могут также оказывать влияние CF_3 -группы, присутствующие наряду с CF_2 -

группами в низкомолекулярных фракциях УПТФЭ. Установлено [232], что концентрация CF_3 -, а следовательно, и гидрофобность убывают в следующем порядке: нтф \rightarrow уфс \rightarrow втф. Различие в гидрофобности может быть связано также со структурой используемых фракций УПТФЭ: у нтф она слоистая, а у втф более однородная.

Температурная обработка при 100 °С образцов с однократно нанесенной соответствующей фракцией политетрафторэтилена снижает значения контактного угла. Причем наиболее существенные изменения наблюдаются для покрытия с низкотемпературной фракцией УПТФЭ (образец № 5). Значение угла смачивания не только снижается в наибольшей степени по сравнению с образцом без температурной обработки (образец № 2), но и в течение 6 мин после посадки капли достигает величины, характерной для ПЭО-слоя без полимера (см. на рисунке 1.22в). Данное поведение однозначно свидетельствует о метастабильности начального гидрофобного состояния, возникающего за счет захвата воздушных пузырьков во впадины рельефа пористого поверхностного слоя. Быстрое падение угла связано с замещением этих пузырьков жидкостью.

Уменьшение углов до значений, характерных для ПЭО-слоя без полимера, обусловлено тем, что низкотемпературная фракция в результате термической обработки частично сублимирует с ПЭО-слоя (потеря массы около 50 % от общей массы полимера, см. таблицу 1.7) и на поверхности остается только незначительная часть полимера, которая, не обеспечивая сплошного слоя, не изменяет существенно картину по сравнению с не покрытой полимером подложкой. Судя по микрофотографии (рисунок 1.23а), при термообработке поверхность освобождается от нтф и появляются участки, не покрытые полимером, чего не происходит в случае использования усредненной фракции (рисунок 1.23б). Это подтверждается результатами анализа изображений поверхности, полученных с помощью конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ) (рисунок 1.24). Площадь не покрытых полимером участков (белая область) расширяется по мере увеличения длительности термической обработки.

Для образцов с фракцией усредненного состава (образец № 4) и высокотемпературной фракцией (образец № 6) такая температурная обработка также приводит к снижению значений контактного угла на 2° и 7° соответственно в начальный период времени после посадки капли по сравнению с образцами без температурной обработки (образцы № 1 и № 3). Данный факт связан, с одной стороны, с частичным

оплавлением и образованием капелек втф (т.е. уменьшением площади покрытия, защищенной полимером), а с другой – с сублимацией низкотемпературной фракции. И та и другая фракции входят в состав полимера усредненного состава. В результате этого также происходит образование оголенных участков ПЭО-слоя и контактирование жидкости с островками подложки. После температурной обработки при 100 °С в течение 1 ч композиционных покрытий, полученных с использованием различных фракций УПТФЭ (образцы № 4, № 5, № 6), наибольший угол смачивания (131°) зафиксирован для образца с полимером уфс (образец № 4, рисунок 1.22а) [158, 202].

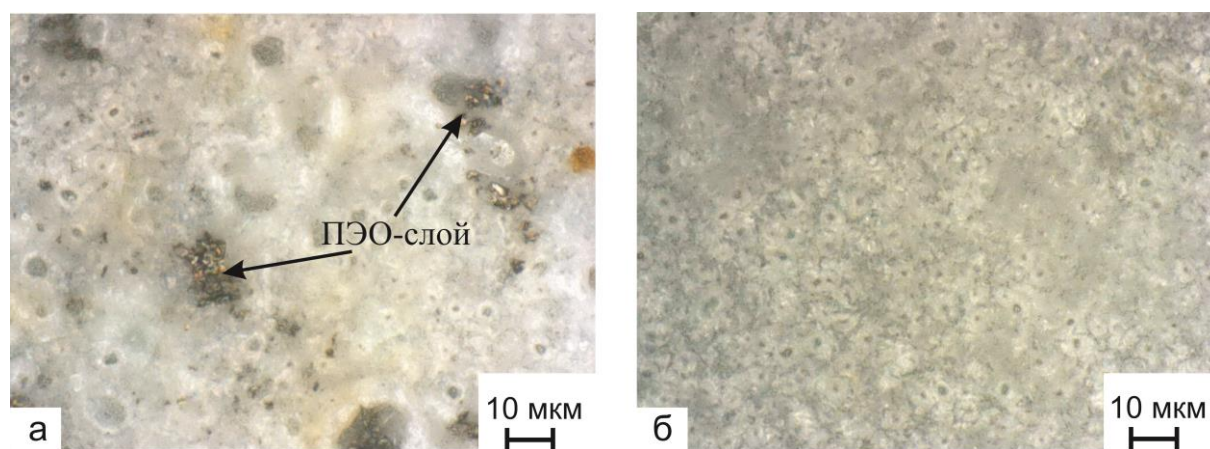


Рисунок 1.23 – Микрофотографии поверхности образцов № 5 (а) и № 14 (б)
(нумерация образцов согласно таблице 1.7) [202]

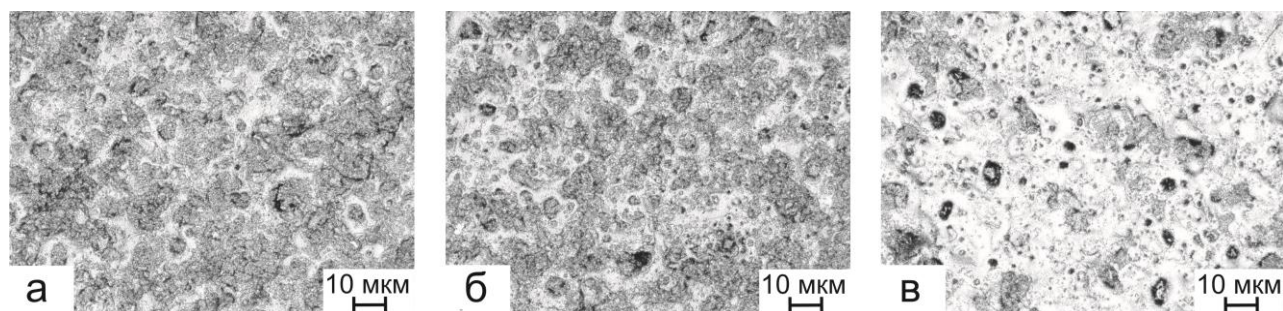


Рисунок 1.24 – КЛМС-изображения поверхности композиционных покрытий с нтф УПТФЭ
№ 2 (а), № 5 (б) и № 10 (в) после температурной обработки при 100 °С
(нумерация согласно таблице 1.7) [202]

Повышение температуры обработки до 200 °С (образец № 12) и 260 °С (образец № 14) образцов с КП, содержащими усредненную фракцию УПТФЭ, приводит к увеличению значений контактного угла по сравнению с обработкой при 100 °С (образец № 4) на 6 и 11° соответственно. Аналогичное влияние температура обработки оказывает и на поведение образцов с композиционными покрытиями с высокотемпературной

фракцией. В этом случае угол смачивания увеличивается на еще большую величину – 10° (образец № 13) и 23° (образец № 15) по отношению к образцу, обработанному при 100°C (№ 6). Тем не менее при соответствующих температурных режимах обработки образцы с уфс УПТФЭ имеют большие значения контактного угла по сравнению с высокотемпературной фракцией. Так, для образца № 14 зафиксировано максимальное значение контактного угла (около 131°) среди всех исследуемых в работе [202] покрытий. Полимерный слой на поверхности этого образца наиболее гомогенный, о чем свидетельствует фотография на рисунке 1.23б [158, 202].

Увеличение длительности обработки образцов при температуре 100°C до 8,5 ч либо температуры обработки до 260°C в течение 1 ч приводит к дальнейшему повышению значений угла смачивания. Это может быть связано с расплавлением большего количества фторуглеродного материала, прежде всего высокотемпературной фракции, что приводит к заполнению пор полимером и образованию сплошной пленки. При данном режиме термической обработки для КП, в составе которого содержится фракция усредненного состава, наблюдается максимальное значение контактного угла. Для КП, в состав которого входит высокотемпературная фракция, максимальное значение контактного угла достигается при трехкратном нанесении полимера. Вероятнее всего, после трехкратной обработки высокотемпературной фракцией образуется более однородный слой.

Антинакипные свойства

Образование на теплопередающих поверхностях слоя отложений с низким коэффициентом теплопроводности уменьшает общий коэффициент теплопередачи, снижает тепловой поток, вызывая перерасход топлива, перегрев металла, и, в конечном счете, приводит к выходу из строя теплообменного аппарата. Одним из перспективных направлений решения проблемы является использование конструктивных методов предотвращения процесса солеотложения, сущность которых заключается в нанесении на теплообменник защитных слоев, препятствующих процессу солеотложения.

Композиционные слои, созданные на основе ПЭО-покрытий, в значительной степени изменяя состояние поверхности и обеспечивая ей новые физико-химические свойства, существенно расширяют сферу практического применения обрабатываемого материала. Как известно, для уменьшения постоянной и временной жесткости воды с целью снижения количества накипи применяются фосфаты. Это приводит к образованию

нерастворимых соединений, выпадающих в осадок в объеме хладагента, а не на теплопередающей поверхности. ПЭО-покрытия, сформированные в фосфатных электролитах, содержат в своем составе фосфатные соединения (концентрация фосфора в покрытии составляет 4–10 масс. % [233]). В морской воде фосфатные группировки выходят в раствор, снижая жесткость воды в приповерхностном слое и тем самым оказывая влияние на интенсивность накипеобразования [158, 234, 235].

В работах [149, 158, 172] представлены результаты натурных испытаний в реальном теплообменнике ПД-10т. В течение 100 ч был проведен эксперимент на натуральной морской воде с необработанной поверхностью и с поверхностью с ПЭО-покрытием, обработанным УПТФЭ [149, 158]. Защитные свойства КП проявляются через 34 ч работы теплообменника и становятся особенно ощутимыми в конце эксперимента. Видимых признаков накипи на основной теплообменной поверхности не обнаружено. Бурый налет, распределенный по всей поверхности труб, наблюдался вне зависимости от способа их обработки (рисунок 1.25). Внешне он представляет собой в большей степени шлам, состоящий из продуктов коррозии стальных деталей тракта подачи морской воды и загрязнений, присутствующих в ней. После окончания работы установки не наблюдалось существенного падения значений удельного теплового потока через теплообменную поверхность с композиционным покрытием (рисунок 1.26).

Разработанный авторами [149, 158, 172] способ нанесения на титановую теплообменную поверхность антинакипных композиционных слоев позволяет снизить интенсивность солеотложения на 14–86 % в зависимости от условий теплообмена при использовании морской воды в качестве охлаждающей жидкости.

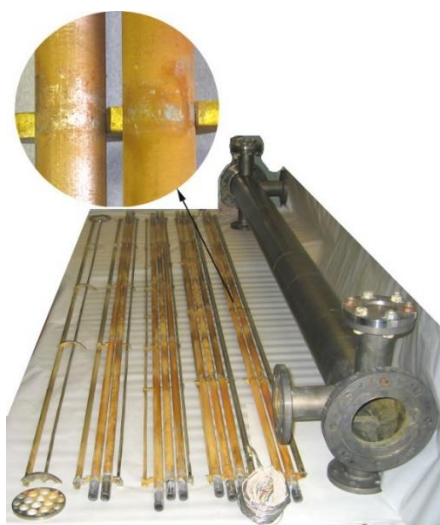


Рисунок 1.25 – Внешний вид поверхности труб теплообменника ПД-10т [201]

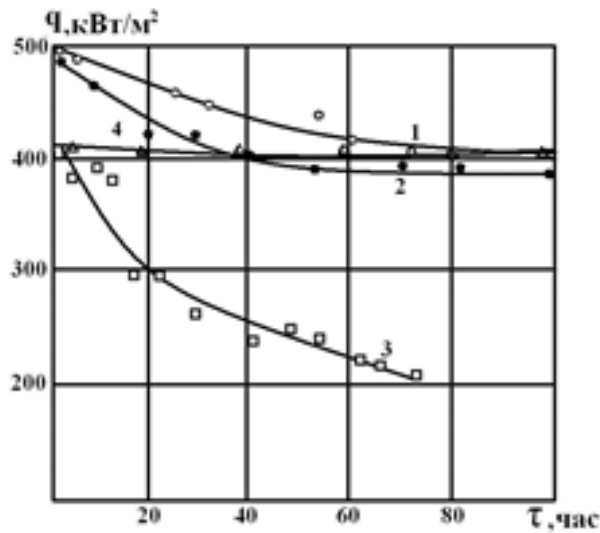


Рисунок 1.26 – Изменение плотности теплового потока (1 – 3,82 м/с; 2 – 4,06 м/с; 3 – 8,7 м/с; 4 – 8,5 м/с) за счет накипеобразования [201]

1.2.2.2 Композиционные полимерсодержащие покрытия на магниевом сплаве МА8

Положительный опыт по формированию композиционных полимерсодержащих слоев с различной кратностью нанесения полимера и последующей термообработкой на титане в работах [158, 182, 221, 236] был перенесен на магниевый сплав МА8. Основой для создания композиционного антикоррозионного антифрикционного слоя служило покрытие, полученное методом ПЭО с использованием анодно-катодного режима поляризации в базовом силикатно-фторидном электролите [182, 222, 236] на образцах из деформируемого магниевом сплава МА8. Частицы УПТФЭ наносили на покрытие трибоэлектрическим методом, после чего сформированный таким образом композиционный слой подвергали температурной обработке при $t = 260^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч. С целью установления влияния кратности обработки УПТФЭ на свойства ПЭО-слоев на магнии в данной работе изучены физико-химические свойства композиционных покрытий, полученных в результате одно- и пятикратной обработки фторполимером.

Схемы, представленные на рисунке 1.20, хорошо согласуются с СЭМ-изображениями (рисунок 1.27) поперечных шлифов ПЭО-покрытия после заполнения пор УПТФЭ. Как следует из анализа СЭМ-изображений, толщина полученного ПЭО-покрытия составляла 20 мкм. Слой УПТФЭ был однородный, со средним значением толщины 1–1,5 мкм.

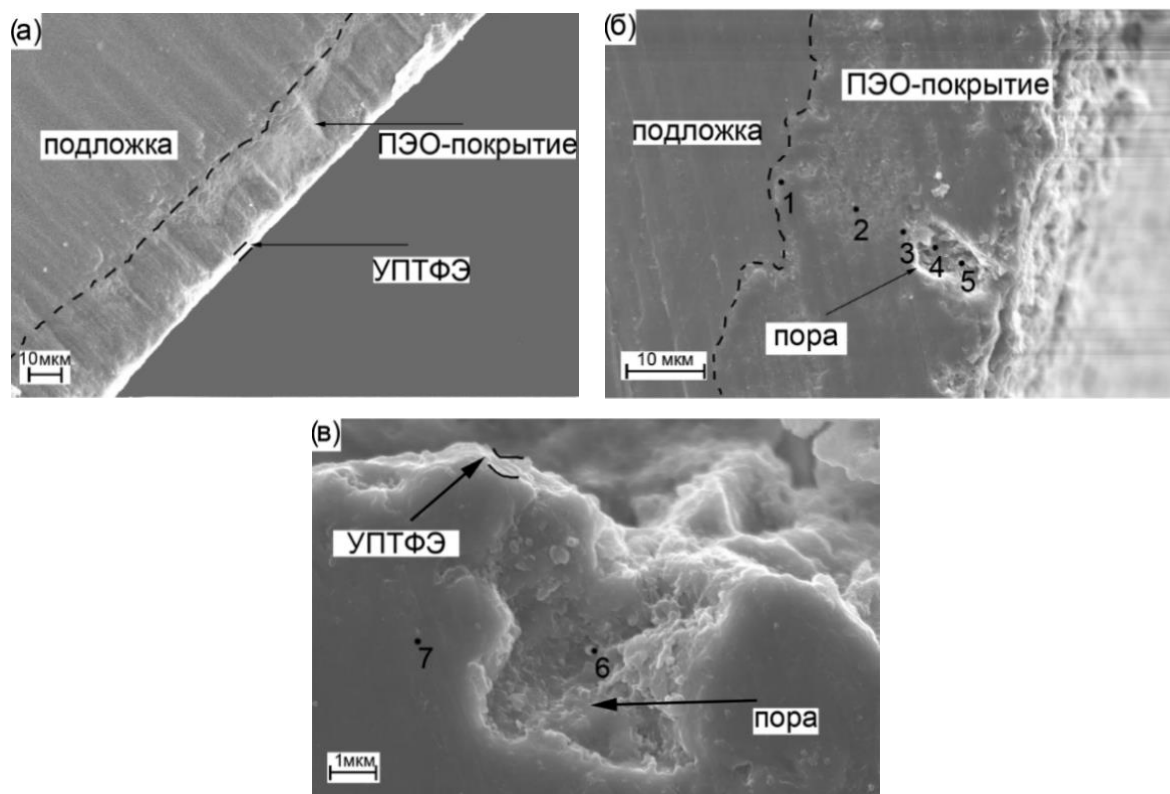


Рисунок 1.27 – СЭМ-изображения поперечных шлифов образцов из сплава магния МА8 с композиционным полимерсодержащим покрытием. Поперечные шлифы изготовлены посредством аргонного (Ar^+) травления (а) и металлографическим методом (б, в).

Указаны точки, в которых определялся химический состав [221]

По сечению покрытия методом электронного зондового микроанализа был исследован элементный состав в отдельных точках, отмеченных на рисунке 1.27б,в. Анализ экспериментальных данных (таблица 1.9) свидетельствует о высокой концентрации фтора во внутренней части (точка 1) покрытия по сравнению со средней частью (точки 2, 3). Данный результат связан с формированием тонкого однородного беспористого слоя MgF_2 во внутренней части ПЭО-покрытия, образующегося в процессе плазменного электролитического оксидирования [222].

Концентрация фтора уменьшается по толщине покрытия (рисунок 1.27б) и практически исчезает во внешней части (рисунок 1.27в, точка 7; таблица 1.9). Самое высокое значение концентрации фтора установлено внутри поры (рисунок 1.27б, в, точки 4–6). Данный результат связан с обработкой поверхности УПТФЭ и подтверждает проникновение полимера внутрь поры при формировании композиционного полимерсодержащего покрытия [221].

Таблица 1.9 – Распределение содержания фтора по толщине композиционного покрытия на поверхности образца из магниевого сплава МА8 [221]

| Часть покрытия | Точка | Содержание фтора, ат. % |
|-----------------------|-------|-------------------------|
| Внутренняя | 1 | 12,7 |
| Средняя | 2 | 8,1 |
| | 3 | 6,3 |
| Внутренняя часть поры | 4 | 22,6 |
| | 5 | 35,8 |
| | 6 | 34,1 |
| Внешняя | 7 | 0,0 |

Коррозионные свойства образцов с покрытиями изучались методами потенциодинамической поляризации (рисунок 1.28) и электрохимической импедансной спектроскопии (рисунок 1.29) в 3%-м водном растворе NaCl. По результатам электрохимических исследований были сделаны выводы о положительном влиянии обработки ПЭО-слоев ультрадисперсным политетрафторэтиленом на коррозионные свойства формируемых композиционных покрытий. Вид поляризационных кривых (рисунок 1.28) и значения рассчитанных из этих кривых электрохимических характеристик (таблица 1.10) наглядно свидетельствуют об улучшении коррозионных свойств образцов с композиционными покрытиями на поверхности по сравнению с образцами без покрытия и с базовым ПЭО-слоем. Образцы с КП имеют более благородный стационарный потенциал по сравнению с образцами без покрытия и с ПЭО-покрытием. Однократная обработка ПЭО-слоя УПТФЭ (КП-1х) обеспечивает определенное улучшение коррозионных свойств формируемых покрытий (таблица 1.10). Пятикратная же обработка УПТФЭ (КП-5х) создает наилучшие коррозионные характеристики образца среди всех исследованных. Для такого композиционного слоя токи коррозии более чем на 4 порядка меньше по сравнению с образцом без покрытия и более чем в 280 раз меньше, чем для базового ПЭО-слоя.

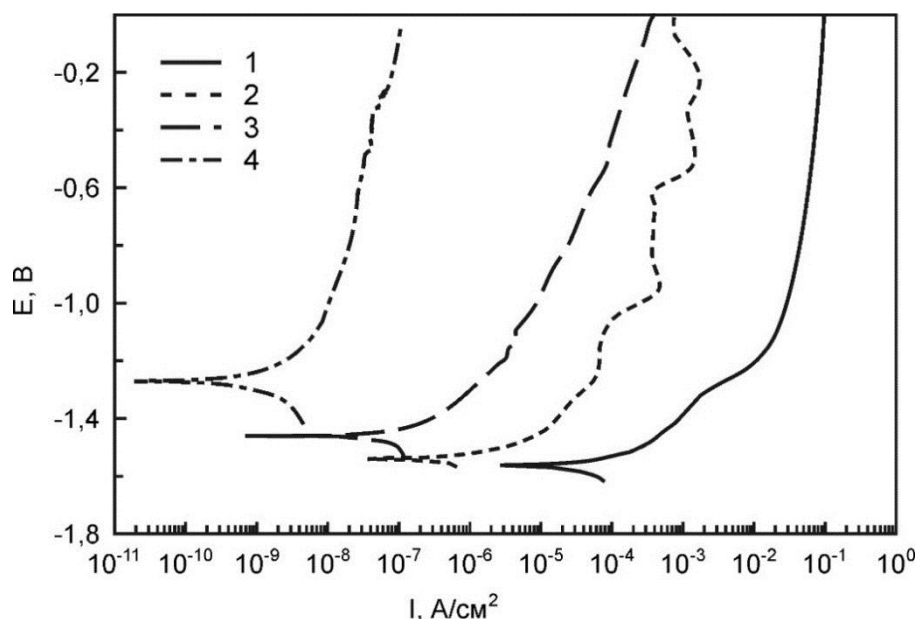


Рисунок 1.28 – Поляризационные кривые для образцов из магниевого сплава МА8 с различными видами поверхностной обработки. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице 1.10 [236]

Таблица 1.10 – Основные электрохимические характеристики образцов после различной поверхностной обработки [236]

| № образца | Тип поверхности образца | I_C , A/cm ² | R_p , Ом·см ² | E_C , В | $ Z _{f \rightarrow 0}$ Гц, Ом·см ² |
|-----------|-------------------------|---------------------------|----------------------------|-----------|--|
| 1 | Без обработки | $5,3 \cdot 10^{-5}$ | $4,9 \cdot 10^2$ | -1,564 | $7,4 \cdot 10^2$ |
| 2 | ПЭО-слой | $8,7 \cdot 10^{-7}$ | $4,3 \cdot 10^4$ | -1,542 | $8,0 \cdot 10^4$ |
| 3 | КП-1х | $3,3 \cdot 10^{-7}$ | $3,1 \cdot 10^5$ | -1,464 | $1,4 \cdot 10^6$ |
| 4 | КП-5х | $3,1 \cdot 10^{-9}$ | $3,0 \cdot 10^7$ | -1,267 | $2,7 \cdot 10^7$ |

Графики зависимости модуля импеданса от частоты (рисунок 1.29а) подтверждают выводы, сделанные на основе анализа поляризационных кривых. Значения модуля импеданса, измеренного на низких частотах ($|Z|_{f \rightarrow 0}$ Гц, таблица 1.10), для образцов с полимерным слоем на поверхности на порядки выше, чем у не обработанного полимером ПЭО-покрытия и материала подложки. Графики зависимости $\theta(f)$ (рисунок 1.29б) отражают изменения в морфологических свойствах, гетерогенности образцов при формировании на их поверхности различных композиционных слоев [41, 45]. Спектр образца с естественной оксидно/гидроксидной пленкой на поверхности имеет один перегиб и описывается эквивалентной электрической схемой, содержащей одну временную константу, т.е. одну R_2-CPE_2 -цепочку. Спектр ПЭО-покрытия содержит две

временные константы. Первая, характеризующая геометрическую емкость всего оксидного слоя, с максимумом фазового угла при -70° , находится в диапазоне частот

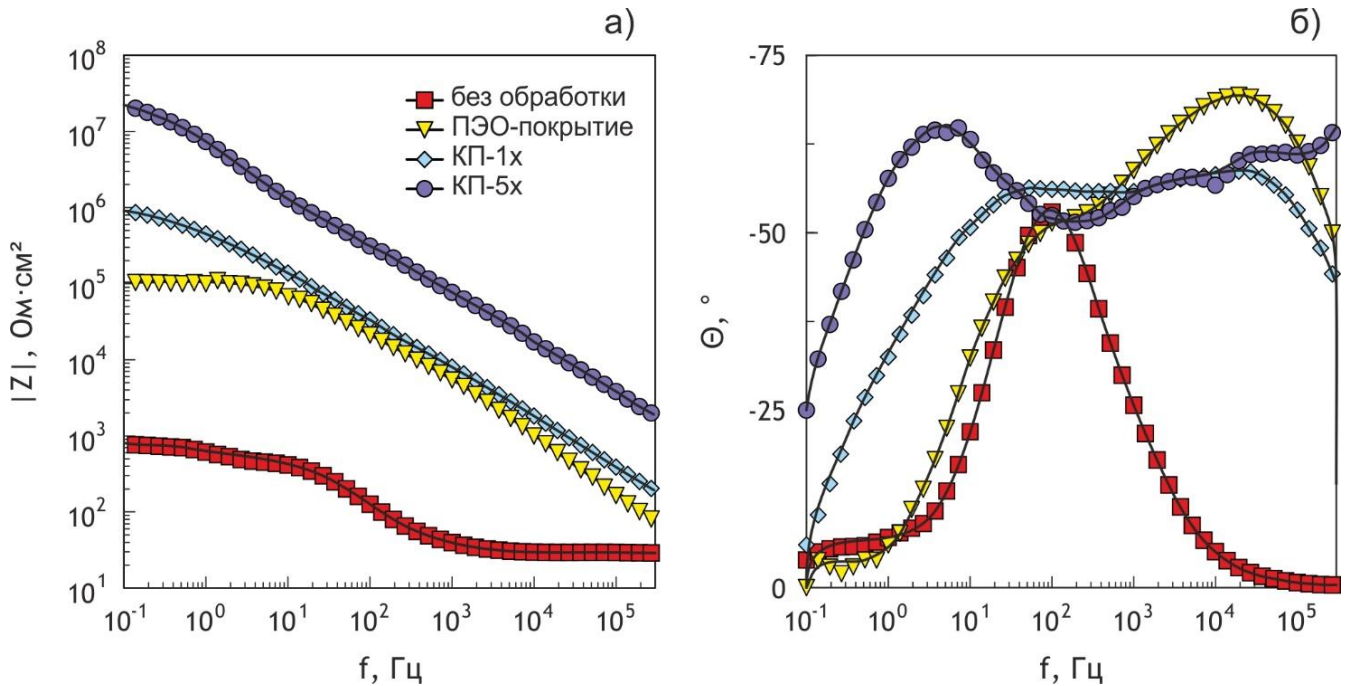


Рисунок 1.29 – Диаграммы Бode для образцов из магниевого сплава МА8 с различными видами поверхностной обработки. Символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные спектры [236]

от $1 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^5$ Гц. Менее выраженная вторая временная константа, отвечающая за беспористый подслой, с максимумом фазового угла при -40° , расположена в диапазоне частот от 1 до $2 \cdot 10^3$ Гц. Данный спектр с высокой степенью точности ($\chi^2=1,2 \cdot 10^{-4}$) описывается эквивалентной электрической схемой, состоящей из параллельного соединения двух R - CPE -цепочек, в которой элементы R_1 - CPE_1 описывают пористую часть оксидного слоя, а R_2 - CPE_2 – беспористую (рисунок 1.20а). Количественные параметры, характеризующие пористую и беспористую части композиционного слоя, сформированного в результате обработки ПЭО-покрытия УПТФЭ, также могут быть рассчитаны из экспериментальных импедансных спектров с использованием ЭЭС с двумя R - CPE -цепочками (рисунок 1.20в). Элемент эквивалентной электрической схемы R_e представляет сопротивление электролита, которое, согласно расчетам, составило 29–32 $\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$, CPE_1 – геометрическую емкость всего композиционного слоя. Параллельный с CPE_1 элемент R_1 отвечает за электрическое сопротивление пор и ионному току. Параллельная цепочка CPE_2 - R_2 предназначена для описания процесса переноса заряда в беспористом внутреннем подслое покрытия.

Рассчитанные значения параметров элементов ЭЭС (таблица 1.11) находятся в полном соответствии с данными поляризационных измерений (см. таблицу 1.10). Тенденция снижения значений параметра Q_1 элементов CPE_1 и CPE_2 у композиционных покрытий по сравнению с базовым ПЭО-слоем свидетельствует о том, что с увеличением геометрической толщины композиционного покрытия толщина беспористого подслоя также увеличивается. Повышение значений сопротивления электролита в порах (R_1) отражает уменьшение входного сечения каналов пор и общее снижение количества дефектов по поверхности. При этом полное сопротивление композиционного покрытия ($R_1 + R_2$), полученного путем 5-кратной обработки УПТФЭ, более чем в 320 раз выше, чем сопротивление исходного покрытия, сформированного методом ПЭО.

Таблица 1.11 – Расчетные параметры элементов ЭЭС (R , Ом·см²; Q_1 , Ом⁻¹·см⁻²·сⁿ) для образцов из сплава МА8 с различной обработкой УПТФЭ [236]

| Номер образца | Вид покрытия | CPE_1 | | R_1 | CPE_2 | | R_2 |
|---------------|---------------|---------------------|-------|------------------|---------------------|-------|------------------|
| | | Q_1 | n_1 | | Q_2 | n_2 | |
| 1 | Без обработки | – | – | – | $3,3 \cdot 10^{-5}$ | 0,85 | $4,8 \cdot 10^2$ |
| 2 | ПЭО-слой | $9,8 \cdot 10^{-8}$ | 0,81 | $1,0 \cdot 10^4$ | $8,4 \cdot 10^{-7}$ | 0,68 | $6,2 \cdot 10^4$ |
| 3 | КП-1х | $9,2 \cdot 10^{-9}$ | 0,72 | $1,3 \cdot 10^4$ | $4,5 \cdot 10^{-7}$ | 0,84 | $5,4 \cdot 10^5$ |
| 4 | КП-5х | $1,2 \cdot 10^{-9}$ | 0,73 | $3,9 \cdot 10^5$ | $1,2 \cdot 10^{-8}$ | 0,83 | $2,3 \cdot 10^7$ |

Из анализа вышеприведенных данных можно заключить, что заполнение матрицы, функции которой выполняет ПЭО-покрытие, полимерным материалом с последующей термической обработкой позволяет создавать на магниевых сплавах композиционные полимерсодержащие слои, обладающие высокими коррозионными характеристиками в хлоридсодержащих средах.

Трибологические исследования свидетельствуют о повышенных антифрикционных характеристиках композиционных покрытий. Коэффициент трения определяли при использовании стального шарика 100Cr6 диаметром 6 мм при постоянной скорости и нагрузке (14 мм/мин и 7 Н соответственно) по всей длине трассы (7 мм). Типичное изменение коэффициента трения по длине пути скольжения стального шарика по поверхности образцов трех типов представлено на рисунке 1.30. Для образца без покрытия коэффициент трения показывает осцилляции малой амплитуды в диапазоне 0,08–0,14 при среднем значении 0,11. Наблюдаемое поведение типично для такого

мягкого материала, как магний, оно свидетельствует о скачкообразной тенденции адгезивного износа. Хотя коэффициент трения имеет довольно низкие значения, его осцилляции говорят о плохом трибологическом поведении магниевых сплавов без покрытия. Образец с базовым ПЭО-покрытием показывает довольно высокие значения коэффициента трения – 0,23–0,39. Увеличение угла наклона прямой, аппроксимирующей экспериментальные значения коэффициента трения, с удлинением пути для ПЭО-покрытия (рисунок 1.30) авторы работы [85] объясняют постоянным изменением площади контактирующих поверхностей (ПЭО-покрытия и стального шарика) в процессе трибологического испытания. Вследствие этого в зоне контакта усиливается химическое взаимодействие материала покрытия со сталью, что приводит к увеличению коэффициента трения. Следует заметить, что значение коэффициента трения ПЭО-покрытия в 3,5 раза выше величины этого параметра для образца из магниевых сплавов МА8 без покрытия.

Кривая для композиционного покрытия показывает наилучшее трибологическое поведение благодаря наличию на его поверхности ультрадисперсного политетрафторэтилена. Коэффициент трения в этом случае имеет наименьшие значения – 0,01–0,06 при среднем значении около 0,04, что более чем в 8 раз меньше, чем у исходного ПЭО-покрытия. Композиционное покрытие с тщательно запечатанными порами базового ПЭО-слоя обеспечивает изделиям из магниевых сплавов не только максимальную коррозионную защиту, но и снижение коэффициента трения пары сталь 100Ст6 / покрытие. Низкое значение данного параметра говорит о значительном улучшении антифрикционных свойств покрытия. В этом случае УПТФЭ играет роль смазки. Химическое взаимодействие материала покрытия со сталью и изменение площади контактирующих поверхностей из-за химической инертности друг к другу здесь отсутствуют, что обеспечивает постоянство значений коэффициента трения.

Тенденция изменения коэффициента трения для композиционного покрытия с 5-кратной обработкой УПТФЭ во время трибологического испытания демонстрирует отрицательный угол наклона, что обусловлено характером взаимодействия стали с политетрафторэтиленом на поверхности композиционного покрытия. Вероятно, в ходе эксперимента УПТФЭ под действием нагрузки уплотняется и распределяется более равномерно, обеспечивая снижение коэффициента трения, а следовательно, увеличивая ресурс износа композиционного покрытия.

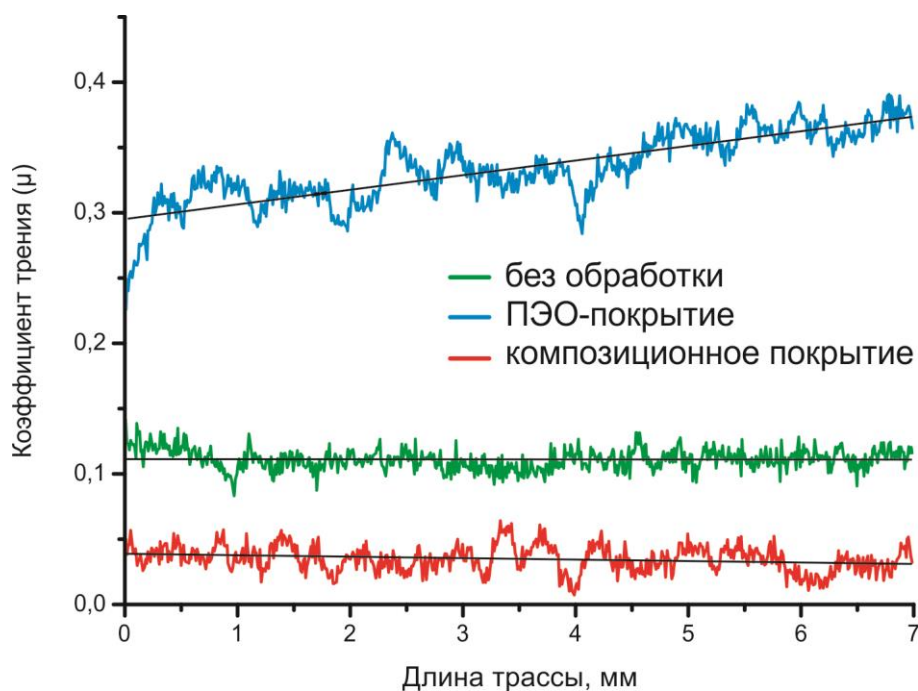


Рисунок 1.30 – Зависимость изменения по длине трассы коэффициента трения пары стальной шарик 100Cr6 / образец от вида обработки поверхности сплава МА8 при нагрузке 7 Н [236]

Приведенные данные свидетельствуют, что дополнительная обработка ультрадисперсным политетрафторэтиленом и его олигомерными фракциями покрытий, сформированных методом плазменного электролитического оксидирования, позволяет существенно увеличить как коррозионные, фрикционные, так и гидрофобные свойства поверхности титановых и магниевых сплавов. Это значительно снижает вероятность коррозионного и механического повреждения защитного покрытия в процессе эксплуатации, а следовательно, повышает его надежность. Подобными свойствами могут обладать и композиционные покрытия, сформированные на основе ПЭО-слоя с использованием фторорганических материалов – теломерных растворов тетрафторэтилена (ТФЭ) и фторпарафинов. Однако проведенный литературный анализ не выявил подобных работ, что показывает новизну предлагаемых исследований.

1.3 Результаты анализа литературных данных и постановка задачи исследования

Анализ литературных данных показал, что, несмотря на активное развитие технологии плазменного электролитического оксидирования для нанесения многофункциональных покрытий на поверхности магниевых и титановых сплавов, чрезвычайно мало систематизированных результатов и обобщений по применению с этой

целью наноразмерных неорганических и фторорганических материалов. Использование таких покрытий позволило бы не только повысить эксплуатационные характеристики обрабатываемых конструкционных и функциональных материалов, но и расширить область их применения, что особенно перспективно для магниевых сплавов.

Можно выделить несколько перспективных видов неорганических наноматериалов, подходящих для экспериментальных исследований: оксиды циркония и кремния, композит на их основе и нитрид титана. Частицы оксидов циркония и кремния обладают высокой химической стойкостью и механической прочностью. Использование их и композита на основе этих двух оксидов позволяет улучшить коррозионные и механические характеристики модифицируемых покрытий. Нитрид титана – известное высокотвердое вещество, внедрение его наночастиц обеспечивает поверхностным слоям высокую твердость и износостойкость.

Использование фторорганических соединений для дополнительной обработки ПЭО-слоев приводит к созданию гидрофобных, антифрикционных, контролируемо биорезорбируемых композиционных покрытий. Данные материалы в качестве компоненты композиционных покрытий на базе технологии ПЭО повышают их коррозионную стойкость и механическую прочность, что позволяет существенно расширить область практического применения титановых и магниевых сплавов.

В научной литературе на сегодняшний день практически отсутствуют сведения о применении технологии плазменного электролитического оксидирования с целью создания композиционного полимерсодержащего покрытия для восстановления защитного слоя на изделиях из титана и титановых сплавов, бывших ранее в эксплуатации. Перспективность таких исследований не вызывает сомнений, так как наличие технологий восстановления защитных свойств композиционных покрытий существенно повысит экономическую эффективность авиации и судоремонта.

В связи с вышеизложенным представляется целесообразной разработка новых способов восстановления и формирования на титановых и магниевых сплавах многофункциональных, в том числе композиционных, покрытий на базе метода плазменного электролитического оксидирования с применением различных наноразмерных неорганических и фторорганических соединений, во взаимосвязи с морфологией, составом, электрохимическими, трибологическими свойствами получаемых защитных слоев.

На основе анализа теоретических предпосылок и полученных экспериментальных результатов для достижения указанной цели необходимо:

- разработать способы формирования композиционных ПЭО-покрытий на магниевом сплаве МА8 (система Mg–Mn–Ce) с использованием оксидов циркония и кремния, композита на их основе и нитрида титана;
- разработать новые подходы формирования многофункциональных композиционных покрытий на магниевых и титановых сплавах с использованием ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ), растворов теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ) и фторпарафинов;
- разработать способ восстановления на титановых сплавах защитных свойств поверхностных слоев, сформированных ранее методом термического оксидирования и утративших свои защитные свойства, а также способ формирования коррозионностойких и антифрикционных композиционных покрытий на деталях и изделиях, бывших в эксплуатации;
- установить и научно аргументировать биоактивность и контролируемую биорезорбцию композиционных кальций-фосфатных покрытий на магниевых сплавах в условиях *in vitro* и *in vivo*.

Важность поставленной цели определяется ее научно-практической значимостью: формирование композиционных покрытий с высокими коррозионными и механическими характеристиками существенно расширяет область применения магниевых и титановых сплавов.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика материалов. Подготовка образцов

2.1.1 Материал образцов

В качестве материалов для изготовления исследуемых образцов использованы:

магниевые сплавы МА8 системы Mg–Mn–Ce (в масс. %: 1,30 Mn; 0,15 Ce; остальное Mg); МА14 системы Mg–Zn–Zr (в масс. %: 5,5 Zn; 0,6 Zr; остальное Mg); МА20 системы Mg–Zn–Zr (в масс. %: 0,1 Mn; 1,25 Zn; 0,09 Zr; 0,19 Ce; остальное Mg);

титан ВТ1-0 (в масс. %: 0,25 Fe; 0,12 Si; 0,07 C; 0,12 O; 0,04 N; 0,01 H; остальное Ti);

титановые сплавы 3М системы Ti–Al (в масс. %: 0,25 Fe; 0,12 Si; 0,10 C; 0,15 O; 0,04 N; 3,5 Al; 0,3 Zr; остальное Ti); 19 системы Ti–Al–Zr–Nb (в масс. %: 0,20 Fe; 0,12 Si; 0,08 C; 0,14 O; 0,04 N; 5,0 Al; 2,0 Zr; 3,0 Nb; остальное Ti); ВТ6 системы Ti–Al–V (в масс. %: 6,0 Al; 4,4 V; остальное Ti) и его зарубежный аналог Ti6Al4V (в масс. %: 5,0 Al; 2,0 V; остальное Ti).

Контрэлектродом при проведении исследования токов гальванической коррозии служил алюминиевый сплав Д16 системы Al–Cu–Mg (в масс. %: 4,18 Cu; 1,80 Mg; 0,50 Si; 0,30 Mn; 0,27 Fe; остальное Al).

Размер образцов меняли в зависимости от проводимых экспериментов. Так, для исследования электрохимических и механических характеристик и смачиваемости служили образцы размерами $20 \times 15 \times 1$ мм; для климатических исследований – $150 \times 100 \times 1$ мм и $100 \times 50 \times 1$ мм; для измерения токов гальванической коррозии – $100 \times 20 \times 1$ мм; оценки стойкости к агрессивным средам – $50 \times 50 \times 1$ мм. Определение прочности сцепления покрытия при отрыве проводились на образцах типа «грибок» с диаметром основания 20 мм и высотой 32 мм. Биоактивность и цитотоксичность определяли на образцах $10 \times 10 \times 1$ мм и $8 \times 8 \times 1$ мм. Для изучения консолидации перелома (процесс образования костной мозоли) использованы винты кортикальные из титанового сплава ВТ6 диаметром 2,7 мм и длиной 26 мм и винты, изготовленные из магниевого сплава МА20, с диаметром резьбы 2 мм, шагом 0,4 мм, длиной 25 мм.

Титановые имплантаты были созданы с применением технологии послойного лазерного плавления металлов в компании «3D Printing» (Санкт-Петербург, Россия) на

установке EOSINT M280 (EOS GmbH, Германия). Для формирования использовался сферический порошок из титанового сплава Ti6Al4V с диаметром 15–45 мкм.

Перед нанесением покрытий с целью стандартизации поверхности (удаления заусенцев, наростов, различных дефектов) плоские образцы подвергали механической обработке шлифовальной бумагой последовательно с уменьшением зернистости до 3 мкм (средний параметр шероховатости R_a , определенный с использованием профилометра Surtronic 25 (Taylor Hobson Ltd, Великобритания), не превышал 12,5 мкм). Затем все образцы промывали дистиллированной водой и обезжиривали этиловым спиртом. Образцы из титана, предназначенные для нанесения защитного слоя методом термического окисления, вместо спирта обезжиривали ацетоном с применением ультразвуковой ванны.

2.1.2 Неорганические компоненты композиционных покрытий

Для создания композиционных покрытий в данной работе использованы порошки наночастиц оксида циркония ZrO_2 , оксида кремния SiO_2 , нитрида титана TiN и композит на основе оксидов циркония и кремния ZrO_2/SiO_2 (30/70 масс. %). Частицы оксидов циркония, кремния и композитов на их основе были получены к.т.н. А.В. Самохиным под руководством академика Ю.В. Цветкова методом плазмохимического синтеза в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (рисунок 2.1). Согласно данным рентгенофазового анализа, ZrO_2 в используемом нанопорошке представлен в моноклинной и орторомбической кристаллических модификациях (рисунок 2.2). Наночастицы оксида кремния в исходном состоянии являются рентгеноаморфными.

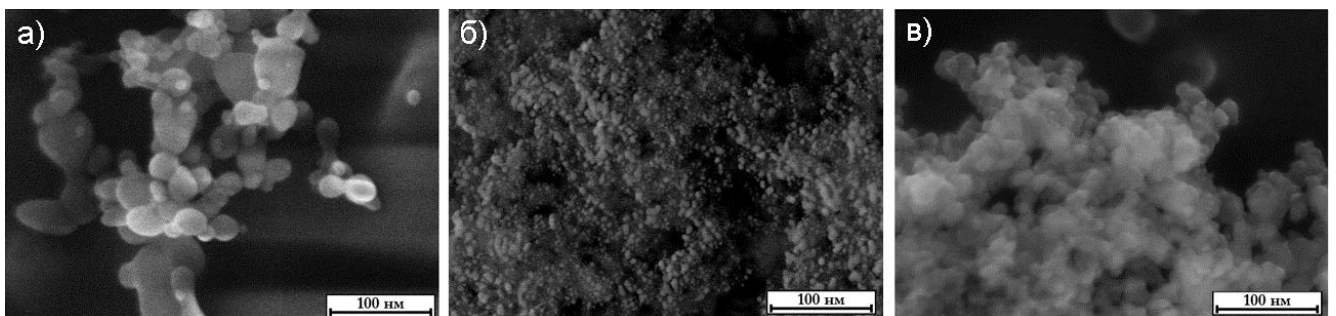


Рисунок 2.1 – СЭМ-изображения порошков оксида циркония (а), оксида кремния (б), композита оксидов циркония и кремния (в) в сухом состоянии

Средний размер частиц оксида кремния, рассчитанный путем анализа СЭМ-изображений, составил ~ 7 нм, оксида циркония – ~ 70 нм, а композита ~ 100 нм.

Порошок нитрида титана (CAS 25583-20-4) производства компании ABCR GmbH (Германия) имел размер частиц 20 нм (рисунок 2.3).

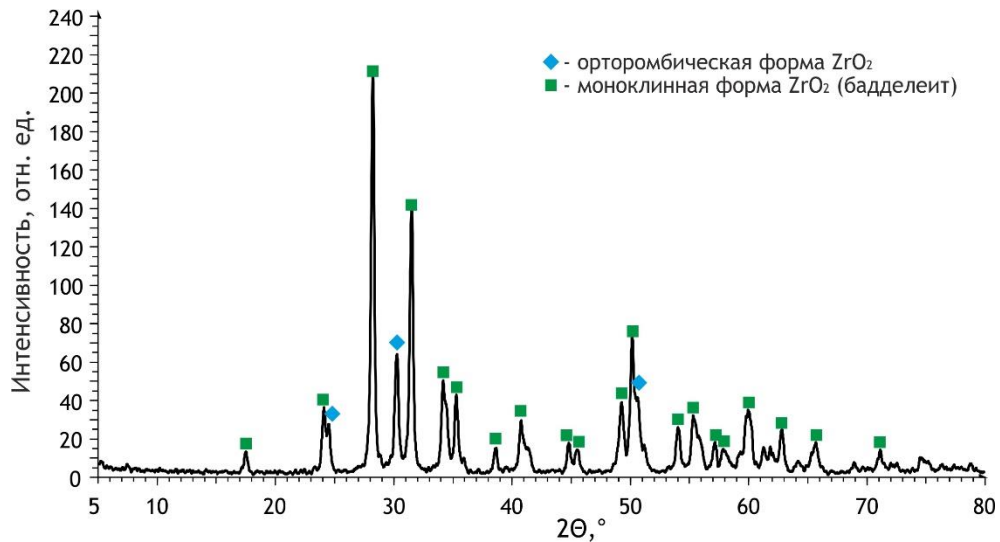


Рисунок 2.2 – Рентгеновская дифрактограмма частиц ZrO_2

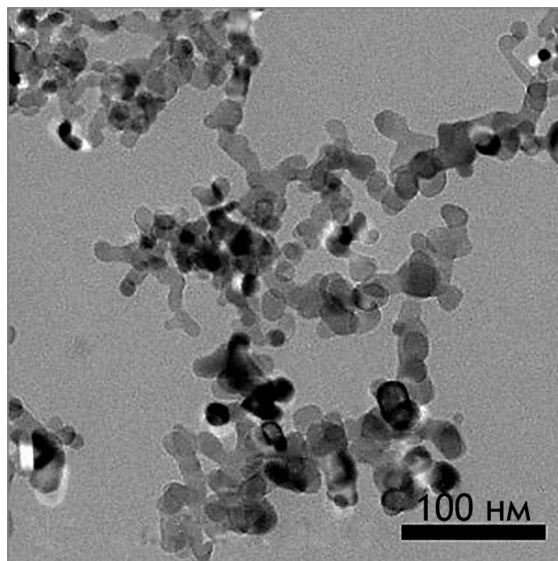


Рисунок 2.3 – Изображение наночастиц нитрида титана, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии (<https://www.us-nano.com>)

2.1.3 Фторорганические компоненты композиционных покрытий

Для создания композиционных полимерсодержащих покрытий в данной работе применяли три вида фторорганических материалов.

Один из них – ультрадисперсный политетрафторэтилен торговой марки «Форум®», полученный методом термоградиентного синтеза фторопласта марки Ф-4 в ИХ ДВО РАН под руководством А.К. Цветникова [207]. Порошок УПТФЭ представляет собой дисперсию, в которой размер частиц варьирует от 0,2 до 1,5 мкм (средний размер 0,35 мкм), причем частицы размером более 1 мкм не превышают 2 % от общего числа. С целью повышения технологичности нанесения композиционного слоя в данной работе использовали 15%-ю суспензию порошка УПТФЭ в изопропиловом спирте [237] для формирования КП на сплавах магния и 11%-ю суспензию порошка УПТФЭ в деионизированной воде для формирования КП на титане [238].

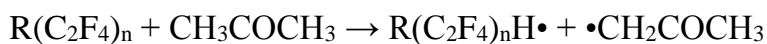
В качестве второго вида фторорганического материала применяли растворы теломеров тетрафторэтилена в ацетоне торговой марки «Черфлон®», пентафторхлорбензоле, этилацетате, трифтортрихлорэтаноле (фреоне 113), получаемые д.х.н. Д.П. Кирюхиным методом радиационно-химического синтеза в лаборатории криохимии и радиационной химии Института проблем химической физики Российской академии наук [239]. Теломеру в растворе соответствует брутто-формула $R_1-(C_2F_4)_n-R_2$, где функциональные концевые группы R_1, R_2 – H, CH_3, CH_2COCH_3 , а число n (длина ТФЭ-блока) не превышает 15. Согласно [240], имеет место следующий механизм радиационной теломеризации тетрафторэтилена в ацетоне:

1. Инициирование цепей радикалами, образующимися при радиолизе мономера или растворителя ($\bullet H, \bullet CH_3, \bullet CH_2COCH_3$).

2. Рост цепи:



3. Передача цепи через растворитель:



(возникающий радикал $\bullet CH_2COCH_3$ вновь иницирует рост цепи теломеризации).

4. Обрыв цепи за счет рекомбинации радикалов:



Для приготовления растворов электролитов использовали реактивы марок «ч.д.а.», «х.ч.», «о.с.ч.».

При формировании композиционного покрытия на поверхности ПЭО-слоя без использования высоких температур (менее 200 °С) для минимизации негативного влияния нагрева покрытий на их механические свойства в данной работе применяли

фторпарафины – перфторированные порошки-ускорители (ППУ), разработанные ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк». Фторпарафины представляли собой агломерированные частицы, состоящие из смеси перфторалканов с различной длиной углеродной цепи. Для формирования КП использовали фторпарафины промышленных марок ППУ-90, ППУ-110 и ППУ-180 (цифра в обозначении указывает на температуру плавления).

2.1.4 Лекарственные препараты как компоненты композиционных покрытий

В качестве таких лекарственных препаратов (ЛП) из продукции, представленной на фармакологическом рынке, были выбраны препараты на основе холекальциферола (витамина D3) – Аквадетрим® (Aquadetrim) и стронция ранелата – Бивалос®.

Аквадетрим® представляет собой водный раствор, содержание активного вещества 15 000 МЕ/1 мл, или 375 мкг/мл; вспомогательные вещества: макрогола глицерилрицинолеат, сахароза, натрия гидрофосфата додекагидрат, лимонной кислоты моногидрат, ароматизатор анисовый, бензиловый спирт, вода очищенная.

Бивалос® представляет собой порошок для приготовления суспензии, содержание стронция ранелата безводного в лекарственной форме – 2 г; вспомогательные вещества: аспартам, мальтодекстрин, маннитол.

2.2 Методы формирования покрытий на базе технологии ПЭО

2.2.1 Установка плазменного электролитического оксидирования

Покрытия формировали на установке плазменного электролитического оксидирования, оснащенной автоматизированной системой управления и контроля, сопряженной с компьютером с соответствующим программным обеспечением. В качестве источника тока в установке используется тиристорный реверсивный агрегат ТЕР4–100/460Н–2–2УХЛ4 номинальной мощностью 29 кВт, работающий от трехфазной сети 380 В, 50 Гц.

Управление процессом ПЭО и измерение электрических параметров осуществлялись автоматизированной системой управления и контроля (АСУиК), разработанной в ООО «Флерон» (Владивосток, Россия) С.Я. Ковалем. АСУиК представляет собой программно-аппаратную систему, предназначенную для сопряжения компьютера и тиристорного агрегата посредством контрольно-измерительного блока, датчиков и программного обеспечения. АСУиК обеспечивает возможность задания и

контроля параметров технологического процесса, ведения базы данных экспериментов (и их расширенных протоколов), создания отчетов. Температуру электролита поддерживали в диапазоне 23–25 °С с помощью chillera Smart H150-3000 (LabTech Group, Великобритания), подключенного к змеевику из нержавеющей стали (используемому также в качестве противоэлектрода).

Данная установка позволяет проводить обработку образцов в условиях как анодной (монополярной), так и анодно-катодной (биполярной) поляризации с возможностью изменять амплитуду и длительность анодного и катодного сигналов.

2.2.2 Формирование базовых гетерооксидных покрытий

ПЭО-покрытия на магниевом сплаве МА8

Все образцы были обработаны в двухстадийном биполярном режиме ПЭО. Частота поляризующих импульсов составляла 300 Гц, коэффициент заполнения – 100 %. На первой стадии анодная составляющая фиксировалась гальваностатически при плотности тока 0,5 А/см², катодная – потенциостатически на уровне –30 В. Длительность первой стадии ПЭО составляла 200 с, анодное напряжение при этом достигало 300 В. Во время второй стадии в течение 600 с анодная составляющая изменялась потенциодинамически от 300 до 200 В, а катодная от –30 до –10 В.

Кальций-фосфатные ПЭО-покрытия на магниевых сплавах

В соответствии с ранее разработанными принципами направленного синтеза биоактивных ПЭО-покрытий на поверхности металлов и сплавов [241] и выводами, сделанными из анализа литературных данных [242,243], для формирования базового биоактивного ПЭО-слоя был использован глицерофосфатный электролит, содержащий 25 г/л глицерофосфата кальция (C₃H₇O₆P)Ca·2H₂O и 5 г/л фторида натрия (NaF). Раствор готовили путем смешивания компонентов при тщательном перемешивании. Затем pH электролита путем добавления 20 % раствора NaOH довели до значений 10,9–11,3. Оксидирование проводили в гальваностатическом режиме с плотностью тока $I = 0,67$ А/см² в течение $t = 300$ с, при этом конечное напряжение на аноде достигало 540 В.

Кальций-фосфатные ПЭО-покрытия на титановых сплавах

Создание на поверхности титановых сплавов биологически активных кальций-фосфатных покрытий осуществлялось в электролите, содержащем глицерофосфат и

ацетат кальция в концентрации 30 г/л и 40 г/л соответственно. Оксидирование проводили в монополярном потенциодинамическом режиме от 150 до 300 В в течение 300 с.

Формирование покрытий на титане методом термического оксидирования

Для исследования возможности восстановления защитных свойств покрытий на образцы титана марки ВТ1-0 предварительно наносили покрытие методом термического оксидирования. Термическое оксидирование проводили согласно РД 5 Р.95066-90 [244] и СТ ЦКБА 106-2011 [245]. Для насыщения поверхностного слоя кислородом и повышения защитных свойств были сформированы оксидные слои при низкотемпературном режиме оксидирования сплава – окисление при 800 °С в течение 1 ч, завершающееся медленным охлаждением образцов в муфельной печи L3/11 (Nabertherm, Германия) до 300 °С, а затем на воздухе.

После проведения процесса цвет поверхности образцов изменился от стального серого до темно-серого. Глубина защитного слоя, измеренная вихретоковым толщиномером ВТ-201 (ООО «Контроль. Измерение. Диагностика», Россия, ГРСИ РФ №23280-02), составляла 20 ± 2 мкм.

ПЭО-покрытия на титане

Для решения поставленной задачи были использованы принципы направленного формирования ПЭО-покрытий с заранее заданными свойствами [158]. Плазменное электролитическое оксидирование образцов с оксидным слоем на поверхности, полученным термическим оксидированием, проводили в фосфатном электролите, содержащем 20 г/л $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Предлагаемый режим сочетает две последовательные монополярные потенциодинамические стадии:

1) подъем напряжения от 80 до 500 В со скоростью 5,25 В/с с целью реализации на границе раздела фаз электролит / оксидная пленка плазменных микроразрядов, необходимых для формирования ПЭО-слоя. При меньших значениях напряжения возникновение микроразрядов на поверхности с предварительно нанесенным термическим оксидом затруднено;

2) плавное его снижение до 300 В со скоростью 0,22 В/с, приводящее к умеренной интенсивности плазменных микроразрядов на поверхности образца, что способствует равномерному росту ПЭО-покрытия.

2.2.3 Формирование композиционных покрытий методом плазменного электролитического оксидирования

Подготовка электролитов

Основываясь на положительных результатах ранее проведенных исследований [182, 222, 236], для обработки поверхности образцов в настоящей работе в качестве базового был выбран силикатно-фторидный электролит, содержащий 15 г/л ортосиликата натрия (Na_4SiO_4) и 5 г/л фторида натрия (NaF).

Рабочие электролиты создавались в несколько стадий. На первом этапе готовили суспензии объемом 100 мл с концентрацией наночастиц, пятикратно превышающей расчетное значение (5, 10, 15, 20 г/л). Для снижения эффекта агрегации наночастиц в жидкой среде применяли ультразвуковую обработку (УЗО) с помощью ультразвукового гомогенизатора Bandelin HD 3200 (Bandelin Electronics, Германия), оснащенного титановым зондом. Рабочая частота гомогенизатора составляла 20 кГц, выходная мощность – 140 Вт. Титановый зонд VS70Г диаметром 12,7 мм располагали в заполненной суспензией розеточной ячейке RZ3 объемом 100 мл. Для интенсивной циркуляции суспензии диспергирование проводили в пульсирующем режиме: 1 секунда ультразвуковой обработки и 2 секунды пауза. Пульсирующий режим ультразвукового диспергирования позволяет осуществить смену порции суспензии, попадающей под зонд. После каждого этапа длительностью 2 мин делалась пауза не менее 30 мин. В подготовленную таким образом суспензию для уменьшения размера отдельных агрегатов частиц и придания им определенного электрокинетического потенциала вводили анионное поверхностно-активное вещество (АПАВ) додецилсульфат натрия ($c = 0,1$ г/л). После добавления АПАВ смесь перемешивали в течение 12 ч. На последнем этапе объем суспензии доводили до 500 мл и добавляли туда основные компоненты электролита – ортосиликат и фторид натрия – в концентрации 15 и 5 г/л соответственно.

Размер и заряд (ζ -потенциал) частиц во всех видах суспензий измеряли методом динамического светорассеяния на универсальном анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания), внесенном в Государственный реестр средств измерений РФ (ГРСИ РФ) № 45771-10. При анализе полученных данных фиксировались максимальная интенсивность измеряемого параметра (Max) и ширина пика на полувысоте (full width at half maximum – FWHM). Параметры устойчивости суспензий при различном значении pH оценивали автоматическим титратором МРТ-2 (Malvern

Instruments, Великобритания) с использованием универсальных капиллярных U-образных кювет. В качестве титрующих агентов применяли 0,025 М и 0,25 М растворы HCl и 0,25 М раствор NaOH.

Формирование композиционных ПЭО-покрытий в суспензиях, содержащих наночастицы

Для создания качественного полимерного слоя необходимо сформировать базовое ПЭО-покрытие (пп. 2.2.2, ПЭО-покрытия на магниевом сплаве МА8), которое обеспечит высокую адгезию и равномерное нанесение слоя полимерных частиц. В связи с этим режим формирования базовых защитных ПЭО-покрытий был модифицирован с целью получения более пористых поверхностных слоев: коэффициент заполнения 50 %.

2.2.4 Формирование композиционных полимерсодержащих покрытий

Формирование композиционных покрытий на магниевых сплавах

электрофоретическим осаждением

Предварительные эксперименты показали, что при нанесении полимера электрофоретическим методом наиболее равномерны полимерные слои, осажденные в диапазоне напряжений 150–250 В. При более низких значениях напряжения процесс осаждения идет неравномерно, покрытие формируется только в местах наибольшей пористости; при значениях выше 250 В происходит интенсивное газовыделение, приводящее к подрыву поверхностного оксидного слоя. Для подбора оптимальных времени осаждения и концентрации фторорганической дисперсии в данной работе в процессе электрофореза поддерживалось напряжение 200 В. Последующая термообработка композиционного покрытия после нанесения полимера осуществлялась в муфельной печи L3/11 (Nabertherm, Германия) при 315 °С в течение 15 мин.

Формирование композиционных покрытий методом окунания

Формирование композиционных покрытий на исследуемых металлах и сплавах с использованием фторорганической дисперсии осуществляли методом окунания (погружения) с последующей термической обработкой. В зависимости от применяемой фторорганической дисперсии (суспензии УПТФЭ [237] или раствора теломеров ТФЭ [246]) имелись различия в температурах обработки композиционного слоя и в количестве нанесений фторполимерного материала [247].

Фторорганический материал наносили с помощью подъемника RDC 21k (Bungard, Германия) путем, последовательно, погружения образца со скоростью 1000 мм/мин во

фторполимерную дисперсию, плавного извлечения со скоростью 5 мм/мин и последующей сушки на воздухе. Выдержка в растворе составляла не более 15 с. Увеличение времени выдержки образцов с ПЭО-покрытием в растворе, как показали проведенные исследования, не приводит к улучшению защитных свойств покрытий. Сушка осуществлялась конвекционно на воздухе в течение 20 мин при 25 °С до потери текучести раствора и образования на поверхности ПЭО-покрытия равномерной белесой пленки. Во время сушки излишки раствора убирались сьемником.

Для композиционных покрытий, получаемых с использованием суспензий УПТФЭ, температура термической обработки была равна 315 °С, длительность – 10 мин. Фторполимерное покрытие наносили от 1 до 4 раз в зависимости от назначения.

Для полимерсодержащих покрытий, создаваемых с применением теломеров ТФЭ, были выбраны температуры обработки 250 , 275 и 300 °С в течение 1 ч. Фторполимерное покрытие наносили 1–3 раза.

Формирование композиционных покрытий методом распыления

При формировании композиционных покрытий методом распыления частиц УПТФЭ из фторполимерной суспензии использован пистолет-распылитель. Давление было равно 0,3 МПа; скорость потока 123 м/с. Расстояние от образца с ПЭО-покрытием до сопла составляло 0,2 м. Далее образцы высушивали на воздухе при комнатной температуре и подвергали термообработке при 315 °С в течение 15 мин в нагретой муфельной печи, затем охлаждали вместе с печью. С целью исследования влияния кратности обработки ПЭО-слоя фторполимерным материалом наносили УПТФЭ один, два и три раза. Термическая обработка проводилась после каждого нанесения полимера с целью оплавления полимера и внедрения его в пористую часть покрытия [248].

Формирование композиционных покрытий методом центрифугирования

Фторпарафины наносили на прогретую поверхность образца с ПЭО-покрытием до полного расплавления, затем материал равномерно распределяли по поверхности методом центрифугирования (spin-coating) при скорости вращения 200 об/мин в течение 2–3 с. Температура нагрева образца была выбрана для ППУ-90 – 83–85 °С, для ППУ-110 – 113–115 °С и для ППУ-180 – 183–185 °С.

2.2.5 Формирование композиционных покрытий, содержащих лекарственные препараты

Лекарственный препарат в пористую часть биоактивного покрытия вводили следующими способами: раствор холекальциферола (витамина D3) – методами центрифугирования (spin coating technology) и окунания (dip coating technology); суспензию стронция – методом электрофоретического осаждения (electrophoretic deposition) и методом окунания. Импрегнирование витамина D3 осуществлялось на образцах, изготовленных из магниевого сплава МА8, размерами 30 × 45 × 1,5 мм, а стронция ранелата – на образцах размерами 20 × 15 × 1,5 мм. На поверхности исследуемых образцов предварительно формировали методом плазменного электролитического оксидирования в глицерофосфатом электролите кальций-фосфатное покрытие (пп. 2.2.2, *Кальций-фосфатные ПЭО-покрытия на магниевых сплавах*). Для снижения скорости протекания коррозионного процесса и дозированного выхода лекарственного препарата из пор после импрегнирования на поверхность ПЭО-слоя был нанесен фторполимер. Нанесение ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ, торговая марка Форум®) осуществлялось как без, так и с термической обработкой. Дополнительно на образцы наносили суспензию УПТФЭ методом окунания. Использование однократного нанесения УПТФЭ с последующей термической обработкой позволяет формировать полимерную пробку в заполненных порах.

Витамин D3

В образцы № 1 и № 4 (см. таблицу 5.4 в главе 5) лекарственный препарат импрегнировали методом центрифугирования на Spin Coater-VTC-100 фирмы MPT Corporation. На первом этапе на всю поверхность образца с ПЭО-покрытием наносили раствор лекарственного препарата Аквадетрим® с помощью шприца. Количество наносимой жидкости при этом превышало необходимое для заполнения пор покрытия. На втором этапе излишки жидкости удаляли с поверхности под воздействием центробежной силы путем вращения образца со скоростью 1000 об/мин в течение 40 с. На третьем этапе образец вращался с постоянной скоростью 1500 об/мин в течение 40 с. При этом жидкость, содержащая ЛП, под воздействием центробежной силы проникала в поры покрытия. Таким способом можно внедрить $(0,13 \pm 0,01)$ г/дм² лекарственного препарата.

Образцы № 2, № 3 и № 5 (таблица 5.4 в главе 5) погружали в раствор Аквадетрим® с последующей сушкой в вакууме ($P = 10$ Па, при комнатной температуре) в течение 30 мин. Использование вакуумной сушки позволяет быстро удалить воду из пор, оставив компоненты раствора (ЛП) на стенках пор и на поверхности. При вакуумном импрегнировании лекарственный препарат позволяет глубоко проникать в пористую часть ПЭО-слоя. Таким способом можно внедрить $(0,4 \pm 0,1)$ г/дм² лекарственного препарата.

Стронция ранелат

Внедрение частиц стронция ранелата в поры ПЭО-слоя образцов № 6, № 7 (таблица 5.4 в главе 5) осуществлялось методом электрофоретического осаждения при напряжении 30 В и плотности тока 0,04 А/см². Длительность осаждения – 25 с.

Для внедрения частиц стронция ранелата методом электрофоретического осаждения необходимо создание устойчивых суспензий. Для приготовления дисперсных систем требовалось дезагрегировать агломераты частиц в жидкой среде. С целью преодоления взаимодействий между частицами провели предварительное ультразвуковое диспергирование порошка в жидкости. Рабочая частота составляла 20 кГц, выходная мощность – 2 кВт. Титановый зонд диаметром 12,7 мм погружали в 100 мл суспензии, помещенной в розеточную ячейку для интенсивной циркуляции. Диспергирование проводили в пульсирующем режиме: 1 с ультразвуковой обработки, 2 с – пауза.

Образцы № 8 и № 9 с покрытиями погружали в водную суспензию стронция ранелата с последующей сушкой в вакуумной печи в течение 30 мин.

Ультрадисперсный политетрафторэтилен

Нанесение ультрадисперсного политетрафторэтилена осуществлялось методом распыления как без последующей термической обработки (образец № 3), так и с термической обработкой (образцы № 4, № 5, № 7, № 9). Термическая обработка проводилась при 315 °С в течение 15 мин. Методика нанесения аналогична формированию полимерного слоя методом распыления (пп. 2.2.4, *Формирование композиционных покрытий методом распыления*).

2.3 Методы исследования состава, структуры и морфологии поверхности покрытий

2.3.1 Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав поверхностных слоев определяли в Центре коллективного пользования «Дальневосточный центр структурных исследований» (Владивосток) на многоцелевом рентгеновском дифрактометре Rigaku (SmartLab, Япония) (Cu- K_{α} -излучение) и рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия, ГРСИ РФ № 64305-16) (Cu- K_{α} -излучение). При съемке использовалась классическая фокусировка по геометрии Брегга–Брентано в интервале углов по 2θ от 10° до 80° с шагом сканирования $0,02^{\circ}$ и временем экспозиции 1 с в каждой точке. Относительное содержание фаз в покрытии оценивали по соотношению интенсивностей самых сильных линий. При выполнении рентгенофазового анализа (РФА) была использована программа поиска «EVA» с банком данных «PDF-2» для порошковых образцов.

2.3.2 Оптическая микроскопия

Для оценки морфологических особенностей исследуемых образцов использован стереомикроскоп Carl Zeiss Stemi 2000CS (Carl Zeiss, Германия) с цветной цифровой камерой и программным обеспечением «AxioVision Rel. 4.8» для получения, обработки и анализа изображений.

2.3.3 Сканирующая электронная микроскопия и электронно-зондовый микроанализ

Для оценки морфологических особенностей поверхности и анализа шлифов покрытий использовали электронные сканирующие микроскопы EVO 40 (Carl Zeiss, Германия) и Evex Mini-SEM (Evex Analytical Instruments, США). Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), активно применяемый для изучения поверхности оксидных слоев, дает обширную, в том числе количественную, информацию о морфологии поверхности и распределении высоты неровностей рельефа.

Дополнительно микроскоп EVO 40 был оснащен прибором для проведения элементного анализа методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) INCA X-act (Oxford Instruments, Великобритания). Содержание элементов в покрытии оценивали путем сравнения и оценки интенсивностей линий. Перед анализом на образцы размерами $5 \times 5 \times 1$ мм напыляли тонкий слой (100 нм) проводящего материала (серебро).

Напыляемая пленка обеспечивала достаточную электропроводность поверхностного слоя, необходимую для предотвращения образования и накопления объемного электрического заряда на поверхности.

С целью изучения видимой пористости покрытий полученные СЭМ-изображения обрабатывали с применением программного обеспечения *ImageJ* (National Institutes of Health, США). Монохромное СЭМ-изображение преобразовали в 8-битную версию (оттенки серого), затем усиливали контрастность. С помощью установки порога яркости области, занятые порами, были идентифицированы с применением *ImageJ*. С целью разделения пор и других микрообъектов для каждого образца был выбран собственный порог чувствительности, который варьировали в зависимости от типа покрытия. Пористость покрытий рассчитывали как процент площади, занимаемой порами, к общей площади образца.

2.3.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Для химического анализа покрытия использовалась система рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (SPECS, Германия), оснащенная системой сверхвысокого вакуума, анализатором полусферической энергии PHOIBOS-150. Измерения проводили при $5 \cdot 10^{-7}$ Па с применением немонахроматического излучения AlK_{α} с энергией 1486,6 эВ. Источник ионов использовался для 5-минутного травления образцов пучком Ag^{+} с энергией 5000 эВ в режиме сканирования. Данная процедура удаляла приблизительно 3 нм поверхностного слоя.

2.3.5 Спектроскопия комбинационного рассеяния

В данной работе структура наночастиц TiN и покрытия из TiN-содержащего ПЭО была исследована с помощью спектрометра комбинационного рассеяния alpha 500 (WITec, Германия). Результаты проанализированы с помощью программы WITec Control. Использовался лазер с длиной волны 532 нм и мощностью излучения 20 мВт. Рамановские спектры были получены в диапазоне от 100 до 1200 cm^{-1} в течение 60 мин (60 накопленных спектров). Для получения 2D-карты распределения интенсивности соединений на поверхности ПЭО-покрытия также была использована комбинационная спектроскопия. Спектры получали в режиме сканирования с области 54×36 мкм, которая содержит 50×50 рамановских спектров с временем интегрирования 1 с.

2.3.6 Элементный послойный анализ

Определение элементного состава покрытий проводили послойно на атомно-эмиссионном спектрометре тлеющего разряда GDS-850A (LECO[®], США), внесенном в ГРСИ РФ № 17642-09. Параметры разряда: катодное напряжение – 1000 В, ионный ток – 30 мА; анод диаметром 4 мм.

2.3.7 Оптическое профилирование

Морфологию и микрорельеф поверхности исследовали методом оптического поверхностного профилирования OSP370 с использованием прибора, установленного на рабочей станции M370 (Princeton Applied Research, США). Скорость сканирования 250 мкм/с с шагом 1 мкм. Анализ данных выполнен с применением программного обеспечения Gwyddion 2.45. Анализ топографии поверхности представлен в виде наиболее распространенных параметров шероховатости: R_a (среднее арифметическое отклонение профиля), R_z (высота неровностей профиля по десяти точкам), R_t (наибольшая высота неровностей профиля), R_v (максимальная глубина впадины профиля), полученных согласно ГОСТ 25142-82 [249], а также отношения реальной площади поверхности к площади ее ортогональной проекции $S_{\text{real}}/S_{\text{pr}}$.

2.4 Методы исследования коррозионной стойкости формируемых покрытий

2.4.1 Потенциодинамическая поляризация и электрохимическая импедансная спектроскопия

Электрохимические параметры формируемых покрытий были исследованы методами потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС).

Покрытия на титане марки BT1-0 и его сплаве BT6, магниевых сплавах MA8, MA14, MA20 (включая композиционные с использованием теломеров ТФЭ) изучали с применением электрохимических систем 12558WB (Solartron Analytical, Англия, ГРСИ РФ №55515-13) и VersaSTAT MC (VMC-4) (Princeton Applied Research, США).

Покрытия, полученные на магниевом сплаве MA8 с использованием суспензии УПТФЭ, исследовали с применением электрохимической системы ModuLab (Solartron Analytical, Великобритания). Данный прибор способен производить измерения как сверхнизких, микроомных значений импеданса, так и сверхвысоких, характерных для

покрытий, обладающих значительными защитными свойствами. Система использует уникальный метод калибровки переменного тока, обеспечивающий высокоточное измерение.

Использование той или иной электрохимической системы обусловлено спецификой образцов и различием в электрическом сопротивлении исследуемых защитных слоев.

Измерения проводились в трехэлектродной ячейке при комнатной температуре в 3%-м растворе NaCl. В качестве противоиэлектрода была использована ниобиевая сетка, покрытая платиной. Электродами сравнения служили насыщенный каломельный электрод (н.к.э.) и хлорсеребряный электрод (х.с.э.). Для стандартизации результатов исследований рабочая площадь поверхности образцов составляла 1 см².

Перед началом электрохимических измерений для установления потенциала свободной коррозии E_C и достижения стационарных условий эксперимента образцы выдерживали в растворе в течение 15 мин. Последнее измеренное значение потенциала стабилизировалось потенциостатически при проведении измерений ЭИС. Во время записи импедансного спектра синусоидальный сигнал имел амплитуду 10 мВ (среднеквадратичное значение). Измерение проводили при стабилизированном значении электродного потенциала в диапазоне частот от 0,01 Гц до 0,1–1 МГц при логарифмической развертке 7–10 точек на декаду.

Для более детального исследования электрохимических свойств композиционных покрытий образцы выдерживали в 3%-м растворе NaCl при комнатной температуре в течение 64 ч. Для данных исследований были выбраны образцы магниевое сплава МА8 с композиционными покрытиями, полученными путем четырехкратной обработки в суспензии УТПФЭ.

При проведении потенциодинамических измерений использовали различную скорость развертки потенциала в зависимости от материала подложки и применяемых фторорганических материалов. Так, измерения образцов с покрытиями, сформированными на титане марки ВТ1-0, проводили со скоростью развертки потенциала 0,167 мВ/с, а с покрытиями на сплаве МА8, учитывая низкую коррозионную стойкость магния и его сплавов, – со скоростью 1 и 5 мВ/с для КП, полученных с применением УТПФЭ и теломеров ТФЭ соответственно. Развертка потенциала осуществлялась в диапазоне от $E_C - 0,15$ В до $E_C + 0,50$ В.

При описании экспериментальной зависимости плотности тока I от потенциала E был использован метод Левенберга–Марквардта (LEV) [250, 251]:

$$I = I_C \left(10^{\frac{E-E_C}{\beta_a}} + 10^{-\frac{(E-E_C)}{\beta_c}} \right). \quad (2.1)$$

Данный метод позволяет получить наиболее точные расчетные значения таких параметров, как потенциал коррозии E_C , плотность тока коррозии I_C .

Поляризационное сопротивление R_p было определено в отдельном эксперименте при потенциодинамической поляризации образца в области потенциалов $\Delta E = E_C \pm 20$ мВ со скоростью развертки 0,167 мВ/с, в которой наблюдается линейная зависимость $I = f(E)$. Расчет значений R_p выполнен по формуле:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I}. \quad (2.2)$$

Применение метода Левенберга–Марквардта обеспечивало высокую точность проводимых расчетов коррозионных параметров и снижало ошибку измерений.

Для описания эквивалентных электрических схем в данной работе использован элемент постоянной фазы CPE (constant phase element) вместо идеальной емкости. Использование CPE в эквивалентных электрических схемах обусловлено гетерогенностью исследуемых систем. Импеданс CPE можно выразить при помощи формулы:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n}, \quad (2.3)$$

где ω – угловая частота ($\omega = 2\pi f$), j – мнимая единица, n – экспоненциальный коэффициент, Q – частотно независимый параметр.

Импедансные спектры, представленные в данной работе, содержат экспериментальные данные (отмечены символами) и теоретические кривые, построенные на основе рассчитанных параметров ЭЭС и описывающие с высокой степенью точности экспериментальные результаты (значения параметра χ^2 находятся в интервале $(1,0-1,5) \cdot 10^{-4}$).

2.4.2 Измерение токов гальванической коррозии

Плотность гальванического тока магниевового сплава без покрытия и с покрытиями в контакте с пластинами алюминиевого сплава Д16 были измерены автоматически амперметром с нулевым сопротивлением с использованием потенциостата/гальваностата G300 с электрохимическим мультиплексором ECM8, контролируемым программным обеспечением DC105TM [222] (все – Gamry Instruments, США). В данных экспериментах

применялись двухэлектродные электрохимические ячейки. Образцы помещали в стеклянные сосуды, заполненные 250 мл 3%-го раствора NaCl. В ходе эксперимента раствор не перемешивали. Площадь каждого электрода составляла 2 см² и была ограничена с помощью фторполимерной ленты. Расстояние между электродами равно 2 см. В ходе эксперимента электроды были замкнуты. Значения плотности тока измерялись каждую минуту. Длительность эксперимента составила 10 дней.

2.4.3 Климатические испытания и исследование стойкости покрытий в агрессивных средах

Климатические испытания в камере соляного тумана. Климатические условия влажного морского климата имитировали с помощью камеры соляного тумана (КСТ) модели SP120 (Ascott Analytical, Великобритания). Образцы выдерживали в тумане, полученном с использованием 5%-го раствора NaCl, в течение 7 дней, согласно ГОСТ Р 52763 [252]. Образцы были установлены под углом 75° к горизонту. Давление воздуха распыленного солевого раствора поддерживали в диапазоне 0,4–0,6 МПа. Раствор распылялся в КСТ в течение 15 мин через каждые 45 мин эксперимента. После испытаний все образцы были высушены теплым воздухом, а затем упакованы.

Натурные климатические испытания. Для оценки стойкости покрытий в условиях морского климата (атмосферной коррозии) были проведены климатические испытания образцов в течение трех лет. Стенд с образцами был установлен на территории коррозионной станции ИХ ДВО РАН, находящейся на о-ве Русский на высоте от 0,6 до 15 м над уровнем моря. Климатические параметры бухты Рында зал. Петра Великого, где расположена коррозионная станция, приведены в таблице 2.1.

В соответствии с климатическими параметрами района (таблица 2.1) коррозионная агрессивность атмосферы на станции по ГОСТ 9.039 [253] составляет 6 баллов (умеренно холодный влажный климатический район). По ГОСТ 9.906 [254] станция соответствует двум типам: береговому и надводному стационарному.

Таблица 2.1 – Некоторые климатические параметры района бухты Рында

| Показатель | Средняя | Максимальная | Минимальная |
|----------------------------|---------|--------------|-------------|
| Температура воздуха, °С | 4,6 | 30,6 | -25,6 |
| Относительная влажность, % | 71 | 100,0 | 45 |
| Температура воды, °С | 8,6 | 25,5 | -2,0 |

Стенд с образцами, закрепленными в четырех точках при помощи керамических держателей, был расположен под углом в 45° лицевой стороной к морю на расстоянии 5 м от уреза морской воды. Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 9.906 [254].

Исследование стойкости покрытий в агрессивных средах. Контроль осуществляли по методике, представленной в ГОСТ 9.302-88 [255]. При проведении испытания на поверхность образца наносили 2 капли раствора, в состав которого входили концентрированная соляная кислота HCl ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) и калий хромовокислый K_2CrO_4 . Концентрация компонентов в растворе составляла $250 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ и 30 г/дм^3 [255] соответственно. Объем капли 1 мл. Раствор выдерживали на поверхности в течение 4 мин при температуре 25°C . При этом наблюдали за изменением цвета капли от оранжевого до зеленого.

2.5 Методы исследования механических характеристик формируемых покрытий

2.5.1 Оценка микротвердости покрытий

Микротвердость исследуемых покрытий определяли с помощью динамического ультрамикротвердомера DUN-W201 (Shimadzu, Япония). Благодаря широкому диапазону используемых при тестировании усилий нагрузок (от 0,1 до 1960 мН), возможности варьировать скорость нагружения, данный прибор позволяет оценивать микротвердость тонких слоев, а также регистрировать поведение образца в процессе нагружения и разгрузки.

Оценку и сравнительный анализ упругопластических свойств покрытий проводили с помощью программного обеспечения «Shimadzu DUN Analysis Application v. 2.10». В качестве индентора использовали трехгранную алмазную пирамиду Берковича с углом при вершине 115° . Микротвердость полученных покрытий определяли по формуле:

$$H = \alpha \frac{L}{d^2}, \quad (2.4)$$

где L – прилагаемое усилие (мН), d – глубина проникновения индентора в образец (мкм), α – константа, зависящая от формы индентора (для пирамиды Берковича $\alpha = 37,838$).

2.5.2 Исследование адгезионных характеристик покрытий

Метод скретч-тестирования (метод измерительного царапания)

Адгезионные характеристики покрытий исследовали с помощью установки Revetest RST (CSM Instruments, Швейцария), внесенной в ГРСИ РФ № 45278-10. Оценка

адгезии царапанием проводится измерением критической нагрузки, при которой покрытие на образце разрушается. Данный метод основан на анализе разрушения изучаемой поверхности индентором при нарастающей с заданной скоростью нагрузке. Индентор представляет собой конический алмазный наконечник (типа Роквелла) с радиусом закругления 200 мкм. В процессе испытаний физические параметры регистрируются согласно приложенной нагрузке и длине царапины.

Метод испытания на прочность адгезии покрытия

Оценка прочностных характеристик образцов с различными видами покрытий на поверхности производилась с применением испытательной машины AG-50kN X Plus (Shimadzu, Япония). Предварительно все образцы промывали дистиллированной водой, обезжиривали спиртом и сушили потоком горячего воздуха. Образцы типа «грибок» из титанового сплава с покрытием приклеивали к «грибку» из стали без покрытия при помощи высокопрочного двухкомпонентного адгезива (клея) Scotch-Weld™ EPX™ DP-460. Клей смешивали с отвердителем в пропорции 2:1, затем наносили на поверхность образцов. Склеивание производилось одновременно на всех образцов типа «грибок» по схеме, представленной на рисунке 2.4. Далее склеенные образцы помещали в сушильный шкаф, где сушили в течение 1 ч при температуре 65 °С. Затем образцы остужали в сушильном шкафу до комнатной температуры и выдерживали в течение 24 ч с целью упрочнения клеевого соединения.

Скорость нагружения склеенных «грибков» не более 0,2 мм/мин. Образцы подвергались испытаниям на растяжение со скоростью 0,2 мм/мин.

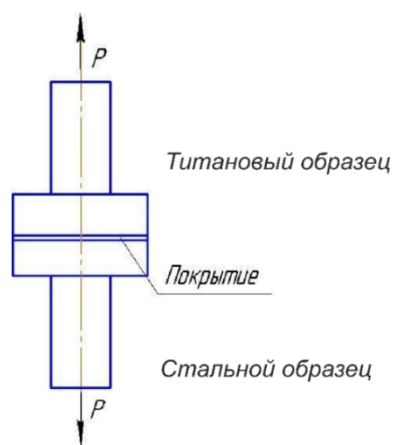


Рисунок 2.4 – Схема испытания прочности сцепления покрытия при отрыве

2.5.3 Трибологические испытания

Трибологические испытания проводили на автоматизированной машине трения Tribometer (CSM Instruments, Швейцария, ГРСИ РФ № 44739-10) по схеме испытания «шарик–диск», при комнатной температуре и скорости скольжения 50 мм/с. Трибологическое поведение покрытий исследовали в режиме сухого трения при нагрузке 10 Н. В качестве контртела использовали корундовый шар. Профиль трека износа покрытий устанавливали с применением профилометра Surtronic 25 (Taylor Hobson Ltd, Великобритания). Таким образом, была получена скорость износа по уравнению:

$$P = \frac{\Delta V_{\text{образца}}}{NF}, \quad (2.5)$$

где P – значение скорости износа, $\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$; $\Delta V_{\text{образца}}$ – потеря объема образца при испытании, мм^3 ; N – длина пробега, мм; F – приложенная нагрузка, Н.

Потеря объема образцов рассчитывалась по формуле:

$$\Delta V = SL, \quad (2.6)$$

где L – длина окружности трека истирания, мм; S – площадь сечения канала износа, мм^2 .

Во всех проведенных экспериментах износ контртела не был обнаружен и не учитывался при расчете.

2.6 Исследование смачиваемости покрытий

Смачиваемость полученных покрытий исследована методом сидячей капли при помощи прибора DSA100 (Krüss, Германия). Метод сидячей капли заключается в измерении оптического контактного угла (КУ) и используется для оценки смачивающих свойств локализованной области твердой поверхности. Суть метода состоит в измерении угла между базовой линией капли и касательной к границе капли согласно методике, изложенной в [256].

В качестве тестовой жидкости использовали 3%-й раствор NaCl, приготовленный на бидистиллированной воде. Для учета гравитационных искажений контура капли под ее собственным весом в данной работе при расчете КУ применялся метод Юнга–Лапласа [256–258]. В соответствии с уравнением Юнга (2.7) существует взаимосвязь между контактным углом γ , поверхностным натяжением жидкости σ_L , межфазным натяжением σ_{SL} между жидкостью и твердым телом и свободной энергией твердой поверхности σ_S :

$$\sigma_S = \sigma_{SL} + \sigma_L \cos \gamma. \quad (2.7)$$

Также в соответствии с уравнением Юнга–Лапласа (2.8) существует взаимосвязь между радиусами кривизны r_1 и r_2 , поверхностным натяжением σ и давлением Лапласа p :

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (2.8)$$

Таким образом, для сидячей капли под действием гравитации кривизна зависит от гидростатического давления, которое является функцией веса жидкости. В то же время радиусы кривизны поверхности изменяются как функция высоты. С помощью метода Юнга–Лапласа параметры системы уравнений, которые моделируют форму сидячей капли, рассчитываются с помощью численного анализа: определяется точка пересечения моделируемого контура с базовой линией (трехфазная точка).

2.7 Методы термического анализа

Изучение термической стабильности исследуемых образцов проводилось на синхронном термоанализаторе серии DTG–60H (Shimadzu, Япония). Реализуемый метод синхронного термического анализа – совмещение термогравиметрии и дифференциального термического анализа. Съемка произведена со скоростью нагрева 5 град/мин в воздушной атмосфере в корундовых тиглях.

2.8 Оценка биоактивности формируемых покрытий

2.8.1 Методика исследования биоактивности образцов *in vitro*

Для исследования ПЭО-покрытий на биологическую активность *in vitro* образцы в лабораторных условиях экспонировали в среде SBF (simulated body fluid) – физиологическом растворе, по качественному и концентрационному составу имитирующем плазму крови человека. SBF-раствор готовили по методике, изложенной в [259]. Состав SBF-раствора включал следующие исходные компоненты (в г/л): NaCl – 8,035; NaHCO₃ – 0,355; KCl – 0,225; K₂HPO₄·3H₂O – 0,231; MgCl₂·6H₂O – 0,331; CaCl₂ – 0,292; Na₂SO₄ – 0,072; деионизированная дистиллированная вода. Корректировка pH раствора (pH = 7,4) осуществлялась добавлением трис-гидроксиметил-аминометана (CH₂OH)₃CNH₂ (6,118 г/л) и раствора 1 М HCl. Образцы выдерживали в течение 6 недель в модельной среде при постоянной температуре 37 ± 0.5 °С с еженедельной заменой раствора на свежий. В качестве травильного раствора для удаления продуктов коррозии перед взвешиванием использовали смесь (200 г/л CrO₃ + 10 г/л AgNO₃).

2.8.2 Изучение морфофункционального состояния дендритных клеток при контакте с формируемыми покрытиями

Оценка клеточного отклика формируемых покрытий была проведена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования Тихоокеанском государственном медицинском университете Министерства здравоохранения Российской Федерации (ФГБОУ ВО ТГМУ Минздрава России) центральной научно-исследовательской лабораторией по руководством д.б.н. Н.Г. Плеховой.

Первичную культуру недифференцированных клеток миелоидного пула получали по методу M.V. Lutz et al. [260] из костного мозга бедренной кости морских свинок путем промывания костномозгового канала средой RPMI-1640 (Sigma, США). Костный мозг гомогенизировали на диссоциаторе (MilteniBiotec, Германия), трижды промывали средой с центрифугированием и переносили в обогащенную среду культивирования. Конечная концентрация клеток составила $8 \cdot 10^6$ в 1 мл среды RPMI-1640, содержащей 0,1 мг/мл гентамицина-К (ООО «БиолоТ», Россия) и 10 % эмбриональной телячьей сыворотки (ООО «БиолоТ», Россия). Клеточную суспензию разносили во флаконы с лектиновым покрытием (контроль) и с образцами имплантатов, инкубировали в течение 3 ч в CO₂-инкубаторе при 37 °С, после чего удаляли неадгезированные клетки. Затем для индукции созревания дендритных клеток (ДК) в среду добавляли 80 нг/мл гранулоцит-моноцитарного колониестимулирующего фактора (ГМ-КСФ) и 20 нг/мл интерлейкина-4 (ИЛ-4, Sigma, США). На третьи сутки проводили повторную цитокиновую стимуляцию и продолжали инкубировать, меняя среду каждые трое суток. Качество культуры оценивалось методом прижизненного наблюдения клеток с помощью фазово-контрастной микроскопии.

Непрямой метод флюоресцирующих антител (нМФА). Монослой клеток выдерживали во влажной камере в течение 30 мин в термостате при 37 °С, затем промывали рабочим буферным раствором с твином в течение 10 мин. Демаскировка неспецифического антигена проводилась путем инкубирования образцов в течение 1 ч в растворе 3 % сывороточного альбумина (Sigma, США) на основе рабочего буфера в объеме 5–10 мкл. Препараты выдерживали во влажной камере в течение 30 мин в термостате при 37 °С, потом промывали рабочим буферным раствором с твином в течение 10 мин. Затем на монослой клеток наносили моноклональные антитела против CD34,

CD38, конъюгированные с фикоэритрином (PE), и против CD14, CD80, CD83, CD86, конъюгированные с флуоресцеином (FITC, Sigma, США). Препараты исследовали с помощью лазерной конфокальной микроскопии в системе LSM510META (Carl Zeiss, Германия); при возбуждении 546 нм для PE и 486 нм для FITC подсчитывали 100 клеток и выражали в процентах количество антигенположительных, а также определяли интенсивность свечения.

2.8.3 Методика исследования биоактивности образцов *in vivo*

Установление влияния биоактивных покрытий на поверхности титановых и магниевых имплантатов на процесс сращения перелома (образования костной мозоли) проведено в Институте терапии и инструментальной диагностики ФГБОУ ВО ТГМУ Минздрава России под руководством д.м.н., проф. В.А. Невзоровой.

Для установления биологических свойств магниевых имплантатов с композиционным кальций-фосфатным покрытием были определены рентгеноморфологические особенности консолидации перелома диафиза трубчатой кости при экспериментальном остеопорозе на фоне интрамедуллярного остеосинтеза. Исследование выполнено на 18 половозрелых крысах-самцах линии Вистар весом 200–250 г, содержащихся в условиях вивария в соответствии с «Санитарными правилами по устройству, оборудованию и содержанию экспериментально-биологических клиник» (от 06.04.1973 № 1045-73). Все эксперименты выполнены с соблюдением правил обращения с лабораторными животными и проведения работ с использованием экспериментальных животных (прил. 3 к приказу от 12.08.1997 № 755 МЗ СССР). Протокол исследования был одобрен независимым междисциплинарным комитетом по этике ФГБОУ ВО ТГМУ Минздрава России.

У всех животных воспроизведена модель остеопороза путем ежедневного внутривенного введения преднизолона в дозе 50 мг/кг под эфирным наркозом в течение 14 дней. Далее у всех животных смоделирован закрытый перелом диафиза правой бедренной кости. Животные были разделены на три группы по 6 особей в каждой. В первой и второй группах фиксация отломков осуществлена методом закрытого интрамедуллярного ретроградного остеосинтеза винтом с рассверливанием костно-мозгового канала (оперативное вмешательство проведено под наркозом – золетил 40 мг/кг массы, внутривенно). Для остеосинтеза в первой группе применены имплантаты – титановый винт без покрытия, во второй – имплантаты из магниевых

сплава МА20 с композиционным покрытием на основе кальций-фосфатного ПЭО-слоя, разработанные и изготовленные в ИХ ДВО РАН. Третья группа животных без установления имплантатов принята в качестве группы сравнения.

Рентгенологическое исследование области консолидации перелома на 30-е и 60-е сутки эксперимента произведено с помощью рентгеновского аппарата Premium Vet (Sedecal, Испания). Оценка результатов выполнена с помощью традиционного описательного подхода и морфометрического анализа полученных изображений с помощью программы *ImageJ* 4.1. В качестве основных показателей морфометрии выбраны толщина кортикального слоя (твердая внешняя оболочка кости) поврежденной конечности (ТКСп), кортикально-медуллярное соотношение (КМС), соотношение толщины кортикального слоя на поврежденной конечности к толщине кортикального слоя на противоположной здоровой (интактной) конечности (ТКСп/ТКСи), ширина склеротической муфты (ШСМ), плотность кортикального слоя в области перелома (ОП-КСп), соотношение оптических плотностей кортикального слоя в области перелома и на интактной конечности (ОП-КСп/ОП-КСи).

Статистический анализ результатов исследования проведен с помощью программного обеспечения Statistica 6.0 (StatSoft, США). Показатели оценены по значению медианы (Me) и квартилей [Q₂₅; Q₇₅]. Поскольку в изучаемых выборках распределение значений по Колмогорову не соответствовало нормальному, для оценки достоверности различий при сравнении двух групп переменных использовали U-критерий Манна–Уитни, трех и более – непараметрический H-критерий Краскела–Уоллиса. Достоверными признаны различия показателей при p-уровне значимости <0,05.

ГЛАВА 3 КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

3.1 Условия приготовления электролитических систем для плазменного электролитического оксидирования

Важнейшим подготовительным этапом формирования композиционных покрытий методом плазменного электролитического оксидирования при использовании нано/микropорошков является создание седиментационно и агрегативно устойчивых суспензий. Природа диспергируемых материалов существенно влияет на поведение их наночастиц в различных средах. Размер частиц, их форма, способ получения, состав среды, наличие стабилизаторов и диспергаторов – все эти факторы необходимо учитывать для создания стабильной электролитической системы.

В работах [261–263] были изучены подходы направленного подбора электролитических систем, содержащих наноразмерные порошки, с целью формирования композиционных ПЭО-покрытий различного функционального назначения. Для формирования КП применяли наночастицы оксида циркония [262, 264, 265], оксида кремния [266–268], нитрида титана [269–272] и композита на основе оксидов циркония и кремния [273].

В данной работе для приготовления дисперсных электролитических систем использовались нанопорошки в сухом виде, поэтому требовалось дезагрегировать агломераты наночастиц в жидкой среде. Различные методы диспергирования предполагают затрату определенной энергии на преодоление сил межмолекулярного взаимодействия и увеличение свободной поверхностной энергии образовавшихся частиц. В то же время не все методы, приемлемые для порошков макро- или микроразмера, могут быть использованы для объектов наноразмерного диапазона. Для наночастиц, которые способны спонтанно собираться в упорядоченные агломераты, необходимы менее жесткие условия диспергирования. Основными причинами слипания наночастиц являются различные слабые силы (межмолекулярные, электростатические, сорбционного взаимодействия, поверхностного натяжения и т.д.), которые в целом стремятся уменьшить общую площадь поверхности наночастиц и, следовательно, их поверхностную энергию. Для преодоления взаимодействий между частицами было выбрано предварительное ультразвуковое диспергирование наночастиц в жидкости. Под

воздействием акустической кавитации в процессе деагрегирования происходит схлопывание пузырьков пара. После схлопывания полости в окружающей жидкости распространяется быстро затухающая сферическая ударная волна, которая приводит к разделению притягивающихся друг к другу частиц.

Для предварительной оценки параметров дисперсности, а также установления влияния ультразвуковой обработки (УЗО) были приготовлены водные суспензии с содержанием частиц $c = 0,1$ г/л. Как показали исследования, последовательное уменьшение размера агрегатов частиц происходило при увеличении количества этапов УЗО до трех, дальнейшая обработка незначительно влияла на изменение размеров частиц и агломератов (рисунок 3.1).

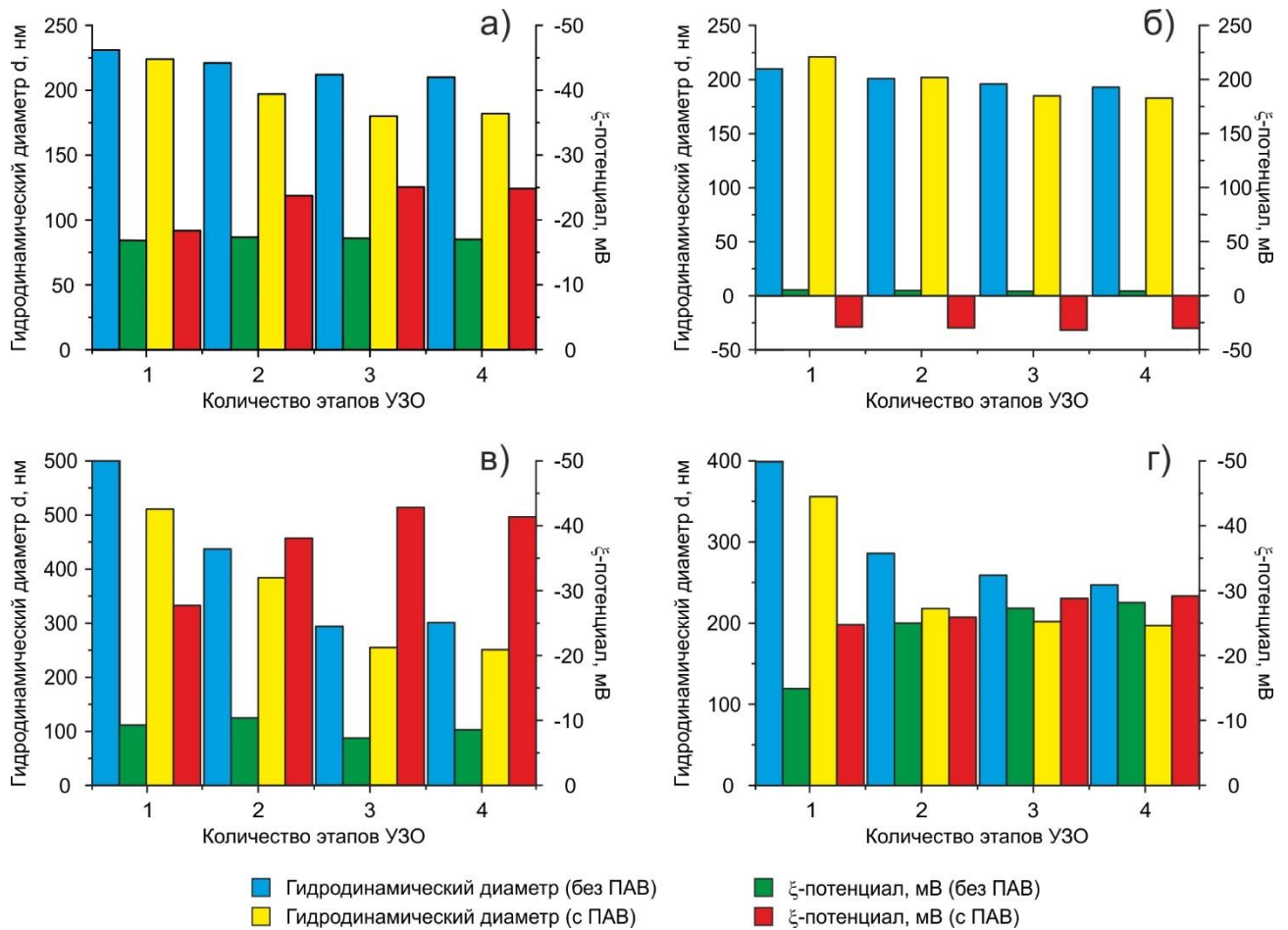


Рисунок 3.1 – Зависимость гидродинамического диаметра и электрокинетического потенциала от количества этапов УЗО суспензий с наночастицами ZrO_2 (а), SiO_2 (б), ZrO_2/SiO_2 (в) и TiN (г)

[261]

После диспергирования полученная электролитическая система крайне нестабильна и через довольно короткое время (20–60 мин) возвращается в

первоначальное состояние с образованием крупных агрегатов наночастиц. Регулировать дисперсность образующихся суспензий, т.е. предотвращать повторное слипание частиц, можно введением в раствор ПАВ, которые за счет адсорбционных сил позволяют существенно уменьшить поверхностную энергию частиц и, следовательно, предотвратить их агломерацию. Более того, использование анионоактивных или катионоактивных ПАВ приводит к изменению электрокинетического потенциала частиц в суспензии. Эффект Ребиндера, сопровождающий действие поверхностно-активных веществ, проявляется в уменьшении межфазной энергии частиц, что приводит к дезагрегированию наночастиц и стабилизации сформированной электролитической системы во времени.

Поскольку в процессе ПЭО рост покрытий, как правило, происходит во время анодной поляризации образца, то в качестве стабилизатора дисперсности в данной работе использовалось анионное поверхностно-активное вещество (АПАВ) – додецилсульфат натрия ($c = 0,1$ г/л). После добавления АПАВ смесь перемешивали в течение 12 ч. Добавление анионоактивного ПАВ в водный электролит обеспечивает частицам суспензии отрицательное значение электрокинетического потенциала и уменьшает разброс показателей размера частиц и ζ -потенциала (рисунок 3.2).

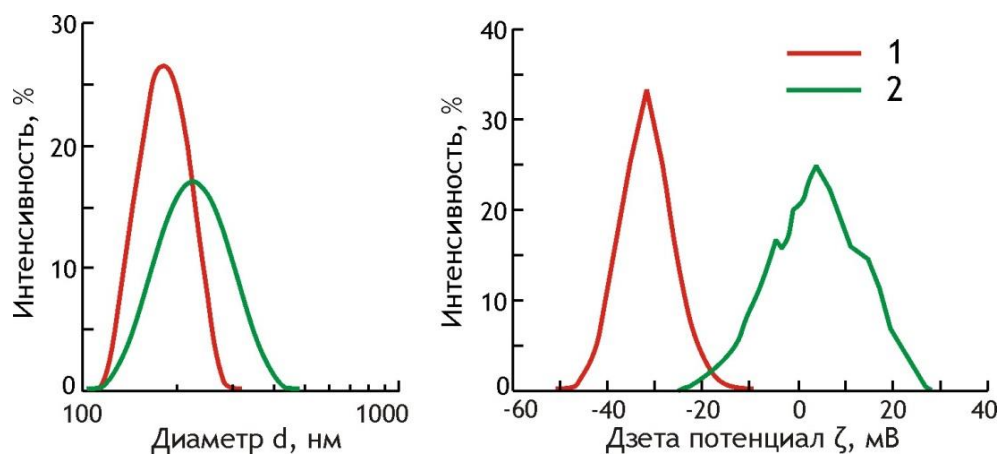


Рисунок 3.2 – Распределение размера и ζ -потенциала частиц в суспензиях SiO_2 с использованием ПАВ (1) и без него (2) [262]

Одним из важнейших параметров, влияющих на величину ζ -потенциала, является значение pH. Для оценки его воздействия было проведено титрование электролитических систем, содержащих наночастицы, с помощью автоматического титратора МРТ-2 с использованием универсальных капиллярных U-образных кювет. В качестве титрующих агентов применяли 0,025 М и 0,25 М растворы HCl и 0,25 М раствор NaOH. Следует

отметить увеличение значений гидродинамического диаметра и электрокинетического потенциала (по абсолютному значению) агрегатов наночастиц ZrO_2 , SiO_2 и ZrO_2/SiO_2 в щелочной среде. Зависимость электрокинетического потенциала характеризуется отрицательными значениями и не имеет изоэлектрической точки. Данный факт обусловлен, скорее всего, действием анионного поверхностно-активного вещества. Значение ζ -потенциала частиц оксидов ZrO_2 в щелочной среде при pH 10,7 составляет $-36,8$ мВ, для частиц SiO_2 $-78,6$ мВ, для ZrO_2/SiO_2 $-48,0$ мВ (рисунок 3.3 а–в) [264, 265].

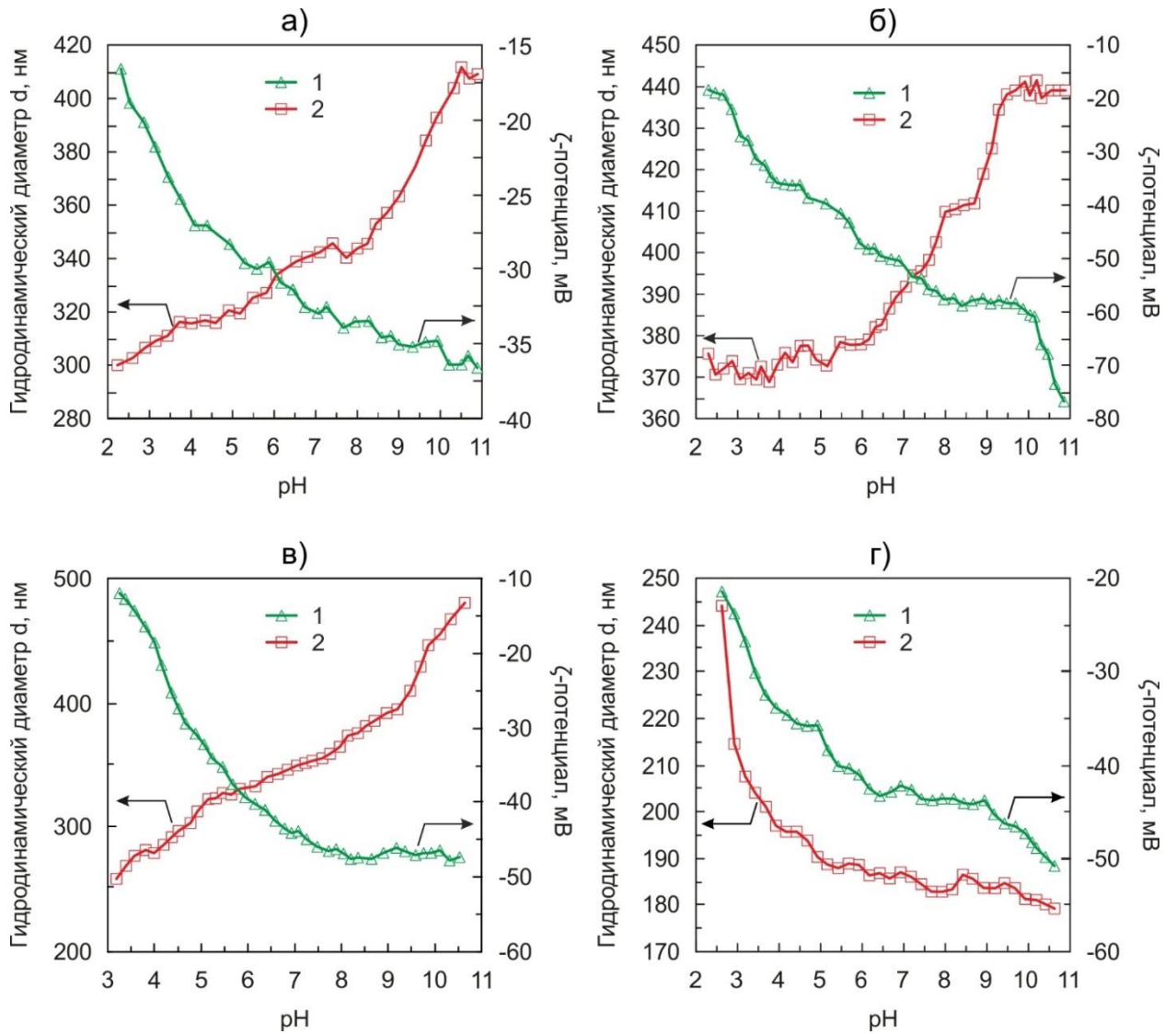


Рисунок 3.3 – Зависимость гидродинамического диаметра (1) и электрокинетического потенциала (2) от pH водной суспензии агрегатов наночастиц ZrO_2 (а), SiO_2 (б), ZrO_2/SiO_2 (в) и TiN (г) [262]

Поведение наночастиц нитрида титана значительно отличается от поведения оксидов циркония и кремния: при увеличении pH снижается как размер частиц, так и их электрокинетический потенциал. Это обусловлено химической природой вещества и его

морфологической структурой: Наименьшие значения фиксировались при рН 10,7: гидродинамический диаметр снизился до 177 нм, а ζ -потенциал до $-51,6$ мВ (рисунок 3.3г).

Снижение ζ -потенциала в щелочной среде является благоприятным условием для стабилизации агрегатов в электролите. При низких значениях рН электрокинетический потенциал не обеспечивает устойчивого состояния системы, что приводит к быстрой седиментации частиц. Это один из факторов, обуславливающих использование при плазменном электролитическом окислении щелочных электролитов.

3.2 Композиционные ПЭО-покрытия, содержащие наночастицы ZrO_2 , SiO_2

В качестве базового выбран электролит, содержащий фторид и силикат натрия [182, 222, 236]. Концентрация наночастиц в рабочем электролите составляла 1, 2, 3 и 4 г/л (см. пп. 2.2.3, *Формирование композиционных ПЭО-покрытий в суспензиях, содержащих наночастицы*). Композиционные ПЭО-покрытия, полученные в электролитах, содержащих соответствующую концентрацию наночастиц ZrO_2 и SiO_2 , обозначены следующим образом: 1 г/л – ПЭО(Z1) и ПЭО(S1); 2 г/л – ПЭО(Z2) и ПЭО(S2); 3 г/л – ПЭО(Z3) и ПЭО(S3); 4 г/л – ПЭО(Z4) и ПЭО(S4) соответственно. Для стабилизации дисперсной системы использовали додецилсульфат натрия с концентрацией $c = 0,5$ г/л.

Все композиционные ПЭО-покрытия были получены в двухстадийном биполярном режиме ПЭО. На рисунке 3.4 показаны формовочные кривые (протоколы) процесса ПЭО магниевое сплава МА8 в базовом электролите и с различными концентрациями наночастиц ZrO_2 и SiO_2 . Первые 25 с поляризации образца нет различий в скорости развертки напряжения (до 100 В). Далее для электролитических систем, содержащих нанопорошки, наблюдается повышение скорости развертки анодного напряжения в сравнении с базовым электролитом. Причем скорость развертки растет с увеличением количества наночастиц в электролите. С ростом скорости развертки анодного напряжения повышается конечное анодное напряжение на первой стадии. Добавление в базовый электролит 4 г/л нанопорошков ZrO_2 или SiO_2 приводит к увеличению конечного напряжения с ~ 275 В (базовый электролит) до ~ 320 В или ~ 335 В соответственно. Также уменьшается абсолютное значение катодного тока. Различий в катодном токе для электролитов с различными концентрациями наночастиц нет.

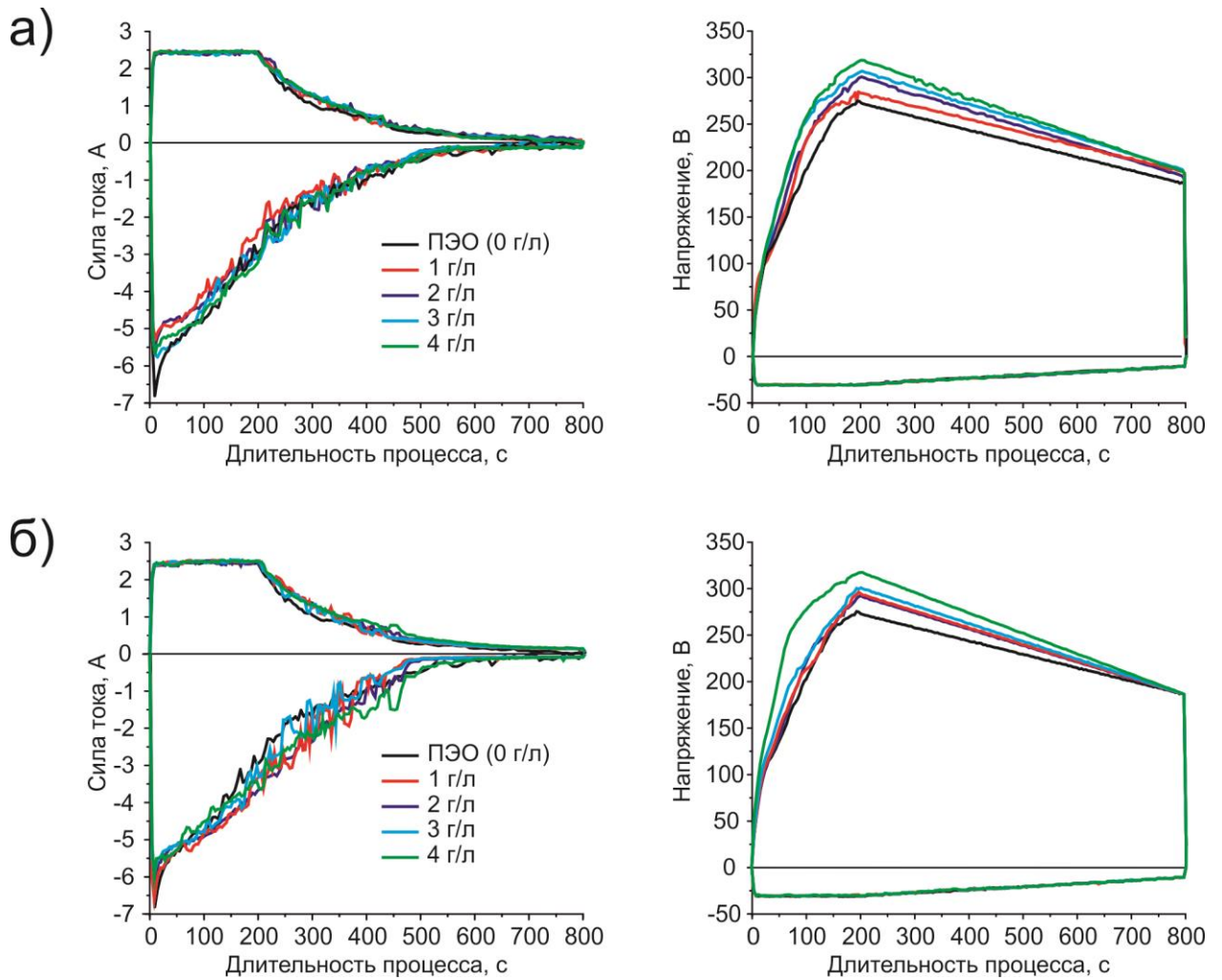


Рисунок 3.4 – Зависимость силы тока и напряжения от длительности процесса ПЭО магниевого сплава МА8 в базовом электролите с различными концентрациями наночастиц ZrO_2 (а) и SiO_2 (б)

Морфология поверхностных слоев, полученных в электролитах, содержащих наночастицы ZrO_2 и SiO_2 , существенно отличается от морфологии базовых ПЭО-покрытий. На рисунке 3.5 показаны профили исследуемых образцов, полученные методом оптической лазерной профилометрии с использованием прибора OSP370.

Анализ параметров топографии поверхности (таблица 3.1) показал, что увеличение концентрации нанопорошков ZrO_2 или SiO_2 в электролите приводит к нелинейному изменению параметров шероховатости. Наблюдается выраженный экстремум (максимум) параметров шероховатости при концентрации 4 г/л наночастиц ZrO_2 или SiO_2 в электролите. Основываясь на этом было принято решение исследовать влияние наночастиц ZrO_2 и SiO_2 на свойства формируемых композиционных ПЭО-покрытий при содержании нанопорошков в электролите 4 г/л.

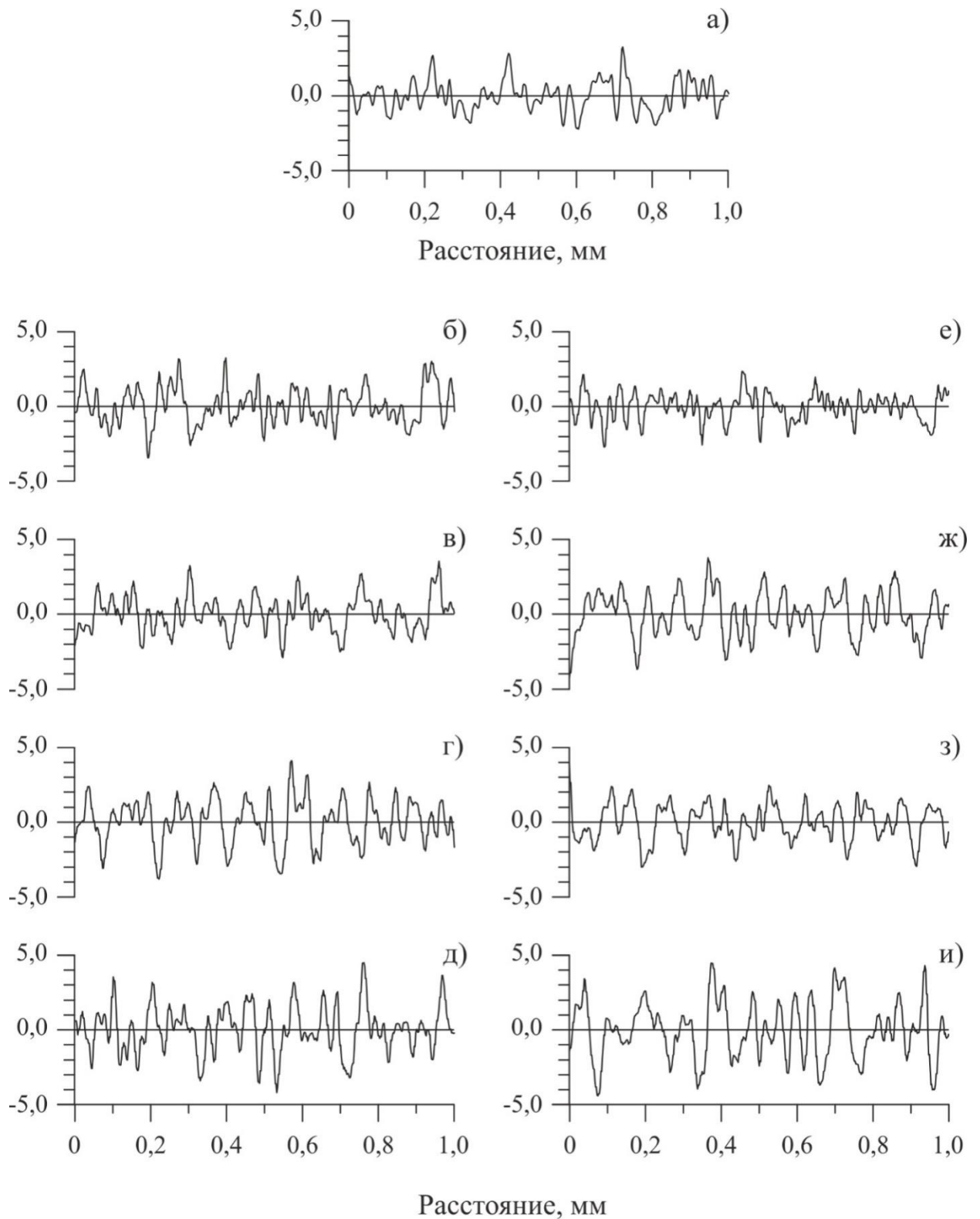


Рисунок 3.5 – Типичные профили рельефа поверхности исследуемых образцов из магниевого сплава МА8 с базовым ПЭО-покрытием (а) и композиционными покрытиями: б – ПЭО(Z1), в – ПЭО(Z2), г – ПЭО(Z3), д – ПЭО(Z4), е – ПЭО(S1), ж – ПЭО(S2), з – ПЭО(S3), и – ПЭО(S4)

Таблица 3.1 – Параметры морфологии поверхности исследуемых образцов из магниевого сплава МА8 с ПЭО-покрытиями, полученными в электролите с наночастицами ZrO_2 и SiO_2 в различной концентрации

| Вид покрытия | R_a , мкм | R_z , мкм | R_t , мкм | R_v , мкм | S_{real}/S_{pr} , % | Толщина, мкм |
|--------------|-----------------|----------------|---------------|---------------|-----------------------|--------------|
| ПЭО-покрытие | $0,75 \pm 0,10$ | $3,9 \pm 0,6$ | $4,8 \pm 0,8$ | $2,4 \pm 0,5$ | $1,67 \pm 0,09$ | 19 ± 2 |
| ПЭО(Z1) | $0,73 \pm 0,05$ | $4,0 \pm 0,3$ | $5,1 \pm 0,3$ | $2,5 \pm 0,3$ | $1,68 \pm 0,10$ | 20 ± 3 |
| ПЭО(Z2) | $0,74 \pm 0,1$ | $4,2 \pm 0,6$ | $5,1 \pm 0,7$ | $2,5 \pm 0,6$ | $1,91 \pm 0,11$ | 23 ± 3 |
| ПЭО(Z3) | $0,83 \pm 0,1$ | $4,2 \pm 0,7$ | $5,5 \pm 0,9$ | $2,8 \pm 0,5$ | $1,95 \pm 0,09$ | 24 ± 4 |
| ПЭО(Z4) | $0,87 \pm 0,1$ | $4,6 \pm 0,7$ | $6,3 \pm 1,1$ | $3,0 \pm 0,5$ | $2,02 \pm 0,09$ | 24 ± 4 |
| ПЭО(S1) | $0,77 \pm 0,05$ | $4,25 \pm 0,5$ | $5,4 \pm 0,7$ | $2,7 \pm 0,4$ | $2,30 \pm 0,59$ | 20 ± 3 |
| ПЭО(S2) | $0,99 \pm 0,09$ | $5,23 \pm 0,7$ | $6,6 \pm 0,7$ | $3,1 \pm 0,5$ | $2,36 \pm 0,42$ | 20 ± 3 |
| ПЭО(S3) | $1,17 \pm 0,08$ | $5,85 \pm 0,6$ | $7,8 \pm 0,8$ | $4,1 \pm 0,8$ | $3,21 \pm 0,27$ | 20 ± 3 |
| ПЭО(S4) | $1,45 \pm 0,14$ | $7,55 \pm 0,8$ | $9,1 \pm 0,9$ | $4,3 \pm 0,6$ | $4,18 \pm 0,12$ | 21 ± 3 |

Для более детального изучения композиционных ПЭО-покрытий дальнейший анализ проведен на образцах с поверхностными слоями, полученными в электролитах с концентрацией 4 г/л наночастиц ZrO_2 и SiO_2 – ПЭО(Z4) и ПЭО(S4) соответственно. Топологию поверхности в плоскости полученных ПЭО-покрытий изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа. На этом же приборе определяли содержание элементов на поверхности покрытия методом энергодисперсионной спектроскопии.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, морфология поверхностных слоев, полученных с использованием частиц ZrO_2 и SiO_2 , различна (рисунок 3.6). Поверхность ПЭО-покрытия, содержащего наночастицы оксида циркония (рисунок 3.6б), более развитая, чем поверхность покрытия с частицами оксида кремния (рисунок 3.6в).

Анализ СЭМ-изображений при помощи программного обеспечения *ImageJ* позволил оценить пористость сформированных слоев. ПЭО-покрытия, полученные в электролите без использования нанопорошков (базовом), имели пористость 2,89 %, а ПЭО(Z4) и ПЭО(S4) – 2,17 и 1,61 % соответственно. При наименьшей пористости, ПЭО(S4)-покрытие за счет большей развитости поверхности (наличие выступов) имеет наибольшую величину шероховатости ($R_a = 1,45$ мкм) по сравнению с базовым ($R_a = 0,75$ мкм) и ПЭО(Z4)-покрытием ($R_a = 0,87$ мкм).

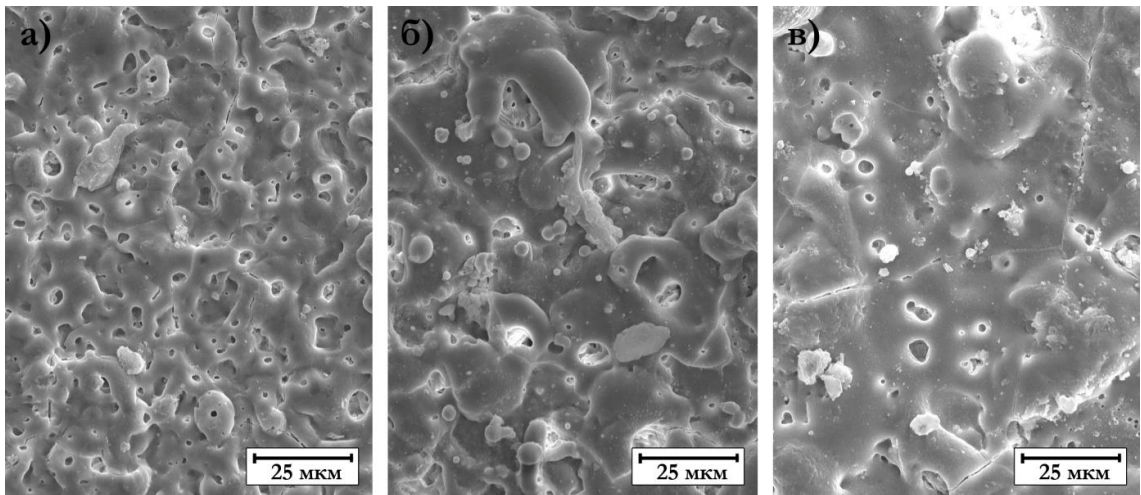


Рисунок 3.6 – СЭМ-изображения поверхности образцов из магниевого сплава МА8 с ПЭО-покрытиями базовым (а), ПЭО(Z4) (б) и ПЭО(S4) (в) [261]

Состав образцов с базовыми ПЭО-покрытиями включает периклаз (MgO) и форстерит (Mg_2SiO_4), а также магний (рисунок 3.7). Наличие данных веществ является следствием взаимодействия компонентов электролита с материалом подложки в ходе процесса оксидирования и обусловлено протеканием реакций, представленных ниже.

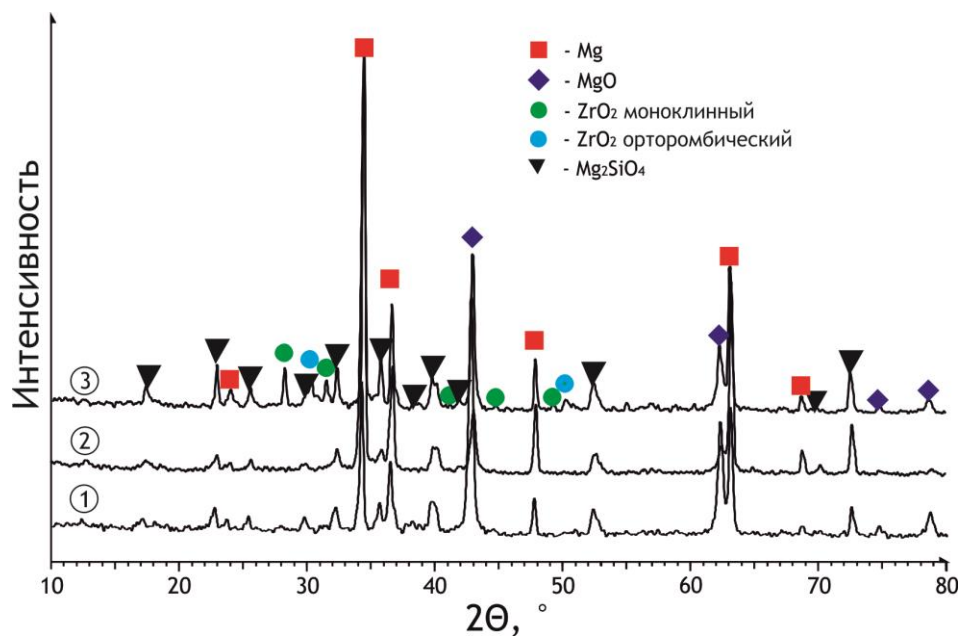


Рисунок 3.7 – Рентгеновские дифрактограммы поверхности образцов из магниевого сплава МА8 с ПЭО-покрытиями базовым (1), ПЭО(Z4) (2) и ПЭО(S4) (3) [261]

В ходе электролиза воды, выделения кислорода и растворения магниевого сплава на поверхности образца образуется оксидсодержащая пленка:



Ортосиликат натрия, находящийся в составе электролита, подвергается гидролизу с образованием ортокремниевой кислоты, которая под воздействием плазменных разрядов разлагается на диоксид кремния и воду:



Далее SiO_2 взаимодействует с MgO , в результате чего формируется ортосиликат магния:



Более детально процессы формирования ПЭО-покрытия в силикатно-фторидном электролите описаны в работе [222].

Вводимые в электролит для оксидирования наночастицы диоксида кремния являются изначально рентгеноаморфными. Кремний, кроме того, входит в состав самого электролита, а следовательно, попадает в ПЭО-покрытие еще и из электролита. Поэтому установить интенсивность внедрения наночастиц SiO_2 в состав покрытий методами фазового анализа было затруднительно.

Введение в состав электролита наноразмерных частиц оксида циркония, как следует из анализа рентгеновских дифрактограмм, при плазменном электролитическом оксидировании магниевого сплава МА8 приводит к внедрению в состав поверхностных слоев частиц в исходном химическом состоянии (рисунок 3.7). Данный факт, скорее всего, обусловлен использованием «мягкого» двухстадийного процесса поляризации, при котором наночастицы из электролитической системы вплавляются в поверхность гетерооксидного слоя.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) был изучен химический состав исследуемых оксидных слоев. На основе анализа полученных методом РФЭС экспериментальных данных для всех изучаемых поверхностных структур (таблица 3.2) установлено, что внедрение наночастиц происходит по инертному варианту. Цирконий и кремний находятся в окисленном состоянии ZrO_2 и SiO_2 соответственно.

С помощью рентгеновского флуоресцентного анализа была установлена неоднородность состава ПЭО-покрытия. В таблице 3.3 представлено содержание элементов в покрытиях в зависимости от использованного электролита. Концентрация кремния в поверхностных слоях, полученных в электролите с наночастицами диоксида кремния, увеличилась до 27,9 масс. % по сравнению с 18,5 масс. % для ПЭО-покрытия в

исходном электролите. Количество циркония в ПЭО(Z4)-покрытии достигало 1,7 масс. %. Аналогичная тенденция увеличения содержания вводимых элементов в поверхностном слое подтверждается данными ЭДС (рисунок 3.8) [265].

Таблица 3.2 – Энергия связи электронов и концентрация основных элементов (в скобках) в поверхностных слоях ПЭО-покрытий, сформированных в электролитах с частицами ZrO_2 и SiO_2

| Поверхность покрытия | Na 2s | F 1s | O 1s | C 1s | Zr 3p | Si 2p | Mg 2s |
|--|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|
| ПЭО(Z4)-покрытие | | | | | | | |
| Исходная | 1071,7 [1,7] | 685,3 [3,9] | 532,0 [28,8] | 285,0 [48,7] | 182,8 [0,1] | 102,8 [7,2] | 91,3 [9,5] |
| После Ag^+ травления в течение 5 мин | 1073,0 [2,8] | 686,7 [6,8] | 532,7 [41,9] | 285,0 [15,2] | 183,6 [0,5] | 103,6 [16,5] | 90,5 [16,4] |
| ПЭО(S4)-покрытие | | | | | | | |
| Исходная | 1071,8 [2,4] | 685,1 [3,1] | 532,0 [36,9] | 285,0 [29,9] | – | 102,9 [12,5] | 89,6 [15,2] |
| После Ag^+ травления в течение 5 мин | 1072,9 [3,1] | 686,6 [4,5] | 532,7 [48,0] | 285,0 [4,0] | – | 103,7 [21,2] | 90,5 [19,2] |

Таблица 3.3 – Элементный состав ПЭО-покрытий, полученных в электролитах с наночастицами ZrO_2 , SiO_2 [261]

| Вид ПЭО-покрытия | Элемент, масс. % | | | | | | |
|------------------|------------------|------|------|-----|-----|-----|--------|
| | Mg | O | Si | Zr | Na | Mn | Другие |
| ПЭО-покрытие | 37,8 | 38,4 | 18,5 | – | 1,2 | 3,0 | 1,1 |
| ПЭО(Z4) | 36,6 | 36,6 | 19,1 | 1,7 | 1,9 | 3,5 | 0,6 |
| ПЭО(S4) | 28,2 | 37,2 | 27,9 | – | 2,5 | 2,9 | 1,3 |

Из анализа поляризационных кривых (рисунок 3.9) следует вывод о существенном положительном влиянии слоя, сформированного с помощью наноразмерных материалов, на коррозионные свойства образцов из магниевого сплава. Токи свободной коррозии (I_c) образцов с ПЭО-покрытиями, содержащими наночастицы, снизились в 1,5–2 раза по сравнению с исходным (таблица 3.4), а поляризационное сопротивление, например, для ПЭО(Z4)-покрытия увеличилось более чем в 2 раза. Основными причинами улучшения защитных свойств покрытий с наночастицами можно считать меньшую пористость композиционного слоя и меньшую развитость его поверхности [265].

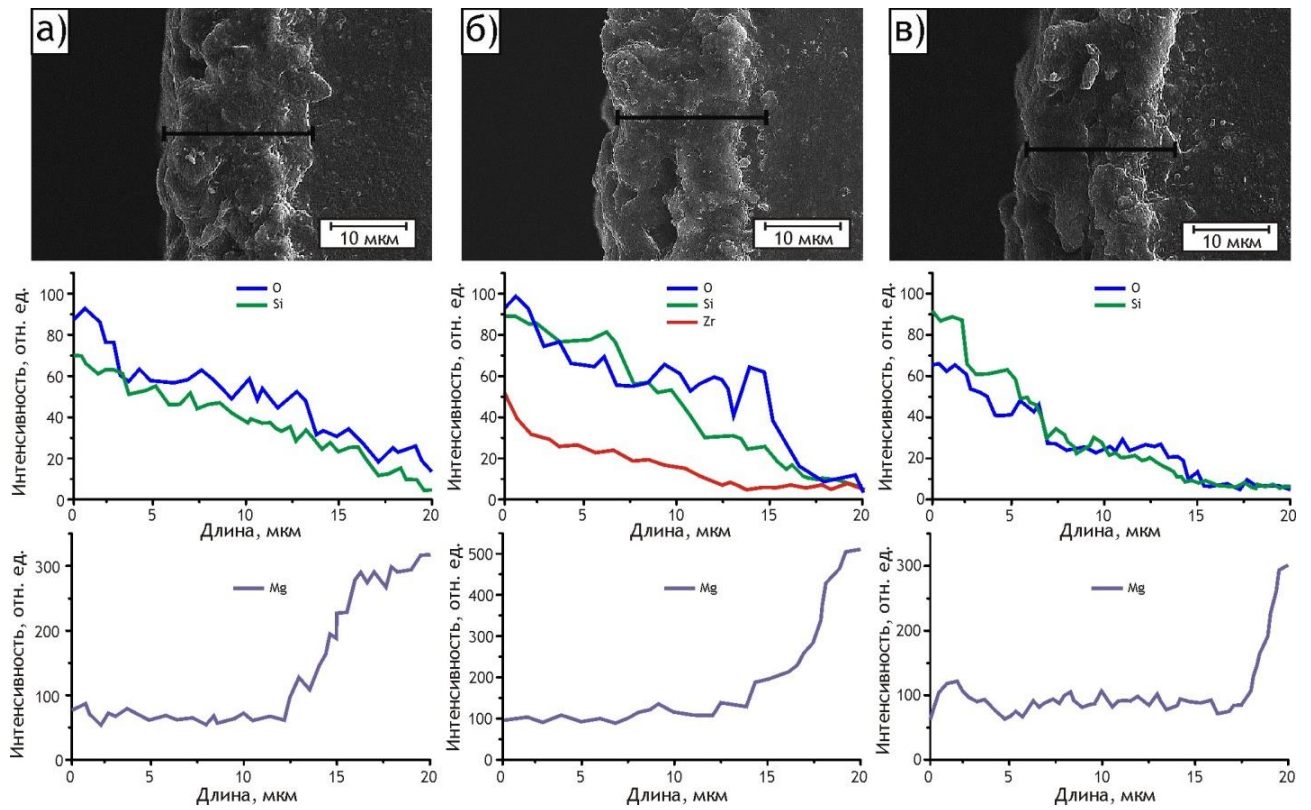


Рисунок 3.8 – СЭМ-изображение поперечного шлифа с ПЭО-покрытиями базовым (а), ПЭО(Z4) (б) и ПЭО(S4) (в). Под фотографиями приведены данные ЭДС по распределению основных элементов по толщине покрытия [261]

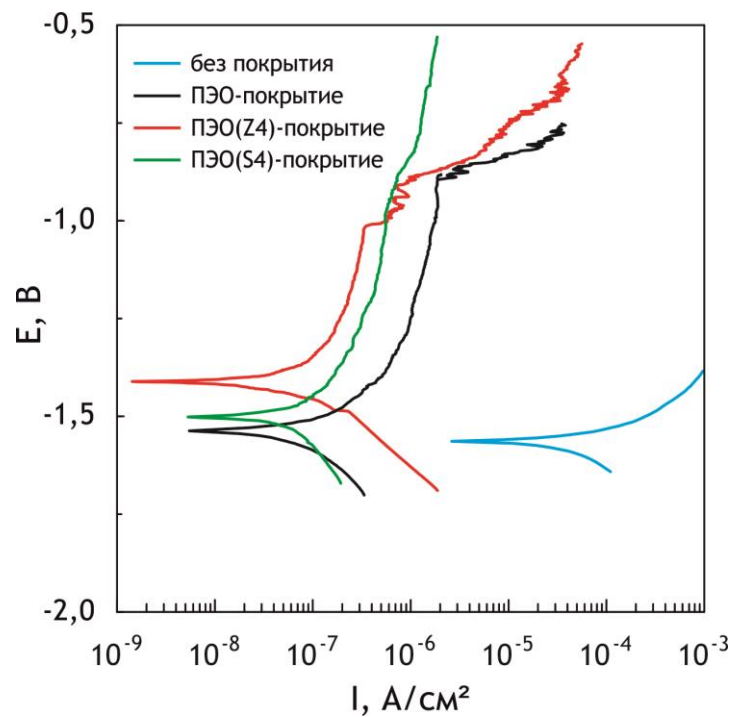


Рисунок 3.9 – Поляризационные кривые для образцов из магниевого сплава МА8 без покрытия и с ПЭО-покрытиями базовым, ПЭО(Z4) и ПЭО(S4) [266]

Таблица 3.4 – Основные коррозионные характеристики ПЭО-покрытий, полученных в электролитах с наночастицами ZrO_2 , SiO_2 [266]

| Вид покрытия | I_c , A/cm^2 | R_p , $\Omega \cdot cm^2$ | E_c , В |
|----------------------|---------------------|-----------------------------|-----------|
| Без покрытия | $1,1 \cdot 10^{-5}$ | $3,6 \cdot 10^3$ | -1,56 |
| Базовое ПЭО-покрытие | $1,1 \cdot 10^{-7}$ | $2,4 \cdot 10^5$ | -1,52 |
| ПЭО(Z4) | $5,3 \cdot 10^{-8}$ | $4,9 \cdot 10^5$ | -1,42 |
| ПЭО(S4) | $8,2 \cdot 10^{-8}$ | $3,2 \cdot 10^5$ | -1,50 |

Влияние наноразмерных материалов, входящих в состав ПЭО-покрытий, на их электрохимические свойства, а также на состояние границы раздела гетерооксидный слой / электролит оценивали методом электрохимической импедансной спектроскопии.

Анализ импедансных спектров (рисунок 3.10), полученных для разных гетерооксидных слоев, свидетельствует о существенных различиях электрохимических свойств композиционных ПЭО-покрытий.

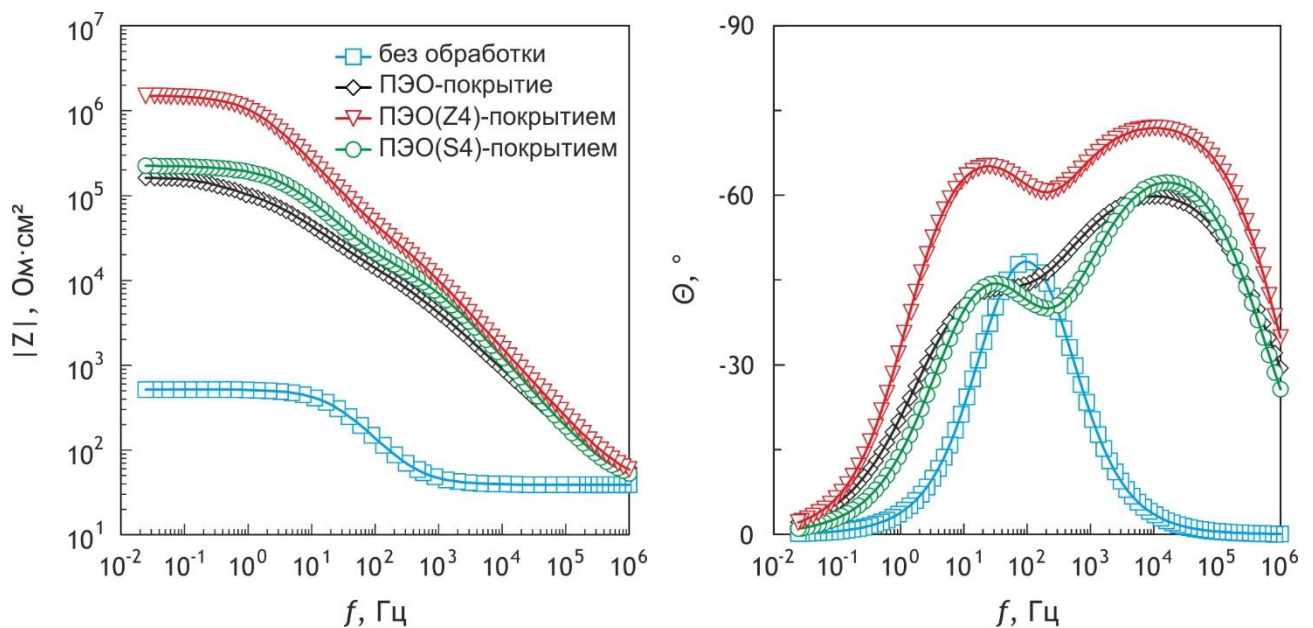


Рисунок 3.10 – Диаграммы Бode для образцов из магниевого сплава МА8 без покрытия и с ПЭО-покрытиями базовым, ПЭО(Z4) и ПЭО(S4). Символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные спектры [266]

Структурное моделирование предполагаемых процессов на базе экспериментальных данных электрохимической импедансной спектроскопии основывается на системном подходе, при котором исследуемый объект рассматривается как эквивалентная электрическая схема, включающая в себя элементы, характеризующие фазовую границу раздела электрод / электролит. Анализируя полученные импедансные

спектры, можно сделать вывод, что граница раздела ПЭО-покрытие / электролит может быть адекватно смоделирована эквивалентной электрической схемой с двумя R - CPE -цепочками (рисунок 1.12).

Результаты расчета параметров путем моделирования экспериментальных импедансных спектров согласно предложенной схеме представлены в таблице 3.5. Внедрение наночастиц в ПЭО-покрытие (рисунок 3.10) увеличивает значение модуля импеданса $|Z|_{f \rightarrow 0}$ Гц с $1,4 \cdot 10^5$ до $1,8 \cdot 10^6$ Ом·см². Высокие значения показателя степени n (близкие к единице) для обоих элементов постоянного сдвига фаз свидетельствуют о емкостном характере предлагаемых CPE . Из анализа данных таблицы 3.5 следует, что предэкспоненциальный множитель Q_1 в CPE_1 , являющийся аналогом геометрической емкости, уменьшается для покрытий, содержащих наноразмерные материалы, что может быть объяснено увеличением толщины гетерооксидного слоя. Характер изменения сопротивления R_1 , отвечающего за сопротивление электролита в порах, указывает на сложное разветвленное строение пористой части ПЭО(S4). Следует отметить, что при внедрении наночастиц в состав покрытия толщина беспористого слоя увеличивается, о чем свидетельствует уменьшение Q_2 в CPE_2 в 1,3 раза для ПЭО(S4)-покрытия и на порядок для ПЭО(Z4)-покрытия по сравнению с базовым ПЭО-слоем. Значения сопротивления беспористого слоя (R_2) подтверждают эту тенденцию.

Таблица 3.5 – Расчетные параметры элементов эквивалентных электрических схем ($|Z|_{f \rightarrow 0}$ Гц, Ом·см²; R , Ом·см²; Q , Ом⁻¹·см⁻²·сⁿ) для композиционных ПЭО-покрытий, полученных в электролитах с наночастицами ZrO₂, SiO₂ [266]

| Вид покрытия | $ Z _{f \rightarrow 0}$ Гц | R_1 | CPE_1 | | R_2 | CPE_2 | |
|----------------------|----------------------------|-------------------|----------------------|-------|-------------------|----------------------|-------|
| | | | Q_1 | n_1 | | Q_2 | n_2 |
| Без покрытия | $1,8 \cdot 10^3$ | – | – | – | $4,8 \cdot 10^2$ | $3,3 \cdot 10^{-5}$ | 0,85 |
| Базовое ПЭО-покрытие | $1,4 \cdot 10^5$ | $1,91 \cdot 10^4$ | $4,09 \cdot 10^{-7}$ | 0,72 | $1,20 \cdot 10^5$ | $9,98 \cdot 10^{-7}$ | 0,77 |
| ПЭО(Z4) | $1,8 \cdot 10^6$ | $5,94 \cdot 10^4$ | $6,54 \cdot 10^{-8}$ | 0,83 | $1,45 \cdot 10^6$ | $5,92 \cdot 10^{-8}$ | 0,83 |
| ПЭО(S4) | $2,6 \cdot 10^5$ | $2,13 \cdot 10^4$ | $2,45 \cdot 10^{-7}$ | 0,73 | $2,45 \cdot 10^5$ | $7,83 \cdot 10^{-7}$ | 0,69 |

Из анализа результатов испытаний динамической микротвердомерии (рисунок 3.11, таблица 3.6) следует, что слои, содержащие наночастицы, тверже, чем ПЭО-покрытия, сформированные в базовом электролите ($H_{\mu} = 2,1$ ГПа). Наилучший результат показали ПЭО(Z4)-покрытия, значение микротвердости для них увеличилось в 2 раза, до

4,2 ГПа. Это связано с морфологией поверхностного слоя. Значение модуля Юнга для ПЭО(Z4)-покрытий также максимально, что говорит о большей устойчивости их к растяжению и сжатию в области упругой деформации [266, 267, 274].

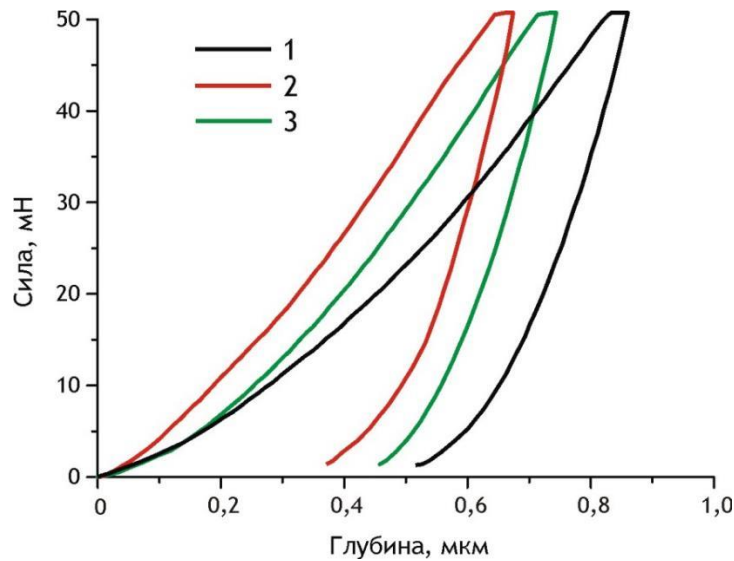


Рисунок 3.11 – Нагрузочно-разгрузочная динамическая зависимость изменения глубины проникновения индентора в ПЭО-покрытие от прилагаемой нагрузки:

базовое ПЭО-покрытие (1), ПЭО(Z4) (2) и ПЭО(S4) (3) [266]

Таблица 3.6 – Микротвердость и модуль Юнга композиционных ПЭО-покрытий, полученных в электролитах с наночастицами ZrO_2 , SiO_2 [266]

| Вид ПЭО-покрытия | Универсальная микротвердость, ГПа | Модуль Юнга, ГПа |
|------------------|-----------------------------------|------------------|
| Базовое | $2,1 \pm 0,3$ | 60 ± 5 |
| ПЭО(Z4) | $4,2 \pm 0,8$ | 102 ± 5 |
| ПЭО(S4) | $3,8 \pm 0,2$ | 99 ± 5 |

Адгезионные свойства покрытий оценивали методом скретч-тестирования (рисунок 3.12). В процессе испытаний физические параметры регистрируются согласно приложенной нагрузке и длине царапины. При проведении испытания одновременно регистрировались несколько параметров: фактическая приложенная нагрузка (рисунок 3.12, кривая 1), глубина проникновения индентора при нагрузке вглубь исследуемого материала (кривая 2), уровень сигнала акустической эмиссии (кривая 3), а также сила трения индентора по образцу под нагрузкой (кривая 4). Для определения упругопластических свойств материала покрытия после снятия приложенной нагрузки

(кривая 5) проводили повторное снятие профиля следа индентора. Значения нагрузки L_{c2} , при которой появляются первые сколы на поверхности покрытий (рисунок 3.12), для слоев с наночастицами более чем на 10 % выше, чем для слоев без них. Значение нагрузки L_{c3} , при которой происходит истирание пленки до металла (рисунок 3.12), варьирует для разных покрытий от 13,8 до 14,3 Н (таблица 3.7). Наилучший результат показало покрытие, сформированное в электролите с частицами ZrO_2 . Разброс показателей для всех видов покрытий минимален и не превышает 5 % [262].

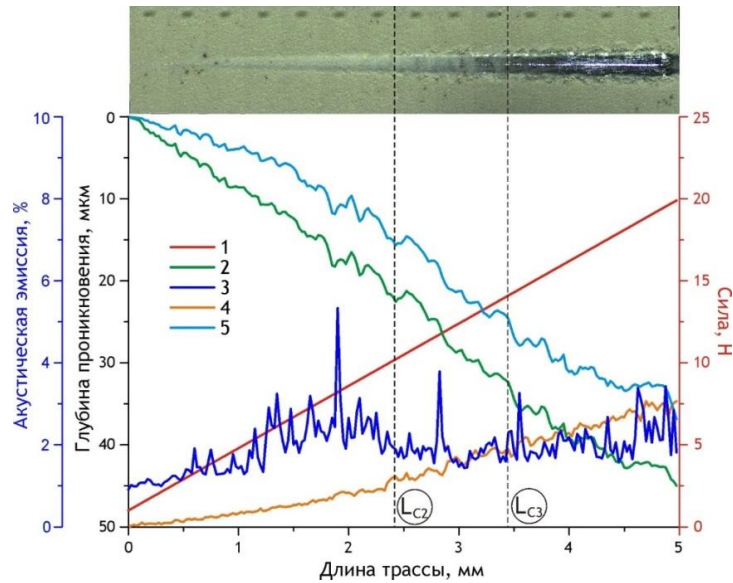


Рисунок 3.12 – Данные скретч-тестирования для образца с ПЭО(Z4)-покрытием и внешний вид царапины после проведения эксперимента. Пунктирными линиями отмечено значение нагрузки, при которой происходит отслаивание участков покрытия (L_{c2}) и пластичное истирание покрытия до металлической подложки (L_{c3}). 1 – прикладываемая нагрузка, 2 – глубина проникновения индентора при нагрузке, 3 – акустическая эмиссия, 4 – сила трения, 5 – остаточная глубина проникновения индентора после снятия нагрузки [266]

Таблица 3.7 – Механические характеристики композиционных ПЭО-покрытий, полученных в электролитах с наночастицами ZrO_2 , SiO_2 , определенные методом скретч-тестирования [266]

| Вид ПЭО-покрытия | L_{c2} , Н | L_{c3} , Н |
|------------------|---------------|----------------|
| Базовое | $8,4 \pm 0,5$ | $13,8 \pm 0,2$ |
| ПЭО(Z4) | $9,4 \pm 0,7$ | $14,3 \pm 0,7$ |
| ПЭО(S4) | $9,3 \pm 0,4$ | $13,9 \pm 0,7$ |

На рисунке 3.13 представлены кривые динамики коэффициента трения μ в зависимости от количества циклов испытаний до момента полного истирания покрытия

до металла. Тенденция положительного влияния внедрения исследуемых наноматериалов в состав покрытий на их механические свойства сохраняется (рисунок 3.13, таблица 3.8). Износ покрытий, содержащих наночастицы, меньше, чем у образцов, полученных без наночастиц. ПЭО(Z4)-покрытие имеет величину шероховатости близкую к базовому ПЭО-покрытию, но бóльшую микротвердость, благодаря чему выдерживает большее (в 1,4 раза) количество циклов нагрузки по сравнению с базовым ПЭО-слоем. Наблюдается неравномерный абразивный износ трущейся пары, сопровождающийся выносом продуктов износа из канавки и их накоплением по краям канавки. Следует отметить, что угол наклона кривой значений коэффициента трения для покрытий, полученных в электролитах с наночастицами, меньше, чем для базового ПЭО-покрытия. Данный факт связан с различной морфологией и химическим составом исследуемых покрытий [264].

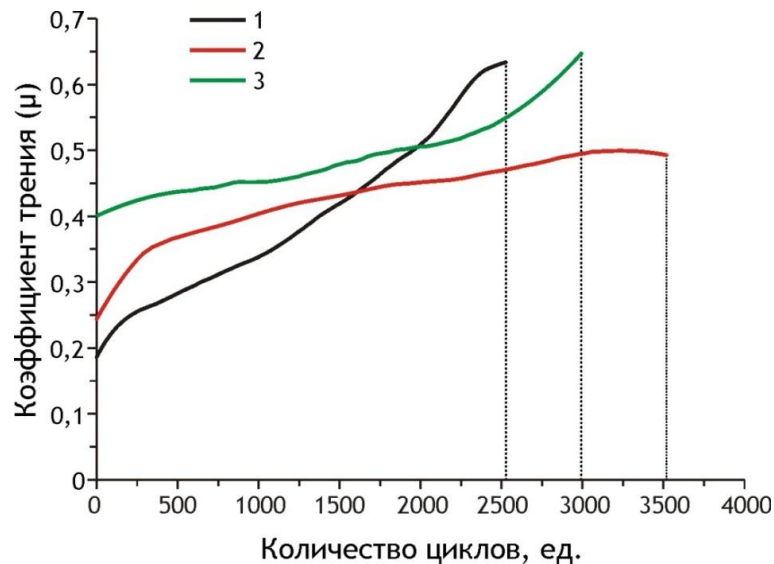


Рисунок 3.13 –Изменения коэффициента трения μ пары корундовый шар / покрытие в процессе испытания износостойкости образцов из магниевого сплава МА8 с ПЭО-покрытиями: базовым (1), ПЭО(Z4) (2) и ПЭО(S4) (3) [266]

Таблица 3.8 – Трибологические свойства композиционных ПЭО-покрытий, полученных в электролитах с наночастицами ZrO_2 , SiO_2 [266]

| Тип образца | Износ, $mm^3/(H \cdot m)$ | Количество циклов, ед. |
|----------------------|-------------------------------|------------------------|
| Без покрытия | $(5,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ | – |
| Базовое ПЭО-покрытие | $(4,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ | 2560 ± 231 |
| ПЭО(Z4)-покрытие | $(2,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | 3540 ± 286 |
| ПЭО(S4)-покрытие | $(3,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 2970 ± 273 |

3.3 Композиционные ПЭО-покрытия, содержащие наночастицы композита ZrO_2/SiO_2

Композит наночастиц ZrO_2/SiO_2 является перспективным материалом для модификации поверхности с целью улучшения характеристик обрабатываемых металлов и сплавов из-за высокой химической стабильности и механических свойств диоксида циркония и диоксида кремния.

Основываясь на полученных ранее результатах и подходах [261, 262, 264, 267] по композиционным ПЭО-покрытиям, содержащим отдельно наночастицы ZrO_2 и SiO_2 , в данной работе исследованы покрытия, формируемые плазменным электролитическим оксидированием с использованием частиц композита ZrO_2/SiO_2 . Было проведено изучение свойств покрытий, сформированных на магниевом сплаве МА8 в электролитах, содержащих частицы с концентрацией 2, 4 и 6 г/л. ПЭО-покрытия, полученные в электролитах с соответствующей концентрацией наночастиц ZrO_2/SiO_2 , обозначены следующим образом: 2 г/л – ПЭО(ZS2); 4 г/л – ПЭО(ZS4); 6 г/л – ПЭО(ZS6) [275]. Протекание процесса формирования ПЭО-покрытий с использованием композитных частиц аналогичен процессу ПЭО при использовании исходных частиц оксидов кремния или циркония (рисунок 3.4).

Анализ данных сканирующей электронной микроскопии выявил разницу в морфологических особенностях поверхности (рисунок 3.14а,в,д,ж) и поперечных шлифов (рисунок 3.14б,г,е,з) ПЭО-слоев, полученных в электролитах с различным содержанием наночастиц ZrO_2/SiO_2 и без них. На поверхности покрытий с наночастицами наблюдаются «новообразования» (рисунок 3.14в,д,ж), которые являются результатом сплавления агломератов частиц в материал покрытия в процессе плазменного электролитического оксидирования. Анализ результатов ЭДС подтверждает наличие в данных областях циркония (рисунок 3.15) как одного из элементов используемого в составе электролита порошка. Кремний в данном случае входит в покрытие не только из твердой фазы, но и из водного раствора электролита.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии подтверждается внедрение композитных частиц в поверхностные оксидные слои. Вид обзорного спектра для ПЭО-покрытия, сформированного в электролите с концентрацией частиц 4 г/л, и интерпретация полученных методом РФЭС экспериментальных данных представлены на рисунке 3.16 и в таблице 3.9 соответственно. Из анализа данных РФЭС (рисунок 3.16)

установлено, что в верхнем слое образца кремний в основном находится в окисленном состоянии (SiO_2), однако часть кремния может быть в менее окисленном виде (SiO). Для установления количественного и качественного элементного анализа верхний слой покрытия был удален Ag^+ травлением. После этого наблюдалось существенное увеличение содержания основных элементов (таблица 3.9).

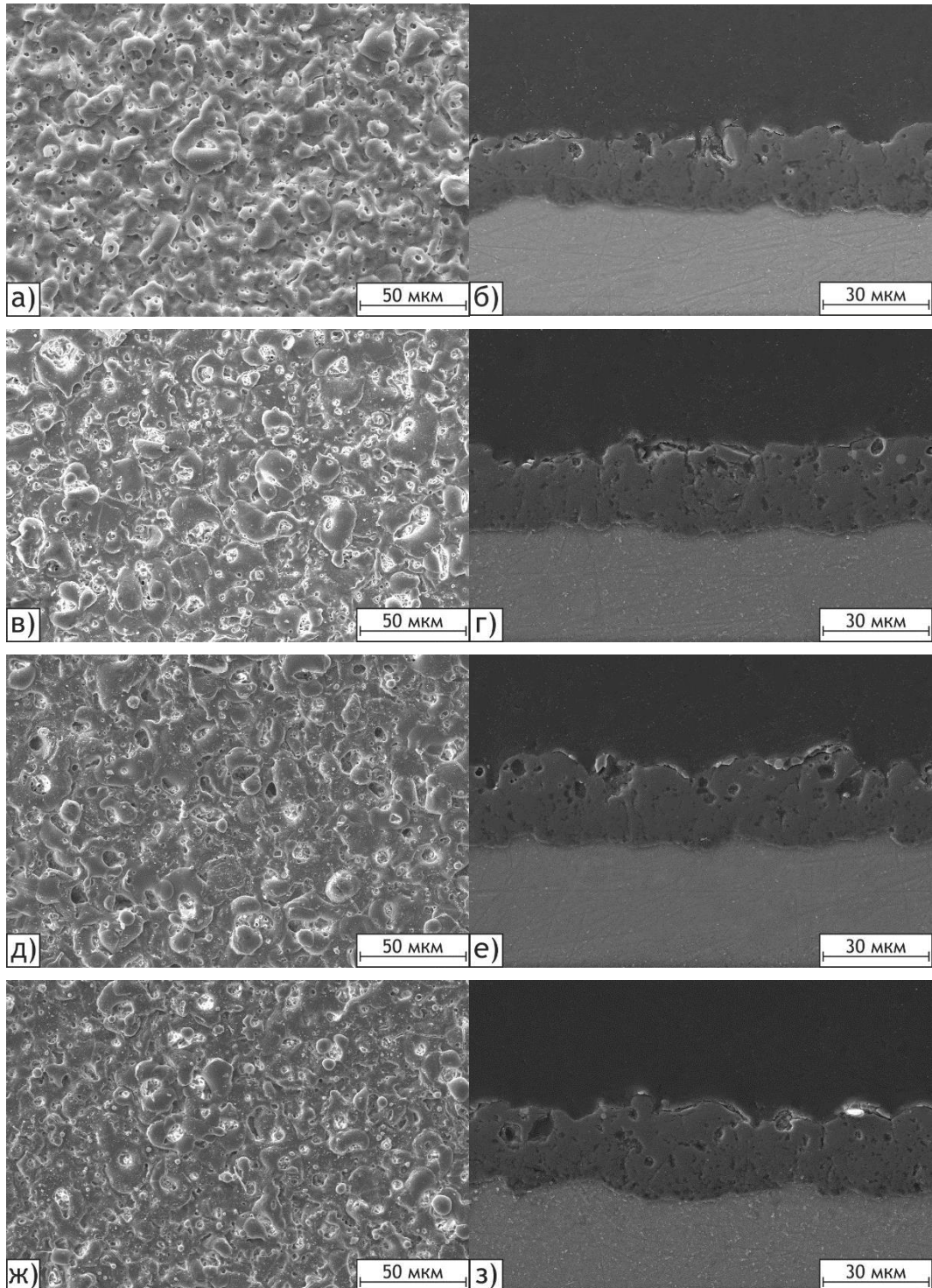


Рисунок 3.14 – СЭМ-изображения поверхности (а, в, д, ж) и поперечных шлифов (б, г, е, з) базового ПЭО-покрытия (а, б), ПЭО(ZS2) (в, г), ПЭО(ZS4) (д, е) и ПЭО(ZS6) (ж, з)

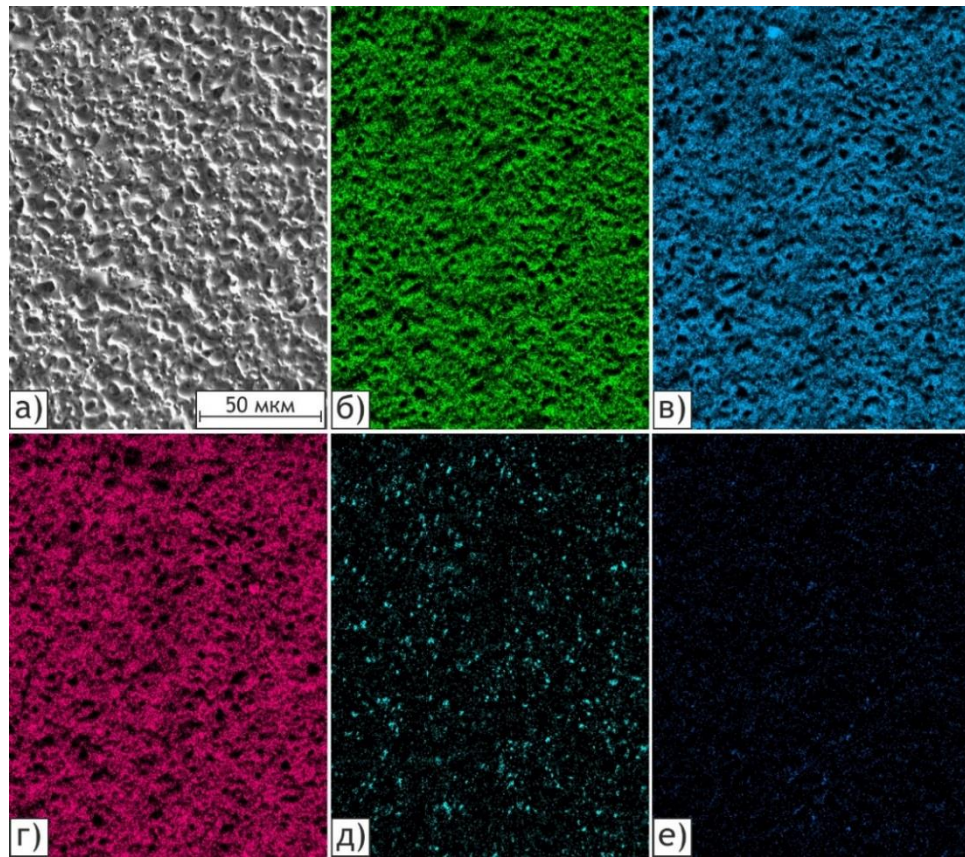


Рисунок 3.15 – СЭМ изображения поверхности ПЭО(ZS6)-покрытия (а) и карты распределения элементов О (б), Mg (в), Si (г), Zr (д), F (е)

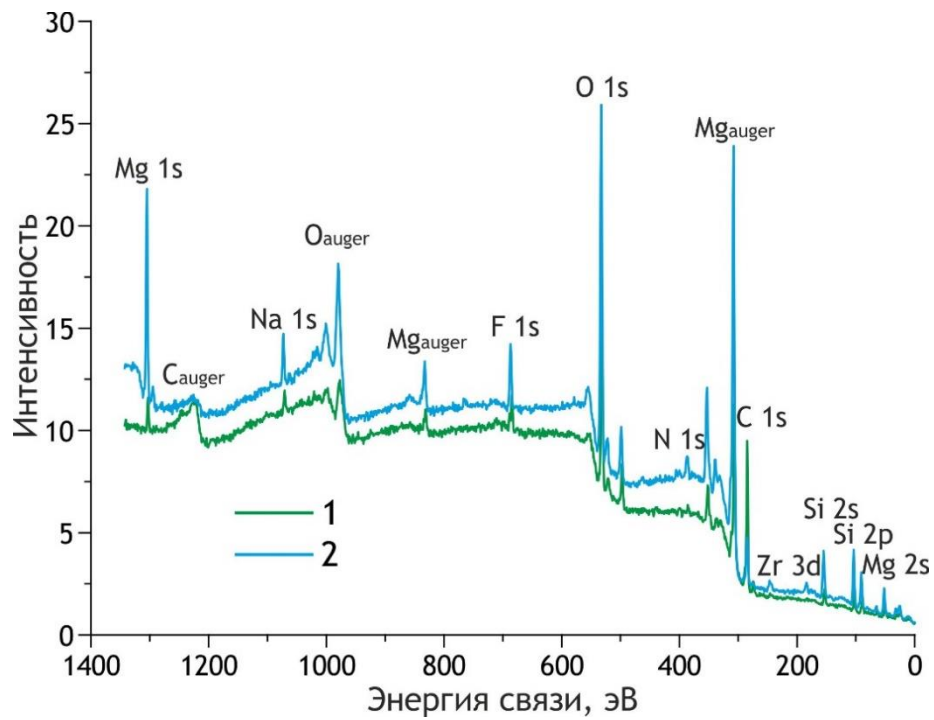


Рисунок 3.16 – РФЭС-спектры исходной (1) и после Ar^+ травления в течение 5 мин (2) поверхности ПЭО(ZS4)-покрытия

Таблица 3.9 – Энергия связи электронов и концентрация основных элементов (в скобках) поверхностного слоя ПЭО(ZS4)-покрытия

| Поверхность образца | Na 2s | F 1s | O 1s | C 1s | Zr 3p | Si 2p | Mg 2s |
|---|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|-------|-----------------|----------------|
| Исходная | 1071,6 [1,6] | 685,1 [2,1] | 531,9 [31,0] | 285,0 [41,8] | – | 102,6 [8,4] | 89,4 [14,2] |
| После Ar ⁺ травления в течение 5 мин | 1073,9 [3,2] | 686,3 [4,5] | 532,4 [44,5] | 285,0 [5,7] | [0,1] | 103,4 [17,8] | 90,2 [20,7] |

Согласно данным элементного анализа (таблица 3.10), при увеличении концентрации наночастиц ZrO_2/SiO_2 в электролите наблюдается монотонный рост содержания кремния и циркония в покрытиях.

Таблица 3.10 – Элементный состав исследуемых ПЭО-покрытий

| Вид ПЭО-покрытия | Содержание элементов, ат. % | | | | | | |
|------------------|-----------------------------|------|------|-----|-----|-----|--------|
| | O | Mg | Si | F | Na | Zr | Другие |
| Базовое | 58,8 | 28,5 | 8,7 | 2,5 | 1,3 | – | 0,2 |
| ПЭО(ZS2) | 58,6 | 28,4 | 8,8 | 2,1 | 1,6 | 0,1 | 0,4 |
| ПЭО(ZS4) | 59,2 | 26,9 | 9,5 | 2,8 | 1,1 | 0,2 | 0,2 |
| ПЭО(ZS6) | 58,9 | 25,4 | 10,4 | 2,7 | 1,5 | 0,6 | 0,5 |

Морфология поверхностных слоев, полученных в электролитах с наночастицами, существенно отличается от морфологии ПЭО-покрытий, сформированных в силикатно-фторидном электролите без наночастиц. На рисунке 3.17 представлены 3D-профили поверхности и профили исследуемых образцов. Анализ параметров топографии поверхности (таблица 3.11) показал, что увеличение концентрации нанопорошка ZrO_2/SiO_2 вызывает нелинейное изменение параметров шероховатости. Выраженный экстремум (максимум) параметров шероховатости наблюдается при концентрации 4 г/л наночастиц ZrO_2/SiO_2 в электролите.

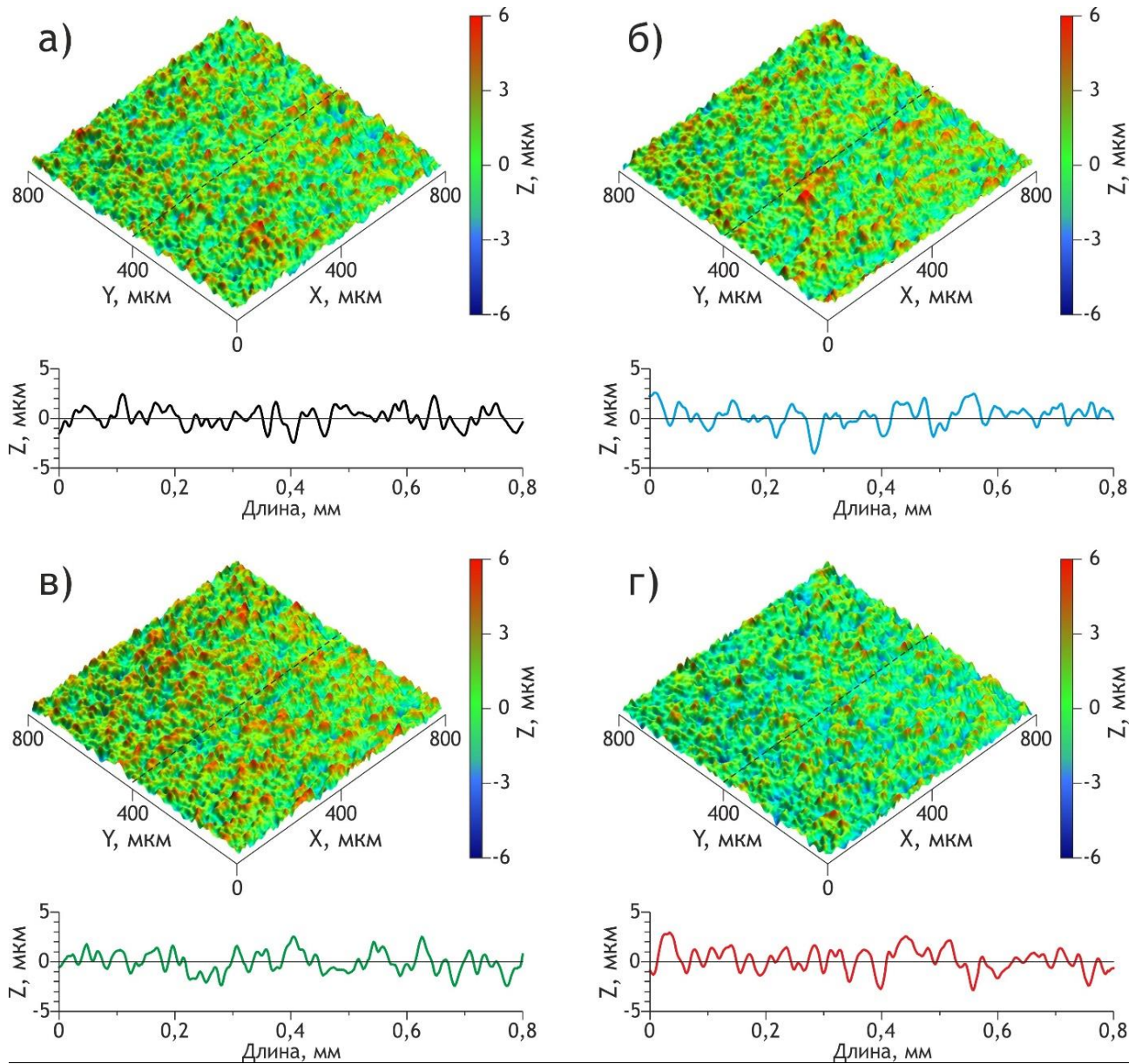


Рисунок 3.17 – Топография поверхности для образцов с ПЭО-покрытиями базовым (а), ПЭО(ZS2) (б), ПЭО(ZS4) (в), ПЭО(ZS6) (г). Линейный профиль представлен для центра области съемки (пунктирная линия) [273]

Таблица 3.11 – Параметры морфологии поверхности исследуемых образцов с ПЭО-покрытиями, полученными в электролите без наночастиц и с наночастицами ZrO_2/SiO_2

| Вид ПЭО-покрытия | R_a , мкм | R_z , мкм | R_t , мкм | R_v , мкм | S_{real}/S_{pr} , % | Толщина, мкм |
|------------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|-----------------------|--------------|
| Базовое | $0,75 \pm 0,10$ | $3,9 \pm 0,6$ | $4,8 \pm 0,8$ | $2,4 \pm 0,5$ | $1,67 \pm 0,09$ | 19 ± 2 |
| ПЭО(ZS2) | $0,86 \pm 0,05$ | $4,5 \pm 0,5$ | $5,9 \pm 0,9$ | $3,0 \pm 0,6$ | $1,99 \pm 0,10$ | 20 ± 3 |
| ПЭО(ZS4) | $0,91 \pm 0,10$ | $4,8 \pm 0,7$ | $6,2 \pm 0,8$ | $3,1 \pm 0,4$ | $2,30 \pm 0,11$ | 23 ± 3 |
| ПЭО(ZS6) | $0,86 \pm 0,08$ | $4,3 \pm 0,5$ | $5,9 \pm 0,4$ | $2,8 \pm 0,6$ | $1,72 \pm 0,09$ | 24 ± 4 |

Анализ поляризационных кривых (рисунок 3.18) выявляет существенное влияние наноразмерного композита ZrO_2/SiO_2 в составе электролита на коррозионные свойства получаемых покрытий. Все образцы, содержащие наночастицы, демонстрируют увеличение поляризационного сопротивления и снижение плотности тока коррозии по сравнению с базовым ПЭО-слоем (таблица 3.12). Наилучший результат показали ПЭО(ZS4)-покрытия: плотность тока коррозии для них снизилась более чем в 3 раза по сравнению с образцом с базовым ПЭО-покрытием.

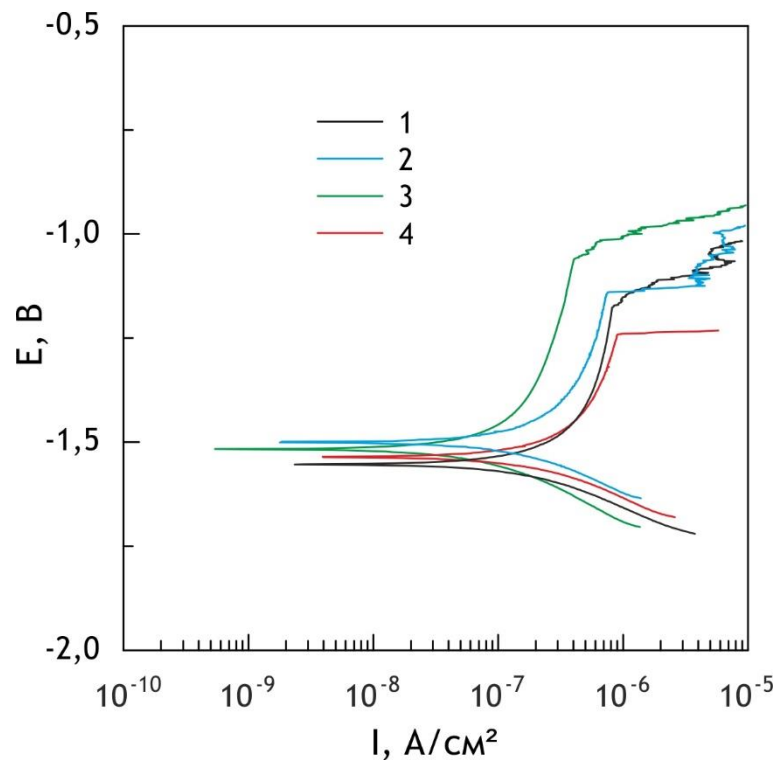


Рисунок 3.18 – Поляризационные кривые для образцов из магниевого сплава МА8 с ПЭО-покрытиями базовым (1), ПЭО(ZS2) (2), ПЭО(ZS4) (3), ПЭО(ZS6) (4) [275]

Таблица 3.12 – Основные коррозионные характеристики образцов из магниевого сплава МА8 с ПЭО-покрытиями, полученными в электролитах с концентрацией частиц ZrO_2/SiO_2 2, 4 и 6 г/л

| Вид ПЭО-покрытия | I_c , A/cm ² | R_p , Ом·см ² | E_c , В (х.с.э.) |
|------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------|
| Базовое | $2,4 \cdot 10^{-7}$ | $1,3 \cdot 10^5$ | -1,57 |
| ПЭО(ZS2) | $1,5 \cdot 10^{-7}$ | $2,2 \cdot 10^5$ | -1,49 |
| ПЭО(ZS4) | $0,7 \cdot 10^{-7}$ | $4,5 \cdot 10^5$ | -1,53 |
| ПЭО(ZS6) | $2,2 \cdot 10^{-7}$ | $1,5 \cdot 10^5$ | -1,55 |

Одной из причин улучшения защитных свойств слоев, формируемых в дисперсных электролитах, является внедрение частиц в состав покрытий, что приводит к увеличению поляризационного сопротивления. Кроме того, покрытия, полученные с использованием наночастиц, содержат химические соединения (ZrO_2/SiO_2), имеющие значительно более высокую химическую стойкость по сравнению с основными компонентами базового ПЭО-слоя.

Экспериментальные данные, полученные методом электрохимической импедансной спектроскопии, представлены в координатах Боде (рисунок 3.19), в которых изменения модуля импеданса $|Z|$ и фазового угла θ показаны относительно частоты f . Импедансные спектры, снятые для исследуемых покрытий, внешне различаются, отражая различия в их электрохимических свойствах. Анализ импедансных спектров базового ПЭО-слоя и композиционных ПЭО-покрытий позволяет выделить два перегиба на зависимости $\theta(f)$ (рисунок 3.19). Следовательно, экспериментальные данные могут быть описаны эквивалентной электрической схемой с двумя временными константами (с двумя $R-CPE$ -цепочками) (рисунок 1.12).

Результаты расчета параметров элементов ЭЭС, проведенного путем моделирования экспериментальных импедансных спектров, представлены в таблице 3.13. Элемент R_e представляет сопротивление электролита, значение которого, согласно расчетам, было постоянным для всех исследуемых образцов ($28-30 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$).

Использование композитных частиц ZrO_2/SiO_2 вызывает увеличение модуля импеданса, измеренного на низких частотах, в $1,6-20$ раз в зависимости от концентрации наночастиц в электролите. Наилучший результат показали ПЭО(ZS4)-покрытия: $|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}} = 9,4 \cdot 10^5 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ (для базового ПЭО-покрытия $|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}} = 4,8 \cdot 10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$).

Внедрение частиц в состав покрытий в процессе плазменного электролитического оксидирования приводит к смещению положения и амплитуды пиков фазового угла. С увеличением концентрации частиц в электролите наблюдается снижение параметра Q_1 (таблица 3.13), что свидетельствует об изменении состояния поверхности и увеличении толщины гетерооксидного слоя (с $19 \pm 2 \text{ мкм}$ для базового ПЭО-слоя до $23 \pm 3 \text{ мкм}$ для ПЭО(ZS4)-покрытий). Последовательное увеличение значений параметра R_1 для покрытий может быть объяснено заполнением пор и уменьшением их диаметра за счет внедрения частиц. В условиях электрического поля и проходящих микродуговых разрядов частицы проникают до дна пор, увеличивая толщину и сопротивление

беспористого подслоя, фактически определяющего коррозионные свойства образца в целом.

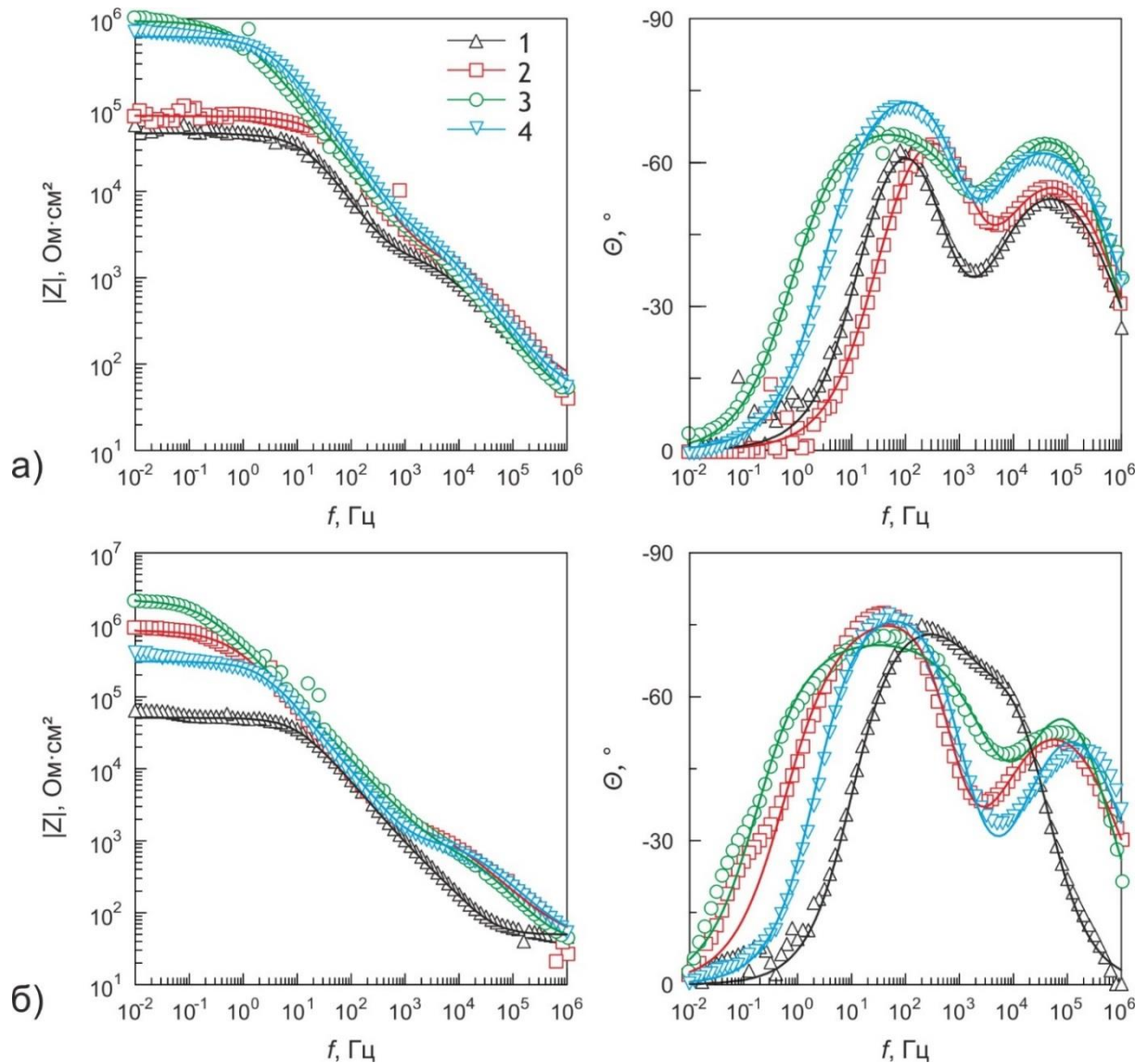


Рисунок 3.19 – Диаграммы Бode для образцов из магниевого сплава MA8 с ПЭО-покрытиями базовым (1), ПЭО(ZS2) (2), ПЭО(ZS4) (3), ПЭО(ZS6) (4). Спектры получены после экспозиции в коррозионной среде в течение 1 ч (а) и 24 ч (б). Символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные спектры [273]

Выдержка образцов в коррозионной среде в течение 24 ч приводит к значительному изменению параметров элементов ЭЭС. Для ПЭО(ZS2)- и ПЭО(ZS4)-покрытий уменьшается параметр Q_2 , на что также указывает повышение сопротивления R_2 данных слоев. Снижение параметра Q_2 и повышение сопротивления R_2 для данных покрытий может свидетельствовать об увеличении толщины беспористого слоя. По всей видимости, происходит заполнение пор продуктами коррозии, что приводит к уменьшению их

глубины. При увеличении концентрации частиц в электролите до 6 г/л электрохимическое поведение покрытий существенно изменяется. Долговременная выдержка в агрессивной среде такого покрытия приводит к значительному, более чем в 2 раза, снижению модуля импеданса и сопротивления беспористого подслоя. Основной причиной данных изменений является повышенная гетерогенность покрытий вследствие увеличения концентрации частиц. В процессе формирования покрытий в таких условиях образуется большое количество микропор и каверн (рисунок 3.14), которые способствуют увеличению скорости проникновения коррозионной среды к подложке и общему снижению коррозионных характеристик. Наибольшие значения модуля импеданса наблюдались у ПЭО(ZS4)-покрытия.

Таблица 3.13 – Расчетные параметры элементов эквивалентных электрических схем ($|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$, Ом·см²; R , Ом·см²; Q , Ом⁻¹·см⁻²·сⁿ) для образцов с исследуемыми ПЭО-покрытиями при различном времени нахождения в 3%-м водном растворе NaCl [273]

| Вид ПЭО-покрытия | $ Z _{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$ | R_1 | CPE_1 | | R_2 | CPE_2 | |
|------------------|------------------------------------|-------------------|----------------------|-------|-------------------|----------------------|-------|
| | | | Q_1 | n_1 | | Q_2 | n_2 |
| 1 ч | | | | | | | |
| Базовое | $4,8 \cdot 10^4$ | $2,36 \cdot 10^3$ | $3,60 \cdot 10^{-7}$ | 0,72 | $4,48 \cdot 10^4$ | $2,29 \cdot 10^{-7}$ | 0,93 |
| ПЭО(ZS2) | $7,6 \cdot 10^4$ | $3,10 \cdot 10^3$ | $1,91 \cdot 10^{-7}$ | 0,74 | $7,29 \cdot 10^4$ | $2,06 \cdot 10^{-7}$ | 0,90 |
| ПЭО(ZS4) | $9,4 \cdot 10^5$ | $3,41 \cdot 10^3$ | $0,97 \cdot 10^{-7}$ | 0,84 | $9,40 \cdot 10^5$ | $2,52 \cdot 10^{-7}$ | 0,76 |
| ПЭО(ZS6) | $6,3 \cdot 10^5$ | $5,06 \cdot 10^3$ | $1,33 \cdot 10^{-7}$ | 0,77 | $6,11 \cdot 10^5$ | $2,58 \cdot 10^{-8}$ | 0,98 |
| 24 ч | | | | | | | |
| Базовое | $5,1 \cdot 10^4$ | $1,32 \cdot 10^3$ | $3,29 \cdot 10^{-7}$ | 0,89 | $5,02 \cdot 10^4$ | $1,95 \cdot 10^{-7}$ | 0,85 |
| ПЭО(ZS2) | $8,3 \cdot 10^5$ | $2,01 \cdot 10^3$ | $3,74 \cdot 10^{-7}$ | 0,71 | $8,40 \cdot 10^5$ | $1,28 \cdot 10^{-7}$ | 0,97 |
| ПЭО(ZS4) | $2,1 \cdot 10^6$ | $1,73 \cdot 10^2$ | $3,24 \cdot 10^{-7}$ | 0,74 | $2,38 \cdot 10^6$ | $1,20 \cdot 10^{-7}$ | 0,89 |
| ПЭО(ZS6) | $3,0 \cdot 10^5$ | $1,09 \cdot 10^3$ | $1,55 \cdot 10^{-7}$ | 0,77 | $3,09 \cdot 10^5$ | $2,01 \cdot 10^{-7}$ | 0,94 |

Помимо химической стойкости оксиды кремния и циркония обладают высокой твердостью и прочностью, поэтому они используются для модификации поверхности с целью улучшения механических характеристик.

По результатам динамической микротвердометрии (таблица 3.14), концентрация наночастиц в электролитах 2 г/л не обеспечивает достаточного внедрения наноматериала, влияющего на твердость получаемого ПЭО-слоя. Максимальные значения

микротвердости слоев достигаются при содержании наночастиц 4 г/л ($H_{\mu} = 3,1 \pm 0,5$ ГПа), что выше на 48 % и 24 % по сравнению с покрытием, сформированным в базовом электролите ($H_{\mu} = 2,1 \pm 0,3$ ГПа) и ПЭО(ZS2)-покрытием ($2,5 \pm 0,3$ ГПа) соответственно. Тенденцию снижения значений микротвердости при концентрации наночастиц выше 4 г/л можно объяснить повышением гетерогенности состава ПЭО-слоев и, как следствие, снижением их рабочих характеристик.

Таблица 3.14 – Микротвердость и модуль Юнга образцов из магниевых сплавов МА8 с ПЭО-покрытиями, полученными в электролитах с различной концентрацией частиц ZrO_2/SiO_2

| Вид ПЭО-покрытия | H_{μ} , ГПа | Модуль Юнга, ГПа |
|------------------|-----------------|------------------|
| Базовое | $2,1 \pm 0,3$ | 60 ± 5 |
| ПЭО(ZS2) | $2,5 \pm 0,3$ | 67 ± 8 |
| ПЭО(ZS4) | $3,1 \pm 0,5$ | 86 ± 9 |
| ПЭО(ZS6) | $2,6 \pm 0,4$ | 73 ± 10 |

На рисунке 3.20 показан внешний вид царапины, выполненной для выявления механизма разрушения покрытия с помощью скретч-теста. С повышением концентрации наночастиц до 4 г/л величина нагрузки (L_{c2}), при которой наблюдается нарушение адгезионной прочности покрытий, меняется мало, в то же время увеличивается значение нагрузки, при которой индентор достигает металлической подложки (L_{c3}) (таблица 3.15). Увеличение параметра L_{c3} обусловлено увеличением толщины покрытий, формируемых в электролитах с частицами ZrO_2/SiO_2 , по сравнению с базовым ПЭО-слоем. Повышение концентрации наночастиц в электролите до 6 г/л приводит к значительному снижению прочности адгезии, о чем свидетельствует снижение нагрузки L_{c2} .

На рисунке 3.21 приведены данные трибологических испытаний: кривые зависимости коэффициента трения μ от количества оборотов образца до момента истирания покрытия до металла. Увеличение концентрации частиц в электролите приводит к снижению износа покрытий (таблица 3.15). Наилучшие значения продемонстрировало ПЭО(ZS6)-покрытие – снижение износа в 1,3 раза по сравнению с базовым: с $4,3 \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н/м) до $3,2 \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н/м). Данный эффект можно объяснить повышением твердости и толщины покрытия.

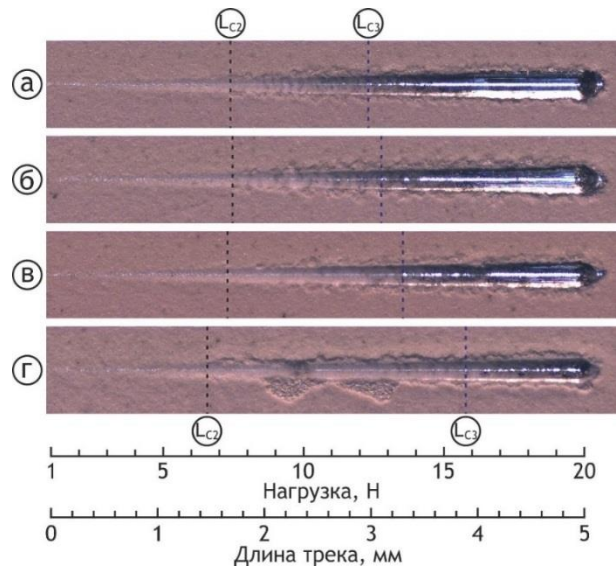


Рисунок 3.20 – Внешний вид царапины на базовом ПЭО (а), ПЭО(ZS2)- (б), ПЭО(ZS4)- (в) и ПЭО(ZS6)-(г) покрытиях [275]

Таблица 3.15 – Механические характеристики ПЭО-покрытий, содержащих наночастицы ZrO_2/SiO_2 , определенные методами скретч-тестирования и трибометрии

| Вид ПЭО-покрытия | L_{c2} , Н | L_{c3} , Н | Износ, $mm^3/(H \cdot m)$ |
|------------------|---------------|----------------|-------------------------------|
| Базовое | $7,3 \pm 0,3$ | $12,2 \pm 1,2$ | $(4,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ |
| ПЭО(ZS2) | $7,4 \pm 0,5$ | $12,8 \pm 1,0$ | $(3,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ |
| ПЭО(ZS4) | $7,2 \pm 0,4$ | $13,6 \pm 1,3$ | $(3,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ |
| ПЭО(ZS6) | $6,7 \pm 0,4$ | $15,8 \pm 1,2$ | $(3,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ |

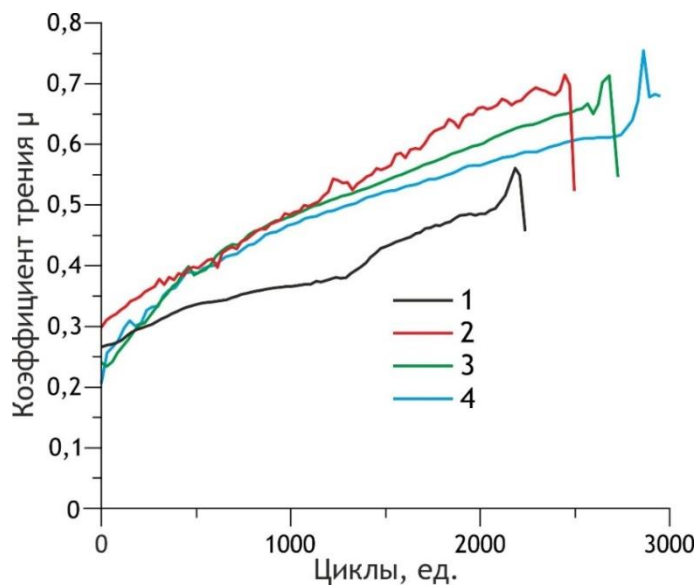


Рисунок 3.21 – Изменение коэффициента трения пары корундовый шар – ПЭО-покрытие для образцов из магниевого сплава МА8 с поверхностными ПЭО-покрытиями: базовым (1), ПЭО(ZS2) (2), ПЭО(ZS4) (3) и ПЭО(ZS6) (4)

3.4 Композиционные ПЭО-покрытия, содержащие наночастицы TiN

Для формирования покрытий с наночастицами нитрида титана методом ПЭО были использованы основы и подходы (условия и режимы), аналогичные тем, что и для нанопорошков ZrO_2 , SiO_2 и ZrO_2/SiO_2 . ПЭО-покрытия, полученные в электролитах, содержащих соответствующую концентрацию наночастиц TiN, обозначены следующим образом: 1 г/л – ПЭО(T1); 2 г/л – ПЭО(T2); 3 г/л – ПЭО(T3); 4 г/л – ПЭО(T4) [269, 276].

На рисунке 3.22 показаны кривые процесса ПЭО магниевого сплава МА8 в базовом электролите и с различными концентрациями наночастиц TiN. В отличие от электролитических систем, содержащих нанопорошки оксидов циркония и кремния, добавление наночастиц TiN (независимо от концентрации) не изменяет скорость развертки до 250 В.

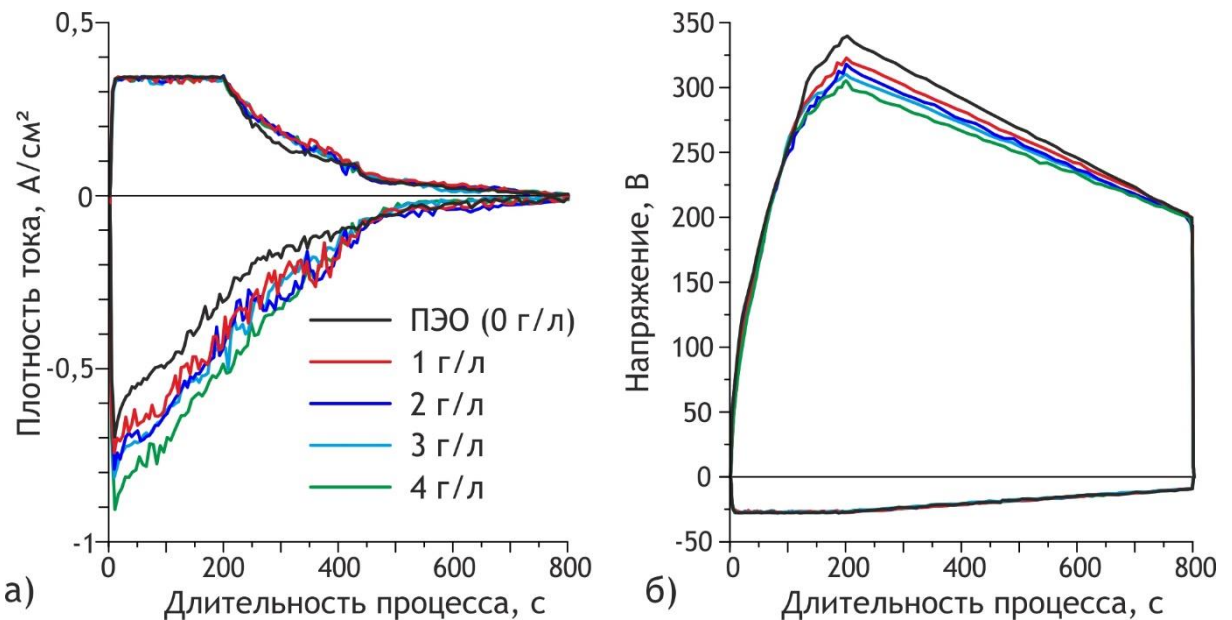


Рисунок 3.22 – Зависимость тока и напряжения от длительности процесса ПЭО магниевого сплава МА8 в базовом электролите и с различными концентрациями наночастиц TiN [276]

В электролите без наночастиц конечное напряжение достигало 280 В, тогда как в электролитических системах с повышенным содержанием частиц нитрида титана скорость роста анодного напряжения уменьшалась через 100 с процесса и, как результат, снижалось конечное напряжение $U_{fin} = 250\text{--}270$ В (рисунок 3.22). Присутствие наночастиц TiN препятствует протеканию анодных реакций и искрообразованию. Добавление в базовый электролит 1 г/л нанопорошка TiN приводит к снижению конечного анодного напряжения на первой стадии до ~ 270 В (рисунок 3.22). При

повышении концентрации TiN до 4 г/л напряжение снижается до ~250 В (рисунок 3.22). Присутствие наночастиц TiN в электролите вызвало также увеличение абсолютного значения катодного тока. Подобное поведение можно объяснить высокой проводимостью частиц нитрида титана, которые, внедряясь в состав покрытий, снижают его сопротивление.

Внешний вид поверхностных слоев, полученных в электролитах, содержащих наночастицы нитрида титана, существенно отличается от ПЭО-слоя, формируемого в силикатно-фторидном электролите без использования наночастиц (базовом электролите). Цвет покрытия, сформированного в базовом электролите, светло-бежевый (рисунок 3.23), а покрытий, полученных в электролитах с наночастицами, варьирует от светло-серого до темно-серого при увеличении концентрации частиц от 1 до 4 г/л (рисунок 3.23б–д). Это происходит из-за насыщенного черного цвета наночастиц TiN.

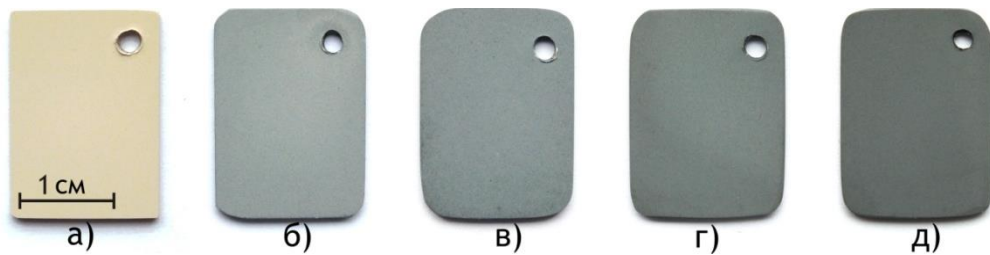


Рисунок 3.23 – Оптические изображения поверхности ПЭО-покрытий: базового (а), ПЭО(T1) (б), ПЭО(T2) (в), ПЭО(T3) (г) и ПЭО(T4) (д) [269]

Анализ данных сканирующей электронной микроскопии выявил различия в морфологии поверхностных слоев и поперечных шлифов (рисунок 3.24) ПЭО-покрытий, полученных в электролитах с различным содержанием наночастиц TiN. При концентрации 2 г/л и выше наблюдаются «новообразования» на поверхности (рисунок 3.24в,г,д), обусловленные вплавлением агломератов частиц в материал покрытия в процессе ПЭО (рисунок 3.25). Кроме того, увеличение концентрации наночастиц в электролите приводит к уменьшению среднего размера пор (рисунок 3.24) и увеличению параметра шероховатости поверхности R_a (см. об этом ниже). Анализ СЭМ-изображений при помощи программного обеспечения *ImageJ* свидетельствует о том, что с увеличением в силикатно-фторидном электролите концентрации частиц нитрида титана снижается видимая пористость формируемых покрытий (таблица 3.16). Это обусловлено частичным заполнением пор наночастицами нитрида титана, что согласуется с результатами работы [77].

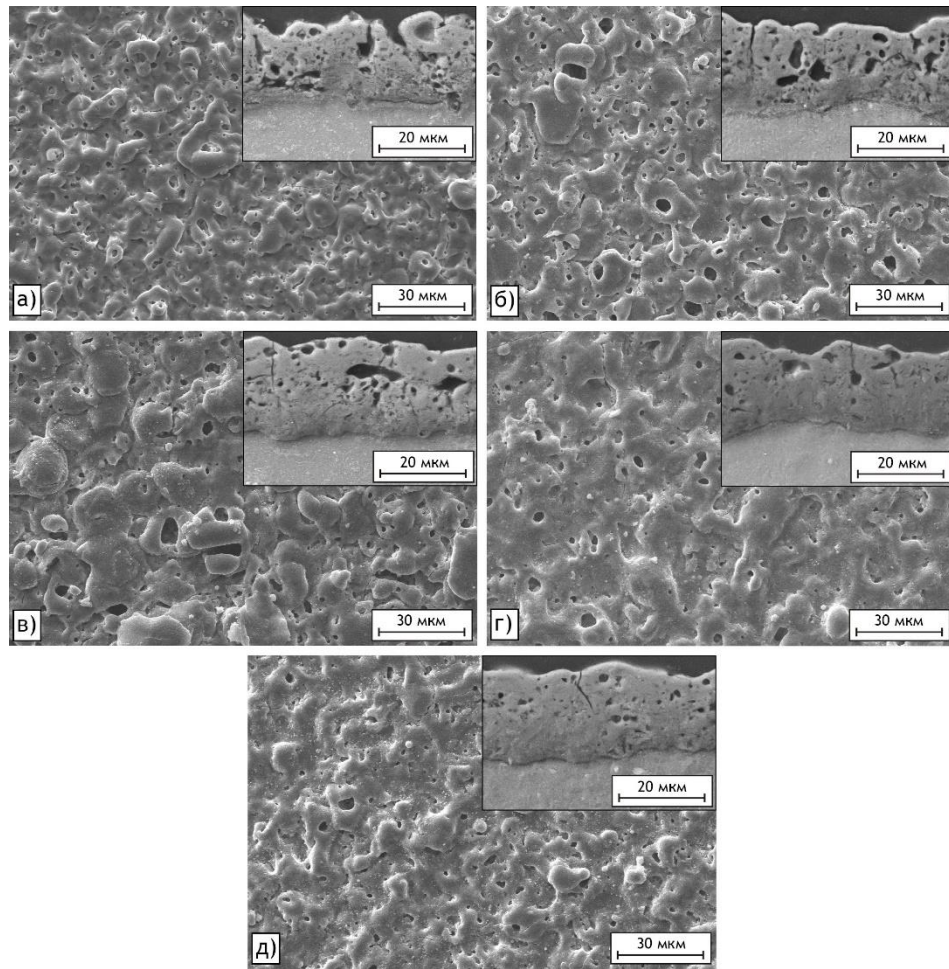


Рисунок 3.24 – СЭМ-изображения поверхности и поперечных шлифов: базового (а), ПЭО(Т1)- (б), ПЭО(Т2)- (в), ПЭО(Т3)- (г) и ПЭО(Т4)- (д) покрытий [269]

Таблица 3.16 – Пористость ПЭО-покрытий, полученных в электролитах с концентрацией частиц TiN 1, 2, 3 и 4 г/л [269]

| Вид ПЭО-покрытия | Пористость, % | | Толщина покрытия, мкм | Средний размер пор (по поперечному сечению), мкм |
|------------------|---------------|--------------------|-----------------------|--|
| | Поверхность | Поперечное сечение | | |
| Базовое | $5,0 \pm 0,4$ | $16,8 \pm 2$ | 20 ± 2 | 1,5 |
| ПЭО(Т1) | $4,7 \pm 0,4$ | $14,0 \pm 1,7$ | 19 ± 4 | 1,6 |
| ПЭО(Т2) | $4,5 \pm 0,4$ | $13,5 \pm 1,9$ | 21 ± 3 | 1,3 |
| ПЭО(Т3) | $4,1 \pm 0,4$ | $12,2 \pm 1,8$ | 20 ± 3 | 1,1 |
| ПЭО(Т4) | $3,9 \pm 0,3$ | $11,9 \pm 1,6$ | 21 ± 3 | 1,1 |

Согласно данным рентгенофазового анализа, основными компонентами базового покрытия, сформированного на магниевом сплаве МА8 в силикатно-фторидном

электролите, являются ортосиликат и оксид магния (рисунок 3.26) [222]. Изменения фазового состава покрытий относительно базового при увеличении концентрации частиц нитрида титана методом РФА зафиксировано не было. Вероятно, малое количество (менее 10 %) частиц TiN в покрытии не позволяет обнаружить их данным методом.

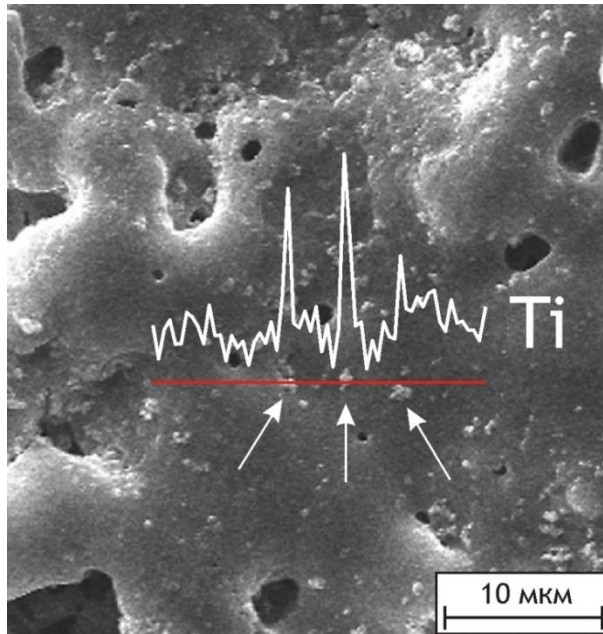


Рисунок 3.25 – ЭДС-анализ поверхности ПЭО(T4)-покрытия. Верхняя белая линия показывает распределение титана по всей длине сканирования (красная линия) [269]

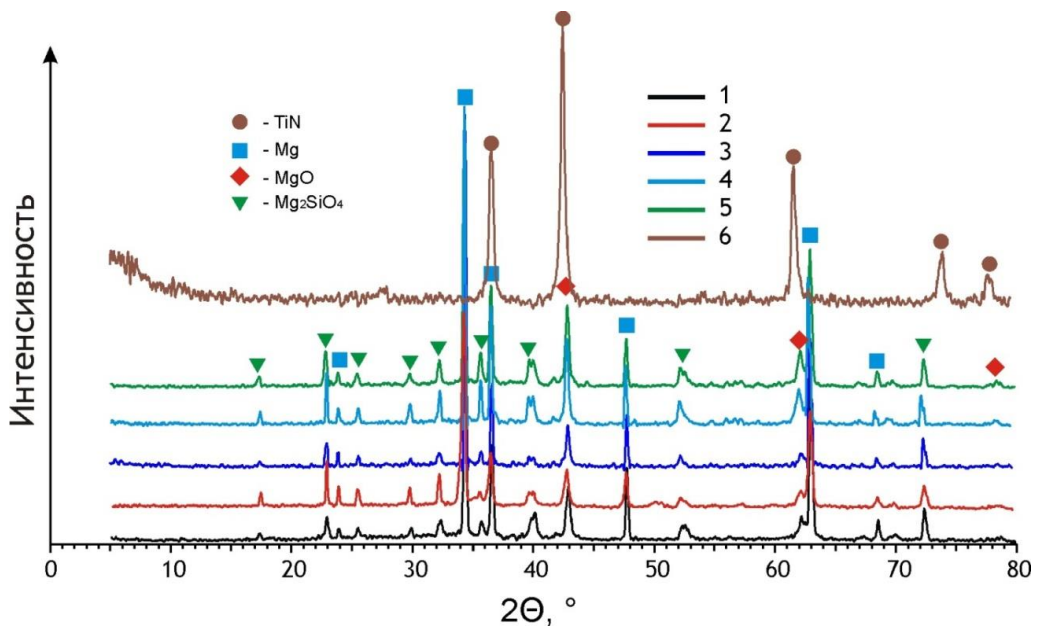


Рисунок 3.26 – Рентгеновские дифрактограммы поверхности ПЭО-покрытий: базового (1), ПЭО(T1) (2), ПЭО(T2) (3), ПЭО(T3) (4), ПЭО(T4) (5); 6 – дифрактограмма наночастиц нитрида титана [269]

На основе данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рисунок 3.27) установлено, что помимо основных элементов (Mg, O, Si) на поверхности покрытия присутствуют Ti и N в количестве до 0,1 и 1,4 ат. % соответственно (таблица 3.17). Для количественного элементного анализа было проведено травление ионами аргона на глубину 30 нм и 60 нм. В нижележащих слоях содержание титана существенно больше (таблица 3.17) по сравнению с исходной поверхностью. Значения энергии связи позволяют предположить, что титан находится как в исходном TiN, так и в окисленном состоянии TiO_2 , TiO_xN_y . (рисунок 3.27б). Наличие оксинитрида и оксида титана обусловлено тем, что в процессе оксидирования наночастицы TiN, попадающие в зону воздействия высокоэнергетических разрядов, вступают в химическую реакцию с кислородом. Следует отметить, что TiO_xN_y обладает оптическими и электрическими свойствами, а также химической стабильностью. По физическим свойствам занимает промежуточное положение между TiN и TiO_2 [277].

Исследования структуры наночастиц TiN и ПЭО-покрытия, полученного в электролите с концентрацией наночастиц TiN 3 г/л (ПЭО(ТЗ)-покрытие), проводили с помощью спектрометра комбинационного рассеяния alpha 500. На рисунке 3.28 показаны два спектра комбинационного рассеяния наночастиц TiN, полученных при различной мощности облучения. Данные результаты близки к результатам работы [278], в которой было обнаружено и описано химическое превращение TiN (рисунок 3.28, спектр а) в TiO_2 (рисунок 3.28, спектр б) (смесь рутила и анатаза) с увеличением мощности лазерного облучения. В этой связи для исключения возможного фазового превращения нитрида титана в оксид в результате лазерного воздействия мощность облучения не должна превышать 30 % от максимального уровня.

В спектре комбинационного рассеяния (рисунок 3.28, спектр а) наночастиц TiN были обнаружены пики первого порядка акустических мод в диапазоне $150\text{--}400\text{ см}^{-1}$, которые связаны с колебаниями тяжелых ионов Ti^{4+} , и в оптическом диапазоне $550\text{--}700\text{ см}^{-1}$, которые являются результатом колебаний более легких ионов N^{3-} [279–281]. Рамановские пики при 240, 320, 400–500 (максимум при 470) и 580 см^{-1} связаны с поперечными акустическими, продольными акустическими, акустическими второго порядка и поперечными оптическими модами кубического нанокристаллического TiN соответственно [278, 280].

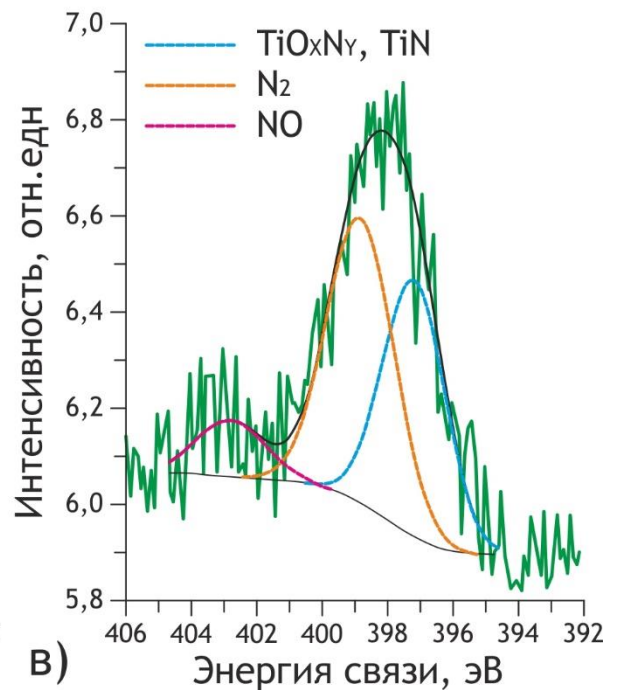
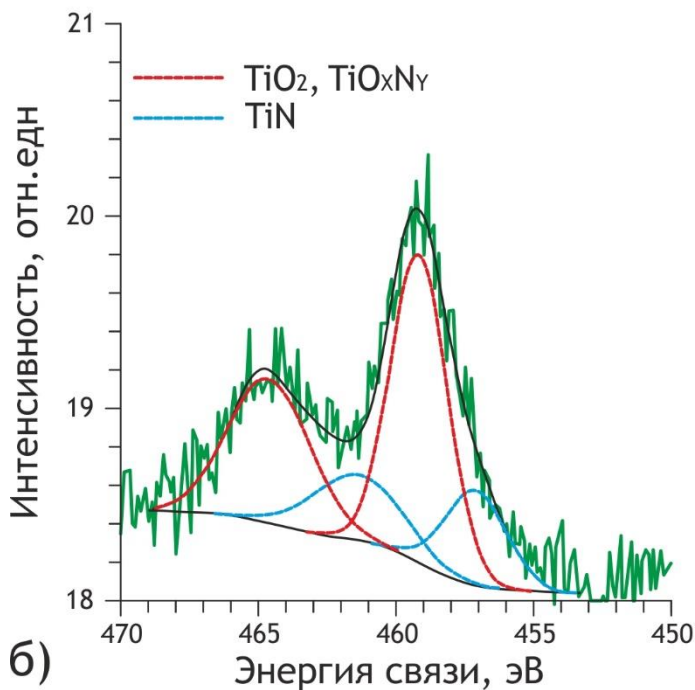
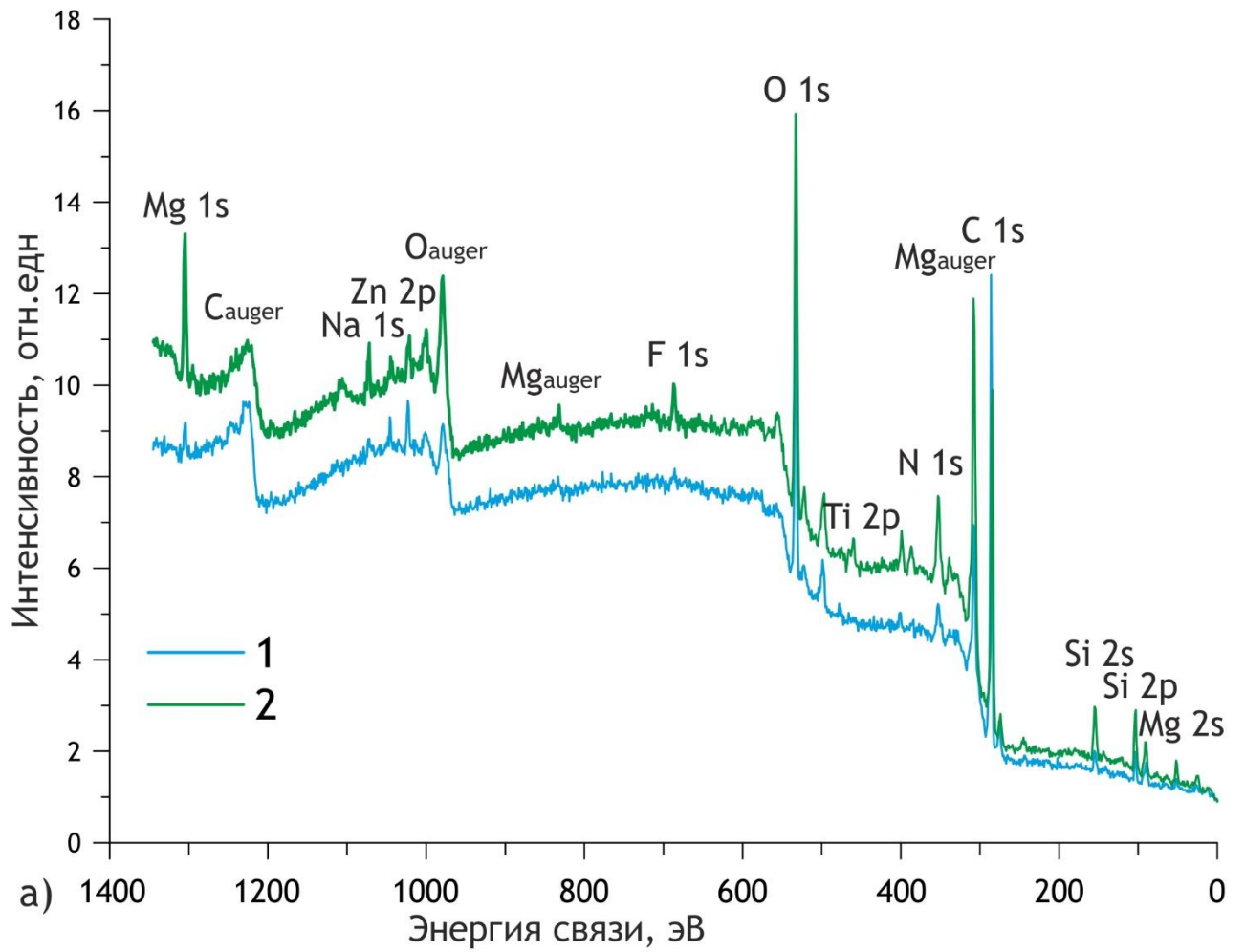


Рисунок 3.27 – РФЭС-спектры поверхности ПЭО(ТЗ)-покрытия: а – исходной (1) и после Ar^+ травления в течение 5 мин (2); б – Ti 2p спектр высокого разрешения; в – N 1s спектр высокого разрешения [276]

Таблица 3.17 – Энергия связи электронов и концентрация основных элементов (в скобках) ПЭО(ТЗ)-покрытия [276]

| Поверхность образца | Na 2s | Zn 2p | F 1s | O 1s | Ti 2p | N 1s | C 1s | Si 2p | Mg 2s |
|---|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|
| Исходная | 1073,1 [0,5] | 1022,0 [0,8] | – – | 532,1 [18,2] | 460,4 [0,1] | 399,2 [1,4] | 285,0 [67,9] | 102,0 [4,5] | 89,0 [6,6] |
| После Ar^+ травления в течение 5 мин | 1073,0 [1,3] | 1022,4 [0,5] | 689,5 [1,1] | 533,0 [25,0] | 460,4 [0,8] | 399,2 [2,6] | 285,0 [48,4] | 104,0 [9,8] | 90,9 [10,5] |
| После Ar^+ травления в течение 10 мин | 1073,1 [1,3] | 1022,4 [0,3] | 689,5 [2,1] | 533,0 [24,4] | 460,3 [1,2] | 399,3 [4,7] | 285,0 [46,6] | 104,1 [9,5] | 91,1 [9,9] |

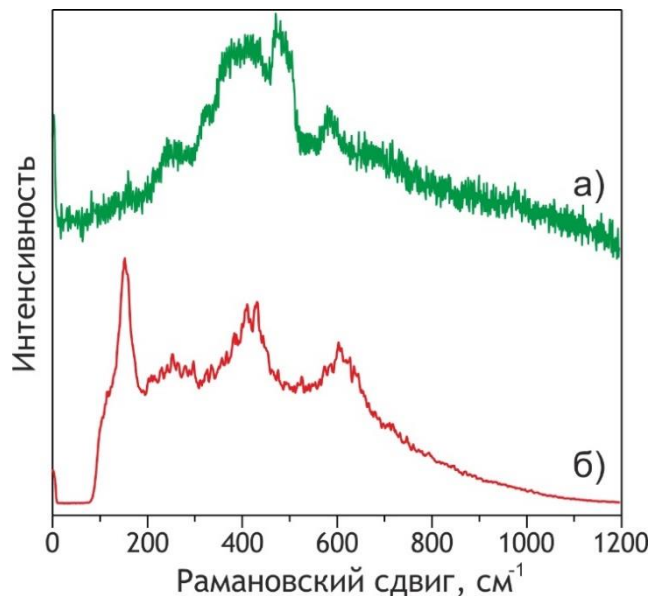


Рисунок 3.28 – Спектры комбинационного рассеяния света наночастиц TiN, полученные при низкой 20 % (а) и высокой 50 % (б) мощности излучения лазера [276]

Для исследования структуры поверхностного гетрооксидного слоя и подтверждения присутствия TiN в составе ПЭО-покрытий, сформированных в электролитах с наночастицами TiN, была также использована спектроскопия комбинационного рассеяния света. Два типа рамановских спектров получены из разных областей ПЭО(ТЗ)-покрытия (рисунок 3.29).

На рисунке 3.29 (спектр а) выявлено четыре полосы при 210–280 (максимум при 265) см^{-1} , 300–370 (максимум при 350), 380–470 (максимум при 420) и 530–650 (максимум при 610) см^{-1} . Эти полосы согласуются с рамановским спектром наночастиц TiN и указывают на то, что некоторая часть наночастиц TiN вошла в состав ПЭО(Т3)-покрытия в неизменном состоянии. На том же рисунке 3.29 показан другой тип спектра комбинационного рассеяния (спектр б). Этот спектр также содержит полосы, ответственные за TiN, но, в отличие от спектра а (рисунок 3.29), он содержит и полосы 160, 200 и 515 см^{-1} , которые отвечают за моды колебаний оксинитрида титана [282–284]. Эти данные указывают на то, что в результате ПЭО некоторая часть TiN окисляется с образованием TiO_xN_y и TiO_2 [281]. Следует отметить, что пики в диапазоне 750–900 см^{-1} можно отнести к силикатам в тетраэдрической конфигурации [285, 286] из-за присутствия Mg_2SiO_4 в составе ПЭО(Т3)-покрытия [269].

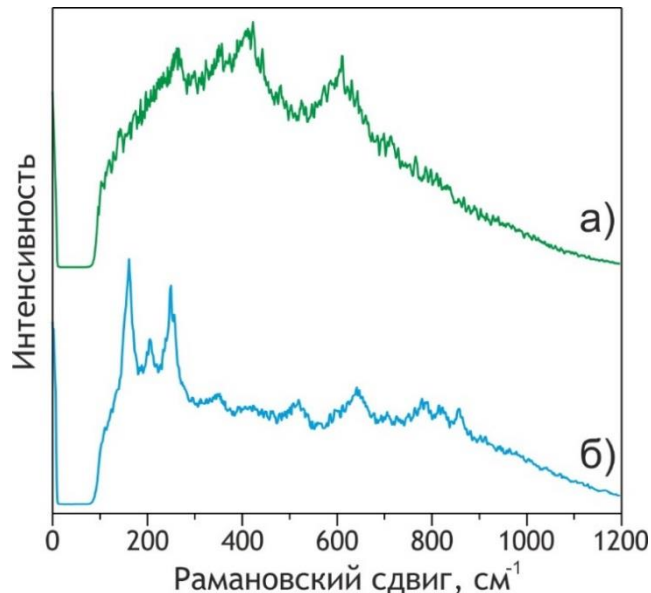


Рисунок 3.29 – Спектры комбинационного рассеяния света в разных точках ПЭО(Т3)-покрытия, которые подтверждают присутствие соединений TiN (а) и TiO_xN_y (б) в составе поверхностного слоя [276]

Сканирование поверхности ПЭО(Т4)-покрытия позволило построить 2D-карты интенсивности распределения TiN и TiO_xN_y на поверхности гетерооксидного слоя в соответствии с выбранным диапазоном, который включал в себя полосу высокой интенсивности, ответственную за данное вещество. На рисунке 3.30 представлено оптическое изображение исследуемой области, из которой были получены спектры комбинационного рассеяния, а также распределение интенсивности TiN и TiO_xN_y .

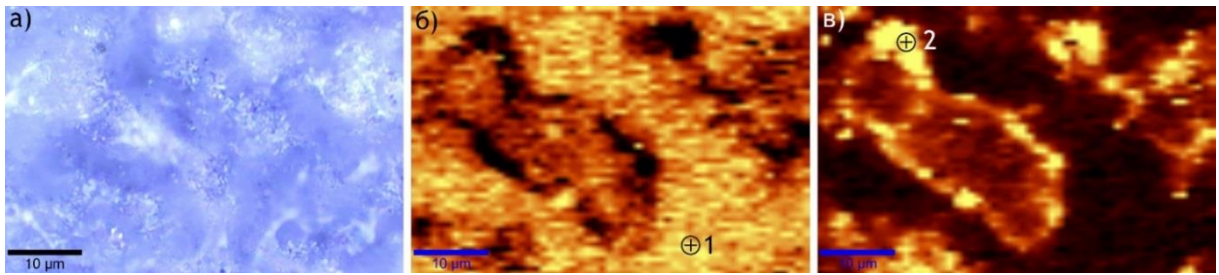


Рисунок 3.30 – Оптическое изображение исследуемой области (а) и 2D-карта распределения интенсивности TiN (б) и TiO_xN_y (в) на поверхности ПЭО(ТЗ)-покрытия. Точки 1 и 2 указывают места на поверхности, где были получены спектры комбинационного рассеяния, представленные на рисунке 3.29 (спектры а и б соответственно) [276]

Диапазон при $360\text{--}440\text{ см}^{-1}$ использовался для представления распределения TiN, а $130\text{--}170\text{ см}^{-1}$ – распределения TiO_xN_y . Анализ результатов свидетельствует о максимальной концентрации TiO_xN_y в верхних слоях ПЭО-покрытия, тогда как соединения TiN гомогенно распределены в нижних слоях и порах ПЭО-покрытия. Данный факт обусловлен тем, что в процессе плазменного электролитического окисления нитрид титана в верхних слоях покрытия подвергался более сильному окислению и превращается в TiO_xN_y и TiO_2 . В то же время TiN в порах и нижних слоях ПЭО-слоя оставался в неизменном состоянии. Эти результаты полностью подтверждаются данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Элементный состав покрытий определяли на атомно-эмиссионном спектрометре тлеющего разряда GDS-850A. Послойный элементный анализ (рисунок 3.31) показывает, что содержание титана и азота фиксируется уже при минимальной концентрации (1 г/л) нитрида титана в электролите и количественное распределение их неравномерно по толщине. Количество титана в покрытии увеличивается пропорционально концентрации частиц нитрида титана в электролите. Максимальное содержание Ti отмечается в приповерхностных слоях на глубине около 1 мкм и вблизи границы раздела ПЭО-покрытие / подложка (область беспористого слоя) (рисунок 3.31).

На рисунке 3.32 представлены 3D-профили поверхности и профили рельефа исследуемых образцов. Из анализа параметров топографии поверхности (таблица 3.18) можно установить, что введение в базовый электролит наночастиц приводит к монотонному повышению шероховатости и развитости поверхности, а также влияет на количество и размер впадин и выступов. Для всех видов покрытий, в отличие от базового, наблюдается превышение значений высоты пика над значениями глубины впадины. Это

обусловлено заполнением наночастицами пор покрытия в результате электрофоретического эффекта.

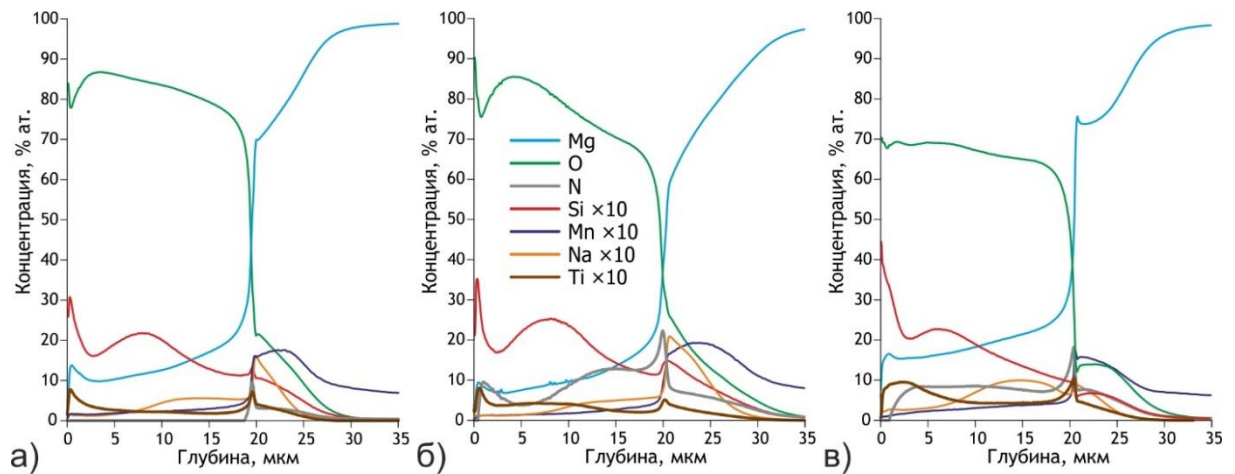


Рисунок 3.31 – Распределение элементов по толщине покрытий ПЭО(Т1) (а), ПЭО(Т3) (б) и ПЭО(Т4) (в) [276]

Электрохимические свойства покрытий оценивали методами потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии. Анализ поляризационных кривых (рисунок 3.33) обнаруживает для ПЭО-покрытий, сформированных в электролитах с наночастицами нитрида титана, снижение поляризационного сопротивления R_p по сравнению с базовым ПЭО-слоем от 3,1 до 11,7 раза в зависимости от концентрации TiN в электролите (таблица 3.19). Основной причиной снижения R_p покрытий с наночастицами является высокая электрическая проводимость нитрида титана (удельное сопротивление TiN, согласно [287], составляет $4 \cdot 10^{-7}$ Ом·м). Вместе с тем покрытие, содержащее наночастицы проводящего материала, выполняет защитные антикоррозионные функции, снижая ток коррозии и увеличивая поляризационное сопротивление на 1,5–2 порядка по сравнению с магниевым сплавом без покрытия ($I_c = 1,1 \cdot 10^{-5}$ А/см², $R_p = 3,6 \cdot 10^3$ Ом·см² [288]).

На всех импедансных спектрах образцов (рисунок 3.34) четко выражены две временные константы с незначительной трансформацией положения и изменением амплитуды угла сдвига фаз для покрытий, полученных в электролитах с различным содержанием нитрида титана. Модуль импеданса, измеренный на низкой частоте $|Z|_{f \rightarrow 0}$ Гц, снижается с увеличением концентрации TiN в силикатно-фторидном электролите. Анализируя полученные импедансные спектры (рисунок 3.34), можно сделать вывод, что экспериментальные данные могут быть адекватно смоделированы эквивалентной

электрической схемой с двумя $R-CPE$ -цепочками (рисунок 1.12). Результаты расчета параметров элементов ЭЭС, проведенного путем моделирования экспериментальных импедансных спектров предложенной схемой, представлены в таблице 3.20.

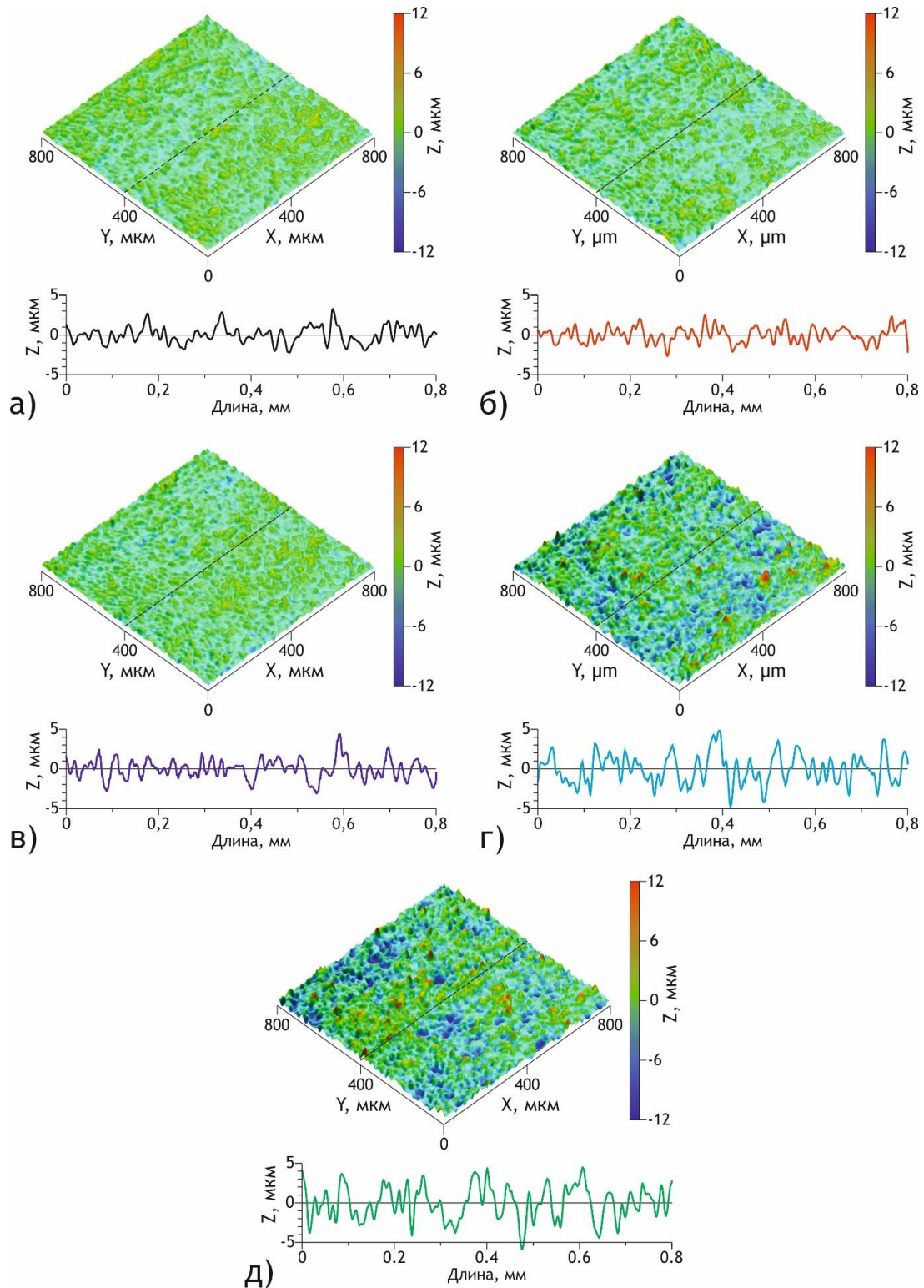


Рисунок 3.32 – Топография поверхности для образцов из магниевого сплава МА8 с ПЭО-покрытиями: базовым (а), ПЭО(Т1) (б), ПЭО(Т2) (в), ПЭО(Т3) (г) и ПЭО(Т4) (д). Линейный профиль представлен для центра области съемки (пунктирная линия) [276]

Таблица 3.18 – Параметры морфологии поверхности образцов с покрытиями, полученными в электролите без наночастиц и с наночастицами TiN в различной концентрации [276]

| Вид ПЭО-покрытия | R_a , мкм | R_z , мкм | R_t , мкм | R_v , мкм | S_{real}/S_{pr} , % |
|------------------|-----------------|---------------|----------------|---------------|-----------------------|
| Базовое | $0,75 \pm 0,10$ | $4,0 \pm 0,6$ | $5,0 \pm 0,8$ | $2,4 \pm 0,5$ | $1,78 \pm 0,14$ |
| ПЭО(T1) | $0,89 \pm 0,07$ | $4,9 \pm 0,4$ | $6,2 \pm 0,7$ | $3,1 \pm 0,5$ | $2,7 \pm 0,2$ |
| ПЭО(T2) | $0,94 \pm 0,08$ | $5,1 \pm 0,6$ | $6,7 \pm 0,8$ | $3,2 \pm 0,6$ | $2,83 \pm 0,10$ |
| ПЭО(T3) | $1,5 \pm 0,3$ | $8,6 \pm 1,5$ | $10,8 \pm 1,8$ | $5,0 \pm 0,7$ | $7,9 \pm 0,8$ |
| ПЭО(T4) | $1,7 \pm 0,2$ | $9,2 \pm 1,3$ | $11,8 \pm 1,4$ | $5,5 \pm 0,8$ | $8,0 \pm 0,6$ |

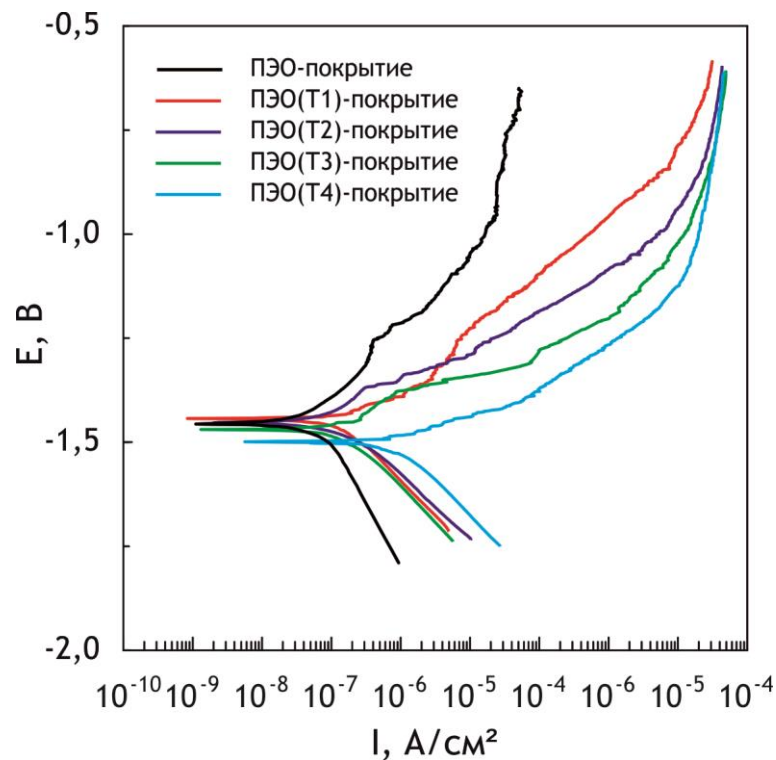


Рисунок 3.33 – Поляризационные кривые для образцов из магниевого сплава МА8 с ПЭО-покрытиями: базовым, ПЭО(T1), ПЭО(T2), ПЭО(T3), ПЭО(T4) [269]

Таблица 3.19 – Основные коррозионные характеристики образцов из сплава МА8 с ПЭО-покрытиями, полученными в электролитах с различной концентрацией частиц TiN [269]

| Вид ПЭО-покрытия | I_c , А/см ² | R_p , Ом·см ² | E_c , В |
|------------------|---------------------------|----------------------------|-----------|
| Базовое | $1,2 \cdot 10^{-7}$ | $7,1 \cdot 10^5$ | -1,37 |
| ПЭО(T1) | $1,4 \cdot 10^{-7}$ | $2,3 \cdot 10^5$ | -1,44 |
| ПЭО(T2) | $1,6 \cdot 10^{-7}$ | $2,1 \cdot 10^5$ | -1,45 |
| ПЭО(T3) | $1,8 \cdot 10^{-7}$ | $1,7 \cdot 10^5$ | -1,47 |
| ПЭО(T4) | $7,9 \cdot 10^{-7}$ | $6,0 \cdot 10^4$ | -1,50 |

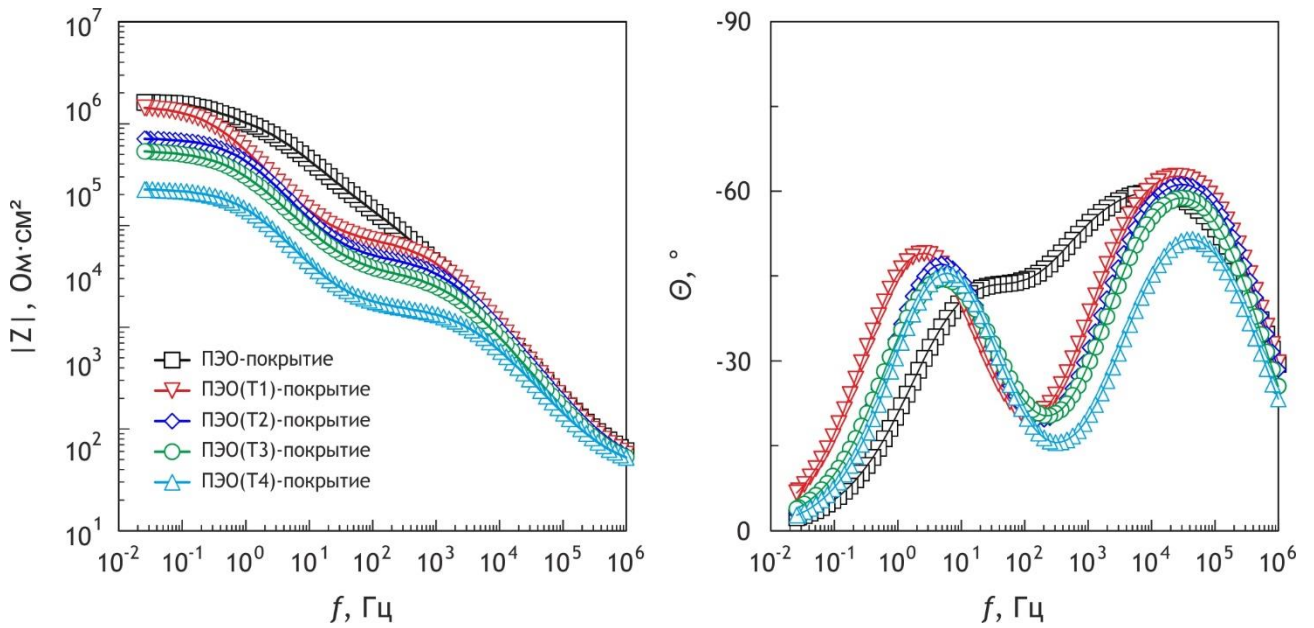


Рисунок 3.34 – Диаграммы Бode для образцов из магниевого сплава МА8 с ПЭО-покрытиями: базовым, ПЭО(Т1), ПЭО(Т2), ПЭО(Т3), ПЭО(Т4). Символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные спектры [269]

Таблица 3.20 – Расчетные параметры элементов эквивалентных электрических схем ($|Z|_{f \rightarrow 0}$ Гц, Ом·см²; R , Ом·см²; Q , Ом⁻¹·см⁻²·сⁿ) для образцов из магниевого сплава МА8 с ПЭО-покрытиями при различном времени нахождения в 3%-м водном растворе NaCl [269]

| Вид ПЭО-покрытия | $ Z _{f \rightarrow 0}$ Гц | R_1 | CPE_1 | | R_2 | CPE_2 | |
|------------------|----------------------------|-------------------|----------------------|-------|-------------------|----------------------|-------|
| | | | Q_1 | n_1 | | Q_2 | n_2 |
| Базовое | $1,4 \cdot 10^5$ | $1,91 \cdot 10^4$ | $4,09 \cdot 10^{-7}$ | 0,72 | $1,20 \cdot 10^5$ | $9,98 \cdot 10^{-7}$ | 0,77 |
| ПЭО(Т1) | $1,3 \cdot 10^5$ | $7,16 \cdot 10^3$ | $1,60 \cdot 10^{-7}$ | 0,78 | $1,43 \cdot 10^5$ | $3,80 \cdot 10^{-6}$ | 0,78 |
| ПЭО(Т2) | $8,8 \cdot 10^4$ | $4,81 \cdot 10^3$ | $1,65 \cdot 10^{-7}$ | 0,78 | $6,73 \cdot 10^4$ | $4,72 \cdot 10^{-6}$ | 0,80 |
| ПЭО(Т3) | $5,2 \cdot 10^4$ | $3,42 \cdot 10^3$ | $2,13 \cdot 10^{-7}$ | 0,78 | $4,96 \cdot 10^4$ | $5,60 \cdot 10^{-6}$ | 0,76 |
| ПЭО(Т4) | $2,1 \cdot 10^4$ | $1,56 \cdot 10^3$ | $3,82 \cdot 10^{-7}$ | 0,74 | $2,13 \cdot 10^4$ | $1,05 \cdot 10^{-5}$ | 0,79 |

Согласно данным СЭМ (рисунок 3.24; таблица 3.16), добавление нитрида титана в базовый электролит приводит к формированию более плотного и менее дефектного ПЭО-покрытия. При этом, судя по изменению расчетных параметров элементов ЭЭС (таблица 3.20), для покрытий, сформированных в электролитах с наночастицами TiN, по сравнению с базовым покрытием снижаются параметры R_1 и R_2 – сопротивление пористого и беспористого слоев соответственно. Такое поведение определяется высокой электропроводностью нитрида титана, что сказывается на резистивных характеристиках

покрытий при увеличении концентрации TiN в ПЭО-слое. Судя по уменьшению значений Q_1 , общая толщина слоев, содержащих наночастицы, увеличивается по сравнению с базовым ПЭО-покрытием. Толщина же беспористого подслоя уменьшается по мере увеличения концентрации наночастиц в электролите (тенденция увеличения Q_2). Это обусловлено, вероятнее всего, снижением из-за наночастиц интенсивности ионного переноса на границах раздела электролит / покрытие и электролит / беспористый подслоя, а соответственно, уменьшением роста беспористого подслоя.

Из анализа результатов динамической микротвердомерии (таблица 3.21) следует, что микротвердость слоев с наночастицами выше, чем покрытий, сформированных в базовом электролите. При этом концентрация в электролите наночастиц нитрида титана в количестве 1 г/л почти не увеличивает твердость получаемого в нем ПЭО-слоя, с повышением же концентрации TiN до 2 г/л микротвердость ПЭО-слоя увеличивается в 2 раза по сравнению с базовым покрытием: с $H_\mu = 2,1 \pm 0,3$ ГПа до $H_\mu = 4,5 \pm 0,5$ ГПа. Однако при концентрации наночастиц выше 2 г/л микротвердость снижается, что можно объяснить тем, что с увеличением концентрации наночастиц TiN возрастает агломерация частиц в электролите и, как следствие, внедрение крупных агломератов, приводящих к уменьшению прочностных характеристик формируемого материала. Таким образом, при внедрении в ПЭО-слой наночастиц твердого вещества (нитрида титана) увеличивается микротвердость покрытия в целом и максимально – при концентрации наночастиц в электролите 2 г/л.

Аналогичная тенденция наблюдается и для значений модуля Юнга, характеризующего сопротивление материала нагрузкам в области упругой деформации (таблица 3.21).

Таблица 3.21 – Микротвердость и модуль Юнга образцов из магниевого сплава МА8 с ПЭО-покрытиями, полученными в электролитах с различной концентрацией частиц TiN [269]

| Вид ПЭО-покрытия | H_μ , ГПа | Модуль Юнга, ГПа |
|------------------|---------------|------------------|
| Базовое | $2,1 \pm 0,3$ | 60 ± 5 |
| ПЭО(T1) | $2,2 \pm 0,3$ | 62 ± 7 |
| ПЭО(T2) | $4,5 \pm 0,5$ | 102 ± 12 |
| ПЭО(T3) | $4,2 \pm 0,5$ | 98 ± 10 |
| ПЭО(T4) | $3,7 \pm 0,3$ | 97 ± 10 |

Механические свойства ПЭО-покрытий изучали методом скретч-тестирования. Внешний вид царапины, нанесенной для выяснения механизма разрушения покрытия, представлен на рисунке 3.35. При повышении концентрации наночастиц нитрида титана в электролите до 3 г/л монотонно увеличивается нагрузка L_{c2} , при которой наблюдается нарушение адгезионной прочности покрытия, а также нагрузка L_{c3} , при которой происходит процарапывание покрытия до подложки (пластическое истирание пленки до металла) (рисунок 3.35б–г, таблица 3.22). Однако увеличение концентрации наночастиц нитрида титана до 4 г/л несколько снижает прочностные характеристики формируемых ПЭО-покрытий (рисунок 3.35д).

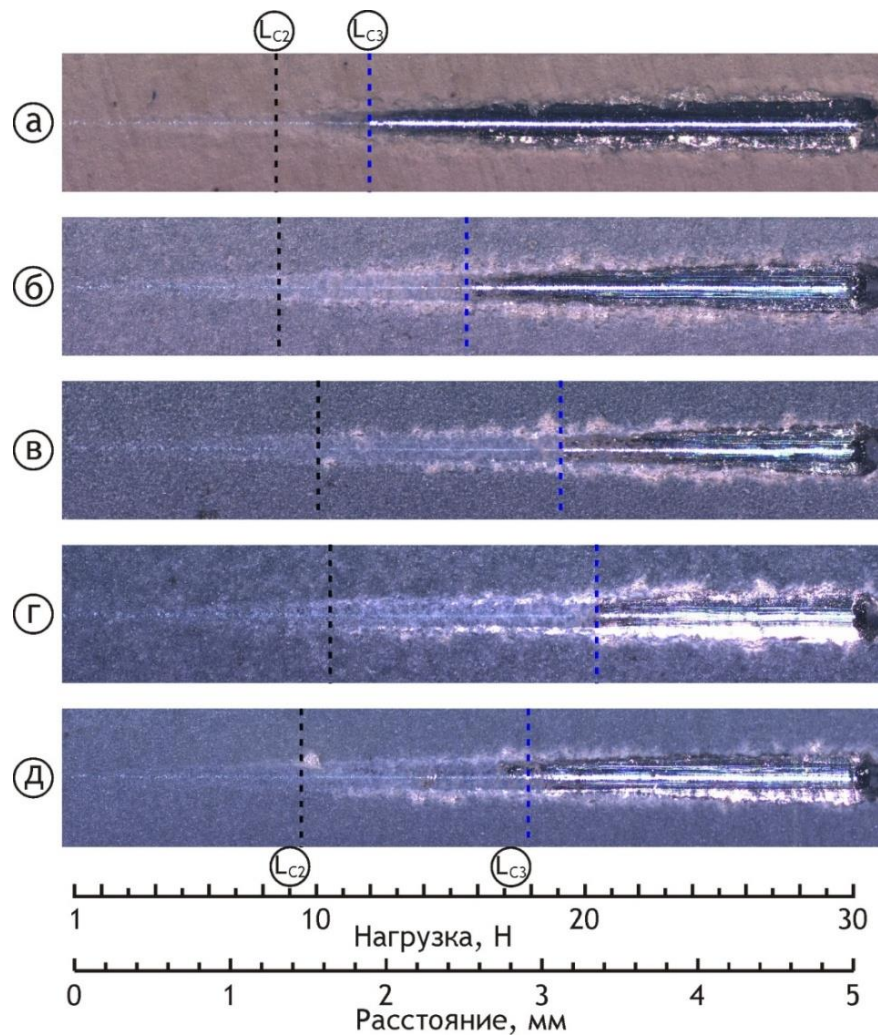


Рисунок 3.35 – Внешний вид царапины для ПЭО-покрытий: базового (а), ПЭО(Т1) (б), ПЭО(Т2) (в), ПЭО(Т3) (г), ПЭО(Т4) (д) [269]

На рисунке 3.36 приведены данные трибологических испытаний: изменение коэффициента трения μ в зависимости от количества оборотов образца до момента истирания покрытия до металла. В целом сохраняется тенденция положительного влияния внедрения наночастиц нитрида титана в состав покрытий на их механические

свойства (рисунок 3.36, таблица 3.23). Износ покрытий, содержащих твердые наночастицы, меньше, чем у образцов без наночастиц. Аналогично наблюдениям при скретч-тестировании (таблица 3.22), фиксируется увеличение параметров износостойкости ПЭО(Т3)-покрытий (в 2,3 раза). Некоторое снижение износостойкости для ПЭО(Т4)-покрытий (таблица 3.23) обусловлено увеличением размера агломератов наночастиц, которые не в полной мере связываются с материалом ПЭО-покрытия. В результате происходит выкрашивание частиц защитного слоя и, как следствие, активный абразивный износ.

Таблица 3.22 – Значения критических нагрузок, определяемых методом скретч-тестирования, для ПЭО-покрытий, полученных в электролитах с различной концентрацией частиц TiN [269]

| Вид ПЭО-покрытия | L_{c2} , Н | L_{c3} , Н |
|------------------|----------------|----------------|
| Базовое | $8,4 \pm 0,9$ | $11,0 \pm 1,5$ |
| ПЭО(Т1) | $8,6 \pm 0,8$ | $15,6 \pm 1,7$ |
| ПЭО(Т2) | $10,1 \pm 1,1$ | $19,1 \pm 1,3$ |
| ПЭО(Т3) | $10,5 \pm 0,9$ | $20,4 \pm 1,9$ |
| ПЭО(Т4) | $9,3 \pm 1,0$ | $17,9 \pm 1,6$ |

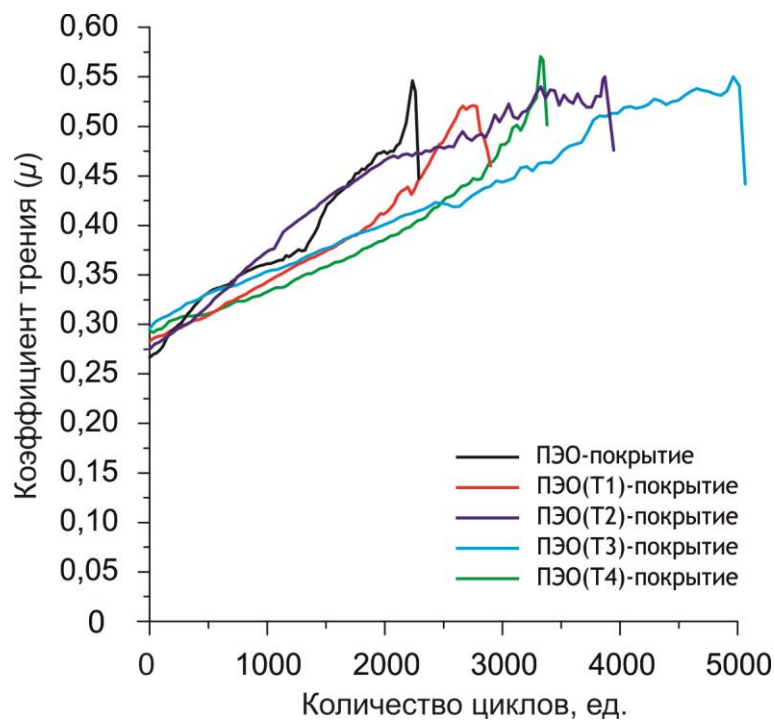


Рисунок 3.36 – Изменение коэффициента трения пары корундовый шар / ПЭО-покрытие для образцов из магниевого сплава МА8 с поверхностными слоями: базовым, ПЭО(Т1), ПЭО(Т2), ПЭО(Т3), ПЭО(Т4) [269]

Таблица 3.23 – Трибологические свойства ПЭО-покрытий, полученных в электролитах с различной концентрацией частиц TiN [289]

| Вид ПЭО-покрытия | Износ, мм ³ /(Н·м) | Количество циклов, ед. |
|------------------|-------------------------------|------------------------|
| Базовое | $(4,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ | 2211 ± 204 |
| ПЭО(T1) | $(2,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | 2563 ± 227 |
| ПЭО(T2) | $(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | 3778 ± 381 |
| ПЭО(T3) | $(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ | 4857 ± 348 |
| ПЭО(T4) | $(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 3342 ± 353 |

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена и изучена взаимосвязь между условиями получения, химическим составом, физико-химическими и механическими свойствами наночастиц оксида циркония, оксида кремния, композита оксидов циркония и кремния и нитрида титана, внедряемых в покрытие при ПЭО, и морфологическими, электрохимическими и механическими характеристиками образующихся многофункциональных слоев.

Установлено, что добавление анионного поверхностного активного вещества и 3-кратная ультразвуковая обработка суспензии уменьшают размеры агломератов и гидродинамический диаметр частиц и обеспечивают значение ζ -потенциала ниже –30 мВ, что обуславливает седиментационную устойчивость электролитических систем и способствует интенсивному внедрению наноразмерных частиц в материал покрытия.

Определены оптимальные составы используемых при плазменном электролитическом оксидировании электролитов, включая концентрацию наночастиц, для формирования покрытий, обладающих наилучшими защитными свойствами. Покрытия, в состав которых входят наночастицы оксида циркония, оксида кремния и композита на их основе, повышают как поляризационное сопротивление, так и твердость модифицируемых поверхностных слоев. А внедрение наночастиц нитрида титана значительно увеличивает износостойкость, микротвердость и адгезивную прочность композиционных ПЭО-покрытий по сравнению с базовыми гетерооксидными слоями.

Предложенные научно-технические подходы формирования композиционных покрытий методом плазменного электролитического оксидирования в дисперсных электролитах, содержащих неорганические наноматериалы, расширяют область практического применения магниевых сплавов МА8, в частности в приборостроении, аэрокосмической и автомобильной промышленности.

ГЛАВА 4 КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПЭО-СЛОЯ

Магниевые сплавы в качестве конструкционных и функциональных металлов обладают целым рядом технико-экономических достоинств, обеспечивающих целесообразность их применения в авиационной, автомобильной и электронной промышленности. Механические свойства ряда марок таких сплавов порой не уступают прочности сталей, что позволяет уменьшить металлоемкость конструкции, облегчает транспортирование оборудования, монтажные и ремонтные работы и т.д.

Однако у магниевых сплавов имеются существенные недостатки – невысокая коррозионная стойкость и подверженность механическому износу [290–292].

Одной из целей данной работы являлось формирование защитных полимерсодержащих покрытий на магниевом сплаве МА8 с применением суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена, растворов теломеров тетрафторэтилена, а также фторпарафинов.

4.1 Композиционные покрытия на магниевых сплавах, полученные с применением суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена

Магниевые сплавы, как сказано выше, имеют определенные недостатки, ограничивающие область их возможного применения. В первую очередь это низкое сопротивление коррозии и износу. В последнее время разработаны различные способы защиты магниевых сплавов от негативных факторов. Одним из наиболее распространенных является формирование покрытий, придающих поверхности особые функциональные свойства. Так, сочетание метода плазменного электролитического оксидирования с последующим нанесением фторполимерных материалов позволяет получать слои, обладающие высокими защитными свойствами [158].

4.1.1 Композиционные покрытия, формируемые методом электрофоретического осаждения

Разработка электролита

для электрофоретического формирования полимерсодержащего покрытия

Для создания композиционного покрытия были приготовлены седиментационно-устойчивые суспензии УПТФЭ в водной среде. Политетрафторэтилен обладает сильными гидрофобными свойствами, а его плотность ниже, чем у воды, поэтому получить устойчивую суспензию простым смешением компонентов невозможно. Для стабилизации электролитической системы и повышения смачиваемости частиц в суспензию дополнительно добавляли неионогенное поверхностно-активное вещество (НПАВ) ОП-10 ($c = 1$ г/л). Для диспергирования фторполимера в электролите и придания частицам заряда применяли анионное поверхностно-активное вещество (АПАВ) с концентрацией $c = 0,5$ г/л.

В работе использовали суспензии с концентрацией частиц УПТФЭ 10, 20, 30 и 40 г/л. Для их получения все компоненты механически перемешивали в течение 24 ч со 100 мл деионизированной воды, с последующим увеличением объема воды до необходимой концентрации частиц УПТФЭ.

Параметры седиментационно-устойчивых суспензий дисперсного материала в электролитической среде во многом определяют свойства формируемых композиционных покрытий. Одними из основных контролируемых параметров частиц, используемых в электролитах при электрохимических способах создания композиционных покрытий, являются размеры частиц и их электрокинетический потенциал. Для создания стабильных суспензий порошок ультрадисперсного политетрафторэтилена диспергировали в водной среде. Под действием ультразвуковой обработки частицы коагулировали в крупные агрегаты, поэтому для снижения размера использовалось механическое перемешивание.

Для диспергирования фторполимера в электролите, уменьшения размера и электрокинетического потенциала отдельных частиц применяли различные ПАВ. Размер и заряд (ζ -потенциал) частиц во всех видах суспензий измеряли методом динамического светорассеяния на универсальном анализаторе Zetasizer Nano ZS. При добавлении в систему неионогенного поверхностно-активного вещества средний размер частиц в водной среде и значение электрокинетического потенциала составили, соответственно,

3,2 мкм и -16 мВ, а при добавлении анионного поверхностно-активного вещества – 3,8 мкм и -23 мВ. Наилучшего результата удалось достичь, используя сразу два вида ПАВ, анионный и неионогенный: размер агломератов снизился до 2,2 мкм, а значение ζ -потенциала до -30 мВ (рисунок 4.1, таблица 4.1) [293].

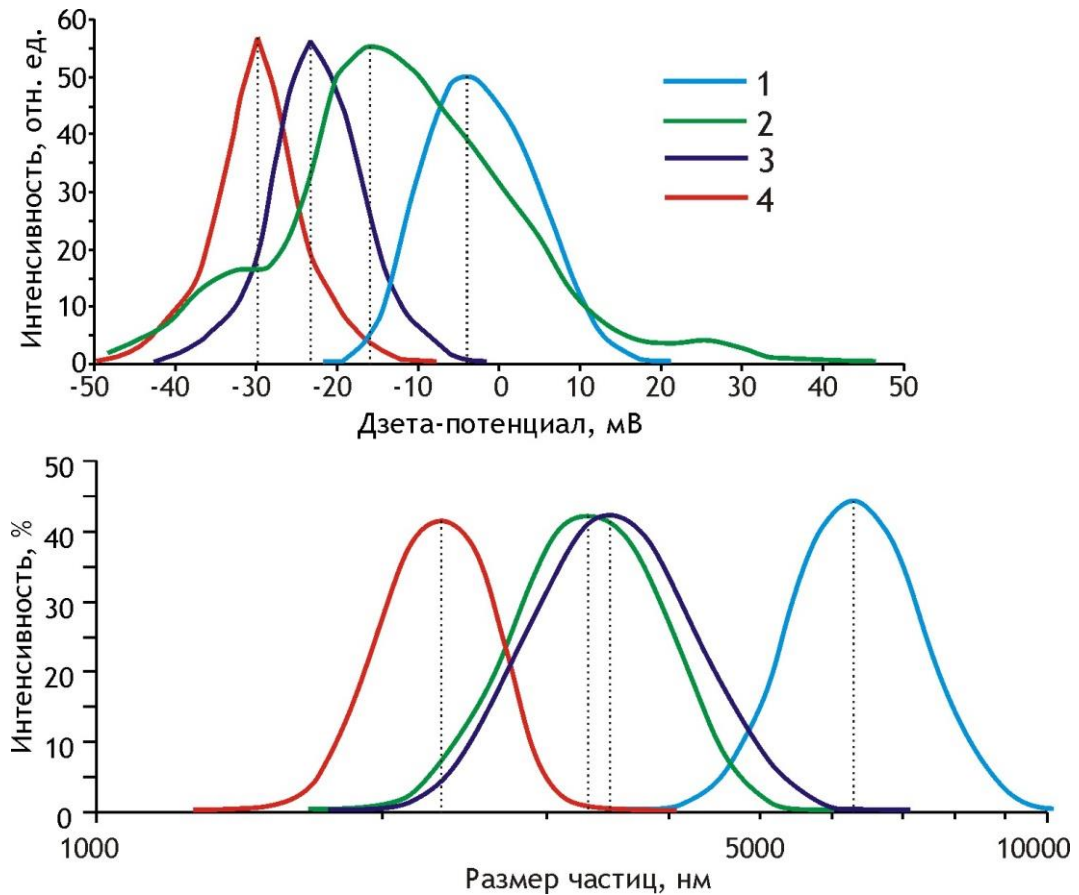


Рисунок 4.1 – Распределение гидродинамического диаметра агломератов частиц и их ζ -потенциала в суспензиях: без добавления ПАВ (1), с добавлением неионогенного ПАВ (2), анионного ПАВ (3), неионогенного и анионного ПАВ (4)

Таблица 4.1 – Значение параметров дисперсности суспензий, содержащих УПТФЭ

| Используемый стабилизатор | ζ -потенциал, мВ | | Гидродинамический диаметр, мкм | |
|---------------------------|------------------------|------|--------------------------------|------|
| | Max | FWHM | Max | FWHM |
| Нет | -3 | 18 | 6,2 | 2,2 |
| НПАВ | -16 | 26 | 3,2 | 1,6 |
| АПАВ | -23 | 12 | 3,5 | 1,7 |
| НПАВ, АПАВ | -30 | 10 | 2,2 | 0,8 |

Формирование и исследование защитных характеристик композиционных полимерсодержащих покрытий

Для создания качественного композиционного полимерсодержащего покрытия необходимо сформировать ПЭО-подложку, которая обеспечит высокую адгезию и равномерное нанесение слоя фторполимерных частиц. В соответствии с ранее разработанными принципами направленного плазменно-электрохимического синтеза покрытий на поверхности металлов и сплавов [221, 222, 294] и выводами, сделанными из анализа литературных данных [295–298], для формирования базового ПЭО-слоя был использован силикатно-фторидный электролит.

Фторполимер наносили электрофоретическим методом. Для определения наилучшего режима электрофоретического осаждения полимера были проведены исследования при стартовой концентрации частиц в суспензии 20 г/л. Выбор оптимального времени осаждения позволил провести ряд экспериментов с различной концентрацией полимера. Далее в тексте композиционные покрытия, полученные в суспензии УПТФЭ с различной концентрацией частиц при различной длительности процесса электрофореза обозначены как КПМ-Э(20/25) и т.д., при этом в скобках перед косой чертой – концентрация, после косой – продолжительность электрофореза.

Внешний вид формируемых в суспензии УПТФЭ $c = 20$ г/л композиционных покрытий при различном времени процесса осаждения УПТФЭ представлен на рисунке 4.2. С увеличением длительности обработки до 75 с хорошо заметна тенденция постепенного запечатывания пор и сглаживания неровностей. Однако при дальнейшем увеличении времени электрофореза до 100 с (рисунок 4.2г) равномерность покрытий снижается, происходит подрыв оксидного слоя выделяющимся газом [299].

Для оценки коррозионной стойкости полученных покрытий были исследованы их электрохимические свойства. Анализ поляризационных кривых (рисунок 4.3, таблица 4.2) показывает динамику повышения защитных свойств с увеличением времени осаждения до 75 с. Дальнейшее увеличение продолжительности электрофореза приводит к снижению электрохимических параметров и, как следствие, снижению коррозионных свойств. Вероятнее всего, при длительной обработке происходит подрыв пленки пузырьками газа, выделяющегося в процессе электролиза воды. Для минимизации этого негативного фактора необходимо ограничивать время осаждения фторполимера [300].

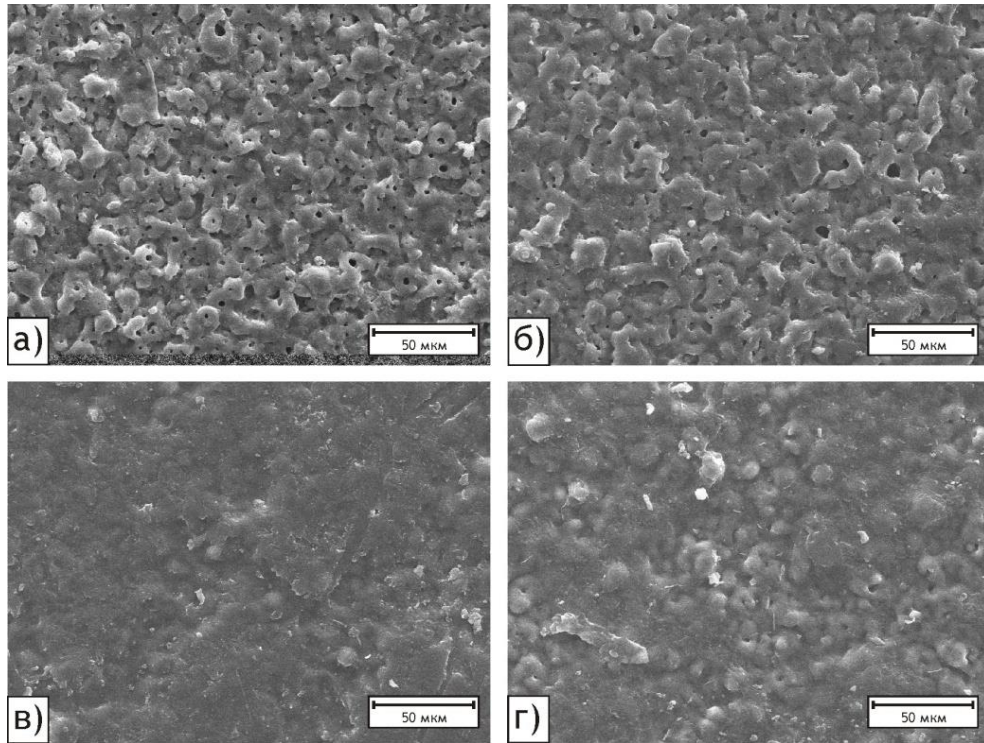


Рисунок 4.2 – СЭМ-изображения поверхности образцов из магниевого сплава МА8 с покрытиями КПМ-Э(20/25) (а), КПМ-Э(20/50) (б), КПМ-Э(20/75) (в), КПМ-Э(20/100) (г)

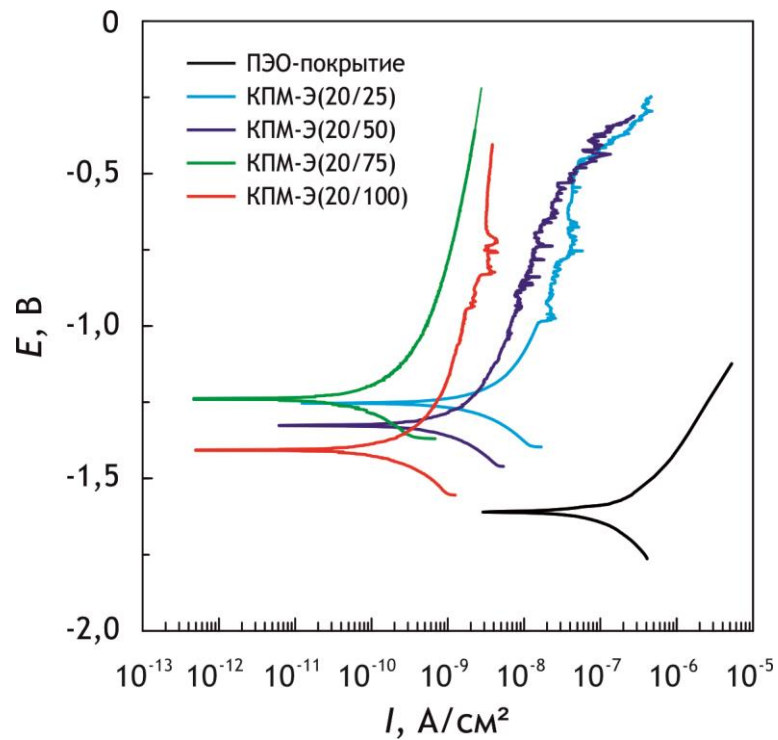


Рисунок 4.3 – Поляризационные кривые для образцов из сплава МА8 с базовым ПЭО-покрытием, КПМ-Э(20/25), КПМ-Э(20/50), КПМ-Э(20/75), КПМ-Э(20/100) [299]

Таблица 4.2 – Основные коррозионные характеристики образцов с композиционным покрытием, полученным при концентрации частиц в суспензии 20 г/л и различной длительности электрофореза [299]

| Вид покрытия | $I_c, \text{A}/\text{cm}^2$ | $R_p, \text{Om}\cdot\text{cm}^2$ | E_c, B |
|----------------------|-----------------------------|----------------------------------|-----------------|
| Базовое ПЭО-покрытие | $1,1\cdot 10^{-7}$ | $2,4\cdot 10^5$ | -1,52 |
| КПМ-Э(20/25) | $4,0\cdot 10^{-9}$ | $1,5\cdot 10^7$ | -1,25 |
| КПМ-Э(20/50) | $1,9\cdot 10^{-9}$ | $3,6\cdot 10^7$ | -1,33 |
| КПМ-Э(20/75) | $1,0\cdot 10^{-10}$ | $4,7\cdot 10^8$ | -1,24 |
| КПМ-Э(20/100) | $3,9\cdot 10^{-10}$ | $1,9\cdot 10^8$ | -1,41 |

Экспериментальные данные (рисунок 4.4), полученные методом электрохимической импедансной спектроскопии, могут быть адекватно смоделированы эквивалентной электрической схемой с двумя $R-CPE$ -цепочками (рисунок 1.12). Результаты расчета параметров элементов ЭЭС путем моделирования, согласно предложенной схеме экспериментальных импедансных спектров, представлены в таблице 4.3.

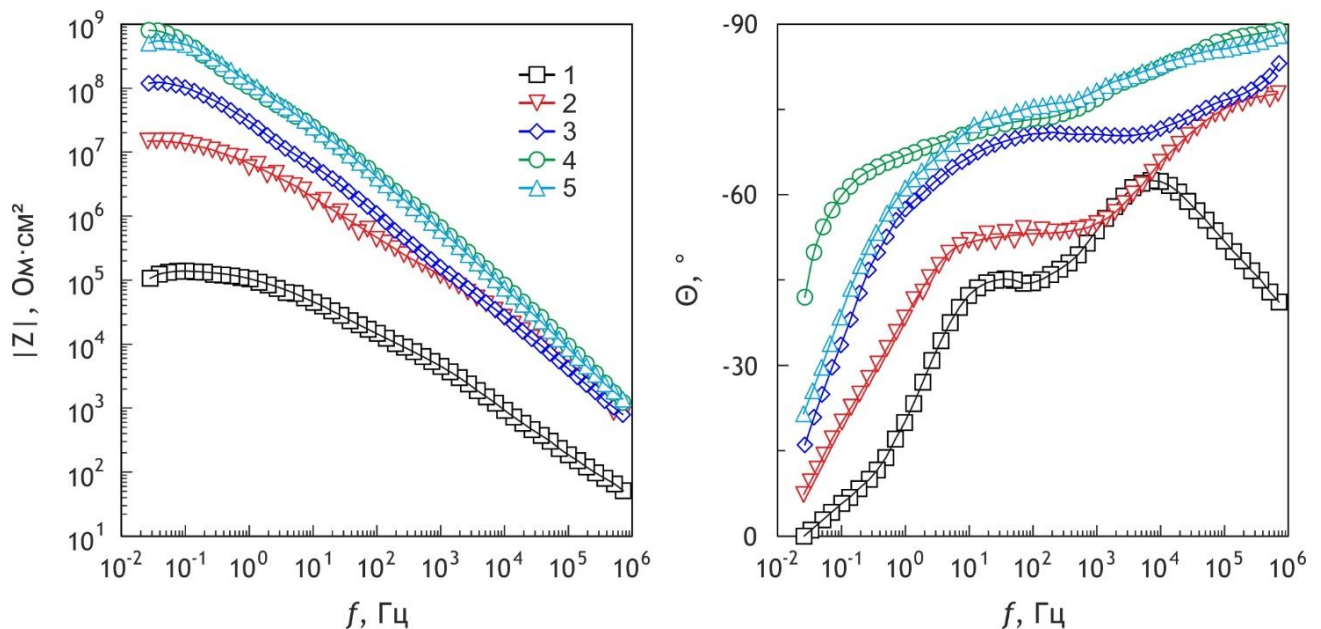


Рисунок 4.4 – Диаграммы Бode для образцов из магниевого сплава МА8 с ПЭО-покрытием (1), КПМ-Э(20/25) (2), КПМ-Э(20/50) (3), КПМ-Э(20/75) (4), КПМ-Э(20/100) (5). Символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные спектры [293]

Импедансные спектры полимерсодержащих покрытий не позволяют четко выделить два перегиба на зависимости $\Theta(f)$ (рисунок 4.4, кривые 2–5). Значения фазового

угла, стремящегося к -90° , свидетельствуют о емкостном характере сопротивления переменному току. Анализ расчетных параметров элементов ЭЭС показывает уменьшение значений предэкспоненциальных множителей Q_1 и Q_2 в элементах CPE_1 и CPE_2 с увеличением длительности процесса осаждения фторполимера. Это обусловлено увеличением толщины как пористого, так и беспористого слоя. Высокие значения показателя степени n (близкие к единице, таблица 4.3) элементов постоянного сдвига фазы также свидетельствуют о емкостном характере элементов CPE . Снижение же защитных электрохимических параметров ($|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$, R) при времени электрофореза 100 с, как сказано выше, вероятнее всего, связано с подрывом пленки пузырьками газа, который выделяется в процессе электролиза воды [293].

Таблица 4.3 – Расчетные параметры элементов эквивалентных электрических схем ($|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$, Ом·см²; R , Ом·см²; Q , Ом⁻¹·см⁻²·сⁿ) для образцов на магниевом сплаве МА8 с защитными композиционными покрытиями [301]

| Вид покрытия | $ Z _{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$ | R_1 | CPE_1 | | R_2 | CPE_2 | |
|---------------|------------------------------------|-------------------|-----------------------|-------|-------------------|----------------------|-------|
| | | | Q_1 | n_1 | | Q_2 | n_2 |
| Базовое | $1,3 \cdot 10^5$ | $1,27 \cdot 10^4$ | $2,48 \cdot 10^{-7}$ | 0,76 | $1,25 \cdot 10^5$ | $1,19 \cdot 10^{-6}$ | 0,63 |
| КПМ-Э(20/25) | $1,5 \cdot 10^7$ | $9,01 \cdot 10^4$ | $2,42 \cdot 10^{-9}$ | 0,86 | $1,88 \cdot 10^7$ | $3,51 \cdot 10^{-8}$ | 0,60 |
| КПМ-Э(20/50) | $1,2 \cdot 10^8$ | $9,98 \cdot 10^4$ | $1,43 \cdot 10^{-9}$ | 0,90 | $1,73 \cdot 10^8$ | $6,92 \cdot 10^{-9}$ | 0,68 |
| КПМ-Э(20/75) | $9,7 \cdot 10^8$ | $2,44 \cdot 10^6$ | $3,10 \cdot 10^{-10}$ | 0,96 | $4,29 \cdot 10^9$ | $2,35 \cdot 10^{-9}$ | 0,69 |
| КПМ-Э(20/100) | $5,5 \cdot 10^8$ | $5,07 \cdot 10^5$ | $2,78 \cdot 10^{-10}$ | 0,97 | $1,32 \cdot 10^9$ | $1,87 \cdot 10^{-9}$ | 0,64 |

Поскольку для магниевового сплава МА8 напряжение электрофоретического осаждения, обусловленное газовыделением с последующим подрывом поверхностного слоя, ограничено и не превышает 250 В, то с целью ускорения процесса роста полимерной пленки были исследованы суспензии с концентрацией частиц ультрадисперсного политетрафторэтилена от 10 до 40 г/л при длительности процесса 25 с.

Согласно анализу электрохимических данных (рисунки 4.5, 4.6; таблицы 4.4, 4.5), наилучший результат показали образцы с КПМ-Э(30/25), т.е. сформированными при концентрации УПТФЭ 30 г/л. Для таких покрытий плотность тока коррозии составляет $I_c = 2,0 \cdot 10^{-10}$ А/см², а поляризационное сопротивление $R_p = 2,7 \cdot 10^8$ Ом·см².

Тенденция увеличения значений фазового максимума с повышением концентрации фторполимера до 30 г/л свидетельствует об усилении емкостного характера и улучшении

защитных характеристик покрытий (рисунок 4.6). Это обусловлено введением большего количества фторполимера в поверхностный пористый слой покрытия, что позволяет сделать этот слой более однородным. Однако концентрации УПТФЭ выше 30 г/л приводят к ухудшению защитных характеристик композиционного слоя (рисунки 4.5, 4.6; таблицы 4.4, 4.5). Согласно таблице 4.5, при увеличении концентрации полимерного порошка в растворе до 40 г/л уменьшается сопротивление как пористой (R_1), так и беспористой (R_2) части покрытия. При этом толщина данных слоев, отслеживаемая по величине параметров Q_1 и Q_2 , уменьшается по сравнению с КПМ-Э(30/25). По данным эксперимента, при концентрации УПТФЭ 40 г/л происходит неравномерное формирование полимерной пленки, что и снижает ее качество и защитные характеристики. Таким образом, концентрацию фторполимера в суспензии 30 г/л следует принять как оптимальную.

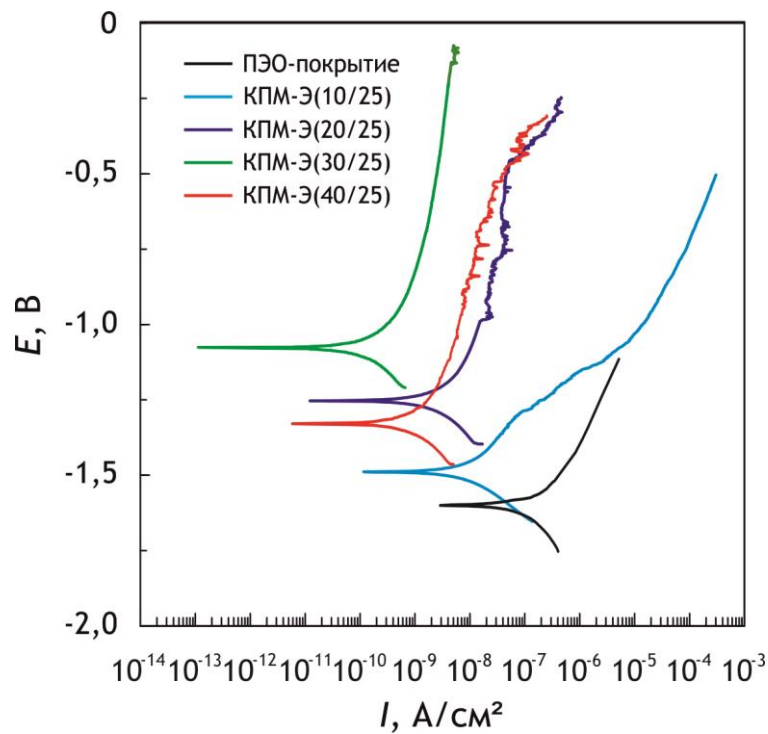


Рисунок 4.5 – Поляризационные кривые для образцов магниевого сплава МА8 с базовым ПЭО-покрытием, КПМ-Э(10/25), КПМ-Э(20/25), КПМ-Э(30/25), КПМ-Э(40/25)

Необходимо отметить, что значения модуля импеданса на высоких частотах (рисунок 4.6) не достигают значений сопротивления электролита (29–32 Ом·см²). Данный факт связан с гидрофобными свойствами фторполимера. Наличие стабильно удерживаемых в микрополостях пузырьков воздуха, обусловленное многомодальной

шероховатостью покрытия, не позволяет на высоких частотах достичь значения сопротивления электролита.

Таблица 4.4 – Основные коррозионные характеристики образцов магниевого сплава МА8 с композиционными покрытиями, полученными в суспензиях с концентрацией УПТФЭ от 10 до 40 г/л

| Вид покрытия | $I_c, \text{A/cm}^2$ | $R_p, \text{Om}\cdot\text{cm}^2$ | $E_c, \text{В}$ |
|----------------------|----------------------|----------------------------------|-----------------|
| Базовое ПЭО-покрытие | $1,1\cdot 10^{-7}$ | $2,4\cdot 10^5$ | -1,52 |
| КПМ-Э(10/25) | $4,6\cdot 10^{-9}$ | $3,3\cdot 10^6$ | -1,49 |
| КПМ-Э(20/25) | $4,0\cdot 10^{-9}$ | $1,5\cdot 10^7$ | -1,25 |
| КПМ-Э(30/25) | $2,0\cdot 10^{-10}$ | $2,7\cdot 10^8$ | -1,08 |
| КПМ-Э(40/25) | $2,1\cdot 10^{-9}$ | $3,6\cdot 10^7$ | -1,33 |

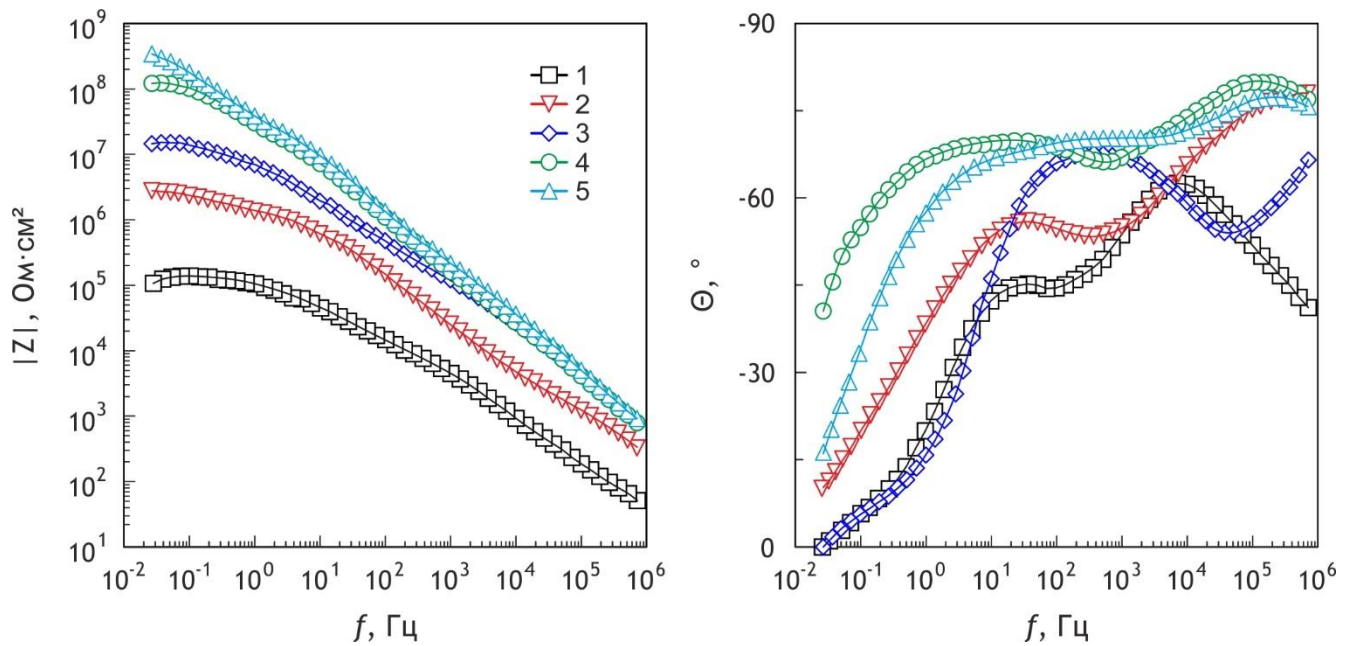


Рисунок 4.6 – Диаграммы Боде для образцов из сплава МА8 с ПЭО-покрытиями базовым (1), КПМ-Э(10/25) (2), КПМ-Э(20/25) (3), КПМ-Э(30/25) (4), КПМ-Э(40/25) (5). Символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные спектры

Дальнейшие исследования проводились при концентрации УПТФЭ $c = 30$ г/л с различной длительностью процесса электрофореза: 15, 25, 50 и 75 с.

Для оценки износостойкости покрытий были проведены трибологические испытания (рисунок 4.7). Из анализа полученных данных установлено существенное влияние фторполимера в составе композиционных покрытий на время их истирания: присутствие УПТФЭ положительно сказывается на антифрикционных свойствах

образцов. Политетрафторэтилен, находящийся в порах ПЭО-слоя, выступает в качестве сухой смазки (рисунок 4.8), о чем свидетельствует «плато» на графике зависимости коэффициента трения от количества оборотов (рисунок 4.7) [302].

Таблица 4.5 – Расчетные параметры элементов эквивалентных электрических схем ($|Z|_{f \rightarrow 0}$ Гц, Ом·см²; R , Ом·см²; Q , Ом⁻¹·см⁻²·сⁿ) для образцов из магниевого сплава МА8 с композиционными покрытиями, полученными в суспензиях с концентрацией УПТФЭ от 10 до 40 г/л

| Вид покрытия | $ Z _{f \rightarrow 0}$ Гц | R_1 | CPE_1 | | R_2 | CPE_2 | |
|----------------------|----------------------------|-------------------|----------------------|-------|-------------------|----------------------|-------|
| | | | Q_1 | n_1 | | Q_2 | n_2 |
| Базовое ПЭО-покрытие | $1,3 \cdot 10^5$ | $1,27 \cdot 10^4$ | $2,48 \cdot 10^{-7}$ | 0,76 | $1,25 \cdot 10^5$ | $1,19 \cdot 10^{-6}$ | 0,63 |
| КПМ-Э(10/25) | $2,8 \cdot 10^6$ | $2,70 \cdot 10^4$ | $8,52 \cdot 10^{-9}$ | 0,84 | $1,76 \cdot 10^6$ | $3,70 \cdot 10^{-8}$ | 0,76 |
| КПМ-Э(20/25) | $1,5 \cdot 10^7$ | $9,01 \cdot 10^4$ | $2,42 \cdot 10^{-9}$ | 0,86 | $1,88 \cdot 10^7$ | $3,51 \cdot 10^{-8}$ | 0,60 |
| КПМ-Э(30/25) | $4,4 \cdot 10^8$ | $2,34 \cdot 10^5$ | $1,30 \cdot 10^{-9}$ | 0,89 | $9,28 \cdot 10^8$ | $5,92 \cdot 10^{-9}$ | 0,67 |
| КПМ-Э(40/25) | $1,5 \cdot 10^8$ | $5,32 \cdot 10^4$ | $1,67 \cdot 10^{-9}$ | 0,89 | $1,81 \cdot 10^8$ | $6,75 \cdot 10^{-9}$ | 0,67 |

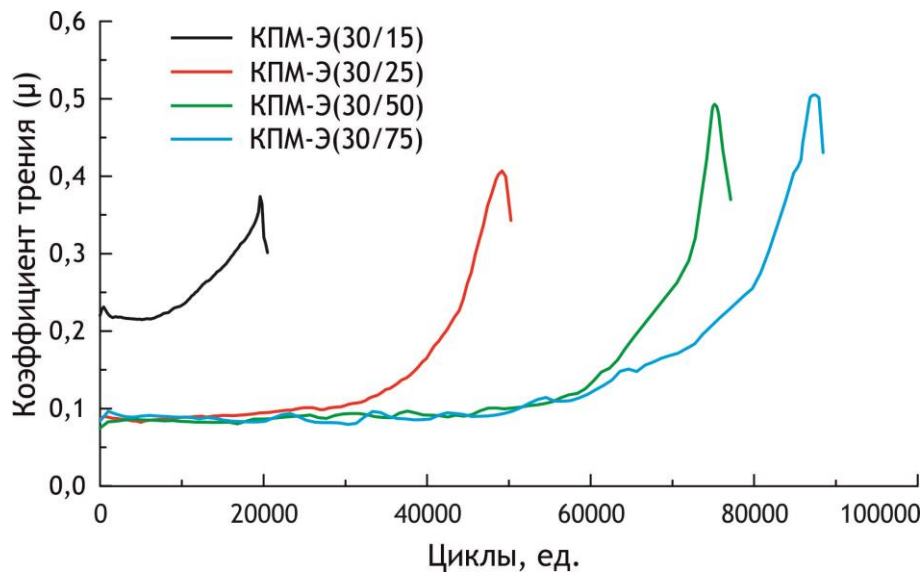


Рисунок 4.7 – Изменения коэффициента трения пары корундовый шар / покрытие для образцов из магниевого сплава МА8 с КПМ-Э(30/15), КПМ-Э(30/25), КПМ-Э(30/50), КПМ-Э(30/75) [293]

Осаждение УПТФЭ в течение 15 с привело к увеличению срока службы покрытия почти в 8 раз, а наилучший результат наблюдается у КПМ-Э(30/75) – более чем в 30 раз большее количество циклов по сравнению с исходным ПЭО-слоем (таблица 4.6). Внешний вид треков на различных стадиях износа покрытия представлен на рисунке 4.8.

Таблица 4.6 – Трибологические характеристики образцов из магниевого сплава МА8 с композиционными покрытиями, полученными при различной длительности электрофореза [293]

| Вид покрытия | Износ, $\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$ | Количество циклов, ед. |
|----------------------|--|------------------------|
| Базовое ПЭО-покрытие | $(4,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ | $2\,560 \pm 247$ |
| КПМ-Э(30/15) | $(5,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$ | $19\,960 \pm 1560$ |
| КПМ-Э(30/25) | $(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$ | $48\,550 \pm 3230$ |
| КПМ-Э(30/50) | $(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$ | $74\,330 \pm 5810$ |
| КПМ-Э(30/75) | $(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$ | $88\,640 \pm 5690$ |

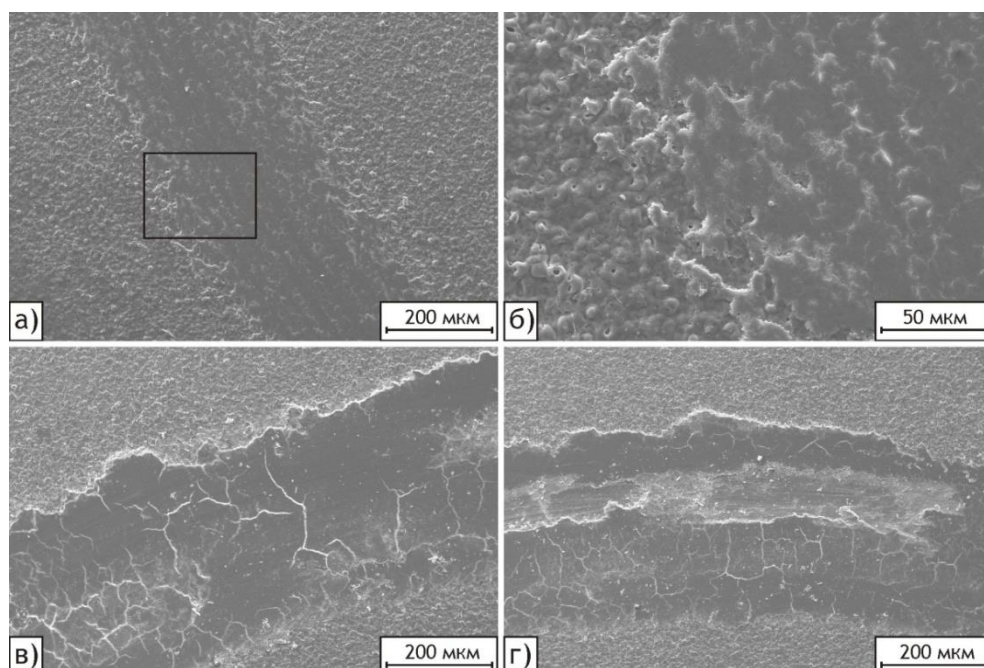


Рисунок 4.8 – Стадии износа композиционного покрытия при трибологических испытаниях:

а, б – истирание антифрикционного слоя, в – завершающая стадия истирания полимерсодержащего слоя, г – разрушение исходного ПЭО-покрытия [293]

Анализ изменения коэффициента трения (рисунок 4.8) позволяет выделить 2 стадии истирания полимерсодержащих покрытий. На первой происходит сухое скольжение и истирание верхнего слоя, содержащего фторполимер (рисунок 4.8а,б). На данной стадии коэффициент трения μ варьирует в пределах 0,05–0,25. Для покрытия с самым низким содержанием УПТФЭ длительность этой стадии составляет около 15 000 циклов, а для лучшего образца – около 80 000 циклов. На второй стадии слой, содержащий фторполимер, истирается и начинается абразивный износ ПЭО-покрытия, с резким повышением коэффициента трения до $\mu = 0,4$ –0,5 и более. Происходит разрушение

покрытия, и появляются участки, протертые до металла (рисунок 4.8в,г). Полное истирание композиционных покрытий в зоне контакта наблюдается при коэффициенте трения $\mu \sim 0,6$.

Оценку гидрофобных свойств полученных слоев выполняли путем измерения контактного угла (таблица 4.7, рисунок 4.9) на приборе KRUSS DSA100. В качестве рабочей среды использовали 3%-й раствор хлорида натрия. Объем капли составлял 6 мкл. На каждом образце измерения проводили по 5 точкам, после чего рассчитывали средние значения и погрешность. Форму капли анализировали с использованием приближения Юнга–Лапласа, которое учитывает влияние гравитации. КПМ-Э(30/15) демонстрирует увеличение угла смачивания более чем на 100° (до 138°), что позволяет отнести его к группе гидрофобных, в отличие от базового ПЭО-покрытия. Наилучшее значение показали КПМ-Э(30/50) – 148° .

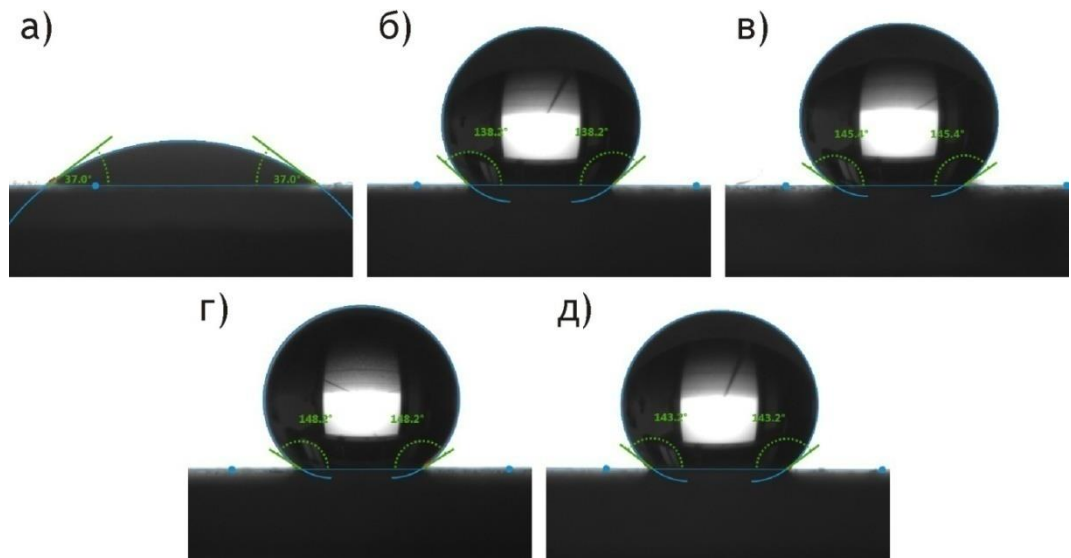


Рисунок 4.9 – Фотографии сидячих капель для образцов с базовым ПЭО-покрытием (а), КПМ-Э(30/15) (б), КПМ-Э(30/25) (в), КПМ-Э(30/50) (г), КПМ-Э(30/75) (д)

Таблица 4.7 – Значения углов смачивания для различных видов покрытий

| Тип покрытия | Контактный угол, ° |
|----------------------|--------------------|
| Базовое ПЭО-покрытие | 37 ± 3 |
| КПМ-Э(30/15) | 138 ± 2 |
| КПМ-Э(30/25) | 143 ± 2 |
| КПМ-Э(30/50) | 148 ± 2 |
| КПМ-Э(30/75) | 145 ± 3 |

Таким образом, с целью формирования композиционных покрытий путем электрофоретического осаждения частиц ультрадисперсного политетрафторэтилена на ПЭО-слой исследованы суспензии, подготовленные в различных условиях. Наибольшую дисперсность частиц УПТФЭ и ζ -потенциал около -30 мВ показали водные системы, содержащие анионное и неионогенное ПАВ.

Проведена оптимизация условий формирования композиционных полимерсодержащих покрытий с целью получения слоев с наилучшими электрохимическими и механическими характеристиками. При оценке влияния концентрации УПТФЭ в электролите и времени электрофоретического осаждения на свойства покрытий установлено, что образцы с $c = 30$ г/л и длительностью процесса электрофореза 75 с имеют наилучшие коррозионные, антифрикционные и гидрофобные свойства.

4.1.2 Композиционные покрытия, полученные методом окунания с применением спиртовой суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена

Основываясь на положительных результатах ранее проведенных исследований по формированию композиционных покрытий с использованием ультрадисперсного политетрафторэтилена [158, 293, 299], а также на основе данных поисковых экспериментов был предложен оптимальный режим нанесения фторполимера методом окунания и последующей термобработки образцов с композиционным покрытием [237, 303].

Для создания качественного композиционного полимерсодержащего покрытия необходимо сформировать ПЭО-подложку, которая обеспечит высокую адгезию и равномерное нанесение слоя полимерных частиц. Образцы обрабатывались в два этапа в биполярном режиме, в котором анодные импульсы периодически чередуются с катодными. На первом этапе в анодной компоненте напряжение повышалось с 20 до 240 В со скоростью 1,05 В/с, катодная компонента была зафиксирована потенциостатически на значении -40 В. На втором этапе напряжение изменялось в анодной части с 240 до 200 В со скоростью 0,07 В/с, в катодной – с -40 до -10 В со скоростью 0,05 В/с. Длительность первого этапа 200 с, второго – 600 с. Соотношение анодного и катодного импульсов было равно 1; таким образом, коэффициент заполнения был равен 50 %. Частота поляризации 300 Гц.

Суспензия в данном случае представляет собой взвесь порошка УПТФЭ в изопропиловом спирте с массовой долей фторполимера 15 %. Предварительно было установлено, что наиболее однородный слой получается при плавном погружении, выдержке в суспензии не более 10–15 с и быстром извлечении. После нанесения фторполимера образец был предварительно высушен на воздухе в течение 20 мин при комнатной температуре. Затем была проведена термическая обработка при температуре 315 °С в течение 5 мин.

В данной работе влияние количества наносимых на ПЭО-покрытие полимерных слоев на свойства формируемых композиционных покрытий представлено на примере образцов с одно- (КПМ-О(У1)), двух- (КПМ-О(У2)), трех- (КПМ-О(У3)) и четырехкратным (КПМ-О(У4)) нанесением УПТФЭ методом окунания [304]. Обработка базового ПЭО-слоя фторполимером более 4 раз не вызывала практически никаких изменений в композиционном покрытии. Различия в защитных характеристиках формируемых покрытий при различной кратности обработки базового ПЭО-покрытия фторполимером являются следствием морфологических особенностей строения полимерсодержащих слоев и постепенного сокращения количества пор, не заполненных (или частично заполненных) фторполимером. Анализ поверхности композиционных покрытий показывает, что при однократной обработке фторполимером базового ПЭО-покрытия не происходит существенного выравнивания рельефа поверхности и образования сплошной пленки (рисунок 4.10а). Именно при четырехкратном нанесении происходит заполнение практически всех пор и дефектов базового ПЭО-слоя и образование ровного сплошного покрытия (рисунок 4.10г), в отличие от неоднородной поверхностной структуры КП с меньшей кратностью обработки УПТФЭ (рисунок 4.10а).

На основе СЭМ-изображений поперечного шлифа (рисунки 4.11, 4.12) можно сделать вывод, что частицы фторполимерного материала в качестве отдельной фазы внедряются во внешний пористый слой ПЭО-покрытия, запечатывая поры, и устраняют микродефекты, имеющиеся в нем.

Данные электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) INCA X-act (Oxford Instruments, Великобритания) свидетельствуют о наличии в поре ПЭО-покрытия фтора и углерода (компонентов УПТФЭ), что указывает на заполнение частицами фторполимерного материала внешнего пористого слоя (рисунок 4.11в,г). Магний и кислород (рисунок 4.11б,е) равномерно распределены по всей толщине покрытия.

Наличие этих элементов обусловлено окислением материала подложки в процессе ПЭО. Наибольшая концентрация кремния наблюдается во внешнем слое ПЭО-покрытия (рисунок 4.11д), что является следствием внедрения элементов электролита в покрытие в процессе ПЭО.

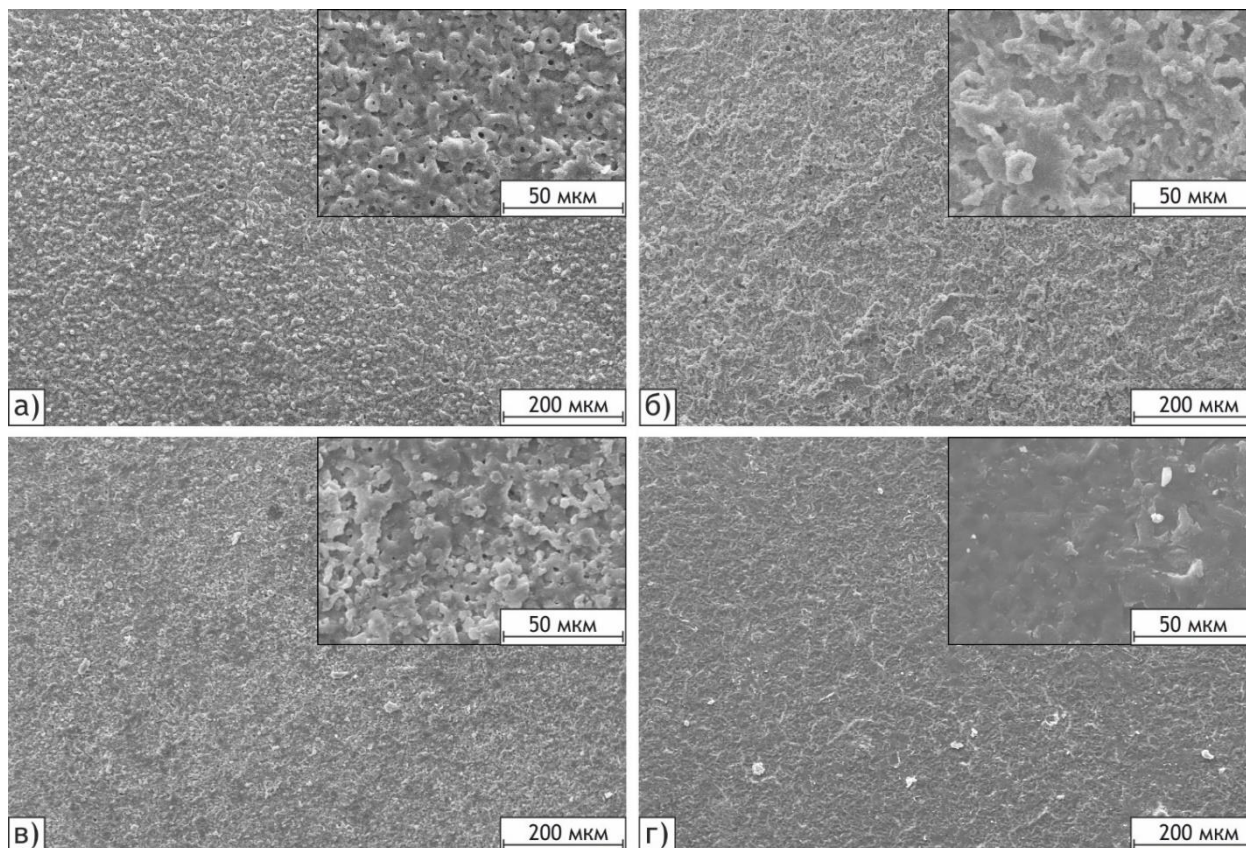


Рисунок 4.10 – СЭМ-изображения поверхности образцов из магниевого сплава МА8 с композиционными покрытиями: а – КПМ-О(У1); б – КПМ-О(У2); в – КПМ-О(У3); г – КПМ-О(У4)

Толщина композиционного покрытия (рисунок 4.12б) увеличивается незначительно в сравнении с базовым ПЭО-слоем (рисунок 4.12а), что связано с преимущественным внедрением фторполимера во внешнюю пористую часть гетерооксидного слоя: на поверхности формируется лишь тонкая полимерная пленка (толщиной около 0,3–0,4 мкм). На СЭМ-изображениях представлены только пористая часть ПЭО-покрытия (рисунок 4.12а) и внешняя часть композиционного покрытия, заполненная фторполимером (рисунок 4.12б).

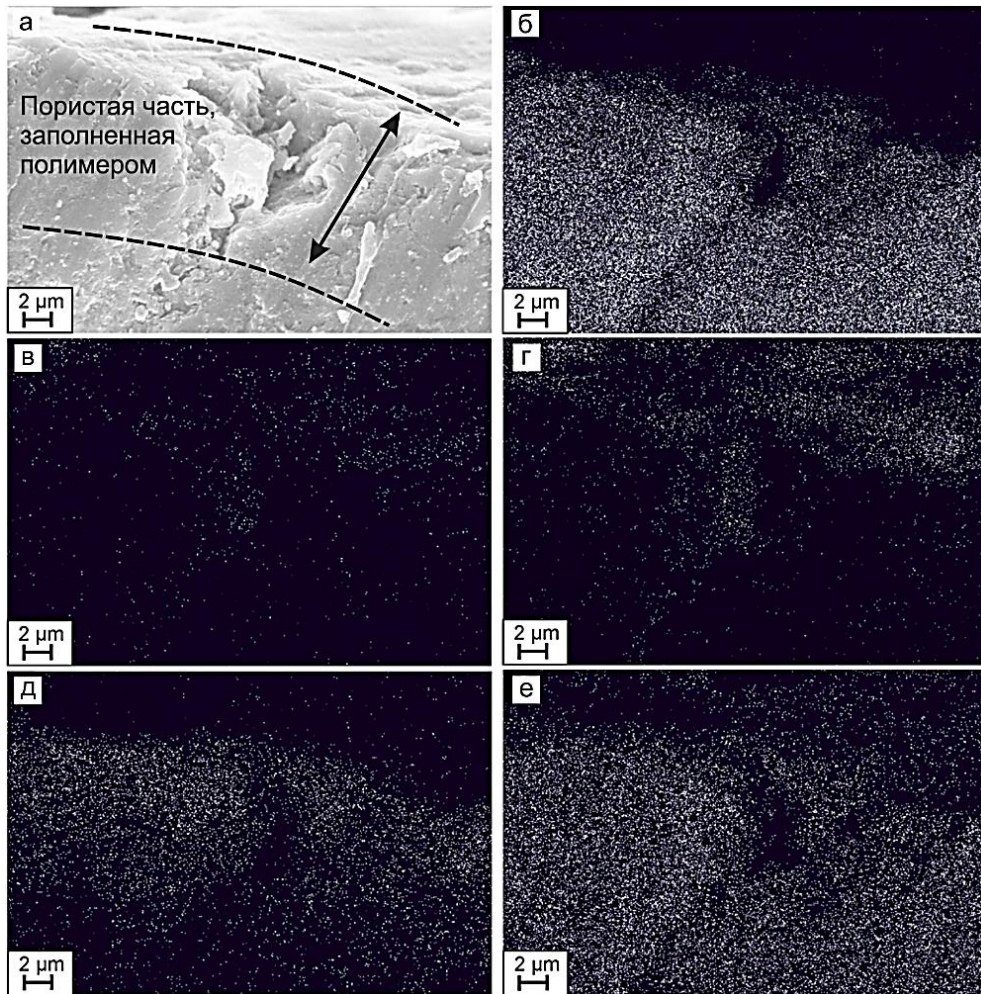


Рисунок 4.11 – СЭМ-изображения поперечного шлифа КПМ-О(У1) (а) и карта распределения элементов по толщине покрытия: магния (б), углерода (в), фтора (г), кремния (д) и кислорода (е), по данным ЭЗМА

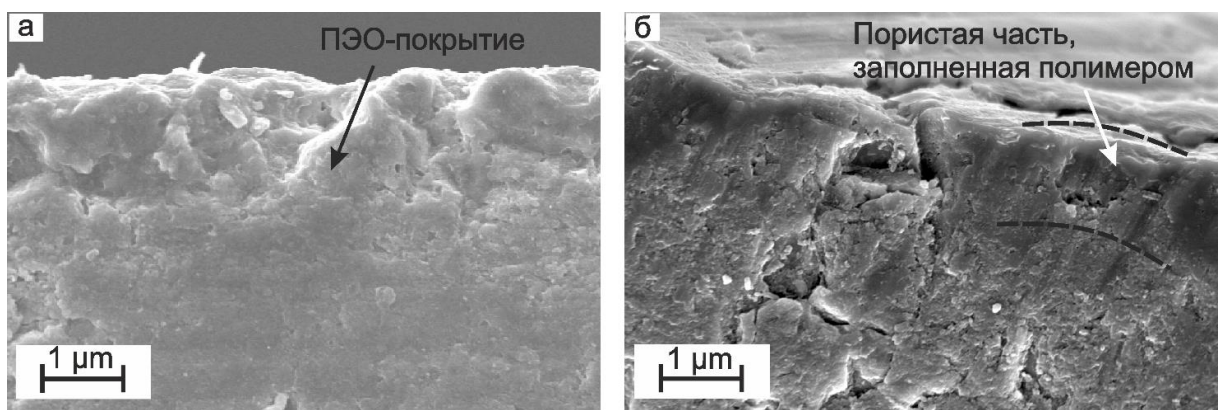


Рисунок 4.12 – СЭМ-изображения поперечных шлифов базового ПЭО-покрытия (а) и КПМ-О(У4) (б)

Результаты измерения потенциала коррозии представлены на рисунке 4.13. Следует отметить высокую стабильность значений потенциала в течение 15-минутной

выдержки в электролите. Кроме того, существует прямая зависимость между способом обработки поверхности и величиной потенциала. Так, для образцов с композиционными покрытиями значения потенциала выше, чем для образцов с базовым ПЭО-покрытием и без покрытия (рисунок 4.13). Это указывает на замедление процессов коррозии в результате нанесения УПТФЭ на поверхность базового ПЭО-слоя.

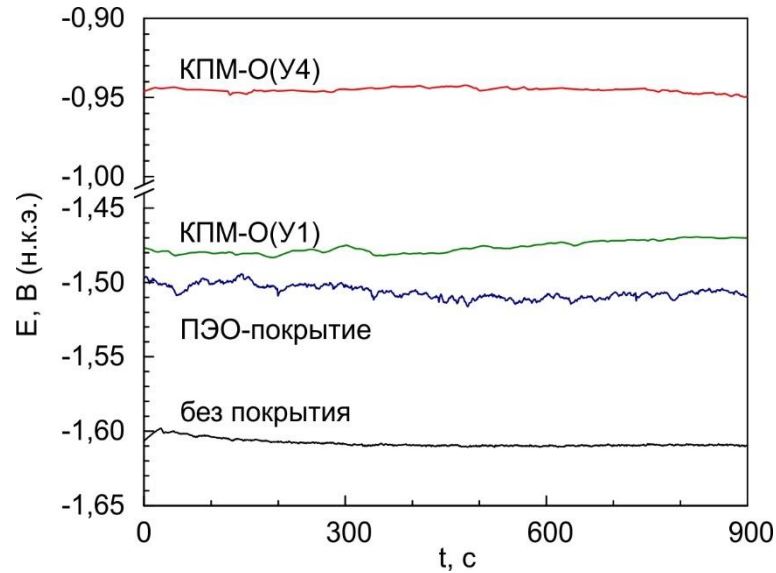


Рисунок 4.13 – Динамика изменений потенциала коррозии в течение 15 мин выдержки в 3%-м растворе NaCl для образцов из магниевого сплава МА8 без покрытия, с базовым ПЭО-покрытием, КММ-О(У1), КММ-О(У4)

Поляризационные кривые для образцов с различными видами поверхностной обработки (рисунок 4.14) демонстрируют положительное влияние кратности нанесения фторполимера на защитные свойства. Коррозионные характеристики, такие как плотность тока коррозии I_C , поляризационное сопротивление R_p и потенциал коррозии E_C , для образцов из магниевого сплава представлены в таблице 4.8. Было установлено, что для образца с однократной обработкой УПТФЭ плотность тока коррозии снижается на 2 порядка в сравнении с базовым ПЭО-покрытием. Однако наблюдаемое при этом повышение потенциала коррозии оказалось незначительным. Образцы с КММ-О(У4) обладают наиболее высокими защитными характеристиками. Для данных образцов плотность тока коррозии снизилась более чем на 3 порядка в сравнении с ПЭО-слоем. При этом наблюдалось существенное увеличение E_C . Подобное улучшение защитных свойств связано с запечатыванием пор и блокированием дефектов ПЭО-покрытия фторполимером, а также с образованием равномерного ПТФЭ-слоя на поверхности образца (рисунок 4.10б). Потенциал свободной коррозии увеличивается в зависимости от

кратности нанесения фторполимера относительно базового ПЭО-слоя на 10 % для КПМ-О(У1), на 15 % для КПМ-О(У2), на 19 % для КПМ-О(У3) и более чем на 37 % для КПМ-О(У4). Это обусловлено постепенным заполнением пор и дефектов при обработке УПТФЭ.

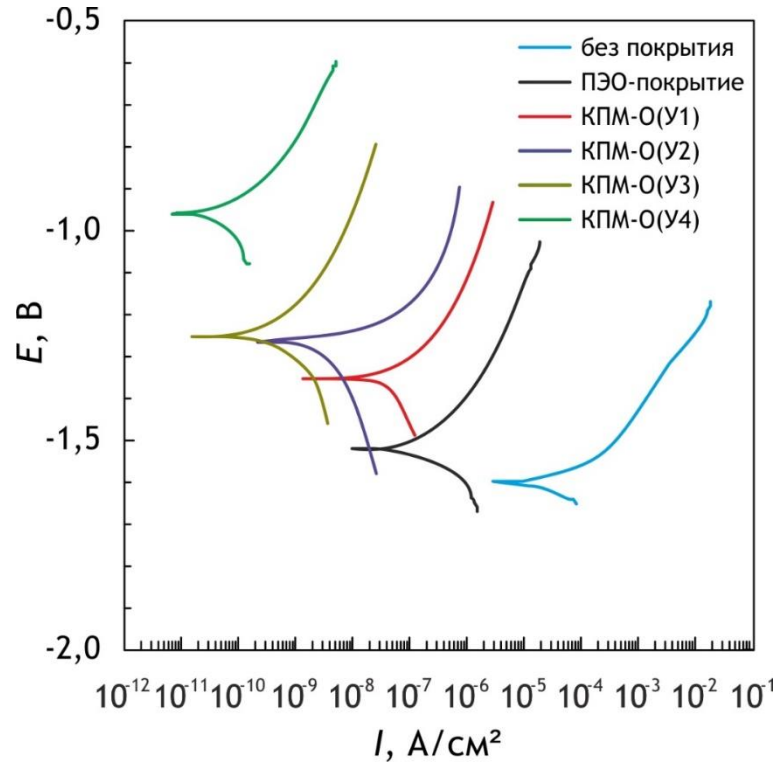


Рисунок 4.14 – Поляризационные кривые для образцов из сплава МА8 без покрытия, с базовым ПЭО-покрытием, КПМ-О(У1), КПМ-О(У2), КПМ-О(У3), КПМ-О(У4) [303]

Таблица 4.8 – Основные коррозионные характеристики образцов с различными видами поверхностной обработки [303]

| Вид покрытия | I_c , А/см ² | R_p , Ом·см ² | E_c , В (н.к.э.) |
|--------------|---------------------------|----------------------------|--------------------|
| Без покрытия | $5,3 \cdot 10^{-5}$ | $0,7 \cdot 10^3$ | -1,61 |
| ПЭО-покрытие | $2,5 \cdot 10^{-7}$ | $1,1 \cdot 10^5$ | -1,51 |
| КПМ-О(У1) | $5,1 \cdot 10^{-8}$ | $1,4 \cdot 10^5$ | -1,36 |
| КПМ-О(У2) | $7,6 \cdot 10^{-9}$ | $2,7 \cdot 10^6$ | -1,28 |
| КПМ-О(У3) | $2,5 \cdot 10^{-9}$ | $4,6 \cdot 10^7$ | -1,23 |
| КПМ-О(У4) | $5,4 \cdot 10^{-11}$ | $1,7 \cdot 10^9$ | -0,95 |

Таким образом, отсутствие не запечатанных пор является основной причиной резкого увеличения потенциала для КПМ-О(У4).

Влияние нанесения фторполимера на ПЭО-слой с последующей термической обработкой на состояние границы раздела композиционный слой / электролит оценивали с использованием метода ЭИС. На рисунке 4.15 представлены импедансные спектры в виде диаграмм Бode (рисунок 4.15а,б) и Найквиста (рисунок 4.15в). Графики зависимости модуля импеданса и фазового угла от частоты отражают характер изменений электрохимических и морфологических свойств, а также степень гетерогенности образцов в связи с различиями в способах формирования композиционных слоев на их поверхности [221, 225].

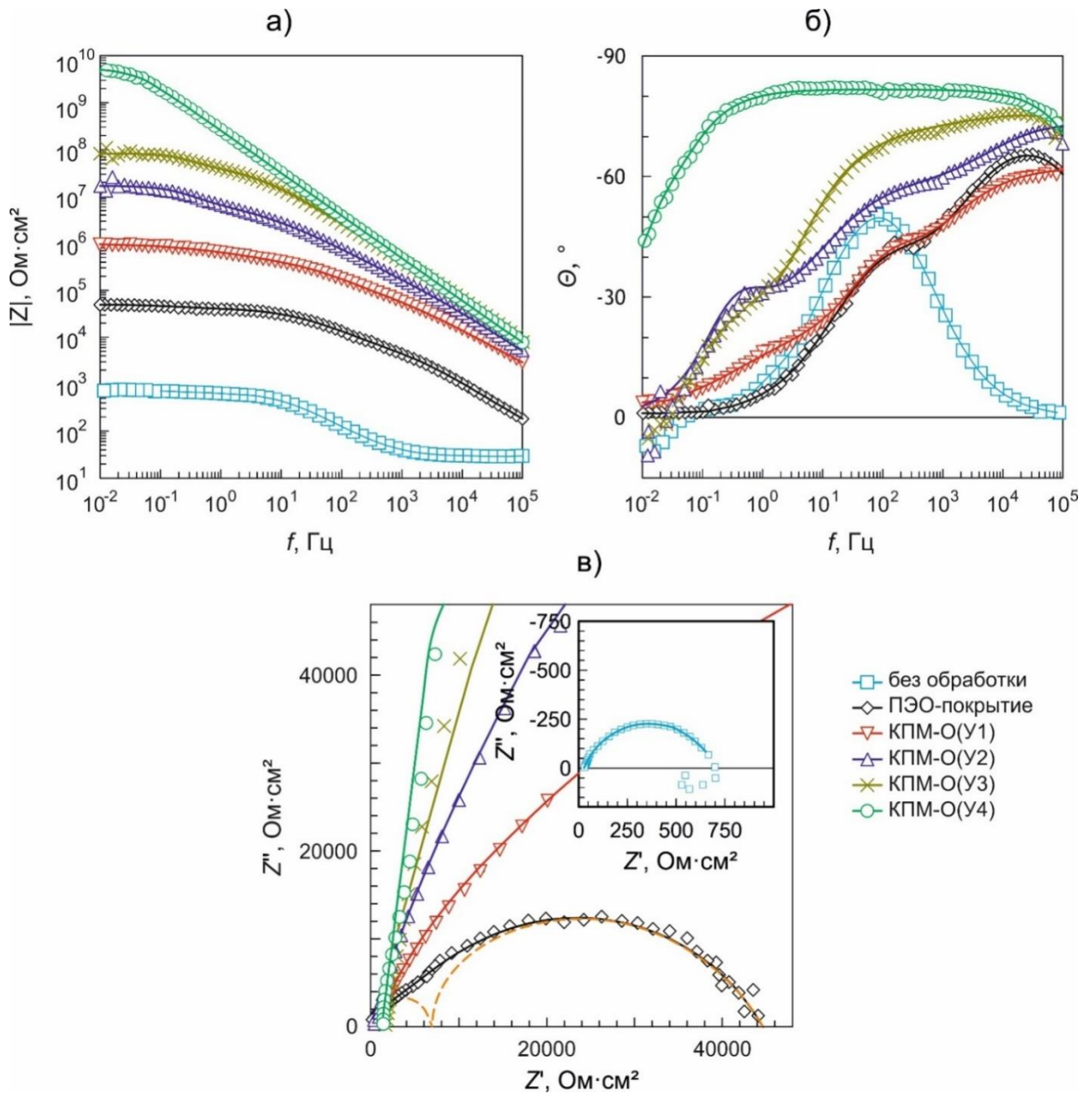


Рисунок 4.15 – Диаграммы Бode (а, б) и Найквиста (в) для образцов из магниевого сплава МА8 без покрытия, с базовым ПЭО-покрытием, КПМ-О(У1) – КПМ-О(У4) (на вставке представлен спектр для образца без покрытия). Символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные спектры [303]

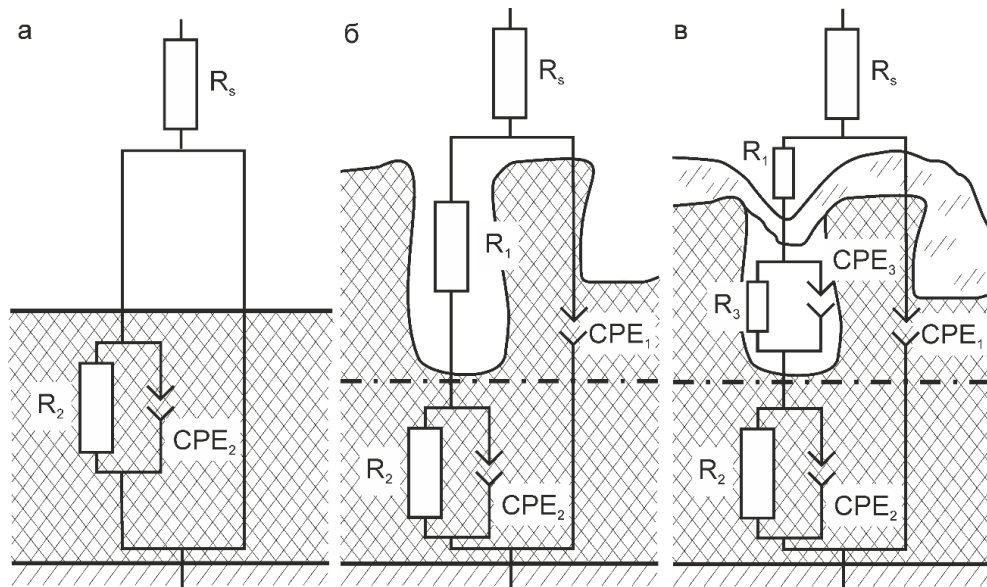


Рисунок 4.16 – Модели структуры покрытий и соответствующие эквивалентные электрические схемы, применяемые для расчета импедансных данных: одно- R - CPE -цепочечная (а), двух- R - CPE -цепочечная (б), трех- R - CPE -цепочечная (в)

Диаграмма Найквиста для образца без покрытия имеет вид полуокружности в области высоких и средних частот, характеризующей емкостной характер зависимости, и полуокружности в низкочастотной области с положительными значениями Z'' , обусловленной индуктивным характером зависимости (рисунок 4.15в, вставка). Наличие емкостной части связано как с сопротивлением переносу заряда, так и с емкостью двойного электрического слоя на границе раздела электрод/электролит. Индуктивный характер зависимости на низких частотах является следствием коррозионного процесса и адсорбции промежуточных продуктов, образующихся в ходе питтинговой коррозии [305]. В связи с коррозионными повреждениями поведение исследуемого образца в области низких частот не поддавалось воспроизведению. Учитывая это, диапазон частот для анализа и моделирования экспериментальных данных был намеренно ограничен значением 10^{-1} Гц. Такой подход является распространенной практикой при проведении импедансных измерений [305].

Согласно результатам проведенного электрохимического моделирования, спектр для образца без покрытия может быть описан с применением упрощенной электрической эквивалентной схемы с одной R_2 - CPE_2 -цепочкой (рисунок 4.16а), где R_2 – это сопротивление переносу заряда, а CPE_2 – емкость двойного электрического слоя.

Спектр для образца с базовым ПЭО-покрытием имеет две временные константы (рисунок 4.15б). Первая, с минимумом фазового угла -70° , расположенная в области

частоты $3 \cdot 10^4$ Гц, характеризует геометрическую емкость всего покрытия. Менее выраженная вторая временная константа является следствием наличия беспористого подслоя. Для данной временной константы минимум фазового угла (-40°) находится в области $2 \cdot 10^2$ Гц. Диаграмма Найквиста для ПЭО-покрытия имеет вид двух полуокружностей, расположенных в области высоких и средних частот (на рисунке 4.15в штриховой линией оранжевого цвета представлена суперпозиция положения этих полуокружностей). Обе полуокружности описывают зависимости емкостного характера и также связаны со структурой ПЭО-покрытий. Так, полуокружность, расположенная в области высоких частот, является следствием наличия у ПЭО-покрытий внешней пористой части, в то время как вторая, на средних частотах, характеризует тонкий беспористый подслой. Подобный спектр описывается с применением двух- $R-CPE$ -цепочечной ЭЭС (рисунок 4.16б). В этой ЭЭС элемент R_1-CPE_1 описывает пористую, а элемент R_2-CPE_2 – беспористую часть ПЭО-покрытия [225].

Количественные параметры, характеризующие композиционные слои, сформированные в результате обработки УПТФЭ базового ПЭО-покрытия, были рассчитаны с применением ЭЭС с тремя $R-CPE$ -цепочками (рисунок 4.16в) [221]. Наличие третьей временной константы связано с запечатыванием пор базового ПЭО-покрытия фторполимером. В результате нанесения УПТФЭ и последующей термической обработки образуется закрытое пространство между дном поры и полимерной пробкой (рисунок 4.16в).

Расчетные параметры элементов ЭЭС, установленные путем аппроксимации экспериментальных данных, представлены в таблице 4.9.

Полученные данные показывают, что обработка ПЭО-покрытия фторполимером существенно увеличивает значение модуля импеданса $|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$ КП в сравнении с базовым ПЭО-слоем (рисунок 4.15а).

Высокие значения модуля импеданса на низких частотах $|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$ свидетельствуют о высоких защитных характеристиках композиционных полимерсодержащих слоев. Анализ импедансного спектра для КММ-О(У4) позволяет сделать вывод о емкостном характере границы раздела электрод/электролит для данного вида покрытия, что говорит о высокой однородности формируемого покрытия и отсутствии в нем дефектов и трещин. Очевидно, что все вышеперечисленные свойства композиционных слоев являются следствием запечатывания фторполимером пор и дефектов в базовом ПЭО-покрытии.

Таблица 4.9 – Расчетные параметры элементов ЭЭС (R , Ом·см²; Q , Ом⁻¹·см⁻²·сⁿ) для образцов из магниевого сплава МА8 с различными видами поверхностной обработки [303]

| Вид покрытия | R_1 | CPE_1 | | R_2 | CPE_2 | | R_3 | CPE_3 | |
|--------------|------------------|----------------------|-------|------------------|---------------------|-------|------------------|---------------------|-------|
| | | Q_1 | n_1 | | Q_2 | n_2 | | Q_3 | n_3 |
| Без покрытия | – | – | – | 656,0 | $5,8 \cdot 10^{-5}$ | 0,77 | – | – | – |
| ПЭО-покрытие | $6,0 \cdot 10^3$ | $1,1 \cdot 10^{-7}$ | 0,82 | $3,7 \cdot 10^4$ | $1,1 \cdot 10^{-6}$ | 0,64 | – | – | – |
| КПМ-О(У1) | $1,4 \cdot 10^5$ | $3,0 \cdot 10^{-8}$ | 0,7 | $2,0 \cdot 10^5$ | $3,3 \cdot 10^{-8}$ | 0,8 | $6,6 \cdot 10^5$ | $6,4 \cdot 10^{-7}$ | 0,51 |
| КПМ-О(У2) | $3,9 \cdot 10^6$ | $3,9 \cdot 10^{-9}$ | 0,87 | $6,6 \cdot 10^6$ | $2,2 \cdot 10^{-8}$ | 0,61 | $9,5 \cdot 10^6$ | $7,9 \cdot 10^{-8}$ | 0,91 |
| КПМ-О(У3) | $4,1 \cdot 10^7$ | $4,9 \cdot 10^{-10}$ | 0,89 | $4,2 \cdot 10^7$ | $2,4 \cdot 10^{-9}$ | 0,67 | $4,3 \cdot 10^7$ | $1,7 \cdot 10^{-8}$ | 0,93 |
| КПМ-О(У4) | $9,0 \cdot 10^9$ | $7,4 \cdot 10^{-10}$ | 0,91 | $5,9 \cdot 10^9$ | $1,4 \cdot 10^{-9}$ | 0,98 | $8,0 \cdot 10^7$ | $8,0 \cdot 10^{-7}$ | 0,99 |

Это подтверждается анализом и других параметров ЭЭС (таблица 4.9). Повышение R_1 и снижение Q_1 – параметров, характеризующих пористую часть покрытий, для композиционных слоев в сравнении с ПЭО-покрытием являются следствием увеличения толщины КП после обработки УПТФЭ. Наблюдаемая тенденция повышения сопротивления беспористого подслоя R_2 и снижения предэкспоненциального множителя Q_2 во второй временной константе есть результат частичного осаждения ПТФЭ на дне пор в процессе формирования композиционного покрытия. Высокие значения электрического сопротивления R_3 и низкие – предэкспоненциального множителя Q_3 для композиционных покрытий обусловлены высокой гомогенностью полимерсодержащих слоев. Экспоненциальный коэффициент n_3 для КПМ-О(У1) равен 0,51, что характеризует покрытие в целом как сильно гетерогенную систему. Увеличение экспоненциального коэффициента n_1 для КПМ-О(У4) в сравнении с остальными КП свидетельствует о повышении гомогенности (однородности) поверхности вследствие заполнения пор фторполимерным материалом. Существенное увеличение значений экспоненциального коэффициента n_2 также связано с процессами осаждения фторорганического материала на дне пор ПЭО-покрытия. По-видимому, и в случае КПМ-О(У4) остаются поры, не

полностью запечатанные фторполимером, через которые теоретически возможна диффузия электролита. Однако для образцов с КПМ-О(У4) экспоненциальный коэффициент n_3 стремится к 1 – вследствие формирования бездефектного композиционного покрытия. Несмотря на то что импедансный спектр КПМ-О(У4) лучше описывается ЭЭС с тремя временными константами ($\chi^2 = 10^{-4}$), в первом приближении подобная зависимость фазового угла от частоты может быть представлена эквивалентной электрической схемой с одной временной константой ($\chi^2 = 10^{-3}$), что также подтверждается графиком зависимости фазового угла от частоты, на котором данные перегибы (временные константы) выражены в неявном виде.

С целью исследования коррозионной стойкости композиционных покрытий к долговременному воздействию агрессивной среды образцы выдерживались в 3%-м растворе NaCl. Результаты изменений импедансных спектров для КПМ-О(У4) во времени после 1,5; 6, 24, 48 и 64 ч выдержки представлены на рисунке 4.17.

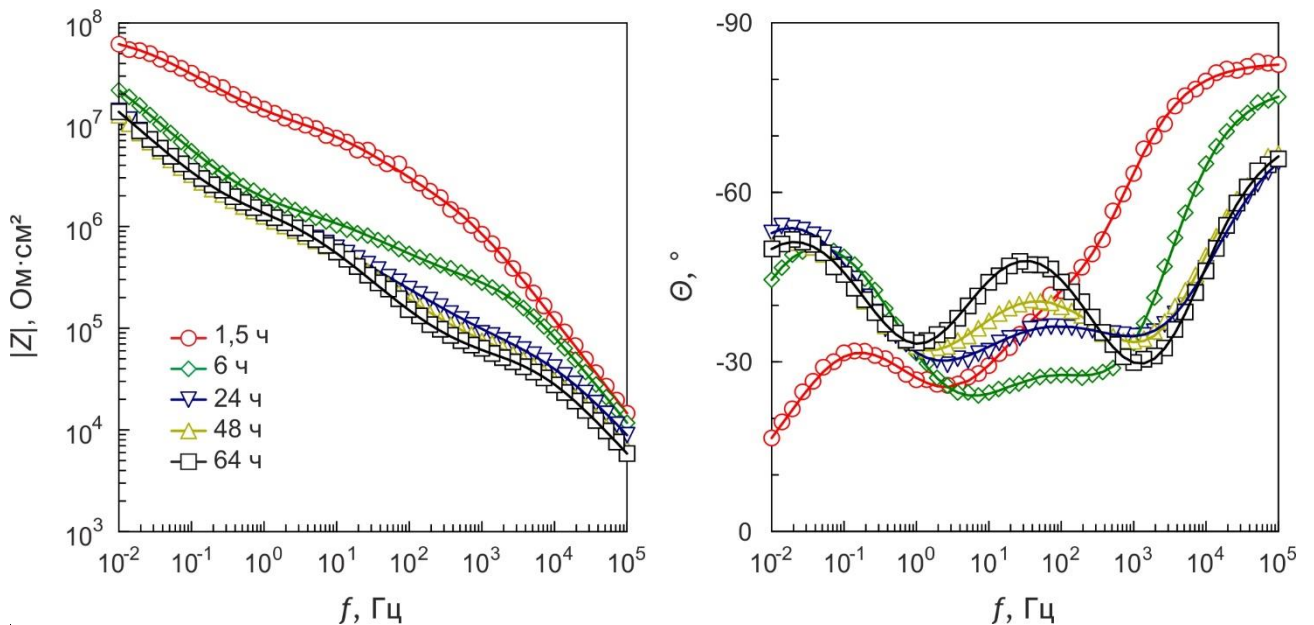


Рисунок 4.17 – Диаграммы Бode для образцов из магниевого сплава МА8 с КПМ-О(У4) после выдержки разной продолжительности в 3%-м растворе NaCl. Символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные спектры

Исходя из представленных данных, модуль импеданса $|Z|_{f \rightarrow 0}$ Гц КПМ-О(У4) снижается на 1,5 порядка в течение 1,5 ч выдержки в сравнении с выдержкой 0,5 ч (спектр для КПМ-О(У4) после 0,5 ч выдержки в электролите см. на рисунке 4.15а). В течение последующих 4,5 ч скорость снижения существенно замедлилась, и модуль импеданса был равен $2,3 \cdot 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. В дальнейшем, после 24, 48 и 64 ч выдержки в электролите,

изменения в импедансном спектре были незначительны: $|Z|_{f \rightarrow 0} \Gamma_{\text{ц}} = (1,3-1,4) \cdot 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ (рисунок 4.17а). По-видимому, снижение модуля импеданса является следствием частичного проникновения электролита в поры покрытия, которые были недостаточно плотно запечатаны фторполимером. Однако, согласно экспериментальным данным (рисунок 4.17 а, таблица 4.10), количество подобных пор незначительно, так как снижение модуля импеданса фактически прекратилось после 24 ч выдержки образца в электролите (к этому времени, по-видимому, все недостаточно плотно запечатанные поры были заполнены электролитом). Анализ изменений зависимости фазового угла от частоты в течение 64 ч проведения импедансных измерений (рисунок 4.17б) и расчетные параметры ЭЭС (таблица 4.10) также свидетельствуют о малом количестве недостаточно плотно запечатанных фторполимером пор.

Таблица 4.10 – Расчетные параметры элементов ЭЭС (R , Ом·см²; Q , Ом⁻¹·см⁻²·сⁿ) для образцов из магниевого сплава МА8 с КПМ-О(У4) при различном времени нахождения в 3%-м водном растворе NaCl

| Время выдержки, ч | R_1 | CPE_1 | | R_2 | CPE_2 | | R_3 | CPE_3 | |
|-------------------|------------------|----------------------|-------|------------------|---------------------|-------|------------------|---------------------|-------|
| | | Q_1 | n_1 | | Q_2 | n_2 | | Q_3 | n_3 |
| 1,5 | $2,0 \cdot 10^6$ | $3,0 \cdot 10^{-10}$ | 0,92 | $7,6 \cdot 10^6$ | $7,2 \cdot 10^{-9}$ | 0,63 | $7,2 \cdot 10^7$ | $4,4 \cdot 10^{-8}$ | 0,65 |
| 6 | $3,0 \cdot 10^5$ | $6,6 \cdot 10^{-10}$ | 0,88 | $9,9 \cdot 10^5$ | $5,6 \cdot 10^{-8}$ | 0,61 | $6,7 \cdot 10^7$ | $2,7 \cdot 10^{-7}$ | 0,7 |
| 24 | $6,6 \cdot 10^4$ | $2,4 \cdot 10^{-9}$ | 0,8 | $1,1 \cdot 10^6$ | $1,5 \cdot 10^{-7}$ | 0,53 | $7,9 \cdot 10^7$ | $5,3 \cdot 10^{-7}$ | 0,73 |
| 48 | $6,5 \cdot 10^4$ | $3,3 \cdot 10^{-9}$ | 0,8 | $1,0 \cdot 10^6$ | $1,3 \cdot 10^{-7}$ | 0,6 | $7,4 \cdot 10^7$ | $5,3 \cdot 10^{-7}$ | 0,69 |
| 64 | $5,8 \cdot 10^4$ | $3,8 \cdot 10^{-9}$ | 0,8 | $1,1 \cdot 10^6$ | $9,5 \cdot 10^{-8}$ | 0,71 | $6,9 \cdot 10^7$ | $5,0 \cdot 10^{-7}$ | 0,7 |

При этом следует отметить, что для КПМ-О(У4) значение $|Z|_{f \rightarrow 0} \Gamma_{\text{ц}}$, после 64 ч выдержки равное $1,4 \cdot 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, более чем на 2 порядка превышало значение данного параметра для ПЭО-покрытия.

Исходя из анализа изменений во времени параметров R_1 – CPE_1 -цепочки, R_1 снижается, а Q_1 повышается в результате уменьшения толщины композиционного слоя при увеличении времени выдержки в электролите (таблица 4.10). Снижение экспоненциального коэффициента n_1 в течение первых 24 ч (таблица 4.10) свидетельствует о снижении гомогенности покрытия в целом в результате частичного проникновения электролита в поры. Однако в последующие 40 ч значение n_1 не

изменяется, что подтверждает предположение о малом количестве недостаточно плотно запечатанных пор и снижении скорости процесса коррозии. На это также указывает незначительность изменений R_1 и Q_1 после 24 ч выдержки.

Анализируя расчетные параметры (таблица 4.10), можно заключить, что снижение R_2 и повышение Q_2 во время выдержки образцов с КП в 3%-м растворе NaCl также связано с проникновением электролита ко дну пор и, как следствие, уменьшением толщины тонкого беспористого подслоя в результате его разрушения в ходе коррозионного процесса (таблица 4.10). После 24 ч выдержки в электролите параметры R_2 – CPE_2 -цепочки стабилизируются: в следующие 40 ч изменения незначительны. По-видимому, после 24 ч выдержки все неплотно запечатанные фторполимером поры заполняются электролитом. Правильность данного предположения подтверждается изменением параметров R_3 и Q_3 , характеризующих закрытое пространство между фторполимером и дном поры: данные параметры существенно изменяются также в первые 24 ч, а затем стабилизируются (таблица 4.10).

Представленные зависимости точнее описываются с применением трех- R – CPE -цепочечной ЭЭС, однако механизм переноса заряда в неплотно запечатанных порах, заполненных электролитом, может быть описан с применением импеданса Варбурга [305].

Для определения скорости коррозии традиционными методами были подготовлены образцы с различным уровнем антикоррозионной защиты, общей площадью поверхности $2,6 \text{ см}^2$ ($10 \times 10 \times 1,5 \text{ мм}$).

Для получения дополнительной информации о защитных свойствах сформированных покрытий измеряли токи гальванической коррозии для магниевых образцов с различными типами покрытий в контакте с алюминиевым сплавом Д16 в 3%-м растворе NaCl. Изменения плотности тока контактной коррозии в зависимости от времени выдержки для исследуемых гальванопар представлены на рисунке 4.18. Согласно полученным данным, полное разрушение образца с базовым ПЭО-покрытием наблюдалось на третий день выдержки в электролите (72 ч). Однократное нанесение фторполимера на поверхность образца существенно уменьшало плотность тока гальванической коррозии в сравнении с ПЭО-слоем: полное разрушение образца произошло на четвертый день выдержки (100 ч) (рисунок 4.18). Образец с четырехкратной обработкой УПТФЭ продемонстрировал отсутствие каких-либо

видимых повреждений в течение всего времени эксперимента (240 ч). Для гальванопары КПМ-О(У4) / Д16 зафиксированы минимальные значения плотности тока. Низкие значения плотности тока связаны с малой дефектностью образца с КПМ-О(У4).

Климатические условия влажного морского климата имитировали с помощью камеры соляного тумана модели SP120 (Ascott Analytical, Великобритания). Образцы выдерживали в тумане, полученном с использованием 5%-го раствора NaCl, в течение 7 дней, согласно ГОСТ Р 52763 [252]. Образцы были установлены под углом 75° к горизонту. Давление воздуха распыленного солевого раствора поддерживали в диапазоне 0,4–0,6 МПа. Раствор распылялся в камере в течение 15 мин через каждые 45 мин эксперимента. После испытаний все образцы были высушены теплым воздухом, а затем упакованы.

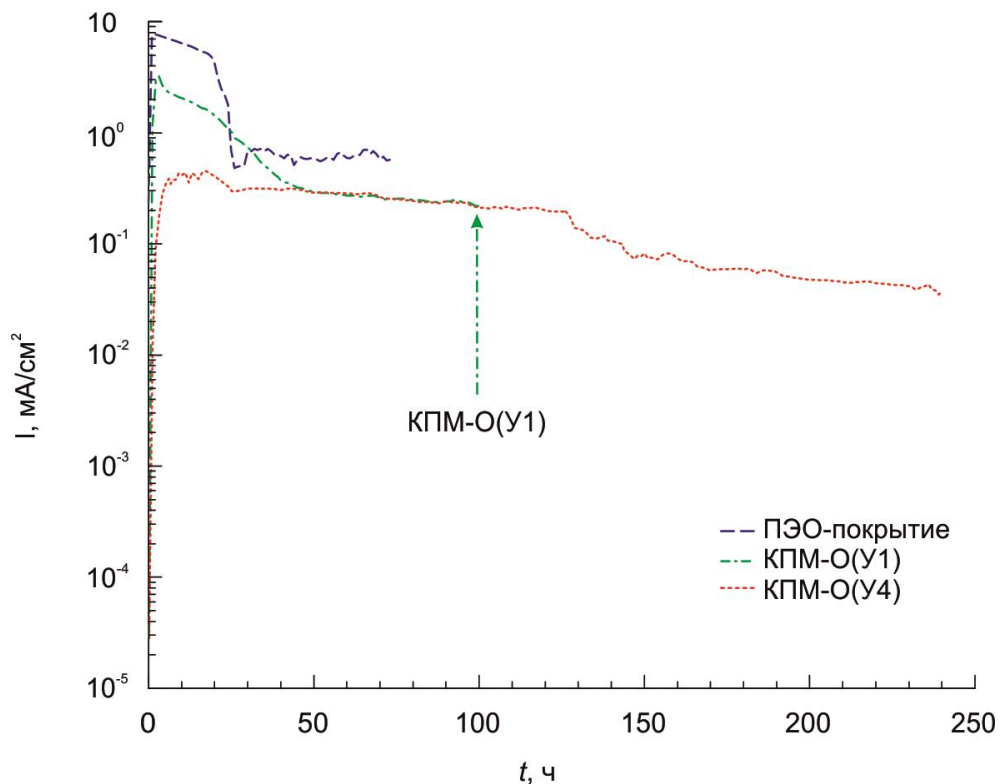


Рисунок 4.18 – Зависимость плотности тока гальванической коррозии от времени выдержки в 3%-м растворе NaCl для образцов из магниевого сплава МА8 с базовым ПЭО-покрытием, КПМ-О(У1), КПМ-О(У4). Момент полного разрушения КПМ-О(У1) обозначен стрелкой

Испытания образцов с различными видами поверхностной обработки в камере соляного тумана подтверждают результаты электрохимических исследований, указывающие на высокие защитные свойства композиционных полимерсодержащих покрытий. После проведения климатических испытаний поверхность не обработанного методом ПЭО образца была полностью покрыта слоем продуктов коррозии

(рисунок 4.19а). На образцах с базовым ПЭО-покрытием наблюдалось значительное число дефектных зон (рисунок 4.19б). Вследствие длительного воздействия соляного тумана на образцы хлоридсодержащая среда проникает к границе раздела покрытие / материал подложки через поры и микродефекты в ПЭО-слое. В результате начинается процесс коррозии под ПЭО-покрытием. Для образцов с КПМ-О(У1) выявлено небольшое число дефектных зон на периферийной части покрытия (рисунок 4.19в). Для образцов с КПМ-О(У4) зоны коррозионного разрушения обнаружены не были, что является следствием надежного запечатывания пор в ПЭО-покрытии фторолимером (рисунок 4.19г).

Для оценки стойкости покрытий в условиях морского климата (атмосферной коррозии) были проведены климатические испытания образцов в течение 5 лет. Стенд с образцами (рисунок 4.20) был установлен на территории коррозионной станции Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, находящейся на о-ве Русский на высоте от 0,6 до 1,5 м над уровнем моря. Климатические параметры бухты Рында зал. Петра Великого, где расположена коррозионная станция, приведены в таблице 2.1.

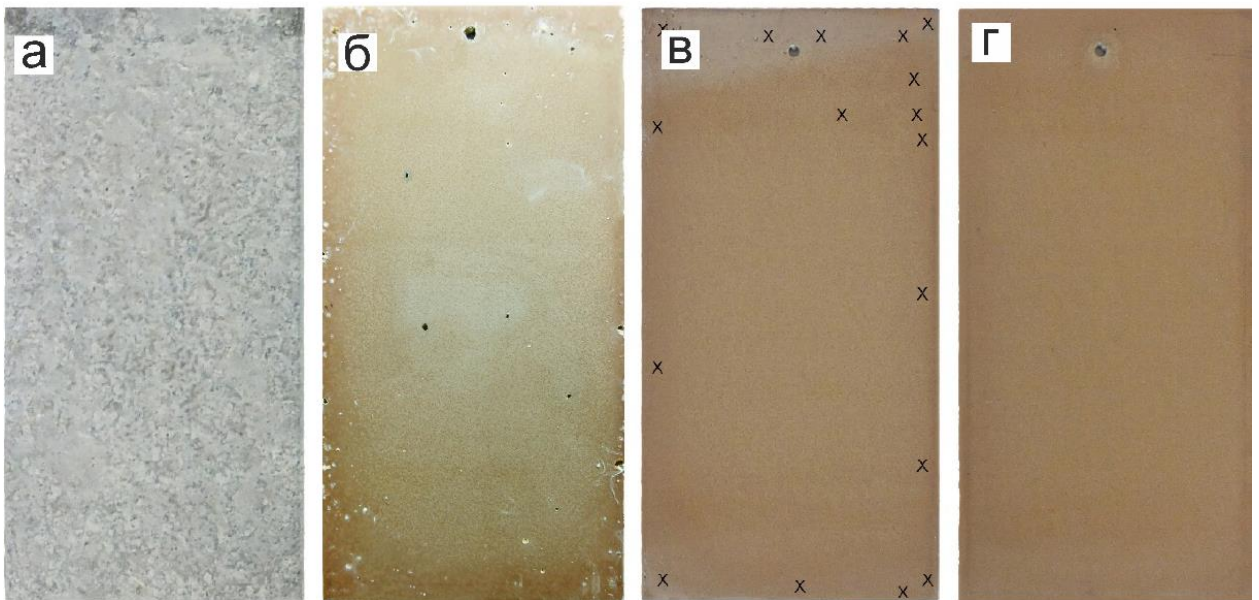


Рисунок 4.19 – Поверхность образцов после коррозионных испытаний в камере соляного тумана: без покрытия (а), с ПЭО-покрытием (б), КПМ-О(У1) (в), КПМ-О(У4) (г). Символом X обозначены зоны локальной коррозии на поверхности КП



Рисунок 4.20 – Стенд с образцами для проведения климатических испытаний

В результате исследований устойчивости покрытий к воздействию атмосферной коррозии на поверхности образца с ПЭО-покрытием обнаружено большое количество поврежденных участков (рисунок 4.21а). В течение 5 лет атмосферных воздействий хлоридсодержащая среда проникала через микродефекты под слой ПЭО-покрытия, что привело, как и в случае испытания образцов в камере соляного тумана, к протеканию коррозионного процесса под ПЭО-слоем. На поверхности композиционного покрытия с четырехкратным нанесением фторполимера не было обнаружено каких-либо дефектов (рисунок 4.21б) в течение 5 лет испытаний. Это подтверждает данные, полученные в ходе исследований в камере соляного тумана.

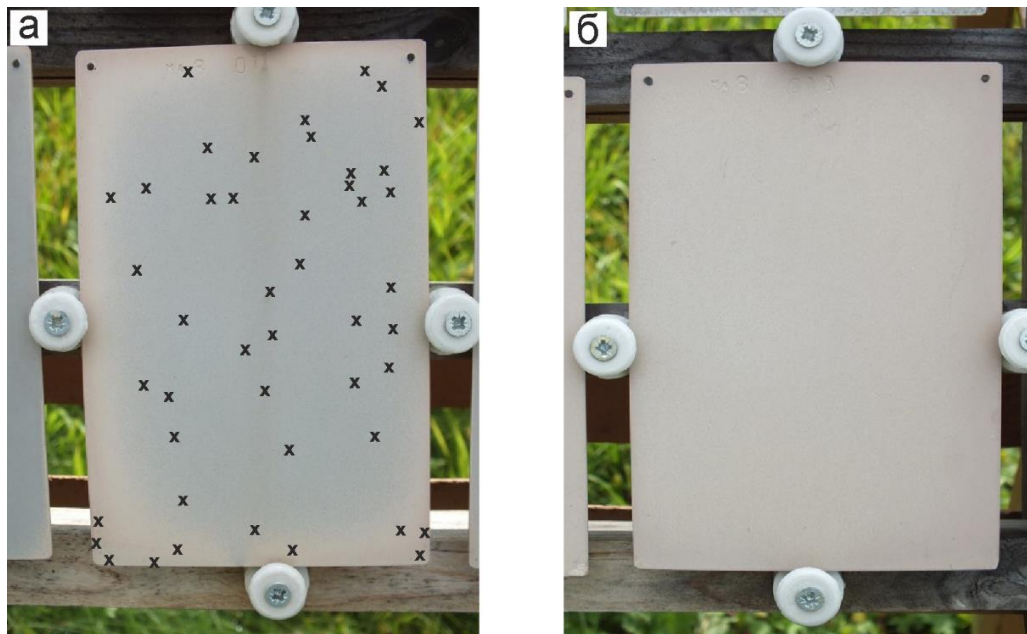


Рисунок 4.21 – Поверхность образцов после натуральных испытаний в течение 5 лет на устойчивость к атмосферной коррозии: ПЭО-покрытие (а), КПМ-О(У4) (б). Символом X обозначены зоны локальной коррозии на поверхности ПЭО-покрытия

Контроль стойкости покрытий к агрессивным средам осуществляли по методике, представленной в ГОСТ 9.302 [254]. На поверхность образца наносили 2 капли тестовой жидкости, в состав которой входили концентрированная соляная кислота HCl ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) и калий хромовокислый K_2CrO_4 . Концентрация компонентов в тестовой жидкости составляла $250 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ и 30 г/дм^3 соответственно. Объем капли 1 мл. Раствор выдерживали на поверхности в течение 4 мин при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$. При этом наблюдали за изменением цвета капли от оранжевого до зеленого.

Испытание стойкости покрытий к агрессивным средам свидетельствует о высокой химической стойкости композиционных покрытий. У базового ПЭО-покрытия выделение газа и изменение цвета капли раствора от оранжевого до зеленого происходит сразу же после нанесения тестовой жидкости на поверхность (таблица 4.11), что обусловлено наличием в ПЭО-слое большого количества микротрещин и пор, через которые агрессивная среда проникает к материалу подложки.

Таблица 4.11 – Химическая стойкость образцов с различными видами поверхностной обработки

| Вид покрытия | Время до начала газообразования, мин | Время до начала изменения цвета капли раствора, мин |
|--------------|--------------------------------------|---|
| ПЭО-покрытие | $0,090 \pm 0,005$ | $0,46 \pm 0,02$ |
| КПМ-О(У1) | $0,700 \pm 0,035$ | $6,74 \pm 0,34$ |
| КПМ-О(У4) | $21,55 \pm 1,08$ | $81,20 \pm 4,06^*$ |

* помутнение капли.

Композиционное покрытие с однократным нанесением УПТФЭ продемонстрировало высокую стойкость к воздействию агрессивной среды – время до начала выделения водорода увеличилось более чем в 7 раз в сравнении с базовым ПЭО-покрытием (таблица 4.11). Изменение цвета капли от оранжевого до зеленого наблюдалось на седьмой минуте эксперимента. Следовательно, внедрение в состав ПЭО-слоя частиц фторполимера существенно увеличивает стойкость КП к воздействию неблагоприятных сред.

Наиболее высокими защитными свойствами, согласно полученным данным, обладают КПМ-О(У4). В течение всего времени испытаний выделения водорода и изменения цвета покрытия не наблюдалось, также на поверхности покрытия отсутствуют следы воздействия агрессивной среды. Первые признаки газообразования появились лишь по истечении 21 мин, что более чем на 2 порядка дольше, чем для базового ПЭО-

слоя. Окрашивание капли не обнаружено (незначительное помутнение капли началось лишь на 82-й минуте) (таблица 4.11).

Таким образом, результаты испытаний на устойчивость покрытий к агрессивным средам подтверждают гипотезу запечатывания пористой части ПЭО-слоя и образования сплошной, практически бездефектной полимерной пленки.

Износостойкость формируемых защитных слоев была исследована методами трибометрии. Зависимость коэффициента трения μ от количества оборотов контртела для исследуемых покрытий представлена на рисунке 4.22. Данные свидетельствуют о значительном влиянии фторполимера, присутствующего в составе композиционного покрытия, на износ образцов. Так, КПМ-О(У1) увеличивает время истирания покрытия более чем в 40 раз, а КПМ-О(У4) – более чем в 55 раз в сравнении с базовым ПЭО-слоем.

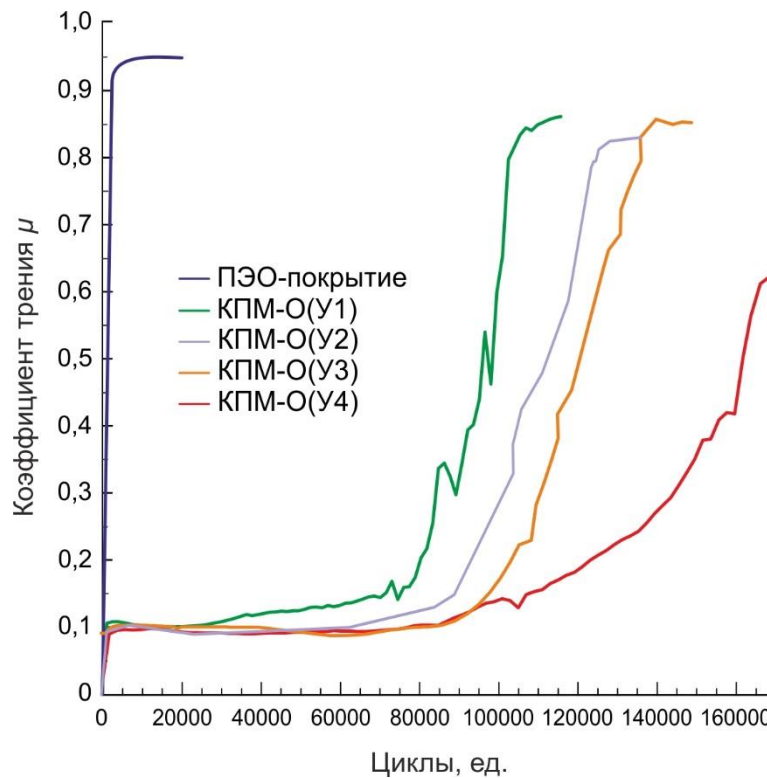


Рисунок 4.22 – Изменение коэффициента трения в процессе трибометрических испытаний образцов с базовым ПЭО-слоем и КПМ-О(У1) – КПМ-О(У4)

Анализ изменений коэффициента трения в течение трибологических испытаний (рисунок 4.22) и поверхности образца после испытаний (рисунок 4.23) позволяет выделить три основные стадии износа композиционных полимерсодержащих покрытий. На первой происходит процесс сухого трения и истирания поверхностного слоя, содержащего УПТФЭ (рисунок 4.23а), коэффициент трения μ при этом равен 0,10–0,15

(рисунок 4.22). Для образцов с КПМ-О(У1) длительность данного этапа составляет 73 500 оборотов, для КПМ-О(У4) – 110 000 оборотов. Второй этап, связанный с истиранием ПЭО-покрытия (рисунок 4.23б), характеризуется резким повышением μ до значений 0,32–0,60 в зависимости от вида поверхностной обработки образца (рисунок 4.22). Наличие фторполимера в зоне контакта вне зависимости от кратности обработки УПТФЭ увеличивает время истирания композиционного слоя более чем в 12 раз. Области покрытия, на которых произошло истирание до металла, появляются для КПМ-О(У1) после 105 000 оборотов (рисунок 4.23в), а для КПМ-О(У4) – после 140 000 оборотов. Полное истирание композиционных покрытий по всей зоне контакта (третья стадия) сопровождается повышением коэффициента трения до значений 0,60–0,90 в зависимости от кратности обработки фторполимерным материалом.

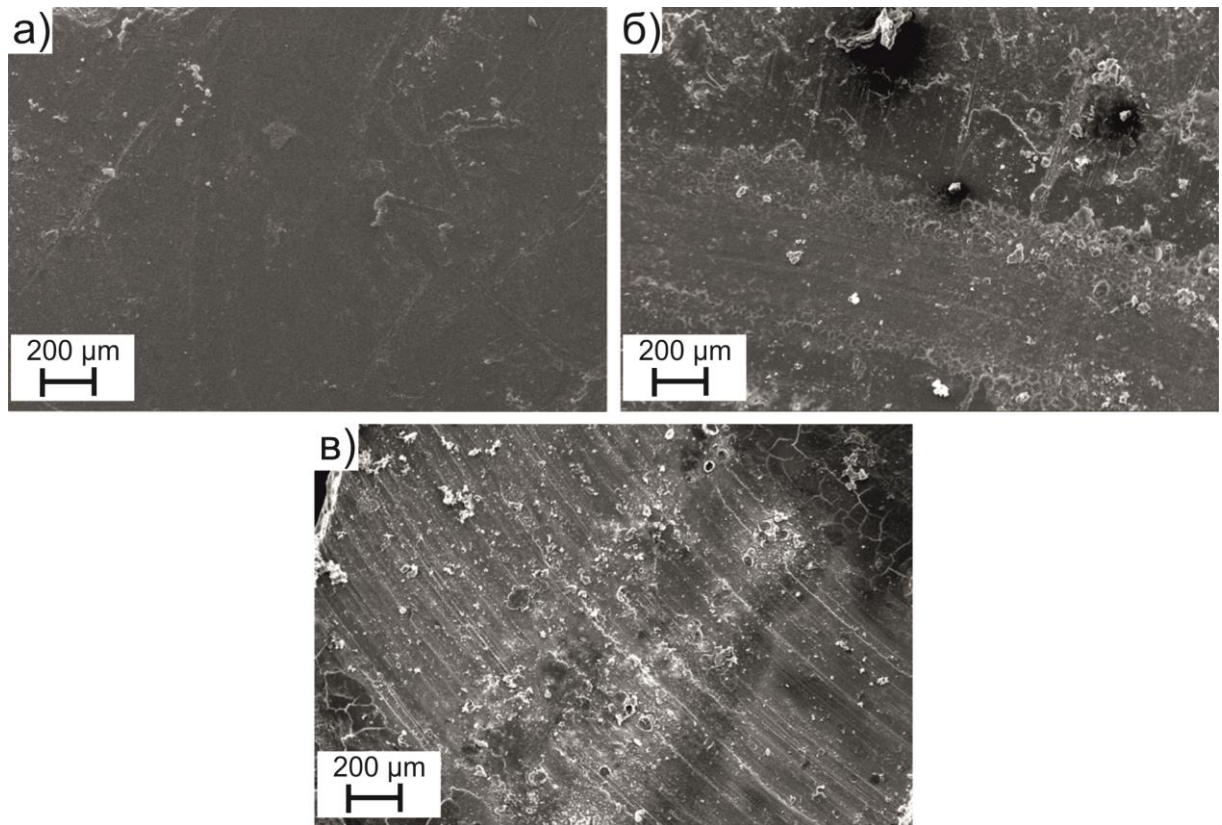


Рисунок 4.23 – СЭМ-изображения трека истирания композиционных покрытий на различных стадиях: первая – сухое трение и истирание поверхностного слоя, содержащего УПТФЭ (а); вторая – истирание ПЭО-покрытия (б); третья – полное истирание гетерооксидного слоя КП по всей зоне контакта (в)

Продукты износа покрытия состояли только из материала покрытия в связи с низкой энергией трения, из-за чего отсутствовала возможность образования новых соединений. Данный вывод сделан на основе результатов РФА продуктов износа.

Формирование полимерсодержащих слоев на поверхности магниевого сплава позволяет снизить износ покрытия для КПМ-О(У1) и КПМ-О(У4) на 2 и 4 порядка соответственно в сравнении с базовым ПЭО-покрытием (таблица 4.12).

Результаты трибологических исследований указывают на существенное повышение износостойкости магниевых сплавов после формирования на их поверхности композиционных полимерсодержащих слоев. Это не только увеличивает срок службы изделий, изготовленных из данного материала, но и значительно снижает вес всей конструкции за счет эффективного использования магниевого сплава, что в конечном счете приводит к снижению расходов на производство, эксплуатацию и ремонт.

Таблица 4.12 – Трибологические свойства исследуемых образцов с различными видами поверхностной обработки

| Вид покрытия | Износ, $\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$ |
|--------------|--|
| Без покрытия | $(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ [221] |
| ПЭО-покрытие | $(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ |
| КПМ-О(У1) | $(5,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ |
| КПМ-О(У2) | $(2,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ |
| КПМ-О(У3) | $(6,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$ |
| КПМ-О(У4) | $(7,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$ |

Результаты оценки смачиваемости поверхности образцов без покрытия и с различными видами покрытий (таблица 4.13) свидетельствуют, что внедрение в состав базового ПЭО-слоя УПТФЭ увеличивает значения контактного угла в сравнении с необработанным магниевым сплавом и ПЭО-покрытием более чем в 3 и 2 раза соответственно.

Подобное уменьшение смачиваемости обусловлено присутствием на поверхности покрытия политетрафторэтилена, обладающего гидрофобными свойствами, и морфологией самих композиционных слоев. При этом повышение кратности нанесения УПТФЭ до трех изменяет (увеличивает) значения контактного угла незначительно ($\sim 2^\circ$). Четырехкратное нанесение и последующая термическая обработка создают сплошную и

менее развитую поверхность формируемого композиционного покрытия, и в результате контактный угол снижается.

Таблица 4.13 – Смачиваемость образцов с различными видами поверхностной обработки

| Вид покрытия | Контактный угол, ° |
|--------------|--------------------|
| Без покрытия | 37 ± 3 |
| ПЭО-покрытие | 49 ± 2 |
| КПМ-О(У1) | 138 ± 1 |
| КПМ-О(У2) | 141 ± 1 |
| КПМ-О(У3) | 143 ± 2 |
| КПМ-О(У4) | 140 ± 1 |

Наличие гидрофобных свойств, связанное с уменьшением площади контакта между поверхностью материала и агрессивной средой, улучшает защитные характеристики полимерсодержащих покрытий.

4.1.3 Композиционные покрытия, полученные методом окунания с применением водной суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена

Наличие во фторорганической дисперсии таких веществ, как изопропиловый спирт или ацетон, значительно усложняет использование таких суспензий, а следовательно, и практическое применение композиционных покрытий, сформированных с их помощью. В этой связи была предпринята попытка формирования на базе ПЭО-покрытий композиционных полимерсодержащих слоев в водной суспензии УПТФЭ.

Фторполимер наносили методом окунания на базовый ПЭО-слой, сформированный на магниевом сплаве МА8. Ранее было установлено, что наиболее однородный слой может быть получен при выдержке в суспензии в течение 10–15 с [303]. Затем образцы извлекали и высушивали на воздухе в течение 20 мин. На основании результатов предыдущих исследований [303] был выбран оптимальный режим термообработки образцов с композиционными покрытиями: в течение 10 мин при температуре 310 °С. Влияние внедрения фторполимера в состав базового ПЭО-слоя на свойства сформированных композиционных покрытий исследовали на образцах с трехкратным (КПМ-О(УВ3)) нанесением фторполимера, поскольку трехкратной обработки в водной суспензии достаточно для нанесения оптимального для заполнения пор количества УПТФЭ и образования ровного сплошного покрытия на поверхности

базового ПЭО-слоя [306, 307]. Последующая кратность обработки фторполимером не вызывала практически никаких положительных изменений в композиционном покрытии, а, наоборот, приводила к растрескиванию и отслаиванию полимерного слоя.

Анализ СЭМ-изображений поверхностных слоев позволяет сделать вывод, что морфология поверхности покрытий зависит от способа обработки (рисунок 4.24). Нанесение УПТФЭ из водной суспензии на поверхность базового ПЭО-слоя обеспечивает формирование равномерного фторполимерного слоя и снижает пористость покрытия.

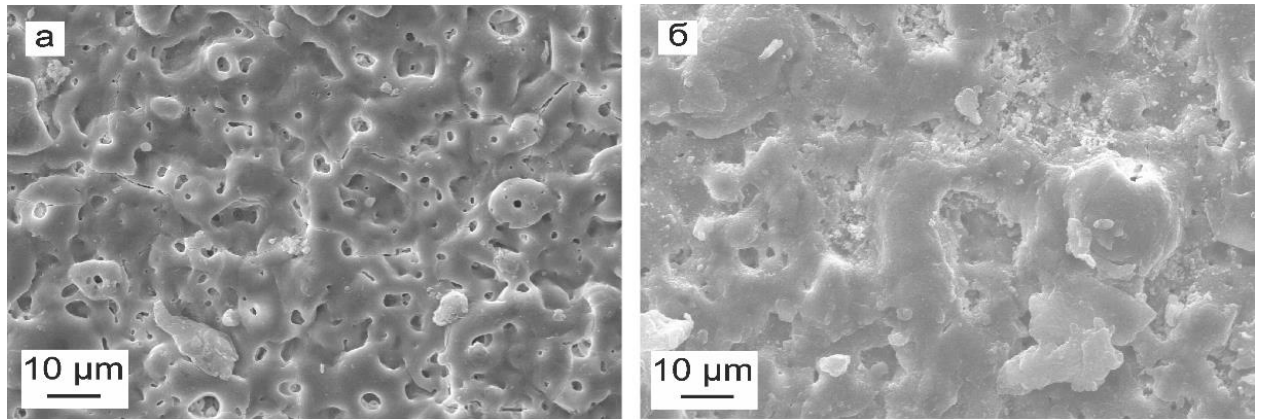


Рисунок 4.24 – СЭМ-изображения поверхности образцов из магниевого сплава МА8 с ПЭО-покрытием (а) и КПМ-О(УВ3) (б) [308]

На рисунке 4.25 приведены импедансные спектры исследуемых образцов в виде диаграмм Боде. Графики зависимости модуля импеданса и фазового угла от частоты отражают характер изменений в электрохимических и морфологических свойствах образцов в зависимости от способа обработки поверхности и типа защитного слоя (рисунок 4.25).

Количественные параметры элементов эквивалентной электрической схемы, характеризующие КПМ-О(УВ3), были получены путем аппроксимации экспериментальных импедансных спектров, описываемых ЭЭС с тремя $R-CPE$ -цепочками (рисунок 4.16в). Наличие третьей временной константы (R_3-CPE_3) является результатом запечатывания пор фторполимером в результате нанесения композиционного слоя и последующей термической обработки, вследствие чего образуется закрытое пространство между дном поры и полимерной пробкой. Импедансные спектры, представленные на рисунке 4.25, содержат экспериментальные данные и теоретические кривые, описывающие экспериментальные результаты (таблица 4.14; рисунок 4.25) с высокой степенью точности ($\chi^2 = (1,0-1,5) \cdot 10^{-4}$).

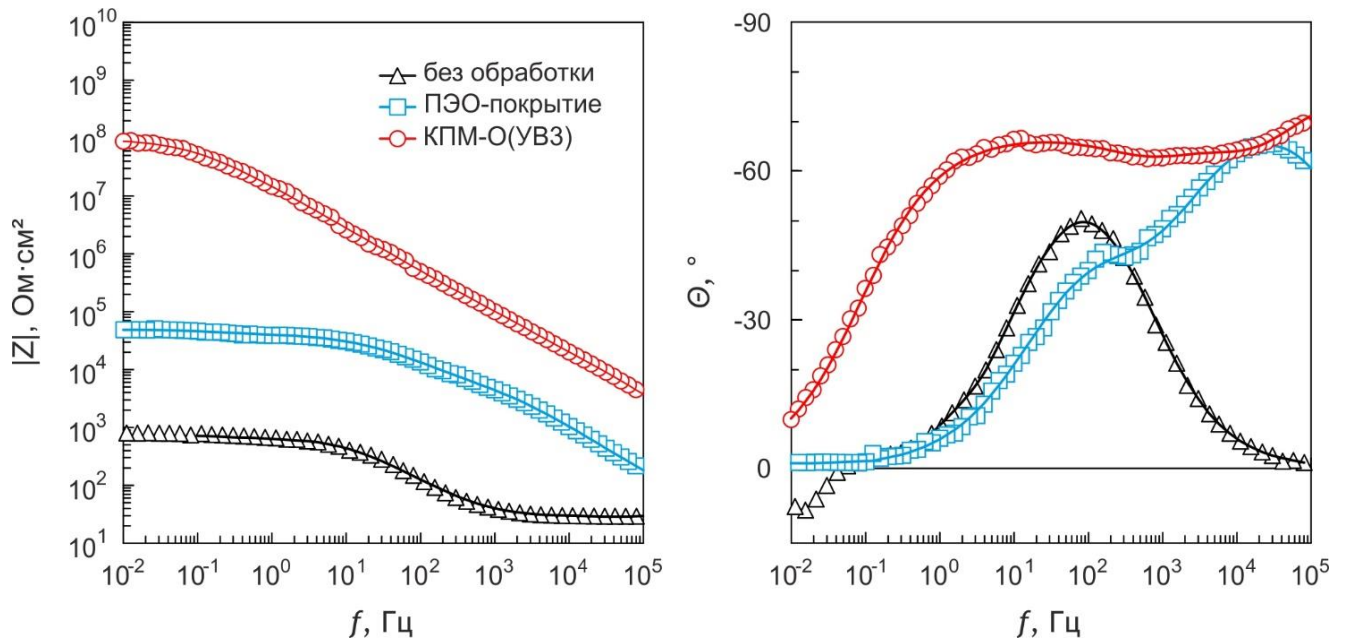


Рисунок 4.25 – Диаграммы Бode для образцов из магниевого сплава МА8 без покрытия, с базовым ПЭО-покрытием, КПМ-О(УВЗ). Символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные спектры

Таблица 4.14 – Расчетные параметры элементов ЭЭС (R , Ом·см²; Q , Ом⁻¹·см⁻²·сⁿ) для образцов из магниевого сплава МА8 с различными видами поверхностной обработки

| Вид покрытия | R_1 | CPE_1 | | R_2 | CPE_2 | | R_3 | CPE_3 | |
|--------------|------------------|---------------------|-------|------------------|---------------------|-------|------------------|---------------------|-------|
| | | Q_1 | n_1 | | Q_2 | n_2 | | Q_3 | n_3 |
| Без покрытия | – | – | – | 656,0 | $5,8 \cdot 10^{-5}$ | 0,77 | – | – | – |
| ПЭО-покрытие | $6,0 \cdot 10^3$ | $1,1 \cdot 10^{-7}$ | 0,82 | $3,7 \cdot 10^4$ | $1,1 \cdot 10^{-6}$ | 0,64 | – | – | – |
| КПМ-О(УВЗ) | $2,6 \cdot 10^4$ | $2,4 \cdot 10^{-9}$ | 0,87 | $5,3 \cdot 10^4$ | $2,1 \cdot 10^{-8}$ | 0,75 | $9,8 \cdot 10^7$ | $1,4 \cdot 10^{-8}$ | 0,72 |

Параметры ЭЭС, рассчитанные на основе анализа экспериментальных данных (таблица 4.14), показывают, что обработка ПЭО-слоя фторполимером приводит к значительному увеличению модуля импеданса $|Z|_{f \rightarrow 0}$ Гц, а также к увеличению R_1 и уменьшению Q_1 (параметров, характеризующих пористый слой покрытия) в сравнении с базовым ПЭО-покрытием (рисунок 4.25а). Это является следствием увеличения толщины композиционного покрытия после нанесения УПТФЭ. Рост показателя степени n_1 указывает на повышение гомогенности покрытия в результате обработки

фторполимером. Увеличение значений сопротивления беспористого слоя R_2 и уменьшение предэкспоненциального множителя Q_2 второй временной константы, а также значительное повышение показателя степени n_2 (таблица 4.14) свидетельствуют о частичном осаждении фторполимера на дно поры.

О высоких гидрофобных свойствах композиционного покрытия говорят результаты оценки смачиваемости покрытий (таблица 4.15). Наибольшие значения контактного угла (155°) были получены для КПМ-О(УВ3), т.е. поверхность обладает супергидрофобными свойствами. Надо отметить, что значения контактного угла на 12° выше для полимерсодержащего покрытия, полученного с использованием водной суспензии, в сравнении со спиртовой (таблица 4.13). В соответствии с результатами предыдущих исследований супергидрофобность композиционных покрытий обусловлена многомодальной шероховатостью поверхности [258].

Таблица 4.15 – Значения контактного угла для образцов из магниевого сплава МА8 с различными видами покрытий

| Вид покрытия | Контактный угол, ° |
|--------------|--------------------|
| Без покрытия | 38 ± 1 |
| ПЭО-покрытие | 49 ± 2 |
| КПМ-О(УВ3) | 155 ± 1 |

Сопоставление защитных параметров полимерсодержащих покрытий (приложение А), полученных в различных суспензиях, не выявляет превосходства или идентичности их для КПМ-О(УВ3), с одной стороны, и КПМ-О(У4), как наилучшего поверхностного слоя, сформированного в спиртовой дисперсной системе, и КПМ-О(У3), как схожего по количеству операций нанесения фторорганического материала, – с другой. Для КПМ-О(УВ3) наблюдается снижение модуля импеданса на 25 % и более чем в 55 раз по сравнению с КПМ-О(У3) и КПМ-О(У4) соответственно. Данный факт обусловлен тем, что в водной суспензии формируется более развитая морфологическая структура, о чем свидетельствуют СЭМ-изображения (рисунок 4.24). Такая разветвленная полимерная поверхность способствует увеличению значений контактного угла и тем самым приданию супергидрофобных свойств. Тем не менее у композиционных покрытий, полученных с использованием водной суспензии ($|Z|_{f \rightarrow 0} \Gamma_{\text{ц}} = 8,4 \cdot 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$), повышаются защитные

свойства на 3 порядка по сравнению с базовым ПЭО-слоем ($|Z|_{f \rightarrow 0} \Gamma_{\text{ц}} = 5,4 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$). Хочется отметить, что сравнительный анализ композиционных покрытий, сформированных с использованием суспензий в различных дисперсионных средах (приложение А), позволяет оценить возможность применения водной суспензии, хоть и не в полной мере, в качестве альтернативы спиртовой.

Таким образом, экспериментально разработан способ формирования композиционного покрытия на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования с последующей обработкой покрытия в водной суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена. Антикоррозионные характеристики такого покрытия значительно выше, чем у базового ПЭО-слоя и необработанного сплава магния. Оценка смачиваемости поверхности свидетельствует о супергидрофобных свойствах покрытия. Предложенная водная суспензия УПТФЭ может быть использована как альтернативная спиртовой и безопасная.

4.1.4 Композиционные покрытия, полученные методом распыления

В предшествующих работах в качестве способа формирования полимерсодержащих слоев мы использовали метод окунания образца в суспензию ультрадисперсного политетрафторэтилена [303, 309, 310]. Однако в ряде случаев нанесение покрытия методом окунания нецелесообразно. К примеру, при отсутствии требуемых площадей для установки ванн с суспензиями, необходимости обработки не всей площади изделия, а лишь некоторых его фрагментов и т.п. Для таких случаев был предложен нами метод формирования полимерсодержащих слоев, в котором фторполимерная компонента наносится на базовое ПЭО-покрытие путем распыления.

В соответствии с ранее разработанными принципами направленного плазменно-электрохимического синтеза покрытий на поверхности магниевых сплавов [222] и выводами, сделанными из анализа литературных данных [121, 296, 311], для формирования базового ПЭО-слоя на магниевом сплаве МА8, как и в предыдущих экспериментах, использовали силикатно-фторидный электролит (см. пп. 2.2.2, *ПЭО-покрытие на магниевом сплаве МА8*).

Формирование композиционных покрытий осуществляли методом напыления (рисунок 4.26) частиц УПТФЭ из фторопластовой суспензии (см. пп. 4.1.2) с помощью пистолета-распылителя при давлении 3 бар (0,3 МПа), скорости потока 123 м/с и расстоянии от образца с ПЭО-покрытием до сопла 20 см. Далее образцы высушивали на

воздухе при комнатной температуре и подвергали термообработке при 315 °С в течение 15 мин в нагретой печи, охлаждали их вместе с печью.

С целью исследования влияния кратности обработки ПЭО-слоя фторполимерным материалом УПТФЭ наносили один – КПМ-Р(У1), два – КПМ-Р(У2) и три – КПМ-Р(У3) раза [312,313]. Термическая обработка проводилась после каждого нанесения фторполимера с целью оплавления полимера и внедрения его в пористую часть покрытия.

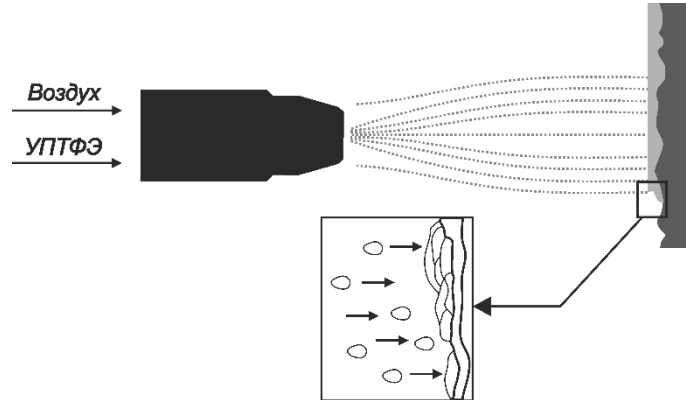


Рисунок 4.26 – Схема процесса нанесения фторполимерного материала на ПЭО-покрытие [312]

СЭМ-изображения (рисунок 4.27) демонстрируют существенные изменения в морфологии покрытий после напыления на базовый ПЭО-слой частиц УПТФЭ. ПЭО-покрытия имеют стандартную структуру поверхности с большим количеством пор и микродефектов размерами от 0,5–1 до 7 мкм (рисунок 4.27а). Такие поры и микродефекты образуются вследствие резкого охлаждения зоны пробоя после затухания разряда до температуры электролита (около 8 °С). После однократного нанесения фторорганического материала количество микродефектов существенно снижается (с 18 до 6 %), при этом поры, присутствующие в базовом ПЭО-покрытии, запечатаны фторполимером (рисунок 4.27б). Дальнейшая обработка УПТФЭ композиционного покрытия приводит к постепенному снижению морфологической неоднородности поверхности образца и повышению сплошности полимерсодержащего слоя (рисунок 4.27 в, г). Пористость при этом снижается до 3 и 2 % для КПМ-Р(У2) и КПМ-Р(У3) соответственно. Отметим, что вне зависимости от кратности нанесения в структуре композиционных покрытий присутствует некоторое количество трещин (рисунок 4.27 б, в, г), вызванных неравномерным распределением напряжений в ходе охлаждения полимерсодержащих слоев до температуры окружающей среды. Однако количество данных трещин невелико (рисунок 4.27б,в,г), и, судя по данным коррозионных и

механических испытаний (см. далее), сами трещины не оказывают негативного влияния на защитные свойства композиционных покрытий.

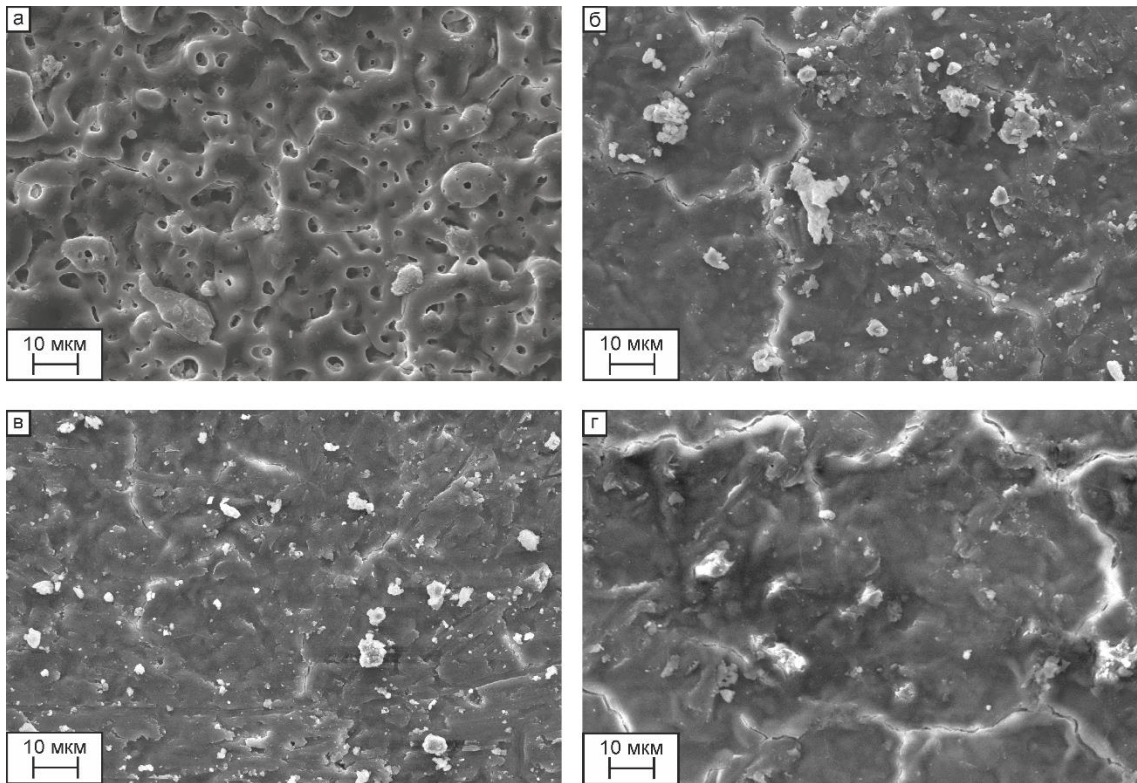


Рисунок 4.27 – СЭМ-изображения поверхности образцов из магниевого сплава МА8 с ПЭО-покрытием (а), КПМ-Р(У1) (б), КПМ-Р(У2) (в) и КПМ-Р(У3) (г) [312]

Рентгенофазовый анализ образцов с ПЭО-покрытиями выявил содержание в составе поверхностных слоев периклаза (MgO) и форстерита (Mg_2SiO_4), а также магния (рисунок 4.28а). На дифрактограмме композиционного покрытия присутствует пик ПТФЭ (рисунок 4.28б), который обусловлен внедрением фторполимера в ходе напыления и дальнейшей термической обработки.

Элементный состав композиционного покрытия исследован с помощью энергодисперсионного анализа поперечного шлифа (рисунок 4.29). В составе покрытия в больших количествах присутствует магний (материал подложки), равномерно распределенный по толщине покрытия (рисунок 4.29б). Наличие кислорода и кремния (рисунок 4.29в,г) является следствием формирования оксида и силиката магния в ходе ПЭО. Ранее полученные данные [222, 303] подтверждаются нынешними результатами.

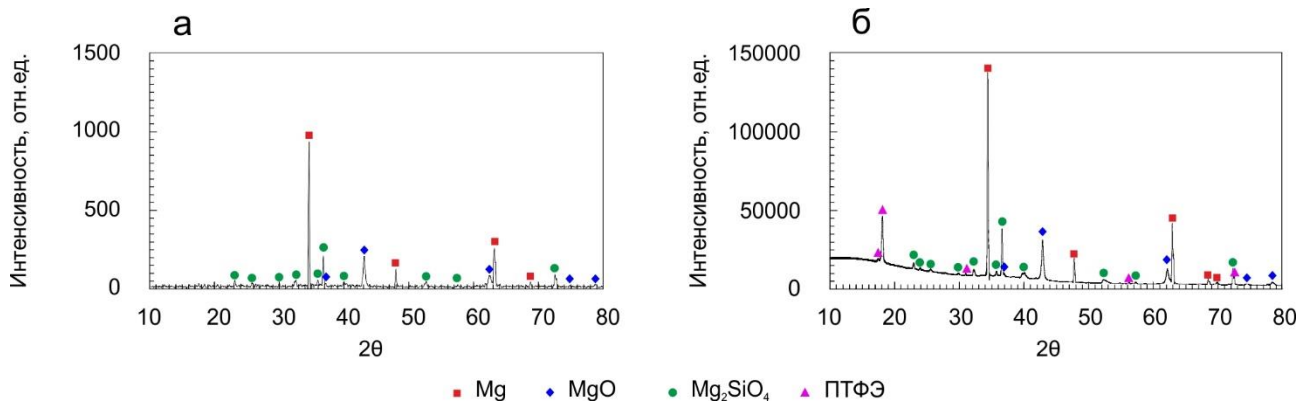


Рисунок 4.28 – Рентгеновские дифрактограммы поверхности образца из магниевого сплава МА8 с ПЭО-покрытием (а) и композиционным покрытием (б)

Присутствие компонентов УПТФЭ, а именно углерода и фтора, свидетельствует о заполнении пор и образовании сплошного полимерного слоя (рисунок 4.29д,е). Фтор распределен в составе композиционного слоя неравномерно. Наибольшее количество F наблюдается на поверхности покрытия (рисунок 4.29е), что обусловлено формированием тонкой полимерной пленки в ходе термической обработки композиционного покрытия. Фтор неравномерно распределен и по толщине базового ПЭО-слоя (рисунок 4.29е), что подтверждает предположение о заполнении микродефектов ПЭО-слоя фторполимерным материалом. Наличие фтора во внутреннем беспористом подслое на границе покрытие/подложка обусловлено внедрением данного элемента из электролита и формированием в ходе процесса оксидирования MgF_2 [222, 303]. Эти данные подтверждают выводы, сделанные на основе рентгенофазового анализа (рисунок 4.28).

На рисунке 4.30 представлены данные об изменении значений коррозионного потенциала E_c в течение 900 с выдержки образцов в растворе NaCl. Значения потенциала для магниевого сплава без покрытия мало изменяются во времени и остаются в пределах от $-1,60$ В до $-1,70$ В (рисунок 4.30), что соответствует стандартному значению потенциала для магния и ряда магниевых сплавов в хлоридсодержащих растворах [314]. После нанесения ПЭО-покрытия потенциал незначительно увеличивается вследствие формирования на поверхности магниевого сплава слоя, обладающего защитными свойствами. При этом изменений его значений во времени также не наблюдается (рисунок 4.30).

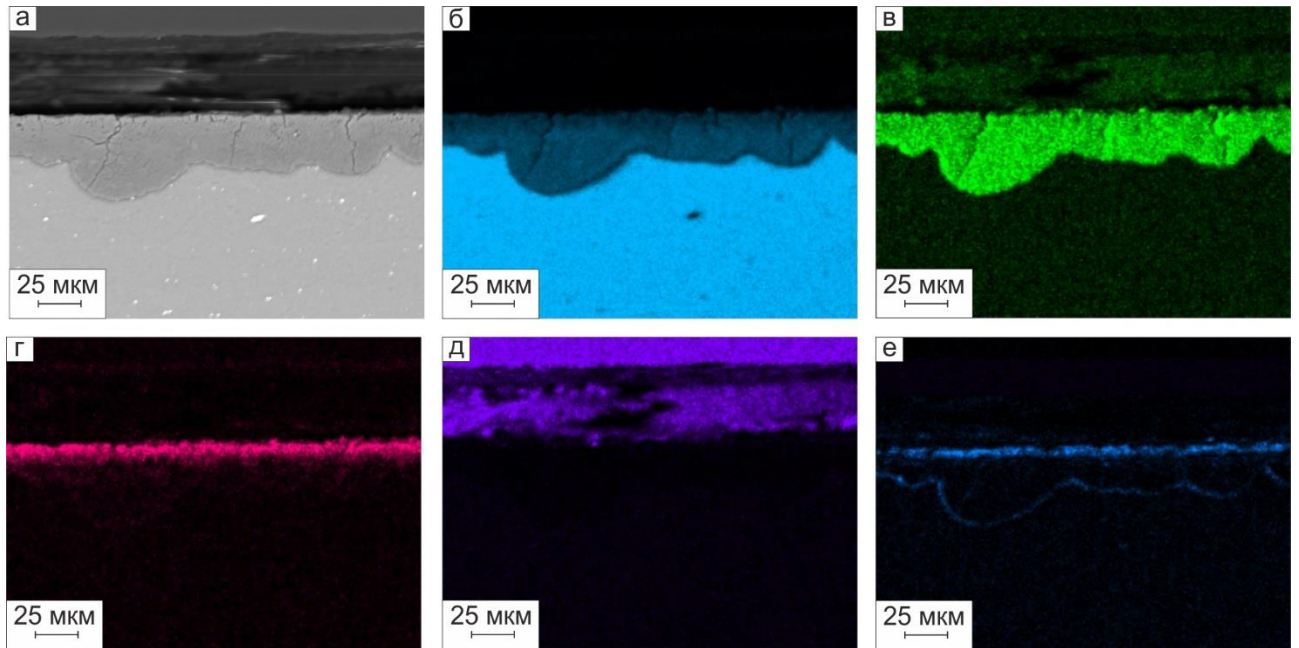


Рисунок 4.29 – СЭМ-изображения поперечного шлифа композиционного покрытия (а) и карта распределения элементов по толщине покрытия: магния (б), кислорода (в), кремния (г), углерода (д) и фтора (е), по данным ЭДС

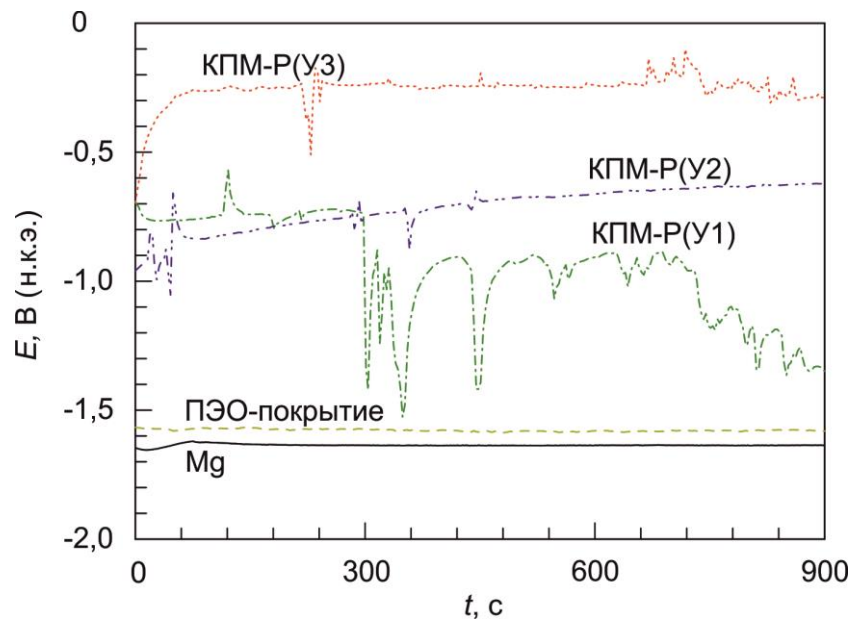


Рисунок 4.30– Динамика изменений коррозионного потенциала в течение 15 мин выдержки в 3%-м растворе NaCl для образцов из магниевых сплава МА8 без покрытия, с базовым ПЭО-покрытием, КПМ-Р(У1), КПМ-Р(У2), КПМ-Р(У3)

При напылении на базовое ПЭО-покрытие фторполимерного материала потенциал коррозии увеличивается до $(-0,89)$ – $(-0,25)$ В в зависимости от кратности нанесения (рисунок 4.30). Отметим, что для КПМ-Р(У1) после 300 с выдержки в электролите коррозионный потенциал резко снижается до $-1,42$ В, а затем колеблется в пределах

от $-1,53$ В до $-0,89$ В (рисунок 4.30). Столь значительные колебания потенциала являются следствием недостаточной сплошности наносимого полимерсодержащего слоя, т.е. наличия локальных участков со значениями потенциала, характерными для ПЭО-покрытия. При двукратном нанесении УПТФЭ наблюдается плавный выход (в пределах от $-0,95$ В до $-0,62$ В) коррозионного потенциала на стационарное значение (рисунок 4.30). Наиболее высокий потенциал ($-0,25$ В) был зафиксирован для полимерсодержащего слоя, полученного трехкратным напылением фторполимера (рисунок 4.30). Для КПМ-Р(У3) получены также наиболее стабильные среди всех композиционных покрытий значения коррозионного потенциала в течение 900 с выдержки (рисунок 4.30). Повышение потенциала и его стабильность во времени являются следствием заполнения пористой части базового ПЭО-слоя и формирования на поверхности КПМ-Р(У2) и КПМ-Р(У3) ровного полимерсодержащего слоя с небольшим количеством дефектов (рисунок 4.27 в, г).

Коррозионные свойства образцов были исследованы методом потенциодинамической поляризации (рисунок 4.31).

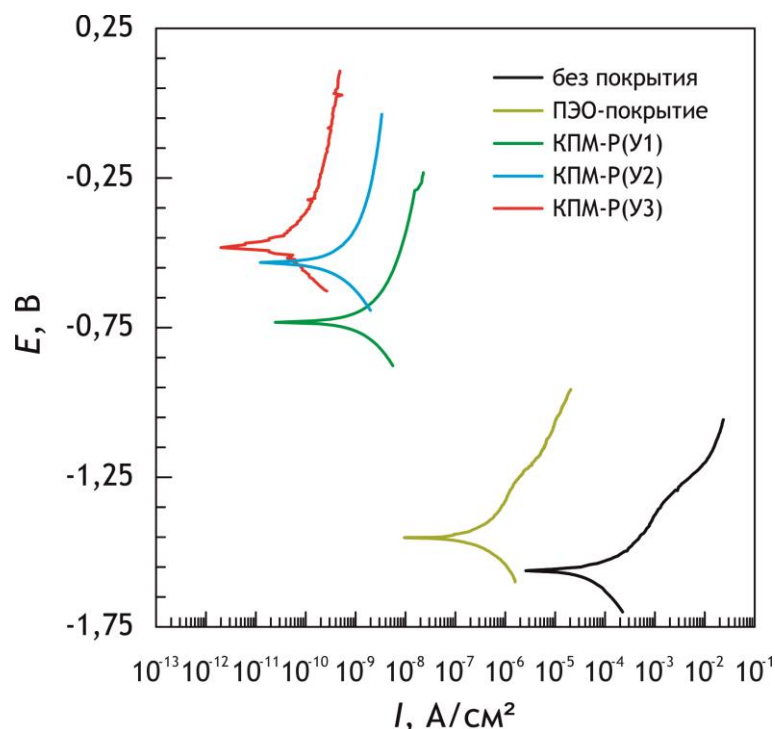


Рисунок 4.31 – Поляризационные кривые образцов из магниевого сплава МА8 без покрытия, с базовым ПЭО-покрытием, КПМ-Р(У1), КПМ-Р(У2), КПМ-Р(У3) [313]

Отметим, что уже формирование на поверхности магниевого сплава ПЭО-покрытия существенно (более чем на 2 порядка) снижает плотность тока коррозии I_c и

повышает поляризационное сопротивление R_p (рисунок 4.31, таблица 4.16), что позволяет говорить о значительном снижении коррозии обрабатываемого сплава. Внедрение же в состав композиционного покрытия фторполимерных веществ значительно улучшает коррозионные свойства образцов (рисунок 4.31, таблица 4.16). Однократное нанесение УПТФЭ снижает плотность тока коррозии на 2 порядка в сравнении с ПЭО-покрытием, двукратное – приводит к повышению поляризационного сопротивления более чем в 3 раза в сравнении с КПМ-Р(У1). Наиболее высокие защитные свойства продемонстрировали образцы с трехкратным нанесением УПТФЭ. Для данных полимерсодержащих слоев плотность тока коррозии снижается, а поляризационное сопротивление повышается более чем на 6 и 3 порядка в сравнении с магниевым сплавом без покрытия и с ПЭО-покрытием соответственно (рисунок 4.31, таблица 4.16).

Таблица 4.16 – Основные коррозионные характеристики образцов из магниевое сплава МА8 с различными видами поверхностной обработки [313]

| Вид покрытия | I_c , А/см ² | R_p , Ом·см ² | E_c , В (н.к.э.) |
|--------------|---------------------------|----------------------------|--------------------|
| Без покрытия | $5,3 \cdot 10^{-5}$ | $0,7 \cdot 10^3$ | -1,61 |
| ПЭО-покрытие | $2,5 \cdot 10^{-7}$ | $1,1 \cdot 10^5$ | -1,51 |
| КПМ-Р(У1) | $2,5 \cdot 10^{-9}$ | $3,0 \cdot 10^7$ | -0,74 |
| КПМ-Р(У2) | $7,0 \cdot 10^{-10}$ | $1,0 \cdot 10^8$ | -0,53 |
| КПМ-Р(У3) | $3,4 \cdot 10^{-11}$ | $8,2 \cdot 10^8$ | -0,48 |

Данные электрохимической импедансной спектроскопии представлены в виде диаграмм Бode и Найквиста на рисунке 4.32. Исходя из анализа результатов ЭИС (рисунок 4.32а, таблица 4.17), формирование на поверхности магниевое сплава ПЭО-покрытия приводит к увеличению значений модуля импеданса на низких частотах $|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$ почти на 2 порядка, а наличие в составе композиционного покрытия фторполимера – к увеличению $|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$ более чем на 2 порядка в сравнении с ПЭО-покрытием. Повышение кратности обработки композиционного слоя ультрадисперсным политетрафторэтиленом увеличивает значения $|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$ до 28 раз в сравнении с КПМ-Р(У1). Наиболее высокие значения модуля импеданса получены для КПМ-Р(У3). Для этого типа покрытий $|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}} = 7,6 \cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, что более чем на 6 порядков превышает данную величину для магниевое сплава без покрытия (рисунок 4.32а, таблица 4.17).

Существенное повышение значений $|Z|_{f \rightarrow 0}$ Гц для композиционных покрытий в сравнении с ПЭО-слоем является следствием запечатывания фторорганическим материалом пор и дефектов базового ПЭО-покрытия (рисунки 4.27, 4.29). Отметим, что наблюдается высокий уровень корреляции между значениями модуля импеданса на низких частотах (рисунок 4.32а, таблица 4.17) и значениями поляризационного сопротивления (рисунок 4.31, таблица 4.16) для одинаковых образцов.

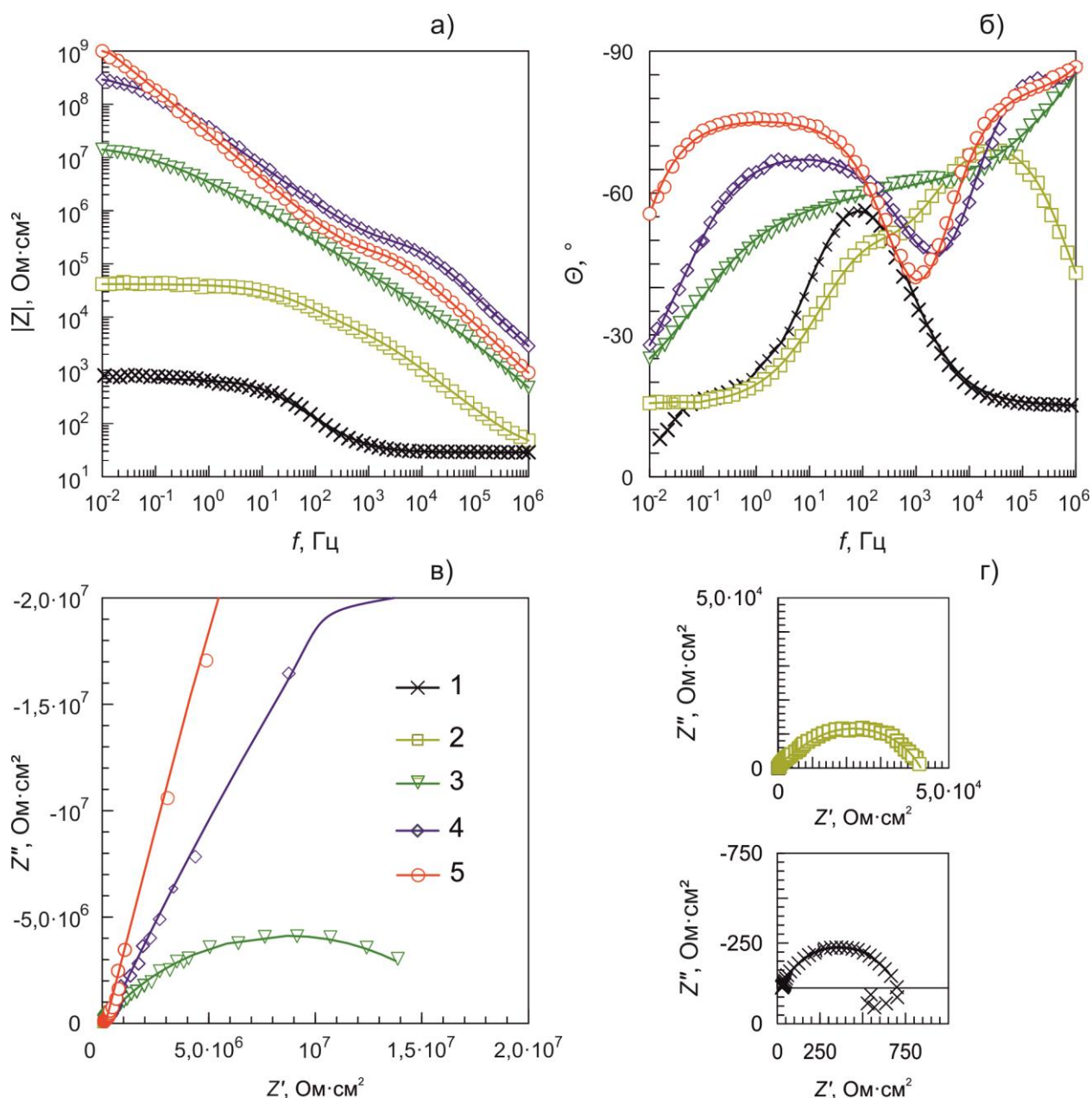


Рисунок 4.32 – Диаграммы Бode (а, б) и Найквиста (в, г) для образцов с различными видами поверхностной обработки после 15 мин выдержки в 3%-м растворе NaCl: 1 – без покрытия; 2 – ПЭО-покрытие; 3 – КПМ-Р(У1); 4 – КПМ-Р(У2); 5 – КПМ-Р(У3). Символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные спектры [313]

На графике зависимости фазового угла от частоты для образца без покрытия присутствует перегиб в области средних частот с минимумом около -50° (рисунок 4.32б). На низких частотах данный график уходит в области положительных значений (рисунок 4.32б). Диаграмма Найквиста образца магниевое сплава без покрытия характеризуется емкостной полуокружностью в области средних и высоких частот и индуктивной полуокружностью на низких частотах (рисунок 4.32г). Присутствие емкостной составляющей является следствием сопротивления переносу заряда на границе металл/электролит, а также емкости двойного электрического слоя. Присутствие индуктивной части объясняется адсорбцией промежуточных продуктов в ходе протекания питтинговой коррозии [305]. Отметим, что электрохимическое поведение образца на низких частотах было невоспроизводимым, что, вероятно, вызвано разрушениями образца в процессе коррозии. В связи с этим область частот, используемая для анализа и моделирования экспериментальных данных, была намеренно ограничена, что является распространенной практикой при импедансных исследованиях [305].

Таблица 4.17 – Расчетные параметры элементов ЭЭС ($|Z|_{f \rightarrow 0}$ Гц; R , Ом·см²; Q , Ом⁻¹·см⁻²·сⁿ) для образцов из магниевое сплава МА8 с различными видами поверхностной обработки [313]

| Вид покрытия | $ Z _{f \rightarrow 0}$ Гц, Ом·см ² | R_1 | CPE_1 | | R_2 | CPE_2 | |
|--------------|---|------------------|----------------------|-------|------------------|---------------------|-------|
| | | | Q_1 | n_1 | | Q_2 | n_2 |
| Без покрытия | $0,7 \cdot 10^3$ | – | – | – | 656,0 | $5,8 \cdot 10^{-5}$ | 0,77 |
| ПЭО-покрытие | $5,1 \cdot 10^4$ | $6,0 \cdot 10^3$ | $1,1 \cdot 10^{-7}$ | 0,82 | $3,7 \cdot 10^4$ | $1,1 \cdot 10^{-6}$ | 0,64 |
| КПМ-Р(У1) | $1,2 \cdot 10^7$ | $8,5 \cdot 10^3$ | $2,8 \cdot 10^{-9}$ | 0,86 | $1,8 \cdot 10^7$ | $8,8 \cdot 10^{-8}$ | 0,55 |
| КПМ-Р(У2) | $3,4 \cdot 10^8$ | $2,6 \cdot 10^5$ | $1,2 \cdot 10^{-10}$ | 0,95 | $3,5 \cdot 10^8$ | $7,3 \cdot 10^{-9}$ | 0,71 |
| КПМ-Р(У3) | $7,6 \cdot 10^8$ | $2,0 \cdot 10^5$ | $6,9 \cdot 10^{-10}$ | 0,91 | $1,8 \cdot 10^9$ | $7,1 \cdot 10^{-9}$ | 0,83 |

График зависимости фазового угла от частоты образца с ПЭО-покрытием имеет два перегиба, один из которых расположен в высокочастотной области с минимумом около -60° , а второй – в области средних частот с минимумом около -40° (рисунок 4.32б). На диаграмме Найквиста для образца с ПЭО-слоем также имеются две полуокружности емкостного характера – в области средних и высоких частот (рисунок 4.32г). Наличие двух временных констант на данных диаграммах объясняется структурой ПЭО-покрытия. Для описания приведенной зависимости была использована ЭЭС с двумя $R-CPE$ цепочками (рисунок 4.16б). Спектр композиционных покрытий также содержит две

временные константы (рисунок 4.32б,в). Для КПМ-Р(У1) эти константы практически сливаются, однако, так же как и для КПМ-Р(У2) и КПМ-Р(У3), расположены в высокочастотной и низкочастотной областях (рисунок 4.32б,в). Отметим, что перегибы на графиках полимерсодержащих слоев расположены выше, чем у базового ПЭО-слоя (рисунок 4.32б). На диаграмме Найквиста для различных видов покрытий значения Z' и Z'' возрастают в ряду: ПЭО-покрытие \rightarrow КПМ-Р(У1) \rightarrow КПМ-Р(У2) \rightarrow КПМ-Р(У3) (рисунок 4.32в,г). В целом данные, приведенные на рисунке 4.32, свидетельствуют об улучшении коррозионной стойкости композиционных покрытий в сравнении с ПЭО-слоем. Для описания переноса заряда на границе раздела электролит / композиционное покрытие была использована двух- $R-CPE$ -цепочечная ЭЭС, как и в случае ПЭО-покрытия. При этом R_1-CPE_1 описывает внешнюю, пористую часть композиционного покрытия, заполненную фторполимером, а R_2-CPE_2 -элемент – внутреннюю, беспористую часть (рисунок 4.16б).

Анализ изменения расчетных параметров эквивалентных электрических схем свидетельствует о существенном влиянии способа формирования покрытий на перенос заряда на границе раздела электролит/сплав. После нанесения фторполимерного материала на базовый ПЭО-слой наблюдается существенное возрастание сопротивления внешнего пористого слоя R_1 , при этом значения Q_1 уменьшаются (таблица 4.17). Наблюдается также увеличение значений n_1 , что свидетельствует о повышении гомогенности покрытия. Отметим, что для КПМ-Р(У2) были зафиксированы более высокие значения R_1 и n_1 и меньшие значения Q_1 , чем для КПМ-Р(У3) (таблица 4.17). Вероятно, это объясняется уменьшением глубины пор в результате заполнения фторполимером при трехкратной обработке УПТФЭ. Значение сопротивления R_2 беспористого подслоя возрастает при увеличении кратности обработки базового ПЭО-покрытия фторполимером (таблица 4.17). При этом также наблюдается постепенное снижение значений Q_2 , что является следствием проникновения фторполимера в поры ПЭО-слоя и увеличения его толщины (таблица 4.17). Возрастание параметра n_2 (показателя степени, определяющего частотную зависимость) в ряду КПМ-Р(У1) \rightarrow КПМ-Р(У2) \rightarrow КПМ-Р(У3) подтверждает предположение об увеличении толщины беспористого подслоя вследствие проникновения фторполимера ко дну пор в ходе термической обработки (таблица 4.17).

С целью исследования коррозионной стойкости композиционных покрытий при долговременном воздействии агрессивной среды образцы выдерживались в 3%-м растворе NaCl. Оценка изменений значений модуля импеданса, измеренного на низких частотах, после 5, 10 и 24 ч выдержки свидетельствует о сохранении высоких защитных свойств у полимерсодержащих слоев: значения $|Z|_{f \rightarrow 0}$ Гц более чем на 2 порядка превосходят значения, полученные для ПЭО-покрытия после 15 мин выдержки (рисунки 4.32, 4.33; таблицы 4.17, 4.18). Отметим, что вне зависимости от времени выдержки коррозионная стойкость покрытий возрастает по мере увеличения количества напыляемого фторполимера в ряду: КПМ-Р(У1) \rightarrow КПМ-Р(У2) \rightarrow КПМ-Р(У3) (рисунок 4.33). Однако изменения в значениях $|Z|_{f \rightarrow 0}$ Гц для каждого вида композиционного покрытия различны. Так, для КПМ-Р(У1) в первые 5 ч выдержки $|Z|_{f \rightarrow 0}$ Гц возрастает до $1,6 \cdot 10^7$, а затем постепенно снижается (рисунок 4.33а,в,д). Вероятно, в первые 5 ч эксперимента в некоторых не полностью запечатанных фторполимером порах покрытия образуются продукты коррозии, которые частично блокируют поры, тем самым уменьшая доступ агрессивной среды к подложке. Схожая тенденция наблюдается также для КПМ-Р(У2) и КПМ-Р(У3) (рисунок 4.33а,в,д). Однако для данных покрытий наибольшие значения $|Z|_{f \rightarrow 0}$ Гц зафиксированы после 10 ч выдержки, что свидетельствует об образовании продуктов коррозии на более позднем этапе эксперимента и, как следствие, о более высокой коррозионной стойкости этих образцов (рисунок 4.33а,в,д).

На графиках зависимостей фазового угла $\Theta(f)$ для всех композиционных слоев хорошо различимы две временные константы в высокочастотной и среднечастотной областях (рисунок 4.33б,в,г). Судя по расчетным параметрам применяемой ЭЭС (таблица 4.18), для КПМ-Р(У1) с увеличением времени выдержки в растворе NaCl наблюдается постепенное снижение сопротивления пористого слоя R_1 и увеличение Q_1 вследствие постепенного проникновения электролита в поры покрытия и протекания коррозионного процесса. Также наблюдается снижение n_1 (таблица 4.18), что указывает на повышение гетерогенности покрытия в результате образования продуктов коррозии. Аналогичная тенденция сохраняется и для R_2 (сопротивление внутреннего подслоя) и Q_2 (аналога емкости внутреннего подслоя) (таблица 4.18).

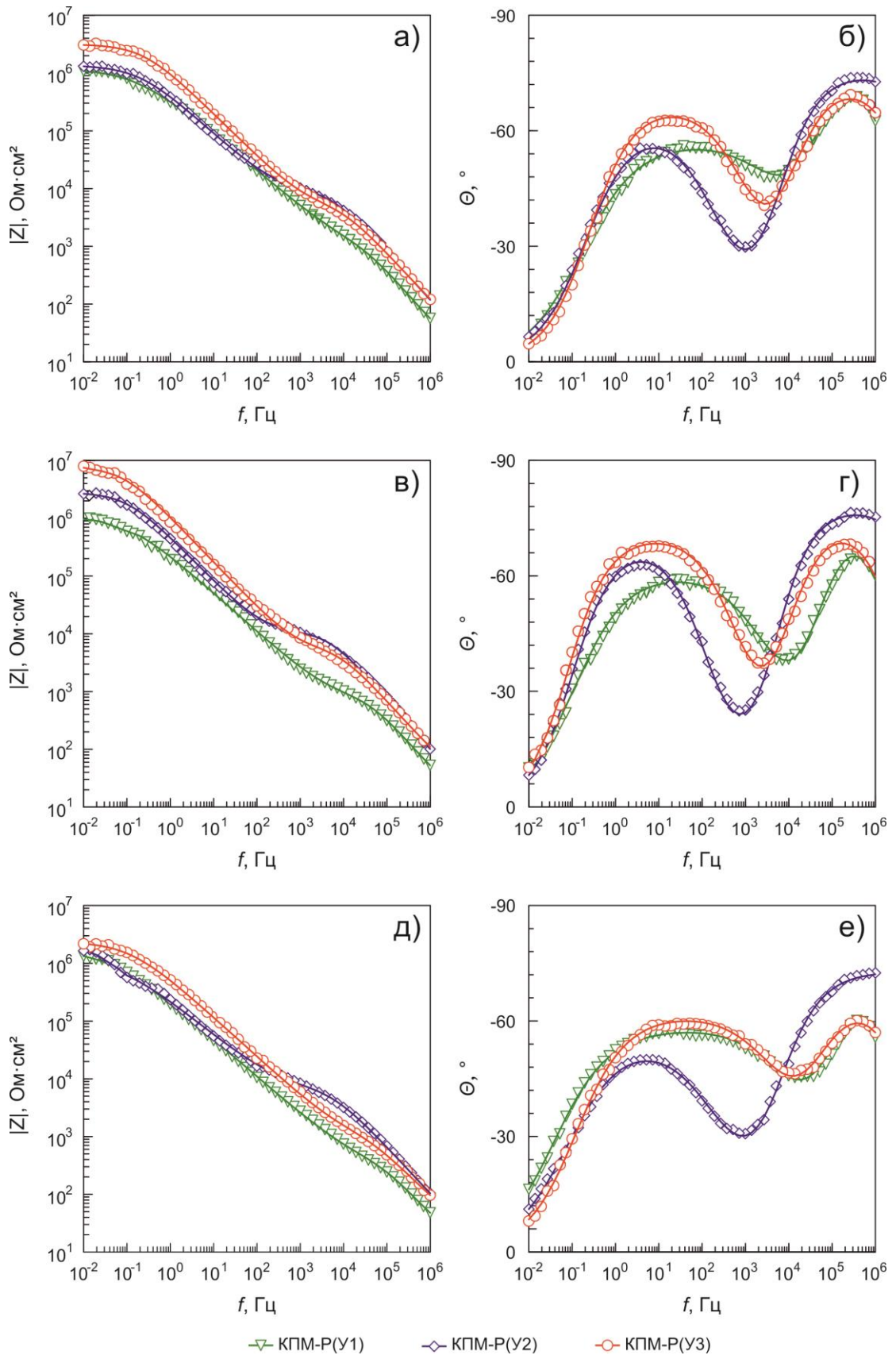


Рисунок 4.33 – Диаграммы Бode для образцов из магниевого сплава МА8 с композиционными покрытиями КПМ-Р(У1), КПМ-Р(У2), КПМ-Р(У3) после выдержки различной длительности в 3%-м растворе NaCl: 5 ч (а, б), 10 ч (в, г), 24 ч (д, е). Символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные спектры [313]

Таблица 4.18 – Расчетные параметры элементов ЭЭС (R , Ом·см²; Q , Ом⁻¹·см⁻²·сⁿ) для образцов из магниевого сплава МА8 с различными видами поверхностной обработки [313]

| Вид покрытия | $ Z _{f \rightarrow 0}$ Гц, Ом·см ² | R_1 | CPE_1 | | R_2 | CPE_2 | |
|--------------|---|------------------|---------------------|-------|------------------|---------------------|-------|
| | | | Q_1 | n_1 | | Q_2 | n_2 |
| 5 ч | | | | | | | |
| КПМ-Р(У1) | $1,6 \cdot 10^7$ | $1,4 \cdot 10^4$ | $1,8 \cdot 10^{-9}$ | 0,89 | $1,2 \cdot 10^7$ | $8,2 \cdot 10^{-8}$ | 0,62 |
| КПМ-Р(У2) | $1,8 \cdot 10^7$ | $9,8 \cdot 10^4$ | $1,7 \cdot 10^{-9}$ | 0,84 | $1,4 \cdot 10^7$ | $6,0 \cdot 10^{-8}$ | 0,70 |
| КПМ-Р(У3) | $3,1 \cdot 10^7$ | $6,5 \cdot 10^4$ | $2,2 \cdot 10^{-9}$ | 0,82 | $3,2 \cdot 10^7$ | $2,1 \cdot 10^{-8}$ | 0,74 |
| 10 ч | | | | | | | |
| КПМ-Р(У1) | $1,4 \cdot 10^7$ | $8,8 \cdot 10^3$ | $2,0 \cdot 10^{-9}$ | 0,89 | $1,1 \cdot 10^7$ | $1,2 \cdot 10^{-7}$ | 0,67 |
| КПМ-Р(У2) | $2,5 \cdot 10^7$ | $1,1 \cdot 10^5$ | $1,2 \cdot 10^{-9}$ | 0,87 | $2,8 \cdot 10^7$ | $4,9 \cdot 10^{-8}$ | 0,77 |
| КПМ-Р(У3) | $7,5 \cdot 10^7$ | $6,5 \cdot 10^4$ | $2,0 \cdot 10^{-9}$ | 0,84 | $7,8 \cdot 10^7$ | $2,0 \cdot 10^{-8}$ | 0,78 |
| 24 ч | | | | | | | |
| КПМ-Р(У1) | $1,2 \cdot 10^7$ | $4,8 \cdot 10^3$ | $3,5 \cdot 10^{-9}$ | 0,86 | $1,7 \cdot 10^7$ | $1,4 \cdot 10^{-7}$ | 0,63 |
| КПМ-Р(У2) | $1,6 \cdot 10^7$ | $7,5 \cdot 10^4$ | $3,0 \cdot 10^{-9}$ | 0,81 | $1,2 \cdot 10^7$ | $1,3 \cdot 10^{-7}$ | 0,62 |
| КПМ-Р(У3) | $2,0 \cdot 10^7$ | $1,6 \cdot 10^4$ | $5,5 \cdot 10^{-9}$ | 0,78 | $2,4 \cdot 10^7$ | $4,5 \cdot 10^{-8}$ | 0,67 |

Для КПМ-Р(У2) наибольшие значения параметров R_1 ($1,1 \cdot 10^5$ Ом·см²) и n_1 (0,87) и наименьшие значения Q_1 ($1,2 \cdot 10^{-9}$), так же как и наибольшие значения R_2 и n_2 и наименьшие значения Q_2 , получены после 10 ч выдержки (таблица 4.18). Такие изменения параметров ЭЭС, описывающих поведение заряда на границе электролит / композиционный слой, по всей видимости, являются следствием образования продуктов коррозии, частично снижающих доступ электролита к материалу подложки.

Для КПМ-Р(У3), как и для КПМ-Р(У2), наиболее высокие значения расчетных параметров эквивалентных схем также наблюдаются после 10 ч нахождения в коррозионной среде (таблица 4.18), что объясняется схожим механизмом протекания процесса коррозии для обоих видов полимерсодержащих покрытий.

Отметим, что, несмотря на некоторое снижение коррозионных свойств композиционных слоев, все они, вне зависимости от кратности нанесения, продемонстрировали высокие значения $|Z|_{f \rightarrow 0}$ Гц, более чем на 2 и 4 порядка превосходящие значения данной величины для ПЭО-покрытия и магниевого сплава без покрытия соответственно (рисунки 4.32, 4.33; таблицы 4.17, 4.18).

Анализ результатов трибометрии свидетельствует о существенном влиянии фторполимерного материала на износостойкость покрытий, а также на ход процесса истирания. Так, базовое ПЭО-покрытие истирается за $\sim 2\ 200$ оборотов (рисунок 4.34). При этом наблюдается постепенный рост коэффициента трения, что является следствием равномерного истирания ПЭО-слоя в ходе эксперимента (рисунок 4.34). Для полимерсодержащих покрытий характер износа существенно меняется. Вне зависимости от кратности напыления УПТФЭ для всех композиционных слоев можно выделить два этапа истирания:

- 1) равномерное истирание внешней полимерной пленки композиционного покрытия, характеризующееся низкими значениями коэффициента трения около 0,10–0,25;
- 2) истирание композиционного слоя до металла, при котором наблюдается резкий рост коэффициента трения до 0,60–0,70 (рисунок 4.34).

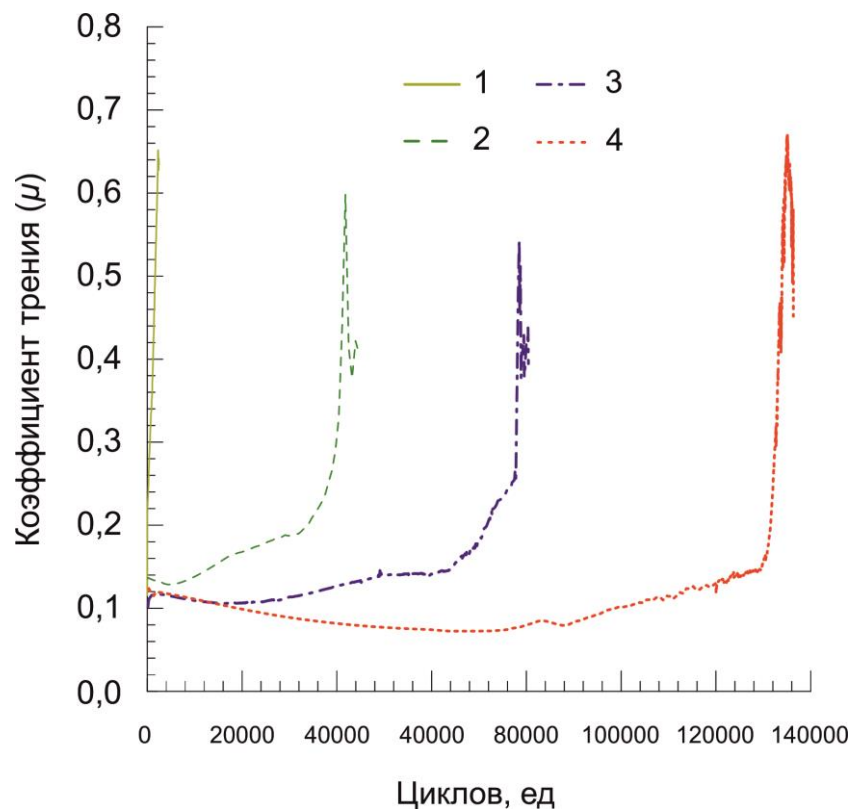


Рисунок 4.34 – Изменение коэффициента трения в процессе трибометрических испытаний образцов из магниевого сплава МА8 с различными видами поверхностной обработки:

1 – ПЭО-покрытие; 2 – КПМ-Р(У1); 3 – КПМ-Р(У2); 4 – КПМ-Р(У3)

Отметим, что длительность первого этапа напрямую зависит от кратности нанесения фторполимера. Так, КПМ-Р(У3) выдерживает наибольшее количество оборотов (около 130 000) до второго этапа (рисунок 4.34). Длительность второго этапа

мало зависит от кратности обработки базового ПЭО-покрытия фторполимером, она составляет около 5 000–7 000 оборотов (рисунок 4.34). Таким образом, на износостойкость образцов в первую очередь влияет длительность первого этапа, которая определяется кратностью напыления УПТФЭ. Каждое последующее нанесение фторорганического вещества увеличивает площадь покрытых им участков, что обеспечивает равномерное распределение фторполимера на поверхности ПЭО-слоя (рисунок 4.27). Низкие значения коэффициента трения (около 0,10) на длительном участке трека истирания (рисунок 4.34) характеризуют формируемые композиционные покрытия как антифрикционные.

Согласно анализу данных таблицы 4.19, внедрение в состав композиционного покрытия полимерного материала снижает износ покрытий как минимум в 1,8 раза. Наиболее высокую износостойкость продемонстрировали образцы с КПМ-Р(У3) – для этих полимерсодержащих слоев износ снижается более чем в 27 раз в сравнении с базовым ПЭО-покрытием (таблица 4.19).

Таблица 4.19 – Износ и адгезионные свойства образцов из магниевого сплава МА8 с различными видами поверхностной обработки

| Вид покрытия | Износ, мм ³ /(Н·м) | L_{c2} , Н | L_{c3} , Н |
|--------------|-------------------------------|---------------|----------------|
| ПЭО-покрытие | $(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ | $4,6 \pm 0,2$ | $10,2 \pm 0,4$ |
| КПМ-Р(У1) | $(9,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ | $6,0 \pm 0,3$ | $13,1 \pm 0,4$ |
| КПМ-Р(У2) | $(4,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ | $6,1 \pm 0,2$ | $13,3 \pm 0,5$ |
| КПМ-Р(У3) | $(6,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ | $7,0 \pm 0,4$ | $13,5 \pm 0,6$ |

Процесс разрушения базового ПЭО-слоя и композиционных покрытий под воздействием прикладываемой нагрузки происходит по единому механизму – индентор равномерно проникает в сформированное покрытие и по мере нарастания нагрузки вдавливаются в материал подложки, что сопровождается адгезивным разрушением покрытия (рисунок 4.35). Анализ адгезионных свойств образцов с различными видами покрытий позволяет сделать вывод о положительном влиянии фторполимерного материала на адгезию покрытий.

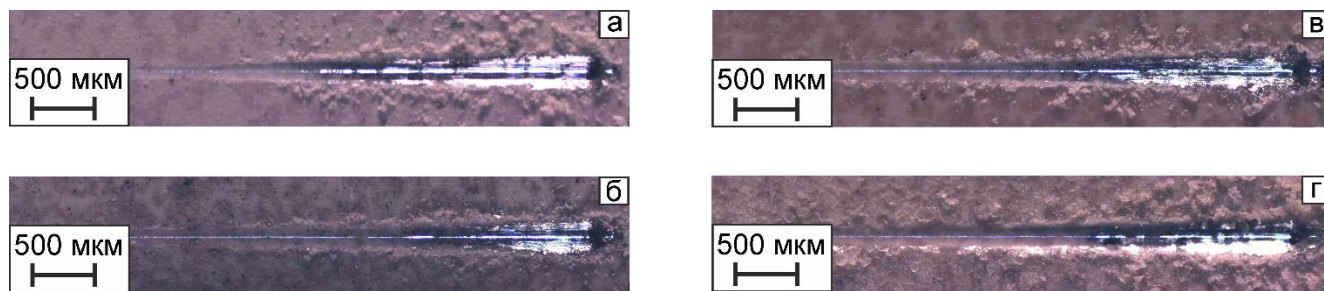


Рисунок 4.35 – Оптические изображения царапины, нанесенной на поверхность ПЭО-покрытия (а), КПМ-Р(У1) (б), КПМ-Р(У2) (в) и КПМ-Р(У3) (г)

Нагрузка L_{c2} , при которой наблюдалось начало отслаивания участков покрытий для полимерсодержащих слоев, более чем на 30 % выше, чем для ПЭО-покрытия (рисунок 4.35, таблица 4.19). Отметим, что отслаивание участков покрытия для КПМ-Р(У1) и КПМ-Р(У2) начиналось примерно при одинаковой нагрузке (рисунок 4.35б,в; таблица 4.19). А для КПМ-Р(У3) получены наиболее высокие значения L_{c2} – $(7,0 \pm 0,4)$ Н, более чем на 52 % выше, чем для ПЭО-слоя (рисунок 4.35г, таблица 4.19). По-видимому, существенное увеличение значений данного показателя является следствием повышения сплошности и равномерности КПМ-Р(У3) в сравнении с другими полимерсодержащими слоями (рисунок 4.27).

Величина L_{c3} , при которой происходит пластичное истирание покрытия до подложки, для композиционных слоев более чем на 28 % выше, чем для ПЭО-покрытия (таблица 4.19), вследствие присутствия на поверхности КП фторполимера, имеющего низкий коэффициент трения и выступающего в качестве сухой смазки. При этом разница в значениях L_{c3} для полимерсодержащих покрытий незначительна (в пределах 4 %). Вероятно, после продавливания индентором внешнего пористого слоя, заполненного фторполимером, разрушение внутреннего подслоя происходит при одинаковых величинах нагрузки (рисунок 4.35). Полученные данные (рисунок 4.35, таблица 4.19) хорошо согласуются с результатами трибологических испытаний, при которых длительность второго этапа истирания варьировала также незначительно (рисунок 4.34).

Оценка смачиваемости поверхности свидетельствует о положительном влиянии фторполимера на гидрофобные свойства покрытий. Так, после однократной обработки ультрадисперсным политетрафторэтиленом гидрофильный слой ПЭО-покрытия приобретает гидрофобные свойства, при этом значения контактного угла достигают 148° (на 100° больше, чем у ПЭО-слоя) (таблица 4.20). Двукратное напыление увеличивает значение контактного угла до 152° (таблица 4.20). Однако дальнейшее повышение

кратности обработки фторполимером приводит к снижению контактного угла на 14° . Это снижение является следствием изменений в морфологической структуре покрытий. Известно, что структура поверхности напрямую влияет на ее смачиваемость [315]. КПМ-Р(У1) и КПМ-Р(У2) имеют развитую морфологию поверхности с шероховатостью различных уровней (рисунок 4.36а,б). После увеличения кратности напыления УПТФЭ до трех и последующей термической обработки морфология поверхности формируемого композиционного покрытия становится менее развитой и сплошной (рисунок 4.36в), что и приводит к снижению контактного угла.

Таблица 4.20 – Смачиваемость образцов из магниевого сплава МА8 с различными видами поверхностной обработки

| Вид покрытия | Контактный угол, ° |
|--------------|--------------------|
| Без покрытия | 38 ± 1 |
| ПЭО-покрытие | 49 ± 2 |
| КПМ-Р(У1) | 148 ± 1 |
| КПМ-Р(У2) | 152 ± 2 |
| КПМ-Р(У3) | 138 ± 4 |

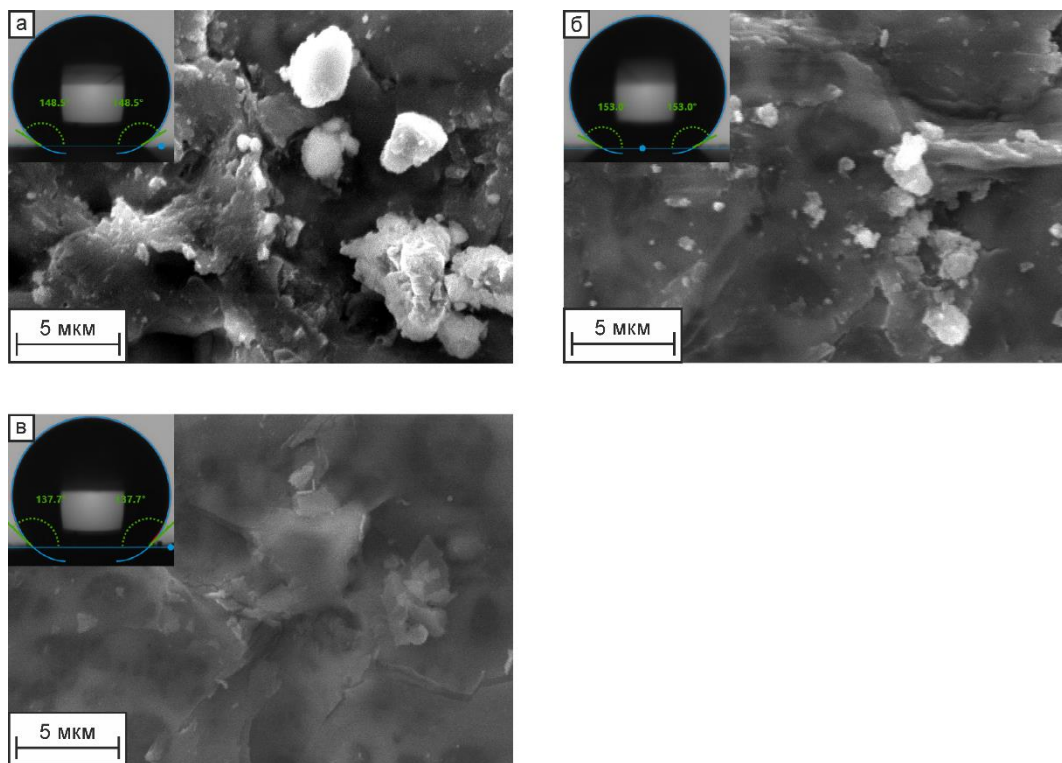


Рисунок 4.36 – СЭМ-изображения композиционных покрытий и оптические изображения сидячей капли на поверхности КПМ-Р(У1) (а), КПМ-Р(У2) (б) и КПМ-Р(У3) (в)

Известно, что поверхности, значения контактного угла для которых превышают 150° , а гистерезис контактного угла при этом менее 10° , считаются супергидрофобными [316]. Для полимерсодержащих слоев, полученных при помощи двукратного нанесения фторполимерного вещества, контактный угол был равен 152° . Однако значения гистерезиса контактного угла для КПМ-Р(У2) были не менее 11° , что не позволяет характеризовать данное покрытие как супергидрофобное. По-видимому, формируемая на поверхности полимерсодержащего слоя морфологическая структура близка к иерархической (наличие на шероховатости микроуровня шероховатости наноуровня), но не является ею в полной мере (рисунок 4.36б).

Таким образом, разработаны новые подходы и установлен механизм формирования на магниевых сплавах защитных композиционных слоев путем плазменного электролитического оксидирования с последующей обработкой фторорганическими материалами. Определены и обоснованы оптимальные условия формирования полимерсодержащих покрытий. Изучена взаимосвязь между составом фторполимерных дисперсий, условиями формирования и морфологическими особенностями, электрохимическими, трибологическими и гидрофобными свойствами образующихся композиционных полимерсодержащих покрытий. Установлена закономерность изменения степени защитных свойств покрытий в зависимости от условий формирования (приложение А). Наиболее высокими защитными характеристиками обладали композиционные покрытия, полученные методом окунания. Данные покрытия в сравнении с металлом без покрытия снижают ток коррозии и износ на 6 и 4 порядка соответственно.

Разработанные научно-технические основы позволяют эффективно осуществлять внедрение и запечатывание полимером пористой части ПЭО-слоя, обеспечивающее различные степени защиты магниевых сплавов, тем самым расширяя область практического применения последних в авиации, машиностроении, автомобилестроении, имплантационной хирургии.

4.2 Композиционные покрытия на магниевом сплаве МА8, полученные с применением теломерных дисперсий тетрафторэтилена

В последнее время значительное внимание уделяется синтезу низкомолекулярных фторполимеров, которые позволили бы, используя «растворные технологии», создать

материалы и покрытия со свойствами, близкими к свойствам политетрафторэтилена. Одним из возможных способов синтеза низкомолекулярных фторорганических соединений является теломеризация фтормономеров, в результате которой получают растворимые олигомеры (теломеры) контролируемого состава с различными функциональными концевыми группами. Тетрафторэтилен (ТФЭ) – один из мономеров, наиболее часто используемых в силу высокой полимеризационной способности и свойств получаемых продуктов. Большинство из них представляют собой теломеры с длиной цепи в несколько звеньев, которые применяются как промежуточные соединения при синтезе фторорганических соединений.

В Институте проблем химической физики Российской академии наук (г. Черноголовка), под руководством д.х.н. Д.П. Кирюхина разработан радиационно-химический метод получения растворов теломеров ТФЭ в различных растворителях, с помощью которых можно создавать тонкие защитные покрытия и композиты. В результате синтеза происходит образование теломеров $R_1-(C_2F_4)_n-R_2$, состоящих из n звеньев C_2F_4 с фрагментами агента передачи цепи (R_1 и R_2) на концах, в качестве которого выступают молекулы растворителя. Значение n зависит от исходной концентрации тетрафторэтилена в растворе, типа растворителя и условий проведения реакции.

Интенсивность внедрения фторуглеродных соединений в пористую поверхностную часть ПЭО-слоя регулируется режимами нанесения и варьированием природы растворителя теломера ТФЭ, что, в свою очередь, определяет свойства формируемых композиционных покрытий.

В данной работе исследованы композиционные покрытия, сформированные с использованием растворов теломеров ТФЭ в ацетоне торговой марки «Черфлон®», пентафторхлорбензоле, этилацетате, трифтортрихлорэтаноле (фреоне 113) при содержании теломера от 2 до 5,0 масс. % в растворе.

4.2.1 Композиционные покрытия, полученные с применением раствора «Черфлон®»

В соответствии с ранее разработанными принципами направленного плазменно-электрохимического синтеза покрытий на поверхности металлов и сплавов [221, 222, 294] и выводами, сделанными из анализа литературных данных [295–298], для формирования базового ПЭО-слоя, на который в дальнейшем наносили композиционное покрытие с

использованием раствора теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ), был использован силикатно-фторидный электролит.

Для формирования данного базового ПЭО-слоя был выбран биполярный режим ПЭО с частотой поляризующих импульсов 300 Гц и коэффициентом заполнения 50 %. На первом этапе плотность тока удерживалась на значении $0,61 \text{ А/см}^2$ до достижения напряжения в анодной составляющей 270 В. Катодное напряжение было стабилизировано на значении -40 В . На втором этапе напряжение плавно, со скоростью $0,12 \text{ В/с}$, снижалось до 200 В в анодной части и повышалось до -10 В в катодной со скоростью $0,05 \text{ В/с}$. Длительность первого этапа ПЭО составляла 200 с, второго – 600 с.

В качестве фторполимерного материала для создания покрытий использовали раствор теломеров ТФЭ в ацетоне торговой марки «Черфлон®». Полимер наносили путем погружения образцов с ПЭО-покрытием в теломерный раствор тетрафторэтилена с последующей термообработкой. Наиболее однородный слой получается при плавном погружении, выдержке в растворе не более 10–15 с и быстром извлечении. После нанесения слой был предварительно высушен на воздухе в течение 20 мин при $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Помимо большей однородности при таком способе в нанесенном слое образуется минимальное количество газовых пузырьков, которые могут привести к появлению дефектов в покрытии на следующих стадиях его формирования. Далее производилась термическая обработка. Для получения КП с наилучшими защитными свойствами эмпирически были выбраны три температуры термической обработки – 250 , 275 и $300 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Фторполимерное покрытие наносилось от одного до трех раз [317–319].

Анализ СЭМ-изображений (рисунки 4.41–4.43) позволяет говорить о влиянии кратности нанесения фторполимера (КПМ-О(Ч1) – одно-, КПМ-О(Ч2) – дву-, КПМ-О(Ч3) – трехкратное) на состояние поверхности. После каждого последующего нанесения увеличивается площадь покрытых фторполимером участков, что обеспечивает сплошность пленки фторполимера на поверхности ПЭО-слоя и снижение его пористости (для сравнения на рисунке 4.41а представлена СЭМ-фотография базового ПЭО-покрытия). Поверхность становится менее развитой и морфологически более однородной.

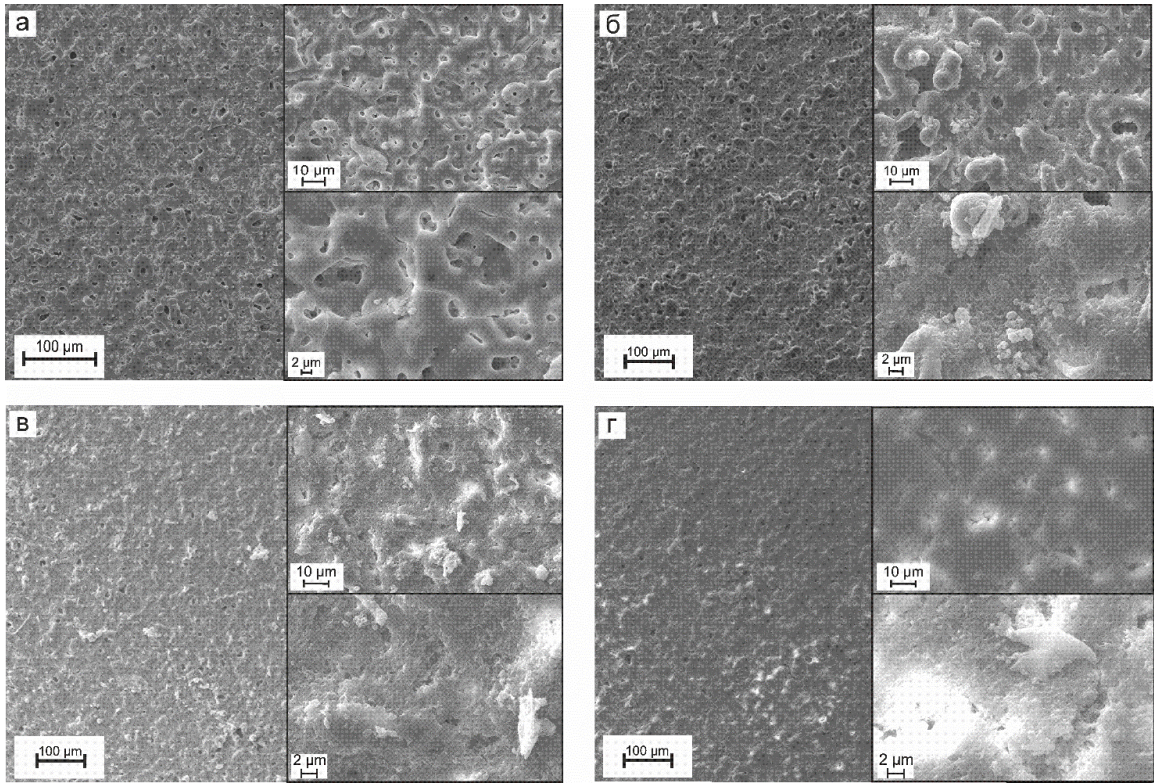


Рисунок 4.41 – СЭМ-изображения поверхности образцов из магниевого сплава МА8 с ПЭО-покрытием (а) и композиционными покрытиями с разной кратностью нанесения теломера ТФЭ после термообработки при 250 °С: КПМ-О(Ч1) (б), КПМ-О(Ч2) (в), КПМ-О(Ч3) (г)

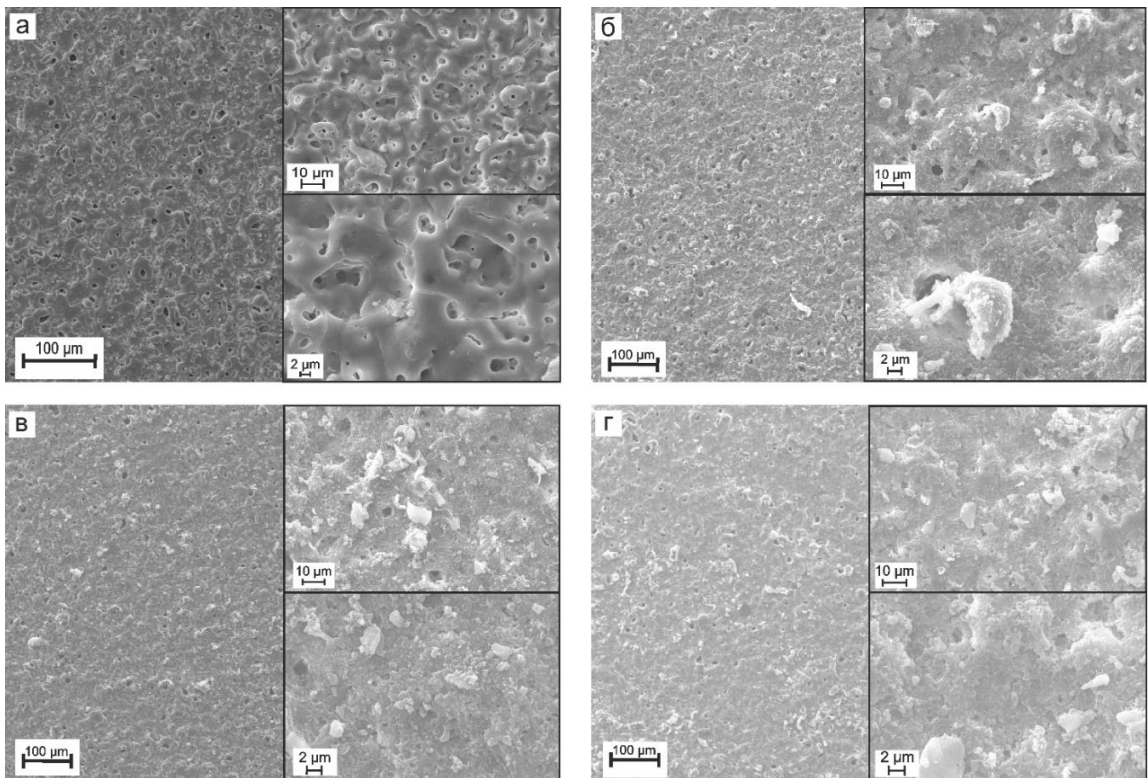


Рисунок 4.42 – СЭМ-изображения поверхности образцов из магниевого сплава МА8 с ПЭО-покрытием (а) и композиционными покрытиями с разной кратностью нанесения теломера ТФЭ после термообработки при 275 °С: КПМ-О(Ч1) (б), КПМ-О(Ч2) (в), КПМ-О(Ч3) (г)

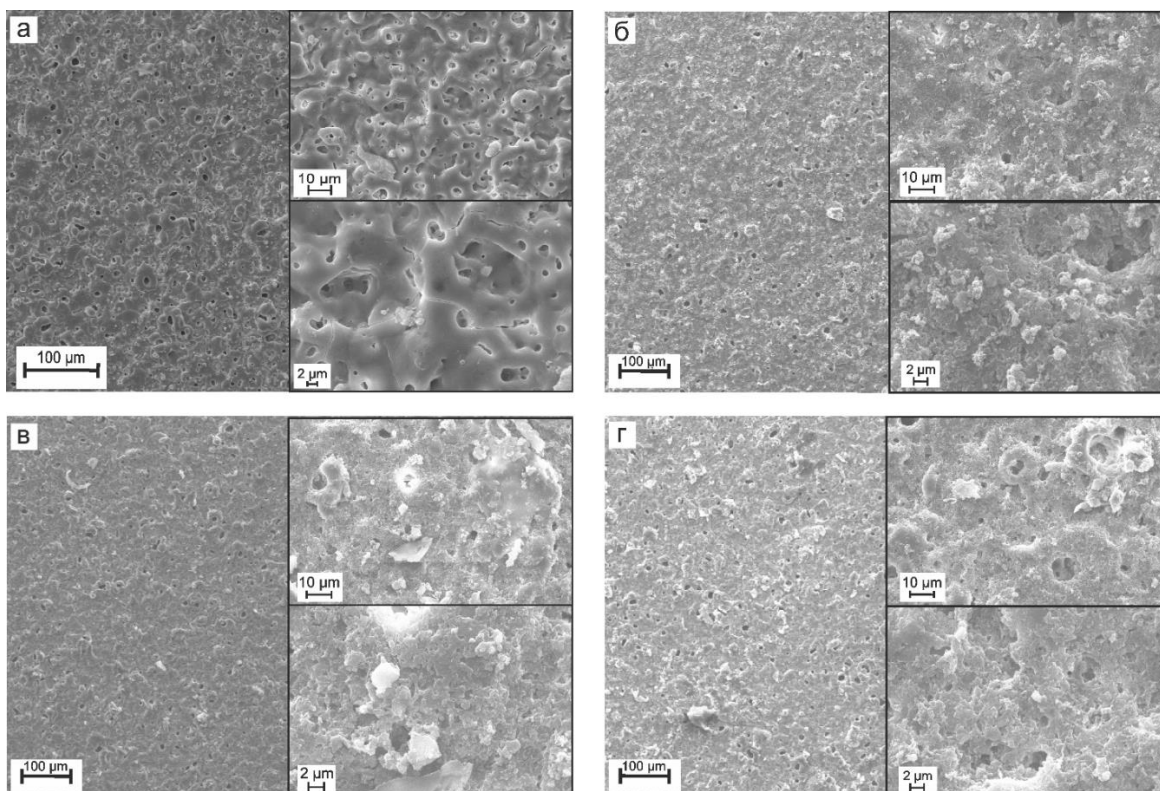


Рисунок 4.43 – СЭМ-изображения поверхности образцов из магниевого сплава МА8 с ПЭО-покрытием (а) и композиционными покрытиями после термообработки при 300 °С:

КПМ-О(С1) (б), КПМ-О(С2) (в), КПМ-О(С3) (г)

Данные сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют также о влиянии температуры последующей обработки на морфологию КП. При повышении температуры с 250 до 300 °С поверхность покрытий становится более разветвленной, увеличивается количество участков с многоуровневой структурой (при одинаковой кратности обработки в теломерной дисперсии) (рисунки 4.41–4.43).

На основе анализа морфологии поверхности КП после нанесения композиционных слоев и термообработки можно сделать вывод, что термическая обработка существенно изменяет состояние поверхности. Происходит размягчение и частичное оплавление частиц фторполимера (эффект увеличивается с ростом температуры обработки), что обеспечивает формирование на поверхности базового ПЭО-слоя полимерсодержащего композиционного покрытия с проникновением политетрафторэтилена в поры ПЭО-слоя и запечатыванием их. Более того, выбранные температуры обработки (250, 275, 300 °С) позволяют также получать композиционные покрытия с развитой поверхностью, на которой образуются нановолокна [240]. Как известно, многоуровневая поверхность придает КП высокие гидрофобные свойства [258].

Влияние кратности нанесения фторполимера на поверхность ПЭО-покрытия, а также температуры обработки на электрохимические свойства формируемых гетероструктур оценивали по состоянию границы раздела композиционный слой / электролит методами поляризационных кривых и электрохимической импедансной спектроскопии. Полученные данные (таблица 4.24, рисунки 4.44–4.46) свидетельствуют о положительном влиянии фторполимера на защитные свойства получаемых слоев.

С каждым нанесением коррозионные характеристики образцов улучшаются. Трехкратное нанесение фторполимера снижает плотность тока свободной коррозии I_c более чем на 2 порядка по сравнению с исходным ПЭО-слоем и приводит к облагораживанию потенциала свободной коррозии (таблица 4.24). Минимальное значение плотности тока свободной коррозии I_c получено для покрытий с КПМ-О(Ч3), подвергнутых термической обработке при температуре 250 °С.

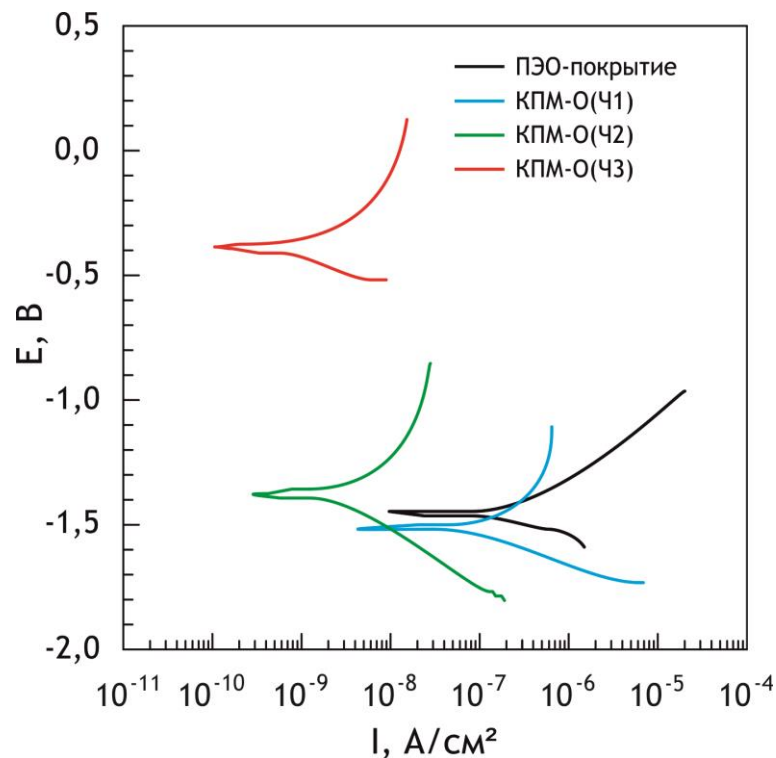


Рисунок 4.44 – Поляризационные кривые для образцов из магниевого сплава МА8 с различными видами поверхностной обработки при 250 °С: ПЭО-покрытие; КПМ-О(Ч1); КПМ-О(Ч2); КПМ-О(Ч3)

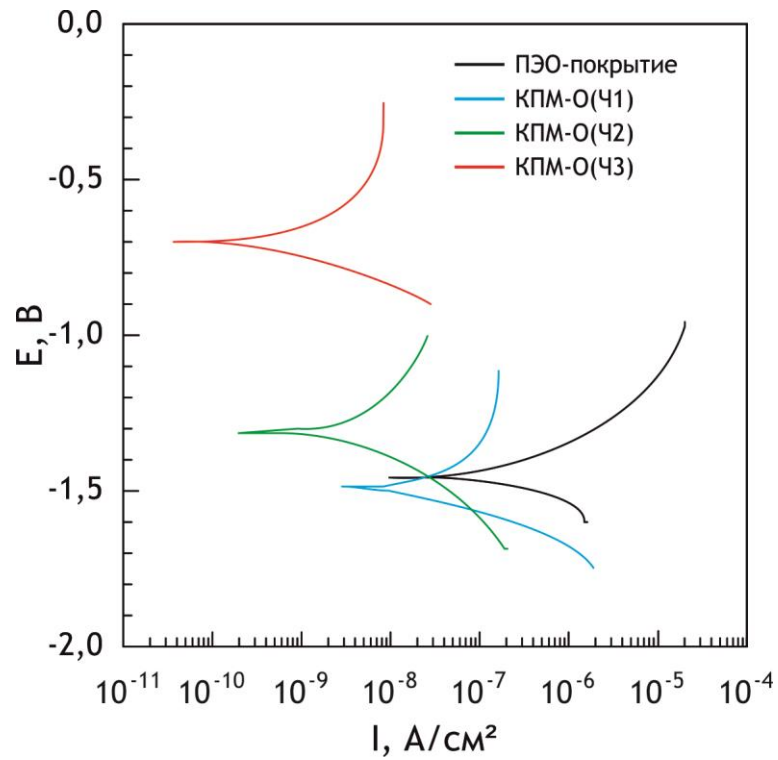


Рисунок 4.45 – Поляризационные кривые для образцов из магниевого сплава МА8 с различными видами поверхностной обработки при 275 °С: ПЭО-покрытием; КПМ-О(Ч1); КПМ-О(Ч2); КПМ-О(Ч3)

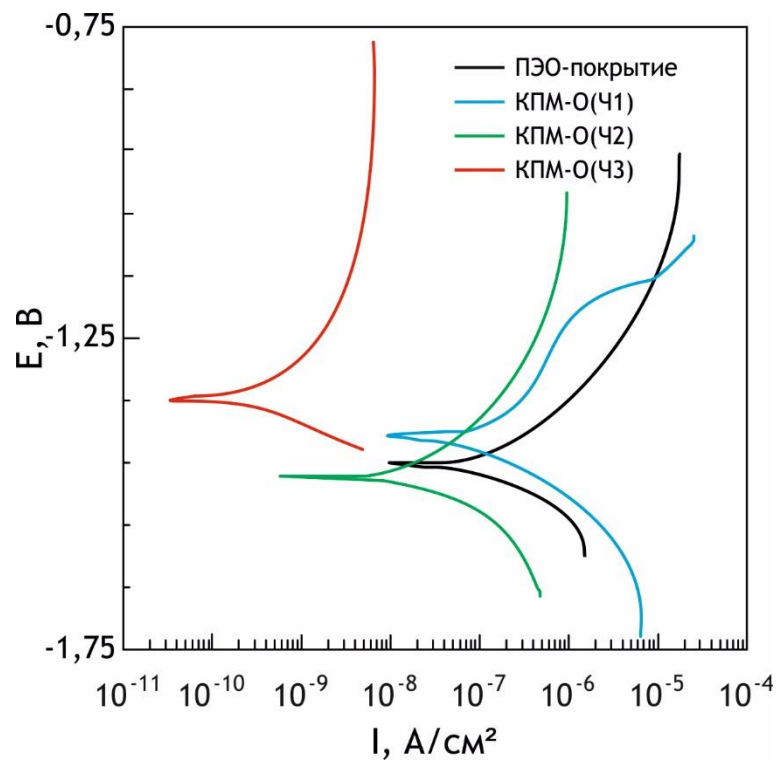


Рисунок 4.46 – Поляризационные кривые для образцов из магниевого сплава МА8 с различными видами поверхностной обработки при 300 °С: ПЭО-покрытием; КПМ-О(Ч1); КПМ-О(Ч2); КПМ-О(Ч3)

Таблица 4.24 – Основные коррозионные характеристики образцов из магниевого сплава МА8 с различными режимами обработки теломером ТФЭ базового ПЭО-покрытия

| Вид покрытия | $I_c, \text{A}/\text{cm}^2$ | $R_p, \text{Om}\cdot\text{cm}^2$ | $E_c, \text{В}$ |
|------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|-----------------|
| Базовое ПЭО-покрытие | $2,4 \cdot 10^{-7}$ | $1,0 \cdot 10^5$ | -1,48 |
| Температура обработки 250 °С | | | |
| КПМ-О(Ч1) | $1,3 \cdot 10^{-7}$ | $2,0 \cdot 10^5$ | -1,51 |
| КПМ-О(Ч2) | $4,1 \cdot 10^{-9}$ | $1,5 \cdot 10^7$ | -1,37 |
| КПМ-О(Ч3) | $1,4 \cdot 10^{-9}$ | $4,6 \cdot 10^7$ | -0,39 |
| Температура обработки 275 °С | | | |
| КПМ-О(Ч1) | $5,9 \cdot 10^{-8}$ | $8,7 \cdot 10^5$ | -1,48 |
| КПМ-О(Ч2) | $8,6 \cdot 10^{-9}$ | $6,8 \cdot 10^6$ | -1,31 |
| КПМ-О(Ч3) | $1,7 \cdot 10^{-9}$ | $3,2 \cdot 10^7$ | -0,70 |
| Температура обработки 300 °С | | | |
| КПМ-О(Ч1) | $1,7 \cdot 10^{-7}$ | $1,5 \cdot 10^5$ | -1,40 |
| КПМ-О(Ч2) | $8,9 \cdot 10^{-8}$ | $6,6 \cdot 10^5$ | -1,47 |
| КПМ-О(Ч3) | $5,8 \cdot 10^{-9}$ | $4,5 \cdot 10^7$ | -1,35 |

Данные электрохимической импедансной спектроскопии (рисунок 4.47) указывают на существенные различия в морфологии КП в зависимости от кратности нанесения фторполимера и условий его термической обработки. Наблюдаются трансформации положения и амплитуды временных констант на зависимости $\Theta(f)$ (рисунок 4.47б,г,е), свидетельствующие об изменении состояния поверхности композиционных слоев – пористости, гомогенности.

Для моделирования переноса заряда на границе раздела электролит/покрытие использовали два вида ЭЭС: двух- $R-CPE$ -цепочечную схему для образцов с базовым ПЭО-покрытием (рисунок 1.12) и трех- $R-CPE$ -цепочечную для образцов с композиционными полимерсодержащими покрытиями (рисунок 4.16в). Применение трех- $R-CPE$ -цепочечной схемы связано с возникновением на графике третьей временной константы (рисунок 4.47б,г,е), обусловленной наличием воздушного пространства в структуре полимерного слоя (между полимерной пробкой и дном поры).

В результате исследований установлено, что при многостадийном нанесении фторполимера с последующей термообработкой до 250 °С модуль импеданса $|Z|_{f \rightarrow 0} \text{ Гц}$ увеличивается до значений $10^7 \text{ Ом}\cdot\text{cm}^2$, т.е. почти на 3 порядка по сравнению с базовым

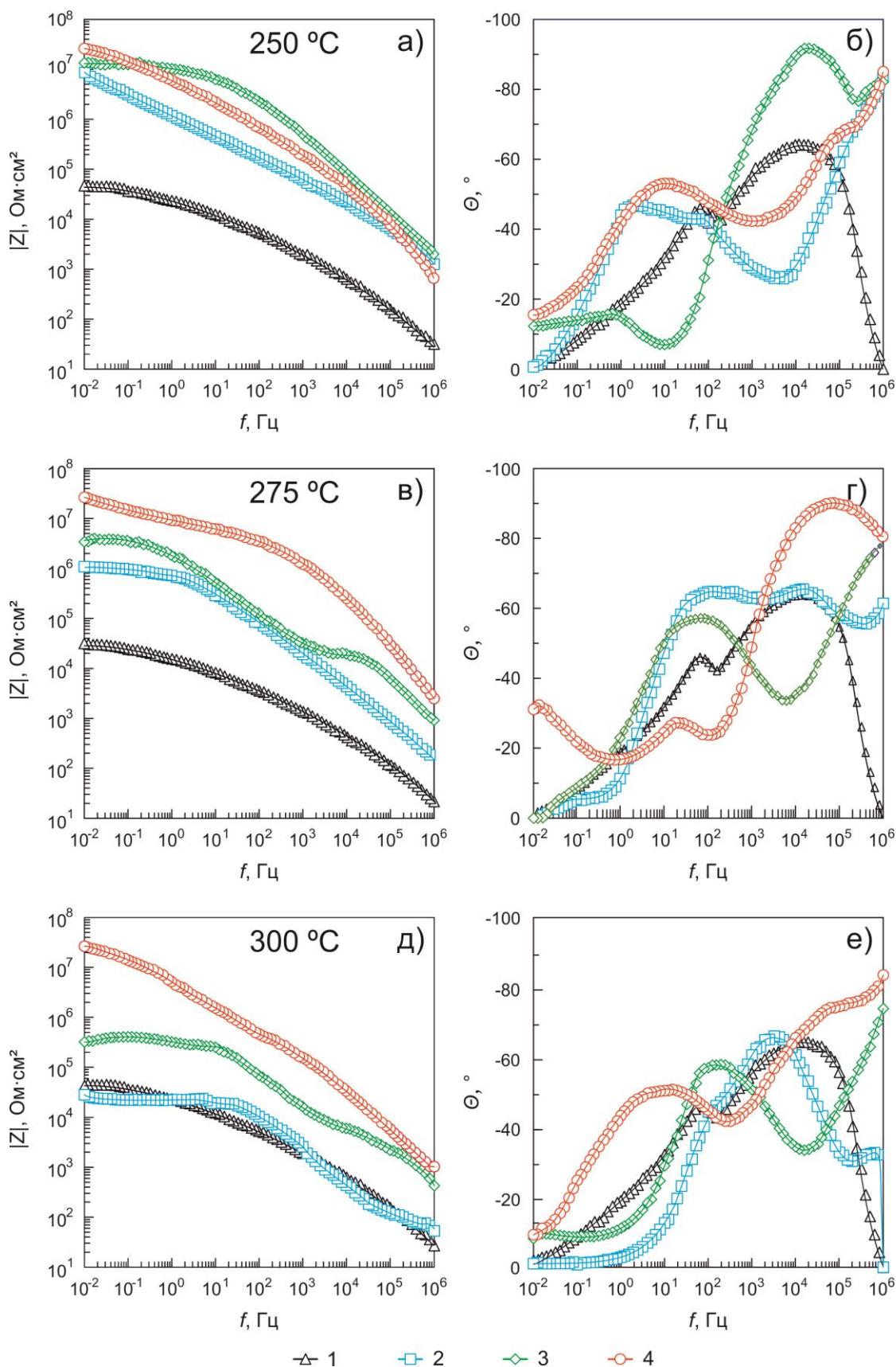


Рисунок 4.47 – Диаграммы Бode для образцов из магниевого сплава МА8 после различной поверхностной обработки при температурах 250, 275 и 300 °С: 1 – ПЭО-покрытие; 2 – КПМ-О(С1); 3 – КПМ-О(С2); 4 – КПМ-О(С3). Символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные спектры

ПЭО-покрытием (рисунок 4.47а; таблица 4.25). Это связано с заполнением пор покрытия расплавленным полимером и равномерным распределением фторполимера по поверхности под воздействием температуры. Данный факт подтверждается изменением параметров, характеризующих пористую часть композиционных покрытий: уменьшением емкости Q_1 (увеличивается толщина слоя) и увеличением сопротивления (R_1) электролита в порах пористой части покрытия. При повышении же температуры обработки (выше 250 °С) наблюдается тенденция снижения величины модуля импеданса $|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$. Это обусловлено сублимацией (улетучиванием) фторполимера под воздействием температуры и, как результат, уменьшением толщины композиционного слоя, об этом свидетельствует снижение R_1 и увеличение Q_1 . На основе полученных экспериментальных данных (рисунок 4.47а,в,д; таблица 4.25) значение температуры 250 °С было выбрано как оптимальное.

Наличие многомодальной шероховатой поверхности, обеспечивающей трехфазную границу раздела фторполимерное покрытие / воздух / электролит, обуславливает высокие значения модуля импеданса, более чем на порядок превышающие на высоких частотах значение сопротивления электролита (30 Ом·см²).

Трибологические испытания композиционных покрытий, формируемых с использованием теломерных дисперсий, показали следующее.

Анализируя изменения коэффициента трения (рисунки 4.48–4.50), можно говорить о 3 стадиях истирания полимерсодержащих КП. На первой стадии сухое скольжение по поверхности сопровождается истиранием верхнего слоя фторполимера. При этом коэффициент трения μ меняется от 0,03 до 0,15 в зависимости от режима формирования композиционного слоя. Вторая стадия (истирание ПЭО-слоя) характеризуется резким повышением μ до 0,45. Фторполимер, выполняющий роль сухой смазки в зоне контакта, вне зависимости от кратности нанесения позволяет увеличить количество циклов нагружения, за которое происходит истирание композиционного слоя, как минимум в 2 раза. Полное истирание КП в зоне контакта (третья стадия) проходит с увеличением коэффициента трения до $\mu = 0,55$ (рисунки 4.48–4.50).

Согласно представленным данным, при увеличении кратности обработки покрытия теломерной дисперсией возрастает количество циклов истирания. Это связано с тем, что при второй и третьей обработке увеличивается количество фторполимера в порах ПЭО-покрытия, а следовательно, в составе композиционного слоя.

Таблица 4.25 – Расчетные параметры элементов эквивалентных электрических для образцов из магниевого сплава МА8 с различными видами покрытий и обработки

| Вид покрытия | $ Z _{f \rightarrow 0}$ Гц, Ом·см ² | R_1 , Ом·см ² | CPE_1 | | R_2 , Ом·см ² | CPE_2 | | R_3 , Ом·см ² | CPE_3 | |
|------------------------------|---|-------------------------------|---|-------|-------------------------------|---|-------|-------------------------------|---|-------|
| | | | Q_1 , Ом ⁻¹ ·см ⁻² ·с ⁿ | n_1 | | Q_2 , Ом ⁻¹ ·см ⁻² ·с ⁿ | n_2 | | Q_3 , Ом ⁻¹ ·см ⁻² ·с ⁿ | n_3 |
| Без покрытия | $0,8 \cdot 10^3$ | – | – | – | 711,7 | $6,0 \cdot 10^{-5}$ | 0,85 | – | – | – |
| ПЭО-покрытие | $4,3 \cdot 10^4$ | $6,8 \cdot 10^3$ | $1,3 \cdot 10^{-7}$ | 0,80 | $3,5 \cdot 10^4$ | $9,7 \cdot 10^{-7}$ | 0,66 | – | – | – |
| Температура обработки 250 °С | | | | | | | | | | |
| КПМ-О(Ч1) | $1,2 \cdot 10^7$ | $3,5 \cdot 10^4$ | $7,8 \cdot 10^{-10}$ | 0,88 | $1,2 \cdot 10^7$ | $1,3 \cdot 10^{-7}$ | 0,74 | $7,2 \cdot 10^5$ | $2,0 \cdot 10^{-7}$ | 0,58 |
| КПМ-О(Ч2) | $4,5 \cdot 10^7$ | $7,7 \cdot 10^4$ | $1,2 \cdot 10^{-10}$ | 0,99 | $4,9 \cdot 10^7$ | $3,1 \cdot 10^{-8}$ | 0,71 | $3,2 \cdot 10^5$ | $1,1 \cdot 10^{-7}$ | 0,45 |
| КПМ-О(Ч3) | $5,1 \cdot 10^7$ | $1,9 \cdot 10^5$ | $1,0 \cdot 10^{-10}$ | 0,90 | $5,7 \cdot 10^7$ | $1,8 \cdot 10^{-8}$ | 0,79 | $3,7 \cdot 10^5$ | $6,5 \cdot 10^{-9}$ | 0,79 |
| Температура обработки 275 °С | | | | | | | | | | |
| КПМ-О(Ч1) | $9,6 \cdot 10^5$ | 500,0 | $5,1 \cdot 10^{-9}$ | 0,91 | $9,6 \cdot 10^5$ | $5,6 \cdot 10^{-8}$ | 0,81 | $8,7 \cdot 10^3$ | $1,3 \cdot 10^{-7}$ | 0,73 |
| КПМ-О(Ч2) | $3,6 \cdot 10^6$ | $2,0 \cdot 10^4$ | $8,4 \cdot 10^{-10}$ | 0,89 | $3,4 \cdot 10^6$ | $5,3 \cdot 10^{-8}$ | 0,72 | $4,0 \cdot 10^3$ | $1,6 \cdot 10^{-8}$ | 0,90 |
| КПМ-О(Ч3) | $2,9 \cdot 10^7$ | $1,5 \cdot 10^6$ | $1,0 \cdot 10^{-10}$ | 0,98 | $8,7 \cdot 10^7$ | $1,6 \cdot 10^{-8}$ | 0,74 | $4,9 \cdot 10^6$ | $8,2 \cdot 10^{-8}$ | 0,55 |
| Температура обработки 300 °С | | | | | | | | | | |
| КПМ-О(Ч1) | $2,9 \cdot 10^4$ | 115,6 | $1,4 \cdot 10^{-8}$ | 0,95 | $2,0 \cdot 10^4$ | $4,6 \cdot 10^{-7}$ | 0,83 | $3,2 \cdot 10^3$ | $2,2 \cdot 10^{-7}$ | 0,88 |
| КПМ-О(Ч2) | $4,0 \cdot 10^5$ | $4,2 \cdot 10^3$ | $2,0 \cdot 10^{-9}$ | 0,88 | $2,1 \cdot 10^5$ | $6,3 \cdot 10^{-8}$ | 0,87 | $2,4 \cdot 10^5$ | $6,2 \cdot 10^{-7}$ | 0,59 |
| КПМ-О(Ч3) | $2,8 \cdot 10^7$ | $2,1 \cdot 10^5$ | $1,9 \cdot 10^{-9}$ | 0,84 | $2,9 \cdot 10^7$ | $5,8 \cdot 10^{-8}$ | 0,59 | $1,3 \cdot 10^6$ | $2,9 \cdot 10^{-7}$ | 0,80 |

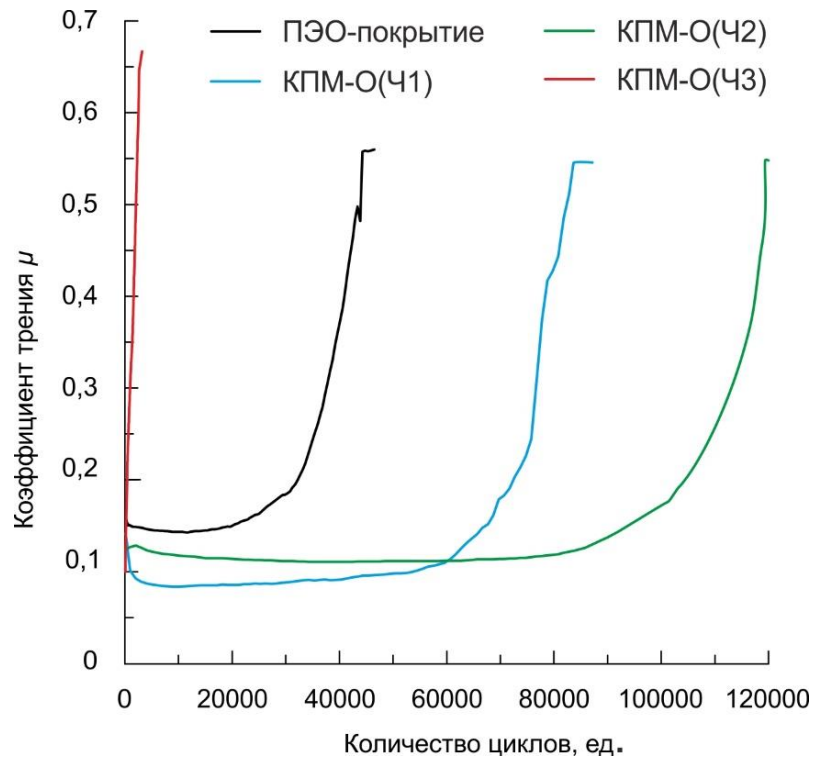


Рисунок 4.48 – Изменение коэффициента трения в процессе трибометрических испытаний образцов, подвергнутых различным видам поверхностной обработки и температурному воздействию при 250 °C

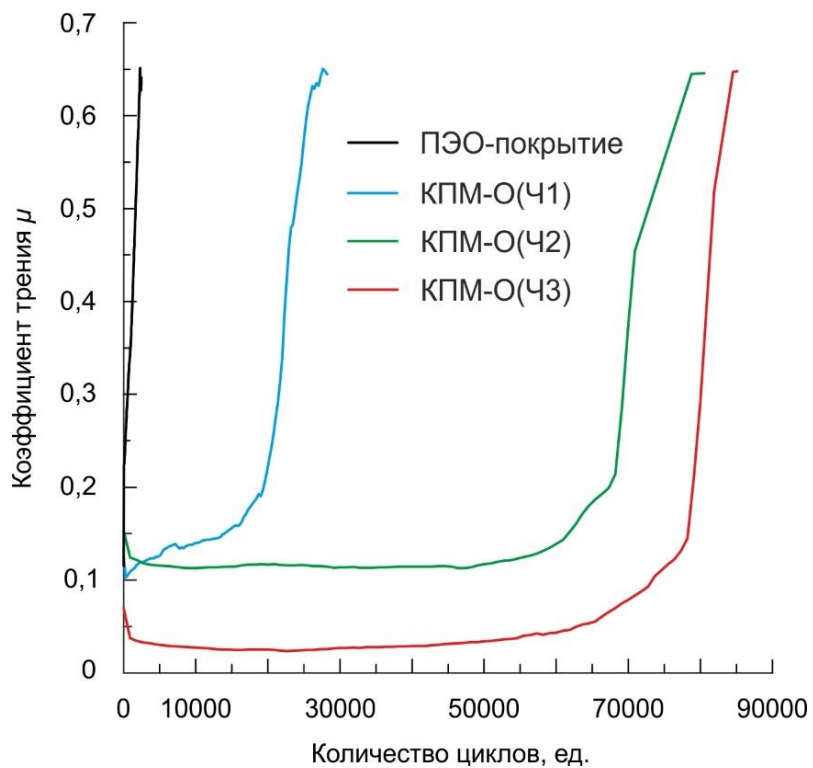


Рисунок 4.49 – Изменение коэффициента трения в процессе трибометрических испытаний образцов, подвергнутых различным видам поверхностной обработки и температурному воздействию при 275 °C

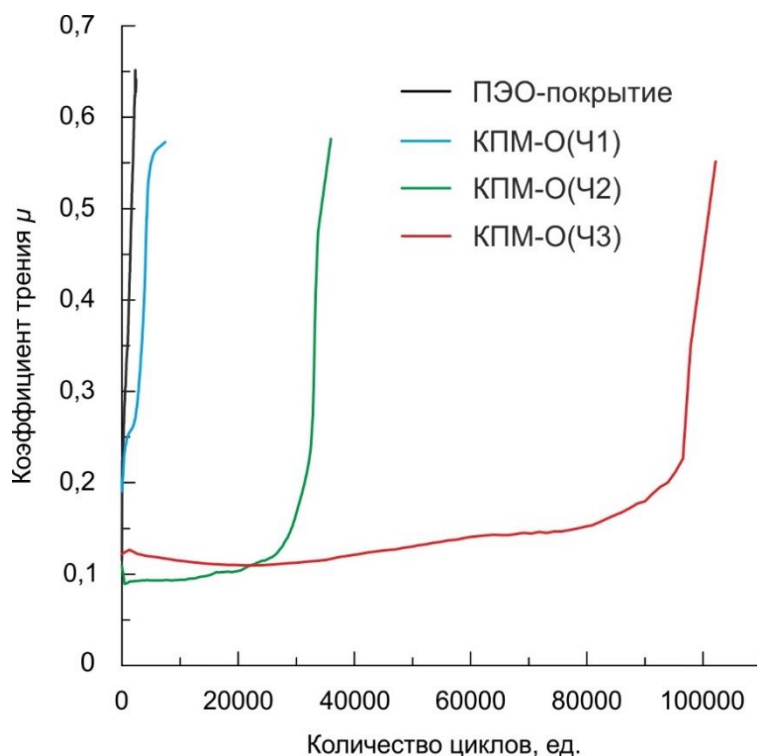


Рисунок 4.50 – Изменение коэффициента трения в процессе трибометрических испытаний образцов, подвергнутых различным видам поверхностной обработки и температурному воздействию при 300 °С

Однако с увеличением температуры обработки количество циклов, которое способны выдержать образцы с КПМ-О(Ч1) и КПМ-О(Ч2), уменьшается, поскольку при повышении температуры большое количество низкотемпературных фракций фторполимера подвержено сублимации. При трехкратном нанесении композиционного слоя износ полимерсодержащих покрытий меняется в ряду (от меньшего к большему): $P_{250^{\circ}\text{C}} < P_{300^{\circ}\text{C}} < P_{275^{\circ}\text{C}}$. Вероятно, при 300 °С существенное влияние оказывает соотношение скоростей процессов плавления, испарения и сублимации высокотемпературных фракций фторполимера. При 300 °С из-за высокой скорости проникновения расплавленной фракции в поры покрытия более значительная часть высокотемпературной фракции фторполимерного материала, находящегося на поверхности, проникает в поры и микротрещины покрытия, усиливая его трибологические характеристики. Потери теломера ПФЭ из-за сублимации при 300 °С ниже, чем при 275 °С, что и обуславливает большую износостойкость покрытия.

При оценке износостойкости композиционных покрытий (таблица 4.26) выявлено, что внедрение фторполимера в состав покрытия снижает его износ как минимум на порядок. Увеличение кратности нанесения уменьшает износ, а повышение температуры обработки производит обратное действие. Максимальное (более чем на 3 порядка)

снижение износа получено при трехкратном нанесении теломера ТФЭ и последующей температурной обработке при 250 °С (таблица 4.26). Если к тому же учесть, что трехкратное нанесение теломера ТФЭ при термообработке 250 °С увеличивает количество циклов истирания КП более чем в 53 раза по сравнению с базовым ПЭО-слоем, следует сделать вывод о повышенной износостойкости покрытия КПМ-О(Ч3).

Исследование гидрофобных свойств поверхности образцов (таблица 4.27) показало, что с увеличением кратности нанесения фторполимера увеличивается контактный угол. Известно, что значения контактного угла, превышающие 150°, свидетельствуют о вероятной супергидрофобности поверхности. Значение контактного угла свыше 150° поверхность КПМ-О(Ч1) имела только при температуре 275 °С, КПМ-О(Ч2) – при 275 и 250 °С, КПМ-О(Ч3) – при всех трех температурах термической обработки. При этом самый высокий показатель контактного угла – 171° – отмечен у КП, полученного трехкратным нанесением фторполимера и последующей термообработкой при 275 °С. Значит, термическая обработка при 275 °С приводит к формированию КП, характеризуемых значениями контактного угла более 150° независимо от кратности нанесения.

Таблица 4.26 – Трибологические свойства для образцов из магниевого сплава МА8 с различными режимами обработки теломером ТФЭ базового ПЭО-покрытия

| Вид покрытия | Износ, мм ³ /(Н·м) |
|------------------------------|-------------------------------|
| ПЭО-покрытие | $(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ |
| Температура обработки 250 °С | |
| КПМ-О(Ч1) | $(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ |
| КПМ-О(Ч2) | $(9,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$ |
| КПМ-О(Ч3) | $(5,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$ |
| Температура обработки 275 °С | |
| КПМ-О(Ч1) | $(3,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ |
| КПМ-О(Ч2) | $(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ |
| КПМ-О(Ч3) | $(9,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$ |
| Температура обработки 300 °С | |
| КПМ-О(Ч1) | $(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ |
| КПМ-О(Ч2) | $(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ |
| КПМ-О(Ч3) | $(6,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$ |

Примечание. Погрешность измерений не более 5 %.

Для композиционных покрытий, имеющих значения контактного угла выше 150° , был также измерен угол скатывания (УС) (таблица 4.27). Согласно этим данным, для КПМ-О(Ч3), полученных при 275°C и 300°C , УС имеет значения меньше 10° , что подтверждает супергидрофобные свойства данных покрытий. Для КПМ-О(Ч1) и КПМ-О(Ч2) даже при контактных углах, превышающих 150° , на большей части исследуемой поверхности были получены значения угла скатывания больше 10° (таблица 4.27). По-видимому, на отдельных участках таких покрытий присутствуют элементы морфологической гетерогенности (поры, не заполненные фторполимером, трещины, микродефекты), которые существенно увеличивают значение угла скатывания в случае, если капля контактирует с этим элементом. Этим можно объяснить сочетание значений контактного угла и угла скатывания, превышающих 150° и 10° соответственно.

Установлено, что наличие на поверхности композиционного покрытия фторполимера, имеющего низкую поверхностную энергию, и многомодальная шероховатость поверхности (рисунок 4.51) обеспечивают высокую гидрофобность образцов.

Таблица 4.27 – Значения контактного угла и угла скатывания для образцов из магниевого сплава МА8 с различными режимами обработки теломером ТФЭ базового ПЭО-покрытия

| Вид покрытия | Контактный угол, $^\circ$ | Угол скатывания*, $^\circ$ |
|---|---------------------------|----------------------------|
| ПЭО-покрытие | 49 ± 2 | – |
| Температура обработки 250°C | | |
| КПМ-О(Ч1) | 143 ± 2 | – |
| КПМ-О(Ч2) | 162 ± 2 | $23,0 \pm 1,0$ |
| КПМ-О(Ч3) | 168 ± 3 | $19,0 \pm 0,9$ |
| Температура обработки 275°C | | |
| КПМ-О(Ч1) | 156 ± 2 | $12,0 \pm 0,6$ |
| КПМ-О(Ч2) | 169 ± 3 | $10,0 \pm 0,4$ |
| КПМ-О(Ч3) | 171 ± 3 | $6,7 \pm 0,3$ |
| Температура обработки 300°C | | |
| КПМ-О(Ч1) | 141 ± 2 | – |
| КПМ-О(Ч2) | 146 ± 2 | – |
| КПМ-О(Ч3) | 164 ± 2 | $7,0 \pm 0,4$ |

* УС измерялся только для покрытий, чей контактный угол больше либо равен 150° .

Примечание. В качестве тестовой жидкости использован 3%-й раствор NaCl.

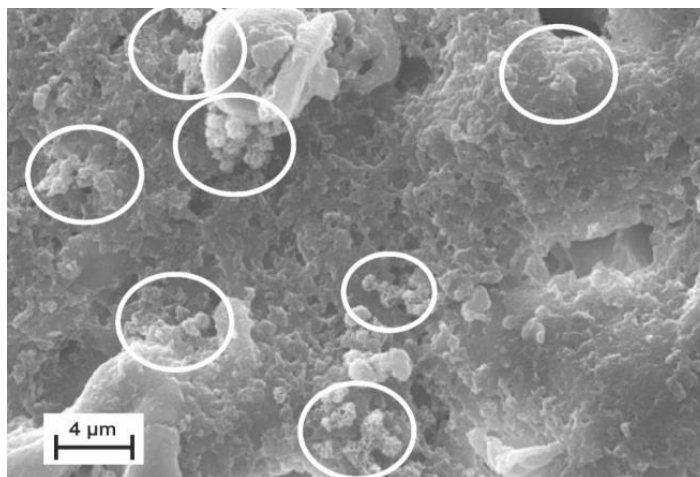


Рисунок 4.51 – СЭМ-изображение поверхности образца из магниевого сплава МА8 с КПМ-О(СЗ)-покрытием. Отмечены области с многомодальной шероховатостью

4.2.2 Композиционные покрытия, полученные с применением теломерных дисперсий в растворителях

В данном разделе установлены условия формирования и проведена сравнительная оценка свойств композиционных покрытий, сформированных с применением растворов теломеров ТФЭ в пентафторхлорбензоле (ПФХБ) [320–322], этилацетате (ЭА) [321–323], трифтортрихлорэтаноле (фреоне 113) [321, 322, 324].

Полимер наносили путем погружения образцов с ПЭО-покрытием в соответствующий раствор теломеров ТФЭ с последующей термообработкой. Наиболее однородный слой получается при плавном погружении, выдержке в растворе не более 10–15 с и быстром извлечении. После нанесения слой был предварительно высушен на воздухе в течение 20 мин при 25 °С. Затем была проведена термическая обработка при температуре 300 °С в течение 30 мин.

Анализ изображений (рисунок 4.52), полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии, позволяет говорить о различиях в морфологии поверхности образцов с КП в зависимости от используемого при его формировании теломерного раствора. В случае применения раствора теломеров ТФЭ в ЭА (КПМ-О(ЭА)) (рисунок 4.52б) фторполимер распределяется на отдельных участках ПЭО-слоя. При этом видимая пористость снижается до 2,69 % в сравнении с базовым ПЭО-покрытием (3,89 %) (рисунок 4.52а). Нанесение на базовый ПЭО-слой фторполимера из раствора во фреоне 113 (КПМ-О(Ф113)) значительно изменяет состояние поверхности: уменьшается количество пор и микродефектов, поверхность становится более равномерной

(рисунок 4.52в); видимая пористость в сравнении с базовым ПЭО-покрытием снижается в 5,9 раза (с 3,89 до 0,66 %). Наиболее сплошной полимерный слой получен для композиционных покрытий, сформированных с применением раствора теломеров ТФЭ в ПФХБ (КПМ-О(ПФХБ)): у этих покрытий наименьшее количество микродефектов (пор, микротрещин) на поверхности (рисунок 4.52г), а видимая пористость по сравнению с базовым ПЭО-слоем снижена более чем в 8 раз (с 3,89 до 0,47 %). При этом поверхность формируемых покрытий менее развита и более равномерна в сравнении как с базовым ПЭО-слоем (рисунок 4.52а), так и с покрытиями КПМ-О(ЭА) и КПМ-О(Ф113) (рисунок 4.52б,в).

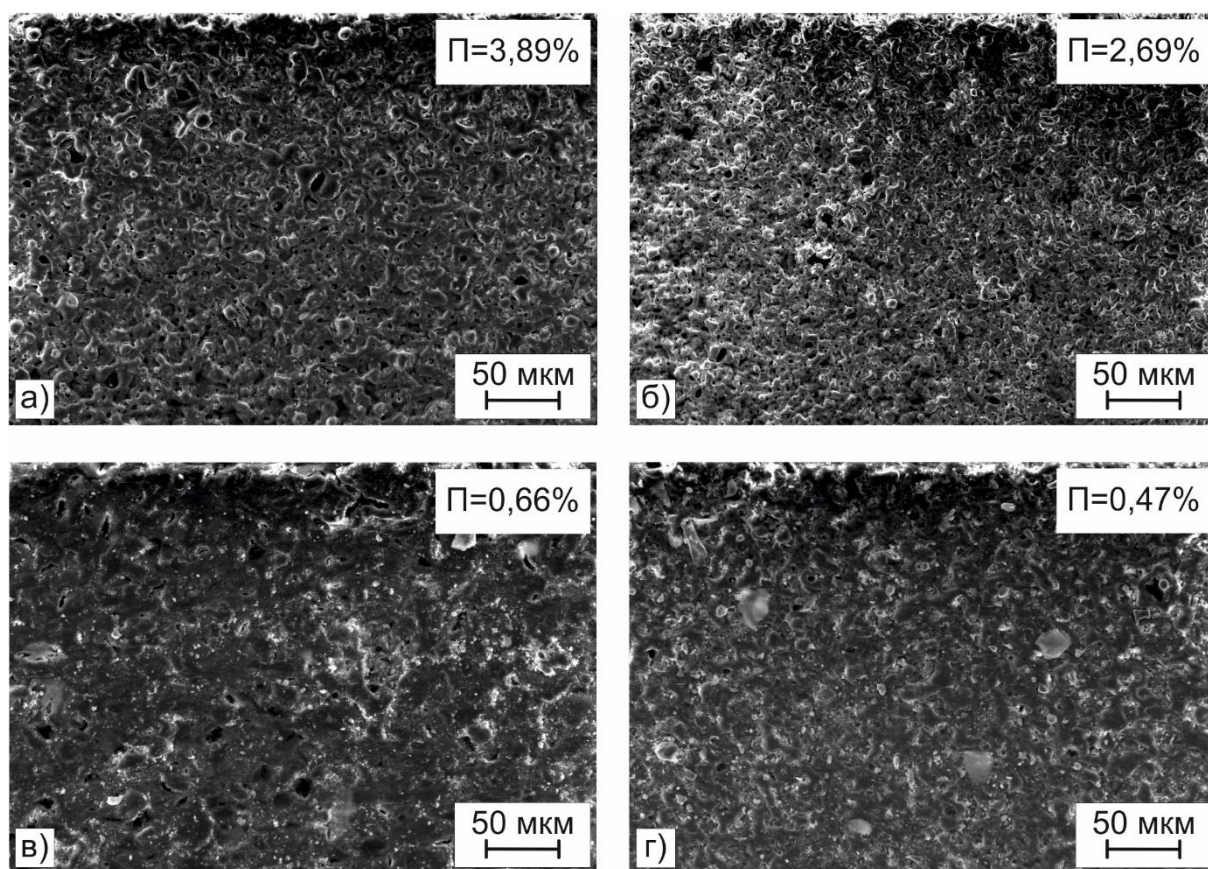


Рисунок 4.52 – СЭМ-изображения поверхности образцов из магниевого сплава МА8 с ПЭО-покрытием (а), КПМ-О(ЭА) (б), КПМ-О(Ф113) (в) и КПМ-О(ПФХБ) (г).

Приведено расчетное значение видимой пористости П [321]

СЭМ-изображение поперечного шлифа ПЭО-слоя свидетельствует о наличии внутреннего компактного подслоя толщиной 5–7 мкм и внешнего пористого слоя толщиной 20–25 мкм (рисунок 4.53а). Полученные данные хорошо согласуются с данными предыдущих исследований [303, 309, 325, 326]. Размер пор во внешнем слое

варьирует от 1 до 7 мкм (рисунок 4.53а). Наличие таких пор ухудшает коррозионные свойства ПЭО-покрытия.

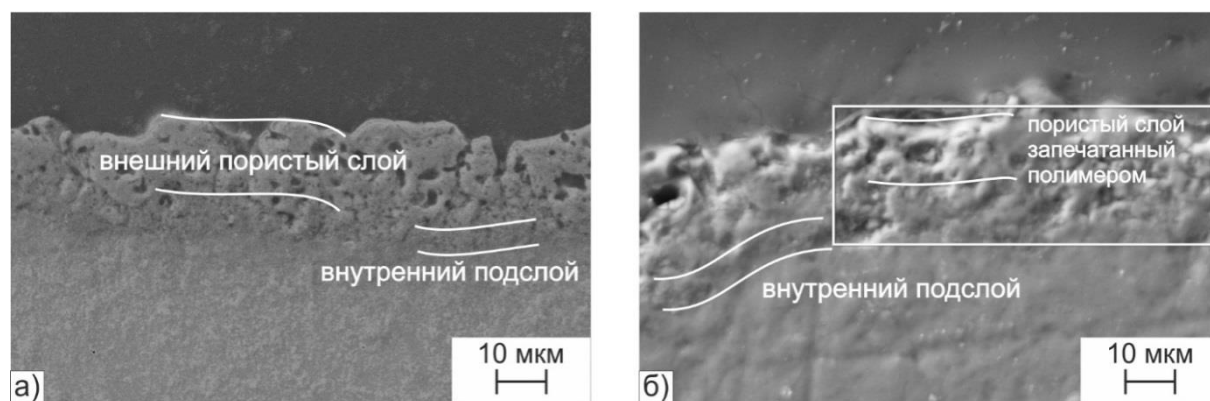


Рисунок 4.53 – СЭМ-изображения поперечных шлифов ПЭО-покрытия (а) и композиционного покрытия (б) [322]

СЭМ-изображение поперечного шлифа композиционного покрытия показывает наличие тонкой полимерной пленки на поверхности, толщина которой не превышает 1–2 мкм (рисунок 4.53б). В соответствии с нашим предыдущим исследованием [327] и анализом СЭМ-изображения поперечного шлифа КП (рисунок 4.53б) можно сделать вывод, что фторполимер, внедряясь в пористую часть ПЭО-покрытия, герметизирует его поры. В результате этого сформированное композиционное покрытие представляет собой матрицу, в которой ПЭО-слой заполнен фторполимерным материалом (рисунок 4.53). Толщина полимерсодержащего покрытия изменяется незначительно по сравнению с толщиной базового ПЭО-покрытия, что является следствием введения частиц фторорганического материала в поры гетерооксидного слоя (рисунок 4.53б).

С целью изучения состава полимерсодержащего слоя было исследовано распределение элементов в композиционном покрытии (рисунок 4.54). Согласно анализу представленных данных, фтор и углерод (элементы ПТФЭ) присутствуют в большом количестве на поверхности и в порах ПЭО-покрытия, что свидетельствует о заполнении внешнего пористого слоя покрытия фторполимером (рисунок 4.54д,е).

Интерпретация данных РФА свидетельствует о наличии в составе полимерсодержащего покрытия MgO и Mg_2SiO_4 (рисунок 4.55). Присутствие этих соединений в композиционном покрытии обусловлено плазмохимическими реакциями, протекающими во время ПЭО в силикатсодержащих электролитах. РФА также выявил присутствие в покрытии ПТФЭ (рисунок 4.55). Наличие линий Mg на рентгенограммах

(рисунок 4.55) обусловлено низкой поглощающей способностью слоя ПЭО и проникновением рентгеновских лучей в подложку во время анализа.

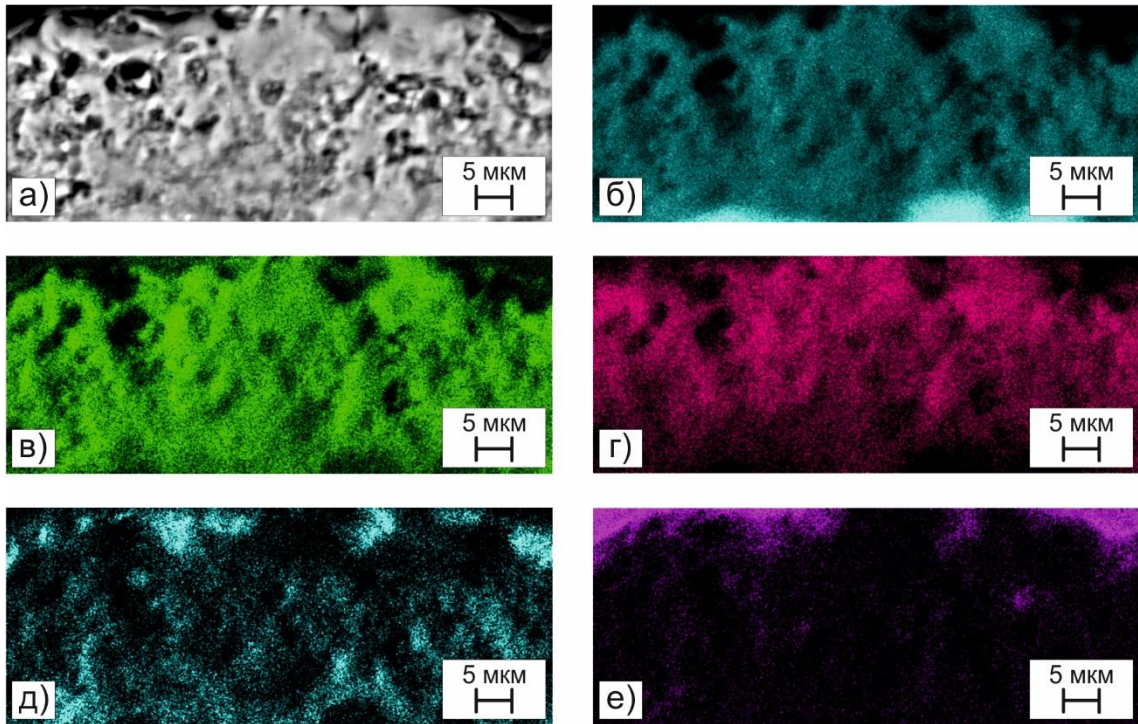


Рисунок 4.54 – СЭМ-изображения поперечного шлифа композиционного покрытия (а) и карта распределения элементов по толщине покрытия: магния (б), кислорода (в), кремния (г), фтора (д) и углерода (е), по данным ЭДС [322]

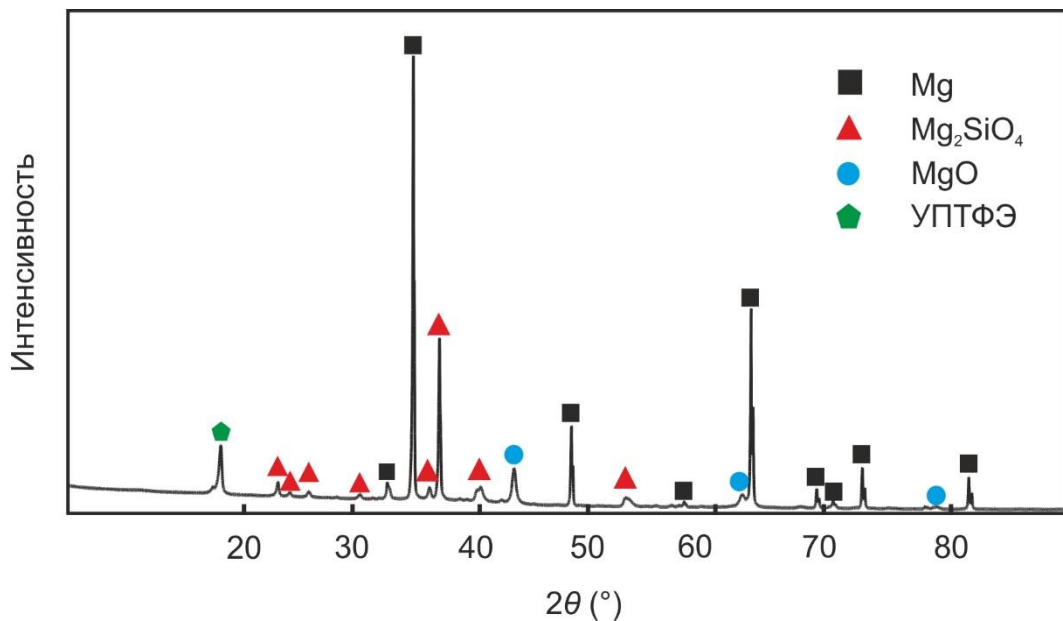


Рисунок 4.55 – Рентгеновская дифрактограмма поверхности образца из магниевого сплава МА8 с композиционным покрытием

Анализ результатов потенциодинамической поляризации (рисунок 4.56, таблица 4.28) свидетельствует о повышении защитных антикоррозионных свойств формируемых композиционных покрытий по сравнению с базовым ПЭО-слоем. В зависимости от типа растворителя плотность тока коррозии I_C снижается в 3,8–38,1 раза, а поляризационное сопротивление R_P увеличивается в 8,7–87,0 раза в сравнении с базовым ПЭО-слоем (рисунок 4.56, таблица 4.28).

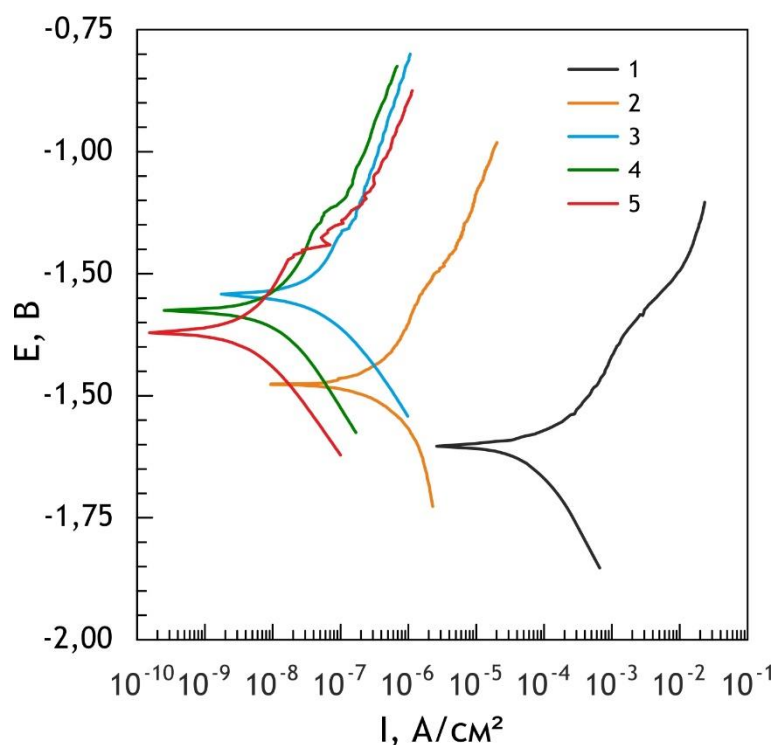


Рисунок 4.56 – Поляризационные кривые для образцов из магниевого сплава МА8 без покрытия (1), с ПЭО-покрытием (2), КПМ-О(ЭА) (3), КПМ-О(Ф113) (4) и КПМ-О(ПФХБ) (5) [322]

Таблица 4.28 – Основные коррозионные характеристики образцов из магниевого сплава МА8 с различной обработкой поверхности [322]

| Вид покрытия | I_C , А/см ² | R_P , Ом·см ² | E_C , В |
|----------------------|---------------------------|----------------------------|-----------|
| Без покрытия | $5,3 \cdot 10^{-5}$ | $0,5 \cdot 10^3$ | -1,61 |
| Базовое ПЭО-покрытие | $2,4 \cdot 10^{-7}$ | $1,0 \cdot 10^5$ | -1,48 |
| КПМ-О(ЭА) | $6,3 \cdot 10^{-8}$ | $8,7 \cdot 10^5$ | -1,29 |
| КПМ-О(Ф113) | $1,4 \cdot 10^{-8}$ | $4,0 \cdot 10^6$ | -1,33 |
| КПМ-О(ПФХБ) | $6,3 \cdot 10^{-9}$ | $8,7 \cdot 10^6$ | -1,37 |

Наиболее высокие защитные характеристики продемонстрировали образцы с полимерсодержащим покрытием, полученным с применением раствора теломеров ТФЭ в ПФХБ. У данных покрытий плотность тока коррозии ниже, а поляризационное сопротивление выше на 2 порядка в сравнении с базовым ПЭО-покрытием и более чем на 4 порядка в сравнении с магниевым сплавом без покрытия.

Наблюдаемое для КП повышение коррозионных характеристик, а также облагораживание потенциала коррозии E_c в сравнении с ПЭО-покрытием (рисунок 4.56, таблица 4.28) являются следствием проникновения фторполимерного материала ко дну пор и запечатывания их в результате термической обработки.

Интерпретация данных электрохимической импедансной спектроскопии (рисунок 4.57, таблица 4.29) свидетельствует о существенном влиянии нанесения теломеров ТФЭ с последующей термической обработкой на механизм переноса заряда на границе раздела покрытие/электролит. Для магниевого сплава без покрытия наблюдается одна постоянная времени в области средних частот (рисунок 4.57б), что является следствием наличия на границе раздела металл/электролит тонкого оксидного слоя, обеспечивающего сопротивление переносу заряда. Для описания данного спектра была использована одно- $R-CPE$ -цепочечная эквивалентная электрическая схема (рисунок 4.16), расчетные параметры которой представлены в таблице 4.29.

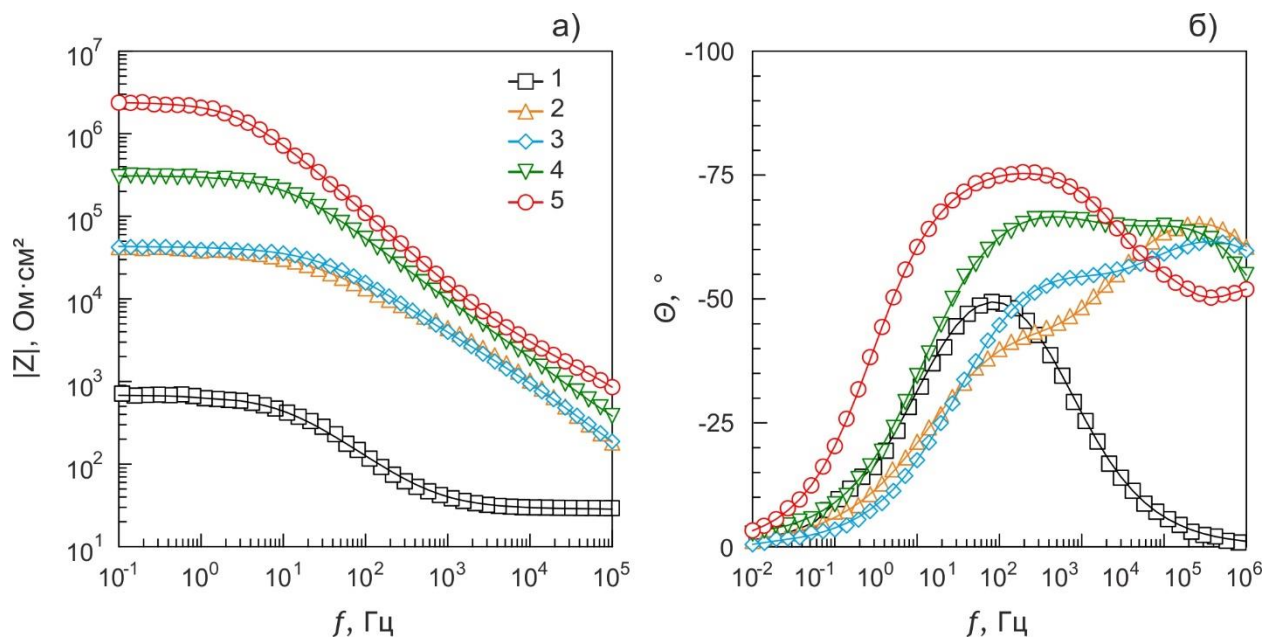


Рисунок 4.57 – Диаграммы Бode для образцов из сплава МА8 без покрытия (1), с ПЭО-покрытием (2), КПМ-О(ЭА) (3), КПМ-О(Ф113) (4) и КПМ-О(ПФХБ) (5).

Символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные спектры [322]

На графике зависимости $\Theta(f)$ для ПЭО-покрытия наблюдаются две постоянные времени, расположенные в области высоких и средних частот (рисунок 4.57). Наличие двух констант обусловлено строением ПЭО-покрытия, а именно наличием внешнего пористого слоя и внутреннего тонкого беспористого подслоя. Этот спектр описан с применением двух- R - CPE -цепочечной ЭЭС (рисунок 4.16).

Внедрение в состав поверхностных слоев фторорганических соединений приводит к изменению пористости и гомогенности покрытий, что, в свою очередь, отражается на значениях постоянных времени и, следовательно, положении пиков на зависимости фазового угла от частоты.

Спектр для КПМ-О(ЭА), так же как и для ПЭО-слоя, имеет две постоянные времени и описывается с использованием двух- R - CPE -цепочечной ЭЭС (рисунок 1.20e). Однако, в отличие от ПЭО-слоя, наблюдается смещение высокочастотного пика в область больших частот, а также снижение значений фазового угла до -55° (рисунок 4.57). По-видимому, данный процесс обусловлен несплошным распределением фторполимера по поверхности (рисунок 4.52б), осаждением части полимера на дне пор, что, в свою очередь, приводит к увеличению толщины внутреннего беспористого подслоя базового ПЭО-покрытия.

Таблица 4.29 – Расчетные параметры элементов ЭЭС ($|Z|$, Ом·см²; R , Ом·см²; Q , Ом⁻¹·см⁻²·сⁿ) для образцов из магниевого сплава МА8 с различными видами покрытий [322]

| Вид покрытия | $ Z _{f \rightarrow 0}$ Гц | R_1 | CPE_1 | | R_2 | CPE_2 | | R_3 | CPE_3 | |
|----------------------|----------------------------|------------------|---------------------|-------|------------------|---------------------|-------|------------------|---------------------|-------|
| | | | Q_1 | n_1 | | Q_2 | n_2 | | Q_3 | n_3 |
| Без покрытия | $0,8 \cdot 10^3$ | – | – | – | 656,0 | $5,8 \cdot 10^{-5}$ | 0,77 | – | – | – |
| Базовое ПЭО-покрытие | $4,3 \cdot 10^4$ | $6,8 \cdot 10^3$ | $1,3 \cdot 10^{-7}$ | 0,80 | $3,5 \cdot 10^4$ | $9,7 \cdot 10^{-7}$ | 0,66 | – | – | – |
| КПМ-О(ЭА) | $5,8 \cdot 10^4$ | $4,5 \cdot 10^3$ | $2,0 \cdot 10^{-7}$ | 0,77 | $3,9 \cdot 10^4$ | $3,2 \cdot 10^{-7}$ | 0,70 | | | |
| КПМ-О(Ф113) | $2,5 \cdot 10^5$ | $1,7 \cdot 10^4$ | $8,4 \cdot 10^{-8}$ | 0,79 | $2,9 \cdot 10^5$ | $2,5 \cdot 10^{-8}$ | 0,81 | $1,7 \cdot 10^3$ | $3,9 \cdot 10^{-8}$ | 0,99 |
| КПМ-О(ПФХБ) | $2,5 \cdot 10^6$ | $3,5 \cdot 10^3$ | $1,3 \cdot 10^{-8}$ | 0,87 | $2,3 \cdot 10^6$ | $2,4 \cdot 10^{-8}$ | 0,86 | $7,2 \cdot 10^4$ | $1,4 \cdot 10^{-7}$ | 0,99 |

На графиках зависимости $\Theta(f)$ для КПМ-О(Ф113) и КПМ-О(ПФХБ), полученных с использованием растворов теломеров во фреоне 113 и ПФХБ соответственно, наблюдаются три постоянные времени. Один из пиков, характеризующих эти постоянные, расположен в области высоких частот, а два других, практически сливающихся, – в области средних частот (рисунок 4.57). Третья постоянная времени появляется вследствие запечатывания пор полимерной пробкой и возникновения закрытого пространства между пробкой и дном поры. Эти экспериментальные спектры были смоделированы с применением трех- R - CPE -цепочечной ЭЭС (рисунок 1.20г), где дополнительные элементы R_3 и CPE_3 описывают сопротивление и емкость промежуточного слоя между полимерной пробкой и дном поры. На правильность такой интерпретации указывают и более низкие значения параметра χ^2 ($1,0 \cdot 10^{-4}$ для трех- R - CPE -цепочечной ЭЭС в сравнении с $1,0 \cdot 10^{-3}$ для двух- R - CPE -цепочечной), полученные для данных покрытий при моделировании.

Импедансные спектры, представленные в данной работе, содержат экспериментальные данные (на графиках отмечены символами) и теоретические кривые, построенные на основе рассчитанных параметров ЭЭС и описывающие с высокой степенью точности (значения параметра χ^2 находятся в интервале $(1,0-1,5) \cdot 10^{-4}$) экспериментальные результаты.

Анализ расчетных параметров ЭЭС (таблица 4.29) выявил снижение параметра Q_1 для КП в сравнении с ПЭО-покрытием, что является следствием увеличения общей толщины поверхностного слоя. Для КПМ-О(ПФХБ) были получены наиболее низкие значения Q_1 и наиболее высокое значение коэффициента n_1 (таблица 4.29), свидетельствующее об увеличении гомогенности покрытия в целом. Снижение значений R_1 для КПМ-О(ПФХБ) по сравнению с базовым слоем ПЭО и другими типами покрытий связано с уменьшением глубины пор из-за осаждения фторполимера на дно пор. Это предположение коррелирует с максимальными значениями сопротивления электролита в порах и глубиной беспористого подслоя (R_2 , $1/Q_2$). Для композиционных слоев наблюдается также снижение Q_2 и увеличение R_2 в сравнении с базовым ПЭО-покрытием, что связано с осаждением части фторполимера на дно пор и, как следствие, увеличением толщины внутреннего беспористого подслоя (таблица 4.29). Названные изменения этих параметров происходят в ряду: КПМ-О(ЭА) \rightarrow КПМ-О(Ф113) \rightarrow КПМ-О(ПФХБ)

(таблица 4.29). Для КПМ-О(ПФХБ) также необходимо отметить более высокие значения параметра R_3 (сопротивление воздуха в запечатанной поре) в сравнении с КПМ-О(Ф113).

Таким образом, наиболее высокой коррозионной устойчивостью обладают КП, сформированные с применением раствора теломеров ТФЭ в ПФХБ. Как правило, коррозионная стойкость прямо пропорциональна разности модулей импеданса на низкой ($f \rightarrow 0$ Гц) и бесконечной ($f \rightarrow \infty$ Гц) частоте [328], при которой модуль импеданса на бесконечной частоте равен сопротивлению электролита R_s . В нашем случае R_s является постоянным для всех исследованных образцов без покрытия – около 30 Ом см² (рисунок 4.57, 1). Для композиционных покрытий эта величина (30 Ом см²) не может быть достигнута из-за гидрофобных свойств полимерсодержащих слоев. Поэтому для сравнения коррозионных свойств исследуемых образцов использовались значения модуля $|Z|_{f \rightarrow 0}$ Гц, измеренного на низких частотах: значения для КПМ-О(ПФХБ) на порядок выше, чем для КПМ-О(Ф113), и более чем в 40 раз выше, чем для КПМ-О(ЭА) (рисунок 4.57, таблица 4.29). Данные ЭИС (рисунок 4.57, таблица 4.29) хорошо согласуются с данными потенциодинамической поляризации (рисунок 4.56, таблица 4.28).

Разница в коррозионных характеристиках полимерсодержащих покрытий обусловлена различной морфологической структурой композиционных слоев (различным соотношением запечатанных и не запечатанных полимером пор и микродефектов на поверхности) (рисунок 4.52б–г), что в свою очередь является следствием различной устойчивости используемых теломеров ТФЭ к температурному воздействию, примененному при формировании КП. По данным предварительных экспериментов, проведенных методом ДТА и термогравиметрии, наиболее термостабильными оказались теломеры в ПФХБ и во фреоне 113 (потеря 50 % массы наблюдалась при 500 °С). Для теломеров в ЭА потеря 50 % массы происходила уже при 200 °С. Такое поведение может быть объяснено длиной цепи фторполимера в том или ином растворителе. По предварительным данным, длина цепи теломеров ТФЭ в ЭА составляла менее 15 звеньев, а в ПФХБ и фреоне 113 – 50 и 100 звеньев соответственно. Так, самые низкие защитные свойства (рисунки 4.56, 4.57, таблицы 4.28, 4.29) среди полимерсодержащих слоев были зафиксированы для КПМ-О(ЭА) – наименее термостабильных. По-видимому, на поверхности образцов с КПМ-О(ЭА) в процессе термической обработки имеет место более значительная сублимация и деструкция

фторорганического вещества, чем при использовании двух других теломерных растворов. Следует ожидать изменения свойств композиционных покрытий также и в зависимости от молекулярной массы раствора теломеров. Средняя молекулярная масса раствора теломеров в ЭА составляет 800–1000 а.е.м., а для растворов теломеров в ПФХБ и фреоне 113 – выше 5000 а.е.м. Эти различия обусловлены длиной молекул теломеров. По-видимому, высокая молекулярная масса приводит к осаждению большей массы фторорганического материала на поверхности базового ПЭО-покрытия, а также к более быстрому и полному протеканию процесса полимеризации теломеров и, как следствие, к образованию более однородного и бездефектного композиционного слоя.

Для оценки стабильности защитных свойств композиционных покрытий образцы исследованы при длительной выдержке в 3%-м водном растворе NaCl. Для этих экспериментов было отобрано покрытие КПМ-О(ПФХБ), которое показало самые высокие коррозионные свойства (рисунки 4.56, 4.57; таблицы 4.28, 4.29). Эксперименты прекращали, когда значения коррозионных параметров полимерсодержащих покрытий снижались до значений базового ПЭО-слоя. На рисунке 4.58 показаны импедансные спектры композиционных покрытий после экспозиции в коррозионной среде в течение 6, 12, 24, 36 и 48 ч. Модуль импеданса $|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$, измеренный на низких частотах, постепенно уменьшился почти на 2 порядка по сравнению с первоначальными значениями (рисунок 4.58а; таблица 4.30). По-видимому, это является следствием частичного проникновения электролита через поры покрытия, которые не полностью герметизированы полимерным материалом. Однако в течение первых 6 ч испытаний модуль импеданса уменьшился незначительно (рисунок 4.58а; таблица 4.30), что свидетельствует о высокой коррозионной стойкости сформированных композитных слоев. Кроме того, в течение первых 24 ч испытаний $|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$ снизился до $1,4 \cdot 10^5 \text{ Ом см}^2$, что указывает на проникновение агрессивных сред в глубину пор. В течение следующих 12 ч модуль импеданса снизился до $6,6 \cdot 10^4 \text{ Ом см}^2$ (рисунок 4.58а; таблица 4.30). По-видимому, на этой стадии электролит проникает во все не полностью герметичные поры.

На графике зависимости $\Theta(f)$ после 6 ч экспонирования образца наблюдаются три постоянные времени: одна находится в области высоких частот, а две, практически сливаясь в одну, – в средней и низкой частотах (рисунок 4.58б). Для моделирования этого спектра использовали ЭЭС с тремя R-CPE-цепочками (рисунок 4.16в). Поскольку на

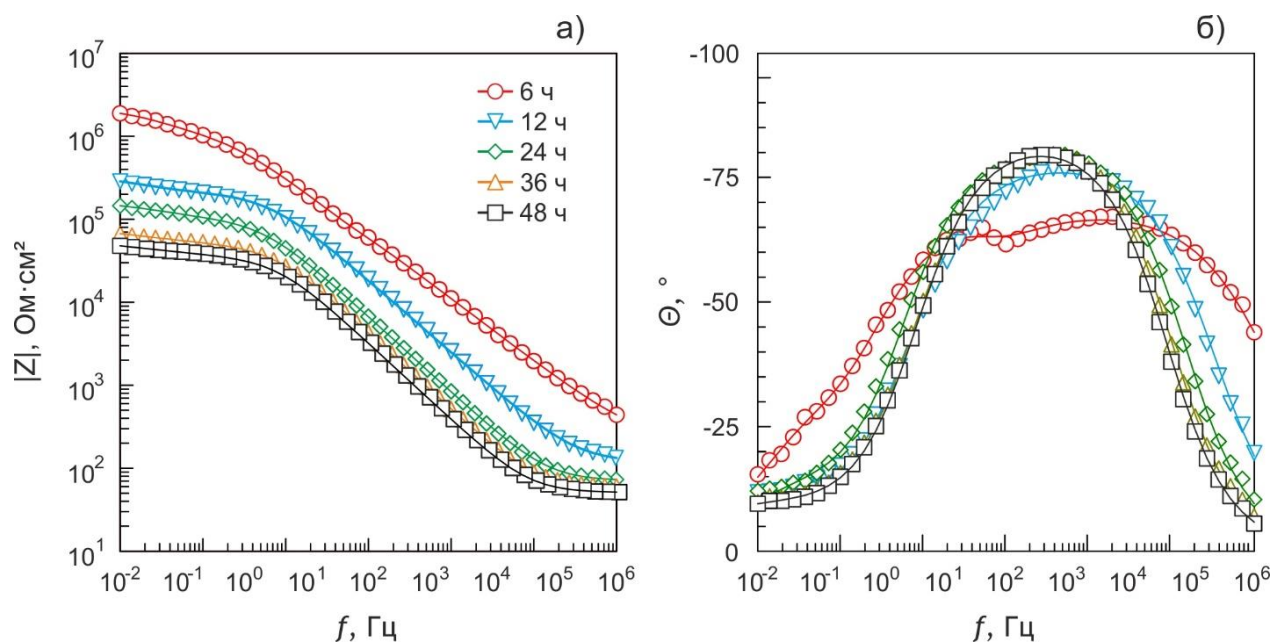


Рисунок 4.58 – Диаграммы Бode для образцов из магниевого сплава МА8 с КПМ-О(ПФХБ) после экспозиции в коррозионной среде в течение 6, 12, 24, 36 и 48 ч. Символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные спектры [322]

Таблица 4.30 – Расчетные параметры элементов ЭЭС ($|Z|$, Ом·см²; R , Ом·см²; Q , Ом⁻¹·см⁻²·сⁿ) для образцов из магниевого сплава МА8 с КПМ-О(ПФХБ) при различном времени нахождения в 3%-м растворе NaCl [322]

| Время экспозиции, ч | $ Z _{f \rightarrow 0}$ Гц | R_1 | CPE_1 | | R_2 | CPE_2 | | R_3 | CPE_3 | |
|---------------------|----------------------------|------------------|---------------------|-------|------------------|---------------------|-------|------------------|---------------------|-------|
| | | | Q_1 | n_1 | | Q_2 | n_2 | | Q_3 | n_3 |
| 6 | $1,9 \cdot 10^6$ | $3,8 \cdot 10^5$ | $1,1 \cdot 10^{-7}$ | 0,77 | $1,0 \cdot 10^6$ | $1,0 \cdot 10^{-8}$ | 0,98 | $8,5 \cdot 10^5$ | $7,9 \cdot 10^{-7}$ | 0,83 |
| 12 | $2,8 \cdot 10^5$ | $2,1 \cdot 10^5$ | $2,0 \cdot 10^{-7}$ | 0,87 | $1,3 \cdot 10^5$ | $9,1 \cdot 10^{-6}$ | 0,78 | | | |
| 24 | $1,4 \cdot 10^5$ | $1,0 \cdot 10^5$ | $4,1 \cdot 10^{-7}$ | 0,91 | $7,4 \cdot 10^4$ | $1,3 \cdot 10^{-5}$ | 0,66 | | | |
| 36 | $6,6 \cdot 10^4$ | $4,7 \cdot 10^4$ | $5,9 \cdot 10^{-7}$ | 0,93 | $4,6 \cdot 10^4$ | $3,5 \cdot 10^{-5}$ | 0,52 | | | |
| 48 | $4,7 \cdot 10^4$ | $3,4 \cdot 10^4$ | $7,7 \cdot 10^{-7}$ | 0,93 | $3,4 \cdot 10^4$ | $5,2 \cdot 10^{-5}$ | 0,50 | | | |

последующих этапах съемок (12, 24, 36 и 48 ч) наблюдаются две временные константы, первая из которых четко выражена в диапазоне средних, а вторая – низких частот, то для описания импедансных спектров были использованы ЭЭС с двумя $R-CPE$ -цепочками (рисунок 4.16б). Исчезновение одной временной константы и снижение значений модуля импеданса после 6 ч выдержки в агрессивной среде, скорее всего, обусловлено проникновением электролита через частично герметичные поры (рисунок 4.58). Эти предположения подтверждаются изменениями в расчетных параметрах ЭЭС (таблица

4.30). С увеличением времени нахождения в агрессивной среде значение сопротивления R_1 уменьшается, а значение Q_1 увеличивается, что свидетельствует о возрастании неоднородности композиционного покрытия. Величина R_2 также значительно уменьшилась, что подтверждает вывод о постепенном проникновении электролита к материалу подложки и инициировании процесса коррозии. На это также указывает снижение значений экспоненциального коэффициента n_2 до 0,50 (таблица 4.30). Значения экспоненциального коэффициента n_2 после 48 ч испытаний свидетельствуют о диффузионных процессах в покрытии.

Результаты исследования износостойкости образцов представлены на рисунке 4.59 в виде зависимости коэффициента трения μ от количества циклов трения пары корундовый шар / образец. Анализ полученных результатов выявил влияние типа растворителя на износ формируемых композиционных покрытий.

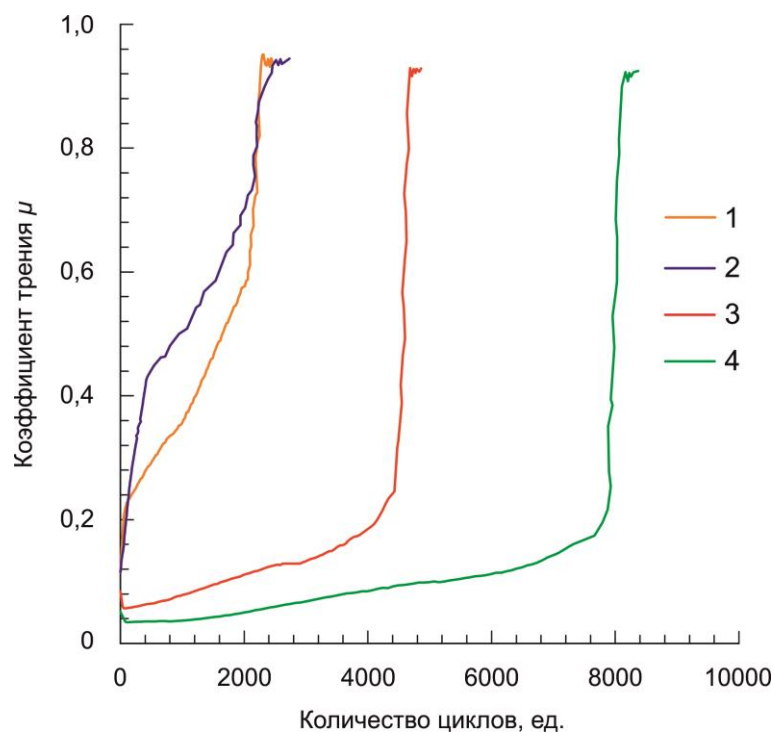


Рисунок 4.59 – Изменение коэффициента трения в процессе трибометрических испытаний образцов с ПЭО-покрытием (1), КПМ-О(ЭА) (2), КПМ-О(ПФХБ) (3), КПМ-О(Ф113) (4) [322]

Для КПМ-О(ЭА), как и для ПЭО-покрытия, коэффициент трения μ постепенно увеличивается до значения 0,95, что вызвано равномерным истиранием покрытия в процессе трибологических испытаний (рисунок 4.59). По данным таблицы 4.31, износ базового ПЭО-слоя и композиционного покрытия КПМ-О(ЭА) имеет близкие значения. Это обусловлено неравномерным распределением фторполимера по поверхности ПЭО-

слоя без образования сплошного износостойкого покрытия, вследствие чего во время испытания идет истирание гетерооксидного ПЭО-слоя. Таким образом, нанесение фторполимера с применением раствора теломеров ТФЭ в ЭА практически не влияет на износостойкость образцов.

При нанесении на базовое ПЭО-покрытие полимерной компоненты из растворов теломеров ТФЭ во фреоне 113 и ПФХБ характер трения меняется. Для данных полимерсодержащих покрытий износ проходит в две стадии. На первой наблюдается истирание поверхностного полимерного слоя, сопровождающееся повышением коэффициента трения μ от начальных значений 0,1–0,15 до 0,16–0,20 (рисунок 4.59). На второй стадии покрытие истирается до металла. Коэффициент трения при этом достигает значений 0,90–0,95.

Время истирания композиционных покрытий для КПМ-О(ПФХБ) и КПМ-О(Ф113) по сравнению с базовым ПЭО-слоем увеличивается в 2 и 4 раза (рисунок 4.59), а износ снижается на 1 и 2 порядка соответственно (таблица 4.31). Подобное повышение износостойкости КП является следствием внедрения в состав базового ПЭО-слоя (в пористую его часть) фторполимера, придающего покрытию антифрикционные свойства и работающего в качестве сухой смазки.

Таблица 4.31 – Трибологические свойства образцов из магниевого сплава МА8 с различными видами покрытий [322]

| Вид покрытия | Износ, $\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$ |
|----------------------|--|
| Без покрытия | $(3,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ [309] |
| Базовое ПЭО-покрытие | $(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ |
| КПМ-О(ЭА) | $(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ |
| КПМ-О(Ф113) | $(4,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ |
| КПМ-О(ПФХБ) | $(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ |

Причинами различий в износостойкости образцов с разными композиционными слоями являются морфология формируемых КП (наличие не покрытых фторполимером участков поверхности базового ПЭО-слоя, количество внедренного в поры полимера), а также устойчивость полимера к трибологическим нагрузкам, обусловленная длиной цепи теломерной молекулы. Действительно, износ образцов увеличивается в ряду: КПМ-О(ЭА) \rightarrow КПМ-О(ПФХБ) \rightarrow КПМ-О(Ф113), в этом же ряду возрастает и длина цепи

молекулы теломеров: 15, 50 и 100 звеньев для растворов в ЭА, ПФХБ и фреоне 113 соответственно. По-видимому, большая длина цепи фторорганической компоненты способствует улучшению антифрикционных характеристик композиционных покрытий, уменьшая износ.

Анализ данных о смачиваемости образцов с различными типами покрытий в 3%-м растворе NaCl свидетельствует о существенном влиянии применения теломерного раствора на значения контактного угла (таблица 4.32). Для композиционных слоев контактный угол увеличивается в 2,7–2,9 раза в сравнении с базовым ПЭО-покрытием (таблица 4.32) и достигает значений 142°. Различия в значениях контактного угла для композиционных слоев, полученных в различных растворах теломеров ТФЭ, обусловлены морфологией формируемых полимерсодержащих слоев (рисунок 4.52).

Согласно данным таблицы 4.32, композиционные полимерсодержащие покрытия, в отличие от гидрофильного базового ПЭО-слоя, обладают гидрофобными свойствами. Высокие значения контактного угла объясняются низкой поверхностной энергией самого фторполимера и, возможно, многомодальной шероховатостью поверхности, обусловленной как агрегацией частиц фторорганического материала в результате нанесения его на базовый ПЭО-слой, так и частичной сублимацией полимера с наименьшим количеством звеньев в результате термической обработки [258].

Таблица 4.32 – Значения контактного угла для образцов из магниевого сплава МА8 с различными видами покрытий [322]

| Вид покрытия | Контактный угол, ° |
|----------------------|--------------------|
| Без покрытия | 38 ± 1 |
| Базовое ПЭО-покрытие | 49 ± 2 |
| КПМ-О(ЭА) | 142 ± 2 |
| КПМ-О(Ф113) | 135 ± 2 |
| КПМ-О(ПФХБ) | 138 ± 2 |

Примечание. В качестве тестовой жидкости использован 3%-й раствор NaCl.

Таким образом, представлен способ формирования защитных полимерсодержащих покрытий на магниевом сплаве МА8 методом ПЭО с применением растворов теломеров ТФЭ в ацетоне, ЭА, фреоне 113 и ПФХБ. Установлена взаимосвязь между типом растворителя, условиями формирования и физико-химическими, механическими

свойствами композиционных полимерсодержащих покрытий, формируемых на магниевом сплаве МА8 с использованием плазменного электролитического оксидирования и теломерных дисперсий. Установлено, что тип растворителя влияет на морфологическое строение композиционного покрытия и, следовательно, на его свойства (приложение А). Сформированные композиционные покрытия на 4 и 2 порядка снижают токи коррозии в сравнении с металлом без покрытия и базовым ПЭО-покрытием соответственно. Среди КП с однократным нанесением фторматериала наилучшими антикоррозионными свойствами обладают покрытия, полученные с использованием раствора ТФЭ в пентафторхлорбензоле. Внедрение фторполимерной компоненты в состав покрытий существенно улучшает трибологические характеристики изделий из магниевых сплавов МА8, снижая износ покрытия от 2 до более чем 600 раз (в зависимости от вида раствора теломера ТФЭ, кратности и термической обработки) в сравнении с материалом без покрытия. При однократном нанесении фторматериала наиболее износостойким оказалось композиционное покрытие, созданное с использованием теломеров ТФЭ в ацетоне при 250°C термической обработки. Все исследуемые композиционные покрытия являются гидрофобными. Наименьшей смачиваемостью отличаются покрытия, полученные с использованием теломерного раствора ТФЭ в ацетоне при 300°C термической обработки. Для таких покрытий значение контактного угла достигает 156°–171° в зависимости от кратности нанесения фторполимера.

4.3 Композиционные покрытия, формируемые с применением фторпарафинов

Перспективными для формирования композиционных покрытий на базе ПЭО-слоя материалами, не требующими высоких температур, являются фторпарафины, обладающие большой пластичностью, низкой температурой плавления и текучестью расплава [329]. Данные материалы в настоящее время используются для нанесения на скользящую поверхность лыж (или сноубордов) с целью улучшения их эксплуатационных характеристик и применяются в диапазоне температур от –22 до +10 °С, при различной влажности воздуха (40–90 %) и любой структуре снега.

Кроме того, фторпарафины обладают гидрофобными свойствами, а покрытия на их основе проявляют такие функциональные свойства, как водонепроницаемость, коррозионная стойкость, устойчивость к биообрастанию, к неорганическим, а в ряде случаев и к органическим загрязнениям [330].

Основной задачей данного исследования была разработка способа формирования композиционных покрытий без использования высоких температур (менее 200 °С), для минимизации негативного влияния нагрева покрытий на их механические свойства.

Для создания качественного композиционного полимерсодержащего покрытия необходимо сформировать ПЭО-подложку, которая обеспечит высокую адгезию и равномерное нанесение слоя полимерных частиц. С этой целью режим формирования ПЭО-покрытий (пп. 2.2.2, *ПЭО-покрытий на магниевом сплаве МА8*) был модифицирован для получения более пористых поверхностных слоев. Для этого коэффициент заполнения был увеличен до 100 %.

Наиболее распространенным методом нанесения материалов, в частности полимеров, на развитую поверхность является метод окунания (dip-coating). Однако для реализации этого метода необходимо получение расплавов, растворов или суспензий. В данной работе рассмотрено формирование покрытий путем центрифугирования (spin-coating). В качестве основы служило ПЭО-покрытие на сплаве магния МА8, на которое наносился расплавленный исходный фторпарафин. Для подбора температуры нанесения фторуглеродного порошка образцы были исследованы методом дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ). На рисунке 4.60 приведены ДТА-ТГ кривые фторпарафинов ППУ-90, ППУ-110, ППУ-180 (цифра в обозначении указывает на температуру плавления).

Значения температур, при которых происходит наблюдаемый на кривой ДТА первый эндотермический эффект, связанный с плавлением исследуемых фторпарафинов, представлены в таблице 4.33. Анализ экспериментальных данных (таблица 4.33) позволил выбрать оптимальные условия нанесения фторсодержащих материалов на поверхность нагретого до требуемой температуры образца с ПЭО-слоем.

В зависимости от применяемого материала полученные композиционные покрытия обозначены далее по тексту соответственно КПМ-(Ф90), КПМ-(Ф110) и КПМ-(Ф180) [331, 332]. Фторпарафины наносили на прогретую поверхность образца с ПЭО-покрытием до полного расплавления, затем материал равномерно распределяли по поверхности методом центрифугирования при скорости вращения 200 об/мин в течение 2–3 с. Температура нагрева образца была выбрана для ППУ-90 – 83–85 °С, для ППУ-110 – 113–115 °С и для ППУ-180 – 183–185 °С. При выбранных температурах потеря первоначальной массы материала составляет ~20 % (рисунок 4.60).

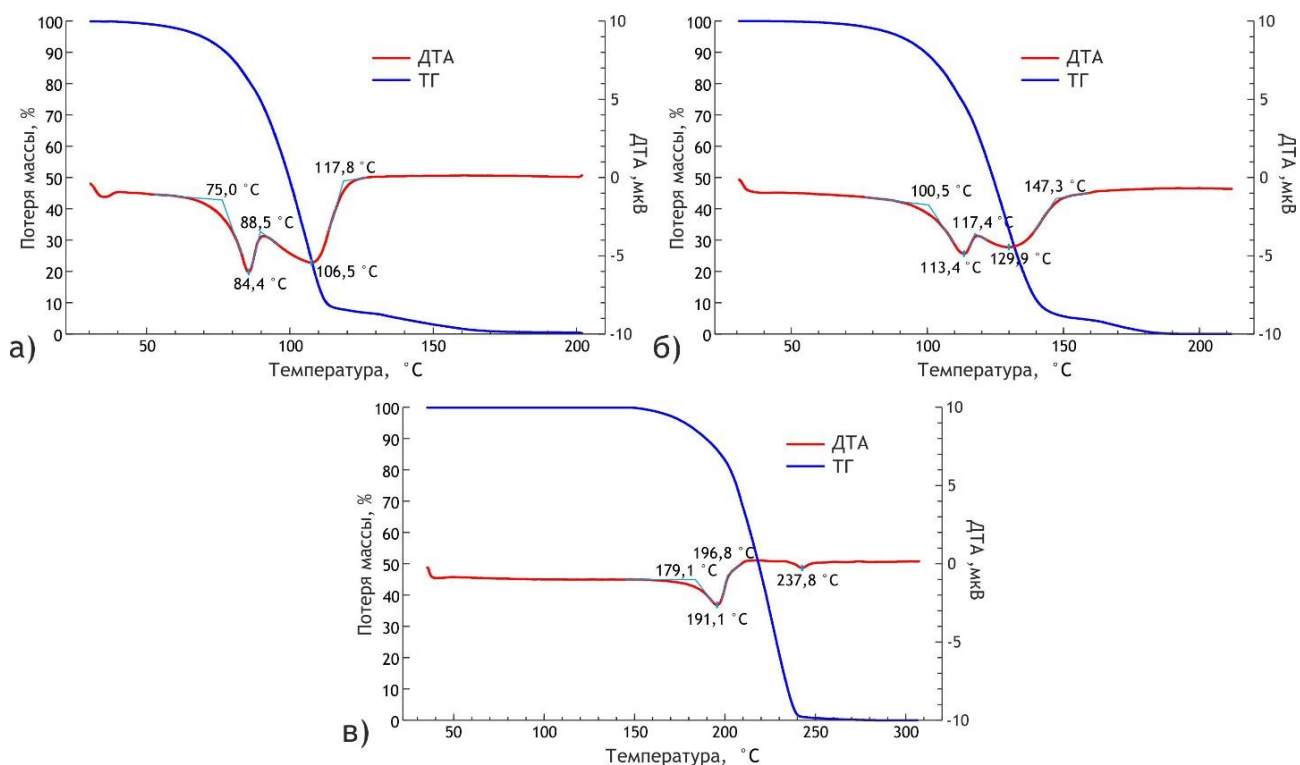


Рисунок 4.60 – Данные потери массы (ТГ) и ДТА для фторпарафинов ППУ-90 (а), ППУ-110 (б) и ППУ-180 (в)

Таблица 4.33 – Данные дифференциально-термического анализа различных фторпарафинов

| Фторпарафин | Температура, °C | | |
|-------------|-----------------|-----------|-------|
| | t_H | $t_{пик}$ | t_K |
| ППУ-90 | 75,0 | 84,4 | 88,5 |
| ППУ-110 | 100,5 | 113,4 | 117,4 |
| ППУ-180 | 179,1 | 191,1 | 196,8 |

* t_H , t_K – температура начала и окончания плавления; $t_{пик}$ – температура максимума пика.

В процессе вращения образца благодаря центробежной силе фторпарафин равномерно распределяется по поверхности образца и заполняет поры внешнего пористого слоя ПЭО-покрытия.

Анализ шероховатости поверхности (рисунок 4.61) и характеристических параметров, представленных в таблице 4.34, показал, что нанесение фторпарафинов на поверхность ПЭО-слоя увеличивает шероховатость композиционного покрытия в целом независимо от используемого фторуглеродного материала, о чем свидетельствует увеличение параметров шероховатости: R_t , R_a и R_z , а также реальной площади поверхности. Это обусловлено тем, что в процессе центрифугирования большая часть фторпарафина в результате высокой вязкости расплава распределяется неравномерно по

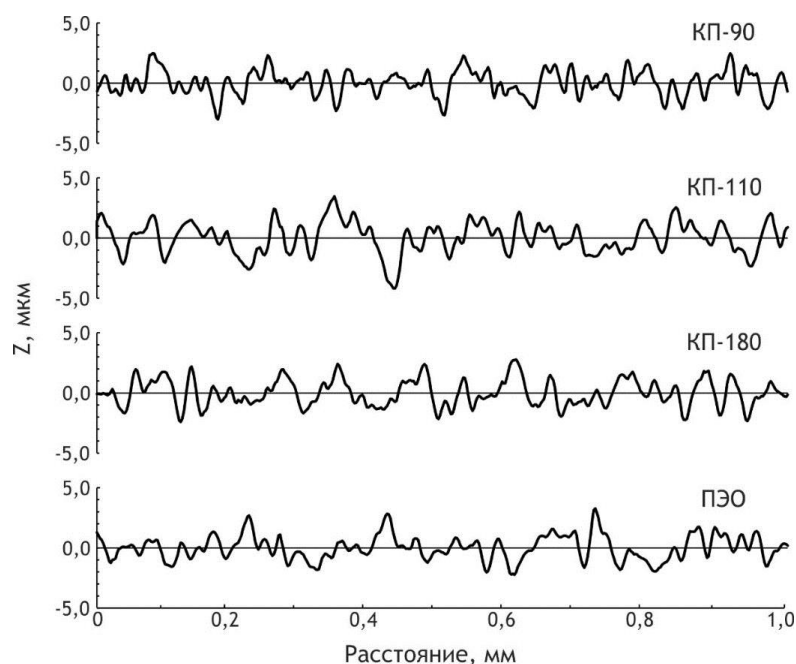


Рисунок 4.61 – Типичные профили рельефа поверхности исследуемых образцов из магниевого сплава МА8 с композиционными покрытиями

поверхности гетерогенного слоя. Часть расплавленного фторпарафина проникает в поры и заполняет их. Прирост толщины покрытия по отношению к базовому ПЭО-слою составляет 5,4 мкм (таблица 4.34).

Таблица 4.34 – Параметры морфологии поверхности образцов из магниевого сплава МА8 с композиционными покрытиями, полученными нанесением различных фторпарафинов на базовое ПЭО-покрытие

| Вид покрытия | d , мкм | R_a , мкм | R_z , мкм | R_t , мкм | S_{real}/S_{pr} |
|--------------|----------------|-----------------|---------------|---------------|-------------------|
| ПЭО-покрытие | 24 ± 2 | $0,71 \pm 0,11$ | $3,9 \pm 0,8$ | $4,9 \pm 0,9$ | 1,016 |
| КПМ-(Ф90) | $28,8 \pm 1,3$ | $0,92 \pm 0,12$ | $4,9 \pm 0,5$ | $6,2 \pm 0,8$ | 1,03 |
| КПМ-(Ф110) | 31 ± 3 | $0,93 \pm 0,14$ | $4,6 \pm 0,7$ | $6,0 \pm 1,3$ | 1,021 |
| КПМ-(Ф180) | 29 ± 2 | $0,96 \pm 0,14$ | $4,9 \pm 0,7$ | $6,9 \pm 0,9$ | 1,02 |

Электрохимические свойства формируемых покрытий исследованы методами потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии. Анализ поляризационных кривых (рисунок 4.62) свидетельствует об улучшении коррозионных свойств композиционных покрытий с фторпарафинами. Для всех образцов с КП наблюдается увеличение потенциала коррозии E_c , уменьшение плотности тока

коррозии I_C и увеличение поляризационного сопротивления R_p (таблица 4.35) в сравнении с базовым ПЭО-слоем. Согласно полученным данным, наилучшими коррозионными параметрами обладает покрытие КПМ-(Ф180), для которого плотность тока коррозии снизилась на 2 порядка по отношению к ПЭО-покрытию.

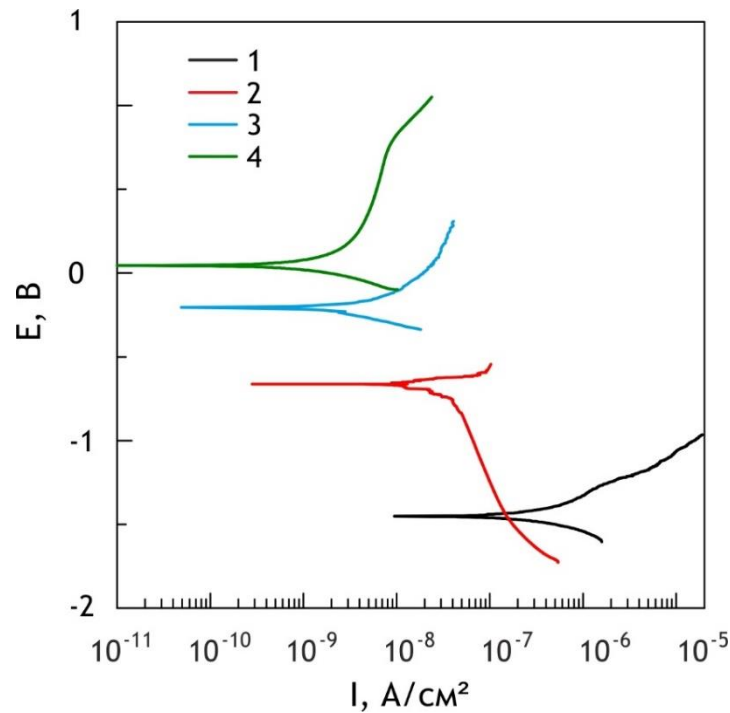


Рисунок 4.62. Поляризационные кривые для образцов из магниевого сплава МА8 с ПЭО-покрытием (1), КПМ-(Ф90) (2), КПМ-(Ф110) (3) и КПМ-(Ф180) (4)

Таблица 4.35 – Основные коррозионные характеристики образцов из сплава МА8 с композиционными покрытиями, содержащими фторпарафины

| Вид покрытия | I_C , А/см ² | R_p , Ом·см ² | E_C , В (х.с.э.) |
|----------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------|
| Базовое ПЭО-покрытие | $1,1 \cdot 10^{-7}$ | $2,4 \cdot 10^5$ | -1,52 |
| КПМ-(Ф90) | $3,9 \cdot 10^{-8}$ | $1,7 \cdot 10^6$ | -0,66 |
| КПМ-(Ф110) | $1,2 \cdot 10^{-8}$ | $9,4 \cdot 10^6$ | -0,21 |
| КПМ-(Ф180) | $3,8 \cdot 10^{-9}$ | $2,9 \cdot 10^7$ | 0,14 |

Фторпарафины в составе композиционного покрытия положительно влияют и на его механические свойства, что подтверждает анализ данных скретч-тестирования (таблица 4.36). Экспериментально зафиксировано увеличение нагрузки (L_{c2}), при которой нарушается адгезионная прочность покрытия, а также увеличение нагрузки (L_{c3}), при которой происходит процарапывание покрытия до подложки (пластическое истирание

пленки до металла), по сравнению с базовым ПЭО-покрытием. Значения L_{c2} и L_{c3} для всех композиционных покрытий почти одинаковы. Небольшое различие обусловлено, вероятно, природой используемого фторпарафина.

Таблица 4.36 – Значения критических нагрузок, определяемых методом скретч-тестирования, для образцов из сплава МА8 с композиционными покрытиями, содержащими фторпарафины

| Вид покрытия | $L_{c2}, Н$ | $L_{c3}, Н$ |
|--------------|----------------|----------------|
| ПЭО-покрытие | $8,4 \pm 0,9$ | $11,0 \pm 1,5$ |
| КПМ-(Ф90) | 11 ± 3 | $12,6 \pm 1,0$ |
| КПМ-(Ф110) | $10,3 \pm 1,6$ | $12,6 \pm 0,6$ |
| КПМ-(Ф180) | $10,2 \pm 0,4$ | $11,3 \pm 0,3$ |

Анализ результатов трибологических испытаний (рисунок 4.63) в виде зависимости коэффициента трения от количества оборотов выявил существенное влияние наличия фторпарафина в композиционном покрытии на время его истирания. Время истирания увеличивалось в 5,8–16,9 раза по сравнению с базовым ПЭО-покрытием (таблица 4.37). Слой фторпарафина выступает в качестве сухой смазки, снижая износ основного ПЭО-слоя (рисунок 4.63).

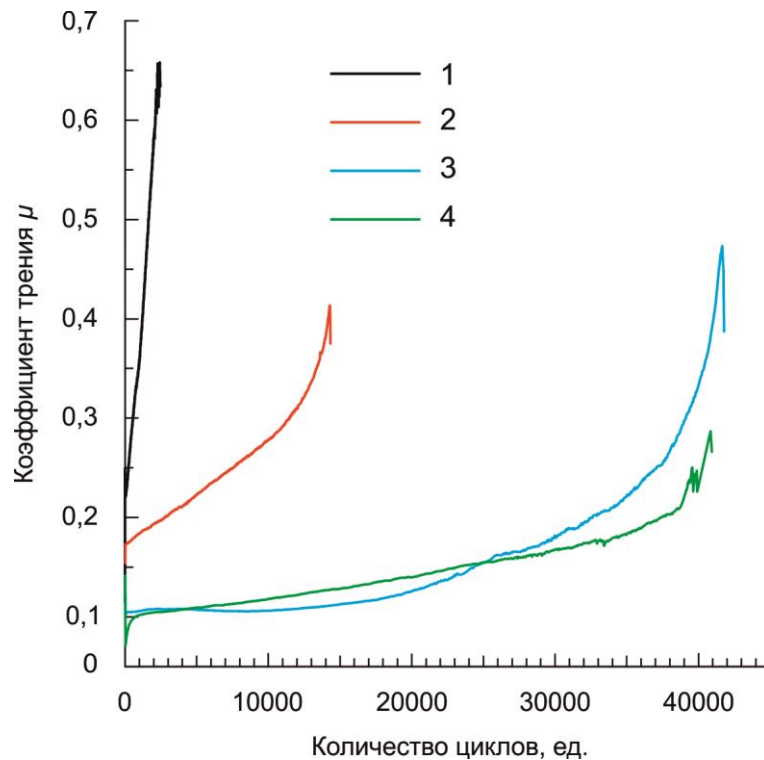


Рисунок 4.63 – Изменение коэффициента трения в процессе трибологических испытаний образцов с ПЭО-покрытием (1), КПМ-(Ф90) (2), КПМ-(Ф110) (3) и КПМ-(Ф180) (4)

Таблица 4.37 – Трибологические характеристики для образцов из сплава МА8 с композиционными покрытиями, содержащими фторпарафины [333]

| Вид покрытия | Износ, мм ³ /(Н·м) | Количество циклов до истирания покрытия |
|--------------|-------------------------------|---|
| ПЭО-покрытие | $1,7 \cdot 10^{-3}$ | 2 457 |
| КПМ-(Ф90) | $1,5 \cdot 10^{-4}$ | 14 377 |
| КПМ-(Ф110) | $8,2 \cdot 10^{-5}$ | 41 652 |
| КПМ-(Ф180) | $8,5 \cdot 10^{-5}$ | 40 560 |

Для всех образцов с КП наблюдается монотонное истирание с увеличением коэффициента трения в конце эксперимента. Образцы с покрытиями КПМ-(Ф110) и КПМ-(Ф180) имеют практически одинаковую динамику коэффициента трения в связи с количеством оборотов. На протяжении всего процесса истирания идет плавное увеличение коэффициента трения в диапазоне 0,1–0,2 и резкий его подъем в конце эксперимента до 0,4.

Наилучшей износостойкостью обладают композиционные покрытия, полученные с использованием фторпарафинов ППУ-110 и ППУ-180. Значения износа для таких покрытий почти на 2 порядка меньше, чем для ПЭО-слоя.

Оценка смачиваемости водой поверхности композиционных покрытий, полученных с использованием различных фторпарафинов, выявила наличие у них гидрофобных свойств (таблица 4.38), в отличие от гидрофильного базового ПЭО-покрытия. О повышении гидрофобных свойств поверхности ПЭО-покрытия с фторпарафиновым слоем свидетельствует увеличение значений контактного угла с 37° до 122°–137° в зависимости от используемого материала. Максимальное значение контактного угла (137°) наблюдается для КПМ-(Ф90), фторпарафины которого обеспечивают, вероятно, минимальную поверхностную энергию.

В результате проведенных исследований предложены физико-химические основы формирования композиционных покрытий на поверхности магниевых сплавов путем формирования базового слоя методом плазменного электролитического оксидирования и последующего внедрения в пористую часть фторпарафинов. Установлена и изучена взаимосвязь между фракционным составом фторпарафинов и защитными свойствами формируемых композиционных слоев. Слои, полученные с использованием

высокотемпературной фракции фторпарафина ППУ-180, снижают плотность тока коррозии на 2 порядка, а износ – на порядок по сравнению с базовым ПЭО-покрытием. Внедрение фторпарафина в состав покрытий позволяет придавать поверхности гидрофобные свойства, обеспечивая высокие значения контактного угла (от 122 до 137° в зависимости от фракционного состава фторпарафина).

Таблица 4.38 – Значения контактного угла для образцов из сплава МА8 с композиционными покрытиями, содержащими фторпарафины

| Вид покрытия | Контактный угол, ° |
|--------------|--------------------|
| ПЭО-покрытие | 37 ± 2 |
| КПМ-(Ф90) | 137 ± 4 |
| КПМ-(Ф110) | 126 ± 5 |
| КПМ-(Ф180) | 122 ± 3 |

Фторпарафины могут быть рекомендованы в качестве компоненты защитных многофункциональных покрытий с целью возможности применения низкотемпературной (ниже 200 °С) обработки и увеличения срока эксплуатации магниевых сплавов (в частности, в авиакосмической промышленности) при их непродолжительном контакте с коррозионной средой.

Таким образом, на основе литературных данных и результатов собственных оригинальных исследований рассмотрены и систематизированы различные подходы создания композиционных покрытий, сформированных при использовании метода плазменного электролитического оксидирования и фторорганических материалов (УПТФЭ [237], теломерных растворов ТФЭ [246] и фторпарафинов [332]). Установлено, что полимерсодержащие композиционные покрытия существенно снижают коррозию и износ по сравнению с базовым ПЭО-слоем. Внедрение фторполимера в состав покрытий позволяет придать поверхности гидрофобные и супергидрофобные свойства и значительно улучшить трибологические характеристики изделий из магниевых сплавов.

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что фторполимерные материалы в составе композиционных покрытий создают дополнительную защиту магниевым сплавам, существенно расширяя область их практического применения, в частности в авиации, машиностроении, автомобилестроении, имплантационной хирургии.

ГЛАВА 5 БИОАКТИВНЫЕ/БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЕ ОСТЕОГЕНЕРИРУЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАТАХ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ

Одним из наиболее эффективных способов лечения травматических повреждений (переломов) в настоящее время является остеосинтез, выполняемый посредством имплантатов, скрепляющих поврежденные места (например, в виде штифтов, пластин, шурупов и скрепок). В связи с этим для современной челюстно-лицевой хирургии, травматологии и ортопедии, дентальной имплантологии и стоматологии, где восстановлению подлежат участки костной системы, испытывающие большие и комплексные механические нагрузки, требуются высокоэффективные имплантаты. Поэтому идет поиск новых и совершенствование уже используемых материалов для их изготовления. Данная задача мультидисциплинарная, она требует взаимодействия физиков, химиков, биологов, медиков, поскольку функциональная надежность материалов зависит от их биохимической, клеточной, тканевой и биомеханической совместимости. Зачастую необходима установка временных имплантатов, выполняющих свои функции в течение всего времени восстановления поврежденной кости (12–14 недель) и деградирующих постепенно с контролируемой скоростью, не оказывая вредного воздействия на организм человека. Биоактивные покрытия содержат в своем составе «родные» для организма соединения фосфатов кальция, поэтому динамика остеогенеза при их применении значительно выше, и сроки реабилитации больных могут сокращаться в 2 раза.

Улучшение биохимических характеристик контактной поверхности имплантатов для увеличения их биоактивности может существенно улучшить качество имплантатов в целом и повысить эффективность. С этой целью на имплантате формируют покрытие. При выборе метода его формирования необходимо учитывать область применения имплантата. Покрытия должны быть устойчивыми в биологической среде, иметь высокую адгезионную прочность соединения с материалом основы. Потребность практической медицины в биосовместимых покрытиях может быть удовлетворена при наличии технологий, позволяющих обеспечить большую номенклатуру покрытий различной толщины, пористости, с высокими адгезионными и коррозионными свойствами. На сегодняшний день в мировой ортопедической практике существует ряд методов формирования кальций-фосфатных покрытий на поверхности металлов, например шликерный (золь-гель), магнетронное и плазменное напыление. Отметим, что,

несмотря на достоинства разработанных и применяемых методов, для получения покрытия с их помощью требуется в качестве исходного реагента гидроксиапатит, который при всех способах его получения имеет высокую стоимость. Следовательно, для прогресса в этом направлении необходимо уделить особое внимание разработке новых экономически целесообразных способов синтеза и нанесения гидроксиапатита на поверхность имплантатов, применяемых для медицинских целей.

Использование покрытий из гидроксиапатита позволяет обеспечить лучшую биосовместимость имплантата с костной тканью и уменьшить побочные негативные явления, имеющие место при использовании металлического имплантата без покрытия. Гидроксиапатит уже применяют в травматологии, стоматологии, ортопедии и косметологии как биосовместимый, биоактивный материал, используемый для регенерации костной ткани и идентичный ее минеральной составляющей по химическому составу. Физические и химические свойства гидроксиапатита ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) обеспечивают идеальную биологическую совместимость, активно стимулируя запуск биомиметических процессов, ускоряющих остеогенез и восстановление костной ткани.

К настоящему времени накоплен большой объем данных по установлению взаимосвязи состава и структуры покрытий, формируемых методом плазменного электролитического оксидирования на титановых и магниевых сплавах, с электрохимическими и механическими свойствами этих покрытий. Однако для разработки технологий нанесения защитных поверхностных слоев на имплантационные материалы необходимы фундаментальные исследования влияния состава и структуры покрытий на жизнедеятельность клеток и ростовые факторы, принимающие участие в образовании новой костной ткани.

5.1 Композиционные защитные кальций-фосфатные покрытия на резорбируемых магниевых сплавах

При использовании металлических имплантатов необходимо учитывать неизбежную коррозионную биотрансформацию, продукты которой не должны иметь токсических и канцерогенных эффектов. Отличительной чертой создаваемых альтернативных покрытий и материалов по сравнению с ранее существующими являются как улучшенные остеоинтегративные свойства (вживление имплантатов в костную ткань), так и, в идеале, способность активировать процессы костеобразования в физиологических пределах.

Векторы исследований в области создания имплантатов направлены либо в сторону создания новых металлических сплавов и покрытий, снижающих риск развития возможных осложнений остеосинтеза [334], либо в сторону усовершенствования наносимых покрытий. В частности, была установлена эффективность и безопасность нанесения на поверхность имплантата биоактивных покрытий, в том числе из наноструктурного гидроксиапатита [335, 336]. Установлено, что имплантаты с кальций-фосфатным покрытием обеспечивают необходимую механическую фиксацию и способны вовлекаться в процессы репаративного остеогенеза [337, 338].

Биодеградируемым материалам, которые могут быть использованы для нужд имплантационной хирургии, в настоящее время уделяется повышенное внимание. При использовании биодеградируемых имплантатов исключается необходимость проведения повторных хирургических операций для их извлечения из организма человека, существенно снижается период реабилитации после травмы [339–341].

В этой связи важной и актуальной проблемой является разработка новых резорбируемых материалов и способов формирования биоактивных покрытий, содержащих прекурсоры биомиметических процессов, на резорбируемых металлических материалах, представляющих собой новый современный класс высокоактивных биоматериалов, которые оказывают положительное воздействие на процесс выздоровления поврежденных тканей или органов, а затем постепенно растворяются.

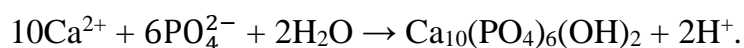
Согласно работам [342–346], перспективны для таких имплантатов сплавы магния, которые характеризуются приемлемыми механическими свойствами (плотность и модуль Юнга сопоставимы с величинами этих параметров для кортикальной кости) и достаточной биосовместимостью (ионы Mg^{2+} не вызывают нежелательных негативных последствий для организма, таких как токсикоз, аллергические реакции, опухоли и пр.). Хотя следует заметить, что выбор легирующих элементов для магниевых сплавов ограничен в силу токсичности некоторых из них. Не являются чужеродными в человеческом организме и могут быть использованы (до определенного концентрационного предела) в качестве легирующего компонента для магниевых имплантатов элементы Mn, Zn и Zr [242, 347, 348].

Однако высокая коррозионная активность магниевых сплавов вызывает преждевременную деградацию имплантата. Необходимо, чтобы рост костной ткани на поверхности магниевых сплавов не отставал от скорости его растворения, т.е. поверхность

имплантата должна обладать как коррозионными, так и биоактивными свойствами. Кальций-фосфатные покрытия (в том числе содержащие гидроксиапатит), полученные методом ПЭО, позволяют достичь необходимой биосовместимости имплантата [349–352], но не защищают магниевый сплав от коррозии в должной степени. Одной из основных причин коррозионной активности образца, обработанного методом ПЭО, является наличие пор в защитном покрытии, сквозь которые коррозионно-активные компоненты диффундируют в подложку [353–355].

Разработанные научно-технические основы, представленные в главе 4, по формированию композиционных покрытий на магниевом сплаве МА8 с использованием плазменного электролитического оксидирования и с последующим внедрением в состав ПЭО-покрытия ультрадисперсного политетрафторэтилена из суспензии являются чрезвычайно важным решением задач имплантационной хирургии, а именно при создании биорезорбируемых имплантатов из магниевых сплавов. В то же время применение фторполимеров, в частности УПТФЭ, обладающего высокой коррозионной устойчивостью, для формирования защитных покрытий ограничено низкой адгезией фторполимера к металлической поверхности [221, 356, 357].

В качестве базового поверхностного слоя использовалось биоактивное ПЭО-покрытие, полученное в глицерофосфатном электролите. Согласно данным рентгенофазового анализа и с учетом его чувствительности, фазовый состав ПЭО-покрытий, полученных в электролите, содержащем глицерофосфат кальция и фторид натрия, не зависит от используемого в качестве подложки магниевого сплава (МА8, МА14 и МА20) [358]. На рисунке 5.1 приведена дифрактограмма покрытия, сформированного на поверхности МА8 в глицерофосфат-фторидном электролите. Глицерофосфат кальция представляет собой кальциевую соль фосфорногликолевой кислоты. Глицерофосфат-ион $(C_3H_7O_6P)^{2-}$ содержит в своем составе как органическую часть – радикалы трехатомного спирта – глицерина $C_3H_4(OH)_3$, так и неорганическую часть – анионы ортофосфорной кислоты H_3PO_4 . При попадании в плазменный разряд органические компоненты за счет высокой теплоты сгорания повышают температуру разрядного канала, а следовательно, способствуют интенсивному термолизу электролита и синтезу гидроксиапатита в составе покрытия на магнии, согласно реакции [359]:



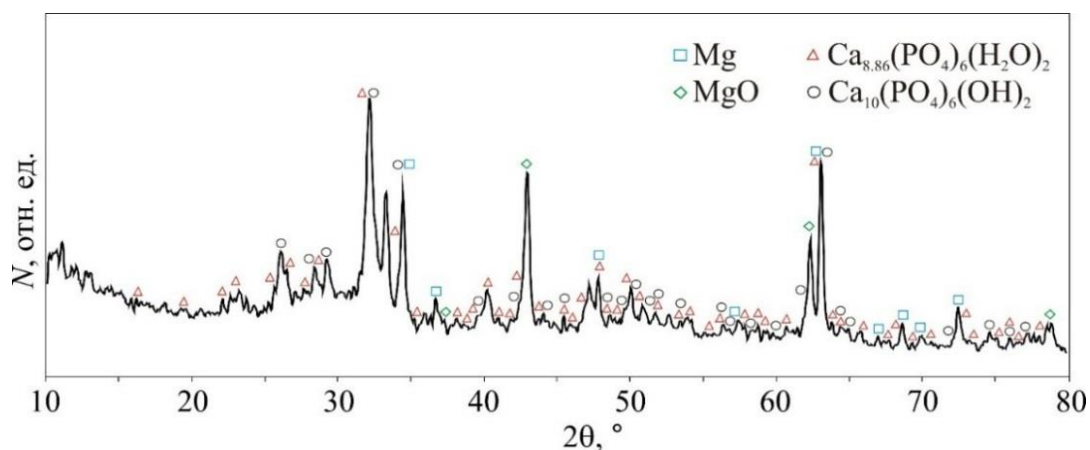


Рисунок 5.1 – Рентгеновская дифрактограмма поверхности образца из магниевого сплава МА8 с кальций-фосфатным ПЭО-покрытием

В состав покрытий, наряду с гидроксиапатитом $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, входят также оксид магния и фосфаты кальция (рисунок 5.1). С целью улучшения коррозионных свойств покрытий на образцы с предварительно сформированным кальций-фосфатным ПЭО-слоем от 1 до 3 раз (10–15 с) наносили УПТФЭ методом окунания (см. пп. 2.2.4, *Формирование композиционных покрытий методом окунания*). Покрытия, сформированные методом плазменного электролитического оксидирования на магниевых сплавах, обозначены: кальций-фосфатные на сплаве МА8 – КФМ8; на сплаве МА14 – КФМ14; МА20 – КФМ20; КП на основе кальций-фосфатных ПЭО-слоев с однократным нанесением УПТФЭ на сплаве МА8 – ККФПМ8-О(У1), с трехкратным нанесением – ККФПМ8-О(У3), ККФПМ14-О(У3), ККФПМ20-О(У3) [360]. В случае использования полимерсодержащих покрытий для имплантатов необходимо обеспечить регулируемое проникновение полимера в поры и запечатывание их с образованием поверхности необходимой нам сплошности. Такая герметизация обуславливает снижение скорости протекания коррозионного процесса. Но при этом поверхность покрытия, содержащего гидроксиапатит, остается открытой для контакта с окружающей средой. Такой композиционный слой, сохранив биологическую активность, существенно повышает сопротивление коррозии. В этой связи трехкратная обработка фторполимером может быть оптимальной.

Анализ потенциодинамических кривых (рисунок 5.2), полученных в физиологическом растворе Хэнкса (г/л: NaCl – 8,0; NaHCO_3 – 0,35; Na_2HPO_4 – 0,06; KCl – 0,4; KH_2PO_4 – 0,06; $\text{MgCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 0,1; $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,148; $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ – 1,0; CaCl_2 – 0,14), при температуре 37 °С, показывает, что состав и морфология поверхностных слоев

существенным образом влияют на электрохимическое поведение магниевых сплавов. ПЭО-покрытие на сплаве МА8 снижает значения I_c по сравнению с образцом без покрытия в 2,54 раза, на сплаве МА14 – в 1,54, на МА20 – в 2,38 раза (таблица 5.1). Наилучшими коррозионными свойствами характеризуются композиционные полимерсодержащие покрытия, сформированные на базе ПЭО-слоев (таблица 5.1). В частности, для ККФПМ14-О(УЗ) и ККФПМ20-О(УЗ) значение R_p увеличилось на 3–4 порядка (в $6,5 \cdot 10^3$ и $1,4 \cdot 10^4$ раз соответственно) по сравнению с необработанной поверхностью. Максимальное повышение защитных свойств обеспечивает ККФПМ8-О(УЗ): регистрируемые значения токов при поляризации образца находились на границе чувствительности прибора – менее $5,0 \cdot 10^{-10}$ А/см² (в связи с чем потенциодинамическая кривая для МА8 не представлена на рисунке 5.2). Помимо всего прочего не фиксировалось изменений в значениях I_c , что свидетельствует о формировании полимерной пленки на поверхности образца из сплава МА8.

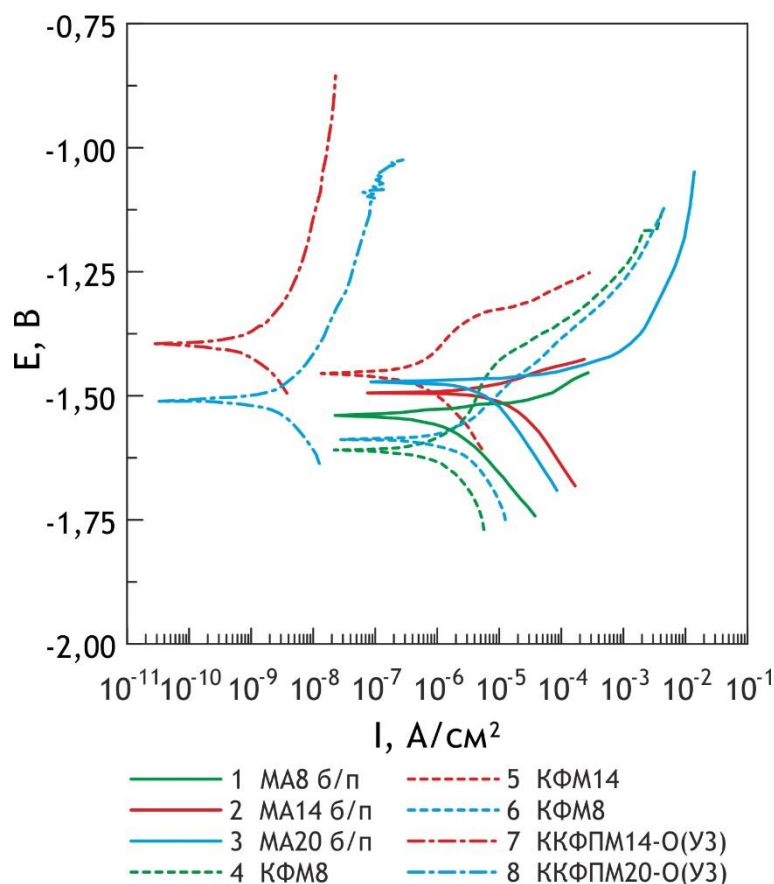


Рисунок 5.2 – Потенциодинамические кривые, полученные в растворе Хэнкса при 37 °С, для образцов из магниевых сплавов без покрытия (1–3), с ПЭО-слоем (4–6) и композиционным покрытием (7, 8)

Таблица 5.1 – Основные коррозионные характеристики образцов из магниевых сплавов в растворе Хэнкса при 37 °С

| Сплав | Тип покрытия | I_c , А/см ² | R_p , Ом·см ² | E_c , В (х.с.э.) | $ Z _{f \rightarrow 0}$ Гц, Ом·см ² |
|-------|---------------|---------------------------|----------------------------|--------------------|--|
| МА8 | Без покрытия | $2,0 \cdot 10^{-6}$ | $1,3 \cdot 10^4$ | -1,54 | $1,3 \cdot 10^4$ |
| | КФМ8 | $6,3 \cdot 10^{-7}$ | $4,8 \cdot 10^4$ | -1,61 | $3,6 \cdot 10^4$ |
| | ККФПМ8-О(УЗ) | $<5,0 \cdot 10^{-10}$ | $>1,0 \cdot 10^9$ | 0,47 | $2,1 \cdot 10^9$ |
| МА14 | Без покрытия | $6,6 \cdot 10^{-6}$ | $1,5 \cdot 10^3$ | -1,48 | $3,2 \cdot 10^3$ |
| | КФМ14 | $2,6 \cdot 10^{-6}$ | $1,3 \cdot 10^4$ | -1,58 | $1,2 \cdot 10^4$ |
| | ККФПМ14-О(УЗ) | $8,0 \cdot 10^{-9}$ | $9,7 \cdot 10^6$ | -1,51 | $1,9 \cdot 10^7$ |
| МА20 | Без покрытия | $1,5 \cdot 10^{-5}$ | $1,8 \cdot 10^3$ | -1,49 | $3,4 \cdot 10^3$ |
| | КФМ20 | $1,3 \cdot 10^{-6}$ | $2,5 \cdot 10^4$ | -1,45 | $1,8 \cdot 10^4$ |
| | ККФПМ20-О(УЗ) | $2,8 \cdot 10^{-9}$ | $2,6 \cdot 10^7$ | -1,39 | $4,5 \cdot 10^7$ |

Спектры электрохимической импедансной спектроскопии образцов из сплавов магния без покрытия (рисунок 5.3, кривые 1–3) характеризуются одной временной константой, находящейся в области частот 10–1000 Гц, что обусловлено наличием на поверхности сплава естественной оксидной пленки. Фазовый угол θ на частотах $f = 1–0,01$ Гц принимает положительные значения, отражая протекание процессов растворения и образования пленки гидроксида магния.

В спектрах образцов с ПЭО-покрытиями присутствуют две временные константы, ответственные за существование тонкого барьерного беспористого подслоя на границе раздела покрытие/металл и внешнего пористого слоя.

Создание полимерсодержащего слоя на поверхности приводит к существенным трансформациям в структуре покрытий и характере их взаимодействия с электролитом. Для образцов с композиционным покрытием значения модуля импеданса ($|Z|$), измеренные на низких частотах, увеличиваются более чем на 4 порядка по сравнению с образцами без покрытий и более чем на 3 порядка по сравнению с ПЭО-слоями. Зависимость $\theta(f)$ в явном виде фиксирует только одну временную константу, что свидетельствует о наличии сплошного беспористого слоя (поры полностью заполнены фторполимером). Высокие значения $|Z|$, превышающие сопротивление электролита, на высоких частотах объясняются гидрофобностью полимерсодержащего слоя [158] и его многоуровневой морфологической структурой (рисунок 5.3).

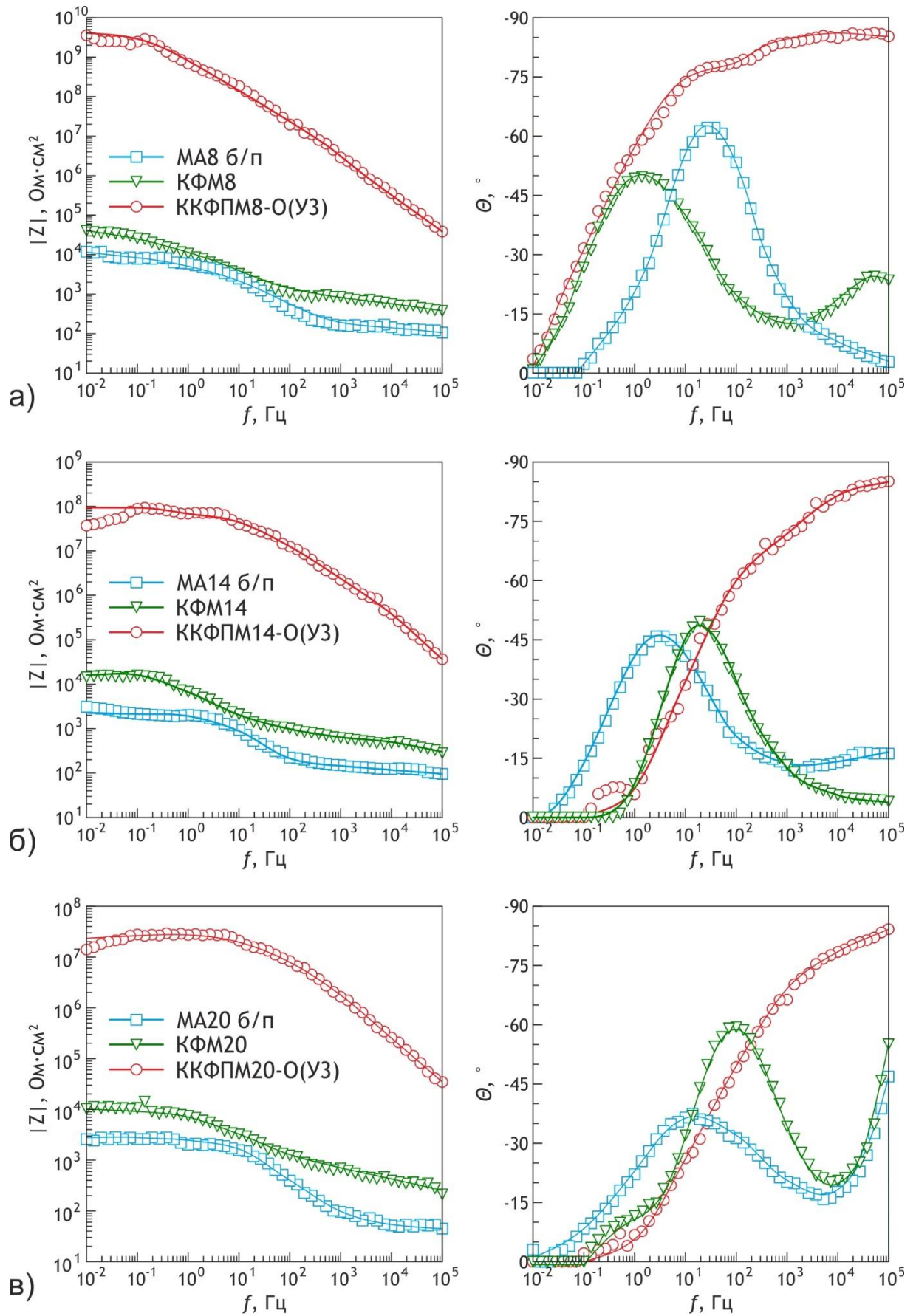


Рисунок 5.3— Диаграммы Бode (раствор Хэнкса, 37 °С) для образцов из магниевых сплавов МА8 (а), МА14 (б), МА20 (в) без покрытия, с кальций-фосфатным ПЭО-слоем и с композиционным покрытием

Результаты, полученные методом ЭИС, согласуются с данными поляризационных измерений: наилучшими защитными свойствами обладают композиционные покрытия, сформированные на сплаве МА8.

Динамика изменения значений стационарного потенциала (рисунок 5.4) отражает высокую стабильность композиционного слоя на сплаве МА8 во времени. Характер изменения E_c для сплавов МА14 и МА20 объясняется повышенной пористостью, неполным заполнением пор фторполимером, постепенным проникновением раствора электролита через дефекты полимерной пленки. Различия в электрохимическом поведении композиционных слоев вызваны их морфологическими особенностями: покрытия на сплавах МА14 и МА20 по сравнению с покрытиями на сплаве МА8 более пористые, с развитой поверхностью. По-видимому, легирующие элементы, входящие в состав сплавов, образуют интерметаллиды, что влияет на интенсивность коррозионного разрушения α -магниевой матрицы. При этом нанесение на поверхность сплава ПЭО-слоя не устраняет в полной мере воздействия, оказываемого легирующими компонентами [357, 361].

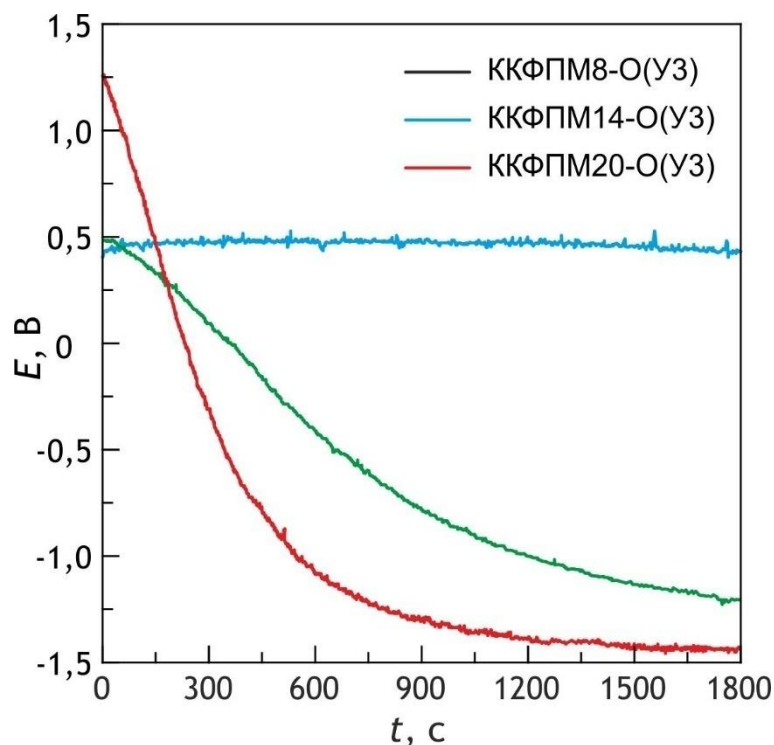


Рисунок 5.4 – Динамика изменений коррозионного потенциала в течение 15 мин выдержки в растворе Хэнкса при 37 °С для образцов из магниевых сплавов МА8, МА20, МА14 с композиционными покрытиями

Для оценки скорости коррозионного процесса в физиологическом растворе, имитирующем плазму крови по ионному составу (simulated body fluid), был использован метод волнометрии, при котором скорость коррозии определяется по объему выделившегося водорода в процессе коррозии магниевое сплава. В состав SBF-раствора входили следующие исходные компоненты (г/л): NaCl – 8,035; NaHCO₃ – 0,355; KCl – 0,225; K₂HPO₄·3H₂O – 0,231; MgCl₂·6H₂O – 0,331; CaCl₂ – 0,292; Na₂SO₄ – 0,072; деионизированная вода. Образцы выдерживали в течение 6 недель в модельной среде при постоянной температуре $37 \pm 0,5$ °C с еженедельной заменой раствора на свежий. В качестве травильного раствора для удаления продуктов коррозии перед взвешиванием использовали смесь (200 г/л CrO₃ + 10 г/л AgNO₃).

На рисунке 5.5 представлена зависимость объема выделившегося водорода (V_{H_2}) от времени выдержки сплавов магния MA8, MA14 и MA20 без ПЭО-покрытий в SBF-растворе. Газ выделяется вследствие коррозии магния. В нейтральной или щелочной средах анодный процесс протекает согласно реакции: $Mg + 2H_2O \rightarrow Mg^{2+} + 2OH^- + H_2$.

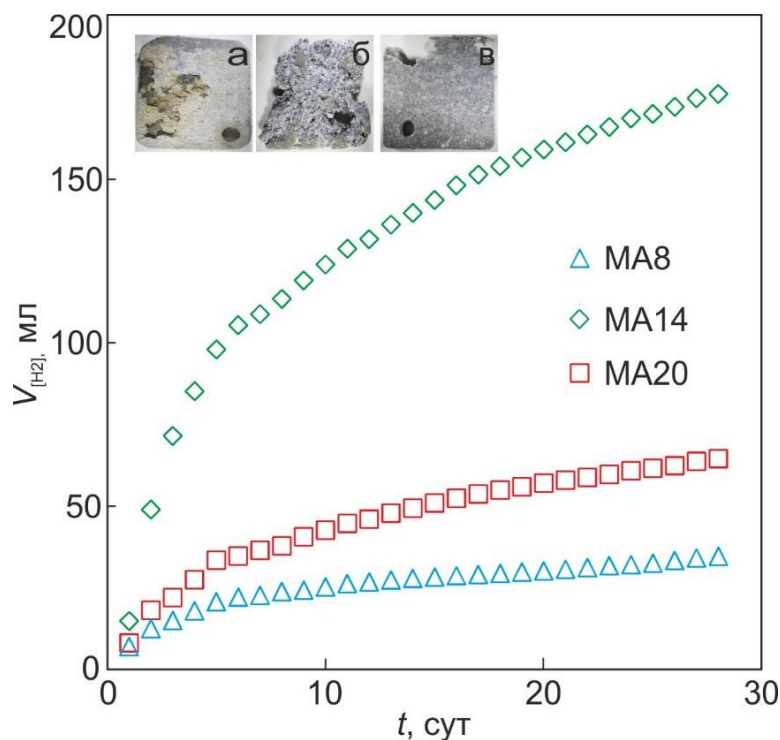


Рисунок 5.5 – Объем выделившегося H₂ при выдержке образцов из магниевых сплавов без покрытия в SBF-растворе в течение 28 сут. Вставка – фотографии образцов после выдержки:

MA8 (а); MA14 (б); MA20 (в)

Анализ данных показал, что наиболее коррозионно-активен сплав МА14. V_{H_2} был максимальным для этого сплава – 157 мл за 28 сут. Наиболее устойчив к коррозионной среде сплав МА8 (объем выделившегося H_2 – 30 мл). Внешний вид образцов после выдержки в SBF-растворе представлен на рисунке 5.5 (вставка).

На рисунке 5.6 приведена зависимость объема выделившегося H_2 от времени выдержки в SBF-растворе магниевых сплавов с кальций-фосфатным (содержащим гидроксиапатит) ПЭО-покрытием. Анализ полученных данных показал, что ПЭО-слой повышает коррозионную стойкость магниевых сплавов. Состав сплава обуславливает различную степень защиты ПЭО-покрытия. Как и в случае с необработанными сплавами, наилучшими защитными свойствами обладает образец с ПЭО-слоем на сплаве магния МА8: для МА20 объем выделившегося H_2 по сравнению с необработанным образцом уменьшается в 2,5 раза, в то время как для МА8 – в 3 раза. Наиболее коррозионно-активным, несмотря на наличие ПЭО-покрытия, остается сплав МА14 (в 1,5 раза уменьшился V_{H_2}). Фотоизображения образцов после 28 сут выдержки в SBF-растворе коррелируют с приведенными данными (рисунок 5.6, вставка).

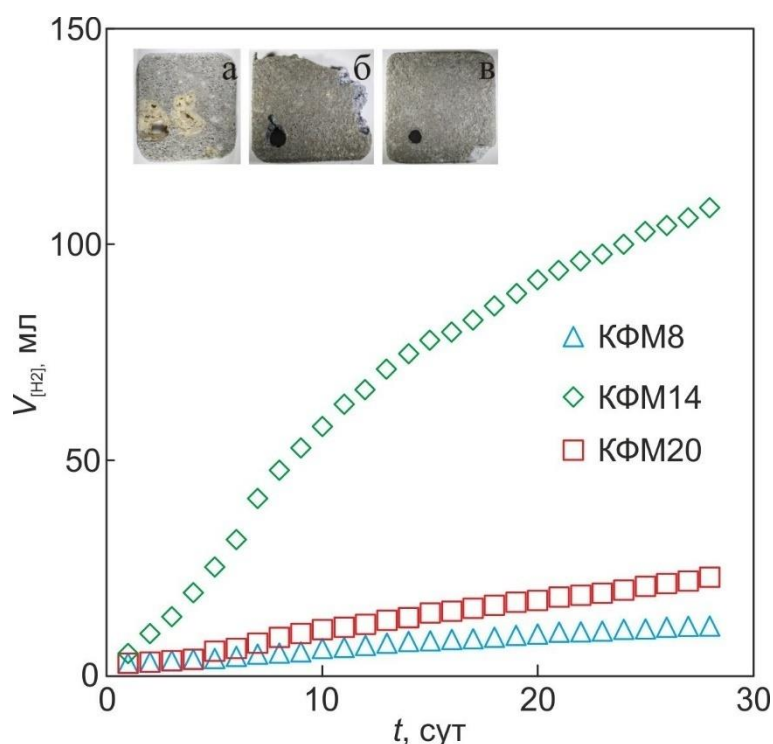


Рисунок 5.6 – Объем выделившегося H_2 при выдержке образцов из магниевых сплавов с кальций-фосфатным ПЭО-покрытием в SBF-растворе в течение 28 сут.

Вставка – фотографии образцов: МА8 (а), МА14 (б), МА20 (в) [360]

Исследование образцов с композиционным полимерсодержащим покрытием (рисунок 5.7) продемонстрировало высокую степень защиты для сплава магния МА8. В течение 28 сут пребывания образца в SBF-растворе выделения водорода не наблюдалось. Для сплава магния МА20 выделение H_2 снизилось в 50 раз, а для сплава МА14 – в 3 раза по сравнению с кальций-фосфатными ПЭО-слоями. Внешний вид образцов с композиционным покрытием после 28 сут выдержки в SBF-растворе представлен на вставке (рисунок 5.7).

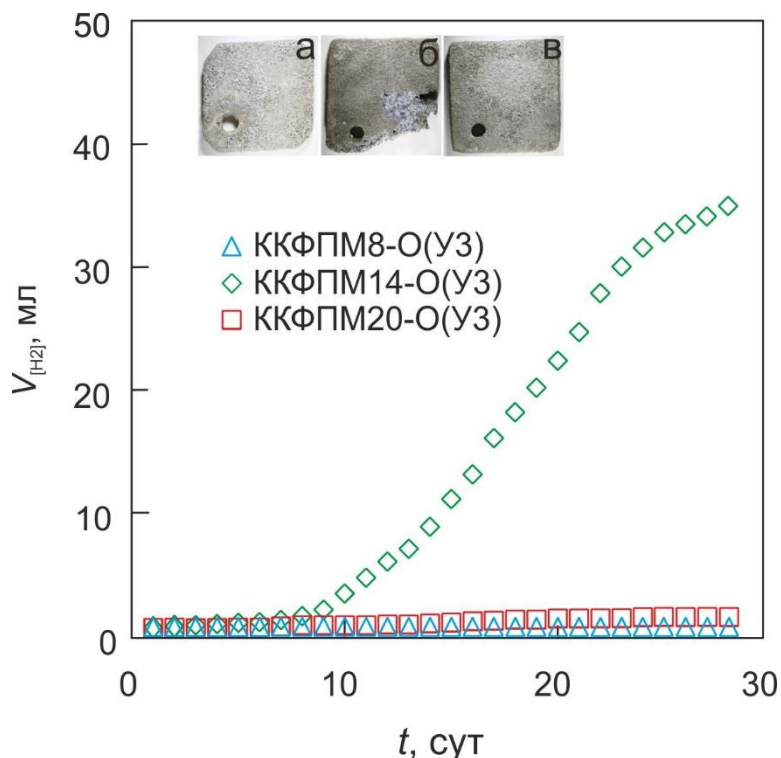


Рисунок 5.7 – Объем выделившегося H_2 при выдержке образцов из магниевых сплавов с композиционным ПЭО-покрытием (трехкратное нанесение УПТФЭ) в SBF-растворе в течение 28 сут. Вставка – фотографии образцов: МА8 (а); МА14 (б); МА20 (в)

Полученные методом волюмометрии данные находятся в полном соответствии с результатами электрохимических испытаний.

Анализ изменения массы образца (Δm , %) с покрытием в результате выдержки в SBF-растворе (рисунок 5.8) показывает, что потеря массы по истечении 4 недель для сплава МА14 составила 18 %, для сплава МА20 – 16 %, МА8 – 7 %. Наличие ПЭО-покрытия и обработка его УПТФЭ препятствуют быстрому растворению исследуемых магниевых сплавов.

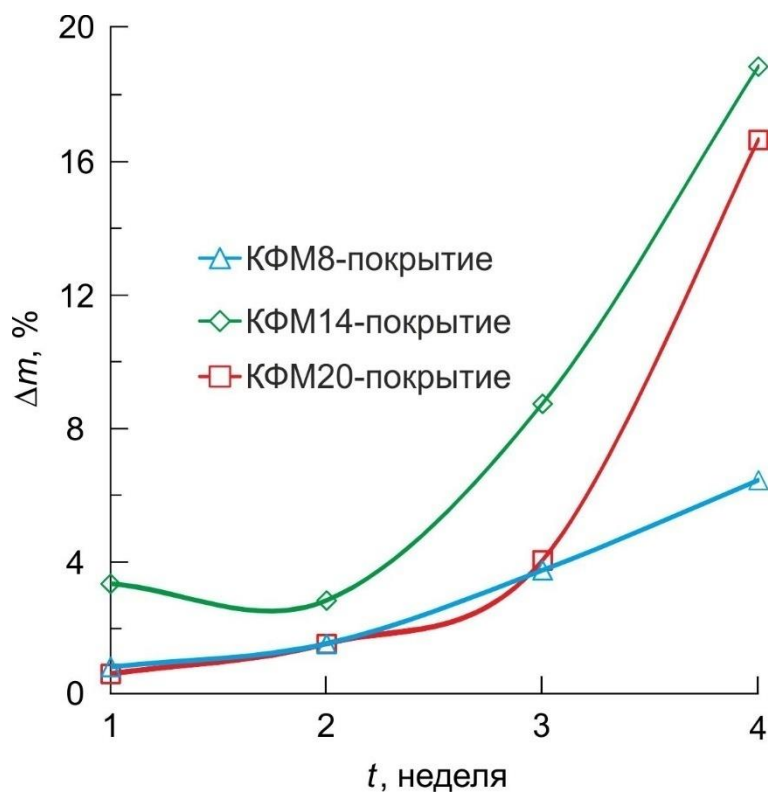


Рисунок 5.8 – Потеря массы для образцов из магниевых сплавов с кальций-фосфатным ПЭО-покрытием в SBF-растворе в течение 28 сут

Обработка УПТФЭ образца сплава магния МА8 и последующая выдержка его в SBF-растворе в течение 6 недель демонстрируют потерю массы 10 % для однократной и 5 % для трехкратной обработки (рисунок 5.9). Это говорит о высоких защитных свойствах получаемого покрытия. Таким образом, кратность обработки ПЭО-покрытия фторполимером позволяет регулировать скорость коррозии сплава и обеспечить заданную скорость резорбции имплантата в целом.

После проведения испытаний в SBF-растворе образцы с ККФПМ8-О(УЗ) исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок 5.10). Поверхность композиционных покрытий была развитой и пористой (рисунок 5.10а). Погружение образцов в суспензию УПТФЭ с последующей термообработкой запечатывает поры в ПЭО-покрытии. В то же время поверхность покрытия сохраняется частично свободной от политетрафторэтилена, тем самым обеспечивая его биоактивность (рисунок 5.10б). Элементный анализ подтверждает, что на поверхности обработанных образцов присутствует как УПТФЭ, так и гидроксиапатит, образовавшийся в результате протекания биомиметических процессов на поверхности ПЭО-слоя, экспонируемого в SBF-растворе. В частности, в точке 1 (рисунок 5.10б), согласно данным ЭДС, количественный состав элементов следующий (ат. %): F – 47; Ca – 22; P – 12; O, Mg и Mn

– остальное. В то время как в точке 2 (рисунок 5.10б) установлено наличие «чешуйчатого» гидроксиапатита (ат. %): Ca – 53; P – 18; F – 4; O, Mg и Mn – остальное.

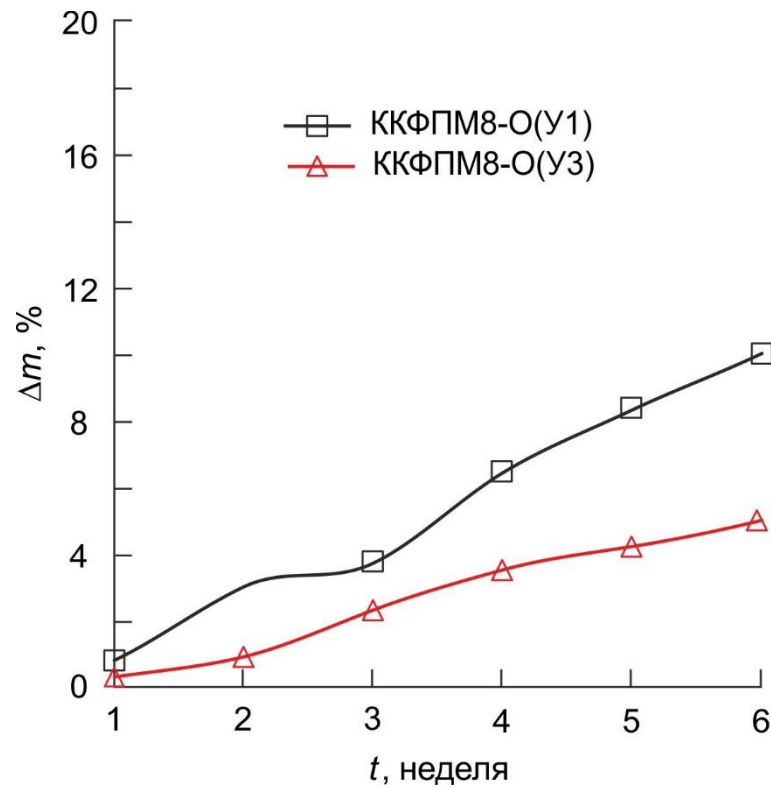


Рисунок 5.9 – Влияние кратности обработки фторполимером ПЭО-покрытия на потерю массы образцов из сплава магния МА8 с ККФПМ8-О(У1), ККФПМ8-О(У3) в SBF-растворе в течение 6 недель

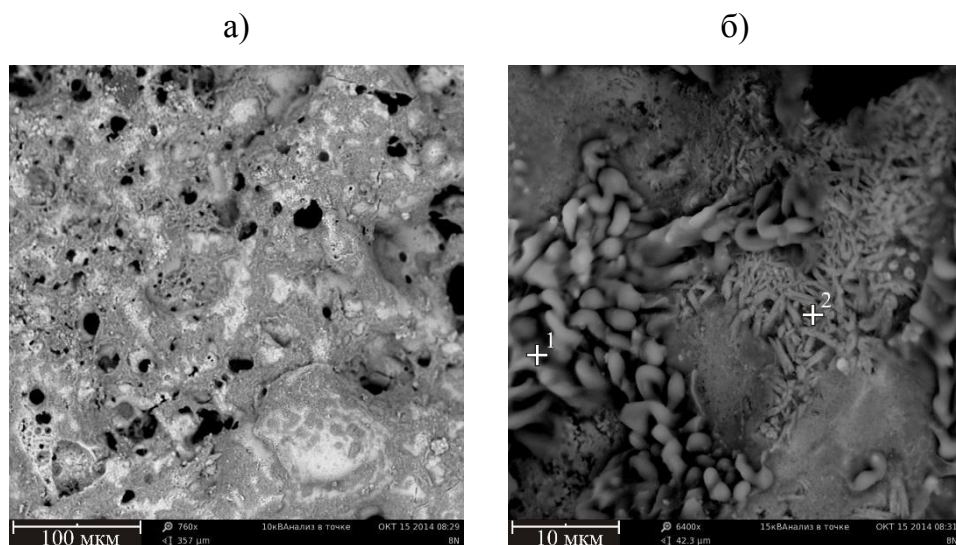


Рисунок 5.10 – СЭМ-изображения поверхности образца из магниевого сплава МА8 с ККФПМ8-О(У3) после пребывания в SBF-растворе в течение 28 сут. Отмечены места, в которых проводился анализ элементарного состава

Согласно полученным экспериментальным данным, сформированные на поверхности магниевых сплавов композиционные покрытия существенно снижают коррозию, оставаясь биологически активными, т.е. обеспечивающими формирование в физиологической среде гидроксиапатита, минеральной составляющей костной ткани. Это возможно при использовании УПТФЭ, который, запечатывая поры (и, соответственно, уменьшая коррозию), оставляет биоактивную поверхность открытой. Таким образом, роль фторполимера – ключевая.

5.2 Оценка иммуномодулирующих свойств покрытий на титановых и магниевых имплантатах

Одним из ключевых элементов врожденного иммунитета являются дендритные клетки (ДК), которые при созревании во время миграции приобретают свойства профессиональных антигенпрезентирующих клеток с характерным набором поверхностных рецепторов [362–365]. Роль ДК как ключевых компонентов защитной реакции организма при патологии костной ткани была показана исследованиями в области остеоиммунологии.

Оценка влияния различных видов поверхности на экспрессию мембранных рецепторов дендритных клеток была проведена на титановых имплантатах без покрытия, с кальций-фосфатным ПЭО-покрытием (КФТ-покрытие) и КФТ-покрытием, содержащим гидроксиапатит (ГАТ-покрытие), и на магниевых имплантатах без покрытия, с кальций-фосфатным ПЭО-покрытием (КФМ8-покрытие) и композиционным покрытием на основе кальций-фосфатного ПЭО-слоя с 3-кратным нанесением УПТФЭ (ККФПМ8-О(УЗ)-покрытие).

О степени зрелости ДК можно судить по изменению уровня экспрессии их дифференцировочных молекулярных кластеров CD34, CD38 [366–368]. Оценка клеточного отклика формируемых покрытий была проведена в Тихоокеанском государственном медицинском университете Минздрава России Центральной научно-исследовательской лабораторией под руководством д.б.н. Н.Г. Плеховой. Появление CD34 на мембранах клеток опосредует их адгезию на внеклеточном матриксе путем связывания со специфичными гликанами, а через эти молекулы – с лектинами. Клетки CD34⁺ фенотипа в нормальном костном мозге являются предшественниками как ДК, так и макрофагов с гранулоцитами, и такие клетки «промежуточного» типа на 6-е сутки

культивирования под влиянием индуктора способны дифференцироваться в ДК либо в лейкоциты (рисунок 5.11).

Чтобы изучить роль имплантатов в качестве индукторов созревания, проводили анализ рецепторного фенотипа ДК. Первичную культуру недифференцированных клеток миелоидного пула из костного мозга помещали во флаконы с образцами и культивировали в присутствии гранулоцитарно-макрофагального колониестимулирующего фактора (ГМ-КСФ) и интерлейкина-4 (ИЛ-4). В качестве контроля использовали клетки, адгезированные к поверхности специализированного пластика, покрытого лектином, а для получения популяции зрелых ДК вносили липополисахарид *Escherichia coli* (ЛПС). Известно, что культивирование дендритных клеток в присутствии ГМ-КСФ и ИЛ-4 с добавлением 2,5 нг/мл ЛПС стимулирует созревание ДК и снижает в культуре содержание макрофагов.

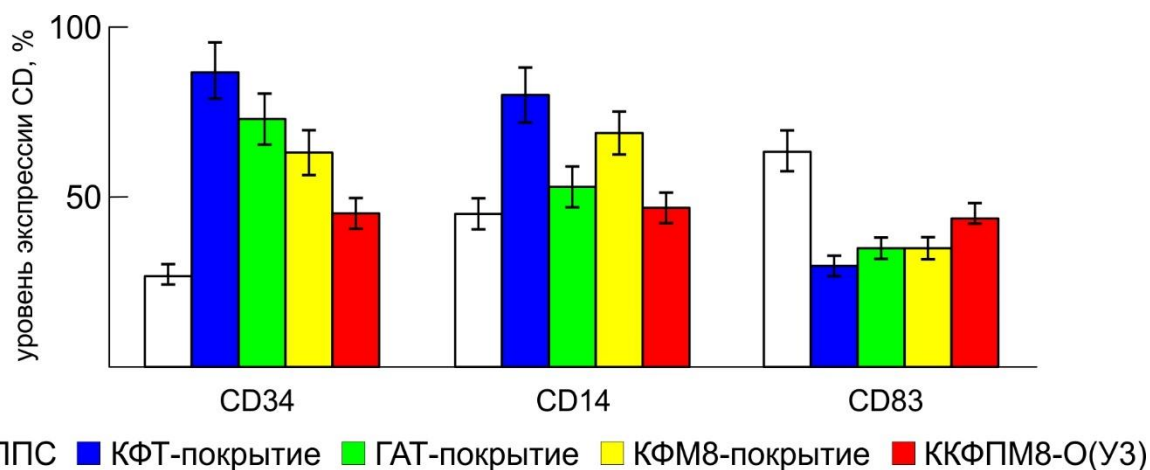


Рисунок 5.11 – Процент экспрессии маркеров дифференцировки CD34⁺, CD14⁺ и CD83⁺ клеток на 9-е сутки при взаимодействии с ЛПС и образцами с КФТ-, ГАТ- и КФМ8- и ККФПМ8-О(У3)-покрытием

Максимальная экспрессия CD34 на поверхности ДК наблюдалась в контрольной группе на 1-е сутки, содержание клеток составило $72 \pm 5,8$ %. В дальнейшем их количество снижалось, достигая минимальных цифр к концу срока наблюдения ($1,6 \pm 0,08$ %). В свою очередь на имплантатах количество CD34-положительных клеток по сравнению с контролем было ниже. Так, максимальная экспрессия CD34 через 1 сутки для титановых имплантатов наблюдалась у образцов с КФТ- и ГАТ-покрытиями с показателем $55 \pm 4,8$ % и $56 \pm 4,1$ % соответственно, а для магниевых имплантатов с ККФПМ8-О(У3) – $48 \pm 4,6$ %. Минимальное количество указанных клеток отмечалось в

конец срока наблюдения (21-е сутки): $1,8 \pm 0,2$ % для КФТ- и ГАТ-покрытий и $2,4 \pm 0,6$ % для ККФПМ8-О(УЗ). Экспрессия CD34 к необработанным титановым и магниевым поверхностям на протяжении всего времени была ниже, чем у образцов с покрытиями и контрольной группы ($45 \pm 5,8$ % и $36 \pm 6,1$ % – в первые сутки и $1,1 \pm 0,1$ % и $0,8 \pm 0,3$ % – в конце эксперимента соответственно). Полученные данные указывают на одинаковое относительно друг друга влияние титановых имплантатов с ПЭО-покрытиями и магниевых имплантатов с композиционным покрытием на экспрессию рецептора адгезии. Снижение, относительно контроля, процента содержания этих клеток свидетельствует от том, что данные покрытия могут выступать как индукторы созревания дендритных клеток.

Интерес представляют полученные данные о степени экспрессии костимулирующих молекул CD80 и CD86 на поверхности ДК при их взаимодействии с имплантатами в зависимости от времени инкубирования. Эти рецепторы межклеточной адгезии взаимодействуют с соответствующими им лигандами с высокой авидностью, при условии их экспрессии на мембранах клеток кластерами. Хотя в начальные сроки наблюдения ЛПС активировал созревание ДК в большей степени, чем имплантаты, с течением времени уровень экспрессии костимулирующих молекул на поверхности клеток под влиянием титана и магния повышался. Причем при относительно невысоких количествах CD80 и CD86 положительных дендритных клеток интенсивность их свечения возрастала и экспрессия CD80 и CD86 молекул на ДК, инкубированных с имплантатами (независимо от вида), оставалась до конца срока наблюдения повышенной ($23,8 \pm 2,6$ % и $21,2 \pm 3,4$ % соответственно) по сравнению с ДК, обработанными ЛПС ($0,6 \pm 0,2$ %).

Лейкоцитарный антиген CD38 является бифункциональным ферментом, сочетающим АДФ-рибозилциклазную и цАДФ-рибозилгидролазную активность, он экспрессируется на кроветворных клетках соответственно их степени дифференцировки или пролиферации. Продукт ферментативной активности CD38 – циклическая АДФ-рибоза является универсальным катализатором кальция из внутреннего депо. Причем основная функция рецептора CD38 состоит в регуляции активности клеток костного мозга, лимфоидной ткани и периферической крови, стимулируя продукцию цитокинов, также он принимает участие в процессе миграции ДК.

При изучении количества клеток фенотипа CD38⁺ в пуле недифференцированных клеток миелоидного ряда определено их содержание до контакта с образцами и ЛПС –

19,29 ± 1,74 %. При взаимодействии данных клеток с ЛПС количество CD38⁺ возросло, максимальное значение составило 98,2 ± 9,7 % через 3 сут инкубации. При инкубировании CD38⁺ клеток с магниевыми имплантатами выявлено максимальное повышение количества CD38⁺ для КФМ8-О(У3) – до 91 ± 8,9 % на 2-е сутки (при последующем понижении к концу срока наблюдения до 28 ± 2,4 %). При контакте с титановыми образцами, имеющими КФТ- и ГАТ-покрытия, максимальное содержание CD38⁺ клеток наблюдалось только на 9-е сутки инкубации – 82 ± 7,8 %. Приведенные выше данные свидетельствуют об индуцирующем действии имплантатов с биоактивными ПЭО-покрытиями на созревание ДК в зависимости от времени контакта, причем в большей степени магниевых образцов, чем титановых.

Физические и химические свойства поверхности имплантатов могут стимулировать различные клеточные реакции, такие как поглощение и внутриклеточное биораспределение, что приводит к определенной форме иммунного ответа. При изучении архитектоники поверхности установлено, что адгезированные на титане ВТ1-0 без покрытия ДК принимали округлую форму диаметром 20 мкм (рисунок 5.12а). При контакте с КФТ- и ГАТ-покрытием клетки по площади были больше и отмечалось образование многочисленных дендритных отростков, причем с крупными складками на их поверхности (рисунок 5.12б,в). ДК, адгезированные на поверхности магниевового сплава МА8 без покрытия и с КФМ8-покрытием, имели небольшие размеры, без отчетливо выраженного формирования псевдоподий (рисунок 5.13а,б). А на композиционном полимерсодержащем покрытии обнаруживались клетки, плотно прилегающие к поверхности и с многочисленными псевдоподиями (рисунок 5.13в). Эти данные указывают на индуцирующее влияние указанного покрытия на созревание ДК.

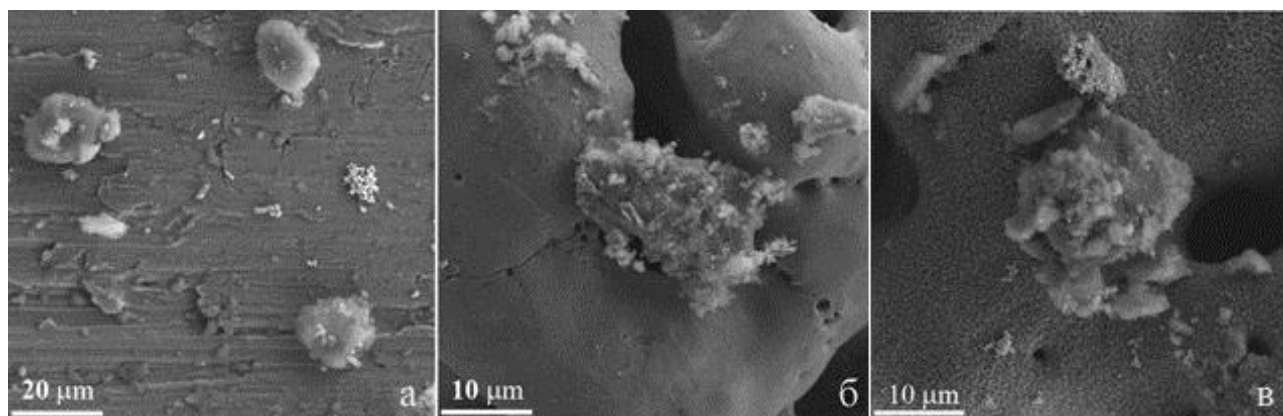


Рисунок 5.12 – Дендритные клетки на поверхности образца из титана ВТ1-0 без покрытия (а), с КФТб- (б) и с ГАТ-(в) покрытием, после 9 сут инкубации

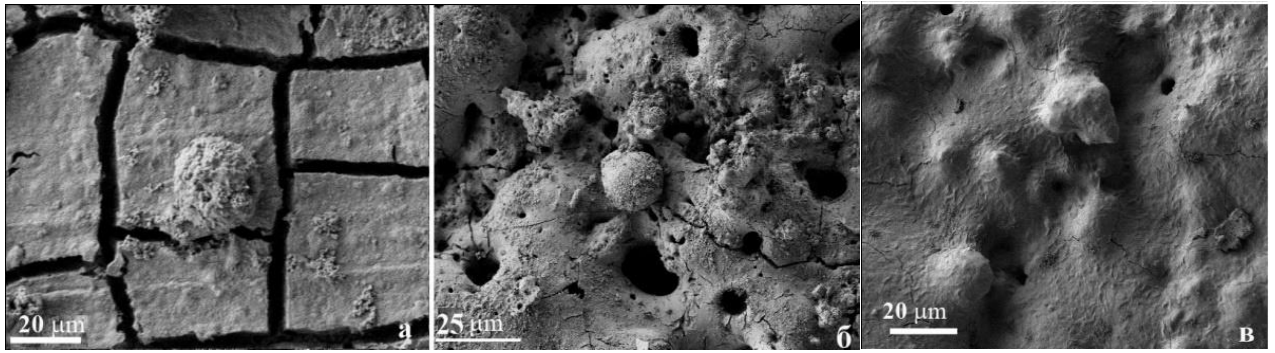


Рисунок 5.13 – Дендритные клетки на поверхности образца из магниевого сплава МА8 без покрытия (а), с КФМ8-покрытием (б) и ККФПМ8-О(У1) (в) после 4 сут инкубации

5.3 Биологические особенности консолидации перелома диафиза трубчатой кости в условиях экспериментального остеопороза при использовании магниевых имплантатов

Потеря плотности костной ткани и остеопороз в современных условиях носят характер «тихой пандемии», представляя важную междисциплинарную проблему [369]. Одним из стратегических решений в лечении связанных с остеопорозом переломов является совершенствование технологий, направленных на консолидацию костной ткани. Приоритетные позиции в лечении остеопоретических переломов трубчатых костей приобретает интрамедуллярный остеосинтез с использованием модифицированных имплантатов [370]. Постоянное совершенствование техники фиксации костных отломков тесно связано с возможностями предлагаемых модификаций имплантатов в области биосовместимости, износостойкости и безопасности для остеосинтеза.

Среди материалов, используемых для создания имплантируемых устройств, особый интерес представляют биорезорбируемые субстанции. В настоящее время для реваскуляризации миокарда уже зарегистрированы биорезорбируемые каркасы, в том числе на основе магния. Разработка имплантатов с биорезорбируемыми свойствами на основе сплавов магния может снять необходимость удаления конструкции после консолидации перелома трубчатой кости. Магниевые сплавы в практике применения для остеосинтеза продемонстрировали достаточные остеорегенераторные и остеointegrативные свойства [371]. Поскольку магний является ключевым участником остеогенеза и дисбаланс в его содержании является одним из факторов потери плотности костной ткани [372], применение магниевых сплавов в составе имплантатов для интрамедуллярного остеосинтеза создает условия для восполнения дефицита магния в

тканях. Восстановление тканевого баланса магния обеспечивает камбиальные стволовые клетки векторными факторами остеобластической дифференцировки [373] и способствует формированию органических коллагеновых доменов минерализации при восстановлении костной ткани [374, 375].

В литературе практически отсутствуют данные о возможностях различных модификаций имплантатов в консолидации переломов в условиях остеопороза, несмотря на высокую распространенность именно этой категории переломов. Очевидно, что остеорегенерация при остеопорозе протекает по иным законам, отличным от процесса при здоровой кости. Особый научный и прикладной интерес представляет наглядная сравнительная характеристика применения имплантатов различного состава при остеопоротических переломах на разных сроках консолидации костной ткани.

Одним из основополагающих видов исследования, позволяющим объективно и статистически достоверно оценить размер и форму костной ткани, является рентгеновская морфометрия. По данным рентгенологического обследования, на 30-е сутки эксперимента у животных с переломом бедренной кости на фоне остеопороза как с титановыми (рисунок 5.15а), так и с магниевыми (рисунок 5.15б) имплантатами отмечены неравномерное утолщение надкостницы с явлениями периостита, очаги уплотнения костной ткани, умеренное расширение костномозгового канала в зоне перелома и формирование остеосклеротической муфты с неровными краями вдоль имплантата [376]. В базальной части надкостницы заметны низкоинтенсивные очаги регенерации по типу костной мозоли. У животных группы сравнения без применения металлоостеосинтеза (рисунок 5.15в) наблюдается значительная диспозиция костных отломков, выраженный периостит, уплотнение костной ткани в области надкостницы, сужение костномозгового канала в области перелома и отсутствие признаков консолидации перелома.

На 60-е сутки эксперимента у животных первой группы, с титановыми имплантатами (рисунок 5.15г) выявлены равномерное утолщение надкостницы с незначительной реакцией периоста, исчезновение очагов уплотнения костной ткани и наличие сформированной остеосклеротической муфты с расширением в области перелома. Отмечена консолидация перелома с формированием костной мозоли. У животных с магниевыми имплантатами (рисунок 5.15д) на 60-е сутки преобладают признаки консолидации костной ткани. В ряде случаев отмечена неровность надкостницы, возможно связанная с проведением оперативного вмешательства.

Отмечено формирование узкой остеосклеротической муфты вдоль имплантата и костной мозоли в области перелома. В группе сравнения (рисунок 5.15е) наблюдаются явления периостита, очаги уплотнения костной ткани в области надкостницы, выраженное расширение костномозгового канала по всей длине бедренной кости, формирование ложного сустава и асептического некроза головки бедренной кости.

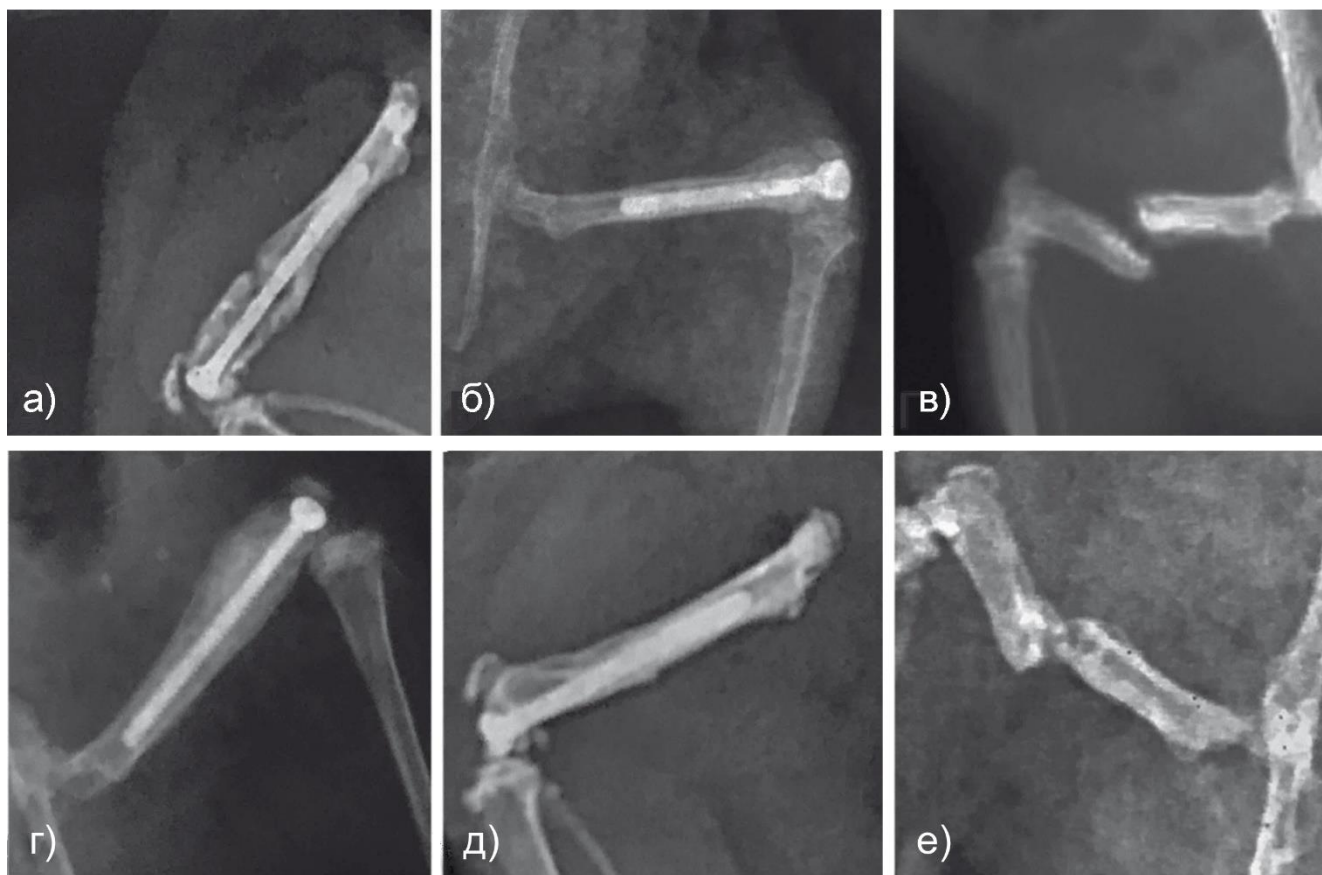


Рисунок 5.15 – Рентгенологическая картина перелома бедренной кости на 30-е (а, б, в) и 60-е (г, д, е) сутки эксперимента: а, г – титановый имплантат; б, д – магниевый имплантат с ККФПМ20-О(У3); в, е – контрольная группа [376]

Результаты морфометрии рентгеновских изображений костной ткани представлены в таблице 5.2. Как следует из представленных данных, на 30-е сутки ожидаемой консолидации перелома бедренной кости у крыс с экспериментальным остеопорозом при межгрупповом сравнительном анализе толщина кортикального слоя (ТКСп) оказалась статистически значимо выше во второй группе (магниевый имплантат), а минимальная – в третьей, группе сравнения ($N = 9,28$; $p = 0,03$). На 60-е сутки эксперимента показатель ТКСп минимален у животных группы сравнения и достигает максимального уровня во второй группе животных ($N = 11,16$, $p = 0,01$). По сравнению с 30-ми сутками от начала эксперимента ТКСп достоверно уменьшается в первой группе

животных (титановый имплантат) и у животных группы сравнения (соответственно, $z = -2,02$, $p = 0,04$; $z = -2,31$, $p = 0,02$). Во второй группе показатели ТКСП статистически значимо не изменяются ($z = -2,02$; $p = 0,04$; $z = -2,31$; $p = 0,02$ соответственно).

Таблица 5.2 – Морфометрические характеристики рентгеновских изображений костной ткани у экспериментальных групп животных на 30-е и 60-е сутки эксперимента, Ме [Q₂₅; Q₇₅]

| Параметр | Время, сутки | Группа | | | Н-критерий |
|-----------------------------|--------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| | | первая (Ti) | вторая (Mg) | сравнения | |
| ТКСп, мм | 30-е | 1,23 [1,03; 1,45] | 1,06 [1,03; 1,08] | 0,86 [0,81; 0,89] | H = 9,28, $p = 0,03$ |
| | 60-е | 0,79 [0,65; 1,01]* | 1,06 [1,05; 1,09] | 0,37 [0,35; 0,43]* | H = 11,16, $p = 0,01$ |
| КМС, отн. | 30-е | 0,49 [0,38; 0,60] | 0,85 [0,77; 0,89] | 0,72 [0,60; 0,81] | H = 13,81, $p = 0,003$ |
| | 60-е | 0,39 [0,36; 0,46] | 0,68 [0,58; 0,80] | 0,45 [0,41; 0,49]* | H = 9,07, $p = 0,03$ |
| ТКСп / ТКСи, отн. | 30-е | 1,29 [1,13; 1,50] | 1,16 [1,13; 1,23] | 1,19 [1,01; 1,31] | H = 7,91, $p = 0,04$ |
| | 60-е | 1,31 [1,22; 1,50] | 1,08 [1,03; 1,17] | 1,17 [1,06; 1,25] | H = 10,94, $p = 0,01$ |
| ШСМ, мм | 30-е | 1,35 [1,17; 1,58] | 0,60 [0,56; 0,66] | – | H = 15,21, $p = 0,002$ |
| | 60-е | 1,44 [1,42; 1,47] | 0,83 [0,78; 0,85]* | – | H = 13,86, $p = 0,003$ |
| ОП-КСп, ОЕ | 30-е | 140,59 [127,00; 159,47] | 164,34 [157,70; 171,23] | 172,98 [154,98; 182,56] | H = 7,04, $p = 0,07$ |
| | 60-е | 117,04 [107,16; 125,83]* | 155,51 [143,53; 168,93]* | 219,44 [195,33; 233,48]* | H = 12,37, $p = 0,006$ |
| ОП-КСп / ОП-КСи, отн. | 30-е | 70,33 [65,72; 77,35] | 99,99 [96,16; 102,10] | 90,33 [86,03; 92,64] | H = 10,70, $p = 0,01$ |
| | 60-е | 72,05 [67,19; 73,78] | 114,35 [107,79; 123,27]* | 109,19 [100,77; 114,11]* | H = 9,28, $p = 0,03$ |

*Различия статистически значимы по сравнению с 30-м днем эксперимента, $p < 0,05$.

Наиболее высокие значения кортикально-медуллярного соотношения (КМС) среди групп животных с остеосинтезом на 30-е сутки наблюдения обнаружены у животных с магниевыми имплантатами ($N = 13,81$, $p = 0,003$), без достоверности различий с животными группы сравнения ($z = 1,00$, $p = 0,5$). Минимальное значение КМС при межгрупповом сравнении зафиксировано у животных с титановыми имплантатами ($N = 13,81$, $p = 0,003$). На 60-е сутки статистически значимое снижение КМС установлено у животных группы сравнения ($z = -2,31$, $p = 0,02$). Сравнение динамики изменения показателей КМС на 30-е и 60-е сутки у животных первой и второй групп демонстрирует отсутствие достоверных различий (соответственно, $z = -1,18$, $p = 0,25$; $z = -1,14$, $p = 0,23$).

Анализ соотношений величин кортикального слоя в зоне перелома и на противоположной интактной бедренной кости (ТКСп/ТКСи), показал, что на 30-е сутки наблюдения за процессами консолидации перелома его максимальное значение наблюдается у животных первой группы, а минимальное во второй (при наличии кальций-фосфатного покрытия) ($N = 7,91$, $p = 0,04$), и оно статистически значимо не отличается от значений, полученных в группе сравнения ($z = 1,02$, $p = 0,3$). На 60-й день наблюдения сохраняется выявленная динамика ТКСп/ТКСи: его максимальные значения наблюдаются в первой группе, а минимальные во второй ($N = 10,94$, $p = 0,01$). В отличие от показателей КМС, не установлена динамика значений ТКСп/ТКСи на 60-е сутки по сравнению с 30-ми сутками эксперимента ни в одной из групп животных ($p > 0,05$).

Ширина склеротической муфты (ШСМ) в области интрамедуллярного имплантата на 30-е сутки эксперимента была статистически значимо выше у животных первой группы (с титановыми имплантатами), а минимальное значение ШСМ установлено во второй группе ($N = 15,21$, $p = 0,002$). К 60-му дню наблюдения отмечено расширение остеосклеротической зоны вдоль имплантата у животных второй группы (с магниевым имплантатом) ($z = 2,31$, $p = 0,02$ соответственно). Тем не менее наибольшими значения ШСМ остаются у животных первой группы ($N = 13,86$, $p = 0,003$).

Показатели оптической плотности кортикального слоя (ОП-КСп) к 30-м суткам наблюдения не имеют статистически значимых различий между всеми тремя группами животных, включая группу сравнения ($N = 7,04$, $p = 0,07$). На 60-е сутки проведения эксперимента отмечено повышение показателя ОП-КСп в динамике относительно 30-го дня в группе сравнения ($z = 2,39$, $p = 0,01$) и снижение его у животных первой и второй групп ($z = -2,41$; $p = 0,01$; $z = -2,02$; $p = 0,04$ соответственно).

Показатели отношения оптических плотностей в зоне консолидации перелома и на интактной конечности (ОП-КСп/ОП-Кси) на 30-е сутки были достоверно выше во второй группе животных относительно обеих других групп ($N = 10,70$, $p = 0,01$). Повышение этих показателей к 60-му дню наблюдения по сравнению с 30-м установлено во второй группе и в группе сравнения ($z = 2,31$, $p = 0,02$; $z = 2,31$, $p = 0,02$ соответственно). В первой группе ОП-КСп/ОП-Кси не имеет статистически значимых различий по сравнению с 30-ми сутками наблюдения ($z = 0,57$, $p = 0,6$) и практически демонстрирует наиболее низкие значения относительно всех групп животных, включая группу сравнения ($N = 9,28$, $p = 0,03$).

В данном исследовании изучены аспекты рентгеноморфологической динамики в области консолидации перелома диафиза бедренной кости у крыс с экспериментальным глюкокортикоидным остеопорозом на фоне металлоостеосинтеза с применением имплантатов различного состава. При использовании для остеосинтеза классического имплантата из сплава титана к 30-му дню эксперимента наблюдаются признаки периостальной и эндостальной реакции, сопровождающиеся неадаптивной остеоинтеграцией. В пользу последнего процесса свидетельствуют документированные утолщения кортикального слоя кости с формированием склеротической муфты и сравнительно более низкие темпы регенерации в области перелома, поскольку на 30-е сутки в условиях титанового остеосинтеза не наблюдается формирование полноценной костной мозоли. Реакция периоста при остеосинтезе титановым штифтом сохраняется и на более поздних стадиях остеоинтеграции. Так, на 60-е сутки отмечаются утолщение и бахромчатость рентгенологической тени надкостницы, утолщение кортикального слоя.

Существуют доказательства возможной классической воспалительной реакции при консолидации перелома с помощью обнаружения на рентгенограммах признаков расширения кортикальной тени трубчатой кости [377]. Несмотря на установленную инертность титановых сплавов, в ряде исследований были показаны провоспалительные свойства титана и продукта его биотрансформации – оксида титана (TiO_2), реализующиеся через трансформационный фактор роста ($TGF\beta$), фактор некроза опухоли, интерлейкина-1, -8 [378–380].

Можно предположить, что формирование склеротической муфты вокруг имплантата осуществляется за счет активации остеокластической резорбции через паттерны врожденного иммунитета [379]. Кроме того, известно, что в присутствии $TGF\beta$

титан ингибирует экспрессию коллагена, что приводит к дефициту доменов минерализации [381]. Это в конечном итоге препятствует образованию полноценной костной ткани, вместо которой формируется грубоволокнистая некальцинированная строма вокруг имплантата. Особые последствия использования классических титановых покрытий ожидаемы при нарушении минеральной плотности костной ткани при остеопорозе, что было продемонстрировано в нашем исследовании.

Наблюдаемое в динамике снижение оптической плотности кортикального слоя у животных с воспроизведенным переломом бедренной кости при остеопорозе при использовании для остеосинтеза титановых имплантатов отражает низкие темпы кальцинации костной ткани. Полученные результаты согласуются с данными ряда исследований, показавших более низкие значения плотности кортикальной кости на 30-е и 60-е сутки эксперимента при использовании металлоконструкций без покрытия [334].

Особое внимание следует обратить на результаты, полученные в группе животных, у которых остеосинтез выполнен с использованием магниевых имплантатов с композиционным кальций-фосфатным покрытием. Так, на 30-е сутки консолидации перелома у животных этой группы обнаружена минимальная периостальная реакция в зоне консолидации перелома с одновременно быстрыми темпами формирования костной мозоли. Это свидетельствует о высоких темпах остеоинтеграции и регенерации костной ткани и согласуется с исследованиями, показавшими превосходные остеоинтегративные и прорегенераторные свойства имплантатов на основе магния именно при остеопоретических переломах [382]. Высокая скорость регенерации при использовании магниевых сплавов в основе имплантата обусловлена стимулирующим влиянием ионов магния на остеогенную дифференцировку стволовых клеток костного мозга и надкостницы [370].

За счет активной остеоинтеграции магниевых имплантатов на 60-е сутки формируется полноценный кальциевый «футляр». Это обусловлено прямым стимулирующим действием ионов магния на экспрессию остеобластами щелочной фосфатазы и скоростью минерализации внеклеточного матрикса вокруг имплантата [383]. При этом виде остеосинтеза наблюдаются сравнительно более низкие показатели параимплантатного остеосклероза, практически отсутствует расширение медуллярного канала и утолщение надкостницы.

Остеосклеротическая муфта, как было показано в исследовании, согласно данным морфометрии рентгеновских изображений для магниевого имплантата с ККФПМ20-О(У3), формируется на 60-е сутки, имеет значимо более низкую ширину по сравнению с ситуацией для классических титановых имплантатов. Применение магниевых имплантатов сопровождается высокими показателями оптической плотности костной ткани уже на 30-е сутки и продолжает увеличиваться к 60-му дню консолидации кости. Возможно, более быстрые и оптимальные по сравнению с другими имплантатами процессы консолидации перелома обусловлены свойствами магния по отношению к образованию коллагена I типа, являющегося одним из ведущих доменов физиологической минерализации [375]. Кроме того, магний обеспечивает посттрансляционную модификацию коллагеновой фибриллы за счет связывания с доменом I интегрин $\alpha 1$ [384].

Как известно, формирование полноценной костной ткани осуществляется за счет образования фибриллярных доменов из коллагена I типа, ионов кальция и органического пирофосфата. Таким образом, результаты проведенного исследования подтверждают остеопротективную роль магниевых имплантатов при остеопоретических переломах, в том числе данные, полученные другими исследователями [384].

Изучение рентгеноморфологических особенностей консолидации перелома диафиза бедренной кости при экспериментальном остеопорозе на фоне интрамедуллярного остеосинтеза титановыми и магниевыми имплантатами показало, что наиболее высокие темпы и одновременно сбалансированные процессы регенерации костной ткани наблюдаются при остеосинтезе с использованием магниевых имплантатов. В условиях остеопороза применение магниевых имплантатов способствует значимому приросту плотности костной ткани в условиях экспериментального остеопороза, не сопровождается воспалительной неадаптивной реакцией кортикального слоя кости. Магниевые имплантаты обладают остеointegrативными и остеорегенеративными свойствами. Результаты исследования подтверждают общую концепцию использования имплантатов с биоактивными свойствами для применения при остеопоретических переломах костей.

5.4 Биоактивные титановые имплантаты, полученные с помощью аддитивной технологии

Аддитивные технологии обеспечивают производство деталей сложной геометрической формы по трехмерной компьютерной модели путем последовательного, послойного нанесения (добавления) необходимого «строительного» материала [385–387]. Технологии аддитивного лазерного спекания и лазерного плавления (3D-печать) позволяют сохранять достоинства традиционных металлических компонентов и расширить возможность применения керамических материалов, используя при этом индивидуальный подход к пациенту. Принцип действия таких технологий противоположен традиционным способам изготовления изделий, так называемым технологиям «вычитания»: механической металлообработке, прессовке, штамповке, литью. Аддитивные технологии позволяют быстро производить продукцию сложной геометрической формы, которую либо невозможно/проблематично изготовить с помощью традиционных производственных технологий, либо которая требуется в малых объемах. Сложная конфигурация изделий (к примеру, деталей с полостями и скрытыми внутренними элементами, сетчатыми конструкциями и оригинальным рельефом), которую нельзя получить станочной обработкой, может быть реализована селективным нанесением материала. Использование аддитивных технологий позволит разработать и реализовать принцип индивидуального подхода в изготовлении имплантата с учетом специфики перелома у пациента. Нанесение керамикоподобного биоактивного кальций-фосфатного покрытия обеспечивает усиление остеогенеза и тем самым оптимизирует процесс лечения и сокращает как время пребывания пациента в стационаре, так и период реабилитации.

Одним из материалов, применяемых для изготовления элементов изделий для остеосинтеза, является титановый сплав Ti6Al4V, зарубежный аналог титанового сплава BT6. Порошок данного титанового сплава используется как для производства облегченных единичных изделий или небольших партий для аэрокосмической и автомобильной промышленности, так и для изготовления имплантатов и компонентов в медицине. Возможность модификации поверхности титановых сплавов методом ПЭО с целью создания биоактивных кальций-фосфатных покрытий на основе аддитивной технологии открывает широкие перспективы для их клинического использования в персонализированной медицине.

Формирование образцов из порошка титанового сплава Ti6Al4V проводилось на установке EOSINT M280 методом селективного лазерного плавления. Внешний вид и элементный состав исходного, без очистки поверхности от сферических частиц порошка, образца представлен на рисунке 5.16. Согласно данным СЭМ, поверхность состоит из Ti (93 масс. %), Al (5 масс. %), V (2 масс. %).

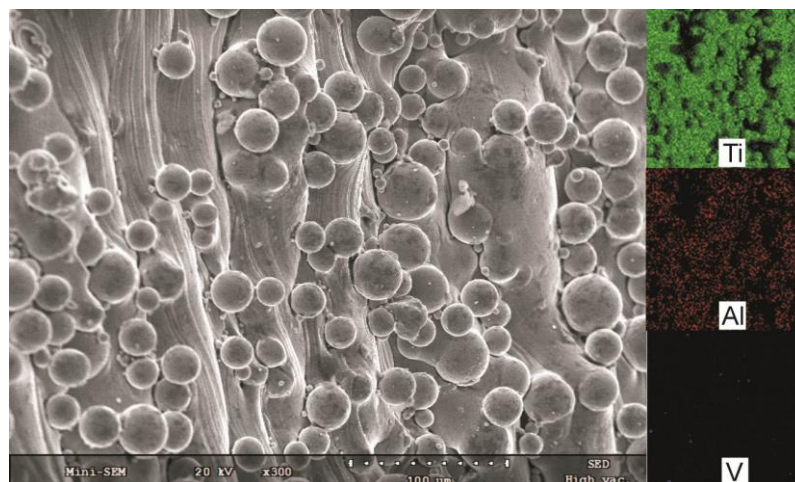


Рисунок 5.16 – СЭМ-изображение и элементный анализ поверхности образца, полученного по аддитивной технологии

Формирование ПЭО-покрытия на титановом образце, сформированного по аддитивной технологии, осуществлялось в ацетатсодержащем электролите с добавлением двузамещенного фосфата натрия в монополярном режиме ПЭО. Для сравнения на рисунке 5.17 приведены режимы формирования кальций-фосфатных покрытий на образцах, полученных методом литья и аддитивным способом. Существенных различий при формировании ПЭО-покрытий выявлено не было. В зависимости от применяемого материала полученные ПЭО-покрытия обозначены далее, соответственно, на образце литейного титанового сплава BT6 – КФТ6; на образце, полученном по аддитивной технологии из порошка титанового сплава Ti6Al4V, – КФТ3d.

Для установления возможных различий были изготовлены поперечные шлифы ПЭО-покрытий на титановых образцах, полученных различными технологиями (литьем (рисунок 5.18а) и аддитивным способом (рисунок 5.18б)). Существенных различий в структуре покрытий КФТ6 и КФТ3d не выявлено. Элементный состав кальций-фосфатных ПЭО-покрытий приведен в таблице 5.3. Внешний вид покрытий КФТ3d представлен на рисунке 5.19.

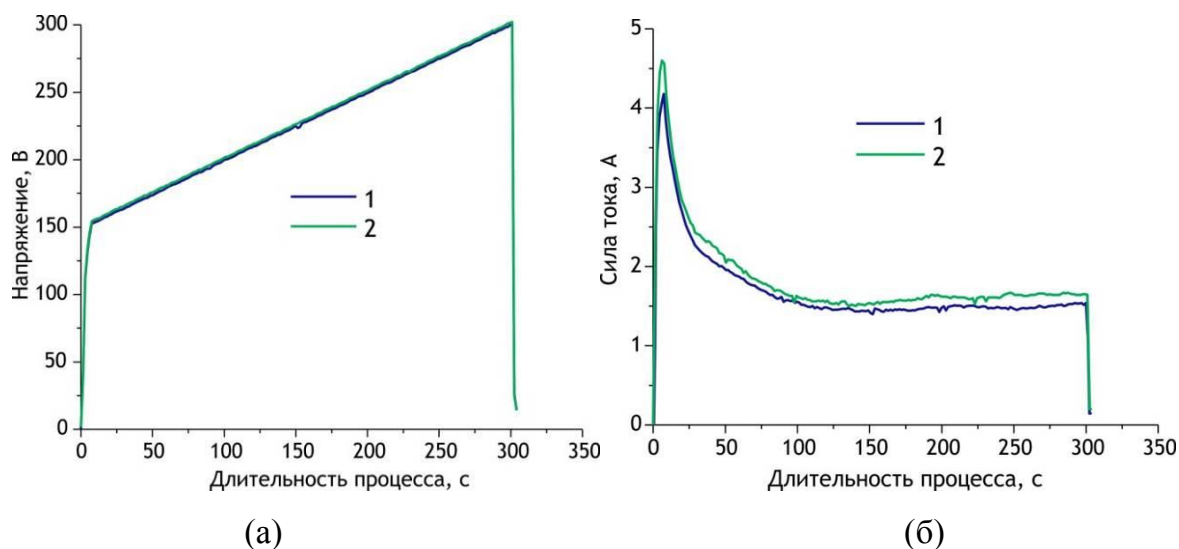


Рисунок 5.17 –Изменения напряжения и тока в процессе ПЭО образцов:
1 – литьевого сплава; 2 – сформированного по аддитивной технологии

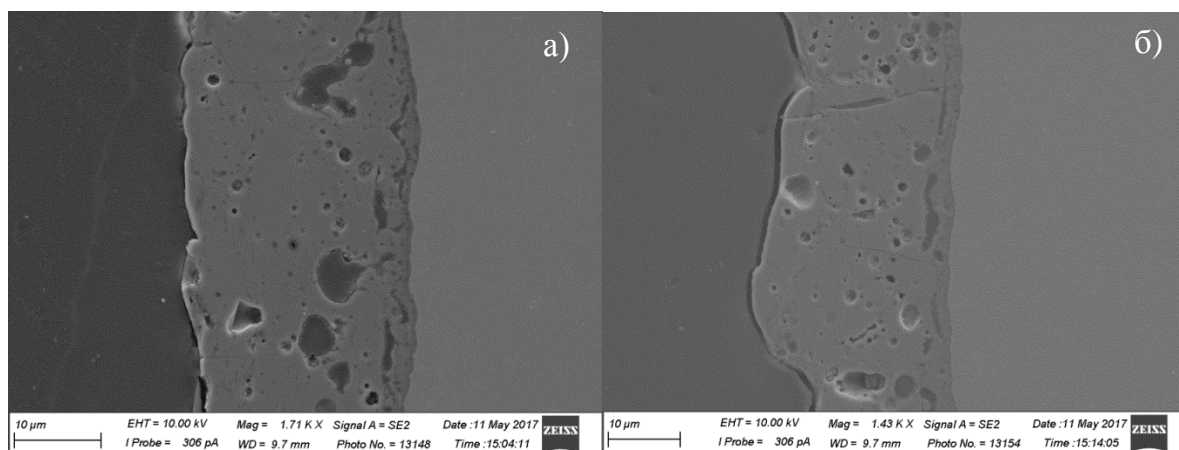


Рисунок 5.18 - СЭМ-изображения поверхности поперечного шлифа покрытий
КФТ6 (а) и КФТ3d (б)

Таблица 5.3 – Элементный состав ПЭО-покрытий на титановых сплавах

| Вид кальций-фосфатного ПЭО-покрытия | O | Ti | P | Ca | V | Al |
|-------------------------------------|------|------|------|-----|-----|-----|
| КФТ6 | 41,9 | 32,4 | 14,3 | 8,3 | 2,1 | 1 |
| КФТ3d | 40,9 | 33 | 14,7 | 8,5 | 2 | 0,9 |

Для оценки биологической активности образцов с ПЭО-покрытием использовали выдержку исследуемых образцов в среде, имитирующей по ионному составу плазму крови человека. На рисунке 5.20 представлены СЭМ-изображения титановых образцов с КФТ3d-покрытием до и после проведения испытаний в SBF-растворе. После выдержки покрытий в насыщенном по ионам кальция и фосфат-ионам растворе происходит минерализация и осаждение кристаллов кальций-фосфатных соединений на активных

центрах поверхности покрытия. В результате экспериментов установлено, что в среде SBF кристаллы гидроксиапатита на поверхности КФТЗd-покрытия формируются не по всей поверхности, а лишь на отдельных участках (рисунок 5.20). Представленные данные свидетельствуют о неоднородном распределении соединений, обеспечивающих биологическую активность поверхности. В данном случае возникает необходимость в активации поверхности для ускорения образования гидроксиапатита. Это можно сделать при помощи обработки изделий в щелочных растворах для образования на поверхности покрытия свободных гидроксильных групп, ускоряющих процесс формирования гидроксиапатита.

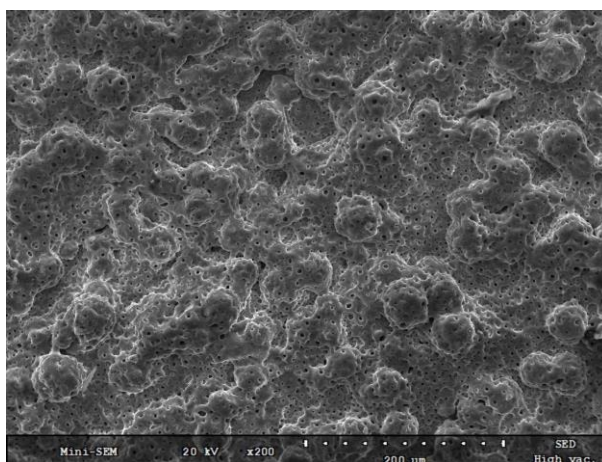


Рисунок 5.19 – СЭМ-изображение поверхности КФТЗd-покрытия

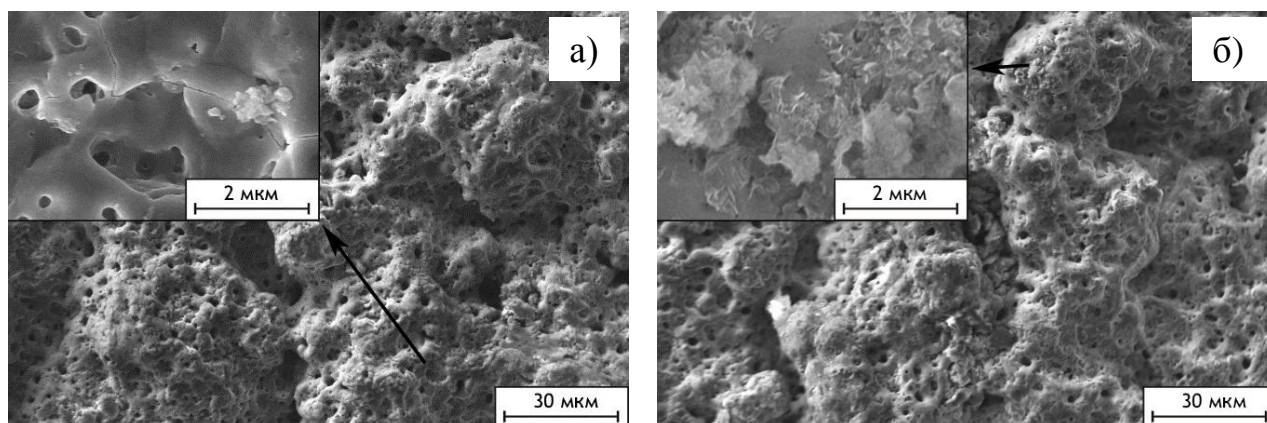


Рисунок 5.20 – СЭМ-изображения поверхности КФТЗd-покрытия до (а) и после (б) проведения испытаний в SBF-растворе в течение 30 сут

Тестирование цитотоксичности образцов проводили путем идентификации флуоресцентными красителями погибших гепатоцитов методом проточной цитометрии. Установлено, что количество погибших клеток было выше при их контакте с коллагеном (контроль), чем при экспозиции титанового имплантата с КФТЗd-покрытием (рисунок 5.21).

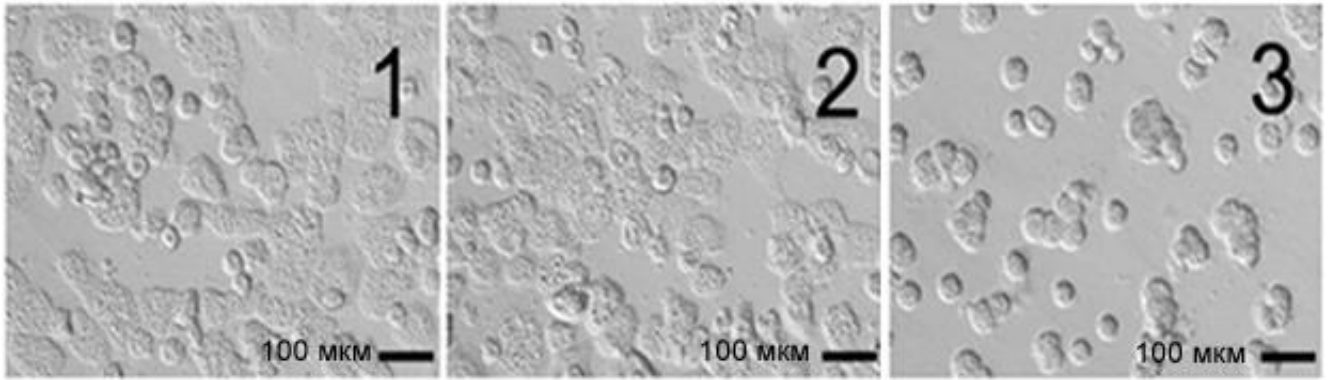


Рисунок 5.21 – Гепатоциты после контакта с коллагеном: 1 – одни сутки инкубации, контроль; 2 – 4 суток инкубации, контроль; 3 – 4 суток инкубации, образцы с КФТ3d-покрытием

Дермальные фибробласты в присутствии исследуемых образцов адгезировали к поверхности имплантата. Индекс адгезии через 24 ч после посева клеток составил в контрольной культуре – 99 %; титанового имплантата с КФТ3d-покрытием – 69,8 %. При совместном инкубировании с КФТ3d-образцом обнаруживались отдельно расположенные фибробласты округлой формы, с короткими отростками и грубозернистой цитоплазмой (рисунок 5.22).

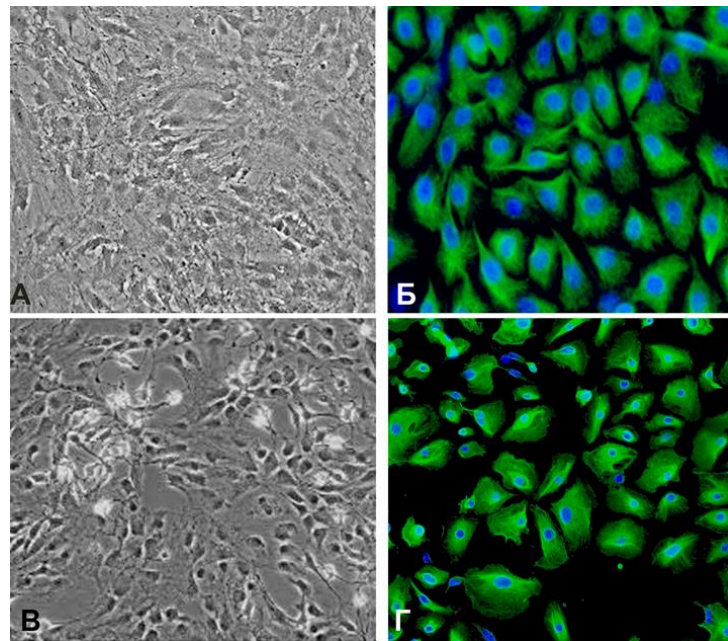


Рисунок 5.22 – Фибробласты на 14 сутки после контакта с коллагеном (а, б) и образцами с КФТ3d-покрытием (в, г). Фазово-контрастная микроскопия $\times 10$ (а, в); конфокальная лазерная сканирующая микроскопия, синий цвет – окраска ядер DAPI, зеленый – моноклональные антитела на наличие актина (б, г)

На протяжении 14 сут клетки сохраняли присущие дермальным фибробластам форму, размеры, расположение и размеры ядра и структуру цитоплазмы (рисунок 5.22). Плотность монослоя в непосредственной близости от образцов не отличалась от таковой в отдаленных зонах. Вместе с тем в конце этого периода при инкубации титанового имплантата с КФТЗd-покрытием в монослое обнаруживались отдельные небольшие участки, где фиксировались клетки с нарушенными контактами (рисунок 5.22в). На препаратах, окрашенных на наличие актина, также наблюдалось небольшое разрежение монослоя клеток, однако цитоплазма фибробластов оставалась гомогенной, ядра сохраняли форму, размеры и структуру (рисунок 5.22г).

Установлено, что имплантаты с КФТЗd-покрытием обладают меньшим цитотоксическим эффектом, чем в контрольной группе.

Проведенные исследования по формированию биоактивного покрытия на поверхности титанового имплантата, полученного методом аддитивной технологии, показали перспективность предлагаемых методов для нужд персонализированной медицины. Наличие системы развитых пор благоприятно для врастания в них костной ткани и формирования более прочного соединения имплантата с костью. Установлено, что на КФТЗd-покрытии после пребывания в искусственном физиологическом растворе образуется гидроксиапатит, что подтверждает биоактивность поверхности. При тестировании с применением гепатоцитов имплантаты с биоактивным покрытием, полученным по аддитивной технологии, не проявляли цитотоксического эффекта. Обнаруженная способность дермальных фибробластов адгезироваться к поверхности кальций-фосфатного покрытия, распластываться на ней и образовывать монослой позволяет предположить хорошую биосовместимость имплантата.

5.5 Разработка способов модификации поверхности ПЭО-покрытий с использованием лекарственных препаратов

Повышение эффективности процесса формирования костной ткани при использовании биоактивных покрытий, формируемых методом плазменного электролитического оксидирования, может быть осуществлено за счет обработки дополнительными функциональными материалами. В качестве последних могут выступать лекарственные препараты (ЛП), вводимые в пористую часть ПЭО-покрытия, например холекальциферол, или колекальциферол (витамин D3), и стронция ранелат. Холекальциферол ($C_{27}H_{44}O$) – это жирорастворимый витамин, предназначенный для

регулирования метаболизма кальция и фосфатов, что способствует минерализации и росту костной ткани. Стронция ранелат ($C_{12}H_6N_2O_8SSr_2$) представляет собой новый антиостеопоротический препарат с двойным режимом действия. Во-первых, он стимулирует образование костной ткани, образование коллагена и репликацию предшественников остеобластов. Во-вторых, снижает резорбцию костной ткани путем подавления дифференцировки остеокластов и их резорбтивной активности. Для экспериментов были выбраны препараты на основе холекальциферола – Аквадетрим® и стронция ранелата – Бивалос®. Введение препаратов в состав биоактивных покрытий (КФМ8-покрытие) может быть осуществлено путем заполнения пористой части гетерооксидного слоя, например, путем импрегнирования.

В таблице 5.4 представлены условия импрегнирования ЛП. Для снижения скорости протекания коррозионного процесса и дозированного выхода лекарственного препарата из пор после импрегнирования на поверхность ПЭО-слоя был нанесен фторполимер. Нанесение УПТФЭ (торговая марка Форум®) осуществлялось методом, описанным в пп. 2.2.4, *Формирование композиционных покрытий методом распыления*, как с термической обработкой, так и без нее (таблица 5.4).

Внедрение витамина D3 в пористую часть оценивали по содержанию холекальциферола, растворенного за 15–20 мин в гексане (растворитель). Количество растворенного холекальциферола определяли методом жидкостной хроматографии на приборе Shimadzu LC-20. По результатам анализа хроматограмм и пиков УФ-спектров ($t_R \approx 6,0$ мин) образцов с холекальциферолом в сравнении с исходным ЛП Аквадетрим® (стандарт) установлено, что холикальцеферол входит в состав покрытия в исходном состоянии (рисунок 5.23). Характерный максимум поглощения при 265 нм [388] (рисунок 5.23б) свидетельствует о наличии витамина D3 в составе покрытия. Количественный анализ (таблица 5.5) позволяет оценить влияние способа внедрения ЛП на количество холекальциферола в покрытии. Повышенное количество ЛП в образцах, полученных методом окунания, по сравнению с методом центрифугирования обусловлено тем, что препарат не только входит в поры, но и распределен по поверхности. В образцах № 4 и № 5 количество холекальциферола на уровне фона. Это обусловлено незначительным выходом ЛП из пор в силу высокой герметичности полимерных пробок, образованных таким способом.

Таблица 5.4 – Условия импрегнирования лекарственных препаратов

| Номер образца | Лекарственный препарат | Способ внедрения ЛП | Нанесение фторполимера | Термическая обработка |
|---------------|------------------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------|
| 1 | Холекальциферол | Центрифугирование | – | – |
| 2 | | Окунание | – | – |
| 3 | | Окунание | + | – |
| 4 | | Центрифугирование | + | + |
| 5 | | Окунание | + | + |
| 6 | Стронция ранелат | Электрофоретическое осаждение | – | – |
| 7 | | Электрофоретическое осаждение | + | + |
| 8 | | Окунание | – | – |
| 9 | | Окунание | + | + |

В отличие от Аквадетрима[®], готового препарата-раствора, Бивалос[®] в исходном состоянии является порошком, из которого готовили суспензию. Для внедрения стронция ранелата методом электрофоретического осаждения использовалась суспензия с концентрацией частиц 4 г/л.

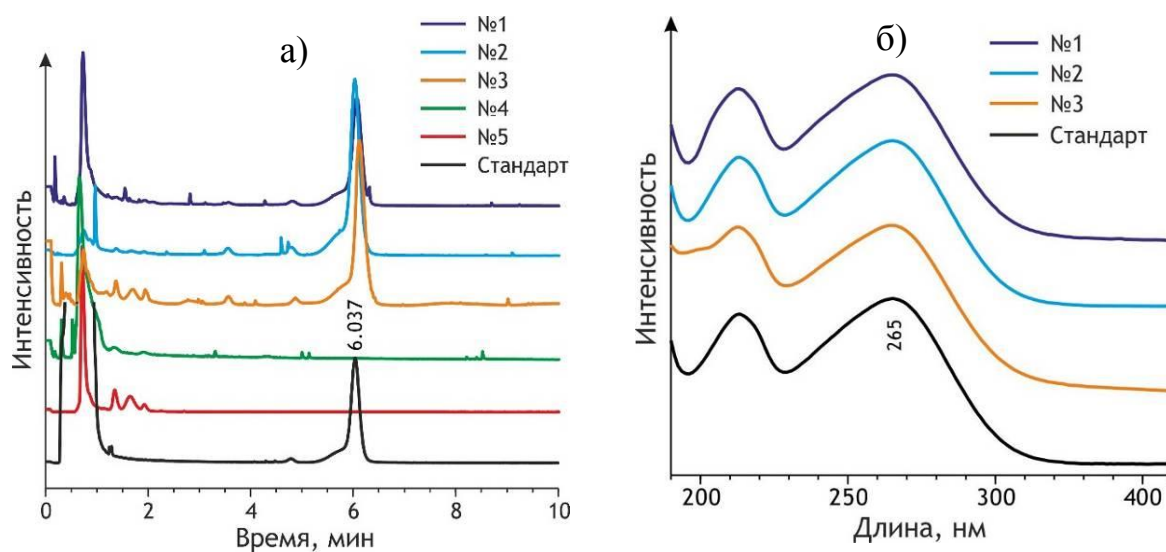


Рисунок 5.23 – Хроматограммы (а) и УФ-спектр пика (б) для стандарта и образцов с импрегнированным витамином D3. Цифрами обозначены образцы согласно таблице 5.4

Размер и заряд частиц в получившейся суспензии измеряли на универсальном анализаторе ZetasizerNano ZS методом динамического светорассеяния. Гидродинамический диаметр агломератов частиц суспензии составил $3,7 \pm 1$ мкм, а их ζ -потенциал $-24,1$ мВ.

Таблица 5.5 – Содержание холекальциферола в растворителе после выдержки в нем образца с покрытием в течение 20 мин

| Номер образца | Способ внедрение лекарственного препарата | Количество холекальциферола мкг/см ² |
|----------------------------------|---|---|
| <i>Без термической обработки</i> | | |
| 1 | Центрифугирование | 0,23 |
| 2 | Окувание | 0,76 |
| 3 | Окувание с последующим нанесением полимера | 0,67 |
| <i>С термической обработкой</i> | | |
| 4 | Центрифугирование с последующим нанесением полимера | 0,0 |
| 5 | Окувание с последующим нанесением полимера | Следы |

Внедрение стронция ранелата в пористую часть оценивали по методике [389]. УФ-спектры ($t_R \approx 2,0$ мин) образцов со стронция ранелатом в сравнении с исходным препаратом (стандартом) полностью соответствуют друг другу (рисунок 5.24б), о чем свидетельствует наличие максимума поглощения при 237 нм [390]. Результаты, представленные в таблице 5.6, позволяют оценить влияние способа внедрения на количество стронция ранелата в покрытии и установить влияние обработки фторполимером на скорость выхода ЛП из пор покрытия.

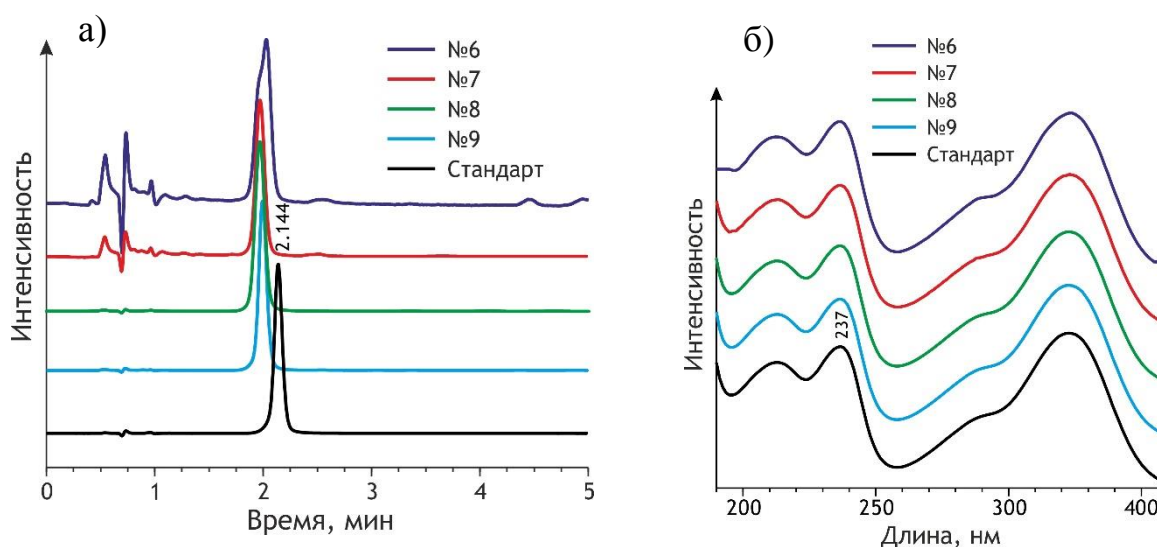


Рисунок 5.24 – Хроматограммы (а) и УФ-спектр пика (б) для стандарта и образцов с импрегнированным стронцием ранелата. Цифрами обозначены образцы согласно таблице 5.4

Таблица 5.6 – Содержание стронция ранелата в растворителе после выдержки в нем образца с покрытием в течение 20 мин

| Номер образца | Способ внедрения лекарственного препарата | Количество стронция ранелата, мкг/см ² |
|----------------------------------|---|---|
| <i>Без термической обработки</i> | | |
| 6 | Электрофоретическое осаждение | 3,25 |
| 8 | Окунание | 36,82 |
| <i>С термической обработкой</i> | | |
| 7 | Электрофоретическое осаждение с последующим нанесением полимера | 2,48 |
| 9 | Окунание с последующим нанесением полимера | 30,16 |

Показано, что биологическая активность имплантата может быть повышена путем импрегнирования в пористую часть КФМ8-покрытия таких лекарственных препаратов, как витамин D3 и стронция ранелат. Произведена количественная оценка эффективности внедрения лекарственных препаратов в зависимости от условий и режимов модификации. Установлено, что оптимальным способом импрегнации лекарственных препаратов в пористую часть КФМ8-покрытий, независимо от вида лекарственного препарата, является метод окунания. Использование данного метода при обработке ПЭО-покрытия ЛП позволяет вводить наибольшее количество вещества в поры гетерооксидного слоя – для холекальциферола более чем в 3 раза по сравнению с центрифугированием и для стронция ранелата в 11 раз по сравнению с электрофоретическим осаждением. Дополнительная обработка УПТФЭ позволяет снизить скорость протекания коррозионного процесса и обеспечить дозированный выход (более чем на 11 %) лекарственного препарата из пор и, соответственно, продлить терапевтический эффект.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что использование ранее разработанных подходов по формированию композиционного биоактивного слоя позволяет обеспечить регулируемое проникновение полимера в поры с образованием поверхности дифференцируемой сплошности. Обработка ПЭО-покрытия полимерным материалом, проникающим в поры покрытия, уменьшает негативное влияние дефектов различного уровня. Такая обработка позволяет на несколько порядков увеличить коррозионную стойкость магниевых сплавов в среде организма. Установлено, что наличие фторполимера в составе ККФПМ8-О(УЗ)-покрытия не препятствует

биологической активности поверхностного слоя, обеспечивая формирование в физиологическом растворе гидроксиапатита и благоприятный клеточный отклик. В результате эксперимента на крысах линии Вистар установлено, что ККФПМ20-О(У3)-покрытие оказывает положительное влияние на остеосинтез при лечении перелома диафиза бедренной кости при экспериментальном остеопорозе. Гидроксиапатит, находящийся в составе биоактивного покрытия, выступает в роли инициатора роста (прекурсора) в процессе образования костной ткани, существенно сокращая период выздоровления.

Предложены подходы по повышению биологической активности имплантатов за счет импрегнации в пористую часть кальций-фосфатных покрытий, полученных методом ПЭО, лекарственных препаратов (витамин D3 и стронция ранелат). Дозированный выход лекарственного препарата из пор осуществляется путем формирования полимерного слоя.

Предложенные подходы по формированию композиционных покрытий на магниевых имплантатах представляют большой интерес для современной персонализированной медицины в разработке новых материалов и технологий изготовления из них изделий.

ГЛАВА 6 МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАЗМЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

6.1 Композиционные покрытия на титановых сплавах

Одним из действенных методов создания защитных покрытий на поверхности деталей и изделий из титана и титановых сплавов в судостроении, машиностроении и атомной энергетике является термическое оксидирование [391]. Промышленностью в настоящее время освоено термическое оксидирование трех основных типов: низкотемпературное, высокотемпературное, оксидирование с засыпкой графитом или песком. Такой метод позволяет получать износостойкие покрытия на деталях узлов трения, антизадирные покрытия для крепежных изделий, антикоррозионные покрытия на деталях, эксплуатируемых в условиях морской воды. Тем не менее термическое оксидирование имеет ряд существенных недостатков. Метод энергоемок, трудоемок, длителен, имеет высокий процент дефектности и брака, а также отсутствует возможность повторного нанесения или восстановления покрытия на деталях, ранее бывших в эксплуатации. Указанные недостатки термического оксидирования, а также возрастающие требования к качеству поверхностного слоя заставляют искать альтернативные методы восстановления защитных свойств покрытий, полученных термическим оксидированием, на изделиях из титана, бывших в эксплуатации.

Одним из наиболее эффективных альтернативных термическому оксидированию методов защиты поверхности изделий (арматуры и механизмов), выполненных из титановых сплавов, является плазменное электролитическое оксидирование [158, 392, 393]. Поверхностные слои, полученные методом ПЭО, обладают рядом практически значимых свойств: коррозионной стойкостью, твердостью и износостойкостью, в сочетании с хорошей адгезией к подложке и возможностью восстановления ранее нанесенных покрытий, а также низкими требованиями к предварительной подготовке поверхности. Все вышеперечисленные особенности ПЭО делают его наиболее вероятной альтернативой термическому окислению, а также дают возможность восстановления защитных свойств покрытий на изделиях, подвергнутых ранее термическому оксидированию.

Основной задачей данного исследования является изучение возможности восстановления защитных свойств покрытий на титановых изделиях, подвергнутых термическому оксидированию и бывших ранее в эксплуатации, методом ПЭО.

6.1.1 Восстановление защитных свойств покрытий на бывших в эксплуатации изделиях судостроительной промышленности из титановых сплавов

Использование режима ПЭО (см. пп. 2.2.2, *Базовые ПЭО-покрытия на титане*) позволило реализовать на границе раздела электролит / оксидная пленка плазменные разряды (первая стадия режима), без которых невозможно формирование ПЭО-покрытия [394, 395]. При меньших значениях напряжения возникновение микрозарядов на поверхности с предварительно нанесенным термическим оксидом затруднено. Последующее постепенное снижение напряжения обеспечивало умеренную интенсивность плазменных микрозарядов на поверхности образца, что способствовало равномерному росту ПЭО-покрытия. Данные изменения тока и напряжения в процессе плазменного оксидирования покрытий представлены на рисунке 6.1.

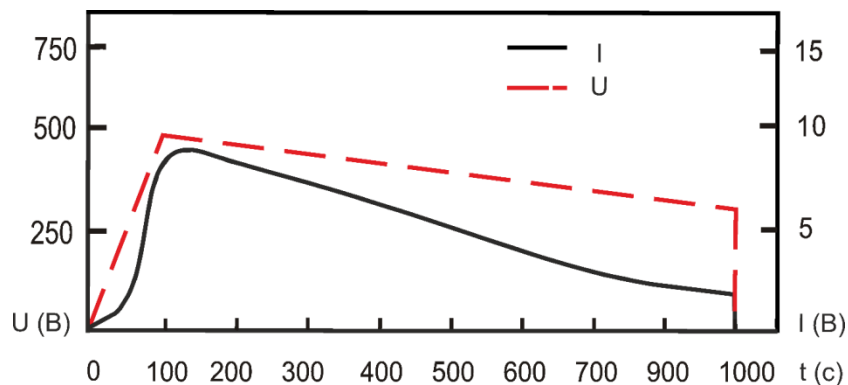


Рисунок 6.1 – Изменения тока I и напряжения U во времени t в процессе ПЭО образца из титана марки ВТ1-0 с покрытием, сформированным методом низкотемпературного термического оксидирования

Оценка восстановления защитных свойств покрытий на бывших в эксплуатации изделиях судового энергетического оборудования проведена на титане марки ВТ1-0 и его сплавах ЗМ и 19.

С целью моделирования износа поверхностного слоя до металла в процессе эксплуатации на покрытие, сформированное методом низкотемпературного термического оксидирования (НТО-покрытие), наносился дефект. Внешний вид НТО-покрытия до и после нанесения дефекта представлен на рисунке 6.2. В результате

обработки НТО-покрытия с дефектом методом плазменного электролитического оксидирования (рисунок 6.2в) визуально наблюдается восстановление защитного поверхностного слоя. В месте нанесенного дефекта образуется покрытие серого цвета с развитой морфологией, характерной для ПЭО-слоев [353, 396, 397]. Далее НТО-покрытие, подвергнутое плазменному электролитическому оксидированию, будем обозначать ВПЭО-покрытие («восстановленное» покрытие).

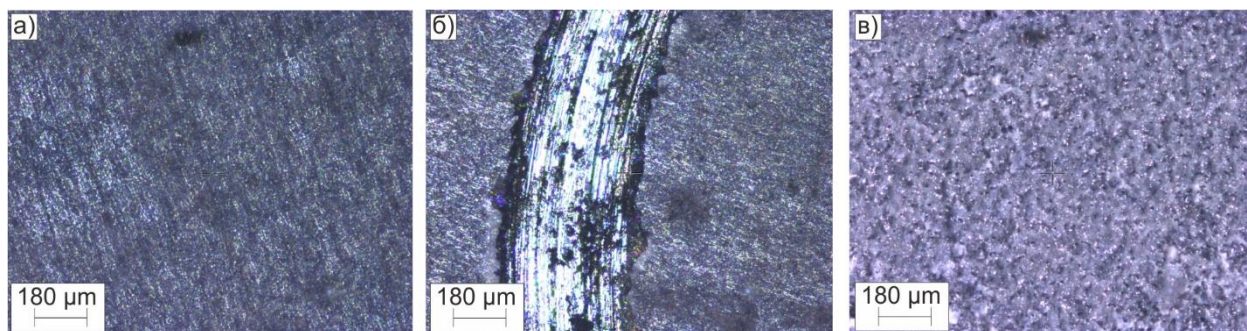


Рисунок 6.2 – Оптические изображения поверхности НТО-покрытия из титана марки ВТ1-0 до (а) и после (б) нанесения дефекта; ВПЭО-покрытия (в)

Исходя из номенклатуры и требований судоремонтного предприятия АО «Дальневосточный завод "Звезда"», покрытия на изделиях из титана марки ВТ1-0 должны соответствовать или превышать по параметрам коррозионной стойкости НТО-покрытия, а из сплавов 3М и 19 – соответствовать или превышать механические характеристики НТО-покрытия. Из титана марки ВТ1-0 изготавливаются изделия, требующие защиты от атмосферной, гидросферной и контактной коррозии примыкающих к ним деталей из стали, меди и сплавов на медной основе, в основном это трубопроводы, фланцы, детали гидроприводов (крышки, планки). А из сплавов 3М и 19 изготавливаются изделия с трущимися поверхностями, такими как комплектующие запорной арматуры (корпуса, шпиндели, кольца резьбовые и т.д.) и гидроприводов (цилиндры, втулки резьбовые, вкладыши и т.д.), крепежные изделия (болты, гайки). Поэтому на титане и его сплавах отработаны режимы формирования ВПЭО- и композиционных покрытий, для ВТ1-0 проведен анализ электрохимических и механических, а для сплавов 3М и 19 – механических характеристик покрытий.

Для более детального изучения структуры формируемых покрытий был использован метод сканирующей электронной микроскопии. По данным СЭМ, слой термического оксида имеет более ровную и сплошную поверхность (рисунок 6.3а) в

сравнении с ПЭО-слоем (рисунок 6.3б). Столь существенные различия в морфологии обусловлены способами формирования этих покрытий. Во время термического оксидирования происходит постепенное насыщение титана кислородом, что приводит к формированию достаточно сплошного покрытия, без видимых пор и трещин на поверхности, в отличие от ПЭО-покрытия, обладающего гораздо более развитой структурой. В процессе ПЭО плазменные разряды после затухания оставляют поры и другие микродефекты, хорошо различимые на рисунке 6.3б. Развитая морфология поверхностного слоя также свидетельствует о полной переработке слоя термического покрытия в процессе ПЭО. Это указывает на правильность подбора режима плазменного электролитического оксидирования.

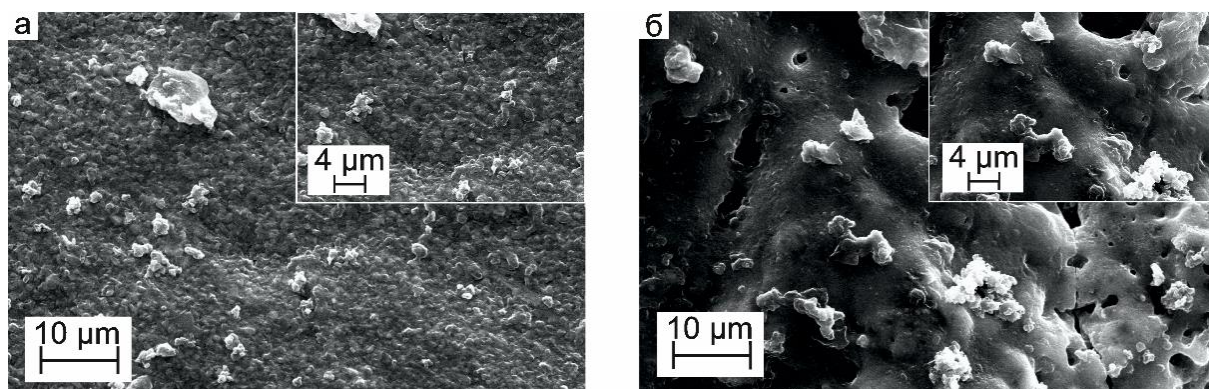


Рисунок 6.3 – СЭМ-изображения поверхности образца из титана марки VT1-0 с НТО- (а) и ВПЭО-покрытием (б)

Анализ данных по толщине поверхностных слоев (таблица 6.1) показывает, что восстановление защитного слоя методом плазменного электролитического оксидирования позволяет увеличить толщину покрытия в 1,7–1,9 раза в сравнении с НТО-покрытием. При этом важно, что прирост покрытия (восстановление защитного слоя) происходит в основном за счет металла основы, а не за счет веществ электролита, транспортируемых на поверхность образца. В результате покрытие «растет» вглубь образца, тем самым не изменяя линейных размеров, что является особенно важным при необходимости соблюдения строгих требований к допускам и посадкам.

Таблица 6.1 – Толщина НТО- и ВПЭО-покрытий у модельных образцов, изготовленных из технически чистого титана VT1-0, титановых сплавов 3М, 19 (мкм)

| Вид покрытия | Титан марки VT1-0 | Сплав 3М | Сплав 19 |
|---------------|-------------------|----------------|----------------|
| НТО-покрытие | $7,6 \pm 1,3$ | $7,0 \pm 0,8$ | $6,7 \pm 1,1$ |
| ВПЭО-покрытие | $13,0 \pm 1,5$ | $12,5 \pm 1,2$ | $13,1 \pm 1,4$ |

Данные рентгенофазового анализа (рисунки 6.4 и 6.5) свидетельствуют о различии фазового состава покрытий, полученных методом НТО и в результате последующей переработки слоя термического оксида методом ПЭО. В состав НТО-покрытия входит рутильная модификация TiO_2 (рисунок 6.4), наличие которой обусловлено высокой температурой (800 °С) и длительностью обработки (1 ч) исходных образцов титана. Это полностью согласуется с данными работы [11].

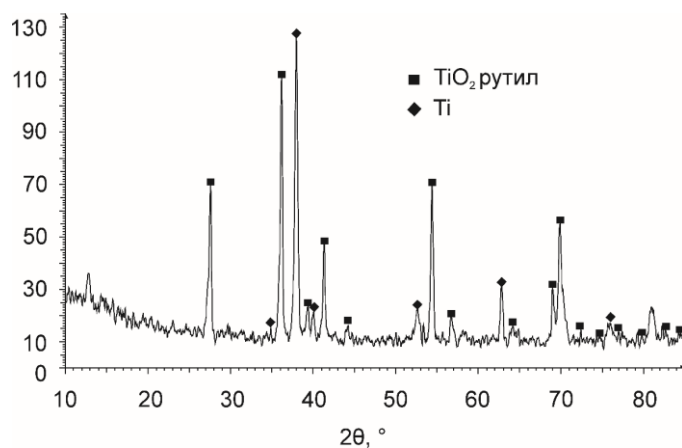


Рисунок 6.4 – Рентгеновская дифрактограмма поверхности образца титана марки VT1-0 с НТО-покрытием

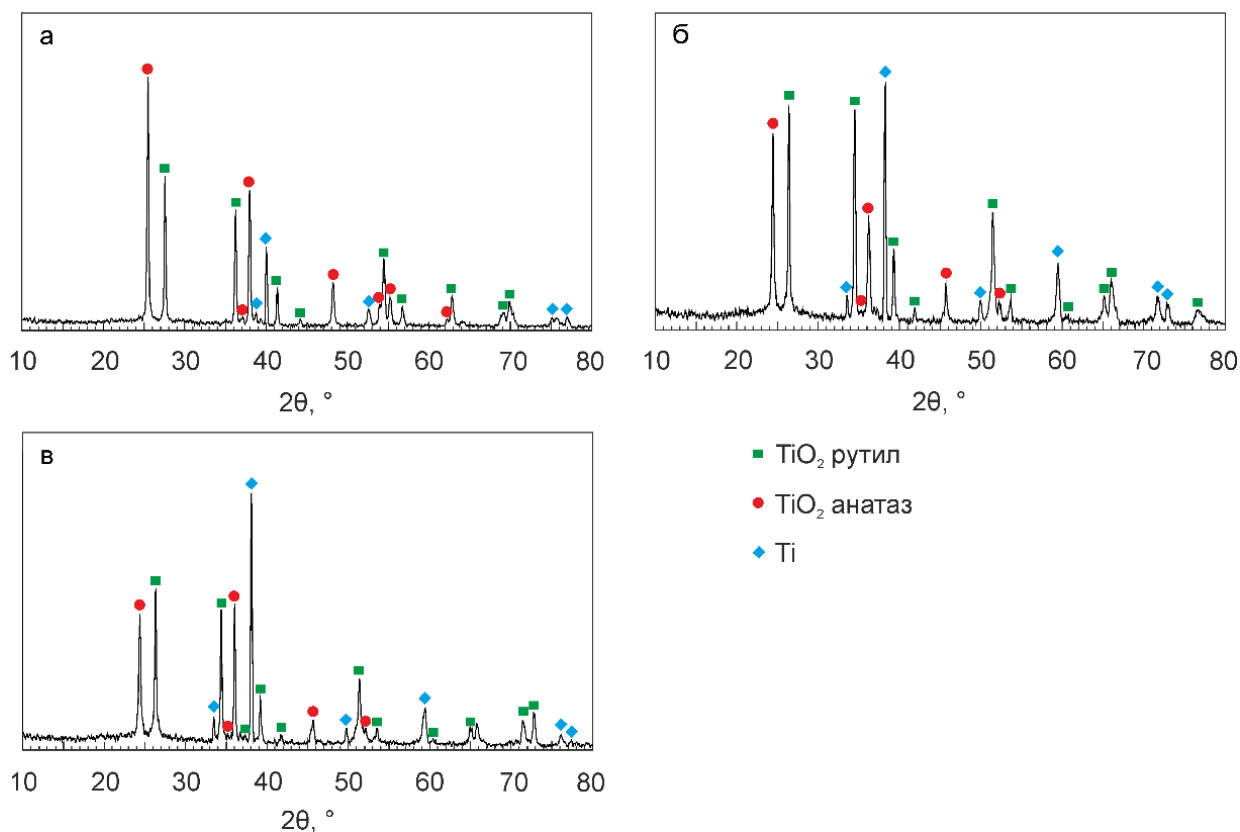


Рисунок 6.5 – Рентгеновские дифрактограммы поверхности образцов с ВПЭО-покрытиями, сформированными на технически чистом титане VT1-0 (а); титановом сплаве 3М (б); титановом сплаве 19 (в)

После обработки слоя термического оксида методом ПЭО в составе покрытия была обнаружена метастабильная фаза диоксида титана – анатаз (рисунок 6.5). Наличие данной фазы характерно для ПЭО-покрытий на титане и титановых сплавах и связано с механизмом протекания процесса плазменного электролитического оксидирования [11]. Несмотря на высокую температуру плазменных разрядов (до 10 000 °С) [398], эти разряды короткоживущие (10–200 мкс), в связи с чем после их затухания зона пробоя резко охлаждается до температуры электролита, что снижает вероятность образования рутильной фазы TiO_2 . Таким образом, данные РФА (рисунки 6.4, 6.5) подтверждают переработку слоя термического оксида в результате процесса ПЭО.

Наличие на дифрактограммах линий металлического титана (рисунки 6.4, 6.5) объясняется низкой поглощающей способностью ПЭО-слоя и проникновением рентгеновских лучей до подложки в процессе проведения анализа.

Согласно анализу данных потенциодинамической поляризации (рисунок 6.6), НТО-покрытие незначительно увеличивает поляризационное сопротивление R_p и несущественно снижает плотность тока коррозии I_C (таблица 6.2) в сравнении с образцом без покрытия.

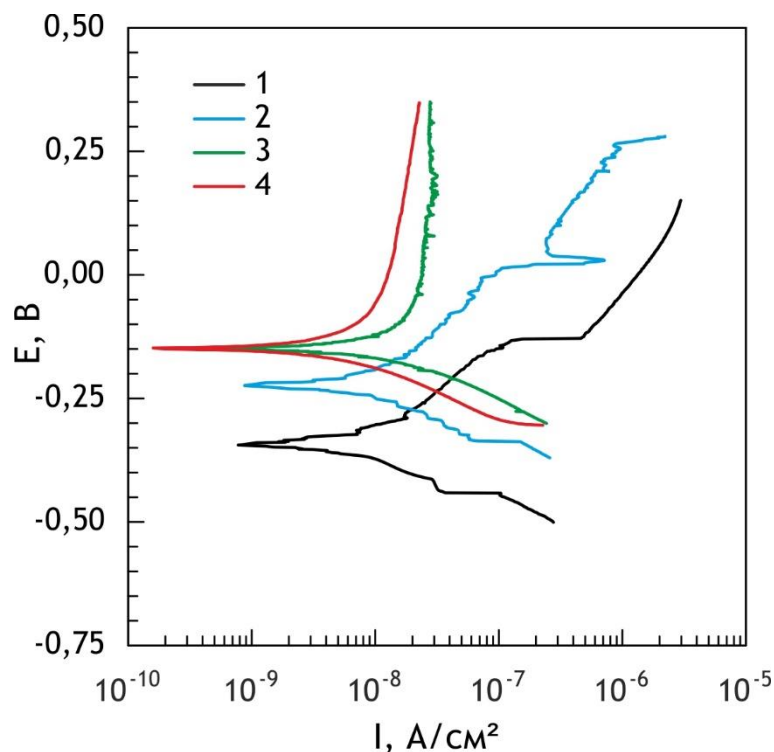


Рисунок 6.6 – Поляризационные кривые образцов из титана VT1-0 с различными видами поверхностной обработки: 1 – без обработки; 2 – НТО-покрытие; 3 – НТО-покрытие с дефектом; 4 – ВПЭО-покрытие

Таблица 6.2 – Основные коррозионные характеристики образцов из титана марки ВТ1-0 с различными видами поверхностной обработки

| Вид покрытия | I_C , А/см ² | R_p , Ом·см ² | E_C , В |
|-------------------------|---------------------------|----------------------------|-----------|
| Без покрытия | $7,0 \cdot 10^{-9}$ | $3,4 \cdot 10^6$ | -0,34 |
| НТО-покрытие | $6,7 \cdot 10^{-9}$ | $4,6 \cdot 10^6$ | -0,17 |
| НТО-покрытие с дефектом | $7,8 \cdot 10^{-9}$ | $3,7 \cdot 10^6$ | -0,22 |
| ВПЭО-покрытие | $4,7 \cdot 10^{-9}$ | $7,3 \cdot 10^6$ | -0,15 |

После нанесения дефекта на поверхность НТО-покрытия происходит заметное снижение коррозионных характеристик защитного слоя (рисунок 6.6, таблица 6.2), связанное с нарушением его сплошности. При этом значения поляризационного сопротивления R_p и плотности тока коррозии I_C приближаются к значениям данных параметров у образца без покрытия (таблица 6.2). Потенциал свободной коррозии E_C также снижается после нанесения дефекта и имеет промежуточные значения между потенциалами свободной коррозии материала без покрытия и НТО-покрытия, что также является следствием нарушения целостности первоначального поверхностного слоя (рисунок 6.6, таблица 3.23).

Последующая модификация покрытия методом ПЭО позволяет увеличить значения R_p и снизить I_C в 1,4 раза в сравнении с НТО-покрытием, что, в свою очередь, существенно снижает интенсивность гальванической коррозии при контакте титана в коррозионной среде с другими металлами. Также наблюдается облагораживание потенциала свободной коррозии E_C для ПЭО-покрытий в сравнении со слоем термического оксида (рисунок 6.6, таблица 6.2) вследствие увеличения сплошности и толщины барьерного слоя после процесса ПЭО. Таким образом, переработка термически полученного оксида на поверхности титана методом плазменного электролитического оксидирования не только восстанавливает, но и повышает коррозионные свойства защитного слоя.

Поведение заряда на границе раздела покрытие/электролит для титана марки ВТ1-0 с различными видами поверхностной обработки было изучено методами электрохимической импедансной спектроскопии (рисунок 6.7).

На диаграммах Бode спектр для образца ВТ1-0 без покрытия имеет один перегиб в области средних и низких частот с минимумом фазового угла -82° , соответствующий

одной временной константе (рисунок 6.7б). Присутствие данной константы на графике обусловлено наличием на поверхности титана слоя естественного оксида. Данный спектр, как и в случае образцов магниевого сплава МА8 без покрытия, описывается с применением одно- $R-CPE$ -цепочечной ЭЭС (рисунок 4.16а).

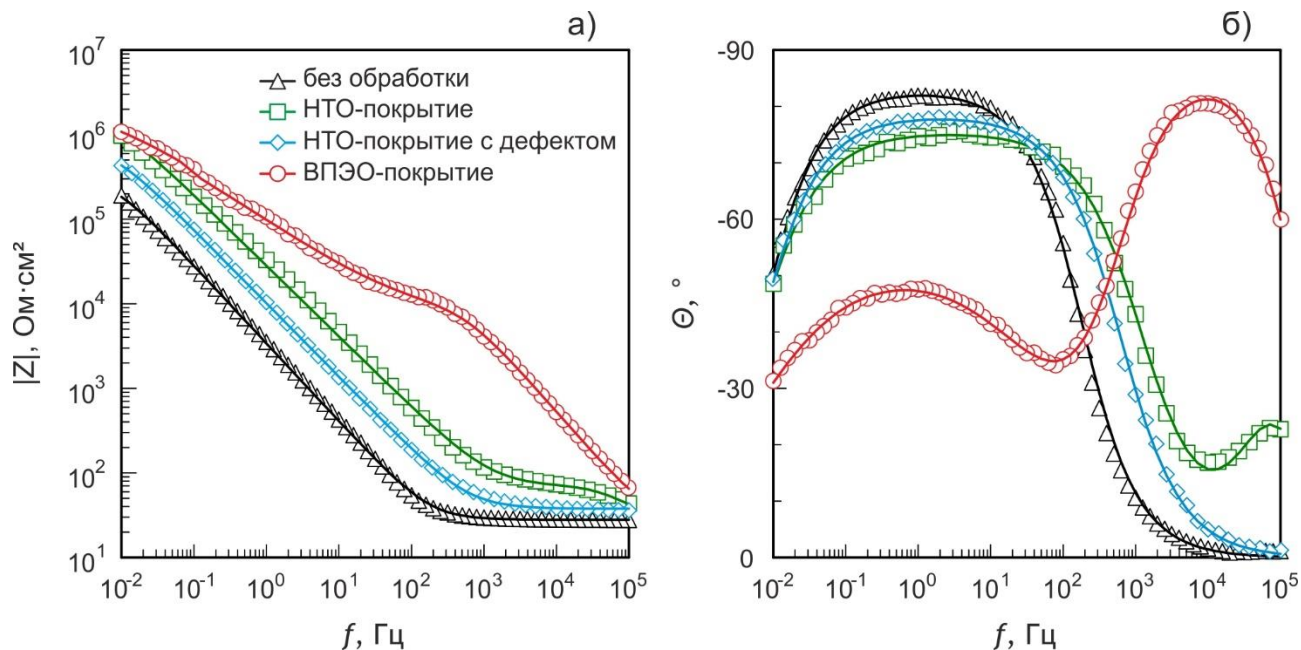


Рисунок 6.7 – Диаграммы Боде для образцов из титана ВТ1-0 без покрытия, с НТО-покрытием, НТО-покрытием с дефектом и ВПЭО-покрытием. Символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные спектры

Для образцов со слоем термического оксида на поверхности зависимость $\Theta(f)$ имеет два перегиба (соответствующих двум временным константам), первый из которых расположен в области частот 10^4 – 10^5 Гц, а второй – в области 10^{-2} – 10^4 Гц (рисунок 6.7б). Наличие данных перегибов на графике обусловлено строением НТО-покрытия. Первая временная константа с минимумом фазового угла (-24°) около $8 \cdot 10^4$ Гц характеризует геометрическую емкость всего покрытия, вторая, с минимумом фазового угла около 2 Гц, – плотный беспорядочный подслой НТО-покрытия (рисунок 6.7б). Для описания спектра данного покрытия применялась двух- $R-CPE$ -цепочечная ЭЭС, аналогичная использованной при описании спектров ПЭО-покрытий на магниевом сплаве МА8 (рисунок 4.16б).

Спектр для образца с НТО-покрытием, целостность которого была нарушена, аналогичен спектру технически чистого титана (рисунок 6.7б), имеет одну временную константу, что связано с нарушением целостности защитного слоя и проникновением

электролита к незащищенному материалу подложки. Как и спектр титана без покрытия, зависимость $\theta(f)$ для НТО-покрытий с дефектом описывалась с применением одно- R - CPE -цепочечной ЭЭС.

У спектра образца с ВПЭО-покрытием фиксируется наличие двух временных констант, расположенных в области высоких и низких частот (рисунок 6.7б). Первая временная константа с минимумом фазового угла около 10^4 Гц характеризует геометрическую емкость всего покрытия, вторая, с минимумом около 0,4 Гц, является следствием наличия внутреннего беспористого подслоя в ВПЭО-покрытии. Подобная зависимость описывалась с использованием двух- R - CPE -цепочечной ЭЭС (рисунок 4.16б).

Согласно представленным на рисунке 6.7 и в таблице 6.3 данным, нанесение на поверхность металла слоя термического оксида повышает значения модуля импеданса на низких частотах $|Z/f \rightarrow 0 \text{ Гц}|$ более чем в 5 раз, однако нарушение целостности НТО-покрытия снижает его величину более чем в 2 раза. Последующая обработка НТО-покрытия с дефектом методом ПЭО позволяет не только восстановить защитные характеристики поверхностного слоя, но и улучшить их (для ВПЭО-покрытия величина модуля импеданса достигает значений $1,1 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$) (рисунок 6.7, таблица 6.3). Данные ЭИС (рисунок 6.7, таблица 6.3) хорошо согласуются с данными, полученными методом потенциодинамической поляризации (рисунок 6.6, таблица 6.2).

Таблица 6.3 – Расчетные параметры элементов ЭЭС ($|Z/f \rightarrow 0 \text{ Гц}|$, $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$; R , $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$; Q , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$) для образцов из титана ВТ1-0 с различными видами поверхностной обработки

| Вид покрытия | $ Z/f \rightarrow 0 \text{ Гц} $ | R_1 | CPE_1 | | R_2 | CPE_2 | |
|-------------------------|----------------------------------|------------------|---------------------|-------|------------------|---------------------|-------|
| | | | Q_1 | n_1 | | Q_2 | n_2 |
| Без покрытия | $1,9 \cdot 10^5$ | – | – | – | $3,4 \cdot 10^5$ | $5,4 \cdot 10^{-5}$ | 0,92 |
| НТО-покрытие | $9,7 \cdot 10^5$ | 38,1 | $1,4 \cdot 10^{-7}$ | 0,96 | $1,2 \cdot 10^6$ | $7,6 \cdot 10^{-6}$ | 0,84 |
| НТО-покрытие с дефектом | $4,3 \cdot 10^5$ | – | – | – | $8,6 \cdot 10^5$ | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | 0,87 |
| ВПЭО-покрытие | $1,1 \cdot 10^6$ | $9,4 \cdot 10^3$ | $4,0 \cdot 10^{-8}$ | 0,97 | $2,0 \cdot 10^6$ | $3,5 \cdot 10^{-6}$ | 0,58 |

Исходя из данных таблицы 6.3, для ВПЭО-покрытий параметр R_1 (сопротивление внешнего пористого слоя) выше, а параметр Q_1 (аналог емкости) ниже, чем для НТО-покрытия, что, по-видимому, является следствием увеличения общей толщины покрытия.

Для ВПЭО-покрытий в сравнении с НТО-покрытиями наблюдается также незначительное повышение R_2 и снижение Q_2 (сопротивление и аналог емкости беспористого подслоя покрытий соответственно) (таблица 6.3). Вероятно, вклад беспористого подслоя в общие защитные характеристики для НТО-покрытий выше, чем для ВПЭО-покрытий, на что указывает и разница в значениях коэффициента n_2 (для НТО-покрытий он выше в 1,4 раза) (таблица 6.3).

Следует также отметить, что нарушение целостности слоя термического оксида снижает значения R_2 и увеличивает Q_2 (таблица 6.3). Однако для НТО-покрытия с дефектом значения R_2 выше, а значения Q_2 ниже более чем в 2 раза в сравнении с титаном без покрытия. Существующая разница в данных параметрах обусловлена наличием на поверхности НТО-покрытия с дефектом части неразрушенного слоя термического оксида, повышающего защитные характеристики. Дальнейшая обработка покрытия, целостность которого была нарушена, методом ПЭО позволяет увеличить значения R_2 и снизить значения Q_2 более чем в 2 раза в сравнении с покрытием с дефектом на поверхности (таблица 6.3).

Основные параметры микротвердости и упругопластических свойств металла с НТО- и ВПЭО-покрытием представлены в таблице 6.4. На основе этих данных можно говорить о некотором снижении микротвердости и модуля Юнга у ВПЭО-покрытий по сравнению с НТО-покрытиями. В первую очередь это связано с уменьшением после процесса ПЭО доли наиболее твердой фазы TiO_2 – рутила – и появлением анатазной фазы. Однако глубина проникновения индентора после модификации слоя термического оксида методом ПЭО меняется незначительно – 0,12 мкм для сплава 3М и 0,53 мкм и 0,69 мкм для титана ВТ1-0 и сплава 19 соответственно.

Таким образом, несмотря на снижение микротвердости поверхностных слоев после, последовательно, термического и плазменного электролитического оксидирования, полученные покрытия по сравнению с неоксидированным титаном обладают повышенной твердостью.

Трибологические испытания исследуемых образцов (рисунок 6.8) выявили некоторые различия в поведении покрытий, полученных различными способами, в процессе износа.

Таблица 6.4 – Микротвердость и упругопластические свойства образцов из титана и его сплавов с НТО- и ВПЭО-покрытием

| Титан/ сплав | Вид покрытия | Глубина проникновения индентора, мкм | Микротвердость, ГПа | | Модуль Юнга, ГПа |
|-----------------|---------------|--|---------------------|--------------------------------------|------------------------|
| | | | универсальная | по восстановленн ому отпечатку | |
| BT1-0 | НТО-покрытие | $1,76 \pm 0,20$ | $4,0 \pm 0,2$ | $9,7 \pm 0,5$ | 127 ± 6 |
| | ВПЭО-покрытие | $2,29 \pm 0,10$ | $2,6 \pm 0,1$ | $6,3 \pm 0,6$ | 103 ± 5 |
| ЗМ | НТО-покрытие | $1,42 \pm 0,12$ | $1,9 \pm 0,3$ | $5,5 \pm 1,1$ | $84,8 \pm 10,2$ |
| | ВПЭО-покрытие | $1,54 \pm 0,15$ | $1,6 \pm 0,3$ | $2,5 \pm 0,6$ | $77,7 \pm 18,7$ |
| 19 | НТО-покрытие | $0,74 \pm 0,04$ | $5,3 \pm 0,7$ | $12,5 \pm 1,1$ | $155 \pm 10,5$ |
| | ВПЭО-покрытие | $1,43 \pm 0,10$ | $1,9 \pm 0,2$ | $6,6 \pm 1,3$ | $70,2 \pm 14,9$ |

На начальной стадии вне зависимости от вида покрытия значения коэффициента трения поднимаются до 0,80–0,85. Для ВПЭО-покрытия достижение максимальных значений коэффициента трения происходит быстрее (в течение 10 оборотов), чем для НТО-покрытия (1000 оборотов).

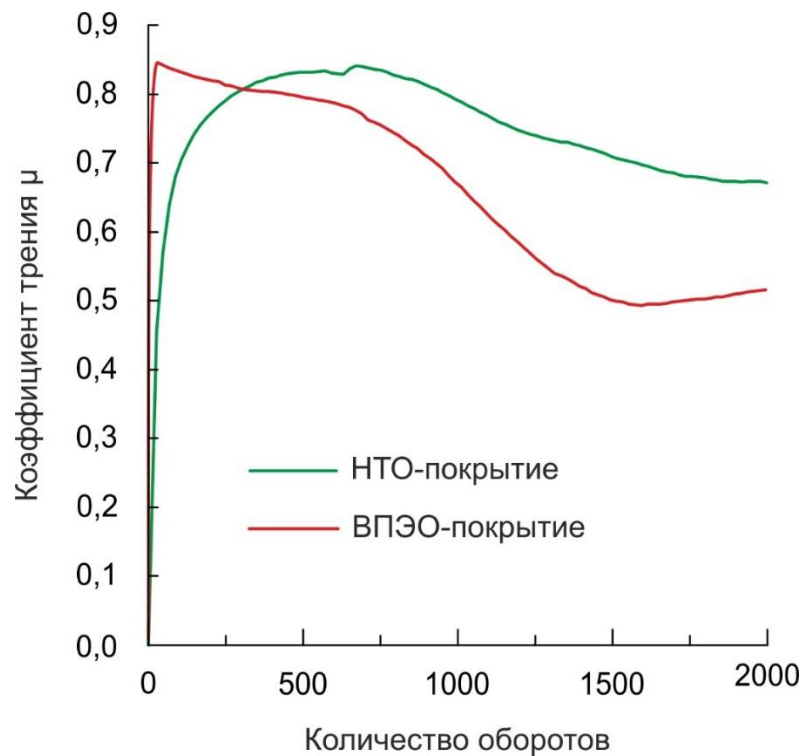


Рисунок 6.8 – Изменение коэффициента трения в процессе трибологических испытаний для образцов из титана марки BT1-0 с различными видами поверхностной обработки

На второй стадии коэффициент трения снижается до значений около 0,70 и 0,55 для НТО- и ВПЭО-покрытия соответственно. Полное истирание покрытий до металлической подложки, вне зависимости от вида поверхностной обработки, наблюдалось после 2000 оборотов.

Различие в значениях, а также в динамике снижения коэффициента трения в процессе износа для исследуемых покрытий определяется морфологическими особенностями и составом изучаемых слоев. Так, износостойкость слоя термического оксида обусловлена высокой сплошностью и твердостью рутила, входящего в состав НТО-покрытия. В случае ВПЭО-покрытия износостойкость обеспечивается за счет истирания верхнего слоя, частицы которого при дальнейшем истирании служат в качестве сухой смазки, снижая коэффициент трения и износ материала образца (рисунок 6.8).

Данные об износостойкости формируемых покрытий свидетельствуют о снижении износостойкости ВПЭО-покрытий в сравнении с НТО-покрытиями (таблица 6.5). Как и в случае с микротвердостью, подобные различия обусловлены фазовым составом и морфологией формируемых поверхностных слоев.

Таблица 6.5 – Трибологические характеристики образцов из титана и сплавов с различными видами поверхностной обработки

| Вид покрытия | | Износ, мм ³ /(Н·м) |
|--------------|---------------|---------------------------------|
| BT1-0 | НТО-покрытие | $(2,92 \pm 0,11) \cdot 10^{-4}$ |
| | ВПЭО-покрытие | $(1,00 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$ |
| 3M | НТО-покрытие | $(3,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ |
| | ВПЭО-покрытие | $(6,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$ |
| 19 | НТО-покрытие | $(2,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ |
| | ВПЭО-покрытие | $(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ |

Однако ресурс износа ВПЭО-покрытия (время до полного разрушения защитного слоя) сопоставим с ресурсом износа слоя термического оксида, что связано с механизмом износа ВПЭО-покрытия, а именно с работой верхнего пористого слоя этого покрытия в качестве твердой смазки.

Анализ результатов определения прочности сцепления покрытия при отрыве (таблица 6.6) свидетельствует, что отрыв для всех образцов превышал значение в 30 МПа (параметр, предъявляемый АО «Дальневосточный завод "Звезда"»). Вне зависимости от сплава основы отрыв носил когезионный характер, обусловленный разрушением адгезива (клея). На это указывает также значение характеристики клея – 30 Мпа. Незначительное превышение нагрузок отрыва является следствием проникновения адгезива в поры и микротрещины внешнего слоя ВПЭО-покрытия, что оказывает армирующий эффект.

Таблица 6.6 – Результаты оценки прочности сцепления образцов при отрыве

| Тип сплава | Нагрузка, при которой происходил отрыв образцов, МПа |
|------------|--|
| ЗМ | 38 ± 2 |
| 19 | 35 ± 2 |

Таким образом, все восстановленные плазменным электролитическим оксидированием покрытия обладают высокой адгезией к материалу подложки.

6.1.2 Формирование композиционных покрытий на бывших в эксплуатации изделиях из титана

Проведенные исследования продемонстрировали эффективность применения метода плазменного электролитического оксидирования для восстановления защитных свойств НТО-покрытий на изделиях, бывших в эксплуатации. Вместе с тем формируемые ПЭО-слои, обладающие наилучшими среди исследованных на титане слоев коррозионными характеристиками, в сравнении с НТО-покрытиями показали снижение износостойкости. Это связано с механизмом протекания процесса плазменной электролитической обработки и, как следствие, с особенностями морфологической структуры и фазовым составом получаемых покрытий.

Учитывая возможности пористой развитой поверхностной структуры ПЭО-покрытий, с целью повышения защитных характеристик слоя на образцах из титана и его сплавов с ПЭО-покрытиями был сформирован композиционный слой по методике, приведенной в пп. 2.2.4, *Формирование композиционных покрытий методом окунания*, т.е. с помощью одно- (КПТ-О(У1)), дву- (КПТ-О(У2)) и трехкратного (КПТ-О(У3)) нанесения УПТФЭ [399, 400].

Анализ поляризационных кривых (рисунок 6.9) полученных композиционных покрытий свидетельствует о существенном влиянии кратности обработки фторполимером базового ПЭО-слоя на защитные характеристики покрытия (таблица 6.7).

При однократном нанесении фторполимера коррозионные характеристики меняются незначительно (рисунок 6.9, таблица 6.7) в сравнении с ВПЭО-покрытием. Это связано с малым количеством покрытых фторполимером участков на поверхности ПЭО-слоя и, как следствие, наличием незаполненных пор в КПТ-О(У1). При двукратном нанесении плотность тока коррозии I_c существенно снижается, а поляризационное сопротивление R_p повышается более чем в 3 раза в сравнении с ВПЭО-покрытием, не обработанным фторполимером (таблица 6.7). Дальнейшее увеличение кратности нанесения не приводит к пропорциональному повышению защитных характеристик (рисунок 6.9, таблица 6.7). Для образца с КПТ-О(У3) плотность тока коррозии I_c ниже, а поляризационное сопротивление R_p выше в 3,5–4,8 раза, чем для ВПЭО-покрытия (рисунок 6.9, таблица 6.7). Значение плотности тока коррозии в сравнении с титаном без покрытия уменьшилось в 5 раз. Потенциал свободной коррозии E_c вырос до 0,05 В, что связано с повышением сплошности композиционного покрытия при нанесении фторполимера (рисунок 6.9, таблица 6.7).

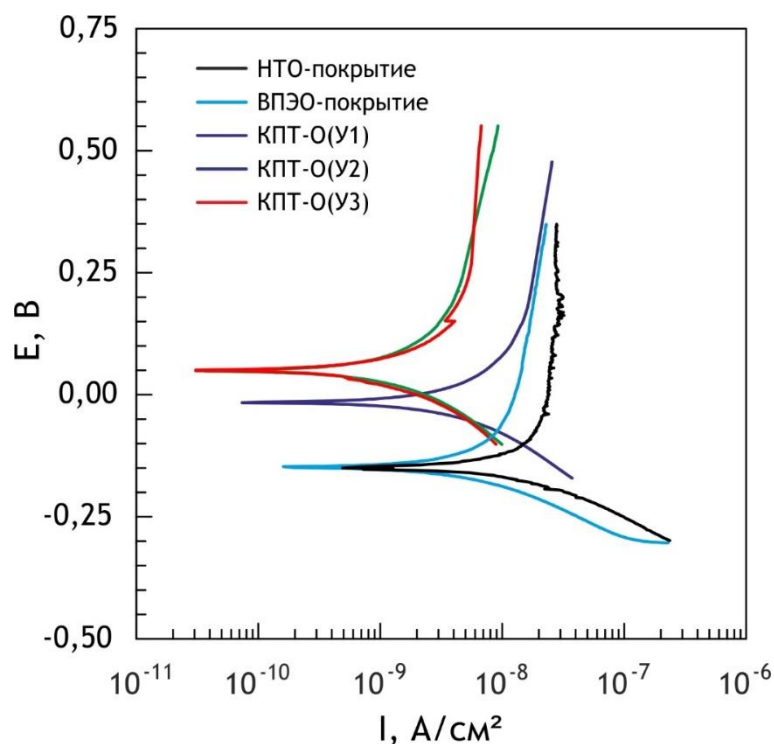


Рисунок 6.9 – Поляризационные кривые образцов из титана VT1-0 с НТО-покрытием, ВПЭО-покрытием, КПТ-О(У1), КПТ-О(У2) и КПТ-О(У3)

Таблица 6.7– Основные коррозионные характеристики образцов из титана марки ВТ1-0 с разными видами поверхностной обработки

| Вид покрытия | I_c , А/см ² | R_p , Ом·см ² | E_c , В |
|---------------|---------------------------|----------------------------|-----------|
| Без покрытия | $7,0 \cdot 10^{-9}$ | $3,4 \cdot 10^6$ | -0,34 |
| НТО-покрытие | $6,7 \cdot 10^{-9}$ | $4,6 \cdot 10^6$ | -0,17 |
| ВПЭО-покрытие | $4,7 \cdot 10^{-9}$ | $7,3 \cdot 10^6$ | -0,15 |
| КПТ-О(У1) | $3,9 \cdot 10^{-9}$ | $1,0 \cdot 10^7$ | -0,02 |
| КПТ-О(У2) | $1,5 \cdot 10^{-9}$ | $3,3 \cdot 10^7$ | 0,05 |
| КПТ-О(У3) | $1,4 \cdot 10^{-9}$ | $3,5 \cdot 10^7$ | 0,05 |

Данные, полученные методом электрохимической импедансной спектроскопии, приведены в виде диаграмм Боде (рисунок 6.10). На основе интерпретации результатов ЭИС можно сделать вывод, что зависимость $\Theta(f)$ для всех композиционных покрытий имеет три временные константы, что обусловлено строением композиционного слоя. Кривые зависимости фазового угла от частоты могут быть описаны с применением трех- $R-CPE$ -цепочечной эквивалентной электрической схемы (рисунок 4.16в) [303, 327]. Следует отметить, что характер представленной зависимости меняется в соответствии с кратностью обработки ПЭО-слоя фторполимерным материалом.

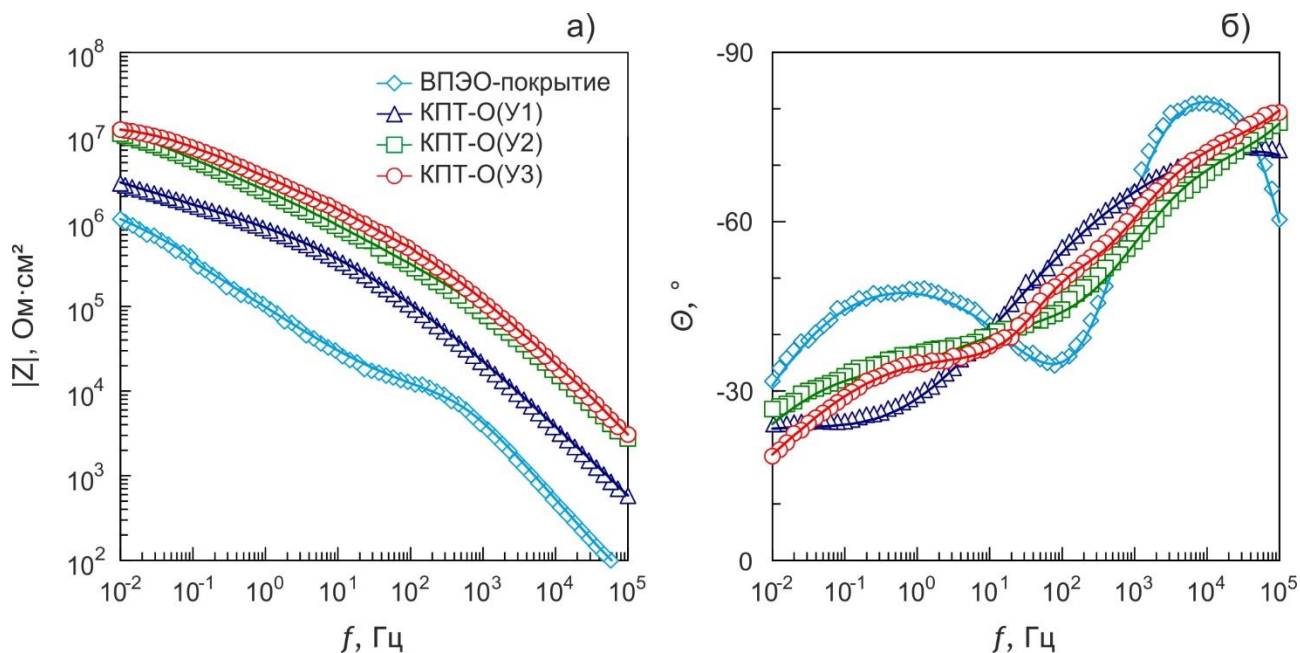


Рисунок 6.10 – Диаграммы Боде для образцов из титана марки ВТ1-0 с ВПЭО-покрытием, КПТ-О(У1), КПТ-О(У2) и КПТ-О(У3). Символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные спектры

Для КПТ-О(У1) первая временная константа на графике зависимости $\Theta(f)$ (рисунок 6.10б) расположена в области высоких частот (10^3 – 10^5 Гц) с максимумом фазового угла равным -73° . Данной временной константе соответствует элемент R_1 – CPE_1 , описывающий пористую часть ВПЭО-покрытия [225] (рисунок 4.16в). Второй перегиб на графике расположен в средне- и низкочастотной области (10^{-1} – 10^3 Гц), ему соответствует элемент R_2 – CPE_2 , характеризующий внутренний тонкий беспористый подслоя в ВПЭО-покрытии (рисунки 4.16в, 6.10б). Экстремум на низкочастотном участке диаграммы Боде (рисунок 6.10б) для КПТ-О(У1) соответствует третьей временной константе, причиной появления которой является наличие воздушного пространства в структуре полимерсодержащего слоя (между полимерной пробкой и дном поры). Этой константе в ЭСС (рисунок 4.16в) отвечает элемент R_3 – CPE_3 .

Зависимости $\Theta(f)$ для КПТ-О(У2) и КПТ-О(У3) схожи с зависимостью, представленной для КПТ-О(У1) (рисунок 6.10б). На графике присутствуют перегибы в области высоких частот с максимумами Θ -76° и -79° , в области средних частот от 1 до 80 Гц и от 10 до $6 \cdot 10^2$ Гц – для КПТ-О(У2) и КПТ-О(У3) соответственно. Третья временная константа проявляет себя в низкочастотной части спектра – от 10^{-2} до 10 Гц. Наличие на графиках этих временных констант объясняется теми же причинами, что и для КПТ-О(У1).

В таблице 6.8 приведены значения расчетных параметров ЭЭС для КП с различной кратностью обработки фторполимером. Значения $|Z|_{f \rightarrow 0}$ Гц (рисунок 6.10а) согласуются с данными потенциодинамической поляризации (рисунок 6.9). С повышением кратности нанесения фторполимерного материала повышаются защитные свойства композиционных слоев. При этом разница в защитных характеристиках между дву- и трехкратным нанесением УПТФЭ невелика.

Наблюдаемое повышение значений R_1 и снижение значений Q_1 являются следствием увеличения толщины композиционного покрытия при увеличении кратности обработки базового ПЭО-слоя полимером. На высокую гомогенность формируемых полимерсодержащих покрытий указывают и значения коэффициента n_1 (таблица 6.8). Динамика изменения значений параметров R_2 и Q_2 свидетельствует о возрастании толщины беспористого подслоя композиционного покрытия, что связано с осаждением части фторполимера на дне пор. С увеличением кратности нанесения КП также

повышаются значения R_3 и снижаются значения Q_3 (таблица 6.8) – параметров, характеризующих запечатанное пространство между полимерной пробкой и дном поры.

Значения коэффициента n_3 (таблица 6.8) показывают, что количество в композиционном покрытии частично заполненных фторполимером пор, в которые в дальнейшем проникает электролит, невелико. Данная гипотеза хорошо согласуется с результатами электрохимической импедансной спектроскопии (рисунок 6.10б): в области низких частот значения фазового угла для всех КП не превышают -20° . Подобные экспериментальные зависимости лучше описываются с помощью ЭЭС с тремя $R-CPE$ -цепочками, но механизм переноса заряда в частично заполненных фторполимером порах, в которые в дальнейшем возможно проникновение электролита, может быть также описан с использованием импеданса Варбурга, как указано в работе [305].

Таблица 6.8 – Расчетные параметры элементов ЭЭС (R , Ом·см²; Q , Ом⁻¹·см⁻²·сⁿ) для образцов из титана марки ВТ1-0 с различными видами поверхностной обработки

| Вид покрытия | $ Z _{f \rightarrow 0} \Gamma_{\text{ц}}$ | R_1 | CPE_1 | | R_2 | CPE_2 | | R_3 | CPE_3 | |
|---------------|---|------------------|---------------------|-------|------------------|---------------------|-------|------------------|---------------------|-------|
| | | | Q_1 | n_1 | | Q_2 | n_2 | | Q_3 | n_3 |
| ВПЭО-покрытие | $1,1 \cdot 10^6$ | $9,4 \cdot 10^3$ | $4,0 \cdot 10^{-8}$ | 0,97 | $2,0 \cdot 10^6$ | $3,5 \cdot 10^{-6}$ | 0,58 | – | – | – |
| КПТ-О(У1) | $2,8 \cdot 10^6$ | $9,4 \cdot 10^3$ | $2,2 \cdot 10^{-8}$ | 0,85 | $7,1 \cdot 10^5$ | $4,1 \cdot 10^{-7}$ | 0,46 | $1,4 \cdot 10^7$ | $1,1 \cdot 10^{-6}$ | 0,38 |
| КПТ-О(У2) | $2,8 \cdot 10^6$ | $1,9 \cdot 10^5$ | $7,2 \cdot 10^{-9}$ | 0,81 | $9,2 \cdot 10^5$ | $2,5 \cdot 10^{-7}$ | 0,54 | $2,5 \cdot 10^7$ | $2,3 \cdot 10^{-7}$ | 0,48 |
| КПТ-О(У3) | $1,2 \cdot 10^7$ | $2,6 \cdot 10^5$ | $4,3 \cdot 10^{-9}$ | 0,84 | $2,8 \cdot 10^5$ | $1,4 \cdot 10^{-8}$ | 0,91 | $2,6 \cdot 10^7$ | $1,2 \cdot 10^{-7}$ | 0,46 |

Анализ результатов трибологических испытаний (рисунок 6.11) позволяет оценить влияние внедрения частиц УПТФЭ на износостойкость образца титана марки ВТ1-0 и его антифрикционные свойства.

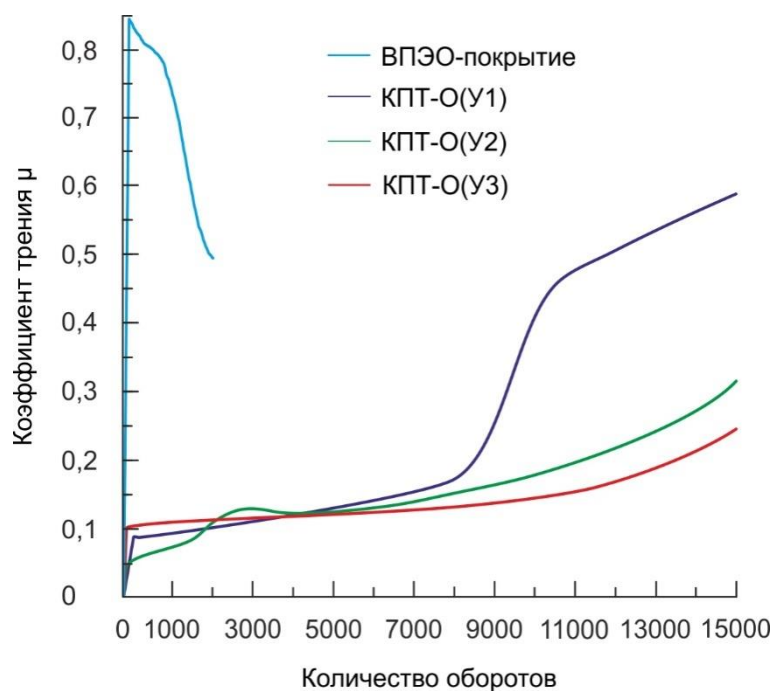


Рисунок 6.11 – Изменение коэффициента трения в процессе трибологических испытаний для образцов титана марки BT1-0 с ВПЭО-покрытием, КПТ-О(У1), КПТ-О(У2) и КПТ-О(У3)

Как показывают представленные на рисунке 6.11 данные, истирание композиционного покрытия происходит в три этапа, аналогичных наблюдаемым при истирании композиционных покрытий на магниевом сплаве, но отличающихся от них длительностью, что связано с различиями базовых ПЭО-покрытий, фторорганических дисперсий, температуры и времени термической обработки композиционного слоя. На первом этапе наблюдается истирание верхнего полимерного слоя покрытия при коэффициенте трения от 0,10 до 0,15. Повышение кратности нанесения композиционного покрытия позволяет увеличить длительность первого этапа до 11 000 оборотов у КПТ-О(У3) (рисунок 6.11). Затем наступает истирание ПЭО-слоя с внедренными в него частицами УПТФЭ. Данный этап ярко выражен для КПТ-О(У1) и длится в течение 2000 оборотов (с 9000 до 11 000 оборотов). Для КПТ-О(У2) и КПТ-О(У3) этот этап менее выражен и характеризуется подъемом значений коэффициента трения до 0,30, тогда как для КПТ-О(У1) он возрастает до 0,47 (рисунок 6.11). Третий этап – полное истирание покрытия – для КПТ-О(У1) наблюдался при 15 000 оборотов (рисунок 6.11). Для КПТ-О(У2) и КПТ-О(У3) при том же количестве оборотов полного истирания покрытия не происходит, что объясняется наличием большего количества фторполимерного материала на поверхности образцов. При этом меняется и сам характер истирания: износ покрытия становится более равномерным. Поверхность приобретает антифрикционные

свойства: на длительном участке трека истирания (около 7 000 оборотов) коэффициент трения близок к значению 0,1.

Следовательно, внедрение в состав композиционных покрытий УПТФЭ не только увеличивает количество циклов (оборотов) истирания до металла в сравнении с ВПЭО-покрытием (рисунок 6.11), но и делает износ покрытия более равномерным: увеличение коэффициента трения для КП происходит за большее, чем для ПЭО-покрытия, количество оборотов, а сами зависимости имеют пологий вид (6.11).

Согласно данным об износостойкости (таблица 6.9), для титана КПТ-О(У1) снижает износ образцов более чем в 1,4 раза в сравнении с образцами после НТО и в 5 раз в сравнении с образцами с ВПЭО-покрытием. Износостойкость КПТ-О(У2) повышается непропорционально: износ в 1,6 и в 5,6 раза ниже, чем для НТО- и ВПЭО-покрытия соответственно (таблица 6.9). КПТ-О(У3) для ВТ1-0 снижает износ более чем в 3 раза в сравнении с НТО-покрытием и более чем в 10 раз в сравнении с ВПЭО-покрытием (таблица 6.9). Это связано с тем, что слои фторполимера за счет собственного низкого коэффициента трения позволяют снизить нагрузку на образец, тем самым предотвращая разрушение покрытия.

Таблица 6.9 – Трибологические характеристики образцов из титана и сплавов с различными видами поверхностной обработки

| Тип сплава | Вид покрытия | Износ, $\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$ |
|------------|---------------|--|
| ВТ1-0 | НТО-покрытие | $(2,92 \pm 0,11) \cdot 10^{-4}$ |
| | ВПЭО-покрытие | $(1,00 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$ |
| | КПТ-О(У1) | $(2,03 \pm 0,12) \cdot 10^{-4}$ |
| | КПТ-О(У2) | $(1,84 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$ |
| | КПТ-О(У3) | $(9,61 \pm 0,32) \cdot 10^{-5}$ |
| 3М | НТО-покрытие | $(3,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ |
| | ВПЭО-покрытие | $(6,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$ |
| | КПТ-О(У3) | $(3,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ |
| 19 | НТО-покрытие | $(2,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ |
| | ВПЭО-покрытие | $(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ |
| | КПТ-О(У3) | $(6,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ |

Формирование КПТ-О(У3) на титановых сплавах 3М и 19 привело к снижению износа по сравнению с НТО-покрытием более чем в 10 и 4 раза соответственно

(таблице 6.9). Это обусловлено низким коэффициентом трения политетрафторэтилена. В ходе процесса истирания фторполимерный материал значительно снижает коэффициент трения, тем самым предотвращая износ поверхности материала.

Анализ данных скретч-тестирования для титановых сплавов 3М и 19 свидетельствует (таблица 6.10) о положительном влиянии ВПЭО-покрытия, а также внедрения фторполимерного материала на адгезионные свойства покрытия. Вне зависимости от материала подложки для КПП-О(УЗ) наблюдается увеличение значения силы, при которой индентор достигал металла, в сравнении с НТО-покрытием (таблица 6.10). Столь существенные различия обусловлены присутствием на поверхности композиционного слоя и в порах большого количества политетрафторэтилена, обладающего низким коэффициентом трения и поэтому снижающего скорость отслоения покрытия в ходе тестирования.

Таблица 6.10 – Адгезионные свойства образцов из титана и сплавов с различными видами поверхностной обработки

| Тип сплава | Вид покрытия | Адгезия покрытия, Н |
|------------|---------------|---------------------|
| 3М | НТО-покрытие | 15 ± 3 |
| | ВПЭО-покрытие | 25 ± 1 |
| | КПП-О(УЗ) | 43 ± 2 |
| 19 | НТО-покрытие | 24 ± 1 |
| | ВПЭО-покрытие | 28 ± 2 |
| | КПП-О(УЗ) | 51 ± 4 |

Таким образом, в результате проведенных экспериментов методом плазменного электролитического оксидирования были успешно восстановлены защитные свойства НТО-покрытия (токи коррозии снизились в 1,6 раза в сравнении с НТО-покрытием с дефектом) на образцах из технического чистого титана марки ВТ1-0, целостность которого была нарушена в ходе эксплуатации. При этом незначительное снижение износостойкости ВПЭО-покрытия в сравнении со слоем термического оксида, обусловленное присутствием анатаза, может быть скомпенсировано за счет полимерной компоненты КПП-О(УЗ).

Формирование на образцах с ВПЭО-покрытиями полимерсодержащих КП с применением УПТФЭ снижает токи коррозии в 3 раза в сравнении с ПЭО-покрытием, а

также повышает износостойкость в 3 раза в сравнении с НТО-покрытием. Формируемые композиционные слои обладают антифрикционными свойствами.

Анализ результатов электрохимических и механических исследований позволяет оптимизировать режимы комплексной обработки с использованием метода ПЭО и последующей обработкой в водной суспензии УПТФЭ изделий из титана ВТ1-0 и сплавов 3М и 19 с термическим оксидом на поверхности для восстановления защитных характеристик покрытия, целостность которого была нарушена в ходе эксплуатации. В рамках 218 Постановления Правительства РФ от 9.04.2010 г., направленного на поддержку развития научно-производственной кооперации с участием вузов, государственных научных учреждений и организаций реального сектора экономики, технология восстановления защитных свойств покрытия, целостность которого была нарушена в ходе эксплуатации [400, 401], была внедрена на АО «Дальневосточный завод "Звезда"» (см. акт внедрения в Приложении Б).

В рамках совместного сотрудничества с Институтом проблем морских технологий Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИПМТ ДВО РАН), а именно группой под руководством Н.И. Рылова, были нанесены композиционные покрытия на детали малогабаритных прочных корпусов из титанового сплава 3М, предназначенных для установки многолучевого эхолота в одном из действующих глубоководных автономных необитаемых подводных аппаратов (АНПА), корпусная часть которых выполнена из алюминиевых сплавов В95 и АМг5. Цель нанесения композиционных покрытий заключалась в обеспечении изоляции разнородных материалов аппарата и снижении, таким образом, гальванической коррозии алюминиевых деталей.

В ходе испытаний на глубинах до 6000 м в Черном море и Тихом океане на корпусных деталях АНПА не было обнаружено следов коррозии, вызванных установкой в него титановых конструкций. Целостность покрытия на титановых деталях не нарушена, цвет – без изменений. (см. благодарственное письмо в Приложении В).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны физико-химические основы модификации поверхности с использованием метода плазменного электролитического оксидирования в электролитических системах с неорганическими наноразмерными материалами, фторполимерных и теломерных дисперсий путем формирования на поверхности магниевых и титановых сплавов композиционных покрытий, улучшающих эксплуатационные характеристики и тем самым расширяющих область практического применения материалов в авиации, судостроении, машиностроении, автомобилестроении, имплантационной хирургии.

2. Установлен механизм, разработан способ формирования композиционных полимерсодержащих слоев на магниевых сплавах МА8, МА14 и МА20 с использованием плазменного электролитического оксидирования, последующего внедрения в состав ПЭО-покрытия ультрадисперсного политетрафторэтилена из суспензии методом окунания (dip-coating method) и завершающей термической обработки. Условия внедрения, степень и характер заполнения пор покрытия полимером обуславливают величину защитных параметров формируемых слоев. Композиционные покрытия снижают токи коррозии в 1 000 раз ($I_C = 5,4 \cdot 10^{-11}$ А/см²) в сравнении с базовым ПЭО-покрытием ($I_C = 2,5 \cdot 10^{-7}$ А/см²) и в 1 000 000 раз – в сравнении с металлом без покрытия ($I_C = 5,3 \cdot 10^{-5}$ А/см²). Внедрение фторполимера в пористую поверхностную часть ПЭО-покрытия снижает износ более чем в 1000 раз в сравнении с базовым: $(7,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$ против $(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ мм³/(Н·м).

3. Установлена взаимосвязь между условиями получения и физико-химическими свойствами композиционных полимерсодержащих покрытий, формируемых на магниевом сплаве МА8 с использованием плазменного электролитического оксидирования и теломерных дисперсий в различных растворителях. Обоснован выбор вида растворителя, кратности нанесения, температуры последующей обработки образцов с целью формирования композиционных покрытий с защитными многофункциональными свойствами. Композиционные покрытия, полученные с применением теломерных растворов ТФЭ в различных растворителях, снижают токи коррозии в 100, а износ в 1 000 раз в сравнении с базовым ПЭО-покрытием: $I_C = 1,7 \cdot 10^{-9}$ и $2,4 \cdot 10^{-7}$ А/см²; $P = (7,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$ и $(5,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$ мм³/(Н·м) соответственно.

4. Изучены закономерности формирования, разработан способ получения композиционных полимерсодержащих слоев электрофоретическим нанесением ультрадисперсного политетрафторэтилена на базовое ПЭО-покрытие. Подобраны концентрация дисперсной системы и время осаждения с целью создания композиционных покрытий с запечатыванием полимером пористой части ПЭО-слоя, обеспечивающим высокие антикоррозионные, антифрикционные защитные свойства магниевых сплавов. Полученные покрытия снижают ток коррозии в 1 000 и износ в 15 раз по сравнению с базовым ПЭО-покрытием: $I_c = 1,0 \cdot 10^{-10}$ и $1,1 \cdot 10^{-7}$ А/см²; $P = (7,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$ и $(4,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н·м) соответственно. Повышение износо- и коррозионной стойкости магниевых сплавов при одновременном упрощении способа нанесения полимерсодержащего покрытия расширяет область их применения.

5. Установлены особенности формирования композиционных полимерсодержащих слоев на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования с последующим внедрением в состав ПЭО-покрытия ультрадисперсного политетрафторэтилена из суспензии методом распыления с дальнейшей термической обработкой. Разработанный способ, благодаря высокой степени контролируемости процесса обработки поверхности, обеспечивает высокие защитные характеристики образуемых композиционных слоев. Полученные покрытия снижают ток коррозии в 10 000 раз и износ в 28 раз по сравнению с базовым ПЭО-покрытием: $I_c = 3,4 \cdot 10^{-11}$ и $2,5 \cdot 10^{-7}$ А/см², $P = 6,1 \cdot 10^{-5}$ и $1,7 \cdot 10^{-3}$ мм³/(Н·м) соответственно. Наличие полимера в составе композиционного покрытия позволяет более чем на 32 % в сравнении с базовым ПЭО-покрытием увеличить значения нагрузки, при которой происходит истирание покрытия до подложки.

6. Разработан способ формирования композиционных слоев на магниевом сплаве МА8 с использованием плазменного электролитического оксидирования с последующим внедрением в состав ПЭО-покрытия фторпарафинов различного фракционного состава. Использование данного типа фторорганического материала в качестве компоненты композиционного покрытия обеспечивает возможность применения низкотемпературной (ниже 200 °С) обработки, позволяющей устранить отрицательное влияние нагрева на механические свойства обрабатываемого материала. Полученные композиционные покрытия снижают ток коррозии в 100 и износ в 10 раз по сравнению с базовым ПЭО-покрытием: $I_c = 3,8 \cdot 10^{-9}$ и $2,5 \cdot 10^{-7}$ А/см², $P = 8,2 \cdot 10^{-5}$ и $1,7 \cdot 10^{-3}$ мм³/(Н·м) соответственно.

7. Разработаны способы формирования композиционных покрытий методом плазменного электролитического оксидирования в дисперсных электролитах, содержащих неорганические наноматериалы (оксид циркония, оксид кремния, композит на их основе и нитрид титана). Установлена и изучена взаимосвязь между условиями получения, химическим составом, физико-химическими и механическими свойствами нанокомпозитов, внедряемых в покрытие, и свойствами образуемых многофункциональных слоев. Показано, что наилучшими эксплуатационными характеристиками обладают покрытия, сформированные в электролитах с концентрацией частиц 2–3 г/л. Наибольшую защиту от коррозии продемонстрировали покрытия, полученные с использованием наночастиц оксида циркония: плотность тока коррозии понижается в 2 раза ($I_C = 5,8 \cdot 10^{-8}$ А/см²) по сравнению с ПЭО-покрытием, сформированным в электролите без наночастиц ($I_C = 1,1 \cdot 10^{-7}$ А/см²). Установлено, что использование наночастиц нитрида титана позволяет повысить механические характеристики композиционных слоев. Микротвердость и износостойкость покрытий с наночастицами нитрида титана по сравнению с ПЭО-покрытием, сформированным в базовом электролите, увеличивается более чем в 2 раза: $H_\mu = (4,2 \pm 0,5)$ и $(2,1 \pm 0,3)$ ГПа; $P = (1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ и $(4,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н·м) соответственно.

8. Установлено, что формируемые на магниевых сплавах композиционные кальций-фосфатные покрытия с контролируемой пористостью существенно снижают скорость коррозии, оставаясь биологически активными, стимулируя формирование в физиологическом растворе гидроксиапатита на поверхности покрытия. Показано, что наличие биоактивных ПЭО-слоев на магниевых и титановых имплантатах обеспечивает благоприятный клеточный отклик. Показана перспективность применения магниевых имплантатов с композиционным биоактивным покрытием и титановых имплантатов с кальций-фосфатным покрытием для ускорения консолидации перелома. Композиционные покрытия на магниевых имплантатах обеспечивают значительный прирост костной ткани и отсутствие воспалительной неадаптивной реакции кортикального слоя кости. В этой связи композиционные покрытия на магниевых имплантатах представляют большой интерес для современной персонифицированной медицины в разработке новых материалов и технологий изготовления из них изделий.

9. Разработаны и оптимизированы режимы комплексной обработки с использованием плазменного электролитического оксидирования и последующей

обработкой в водной суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена изделий из титана ВТ1-0 и сплавов ЗМ и 19 с термическим оксидом на поверхности для восстановления защитных характеристик покрытия, целостность которого была нарушена в ходе эксплуатации. Установлено, что формирование композиционных полимерсодержащих покрытий с применением УПТФЭ на титане ВТ1-0 обеспечивает снижение плотности тока коррозии в 3 раза по сравнению с покрытием, полученным последовательно проведенными низкотемпературным и плазменным электролитическим оксидированием: $I_c = 1,4 \cdot 10^{-9}$ и $4,7 \cdot 10^{-9}$ А/см², а также снижает износ на ВТ1-0 в 3 раза ($(9,61 \pm 0,32) \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н·м)), на сплавах ЗМ в 10 раз ($(3,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н·м)) и 19 – в 4 раза ($(6,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н·м)) в сравнении с НТО-покрытием: $(2,92 \pm 0,11) \cdot 10^{-4}$, $(3,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ и $(2,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ мм³/(Н·м) соответственно. Формируемые поверхностные слои обладают антифрикционными свойствами. Технология восстановления защитных свойств покрытия, целостность которого была нарушена в ходе эксплуатации, внедрена на АО «Дальневосточный завод "Звезда"».

Список литературы

1. Walsh F.C., Low C.T.J., Wood R.J.K., Stevens K.T., Archer J., Poeton A.R., Ryder A. Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys // Transactions of the Institute of Metal Finishing. 2009. Vol. 87, № 3. P. 122–135.
2. Hussein R., Northwood D. Production of anti-corrosion coatings on light alloys (Al, Mg, Ti) by Plasma-Electrolytic Oxidation (PEO) // Developments in Corrosion Protection. 2014. P. 201–240.
3. Petkovic M., Stojadinovic S., Vasilic R., Belca I., Kasalica B., Zekovic L. Plasma electrolytic oxidation of tantalum // Serbian Journal of Electrical Engineering. 2012. Vol. 9, № 1. P. 81–94.
4. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Завидная А.Г. Плазменное электролитическое оксидирование металлов и сплавов в тартратсодержащих растворах. Владивосток: Дальнаука, 2008. 165 с.
5. Blawert C., Sah S.P., Scharnagl N., Kannan M.B. Plasma electrolytic oxidation/micro-arc oxidation of magnesium and its alloys // Surface Modification of Magnesium and its Alloys for Biomedical Applications. 2015. Vol. 2. P. 193–234.
6. Peng Z. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coatings on an A356 alloy for improved corrosion and wear resistance: Electronic theses and dissertations. 2013. 114 p.
7. Суминов И.В., Белкин Н.П., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов: в 2 т. Т. 2. М.: Техносфера, 2011. 512 с.
8. Lugovskoy A., Zinigr M. Plasma electrolytic oxidation of valve metals // Materials Science – Advanced Topics. InTechOpen, 2013. P. 85–102.
9. Эпельфельд А.В., Белкин П.Н., Борисов А.М., Васин В.А., Крит Б.Л., Людин В.Б., Сомов О.В., Сорокин В.А., Суминов И.В. и др. Современные технологии модификации поверхности материалов и нанесения защитных покрытий: в 3 т. Т. 1 : Микродуговое оксидирование. СПб: Реноме, 2017. 648 с.
10. Владимиров Б.В., Крит Б.Л., Людин В.Б., Морозова Н.В., Российская А.Д., Суминов И.В., Эпельфельд А.В. Микродуговое оксидирование магниевых сплавов (обзор) // Электронная обработка материалов. 2014. Т. 50, № 3. С. 1–38.
11. Гордиенко П.С., Гнеденков С.В. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов. Владивосток: Дальнаука, 1997. 198 с.
12. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). М.: Экомет, 2005. 368 с.
13. Гордиенко, П.С. Достовалов В.А., Ефименко А.В. Микродуговое оксидирование металлов и сплавов. Владивосток: Изд. дом Дальневосточного федерального ун-та, 2013. 521 с.

14. Krysmann W., Kurze P., Dittrich K.-H., Schneider H.G. Process characteristics and parameters of anodic oxidation by spark discharge (ANOF) // *Crystal Research and Technology*. 1984. Vol. 19, № 7. P. 973–979.
15. Снежко Л.А., Руднев В.С. Анодно-искровое оксидирование магния. М.: Техника, 2014. 160 с.
16. Kurze P., Krysmann W., Schneider H.G. Application fields of ANOF layers and composites // *Crystal Research and Technology*. 1986. Vol. 21, № 12. P. 1603–1609.
17. Patcas F., Krysmann W. Efficient catalysts with controlled porous structure obtained by anodic oxidation under spark-discharge // *Applied Catalysis A: General*. 2007. Vol. 316, № 2. P. 240–249.
18. Khokhryakov Y.V., Butyagin P.I., Mamaev A.I. Formation of dispersed particles during plasma oxidation // *Journal of Materials Science*. 2005. Vol. 40, № 11. P. 3007–3008.
19. Gnedenkova S.V., Khrisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebrukhov S.L., Kovryanov A.N., Scorobogatova T.M., Gordienko P.S. Production of hard and heat-resistant coatings on aluminium using a plasma micro-discharge // *Surface and Coatings Technology*. 2000. Vol. 123, № 1. P. 24–28.
20. Snizhko L.O., Yerokhin A.L., Pilkington A., Gurevina N.L., Misnyankin D.O., Leyland A., Matthews A. Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions // *Electrochimica Acta*. 2004. Vol. 49, № 13. P. 2085–2095.
21. Yerokhin A.L., Lyubimov V. V., Ashitkov R. V. Phase formation in ceramic coatings during plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys // *Ceramics International*. 1998. Vol. 24, № 1. P. 1–6.
22. Erfanifar E., Aliofkhae M., Fakhr Nabavi H., Sharifi H., Rouhaghdam A.S. Growth kinetics and morphology of plasma electrolytic oxidation coating on aluminum // *Materials Chemistry and Physics*. 2017. Vol. 185. P. 162–175.
23. Srinivasan P.B., Liang J., Blawert C., Störmer M., Dietzel W. Effect of current density on the microstructure and corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation treated AM50 magnesium alloy // *Applied Surface Science*. 2009. Vol. 255, № 7. P. 4212–4218. Srinivasan P.B.
24. Aliasghari S., Skeldon P., Thompson G.E. Plasma electrolytic oxidation of titanium in a phosphate/silicate electrolyte and tribological performance of the coatings // *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 316. P. 463–476.
25. Hussein R.O., Zhang P., Nie X., Xia Y., Northwood D.O. The effect of current mode and discharge type on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloy AJ62 // *Surface and Coatings Technology*. 2011. Vol. 206, № 7. P. 1990–1997.
26. Barchiche C.-E., Rocca E., Juers C., Hazan J., Steinmetz J. Corrosion resistance of plasma-anodized AZ91D magnesium alloy by electrochemical methods // *Electrochimica Acta*. 2007. Vol. 53, № 2. P. 417–425.
27. Dehnavi V., Luan B.L., Liu X.Y., Shoosmith D.W., Rohani S. Correlation between plasma electrolytic oxidation treatment stages and coating microstructure on aluminum under unipolar pulsed DC mode // *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 269. P. 91–99.

28. Parfenov E.V., Yerokhin A.L., Matthews A. Frequency response studies for the plasma electrolytic oxidation process // *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 201, № 21. P. 8661–8670.
29. Fatkullin A.R., Parfenov E. V., Yerokhin A., Lazarev D.M., Matthews A. Effect of positive and negative pulse voltages on surface properties and equivalent circuit of the plasma electrolytic oxidation process // *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 284. P. 427–437.
30. Ракоч А.Г., Гладкова А.А., Пустов Ю.А., Зайяр Л., Хабибуллина З.В. Многофункциональность катодной составляющей тока при получении покрытий методом МДО // *Физика и химия обработки материалов*. 2014. № 5. С. 30–35.
31. Гордиенко П.С., Достовалов В.А., Жевтун И.Г., Шабалин И.А. Микродуговое окисление при импульсной поляризации в гальванодинамическом режиме // *Электронная обработка материалов*. 2013. Т. 49, № 4. С. 35–42.
32. Malyshev V.N., Zorin K.M. Features of microarc oxidation coatings formation technology in slurry electrolytes // *Applied Surface Science*. 2007. Vol. 254, № 5. P. 1511–1516.
33. Борисов А.М., Крит Б.Л., Людин В.Б., Морозова Н.В., Суминов И.В., Цыганов Д.И., Эпельфельд А.В. Обработка поверхности изделий медицинского назначения в электролитах – суспензиях. Ч. 1 // *Технологии живых систем*. 2013. № 4. С. 19–30.
34. Борисов А.М., Крит Б.Л., Людин В.Б., Морозова Н.В., Суминов И.В., Цыганов Д.И., Эпельфельд А.В., Семенова Н.Л. Обработка поверхности изделий медицинского назначения в электролитах – суспензиях. Ч. 2. // *Технологии живых систем*. 2013. № 5. С. 13–23.
35. Chu P.J., Wu S.Y., Chen K.C., He J.L., Yerokhin A., Matthews A. Nano-structured TiO₂ films by plasma electrolytic oxidation combined with chemical and thermal post-treatments of titanium, for dye-sensitised solar cell applications // *Thin Solid Films*. 2010. Vol. 519, № 5. P. 1723–1728.
36. Kaseem M., Kwon J.H., Ko Y.G. Modification of a porous oxide layer formed on an Al–Zn–Mg alloy via plasma electrolytic oxidation and post treatment using oxalate ions // *RSC Advances*. 2016. Vol. 6, № 108. P. 107109–107113.
37. Laleh M., Kargar F., Rouhaghdam A.S. Investigation of rare earth sealing of porous micro-arc oxidation coating formed on AZ91D magnesium alloy // *Journal of Rare Earths*. 2012. Vol. 30, № 12. P. 1293–1297.
38. Li Z.J., Yuan Y., Jing X.Y. Comparison of plasma electrolytic oxidation coatings on Mg–Li alloy formed in molybdate/silicate and aluminate/silicate composite electrolytes // *Materials and Corrosion*. 2014. Vol. 65, № 5. P. 493–501.
39. 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.
40. 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.

41. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталаяр Д.В., Цветников А.К., Минаев А.Н. Влияние условий обработки ультрадисперсным политетрафторэтиленом на свойства композиционных покрытий // *Коррозия: Материалы, Защита*. 2009. № 7. С. 32–36.
42. Matykina E., Arrabal R., Skeldon P., Thompson G.E. Incorporation of zirconia nanoparticles into coatings formed on aluminium by AC plasma electrolytic oxidation // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2008. Vol. 38, № 10. P. 1375–1383.
43. White L., Koo Y., Yun Y., Sankar J. TiO₂ deposition on AZ31 magnesium alloy using plasma electrolytic oxidation // *Journal of Nanomaterials*. 2013. Vol. 2013. P. 1–8.
44. Xu L.F., Ito A., Goto T. High-speed deposition of tetragonal-ZrO₂-dispersed SiO₂ nanocomposite films by laser chemical vapor deposition // *Materials Letters*. 2015. Vol. 154. P. 85–89.
45. Gao L., Guo H., Wei L., Li C., Gong S., Xu H. Microstructure and mechanical properties of yttria stabilized zirconia coatings prepared by plasma spray physical vapor deposition // *Ceramics International*. 2015. Vol. 41, № 7. P. 8305–8311.
46. Yumoto A., Hiroki F., Shiota I., Niwa N. In situ synthesis of titanium-aluminides in coating with supersonic free-jet PVD using Ti and Al nanoparticles // *Surface and Coatings Technology*. 2003. Vol. 169. P. 499–503.
47. Antonov M., Hussainova I., Sergejev F., Kulu P., Gregor A. Assessment of gradient and nanogradient PVD coatings behaviour under erosive, abrasive and impact wear conditions // *Wear*. 2009. Vol. 267, № 5–8. P. 898–906.
48. Piwoński I., Soliwoda K. The effect of ceramic nanoparticles on tribological properties of alumina sol-gel thin coatings // *Ceramics International*. 2010. Vol. 36, № 1. P. 47–54.
49. Rosero-Navarro N.C., Pellice S.A., Durán A., Aparicio M. Effects of Ce-containing sol-gel coatings reinforced with SiO₂ nanoparticles on the protection of AA2024 // *Corrosion Science*. 2008. Vol. 50, № 5. P. 1283–1291.
50. Firouzdar V., Brechtel J., Hauch B., Sridharan K., Allen T.R. Electrophoretic deposition of diffusion barrier titanium oxide coatings for nuclear reactor cladding applications // *Applied Surface Science*. 2013. Vol. 282. P. 798–808.
51. Wang Y., Xu Z. Nanostructured Ni–WC–Co composite coatings fabricated by electrophoretic deposition // *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 200, № 12. P. 3896–3902.
52. Ahmadi S., Manteghian M., Kazemian H., Rohani S., Towfighi Darian J. Synthesis of silver nano catalyst by gel-casting using response surface methodology // *Powder Technology*. 2012. Vol. 228. P. 163–170.
53. Ivanov V.K., Fedorov P.P., Baranchikov A.Y., Osiko V.V. Oriented attachment of particles: 100 years of investigations of non-classical crystal growth // *Russian Chemical Reviews*. 2014. Vol. 83, № 12. P. 1204–1222.
54. Vauthier C., Bouchemal K. Methods for the preparation and manufacture of polymeric nanoparticles // *Pharmaceutical Research*. 2009. Vol. 26, № 5. P. 1025–1058.
55. Bhuyan R.K., Kumar T.S., Goswami D., James A.R., Perumal A., Pamu D. Enhanced densification and microwave dielectric properties of Mg₂TiO₄ ceramics added with CeO₂

- nanoparticles // *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. 2013. Vol. 178, № 7. P. 471–476.
56. Dutta A., Mahapatra S.S., Datta J. High performance PtPdAu nano-catalyst for ethanol oxidation in alkaline media for fuel cell applications // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36, № 22. P. 14898–14906.
 57. Lu Y., Wang Y., Shen H., Pan Z., Huang Z., Wu L. Effects of temperature and duration on oxidation of ceramic composites with silicon carbide matrix and carbon nanoparticles // *Materials Science and Engineering A*. 2014. Vol. 590. P. 368–373.
 58. Wang Y., Li B., Cui D., Xiang X., Li W. Nano-molybdenum carbide/carbon nanotubes composite as bifunctional anode catalyst for high-performance *Escherichia coli*-based microbial fuel cell // *Biosensors and Bioelectronics*. 2014. Vol. 51. P. 349–355.
 59. Jin F., Chu P.K., Tong H., Zhao J. Improvement of surface porosity and properties of alumina films by incorporation of Fe micrograins in micro-arc oxidation // *Applied Surface Science*. 2006. Vol. 253, № 2. P. 863–868.
 60. Wang Y.K., Sheng L., Xiong R.Z., Li B.S. Effects of additives in electrolyte on characteristics of ceramic coatings formed by microarc oxidation // *Surface Engineering*. 1999. Vol. 15, № 2. P. 109–111.
 61. Hu H.J., Zhou H., Zheng Y.G., Zhang K.F., Wan Z.H. The improved friction properties of bonded MoS₂ films by MAO treating of Al substrate // *Applied Mechanics and Materials*. 2013. Vol. 275–277. P. 1911–1914.
 62. Lee K.M., Ko Y.G., Shin D.H. Incorporation of multi-walled carbon nanotubes into the oxide layer on a 7075 Al alloy coated by plasma electrolytic oxidation: Coating structure and corrosion properties // *Current Applied Physics*. 2011. Vol. 11, № 4. P. S55–S59.
 63. Matykina E., Arrabal R., Monfort F., Skeldon P., Thompson G.E. Incorporation of zirconia into coatings formed by DC plasma electrolytic oxidation of aluminium in nanoparticle suspensions // *Applied Surface Science*. 2008. Vol. 255, № 5, Part 2. P. 2830–2839.
 64. Matykina E., Arrabal R., Skeldon P., Thompson G.E. Investigation of the growth processes of coatings formed by AC plasma electrolytic oxidation of aluminium // *Electrochimica Acta*. 2009. Vol. 54, № 27. P. 6767–6778.
 65. Криштал М.М., Ивашин П.В., Растегаев И.А., Полуниин А.В., Боргардт Е.Д. Влияние добавки в электролит наноразмерного диоксида кремния на характеристики оксидных слоев, сформированных микродуговым оксидированием на Al-Si сплаве АК9ПЧ // *Вектор науки ТГУ*. 2014. Т. 1. С. 48–52.
 66. Желтухин А.В., Желтухин Р.В., Виноградов А.В., Эпельфельд А.В. Исследование характеристик МДО-покрытий на алюминиевом сплаве В95, сформированных в силикатно-щелочном электролите с присадкой наночастиц // *Научные ведомости Серия: Математика. Физика*. 2011. Т. 5, № 22. С. 177–179.
 67. Mu M., Zhou X., Xiao Q., Liang J., Huo X. Preparation and tribological properties of self-lubricating TiO₂/graphite composite coating on Ti6Al4V alloy // *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 258, № 22. P. 8570–8576.

68. Necula B.S., Fratila-Apachitei L.E., Zaat S.A.J., Apachitei I., Duszczyk J. In vitro antibacterial activity of porous TiO₂-Ag composite layers against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* // *Acta Biomaterialia*. 2009. Vol. 5, № 9. P. 3573–3580.
69. Aliofkhaezai M., Gharabagh R.S., Teimouri M., Ahmadzadeh M., Darband G.B., Hasannejad H. Ceria embedded nanocomposite coating fabricated by plasma electrolytic oxidation on titanium // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 685. P. 376–383.
70. Yao X., Zhang X., Wu H., Tian L., Ma Y., Tang B. Microstructure and antibacterial properties of Cu-doped TiO₂ coating on titanium by micro-arc oxidation // *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 292. P. 944–947.
71. Bai Y., Park I.S., Park H.H., Bae T.S., Lee M.H. Formation of bioceramic coatings containing hydroxyapatite on the titanium substrate by micro-arc oxidation coupled with electrophoretic deposition // *Journal of Biomedical Materials Research – Part B. Applied Biomaterials*. 2010. Vol. 95 B, № 2. P. 365–373.
72. Yeung W.K., Sukhorukova I.V., Shtansky D.V., Levashov E.A., Zhitnyak I.Y., Gloushankova N.A., Kiryukhantsev-Korneev P.V., Petrzhik M.I., Matthews A., Yerokhin A. Characteristics and in vitro response of thin hydroxyapatite–titania films produced by plasma electrolytic oxidation of Ti alloys in electrolytes with particle additions // *RSC Advances*. 2016. Vol. 6. P. 12688.
73. Samanipour F., Bayati M.R., Golestani-Fard F., Zargar H.R., Mirhabibi A.R., Shoaie-Rad V., Abbasi S. Innovative fabrication of ZrO₂-HAp-TiO₂ nano/micro-structured composites through MAO/EPD combined method // *Materials Letters*. 2011. Vol. 65, № 5. P. 926–928.
74. Shokouhfar M., Allahkaram S.R. Formation mechanism and surface characterization of ceramic composite coatings on pure titanium prepared by micro-arc oxidation in electrolytes containing nanoparticles // *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 291. P. 396–405.
75. Mu M., Liang J., Zhou X., Xiao Q. One-step preparation of TiO₂/MoS₂ composite coating on Ti6Al4V alloy by plasma electrolytic oxidation and its tribological properties // *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 214. P. 124–130.
76. Руднев В.С., Адигамова М.В., Лукиянчук И.В., Устинов А.Ю., Ткаченко И.А., Харитонский П.В., Фролов А.М., Морозова В.П. Влияние условий формирования на ферромагнитные свойства железосодержащих оксидных покрытий на титане // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2012. Т. 48, № 5. С. 459–469.
77. Soejima T., Yagyu H., Ito S. One-pot synthesis and photocatalytic activity of Fe-doped TiO₂ films with anatase – rutile nanojunction prepared by plasma electrolytic oxidation // *Journal Material Science*. 2011. Vol. 46, № 16. P. 5378–5384.
78. Васильева М.С., Руднев В.С., Коротенко И.А., Устинов А.Ю. Получение и исследование оксидных покрытий с соединениями марганца и никеля на титане в электролитах – суспензиях // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2010. Т. 46, № 5. С. 521–526.
79. Васильева М.С., Руднев В.С., Коротенко И.А., Недозоров П.М. Получение в электролитах – суспензиях и исследование оксидных покрытий с соединениями

- марганца и никеля на титане // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2012. Т. 48, № 1. С. 87–96.
80. Jiang X., Wang Y., Pan C. Micro-arc oxidation of TC4 substrates to fabricate TiO₂/YAG: Ce³⁺ compound films with enhanced photocatalytic activity // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. Vol. 509, № 8. P. L137–L141.
 81. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Ткаченко И.А., Машталяр Д.В., Устинов А.Ю., Самохин А.В., Цветков Ю.В. Магнитные свойства поверхностных слоев, формируемых на титане методом плазменного электролитического оксидирования // *Перспективные материалы*. 2011. № 5. С. 55–62.
 82. Arrabal R., Matykina E., Skeldon P., Thompson G.E. Incorporation of zirconia particles into coatings formed on magnesium by plasma electrolytic oxidation // *Journal of Materials Science*. 2008. Vol. 43, № 5. P. 1532–1538.
 83. Arrabal R., Matykina E., Viejo F., Skeldon P., Thompson G.E., Merino M.C. AC plasma electrolytic oxidation of magnesium with zirconia nanoparticles // *Applied Surface Science*. 2008. Vol. 254, № 21. P. 6937–6942.
 84. Blawert C., Sah S.P., Liang J., Huang Y., Höche D. Role of sintering and clay particle additions on coating formation during PEO processing of AM50 magnesium alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2012. Vol. 213. P. 48–58.
 85. Guo J., Wang L., Wang S.C., Liang J., Xue Q., Yan F. Preparation and performance of a novel multifunctional plasma electrolytic oxidation composite coating formed on magnesium alloy // *Journal of Materials Science*. 2009. Vol. 44, № 8. P. 1998–2006.
 86. Lee K.M., Shin K.R., Namgung S., Yoo B., Shin D.H. Electrochemical response of ZrO₂-incorporated oxide layer on AZ91 Mg alloy processed by plasma electrolytic oxidation // *Surface and Coatings Technology*. 2011. Vol. 205, № 13–14. P. 3779–3784.
 87. Lim T.S., Ryu H.S., Hong S.-H. Electrochemical corrosion properties of CeO₂-containing coatings on AZ31 magnesium alloys prepared by plasma electrolytic oxidation // *Corrosion Science*. 2012. Vol. 62. P. 104–111.
 88. Necula B.S., Fratila-Apachitei L.E., Berkani A., Apachitei I., Duszczyk J. Enrichment of anodic MgO layers with Ag nanoparticles for biomedical applications // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2009. Vol. 20, № 1. P. 339–345.
 89. Song Y.L., Sun X.Y., Liu Y.H. Effect of TiO₂ nanoparticles on the microstructure and corrosion behavior of MAO coatings on magnesium alloy // *Materials and Corrosion*. 2012. Vol. 63, № 9. P. 813–818.
 90. Wang Y.M., Wang F.H., Xu M.J., Zhao B., Guo L.X., Ouyang J.H. Microstructure and corrosion behavior of coated AZ91 alloy by microarc oxidation for biomedical application // *Applied Surface Science*. 2009. Vol. 255, № 22. P. 9124–9131.
 91. Hu C.J., Hsieh M.H. Preparation of ceramic coatings on an Al-Si alloy by the incorporation of ZrO₂ particles in microarc oxidation // *Surface and Coatings Technology*. 2014. Vol. 258. P. 275–283.
 92. Tang M., Liu H., Li W., Zhu L. Effect of zirconia sol in electrolyte on the characteristics of microarc oxidation coating on AZ91D magnesium // *Materials Letters*. 2011. Vol. 65, № 3. P. 413–415.

93. Daroonparvar M., Mat Yajid M.A., Kumar Gupta R., Mohd Yusof N., Bakhsheshi-Rad H.R., Ghandvar H., Ghasemi E. Antibacterial activities and corrosion behavior of novel PEO/nanostructured ZrO₂ coating on Mg alloy // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2018. Vol. 28, № 8. P. 1571–1581.
94. Li H.X., Song R.G., Ji Z.G. Effects of nano-additive TiO₂ on performance of micro-arc oxidation coatings formed on 6063 aluminum alloy // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2013. Vol. 23, № 2. P. 406–411.
95. Liang J., Hu L., Hao J. Preparation and characterization of oxide films containing crystalline TiO₂ on magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation // Electrochimica Acta. 2007. Vol. 52, № 14. P. 4836–4840.
96. Li W., Tang M., Zhu L., Liu H. Formation of microarc oxidation coatings on magnesium alloy with photocatalytic performance // Applied Surface Science. 2012. Vol. 258, № 24. P. 10017–10021.
97. Liu J., Lu Y., Jing X., Yuan Y., Zhang M. Characterization of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Mg–Li alloy in an alkaline silicate electrolyte containing silica sol // Materials and Corrosion. 2009. Vol. 60, № 11. P. 865–870.
98. Lu X., Blawert C., Huang Y., Ovri H., Zheludkevich M.L., Kainer K.U. Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO₂ particles // Electrochimica Acta. 2016. Vol. 187. P. 20–33.
99. Lu X., Blawert C., Kainer K.U., Zheludkevich M.L. Investigation of the formation mechanisms of plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy AM50 using particles // Electrochimica Acta. 2016. Vol. 196. P. 680–691.
100. Fatimah S., Kamil M.P., Kwon J.H., Kaseem M., Ko Y.G. Dual incorporation of SiO₂ and ZrO₂ nanoparticles into the oxide layer on 6061 Al alloy via plasma electrolytic oxidation: Coating structure and corrosion properties // Journal of Alloys and Compounds. 2016. Vol. 707. P. 358–364.
101. Криштал М.М., Полуниин А.В., Ивашин П.В., Боргардт Е.Д., Ясников И.С. Об изменениях фазового состава оксидных слоев, формируемых микродуговым оксидированием на Al–Si- и Mg-сплавах, под влиянием добавок в электролит наночастиц SiO₂ // Доклады Академии наук. 2016. Т. 469, № 1. С. 58–60.
102. Lu X., Blawert C., Kainer K.U., Zhang T., Wang F., Zheludkevich M.L. Influence of particle additions on corrosion and wear resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy // Surface and Coatings Technology. 2018. Vol. 352. P. 1–14.
103. Krishtal M.M., Ivashin P.V., Polunin A.V., Borgardt E.D. The effect of dispersity of silicon dioxide nanoparticles added to electrolyte on the composition and properties of oxide layers formed by Plasma Electrolytic Oxidation on magnesium 9995A // Materials Letters. 2019. Vol. 241. P. 119–122.
104. Laleh M., Rouhaghdam A.S., Shahrabi T., Shanghi A. Effect of alumina sol addition to micro-arc oxidation electrolyte on the properties of MAO coatings formed on magnesium alloy AZ91D // Journal of Alloys and Compounds. 2010. Vol. 496, № 1–2. P. 548–552.

105. Wang Y., Wei D., Yu J., Di S. Effects of Al₂O₃ nano-additive on performance of micro-arc oxidation coatings formed on AZ91D Mg alloy // *Journal of Materials Science and Technology*. 2014. Vol. 30, № 10. P. 984–990.
106. Li X., Luan B.L. Discovery of Al₂O₃ particles incorporation mechanism in plasma electrolytic oxidation of AM60B magnesium alloy // *Materials Letters*. 2012. Vol. 86. P. 88–91.
107. Arrabal R., Mohedano M., Matykina E., Pardo A., Mingo B., Merino M.C. Characterization and wear behaviour of PEO coatings on 6082-T6 aluminium alloy with incorporated α -Al₂O₃ particles // *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 269, № 1. P. 64–73.
108. Zhang D., Gou Y., Liu Y., Guo X. A composite anodizing coating containing superfine Al₂O₃ particles on AZ31 magnesium alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 236. P. 52–57.
109. Li Y., Chen M., Li W., Wang Q., Wang Y., You C. Preparation, characteristics and corrosion properties of α -Al₂O₃ coatings on 10B21 carbon steel by micro-arc oxidation // *Surface and Coatings Technology*. 2019. Vol. 358. P. 637–645.
110. Mohedano M., Blawert C., Zheludkevich M.L. Silicate-based Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coatings with incorporated CeO₂ particles on AM50 magnesium alloy // *Materials & Design*. 2015. Vol. 86. P. 735–744.
111. Atapour M., Blawert C., Zheludkevich M.L. The wear characteristics of CeO₂ containing nanocomposite coating made by aluminate-based PEO on AM 50 magnesium alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2019. Vol. 357. P. 626–637.
112. Toorani M., Aliofkhaezrai M., Rouhaghdam A.S. Microstructural, protective, inhibitory and semiconducting properties of PEO coatings containing CeO₂ nanoparticles formed on AZ31 Mg alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2018. Vol. 352. P. 561–580.
113. Ma K.J., Mohammad M.S. Al Bosta, Wu W.Te. Preparation of self-lubricating composite coatings through a micro-arc plasma oxidation with graphite in electrolyte solution // *Surface and Coatings Technology*. 2014. Vol. 259, Part B. P. 318–324.
114. Hou Y.Q., Zhuang D.M., Zhang G., Wu M.S., Liu J.J. Tribological performances of diamond film and graphite/diamond composite film // *Wear*. 2002. Vol. 253, № 7–8. P. 711–719.
115. Lv G.H., Chen H., Gu W.C., Feng W.R., Li L., Niu E.W., Zhang X.H., Yang S.Z. Effects of graphite additives in electrolytes on the microstructure and corrosion resistance of alumina PEO coatings // *Current Applied Physics*. 2009. Vol. 9, № 2. P. 324–328.
116. Seyfoori A., Mirdamadi S., Seyedraoufi Z.S., Khavandi A., Aliofkhaezrai M. Synthesis of biphasic calcium phosphate containing nanostructured films by micro arc oxidation on magnesium alloy // *Materials Chemistry and Physics*. 2013. Vol. 142, № 1. P. 87–94.
117. Sreekanth D., Rameshbabu N. Development and characterization of MgO/hydroxyapatite composite coating on AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation coupled with electrophoretic deposition // *Materials Letters*. 2012. Vol. 68. P. 439–442.
118. Lin X., Wang X., Tan L., Wan P., Yu X., Li Q., Yang K. Effect of preparation parameters on the properties of hydroxyapatite containing micro-arc oxidation coating on

- biodegradable ZK60 magnesium alloy // *Ceramics International*. 2014. Vol. 40, № 7, Part A. P. 10043–10051.
119. Ma X., Zhu S., Wang L., Ji C., Ren C., Guan S. Synthesis and properties of a bio-composite coating formed on magnesium alloy by one-step method of micro-arc oxidation // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 590. P. 247–253.
120. Antonio R.F., Rangel E.C., Mas B.A., Duek E.A.R., Cruz N.C. Growth of hydroxyapatite coatings on tantalum by plasma electrolytic oxidation in a single step // *Surface and Coatings Technology*. 2019. Vol. 357. P. 698–705.
121. Yu L., Cao J., Cheng Y. An improvement of the wear and corrosion resistances of AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation in a silicate-hexametaphosphate electrolyte with the suspension of SiC nanoparticles // *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 276. P. 266–278.
122. Arrabal R., Pardo A., Merino M.C., Mohedano M., Casajús P., Matykina E., Skeldon P., Thompson G.E. Corrosion behaviour of a magnesium matrix composite with a silicate plasma electrolytic oxidation coating // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52, № 11. P. 3738–3749.
123. Xue W., Jin Q., Zhu Q., Hua M., Ma Y. Anti-corrosion microarc oxidation coatings on SiCP/AZ31 magnesium matrix composite // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 482, № 1–2. P. 208–212.
124. Arrabal R., Matykina E., Skeldon P., Thompson G.E. Coating formation by plasma electrolytic oxidation on ZC71/SiC/12p-T6 magnesium metal matrix composite // *Applied Surface Science*. 2009. Vol. 255, № 9. P. 5071–5078.
125. Yang Y., Liu Y. Effects of current density on the microstructure and the corrosion resistance of alumina coatings embedded with SiC nano-particles produced by micro-arc oxidation // *Journal of Materials Science and Technology*. 2010. Vol. 26, № 11. P. 1016–1020.
126. Yang Y., Wu H. Effects of current frequency on the microstructure and wear resistance of ceramic coatings embedded with SiC nano-particles produced by micro-arc oxidation on AZ91D magnesium alloy // *Journal of Materials Science and Technology*. 2010. Vol. 26, № 10. P. 865–871.
127. Nasiri Vatan H., Ebrahimi-Kahrizsangi R., Kasiri-Asgarani M. Structural, tribological and electrochemical behavior of SiC nanocomposite oxide coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation (PEO) on AZ31 magnesium alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 683. P. 241–255.
128. Aliofkhaezai M., Sabour Rouhaghdam A., Shahrabi T. Abrasive wear behaviour of Si₃N₄/TiO₂ nanocomposite coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation // *Surface and Coatings Technology*. 2010. Vol. 205. P. S41–S46.
129. Lu X., Blawert C., Scharnagl N., Kainer K.U. Influence of incorporating Si₃N₄ particles into the oxide layer produced by plasma electrolytic oxidation on AM50 Mg alloy on coating morphology and corrosion properties // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2013. Vol. 1, № 4. P. 267–274.

130. Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А., Недозоров П.М., Яровая Т.П., Авраменко В.А., Цветников А.К., Сергиенко В.И. Гибридные политетрафторэтилен-оксидные покрытия на алюминии и титане, сформированные методом плазменно-электролитического оксидирования // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. С. 95–103.
131. Руднев В.С., Устинов А.Ю., Ваганов-Вилькинс А.А., Недозоров П.М., Яровая Т.П. Получение плазменно-электролитическим оксидированием политетрафторопопиэтилен- или графитсодержащих оксидных слоев на алюминии и титане и их строение // Журнал физической химии. 2013. Т. 87, № 6. С. 1031–1036.
132. Vaganov-Vil'kins A.A., Rudnev V.S., Pavlov A.D., Sukhoverkhov S.V., Kostin V.I., Lukiyanchuk I.V. IR and Py-GC/MS investigation of composite PTFE/PEO coatings on aluminum // Materials Chemistry and Physics. 2019. Vol. 221. P. 436–446.
133. Ваганов-Вилькинс А.А., Руднев В.С., Павлов А.Д., Суховерхов С.В. Состав композитных полимер-оксидных покрытий хромато-масс-спектрометрии // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. № 3. С. 280–286.
134. Bordbar-Khiabani A., Yarmand B., Mozafari M. Enhanced corrosion resistance and in-vitro biodegradation of plasma electrolytic oxidation coatings prepared on AZ91 Mg alloy using ZnO nanoparticles-incorporated electrolyte // Surface and Coatings Technology. 2019. Vol. 360. P. 153–171.
135. Lou B.-S., Lee J.-W., Tseng C.-M., Lin Y.-Y., Yen C.-A. Mechanical property and corrosion resistance evaluation of AZ31 magnesium alloys by plasma electrolytic oxidation treatment: Effect of MoS₂ particle addition // Surface and Coatings Technology. 2018. Vol. 350. P. 813–822.
136. Wu X., Qin W., Guo Y., Xie Z. Self-lubricative coating grown by micro-plasma oxidation on aluminum alloys in the solution of aluminate-graphite // Applied Surface Science. 2008. Vol. 254, № 20. P. 6395–6399.
137. Stojadinović S., Radić N., Grbić B., Maletić S., Stefanov P., Pačevski A., Vasilčić R. Structural, photoluminescent and photocatalytic properties of TiO₂:Eu³⁺ coatings formed by plasma electrolytic oxidation // Applied Surface Science. 2016. Vol. 370. P. 218–228.
138. Kamegawa T., Shimizu Y., Yamashita H. Superhydrophobic surfaces with photocatalytic self-cleaning properties by nanocomposite coating of TiO₂ and polytetrafluoroethylene // Advanced Materials. 2012. Vol. 24, № 27. P. 3697–3700.
139. Hanaor D., Michelazzi M., Leonelli C., Sorrell C.C. The effects of carboxylic acids on the aqueous dispersion and electrophoretic deposition of ZrO₂ // Journal of the European Ceramic Society. 2012. Vol. 32, № 1. P. 235–244.
140. Lee K.M., Lee B.U., Yoon S. Il, Lee E.S., Yoo B., Shin D.H. Evaluation of plasma temperature during plasma oxidation processing of AZ91 Mg alloy through analysis of the melting behavior of incorporated particles // Electrochimica Acta. 2012. Vol. 67. P. 6–11.
141. Yan G., Guixiang W., Guojun D., Fan G., Lili Z., Milin Z. Corrosion resistance of anodized AZ31 Mg alloy in borate solution containing titania sol // Journal of Alloys and Compounds. 2008. Vol. 463, № 1–2. P. 458–461.

142. Li W., Zhu L., Liu H. Preparation of hydrophobic anodic film on AZ91D magnesium alloy in silicate solution containing silica sol // *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 201, № 6. P. 2573–2577.
143. Zhu L., Li Y., Li W. Influence of silica sol particle behavior on the magnesium anodizing process with different anions addition // *Surface and Coatings Technology*. 2008. Vol. 202, № 24. P. 5853–5857.
144. Li W., Zhu L., Liu H. Effects of silicate concentration on anodic films formed on AZ91D magnesium alloy in solution containing silica sol // *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 201, № 6. P. 2505–2511.
145. Weiping L., Liqun Z., Yihong L. Electrochemical oxidation characteristic of AZ91D magnesium alloy under the action of silica sol // *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 201, № 3–4. P. 1085–1092.
146. Lu X., Mohedano M., Blawert C., Matykina E., Arrabal R., Kainer K.U., Zheludkevich M.L. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review // *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 307. P. 1165–1182.
147. Tang M., Li W., Liu H., Zhu L. Influence of titania sol in the electrolyte on characteristics of the microarc oxidation coating formed on 2A70 aluminum alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2011. Vol. 205, № 17–18. P. 4135–4140.
148. Aliofkhaezai M., Rouhaghdam A.S. Fabrication of functionally gradient nanocomposite coatings by plasma electrolytic oxidation based on variable duty cycle // *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 258, № 6. P. 2093–2097.
149. Минаев А.Н., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Сидорова М.В., Цветков Ю.А., Самохин А.В. Наноразмерные материалы в плазменно-электролитическом формировании композиционных защитных покрытий // *Вестник Российского фонда фундаментальных исследований*. 2011. Т. 1. С. 81–90.
150. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Tkachenko I.A., Mashtalyar D.V., Ustinov A.Y., Samokhin A.V., Tsvetkov Y.V. Magnetic properties of surface layers formed on titanium by plasma electrolytic oxidation // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2012. Vol. 3, № 2. P. 151–156.
151. Wu X., Xie F., Hu Z., Wang L. Effects of additives on corrosion and wear resistance of micro-arc oxidation coatings on TiAl alloy // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2010. Vol. 20, № 6. P. 1032–1036.
152. Kim D., Sung D., Lee J., Kim Y., Chung W. Composite plasma electrolytic oxidation to improve the thermal radiation performance and corrosion resistance on an Al substrate // *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 357. P. 1396–1402.
153. Bahramian A., Raeissi K., Hakimizad A. An investigation of the characteristics of Al₂O₃/TiO₂ PEO nanocomposite coating // *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 351. P. 13–26.
154. Kim Y.S., Yang H.W., Shin K.R., Ko Y.G., Shin D.H. Heat dissipation properties of oxide layers formed on 7075 Al alloy via plasma electrolytic oxidation // *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 269, № 1. P. 114–118.

155. Кристал М.М., Ивашин П.В., Полуниин А.В., Боргардт Е.Д., Твердохлебов А.Я. Повышение эффективности технологии микродугового оксидирования алюминиево-кремниевых сплавов // Вектор науки ТГУ. 2015. № 2. С. 86–92.
156. Yürektürk Y., Muhaffel F., Baydoğan M. Characterization of micro arc oxidized 6082 aluminum alloy in an electrolyte containing carbon nanotubes // Surface and Coatings Technology. 2015. Vol. 269, № 1. P. 83–90.
157. Wang P., Li J., Guo Y., Wang J., Yang Z., Liang M. The formation mechanism of the composited ceramic coating with thermal protection feature on an Al-12Si piston alloy via a modified PEO process // Journal of Alloys and Compounds. 2016. Vol. 682. P. 357–365.
158. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Сергиенко В.И. Композиционные многофункциональные покрытия на металлах и сплавах, формируемые плазменным электролитическим оксидированием. Владивосток: Дальнаука, 2013. 460 с.
159. Wang S., Si N., Xia Y., Liu L. Influence of nano-SiC on microstructure and property of MAO coating formed on AZ91D magnesium alloy // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2015. Vol. 25, № 6. P. 1926–1934.
160. Madhankumar A., Thangavel E., Ramakrishna S., Obot I.B., Jung H.C., Shin K.S., Gasem Z.M., Kim H., Kim D.-E. Multi-functional ceramic hybrid coatings on biodegradable AZ31 Mg implants: electrochemical, tribological and quantum chemical aspects for orthopaedic applications // RSC Advances. 2014. Vol. 4, № 46. P. 24272.
161. Nasiri Vatan H., Ebrahimi-Kahrizsangi R., Kasiri-Asgarani M. Tribological performance of PEO-WC nanocomposite coating on Mg alloys deposited by Plasma Electrolytic Oxidation // Tribology International. 2016. Vol. 98. P. 253–260.
162. Lu X., Sah S.P., Scharnagl N., Störmer M., Starykevich M., Mohedano M., Blawert C., Zheludkevich M.L., Kainer K.U. Degradation behavior of PEO coating on AM50 magnesium alloy produced from electrolytes with clay particle addition // Surface and Coatings Technology. 2015. Vol. 269, № 1. P. 155–169.
163. Rapheal G., Kumar S., Scharnagl N., Blawert C. Effect of current density on the microstructure and corrosion properties of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on AM50 Mg alloy produced in an electrolyte containing clay additives // Surface and Coatings Technology. 2016. Vol. 289. P. 150–164.
164. Sun M., Yerokhin A., Bychkova M.Y., Shtansky D. V., Levashov E.A., Matthews A. Self-healing plasma electrolytic oxidation coatings doped with benzotriazole loaded halloysite nanotubes on AM50 magnesium alloy // Corrosion Science. 2016. Vol. 111. P. 753–769.
165. Ma C., Zhang M., Yuan Y., Jing X., Bai X. Tribological behavior of plasma electrolytic oxidation coatings on the surface of Mg8Li1Al alloy // Tribology International. 2012. Vol. 47. P. 62–68.
166. Daroonparvar M., Yajid M.A.M., Yusof N.M., Bakhsheshi-Rad H.R. Preparation and corrosion resistance of a nanocomposite plasma electrolytic oxidation coating on Mg-1%Ca alloy formed in aluminate electrolyte containing titania nano-additives // Journal of Alloys and Compounds. 2016. Vol. 688. P. 841–857.

167. Kim D.Y., Kim M., Kim H.E., Koh Y.H., Kim H.W., Jang J.H. Formation of hydroxyapatite within porous TiO₂ layer by micro-arc oxidation coupled with electrophoretic deposition // *Acta Biomaterialia*. 2009. Vol. 5, № 6. P. 2196–2205.
168. Bai Y., Park I.S., Lee S.J., Bae T.S., Duncan W., Swain M., Lee M.H. One-step approach for hydroxyapatite-incorporated TiO₂ coating on titanium via a combined technique of micro-arc oxidation and electrophoretic deposition // *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257, № 15. P. 7010–7018.
169. Lee J.H., Kim H.E., Koh Y.H. Highly porous titanium (Ti) scaffolds with bioactive microporous hydroxyapatite/TiO₂ hybrid coating layer // *Materials Letters*. 2009. Vol. 63, № 23. P. 1995–1998.
170. Sarbishei S., Faghihi Sani M.A., Mohammadi M.R. Study plasma electrolytic oxidation process and characterization of coatings formed in an alumina nanoparticle suspension // *Vacuum*. 2014. Vol. 108. P. 12–19.
171. Lu X., Blawert C., Zheludkevich M.L., Kainer K.U. Insights into plasma electrolytic oxidation treatment with particle addition // *Corrosion Science*. 2015. Vol. 101. P. 201–207.
172. Минаев А.Н., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Сидорова М.В., Цветков Ю.В., Самохин А.В. Композиционные покрытия, формируемые плазменным электролитическим оксидированием // *Коррозия: Материалы, Защита*. 2011. № 3. С. 1–10.
173. Minaev A.N., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Sidorova M.V., Tsvetkov Y.V., Samokhin A.V. Composite coatings formed by plasma electrolytic oxidation // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2011. Vol. 47, № 7. P. 840–849.
174. Choi D.Y., Hwang J., Lee K.M., Shin K.R., Ko Y.G., Shin D.H. Oxide layer modification of Mg-Al alloy coated by plasma electrolytic oxidation using zirconia particles // *Advanced Materials Research*. 2012. Vol. 463–464. P. 406–409.
175. Борисов А.М., Крит Б.Л., Людин В.Б., Морозова Н.В., Суминов И.В., Эпельфельд А.В. Микродуговое оксидирование в электролитах – суспензиях (обзор) // *Электронная обработка материалов*. 2016. Т. 52, № 1. С. 50–77.
176. Arunnellaiappan T., Arun S., Hariprasad S., Gowtham S., Ravisankar B., Rama Krishna L., Rameshbabu N. Fabrication of corrosion resistant hydrophobic ceramic nanocomposite coatings on PEO treated AA7075 // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44, № 1. P. 874–884.
177. Pezzato L., Angelini V., Brunelli K., Martini C., Dabalà M. Tribological and corrosion behavior of PEO coatings with graphite nanoparticles on AZ91 and AZ80 magnesium alloys // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2018. Vol. 28, № 2. P. 193–219.
178. Roknian M., Fattah-alhosseini A., Gashti S.O., Keshavarz M.K. Study of the effect of ZnO nanoparticles addition to PEO coatings on pure titanium substrate: Microstructural analysis, antibacterial effect and corrosion behavior of coatings in Ringer's physiological solution // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 740. P. 330–345.

179. Yang W., Liu W., Peng Z., Liu B., Liang J. Characterization of plasma electrolytic oxidation coating on low carbon steel prepared from silicate electrolyte with Al nanoparticles // *Ceramics International*. 2017. Vol. 43, № 18. P. 16851–16858.
180. Gnedenkova S.V., Sinebryukhov S.L. Electrochemical impedance spectroscopy of oxide layers on the titanium surface // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2005. Vol. 41, № 8. P. 858–865.
181. Gnedenkova S.V., Sinebryukhov S.L., Sergienko V.I. Electrochemical impedance simulation of a metal oxide heterostructure/electrolyte interface: A review // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2006. Vol. 42, № 3. P. 197–211.
182. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Егоркин В.С., Машталяр Д.В., Сидорова М.В., Гнеденков А.С., Волкова Е.Ф. Свойства покрытий, сформированных на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования // *Вестник ДВО РАН*. 2010. № 5. С. 35–44.
183. Штанский Д.В., Петржик М.И., Башкова И.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Швейко А.Н., Левашов Е.А. Адгезионные, фрикционные и деформационные характеристики покрытий Ti–(Ca,Zr)–(C,N,O,P) для ортопедических и зубных имплантатов // *Физика твердого тела*. 2006. Т. 48, № 7. С. 1231–1238.
184. Lv G.H., Chen H., Gu W.C., Li L., Niu E.W., Zhang X.H., Yang S.Z. Effects of current frequency on the structural characteristics and corrosion property of ceramic coatings formed on magnesium alloy by PEO technology // *Journal of Materials Processing Technology*. 2008. Vol. 208, № 1–3. P. 9–13.
185. Wen G.H., Zheng R.K., Fung K.K., Zhang X.X. Microstructural and magnetic properties of passivated Co nanoparticle films // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2004. Vol. 270, № 3. P. 407–412.
186. Legendziewicz J., Tsaryuk V., Zolin V., Lebedeva E. Optical spectroscopy and magnetic studies of dimeric europium capronate with 1,10-phenanthroline. *New Journal of Chemistry*. 2001. Vol. 8. P. 1037–1042.
187. Sato H., Kitakami O., Sakurai T., Shimada Y., Otani Y., Fukamichi K. Introduction I. Structure and magnetism of hcp-Co fine particles // *Journal of Applied Physics*. 1997. Vol. 81, № 4. P. 1858.
188. Gubin S.P., Koksharov Y.Y.A. Preparation, structure, and properties of magnetic materials based on Co-containing nanoparticles // *Inorganic materials*. 2002. Vol. 38, № 11. P. 1287–1304.
189. Shin K.R., Ko Y.G., Shin D.H. Influence of zirconia on biomimetic apatite formation in pure titanium coated via plasma electrolytic oxidation // *Materials Letters*. 2010. Vol. 64, № 24. P. 2714–2717.
190. Shin K.R., Ko Y.G., Shin D.H. Surface characteristics of ZrO₂-containing oxide layer in titanium by plasma electrolytic oxidation in K₄P₂O₇ electrolyte // *Journal of Alloys and Compounds*. 2012. Vol. 536. P. S226–S230.
191. Shin K.R., Kim Y.S., Kim G.W., Ko Y.G., Shin D.H. Development of titanium oxide layer containing nanocrystalline zirconia particles with tetragonal structure: Structural and

- biological characteristics // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2015. Vol. 131. P. 47–53.
192. Teker D., Muhaffel F., Menekse M., Karaguler N.G., Baydogan M., Cimenoglu H. Characteristics of multi-layer coating formed on commercially pure titanium for biomedical applications // *Materials Science and Engineering C*. 2015. Vol. 48. P. 579–585.
193. Баскин З.Л. Промышленный аналитический контроль. Хроматографические методы анализа фтора и его соединений. М.: Энергоатомиздат, 2008. 224 с.
194. Бузник В.М. Новые наноразмерные и микроразмерные объекты на основе политетрафторэтилена // *Российские нанотехнологии*. 2009. Т. 4. С. 35–41.
195. Бузник В.М. Состояние отечественной химии фторполимеров и возможные перспективы развития // *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева)*. 2008. Т. 52, № 3. С. 7–12.
196. Логинов Б.А. Удивительный мир фторполимеров. М.: Девятый элемент. 2009. 168 с.
197. Ebnesajjad S., Morgan R.A. *Fluoropolymer additives*. Kidlington: Elsevier: William Andrew, 2012. 296 p.
198. Mingo B., Arrabal R., Mohedano M., Llamazares Y., Matykina E., Yerokhin A., Pardo A. Influence of sealing post-treatments on the corrosion resistance of PEO coated AZ91 magnesium alloy // *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 433. P. 653–667.
199. Wang J., Tang J., He Y. Top coating of low-molecular weight polymer MALPB used for enhanced protection on anodized AZ31B Mg alloys // *Journal of Coatings Technology and Research*. 2010. Vol. 7, № 6. P. 737–746.
200. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Синебрюхов С.Л., Пузь А.В., Гнеденков А.С. Композиционные защитные покрытия на поверхности никелида титана // *Коррозия: Материалы, Защита*. 2007. № 2. С. 20–25.
201. Минаев А.Н., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Сидорова М.В., Цветков Ю.В., Самохин А.В. Антинакипные композитные покрытия, получаемые с помощью плазменно-электролитической технологии // *Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета*. 2011. Т. 1, № 6. С. 31–49.
202. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Бузник В.М., Емельяненко, А.М. Бойнович Л.Б. Гидрофобные свойства композиционных фторполимерных покрытий на титане // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2011. Т. 47, № 1. С. 86–94.
203. Патент РФ 2068037. Способ получения композиционных покрытий на алюминии и его сплавах / Гнеденков С.В., Гордиенко П.С., Хрисанфова О.А., Коврянов А.Н., Руднев В.С., Яровая Т.П., Синебрюхов С.Л., Цветников А.К., Минаев А.Н.; заявл. 11.29.1993; опубл. 20.10.1996.
204. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Синебрюхов С.Л., Пузь А.В. Композиционные защитные покрытия на поверхности стали // *Коррозия: Материалы, Защита*. 2007. № 11. С. 27–33.
205. Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П., Игнатьева Л.И., Цветников А.К., Курявый В.Г., Косарев В.Ф., Губин С.П., Ломовский О.И. и др. *Металлополимерные*

- нанокompозиты (получение, свойства, применение). Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 260 с.
206. Патент РФ 2100376. Способ получения тонкодисперсного политетрафторэтилена, содержащая его масляная композиция и концентрат смазочной композиции / Цветников А.К., Бузник В.М., Матвеев Л.А. № 95117209/04; заявл. 12.10.1995; опубл. 27.12.1997.
207. Патент 1775419. Способ переработки политетрафторэтилена / Цветников А.К., Уминский А.А. № 4872647; заявл. 10.09.1990; опубл. 15.11.1992.
208. Бузник В.М., Цветников А.К., Шикунев Б.Ю., Полькин В.В. Размеры и форма частиц ультрадисперсного политетрафторэтилена, полученного термогазодинамическим способом // Перспективные материалы. 2002. № 2. С. 69–72.
209. Henry J. New fluorinated electroless nickel codeposit // Metal Finishing. 1990. Vol. 88, № 10. P. 15–18.
210. Duncan R.N. Hardness and wear resistance of electroless nickel-Teflon composite coatings // Metal Finishing. 1989. Vol. 87, № 9. P. 33–34.
211. Pushpavanam M., Arivalagan N., Srinivasan N., Santhakumar P., Suresh S. Electrodeposited Ni-PTFE dry lubricant coating // Plating and surface finishing. American Electroplaters and Surface Finishers Society. 1996. Vol. 83, № 1. P. 72–76.
212. Ramesh Vapu G.N.K., Mohan S. Electrodeposition of nickel-polytetrafluoroethylene (PTFE) polymer composites // Plating and Surface Finishing. 1995. Vol. 82. P. 86–88.
213. Ваганов-Вилькинс А.А., Недозоров П.М., Руднев В.С., Чигринова Н.М., Яровая Т.П. Получение оксидных слоев на сплавах алюминия и титана, модифицированных политетрафторэтиленом или графитом, плазмонно-электролитическим оксидированием // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85, № 8. С. 1201–1207.
214. Dunleavy C.S., Golosnoy I.O., Curran J.A., Clyne T.W. Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation // Surface and Coatings Technology. 2009. Vol. 203, № 22. P. 3410–3419.
215. Wang L., Chen L., Yan Z., Fu W. Optical emission spectroscopy studies of discharge mechanism and plasma characteristics during plasma electrolytic oxidation of magnesium in different electrolytes // Surface and Coatings Technology. 2010. Vol. 205, № 6. P. 1651–1658.
216. Бузник В.М., Михалин И.Н., Семянников П.П., Кухлевская Т.С., Цветников А.К., Карташов А.В. Особенности термодеструкции и калориметрии ультрадисперсного политетрафторэтилена // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 12, № 5. С. 605–610.
217. Баскин З.Л., Шабалин Д.А., Выражейкин Е.С., Дедов С.А. Ассортимент, свойства и применение фторполимеров Кирово-Чепецкого химического комбината // Российский химический журнал 2008. Т. 52, № 3. С. 13–23.
218. Martini C., Ceschini L., Tarterini F., Paillard J.M., Curran J.A. PEO layers obtained from mixed aluminate-phosphate baths on Ti-6Al-4V: Dry sliding behaviour and influence of a PTFE topcoat // Wear. 2010. Vol. 269, № 11–12. P. 747–756.

219. Wang Z., Wu L., Qi Y., Cai W., Jiang Z. Self-lubricating Al₂O₃ / PTFE composite coating formation on surface of aluminium alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2010. Vol. 204, № 20. P. 3315–3318.
220. Zhang D., Dong G., Chen Y., Zeng Q. Electrophoretic deposition of PTFE particles on porous anodic aluminum oxide film and its tribological properties // *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 290. P. 466–474.
221. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Sidorova M.V., Gnedenkov A.S. Composite polymer-containing protective coatings on magnesium alloy MA8 // *Corrosion Science*. 2014. Vol. 85. P. 52–59.
222. Gnedenkov S. V., Khrisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebryukhov 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 // *Surface and Coatings Technology*. 2010. Vol. 204, № 14. P. 2316–2322.
223. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Гнеденков С.В. Исследование поверхностных гетерослоев методом локальной электрохимической импедансной спектроскопии // *Химическая физика и мезоскопия*. 2009. Т. 11, № 3. С. 345–352.
224. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Microscale morphology and properties of the PEO-coating surface // *Physics Procedia*. 2012. Vol. 23, № 2011. P. 98–101.
225. Sinebryukhov S.L., Gnedenkov A.S., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. PEO-coating/substrate interface investigation by localised electrochemical impedance spectroscopy // *Surface and Coatings Technology*. 2010. Vol. 205, № 6. P. 1697–1701.
226. Toorani M., Aliofkhaezai M. Review of electrochemical properties of hybrid coating systems on Mg with plasma electrolytic oxidation process as pretreatment // *Surfaces and Interfaces*. 2019. Vol. 14. P. 262–295.
227. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Tsvetnikov A.K., Minaev A.N. Charge transfer at the antiscaling composite layer-electrolyte interface // *Protection of Metals*. 2007. Vol. 43, № 7. P. 667–673.
228. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov 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.
229. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Tsvetnikov A.K., Minaev A.N. Effect of conditions of treatment with superdispersed polytetrafluoroethylene on properties of composite coatings // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2010. Vol. 46, № 7. P. 823–827.
230. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Buznik V.M., Emel'yanenko A.M., Boinovich L.B. Hydrophobic properties of composite fluoropolymer coatings on titanium // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2011. Vol. 47, № 1. P. 93–101.
231. Emel'yanenko A.M., Boinovich L.B. The use of digital processing of video images for determining parameters of sessile and pendant droplets // *Colloid Journal*. 2001. Vol. 63, № 2. P. 159–172.

232. Бузник В.М., Курявый В.Г. Морфология и строение микронных и наноразмерных порошков политетрафторэтилена, полученных газофазным методом // Российский химический журнал. 2008. Т. 52, № 3. С. 131–139.
233. Вовна В.И., Гнеденков С.В., Гордиенко П.С., Кузнецов М.В., Синебрюхов С.Л., Чередниченко А.И., Хрисанфова О.А. Рентгеноэлектронное исследование поверхностных слоев на титане, полученных методом микродугового оксидирования // Электрохимия. 1998. Т. 34. С. 1208–1211.
234. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Минаев А.Н., Коврянов А.Н., Маштальяр Д.В., Гордиенко П.С. Композиционные слои как средство для снижения интенсивности процессов накипеобразования в элементах судового энергооборудования // Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76, № 8. С. 1245–1250.
235. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Минаев А.Н., Коврянов А.Н., Маштальяр Д.В., Гордиенко П.С. Влияние покрытий на интенсивность процессов солеотложения // Исследовано в России: электронный журнал. 2003. Т. 146. С. 1780–1790.
236. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Маштальяр Д.В., Егоркин В.С., Сидорова М.В., Гнеденков А.С. Защитные композиционные полимерсодержащие покрытия, сформированные на магниевом сплаве МА8 // Вестник ДВО РАН. 2012. № 5. С. 14–22.
237. Патент РФ 2534123. Способ получения защитных покрытий на вентильных металлах и их сплавах / Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Маштальяр Д.В., Завидная А.Г., Хрисанфова О.А., Бузник В.М., Цветников А.К., Гнеденков А.С., Надараиа К.В. № 2013133207/05; заявл. 16.07.2013; опубл. 27.11.2014, Бюл. № 33.
238. Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Nadaraia K.V. Formation of the composite coatings as a method of restoration of titanium products after exploitation // Non-ferrous Metals. 2017. Vol. 1. P. 8–11.
239. Патент РФ 2381237. Фтортеломеры алкилкетонов, способы их получения (варианты) и способ получения функциональных покрытий на их основе / Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М. № 2008109707/04; заявл. 17.03.2008; опубл. 10.02.2010, Бюл. 4
240. Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М., Игнатьева Л.Н., Курявый В.Г., Сахаров С.Г. Радиационно-химический синтез теломеров тетрафторэтилена и их использование для создания тонких защитных фторполимерных покрытий // Российский химический журнал. 2008. Т. 52, № 3. С. 66–72.
241. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Пузь А.В., Маштальяр Д.В., Опра Д.П. Антикоррозионные композиционные покрытия на биodeградируемых Mg-сплавах. *In vitro* исследования // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61, № 4. С. 445–449.
242. Gu X., Zheng Y., Cheng Y., Zhong S., Xi T. In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys // Biomaterials. 2009. Vol. 30, № 4. P. 484–498.
243. Krupa D., Baszkiewicz J., Zdunek J., Smolik J., Słomka Z., Sobczak J.W. Characterization of the surface layers formed on titanium by plasma electrolytic oxidation // Surface and Coatings Technology. 2010. Vol. 205, № 6. P. 1743–1749.
244. РД 5P.95066-90. Термическое оксидирование (антифрикционное и защитное) деталей из сплавов типа ПТ-3В. Типовой технологический процесс.

245. СТ ЦКБА 106-2011. Арматура трубопроводная. Оксидирование деталей из титановых сплавов. 2011. С. 32.
246. Патент РФ 2614917. Способ получения защитных композиционных покрытий на сплаве магния / Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Надараиа К.В., Гнеденков А.С., Бузник В.М., Куш П.П., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П. № 2016104276; заявл. 09.02.2016; опубл. 20.03.2017, Бюл. № 10.
247. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Minaev A.N., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Gnedenkov A.S., Nadaraia K.V. Multifunctional composite coatings on metals and alloys for marine applications // Proceedings of the International Offshore and Polar Engineering Conference. 2016. Vol. 2016. P. 291–297.
248. Патент РФ 2704344. Способ формирования композиционных покрытий на магнии / Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Надараиа К.В., Имшинецкий И.М., Цветников А.К., Кирюхин Д.П., Бузник В.М. № 2019109236; заявл. 29.03.2019; опубл. 28.10.2019, Бюл. № 31.
249. ГОСТ 25142-82. Шероховатость поверхности. Термины и определения. 2018. 13 с.
250. Levenberg K. A method for the solution of certain non-linear problems in least squares // Quarterly of Applied Mathematics. 1944. P. 164–168.
251. Marquardt D.W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters // Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics. 1963. Vol. 11, № 2. P. 431–441.
252. ГОСТ Р 52763-2007. Методы испытаний на стойкость к климатическим внешним воздействующим факторам машин, приборов и других технических изделий. Испытания на воздействие соляного тумана. М.: Стандартинформ, 2007. 20 с.
253. ГОСТ 9.039-74. Единая система защиты от коррозии и старения. Коррозионная агрессивность атмосферы. М.: Изд-во стандартов, 1991. 50 с.
254. ГОСТ 9.302-88. Единая система защиты от коррозии и старения. Станции климатические испытательные. Общие требования // М.: Изд-во стандартов. 2004. 20 с.
255. ГОСТ 9.302-88. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. М.: Изд-во стандартов, 1990. 38 с.
256. Li D., Neumann A.W. Contact angles on hydrophobic solid surfaces and their interpretation // Journal of Colloid and Interface Science. 1992. Vol. 148, № 1. P. 190–200.
257. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. The behaviour of fluoro- and hydrocarbon surfactants used for fabrication of superhydrophobic coatings at solid/water interface // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2015. Vol. 481. P. 167–175.
258. Gnedenkov S.V., Egorkin V.S., Sinebryukhov S.L., Vyalii I.E., Pashinin A.S., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Formation and electrochemical properties of the superhydrophobic nanocomposite coating on PEO pretreated Mg-Mn-Ce magnesium alloy // Surface and Coatings Technology. 2013. Vol. 232. P. 240–246.

259. Kokubo T., Takadama H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? // *Biomaterials*. 2006. Vol. 27, № 15. P. 2907–2915.
260. Lutz M.B., Kukutsch N., Ogilvie A.L., Rößner S., Koch F., Romani N., Schuler G. An advanced culture method for generating large quantities of highly pure dendritic cells from mouse bone marrow // *Journal of Immunological Methods*. 1999. Vol. 223, № 1. P. 77–92.
261. Машталяр Д.В., Имшинецкий И.М., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Самохин А.В., Цветков Ю.В., Сергиенко В.И. Формирование покрытий на поверхности магниевого сплава МА8 методом плазменного электролитического оксидирования с использованием наночастиц ZrO_2 и SiO_2 // *Вестник ДВО РАН*. 2014. № 2. С. 30–38.
262. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M., Samokhin A.V., Tsvetkov Y.V. Fabrication of coatings on the surface of magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation using ZrO_2 and SiO_2 nanoparticles // *Journal of Nanomaterials*. 2015. Vol. 2015.
263. Патент РФ 2478738. Способ получения магнитоактивных покрытий на титане и его сплавах / Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Ткаченко И.А., Самохин А.В., Цветков Ю.В. № 2012109071/02; заявл. 11.03.2012; опубл. 10.04.2013, Бюл. № 10.
264. Imshinetskiy I.M., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V. Incorporation of zirconia and silica nanoparticles into PEO-coatings on magnesium alloys // *Solid State Phenomena*. 2014. Vol. 213. P. 125–130.
265. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M., Gnedenkov A.S., Samokhin A.V., Tsvetkov Y.V. Protective composite coatings obtained by plasma electrolytic oxidation on magnesium alloy MA8 // *Vacuum*. 2015. Vol. 120. P. 107–114.
266. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Имшинецкий И.М. Электрохимические и механические свойства композиционных покрытий, формируемых на сплаве МА8 в дисперсных электролитах с наночастицами ZrO_2 и SiO_2 // *Цветные металлы*. 2015. Т. 8. С. 2015–2017.
267. Машталяр Д.В., Имшинецкий И.М., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Самохин А.В., Цветков Ю.В., Сергиенко В.И. Электрохимические и механические свойства формируемых на магниевых сплавах ПЭО-слоев, содержащих наночастицы ZrO_2 и SiO_2 // *Вестник ДВО РАН*. 2014. № 2. С. 39–51.
268. Mashtalyar D. V., Imshinetskiy I.M., Sinebryukhov S.L. Formation and properties of composite nanostructured PEO-coatings on metals and alloys // *MATEC Web of Conferences*. 2017. Vol. 129. P. 1–4.
269. Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Imshinetskiy I.M., Puz A.V. Plasma electrolytic oxidation of the magnesium alloy MA8 in electrolytes containing TiN nanoparticles // *Journal of Materials Science and Technology*. 2017. Vol. 33. P. 461–468.
270. Машталяр Д.В., Синебрюхов С.Л., Имшинецкий И.М., Гнеденков С.В. Покрытия, формируемые на сплаве магния МА8 методом плазменного электролитического оксидирования в дисперсных электролитах с наночастицами нитрида титана // *Цветные металлы*. 2017. Т. 1, № 889. С. 70–76.

271. Имшинецкий И.М., Машталяр Д.В., Минаев А.Н., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Плазменное электролитическое оксидирование магниевого сплава МА8 в электролитах, содержащих наночастицы TiN // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2018. Т. 15, № 2. С. 273–282.
272. Имшинецкий И.М., Машталяр Д.В., Пузь А.В., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Электрохимические и механические характеристики покрытий, сформированных методом плазменного электролитического оксидирования на сплаве магния МА8 в электролитах, содержащих наночастицы TiN // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2018. Т. 15, № 2. С. 229–237.
273. Mashtalyar D., Imshinetsky I., Sinebryukhov S., Gnedenkov S. Characterization of PEO-coatings on the MA8 magnesium alloy formed in electrolyte containing ZrO_2/SiO_2 nanoparticles // *Materials Today: Proceedings*. 2019. Vol. 11. P. 134–138.
274. Arun S., Arunnellaiappan T., Rameshbabu N. Fabrication of the nanoparticle incorporated PEO coating on commercially pure zirconium and its corrosion resistance // *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 305. P. 264–273.
275. Imshinetsky I.M., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Samokhin A.V., Tsvetkov Y.V. Incorporation of composite Zirconia-Silica nanoparticles into PEO-coatings on magnesium alloys // *Defect and Diffusion Forum*. 2018. Vol. 386. P. 321–325.
276. Mashtalyar D.V., Sinebryukhov S.L., Imshinetskiy I.M., Gnedenkov A.S., Nadaraia K.V., Ustinov A.Y., Gnedenkov S.V. Hard wearproof PEO-coatings formed on Mg alloy using TiN nanoparticles // *Applied Surface Science*. 2019. 2020. Vol. 503. P. 144062.
277. Vaz F., Cerqueira P., Rebouta L., Nascimento S.M., Alves E., Goudeau P., Rivière J., Pischow K., de Rijk J. Structural, optical and mechanical properties of coloured TiN_xO_y thin films // *Thin Solid Films*. 2004. Vol. 447–448. P. 449–454.
278. Morozov I.G., Belousova O.V., Belyakov O.A., Parkin I.P., Sathasivam S., Kuznetsov M.V. Titanium nitride room-temperature ferromagnetic nanoparticles // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 675. P. 266–276.
279. Constable C.P., Yarwood J., Münz W.-D. Raman microscopic studies of PVD hard coatings // *Surface and Coatings Technology*. 1999. Vol. 116–119. P. 155–159.
280. Saoula N., Djerourou S., Yahiaoui K., Henda K., Kesri R., Erasmus R.M., Comins J.D. Study of the deposition of Ti/TiN multilayers by magnetron sputtering // *Surface and Interface Analysis*. 2010. Vol. 42, № 6–7. P. 1176–1179.
281. Subramanian B., Muraleedharan C.V., Ananthakumar R., Jayachandran M. A comparative study of titanium nitride (TiN), titanium oxy nitride (TiON) and titanium aluminum nitride (TiAlN), as surface coatings for bio implants // *Surface and Coatings Technology*. 2011. Vol. 205, № 21–22. P. 5014–5020.
282. Padmavathy P., Ananthakumar R., Subramanian B., Ravidhas C., Jayachandran M. Structural and electrochemical impedance spectroscopic studies on reactive magnetron sputtered titanium oxynitride (TiON) thin films // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2011. Vol. 41, № 6. P. 751–756.

283. Wu X., Zhang M., Yin Z., Ji X., Chen Q. Temperature characteristics of Raman spectra in nanometer material titanium dioxide // *Chinese Physics Letters*. 1994. Vol. 11, № 11. P. 685–688.
284. Achour A., Porto R.L., Soussou M.-A., Islam M., Boujtita M., Aissa K.A., Le Brizoual L., Djouadi A., Brousse T. Titanium nitride films for micro-supercapacitors: Effect of surface chemistry and film morphology on the capacitance // *Journal of Power Sources*. 2015. Vol. 300. P. 525–532.
285. Ur Rehman Z., Uzair M., Lim H.T., Koo B.H. Structural and electrochemical properties of the catalytic CeO₂ nanoparticles-based PEO ceramic coatings on AZ91 Mg alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 726. P. 284–294.
286. Chrissanthopoulos A., Bouropoulos N., Yannopoulos S.N. Vibrational spectroscopic and computational studies of sol–gel derived CaO–MgO–SiO₂ binary and ternary bioactive glasses // *Vibrational Spectroscopy*. 2008. Vol. 48, № 1. P. 118–125.
287. Самсонов Г.В., Виноцкий И.М. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1976. 560 с.
288. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Protective properties of inhibitor-containing composite coatings on a Mg alloy // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 102. P. 348–354.
289. Imshinetsky I.M., Mashtalyar D.V., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Mechanical properties of PEO-coatings on the surface of magnesium alloy MA8 modified by TiN nanoparticles // *AIP Conference Proceedings*. 2017. Vol. 1874. P. 1–4.
290. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S., Mashtalyar D.V., Vyaliy I.E., Egorkin V.S., Gnedenkov S., Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V. et al. Corrosion of the welded aluminium alloy in 0.5 M NaCl solution. Part 1: Specificity of Development // *Materials*. 2018. Vol. 11, № 10. P. 2053.
291. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Vyaliy I.E., Gnedenkov S.V. Electrochemical studies of the composite polymer-containing coating on the 1579 aluminium alloy with welded joint // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018. Vol. 369. P. 012015.
292. Sergienko V.I., Gnedenkov A.S., Mashtalyar D.V. Protective coatings on the 1579 aluminium alloy with welded joint for the offshore constructions // *Proceedings of the International Offshore and Polar Engineering Conference*. 2018. Vol. 2018, June. P. 321–326.
293. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M. Composite fluoropolymer coatings on Mg alloys formed by plasma electrolytic oxidation in combination with electrophoretic deposition // *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 283. P. 347–352.
294. Minaev A.N., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Gnedenkov A.S., Nadaraia K.V. Functional plasma electrolytic oxidation coatings for offshore structures // *Proceedings of the Twenty-fourth (2014) International Ocean and Polar Engineering Conference*. 2014. Vol. 3. P. 418–422.

295. Ma C.X., Lu Y., Sun P.P., Yuan Y., Jing X.Y., Zhang M.L. Characterization of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Mg–Li alloy in an alkaline polyphosphate electrolyte // *Surface and Coatings Technology*. 2011. Vol. 206. P. 287–294.
296. Mori Y., Koshi A., Liao J., Asoh H., Ono S. Characteristics and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ31B Mg alloy formed in phosphate-silicate mixture electrolytes // *Corrosion Science*. 2014. Vol. 88. P. 254–262.
297. Sah S.P., Tsuji E., Aoki Y., Habazaki H. Cathodic pulse breakdown of anodic films on aluminium in alkaline silicate electrolyte – understanding the role of cathodic half-cycle in AC plasma electrolytic oxidation // *Corrosion Science*. 2012. Vol. 55. P. 90–96.
298. Cheng Y.L., Wu F., Matykina E., Skeldon P., Thompson G.E. The influences of microdischarge types and silicate on the morphologies and phase compositions of plasma electrolytic oxidation coatings on Zircaloy-2 // *Corrosion Science*. 2012. Vol. 59. P. 307–315.
299. Машталяр Д.В., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Имшинецкий И.М. Композиционные полимерсодержащие покрытия на сплаве магния, сформированные с использованием метода электрофоретического осаждения // *Вестник ДВО РАН*. 2015. Vol. 4. P. 45–52.
300. Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Imshinetskiy I.M. Electrophoretic composite coatings on magnesium alloys // *Solid State Phenomena*. 2016. Vol. 245. P. 97–102.
301. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M., Gnedenkov A.S., Minaev A.N. Composite polymer-containing coatings on Mg alloys perspective for industry and implant surgery // *AIP Conference Proceedings*. 2017. Vol. 1874.
302. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M. Electrochemical and tribological properties of protective composite coatings on Mg-alloy MA8, formed by plasma electrolytic oxidation and electrophoresis precipitation methods // *Tsvetnye Metally*. 2015. Vol. 2015, № 7. P. 55–61.
303. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Gnedenkov A.S., Bouzник V.M. Composite fluoropolymer coatings on the MA8 magnesium alloy surface // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 111. P. 175–185.
304. Nadaraia K.V., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V. Protective coatings formed by PEO and fluorine-containing compound // *Defect and Diffusion Forum*. 2018. Vol. 386. P. 343–348.
305. Arrabal R., Mota J.M., Criado A., Pardo A., Mohedano M., Matykina E. Assessment of duplex coating combining plasma electrolytic oxidation and polymer layer on AZ31 magnesium alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2012. Vol. 206, № 22. P. 4692–4703.
306. Imshinetskiy I.M., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Polymer-containing layers formed by PEO and spray-coating method // *Materials Today: Proceedings*. 2019. Vol. 11. P. 50–154.
307. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Надараиа К.В., Минаев А.Н. Формирование защитных композиционных покрытий на магниевом сплаве с

- применением водной суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена. Вестник ДВО РАН. 2016. № 6. P. 77–82.
308. Nadaraia K.V., Mashtalyar D.V., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Formation of protective composite coatings with the use of SPTFE suspensions // AIP Conference Proceedings. 2017. Vol. 1874, № 040033. 4 p.
309. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Надараиа К.В., Кирюхин Д.П., Бузник В.М., Кичигина Г.А., Куц П.П. Композиционные покрытия, формируемые с использованием плазменного электролитического оксидирования и теломерных растворов тетрафторэтилена // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60, № 8. С. 1075–1087.
310. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Егоркин В.С., Вялый И.Е., Машталяр Д.В., Надараиа К.В., Рябов Д.К., Бузник В.М. Формирование и свойства композиционных покрытий на сплавах алюминия // Журнал неорганической химии. 2017. Т. 16, № 1. С. 3–14.
311. Barati Darband G., Aliofkhaezai M., Hamghalam P., Valizade N. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications // Journal of Magnesium and Alloys. 2017. Vol. 5, № 1. P. 74–132.
312. Mashtalyar D., Nadaraia K., Sinebryukhov S., Gnedenkov S. Polymer-containing layers formed by PEO and spray-coating method // Materials Today: Proceedings. 2019. Vol. 11. P. 150–154.
313. Надараиа К.В., Машталяр Д.В., Имшинецкий И.М., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Композиционные покрытия, формируемые сочетанием плазменного электролитического оксидирования и распыления фторполимера: состав, морфология и электрохимические свойства // Вестник ДВО РАН. 2019. № 6. С. 43–57.
314. Esmaily M., Svensson J.E., Fajardo S., Birbilis N., Frankel G.S., Virtanen S., Arrabal R., Thomas S., Johansson L.G. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion // Progress in Materials Science. 2017. Vol. 89. P. 92–193.
315. Bhushan B., Jung Y.C. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction // Progress in Materials Science. 2011. Vol. 56, № 1. P. 1–108.
316. Mohamed A.M.A., Abdullah A.M., Younan N.A. Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review // Arabian Journal of Chemistry. 2015. Vol. 8, № 6. P. 749–765.
317. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Надараиа К.В., Бузник В.М., Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куц П.П. Электрохимические и гидрофобные свойства композиционных ПЭО-покрытий, формируемых с использованием теломерного раствора ТФЭ // Вестник ДВО РАН. 2015. № 4. С. 20–27.
318. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Gnedenkov S.V. Multifunctional polymer-containing coatings on magnesium alloys // MATEC Web of Conferences. 2017. Vol. 129. P. 02034.
319. Nadaraia K., Mashtalyar D., Gnedenkov S., Sinebryukhov S. Formation of composite coatings using fluoropolymer materials // Solid State Phenomena. 2016. Vol. 245. P. 103–108.

320. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Маштальяр Д.В., Надараиа К.В. Формирование композиционных покрытий методом плазменного электролитического оксидирования с применением теломерного раствора тетрафторэтилена в пентафторхлорбензоле // Цветные металлы. 2017. Т. 12. С. 65–70.
321. Маштальяр Д.В., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Надараиа К.В., Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Кушч П.П., Бузник В.М. Полимерсодержащие покрытия, формируемые методом ПЭО с применением теломерных дисперсий // Вестник ДВО РАН. 2017. № 6. С. 57–67.
322. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P., Buznik V.M. Composite coatings formed on the PEO-layers with the use of solutions of tetrafluoroethylene telomers // Surface and Coatings Technology. 2018. Vol. 346. P. 53–62.
323. Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Nadaraia K.V., Kiryukhin D.P., Kushch P.P., Kichigina G.A., Buznik V.M. Formation of protective composite coatings with the use of solution of TFE telomers // AIP Conference Proceedings. 2017. Vol. 1874. P. 1–4.
324. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Kiryukhin D.P. Composite polymer containing coatings formed on the peo pretreated magnesium alloy as protection against corrosion and wear // Proceedings of the International Offshore and Polar Engineering Conference. 2018. Vol. 2018, June. P. 316–320.
325. Li H., Lu S., Wu X., Qin W. Influence of Zr^{4+} ions on solar absorbance and emissivity of coatings formed on AZ31 Mg alloy by plasma electrolytic oxidation // Surface and Coatings Technology. 2015. Vol. 269, № 269. P. 220–227.
326. Hussein R.O., Northwood D.O., Nie X. The influence of pulse timing and current mode on the microstructure and corrosion behaviour of a plasma electrolytic oxidation (PEO) coated AM60B magnesium alloy // Journal of Alloys and Compounds. 2012. Vol. 541. P. 41–48.
327. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Protective composite coatings formed on Mg alloy surface by PEO using organofluorine materials // Journal of Materials Science and Technology. 2017. Vol. 33, № 7. P. 661–667.
328. King A.D., Birbilis N., Scully J.R. Accurate electrochemical measurement of magnesium corrosion rates; a combined impedance, mass-loss and hydrogen collection study // Electrochimica Acta. 2014. Vol. 121. P. 394–406.
329. Nefedov N.I., Khaskov M.A., Petrova A.P., Bouzник V.M. Study of the thermal properties of fluorinated paraffins and hydrophobic coatings on their base // Proceedings of VIAM. 2017. № 2. P. 11–11.
330. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. A wetting experiment as a tool to study the physicochemical processes accompanying the contact of hydrophobic and superhydrophobic materials with aqueous media // Advances in Colloid and Interface Science. 2012. Vol. 179–182. P. 133–141.
331. Маштальяр Д.В., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Имшинецкий И.М., Бузник В.М. Формирование композиционных покрытий плазменным электролитическим

- оксидированием с использованием фторпарафинов // Вестник ДВО РАН. 2018. № 5. С. 25–32.
332. Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Imshinetskiy I.M., Gnedenkov A.S., Bouzник V.M. Composite coatings formed using plasma electrolytic oxidation and fluoroparaffin materials // Journal of Alloys and Compounds. 2018. Vol. 767. P. 353–360.
333. Nadaraia K.V., Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M., Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Minaev A.N., Gnedenkov S.V. Properties of composite coatings formed by treatment of PEO-layers with fluoroparaffins // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. 2018. Vol. 1092. P. 1–4.
334. Ахтямов И.Ф., Шакирова Ф.В., Ключкина Ю.А., Бакланова Д.А., Гатина Э.Б., Алиев Э.О. Анализ регенеративного процесса в области перелома большеберцовой кости (экспериментальное исследование) // Травматология и ортопедия России. 2016. Т. 22, № 1. С. 100–107.
335. Cuijpers V.M., Alghamdi H.S., Van Dijk N.W., Jaroszewicz J., Walboomers X.F., Jansen J.A. Osteogenesis around CaP-coated titanium implants visualized using 3D histology and micro-computed tomography // Journal of Biomedical Materials Research. Part A. 2015. Vol. 103, № 11. P. 3463–3473.
336. Fini M., Giavaresi G., Torricelli P., Borsari V., Giardino R., Nicolini A., Carpi A. Osteoporosis and biomaterial osteointegration // Biomedicine & Pharmacotherapy. 2004. Vol. 58, № 9. P. 487–493.
337. Сурменева М.А., Сурменев Р.А., Хлусов И.А., Пичугин В.Ф., Конищев М.Е., Эппле М. Кальций-фосфатные покрытия, созданные методом ВЧ-магнетронного распыления гидроксиапатита: остеогенный потенциал *in vitro* и *in vivo* // Известия Томского политехнического университета. 2010. № 2. С. 101–106.
338. Майстровская Ю.В., Гнеденков С.В., Костив Р.Е., Коцюрбий Е.А., Угай Л.Г., Погорелый М.А., Маслянец Е.В. Состояние костной ткани при экспериментальном остеопорозе с переломом диафиза бедренной кости при использовании различных титановых имплантатов // Тихоокеанский медицинский журнал. 2017. № 4. С. 60–65.
339. Trakhtenberg I.S., Rubshtein A.P., Volkova E.G., Petrova S.A., Fishman A.Y., Zakharov R.G., Vykhodets V.B., Kurennykh T.E., Mann R. et al. Effect of mechanical activation on the morphology and structure of hydroxyapatite // Transactions of the Institute of Metal Finishing. 2016. Vol. 47, № 1. P. 45–50.
340. Campana V., Milano G., Pagano E., Barba M., Cicione C., Salonna G., Lattanzi W., Logroscino G. Bone substitutes in orthopaedic surgery: from basic science to clinical practice // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2014. Vol. 25, № 10. P. 2445–2461.
341. Guan Y.C., Zhou W., Zheng H.Y. Effect of laser surface melting on corrosion behaviour of AZ91D Mg alloy in simulated-modified body fluid // Journal of Applied Electrochemistry. 2009. Vol. 39, № 9. P. 1457–1464.
342. Chen Y., Xu Z., Smith C., Sankar J. Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants // Acta Biomaterialia. 2014. Vol. 10, № 11. P. 4561–4573.

343. Li X., Liu X., Wu S., Yeung K.W.K., Zheng Y., Chu P.K. Design of magnesium alloys with controllable degradation for biomedical implants: From bulk to surface // *Acta Biomaterialia*. 2016. Vol. 45. P. 2–30.
344. Zhao D., Witte F., Lu F., Wang J., Li J., Qin L. Biomaterials current status on clinical applications of magnesium-based orthopaedic implants: A review from clinical translational perspective // *Biomaterials*. 2017. Vol. 112. P. 287–302.
345. Witte F. Reprint of: The history of biodegradable magnesium implants: A review // *Acta Biomaterialia*. 2015. Vol. 23. P. S28–S40.
346. Bornapour M., Celikin M., Pekguleryuz M. Thermal exposure effects on the in vitro degradation and mechanical properties of Mg-Sr and Mg-Ca-Sr biodegradable implant alloys and the role of the microstructure // *Materials Science and Engineering C*. 2015. Vol. 46. P. 16–24.
347. Barinov S.M. Trends in development of calcium phosphate-based ceramic and composite materials for medical applications: Transition to nanoscale // *Russian Journal of General Chemistry*. 2010. Vol. 80, № 3. P. 666–674.
348. Witte F., Hort N., Vogt C., Cohen S., Kainer K.U., Willumeit R., Feyerabend F. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2008. Vol. 12, № 5–6. P. 63–72.
349. Евдокимов П.В., Путляев В.И., Иванов В.К., Гаршев А.В., Шаталова Т.Б., Орлов Н.К., Климашина Е.С., Сафронова Т.В. Фазовые равновесия в системах трикальциевый фосфат – смешанный фосфат кальция и натрия (калия) // *Журнал неорганической химии*. 2014. Т. 59, № 11. С. 1462–1471.
350. Dorozhkin S.V. Calcium orthophosphate coatings on magnesium and its biodegradable alloys // *Acta Biomaterialia*. 2014. Vol. 10, № 7. P. 2919–2934.
351. Солоненко А.П., Голованова О.А. Порошки силикатзамещенных карбонатгидроксиапатитов, полученные осаждением из водных растворов // *Журнал неорганической химии*. 2014. Т. 59, № 11. С. 1472–1480.
352. Скогарева Л.С., Иванов В.К., Пилипенко Г.П., Трипольская Т.А. Циклические пероксополифосфаты кальция // *Журнал неорганической химии*. 2012. Т. 57, № 1. С. 9–17.
353. Lee K.M., Ko Y.G., Shin D.H. Microstructural characteristics of oxide layers formed on Mg-9 wt%Al-1 wt%Zn alloy via two-step plasma electrolytic oxidation // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 615, № S1. P. S418–S422.
354. Liu F., Xu J., Wang F., Zhao L., Shimizu T. Biomimetic deposition of apatite coatings on micro-arc oxidation treated biomedical NiTi alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2010. Vol. 204, № 20. P. 3294–3299.
355. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Пузь А.В., Машталяр Д.В. Формирование композиционных защитных кальций-фосфатных покрытий на резорбируемых Mg-сплавах // *Цветные металлы*. 2015. № 10. С. 77–84.
356. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Khrisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Egorkin V.S., Puz' A.V., Sergienko V.I. Formation of bioactive anticorrosion coatings on resorbable

- implants by plasma electrolytic oxidation // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2013. Vol. 49, № 7. P. 874–879.
357. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Features of the corrosion processes development at the magnesium alloys surface // *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 225. P. 112–118.
358. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Пузь А.В., Машталяр Д.В., Завидная А.Г., Подгорбунский А.Б. Антикоррозионные композиционные покрытия на биodeградируемых Mg-сплавах. Электрохимические исследования // *Журнал неорганической химии*. 2016. Т. 61, № 2. С. 145–152.
359. Dorozhkin S. V, Epple M. Die biologische und medizinische Bedeutung von Calciumphosphaten // *Angewandte Chemie*. 2002. Vol. 114. P. 3260–3277.
360. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Puz A.V., Mashtalyar D.V., Plekhova N.G. Composite calcium phosphate coatings on Mg alloy for medicine // *Solid State Phenomena*. 2016. Vol. 245. P. 159–165.
361. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Zavidnaya A.G., Egorkin V.S., Puz' A.V., Mashtalyar D.V., Sergienko V.I., Yerokhin A.L., Matthews A. Composite hydroxyapatite-PTFE coatings on Mg-Mn-Ce alloy for resorbable implant applications via a plasma electrolytic oxidation-based route // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2014. Vol. 45, № 6. P. 3104–3109.
362. Banchereau J., Steinman R.M. Dendritic cells and the control of immunity // *Nature*. 1998. Vol. 392, № 6673. P. 245–252.
363. Steinman R.M., Banchereau J. Taking dendritic cells into medicine // *Nature*. 2007. Vol. 449, № 7161. P. 419–426.
364. Thomas R., MacDonald K.P., Pettit A.R., Cavanagh L.L., Padmanabha J., Zehntner S. Dendritic cells and the pathogenesis of rheumatoid arthritis // *Journal of Leukocyte Biology*. 1999. Vol. 66, № 2. P. 286–292.
365. Plekhova N.G., Nevzorova V.A., Kabalyk M.A., Ugay L.V., Kostiv R.E., Maistrovskaya Y., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V. et al. The effect of the modified coatings titanium implants on the morphofunctional state of tissues adjacent to area of the bone regeneration // *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. 2018. Vol. 9, № 609. P. 609–615.
366. Geissmann F., Manz M.G., Jung S., Sieweke M.H., Merad M., Ley K. Development of Monocytes, Macrophages, and Dendritic Cells // *Science*. 2010. Vol. 327, № 5966. P. 656–661.
367. Shortman K., Naik S.H. Steady-state and inflammatory dendritic-cell development // *Nature Reviews Immunology*. 2007. Vol. 7, № 1. P. 19–30.
368. Plekhova N.G., Lyapun I.N., Gnedenkov S., Sinebryukhov S., Mashtalyar D. The role of dendritic cells in bone loss and repair // *Dendritic Cells* / ed. S.P. Chapoval. London: IntechOpen, 2018. P. 79–99.
369. Невзорова В.А., Кочеткова Е.А., Угай Л.Г., Майстровская Ю.В., Хлудеева Е.А. Роль маркеров ремоделирования сосудов в формировании остеопороза при

- идиопатической легочной артериальной гипертензии // *Терапевтический архив*. 2016. Т. 88, № 9. С. 65–70.
370. Zhang Y., Xu J., Ruan Y.C., Yu M.K., O’Laughlin M., Wise H., Chen D., Tian L., Shi D. et al. Implant-derived magnesium induces local neuronal production of CGRP to improve bone-fracture healing in rats // *Nature Medicine*. 2016. Vol. 22, № 10. P. 1160–1169.
371. Wang J., Tang J., Zhang P., Li Y., Wang J., Lai Y., Qin L. Surface modification of magnesium alloys developed for bioabsorbable orthopedic implants: A general review // *Journal of Biomedical Materials Research. Part B: Applied Biomaterials*. 2012. Vol. 100B, № 6. P. 1691–1701.
372. Rude R.K., Singer F.R., Gruber H.E. Skeletal and hormonal effects of magnesium deficiency // *Journal of the American College of Nutrition*. 2009. Vol. 28, № 2. P. 131–141.
373. Yoshizawa S., Brown A., Barchowsky A., Sfeir C. Role of magnesium ions on osteogenic response in bone marrow stromal cells // *Connective Tissue Research*. 2014. Vol. 55, suppl. 1. P. 155–159.
374. Liao Y., Xu Q., Zhang J., Niu J., Yuan G., Jiang Y., He Y., Wang X. Cellular response of chondrocytes to magnesium alloys for orthopedic applications // *International Journal of Molecular Medicine*. 2015. Vol. 36, № 1. P. 73–82.
375. Zhao N., Zhu D. Collagen self-assembly on orthopedic magnesium biomaterials surface and subsequent bone cell attachment // *PLoS ONE*. 2014. Vol. 9, № 10. P. e110420.
376. Костив Р.Е., Кабалык М.А., Невзорова В.А., Майстровская Ю.В., Погорельый М.А., Маслянецв Е.В., Машталяр Д.В., Кочеткова Е.А. Рентгеноморфологическая характеристика области консолидации перелома трубчатой кости в условиях экспериментального остеопороза при использовании модифицированных имплантатов // *Вестник современной клинической медицины*. 2018. Т. 11, № 4. С. 140–149.
377. Казанин К.С., Басов А.В., Шпаковский М.С., Грибанов Н.И., Ардашев И.П., Никитенко Е.В. Сравнительное исследование костного регенерата после остеосинтеза переломов шейки бедренной кости биоинертными и биоактивными имплантатами с кальций-фосфатным покрытием (экспериментальное исследование) // *Травматология и ортопедия России*. 2015. № 3. С. 51–60.
378. He H., Yu J., Liu Y., Lu S., Liu H., Shi J., Jin Y. Effects of FGF2 and TGF β 1 on the differentiation of human dental pulp stem cells in vitro // *Cell Biology International*. 2008. Vol. 32, № 7. P. 827–834.
379. Padilla A., Keating P., Hartmann J.X., Marí F. Effects of α -conotoxin ImI on TNF- α , IL-8 and TGF- β expression by human macrophage-like cells derived from THP-1 pre-monocytic leukemic cells // *Scientific Reports*. Nature Publishing Group. 2017. Vol. 7, № 1. P. 12742.
380. Courtois A., Andujar P., Ladeiro Y., Baudrimont I., Delannoy E., Leblais V., Begueret H., Galland M.A.B., Brochard P. et al. Impairment of NO-dependent relaxation in intralobar pulmonary arteries: Comparison of urban particulate matter and manufactured nanoparticles // *Environmental Health Perspectives*. 2008. Vol. 116, № 10. P. 1294–1299.

381. Zhou C., Lei F., Chodosh J., Paschalis E.I. The role of titanium surface microtopography on adhesion, proliferation, transformation, and matrix deposition of corneal cells // *Investigative Ophthalmology and Visual Science*. 2016. Vol. 57, № 4. P. 1927.
382. Galli S., Stocchero M., Andersson M., Karlsson J., He W., Lilin T., Wennerberg A., Jimbo R. The effect of magnesium on early osseointegration in osteoporotic bone: a histological and gene expression investigation // *Osteoporosis International*. 2017. Vol. 28, № 7. P. 2195–2205.
383. Fernández J.M., Molinuevo M.S., McCarthy A.D., Cortizo A.M. Strontium ranelate stimulates the activity of bone-specific alkaline phosphatase: interaction with Zn^{2+} and Mg^{2+} // *BioMetals*. 2014. Vol. 27, № 3. P. 601–607.
384. Weinreb P.H., Li S., Gao S.X., Liu T., Pepinsky R.B., Caravella J.A., Lee J.H., Woods V.L. Dynamic structural changes are observed upon collagen and metal ion binding to the integrin $\alpha 1$ I domain // *Journal of Biological Chemistry*. 2012. Vol. 287, № 39. P. 32897–32912.
385. Song B., Dong S., Zhang B., Liao H., Coddet C. Effects of processing parameters on microstructure and mechanical property of selective laser melted Ti6Al4V // *Materials & Design*. 2012. Vol. 35. P. 120–125.
386. Wei K., Gao M., Wang Z., Zeng X. Effect of energy input on formability, microstructure and mechanical properties of selective laser melted AZ91D magnesium alloy // *Materials Science and Engineering: A*. 2014. Vol. 611. P. 212–222.
387. Nickel A.H., Barnett D.M., Prinz F.B. Thermal stresses and deposition patterns in layered manufacturing // *Materials Science and Engineering: A*. 2001. Vol. 317, № 1–2. P. 59–64.
388. Mahmoodani F., Perera C.O., Fedrizzi B., Abernethy G., Chen H. Degradation studies of cholecalciferol (vitamin D3) using HPLC-DAD, UHPLC-MS/MS and chemical derivatization // *Food Chemistry*. 2017. Vol. 219. P. 373–381.
389. Mythili K., Gayatri S., Teja K.R., Chitra K., Uma Maheswara Reddy C. Development and validation of RP-HPLC method for the estimation of strontium ranelate in sachet // *International Journal of Pharma and Bio Sciences*. 2011. Vol. 2, № 2. P. 258–263.
390. Corrêa de Carvalho R., Pereira Netto A.D., Marques F.F. de C. Simultaneous determination of strontium ranelate and aspartame in pharmaceutical formulation for the treatment of postmenopausal osteoporosis by capillary zone electrophoresis // *Microchemical Journal*. 2014. Vol. 117. P. 214–219.
391. Лазарев Э.М., Корнилова З.И., Федорчук Н.М. Окисление титановых сплавов. М.: Наука, 1985. 69 с.
392. Stojadinović S., Vasilić R., Petković M., Kasalica B., Belča I., Žekić A., Zeković L. Characterization of the plasma electrolytic oxidation of titanium in sodium metasilicate // *Applied Surface Science*. 2013. Vol. 265. P. 226–233.
393. Гнеденков С.В., Синябрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Сергиенко В.И. Защитные покрытия на металлах и сплавах для морской техники // Биологическая безопасность дальневосточных морей Российской Федерации: материалы Целевой комплексной программы ориентированных фундаментальных научных исследований

- Дальневосточного отделения РАН на 2007–2012 гг. / ред. А.В. Адрианов. Владивосток: Дальнаука, 2002. С. 270–308.
394. Gnedenkov S., Sinebryukhov S., Minaev A., Mashtalyar D., Egorkin V., Gnedenkov A., Nadaraia K. Application of plasma electrolytic oxidation for repair of details of marine technique // Proceedings of the Twenty-fifth (2015) International Ocean and Polar Engineering Conference. 2015. P. 15–16.
395. Минаев А.Н., Надариа К.В., Портнова О.С., Гнеденков С.В., Егоркин В.С., Маштальяр Д.В., Синебрюхов С.Л. Восстановление деталей судового энергетического оборудования из титановых сплавов с ранее нанесенным термическим покрытием // Морские интеллектуальные технологии. 2015. Т. 3, № 29. С. 81–87.
396. Yao Z., Cui R., Jiang Z., Wang F. Effects of duty ratio at low frequency on growth mechanism of micro-plasma oxidation ceramic coatings on Ti alloy // Applied Surface Science. 2007. Vol. 253, № 16. P. 6778–6783.
397. Wheeler J.M., Collier C.A., Paillard J.M., Curran J.A. Evaluation of micromechanical behaviour of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on Ti–6Al–4V // Surface and Coatings Technology. 2010. Vol. 204, № 21–22. P. 3399–3409.
398. Lohrengel M.M. Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high field regime // Materials Science and Engineering: R: Reports. 1993. Vol. 11, № 6. P. 243–294.
399. Надариа К.В. Электрохимические свойства композиционных покрытий, бывших в эксплуатации // Вестник ДВО РАН. 2016. № 6. С. 83–87.
400. Патент РФ 2714009. Способ восстановления поврежденных покрытий на титановых изделиях / Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Маштальяр Д.В., Егоркин В.С., Надариа К.В., Имшинецкий И.М., Вялый И.Е. № 2019123894; заявл. 23.07.2019; опубл. 11.02.2020, Бюл. № 5.
401. Minaev A.N., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Chizhikov R.G. Application of nanostructured multifunctional protective coatings in the industrial enterprise (Far Eastern plant “Zvezda”) // AIP Conference Proceedings. 2017. Vol. 1874. P. 1–4.

Список сокращений и условных обозначений

| Сокращение или условное обозначение | Значение |
|-------------------------------------|--|
| АНПА | автономный обитаемый подводный аппарат |
| АПАВ | анионное поверхностно-активное вещество |
| АСМ | атомная силовая микроскопия |
| АСУиК | автоматизированная система управления и контроля |
| АТФаза | аденозинтрифосфатаза |
| втф | высокотемпературная фракция |
| ГМ-КСФ | гранулоцит-моноцитарный колониестимулирующий фактор |
| ДК | дендритные клетки |
| ДТА | дифференциально-термический анализ |
| ДТГ | дифференциальная термогравиметрия |
| ИЛ-4 | интерлейкин-4 |
| КЛСМ | конфокальная лазерная сканирующая микроскопия |
| КМС | кортикально-медуллярные соотношения |
| КП | композиционное покрытие |
| ЛДГ | лактатдегидрогеназа |
| ЛПС | липополисахарид |
| МСУНТ | многослойные углеродные нанотрубки |
| н.к.э. | насыщенный каломельный электрод |
| НАДФ-Н | восстановленная форма кофермента никотинамидадениндинуклеотидфосфата |
| нМФА | непрямой метод флюоресцирующих антител |
| НПАВ | неионогенное поверхностно-активное вещество |
| НТО | низкотемпературный режим термического оксидирования |
| нтф | низкотемпературная фракция |
| ОП-Кси | оптическая плотность интактной конечности |
| ОП-КСп | оптическая плотность кортикального слоя |
| ПАВ | поверхностно-активное вещество |
| ПШУ | перфторированные порошки-ускорители |
| ПТФЭ | политетрафторэтилен |
| ПЭО | плазменное электролитическое оксидирование |
| РФА | рентгенофазовый анализ |

| | |
|----------|---|
| РФЭС | рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия |
| СДГ | сукцинатдегидрогеназа |
| СЭМ | сканирующая электронная микроскопия |
| ТГ | термогравиметрия |
| ТКСи | толщина интактной бедренной кости |
| ТКСп | толщина кортикального слоя |
| ТО | термическая обработка |
| ТФЭ | тетрафторэтилен |
| ЭДС | энергодисперсионная спектроскопия |
| УЗО | ультразвуковая обработка |
| УПТФЭ | ультрадисперсный политетрафторэтилен |
| УС | угол скатывания |
| уфс | усредненный фракционный состав |
| х.с.э. | хлорсеребряный электрод |
| ШСМ | ширина склеротической муфты |
| ЭА | этилацетат |
| ЭЗМА | электронно-зондовый микроанализ |
| ЭИС | электрохимическая импедансная спектроскопия |
| ЭЭС | эквивалентная электрическая схема |
| <i>c</i> | концентрация |
| CD14 | кластер дифференцировки – мембранный гликозилфосфатидилинозитол-связанный белок |
| CD34 | кластер дифференцировки – мембранный белок, молекула межклеточной адгезии |
| CD38 | кластер дифференцировки 38 – гликопротеин |
| CD80 | кластер дифференцировки – белок, обеспечивающий костимулирующий сигнал |
| CD83 | кластер дифференцировки – мембранный белок, продукт гена человека |
| CD86 | кластер дифференцировки – мембранный белок суперсемейства иммуноглобулинов |
| CPE | constant phase element |
| <i>d</i> | глубина проникновения индентора в образец |
| dU/dt | скорость развертки напряжения |
| <i>E</i> | модуль упругости |
| E_c | потенциал коррозии |
| <i>F</i> | приложенная нагрузка |

| | |
|--------------------|--|
| FC (field cooling) | охлаждение во внешнем магнитном поле |
| FTC | изотиоцианат флуоресцеина |
| H_{μ} | микротвердость |
| HV | твердость по шкале Виккерса |
| I | ток |
| I_c | плотность тока коррозии |
| j | мнимая единица |
| L | длина окружности трека истирания |
| L_c | критическая нагрузка |
| L_{c1} | критическая нагрузка, обусловленная появлением первой поперечной трещины |
| L_{c2} | критическая нагрузка, обусловленная отслаиванием участков покрытия |
| L_{c3} | критическая нагрузка, обусловленная пластичным истиранием покрытия до подложки |
| LWC | liquid water content – водность потока |
| N | длина пробега |
| n | экспоненциальный коэффициент |
| P | скорость износа |
| p | давление Лапласа |
| PE | фикоэритрин |
| Q | частотно независимый параметр |
| r_1, r_2 | радиусы кривизны |
| R_a | среднее арифметическое отклонение профиля |
| R_p | поляризационное сопротивление |
| R_t | наибольшая высота неровностей профиля |
| R_v | максимальная глубина впадины профиля |
| R_z | высота неровностей профиля по десяти точкам |
| S | площадь сечения канала износа |

| | |
|---|---|
| SBF | раствор, имитирующий плазму крови человека (simulation body fluid) |
| $S_{\text{real}}/S_{\text{pr}}$ | отношение реальной площади поверхности к площади ее ортогональной проекции |
| T | время |
| TGF β | трансформационный фактор роста |
| t_n | температура начала плавления |
| t_k | температура окончания плавления |
| $t_{\text{пик}}$ | температура пика максимума |
| U, V | напряжение |
| V_{H_2} | объем выделившегося водорода |
| Z_{CPE} | импеданс CPE |
| ZFC (zero field cooling) | охлаждение без внешнего магнитного поля |
| α | константа, зависящая от формы индентора |
| δ | относительное удлинение |
| $\Delta V_{\text{образца}}$ | потеря объема образца при испытании |
| ζ -потенциал | дзета-потенциал, или электрокинетический потенциал |
| Обозначения исследуемых покрытий | |
| ВПЭО-покрытие | «восстановленное» покрытие – НТО-покрытие, подвергнутое плазменному электролитическому оксидированию |
| ГАТ-покрытие | покрытие (слой), сформированное методом плазменного электролитического оксидирования, содержащее гидроксиапатит, на титане марки ВТ1-0 |
| ККФПМ14-О(У3) | композиционное покрытие на магниевом сплаве МА14 на основе кальций-фосфатного ПЭО-слоя с 3-кратным нанесением ультрадисперсного политетрафторэтилена методом окунания |
| ККФПМ20-О(У3) | композиционное покрытие на магниевом сплаве МА20 на основе кальций-фосфатного ПЭО-слоя с 3-кратным нанесением ультрадисперсного политетрафторэтилена методом окунания |
| ККФПМ8-О(У1) ККФПМ8-О(У3) | композиционное покрытие на магниевом сплаве МА8 на основе кальций-фосфатного ПЭО-слоя с 1- и 3-кратным нанесением ультрадисперсного политетрафторэтилена методом окунания |
| КПТ-О(У1) | композиционное покрытие на титановом сплаве на основе ПЭО-слоя с однократным нанесением ультрадисперсного политетрафторэтилена методом окунания |
| КПА-О(У1) КПА-О(У2) КПА-О(У3) | композиционное покрытие на алюминиевом сплаве на основе ПЭО-слоя с 1-, 2- и 3-кратным нанесением ультрадисперсного политетрафторэтилена методом окунания |

| | |
|--|---|
| КПМ-(Ф110) | композиционное покрытие на магниевом сплаве на основе ПЭО-слоя, полученное с использованием фторпарафина ППУ-110 |
| КПМ-(Ф180) | композиционное покрытие на магниевом сплаве на основе ПЭО-слоя, полученное с использованием фторпарафина ППУ-180 |
| КПМ-(Ф90) | композиционное покрытие на магниевом сплаве на основе ПЭО-слоя, полученное с использованием фторпарафина ППУ-90 |
| КПМ-О(ПФХБ) | композиционное покрытие на магниевом сплаве на основе ПЭО-слоя, полученное методом окунания в растворе теломера ТФЭ в пентафторхлорбензоле |
| КПМ-О(У1) КПМ-О(У2) КПМ-О(У3) КПМ-О(У4) | композиционное покрытие на магниевом сплаве на основе ПЭО-слоя с 1-, 2-, 3- и 4-кратным нанесением ультрадисперсного политетрафторэтилена методом окунания |
| КПМ-О(Ф113) | композиционное покрытие на магниевом сплаве на основе ПЭО-слоя, полученное методом окунания в растворе теломера ТФЭ во фреоне 113 |
| КПМ-О(Ч1) КПМ-О(Ч2) КПМ-О(Ч3) | композиционное покрытие на магниевом сплаве на основе ПЭО-слоя с 1-, 2- и 3-кратным нанесением фторполимера методом окунания в теломерном растворе «Черфлон®» |
| КПМ-О(ЭА) | композиционное покрытие на магниевом сплаве на основе ПЭО-слоя, полученное методом окунания в растворе теломера ТФЭ в этилацетате |
| КПМ-Р(У1) КПМ-Р(У2) КПМ-Р(У3) | композиционное покрытие на магниевом сплаве на основе ПЭО-слоя с 1-, 2- и 3-кратным нанесением ультрадисперсного политетрафторэтилена методом распыления |
| КПМ-Э(10/25) КПМ-Э(20/25) КПМ-Э(20/50) КПМ-Э(20/75) КПМ-Э(30/15) КПМ-Э(30/25) КПМ-Э(30/50) КПМ-Э(30/75) КПМ-Э(40/25) | композиционное покрытие на магниевом сплаве на основе ПЭО-слоя с ультрадисперсным политетрафторэтиленом, нанесенным методом электрофоретического осаждения в суспензии УПТФЭ с различной концентрацией фторполимера (число в скобках перед косой) и с различной длительностью (число в скобках после косой) |
| КПТ-О(У2) КПТ-О(У3) | композиционное покрытие на титановом сплаве на основе ПЭО-слоя с 2- и 3-кратным нанесением ультрадисперсного политетрафторэтилена методом окунания |
| КФМ14 | кальций-фосфатное покрытие (слой) на магниевом сплаве МА14, сформированное методом ПЭО |
| КФМ20 | кальций-фосфатное покрытие (слой) на магниевом сплаве МА20, сформированное методом ПЭО |
| КФМ8 | кальций-фосфатное покрытие (слой) на магниевом сплаве МА8, сформированное методом ПЭО |
| КФТ-покрытие | кальций-фосфатное покрытие (слой) на титане марки ВТ1-0, сформированное методом ПЭО |

| | |
|--|---|
| КФТ3d-покрытие | кальций-фосфатное ПЭО-покрытие (слой), сформированное на образце из титанового сплава Ti6Al4V, изготовленном по аддитивной технологии |
| КФТ6-покрытие | кальций-фосфатное покрытие (слой) на титановом сплаве ВТ6, сформированное методом ПЭО |
| НТО-покрытие | покрытие, сформированное при низкотемпературном режиме термического оксидирования |
| ПЭО-покрытие | покрытие (слой), сформированное методом плазменного электролитического оксидирования |
| ПЭО(S1)- покрытие ПЭО(S2)- покрытие ПЭО(S3)- покрытие ПЭО(S4)- покрытие | ПЭО-покрытие, полученное в электролите с концентрацией наночастиц SiO ₂ 1, 2, 3 и 4 г/л |
| ПЭО(Z1)- покрытие ПЭО(Z2)- покрытие ПЭО(Z3)- покрытие ПЭО(Z4)- покрытие | ПЭО-покрытие, полученное в электролите с концентрацией наночастиц ZrO ₂ 1, 2, 3 и 4 г/л |
| ПЭО(ZS2)- покрытие ПЭО(ZS4)- покрытие ПЭО(ZS6)- покрытие | ПЭО-покрытие, полученное в электролите с концентрацией наночастиц ZrO ₂ /SiO ₂ 2, 4 и 6 г/л |
| ПЭО(T1)- покрытие ПЭО(T2)- покрытие ПЭО(T3)- покрытие ПЭО(T4)- покрытие | ПЭО-покрытие, полученное в электролите с концентрацией наночастиц TiN 1, 2, 3 и 4 г/л |

Сводная таблица

**ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗЦОВ ИЗ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ
С ПОКРЫТИЯМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ В ДАННОМ ИССЛЕДОВАНИИ
РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ И С ПРИМЕНЕНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ
КОМПОНЕНТОВ**

| Вид покрытия | Коррозионные характеристики | | | Износостойкость | Гидрофобные свойства |
|--|-----------------------------|----------------------------|-----------|--|----------------------|
| | I_c , А/см ² | R_p , Ом·см ² | E_c , В | Износ, мм ³ /Н/м | Контактный угол, ° |
| Плазменное электролитическое оксидирование | | | | | |
| <i>Базовые ПЭО-покрытия</i> | | | | | |
| на МА8* | $2,5 \cdot 10^{-7}$ | $1,1 \cdot 10^5$ | -1,51 | $(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ | 37 ± 3 |
| на ВТ1-0 | $5,3 \cdot 10^{-9}$ | $7,8 \cdot 10^6$ | -0,01 | $1,4 \cdot 10^{-3}$ | |
| <i>ВПЭО-покрытия после НТО (вторая строка – данные для НТО-покрытий)</i> | | | | | |
| на ВТ1-0 | $4,7 \cdot 10^{-9}$ | $7,3 \cdot 10^6$ | -0,15 | $(1,00 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$ | |
| | $6,7 \cdot 10^{-9}$ | $4,6 \cdot 10^6$ | -0,17 | $(2,92 \pm 0,11) \cdot 10^{-4}$ | |
| на сплаве 3М | | | | $(6,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$ $(3,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ | |
| на сплаве 19 | | | | $(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ $(2,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ | |
| <i>Биоактивные кальций-фосфатные покрытия</i> | | | | | |
| КФМ8 | $6,3 \cdot 10^{-7}$ | $4,8 \cdot 10^4$ | -1,61 | | |
| КФМ14 | $2,6 \cdot 10^{-6}$ | $1,3 \cdot 10^4$ | -1,58 | | |
| КФМ20 | $1,3 \cdot 10^{-6}$ | $2,5 \cdot 10^4$ | -1,45 | | |

* Экспериментальные данные для разных образцов из магниевого сплава варьируют. Здесь приведены наиболее показательные.

| Вид покрытия | $I_c, A/cm^2$ | $R_p, Ом \cdot cm^2$ | $E_c, В$ | Износ, $mm^3/H/m$ | Контактный угол, ° |
|--|----------------------|----------------------|----------|-------------------------------|--------------------|
| <i>ПЭО-покрытия в электролитах, содержащих наночастицы ZrO_2, SiO_2, ZrO_2/SiO_2, TiN в различной концентрации</i> | | | | | |
| ПЭО(Z4) | $5,3 \cdot 10^{-8}$ | $4,9 \cdot 10^5$ | -1,42 | $(2,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | |
| ПЭО(S4) | $8,2 \cdot 10^{-8}$ | $3,2 \cdot 10^5$ | -1,50 | $(3,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | |
| ПЭО(ZS2) | $1,5 \cdot 10^{-7}$ | $2,2 \cdot 10^5$ | -1,49 | $(3,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | |
| ПЭО(ZS4) | $0,7 \cdot 10^{-7}$ | $4,5 \cdot 10^5$ | -1,53 | $(3,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | |
| ПЭО(ZS6) | $2,2 \cdot 10^{-7}$ | $1,5 \cdot 10^5$ | -1,55 | $(3,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ | |
| ПЭО(T1) | $1,4 \cdot 10^{-7}$ | $2,3 \cdot 10^5$ | -1,44 | $(2,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | |
| ПЭО(T2) | $1,6 \cdot 10^{-7}$ | $2,1 \cdot 10^5$ | -1,45 | $(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | |
| ПЭО(T3) | $1,8 \cdot 10^{-7}$ | $1,7 \cdot 10^5$ | -1,47 | $(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ | |
| ПЭО(T4) | $7,9 \cdot 10^{-7}$ | $6,0 \cdot 10^4$ | -1,50 | $(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | |
| Обработка УПТФЭ различными методами | | | | | |
| <i>Магнийевый сплав МА8</i> | | | | | |
| <i>Электрофоретическое осаждение</i> | | | | | |
| КПМ-Э(10/25) | $4,6 \cdot 10^{-9}$ | $3,3 \cdot 10^6$ | -1,49 | | |
| КПМ-Э(20/25) | $4,0 \cdot 10^{-9}$ | $1,5 \cdot 10^7$ | -1,25 | | |
| КПМ-Э(20/50) | $1,9 \cdot 10^{-9}$ | $3,6 \cdot 10^7$ | -1,33 | | |
| КПМ-Э(20/75) | $1,0 \cdot 10^{-10}$ | $4,7 \cdot 10^8$ | -1,24 | | |
| КПМ-Э(20/100) | $3,9 \cdot 10^{-10}$ | $1,9 \cdot 10^8$ | -1,41 | | |
| КПМ-Э(30/15) | | | | $(5,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$ | 138 ± 2 |
| КПМ-Э(30/25) | $2,0 \cdot 10^{-10}$ | $2,7 \cdot 10^8$ | -1,08 | $(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$ | 143 ± 2 |
| КПМ-Э(30/50) | | | | $(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$ | 148 ± 2 |
| КПМ-Э(30/75) | | | | $(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$ | 145 ± 3 |
| КПМ-Э(40/25) | $2,1 \cdot 10^{-9}$ | $3,6 \cdot 10^7$ | -1,33 | | |
| <i>Окувание, спиртовая суспензия</i> | | | | | |
| КПМ-О(У1) | $2,8 \cdot 10^{-9}$ | $9,2 \cdot 10^6$ | -1,47 | $(5,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | 138 ± 1 |
| КПМ-О(У2) | $7,6 \cdot 10^{-9}$ | $2,7 \cdot 10^6$ | -1,28 | $(2,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 141 ± 1 |
| КПМ-О(У3) | $2,5 \cdot 10^{-9}$ | $4,6 \cdot 10^7$ | -1,26 | $(6,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$ | 143 ± 2 |
| КПМ-О(У4) | $5,4 \cdot 10^{-11}$ | $1,7 \cdot 10^9$ | -0,95 | $(7,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$ | 140 ± 1 |
| <i>Окувание, водная суспензия</i> | | | | | |
| КПМ-О(УВ3) | | | | | 155 ± 1 |

| Вид покрытия | $I_c, \text{A/cm}^2$ | $R_p, \text{Om}\cdot\text{cm}^2$ | $E_c, \text{В}$ | Износ, $\text{мм}^3/\text{Н/м}$ | Контактный угол, ° |
|--|-----------------------|----------------------------------|-----------------|---------------------------------|--------------------|
| Распыление | | | | | |
| КПМ-Р(У1) | $2,5 \cdot 10^{-9}$ | $3,0 \cdot 10^7$ | -0,74 | $(9,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ | 148 ± 1 |
| КПМ-Р(У2) | $7,0 \cdot 10^{-10}$ | $1,0 \cdot 10^8$ | -0,53 | $(4,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ | 152 ± 2 |
| КПМ-Р(У3) | $3,4 \cdot 10^{-11}$ | $8,2 \cdot 10^8$ | -0,48 | $(6,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ | 138 ± 4 |
| Титан марки ВТ1-0 | | | | | |
| КПТ-О(У1) | $3,9 \cdot 10^{-9}$ | $1,0 \cdot 10^7$ | -0,02 | $(2,03 \pm 0,12) \cdot 10^{-4}$ | |
| КПТ-О(У2) | $1,5 \cdot 10^{-9}$ | $3,3 \cdot 10^7$ | 0,05 | $(1,84 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$ | |
| КПТ-О(У3) | $1,4 \cdot 10^{-9}$ | $3,5 \cdot 10^7$ | 0,05 | $(9,61 \pm 0,32) \cdot 10^{-5}$ | |
| Сплав титана 3М | | | | | |
| КПТ-О(У3) | | | | $(3,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | |
| Сплав титана 19 | | | | | |
| КПТ-О(У3) | | | | $(6,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ | |
| Биоактивные покрытия на магниевых сплавах с применением УПТФЭ | | | | | |
| ККФПМ8-О(У3) | $<5,0 \cdot 10^{-10}$ | $>1,0 \cdot 10^9$ | 0,47 | | |
| ККФПМ14-О(У3) | $8,0 \cdot 10^{-9}$ | $9,7 \cdot 10^6$ | -1,51 | | |
| ККФПМ20-О(У3) | $2,8 \cdot 10^{-9}$ | $2,6 \cdot 10^7$ | -1,39 | | |
| Применение растворов теломеров ТФЭ (метод окунания) | | | | | |
| <i>В ацетоне</i> | | | | | |
| <i>Температура обработки 250 °С</i> | | | | | |
| КПМ-О(Ч1) | $1,3 \cdot 10^{-7}$ | $2,0 \cdot 10^5$ | -1,51 | $(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ | 143 ± 2 |
| КПМ-О(Ч2) | $4,1 \cdot 10^{-9}$ | $1,5 \cdot 10^7$ | -1,37 | $(9,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$ | 162 ± 2 |
| КПМ-О(Ч3) | $1,4 \cdot 10^{-9}$ | $4,6 \cdot 10^7$ | -0,39 | $(5,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$ | 168 ± 3 |
| <i>Температура обработки 275 °С</i> | | | | | |
| КПМ-О(Ч1) | $5,9 \cdot 10^{-8}$ | $8,7 \cdot 10^5$ | -1,48 | $(3,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | 156 ± 2 |
| КПМ-О(Ч2) | $8,6 \cdot 10^{-9}$ | $6,8 \cdot 10^6$ | -1,31 | $(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ | 169 ± 3 |
| КПМ-О(Ч3) | $1,7 \cdot 10^{-9}$ | $3,2 \cdot 10^7$ | -0,70 | $(9,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$ | 171 ± 3 |
| <i>Температура обработки 300 °С</i> | | | | | |
| КПМ-О(Ч1) | $1,7 \cdot 10^{-7}$ | $1,5 \cdot 10^5$ | -1,40 | $(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ | 141 ± 2 |
| КПМ-О(Ч2) | $8,9 \cdot 10^{-8}$ | $6,6 \cdot 10^5$ | -1,47 | $(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ | 146 ± 2 |
| КПМ-О(Ч3) | $5,8 \cdot 10^{-9}$ | $4,5 \cdot 10^7$ | -1,35 | $(6,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$ | 164 ± 2 |

| Вид покрытия | $I_c, \text{A/cm}^2$ | $R_p, \text{Om}\cdot\text{cm}^2$ | $E_c, \text{В}$ | Износ, $\text{мм}^3/\text{Н}/\text{м}$ | Контактный угол, $^\circ$ |
|--|----------------------|----------------------------------|-----------------|--|---------------------------|
| <i>В этилацетате</i> | | | | | |
| КПМ-О(ЭА) | $6,3 \cdot 10^{-8}$ | $8,7 \cdot 10^5$ | -1,29 | $(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ | 142 ± 2 |
| <i>Во фреоне 113</i> | | | | | |
| КПМ-О(Ф113) | $1,4 \cdot 10^{-8}$ | $4,0 \cdot 10^6$ | -1,33 | $(4,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | 135 ± 2 |
| <i>В пентафторхлорбензоле</i> | | | | | |
| КПМ-О(ПФХБ) | $6,3 \cdot 10^{-9}$ | $8,7 \cdot 10^6$ | -1,37 | $(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ | 138 ± 2 |
| <i>Обработка фторпарафинами с разной температурой плавления</i> | | | | | |
| КПМ-(Ф90) | $3,9 \cdot 10^{-8}$ | $1,7 \cdot 10^6$ | -0,66 | $(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ | 137 ± 4 |
| КПМ-(Ф110) | $1,2 \cdot 10^{-8}$ | $9,4 \cdot 10^6$ | -0,21 | $(8,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 126 ± 5 |
| КПМ-(Ф180) | $3,8 \cdot 10^{-9}$ | $2,9 \cdot 10^7$ | 0,14 | $(8,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | 122 ± 3 |

Акт внедрения технологического участка на ОАО «Дальневосточный завод "Звезда"»

УТВЕРЖДАЮ

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор АО «ДВЗ

Врио проректора по науке и инновациям ДВФУ

Ю.А. Фильченков/

А.А. Фаткулин/

« 8 » ноября 2012 г.« 8 » ноября 2012 г.

АКТ

приемки-передачи результатов комплекса НИОКР, созданных по договору на создание высокотехнологичного производства, в соответствии с постановлением

Правительства РФ от 9 апреля 2010 г. № 218, на тему «Модернизация производства на основе технологий нанесения защитных покрытий для элементов морской техники и обеспечение экологической безопасности

производства в условиях АО «ДВЗ «Звезда»

№ 75 от 21.11.2012 г.

Мы, нижеподписавшиеся, представитель Заказчика – генеральный директор АО «ДВЗ «Звезда» Юрий Анатольевич Фильченков, с одной стороны, и представитель Исполнителя - врио проректора по науке и инновациям ДВФУ Анвир Амрулович Фаткулин, с другой стороны, составили настоящий акт о том, что в соответствии с условиями договора № 75 от 21 ноября 2012 г. одна сторона - Дальневосточный федеральный университет передала, а другая сторона - Акционерное общество «Дальневосточный завод «Звезда» приняла опытно-промышленную установку и технологию плазменного электролитического оксидирования титановых и алюминиевых сплавов на АО «ДВЗ «Звезда», на общую сумму 94 511 820,00 (Девяносто четыре миллиона пятьсот одиннадцать тысяч восемьсот двадцать) рублей 00 копеек, без НДС, согласно следующему перечню:

| № п/п | Наименование объекта | Цена (руб. коп.) | Кол-во (шт.) | Сумма (руб. коп.) | В т.ч. |
|-------|---|------------------|--------------|---------------------|---------|
| 1 | Опытно-промышленная установка для нанесения покрытий методом плазменного электролитического оксидирования на АО «ДВЗ «Звезда» | 35 500 000,00 | 1 | 35 500 000,00 | Без НДС |
| 2 | Технология плазменного электролитического оксидирования титановых и алюминиевых сплавов на АО «ДВЗ «Звезда» | 59 011 820,00 | 1 | 59 011 820,00 | Без НДС |
| | ИТОГО: | | 2 | 94511 820,00 | Без НДС |

Приложения к акту:

1. Паспорта
 - 1.1. Опытно-промышленная установка для нанесения покрытий методом плазменного электролитического оксидирования. Типоисполнение 1 (ОПУ ПЭО 1). Паспорт ЭЛЕР.443211.002ПС.
 - 1.2. Опытно-промышленная установка для нанесения покрытий методом плазменного электролитического оксидирования. Типоисполнение 2 (ОПУ ПЭО 2). Паспорт ЭЛЕР.443211.003ПС.
2. Рабочая конструкторская документация ОПУ ПЭО (РКД ОПУ ПЭО)
 - 2.1. РКД ОПУ ПЭО. Типоисполнение 1 (РКД ОПУ ПЭО 1):
 - Спецификация. ЭЛЕР.443211.002.
 - Габаритный чертеж. ЭЛЕР.443211.002ГЧ.
 - Монтажный чертеж. ЭЛЕР.443211.002МЧ.
 - Схема гидравлическая функциональная. ЭЛЕР.443211.002Г2.
 - Схема электрическая функциональная. ЭЛЕР.443211.002Э2.
 - Перечень элементов. ЭЛЕР.443211.002ПЭ2.
 - Схема электрическая принципиальная. ЭЛЕР.443211.002Э3.
 - Перечень элементов. ЭЛЕР.443211.002ПЭ3.
 - Схема электрическая соединений. ЭЛЕР.443211.002Э4.
 - Ведомость покупных изделий. ЭЛЕР.443211.002ВП.
 - 2.2. РКД ОПУ ПЭО. Типоисполнение 2 (РКД ОПУ ПЭО 2):
 - Спецификация. ЭЛЕР.443211.003.
 - Габаритный чертеж. ЭЛЕР.443211.003ГЧ.
 - Монтажный чертеж. ЭЛЕР.443211.003МЧ.
 - Схема гидравлическая функциональная. ЭЛЕР.443211.003Г2.
 - Схема электрическая функциональная. ЭЛЕР.443211.003Э2.
 - Перечень элементов. ЭЛЕР.443211.003ПЭ2.
 - Схема электрическая принципиальная. ЭЛЕР.443211.003Э3.
 - Перечень элементов. ЭЛЕР.443211.003ПЭ3.
 - Схема электрическая соединений. ЭЛЕР.443211.003Э4.
 - Ведомость покупных изделий. ЭЛЕР.443211.003ВП.
3. Эксплуатационная документация (ЭД)
 - 3.1. ЭД ОПУ ПЭО. Типоисполнение 1:
 - Руководство по эксплуатации. ЭЛЕР.443211.002РЭ.
 - Инструкция по эксплуатации. ЭЛЕР.443211.002ИЭ.
 - Техническое описание. ЭЛЕР.443211.002ТО.
 - Формуляр. ЭЛЕР.443211.002ФО.
 - Ведомость ЗИП. ЭЛЕР.443211.002ЗИ.
 - 3.2. ЭД ОПУ ПЭО. Типоисполнение 2:
 - Руководство по эксплуатации. ЭЛЕР.443211.003РЭ.
 - Инструкция по эксплуатации. ЭЛЕР.443211.003ИЭ.
 - Техническое описание. ЭЛЕР.443211.003ТО.
 - Формуляр. ЭЛЕР.443211.003ФО.
 - Ведомость ЗИП. ЭЛЕР.443211.003ЗИ.
4. Программное обеспечение (ПО) для управления силовым источником тока в составе ОПУ ПЭО (электронный носитель CD-ROM):
 - Спецификация RU.ЭЛЕР.72221-11.01.01.
 - Описание программы RU.ЭЛЕР.72221-11.13.01.

Руководство системного программиста RU.ЭЛЕР.72221-11.32.01.
 Руководство программиста RU.ЭЛЕР.72221-11.33.01.
 Руководство оператора RU.ЭЛЕР.72221-11.34.01.
 Исходный текст (код) программы RU.ЭЛЕР.72221-11.12.01.
 Исполнительный файл для ПЭВМ: ПО_ОПУ_ПЭО.exe.

5. Технологическая документации (ТД ОПУ ПЭО):
 Ведомость технологических документов ПЭО. ВТД 40271.00005.
 Технологическая инструкция МП. ТИ 25271.00005.
 Карта типового технологического процесса МП. КТПП 55271.00005.
6. Программа и методики приемочных испытаний (ПМ).
7. Программа повышения квалификации персонала (ППК).

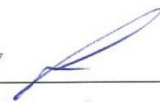
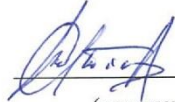
проверено по наименованию, качеству, техническому состоянию, комплектности, наличию приложений.

Настоящий Акт составлен на 4 (четырёх) страницах в двух экземплярах, имеющих одинаковую юридическую силу, по одному экземпляру для каждой из сторон.

Представители сторон:

От ДВФУ

(наименование предприятия-исполнителя работ по контракту)

| | | |
|---|--|-----------------------|
| <i>Заместитель директора и технического надзора</i> |  | <i>Васильев Д.А.</i> |
| (должность) | (подпись) | (расшифровка подписи) |
| Гл. специалист отдела РПК и ТТ |  | А.В. Таскин |
| (должность) | (подпись) | (расшифровка подписи) |
| <i>Вед. бухгалтер</i> |  | <i>Маслова Т.М.</i> |
| (должность) | (подпись) | (расшифровка подписи) |
| От ИХ ДВО РАН | | |

(наименование предприятия-соисполнителя по контракту)

Зам. директора ИХ ДВО
РАН

(должность)



(подпись)

С.В. Гнеденков

(расшифровка подписи)

Зав. лабораторией ИХ
ДВО РАН

(должность)



(подпись)

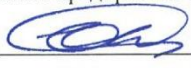
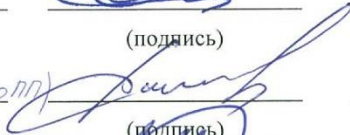

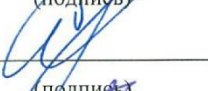
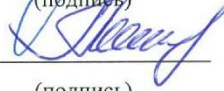
С.Л. Синебрюхов

(расшифровка подписи)

| | | |
|------------------------------|---|--|
| <u>и.и.с.</u> (должность) | <u></u> (подпись) | <u>Нагорнова К.В.</u> (расшифровка подписи) |
| <u>с.и.с.</u> (должность) | <u></u> (подпись) | <u>Маштаяр Д.С.</u> (расшифровка подписи) |

От АО «ДВЗ «Звезда»

(наименование предприятия-заказчика работ по контракту)

| | | |
|---|---|--|
| <u>Главный инженер</u> (должность) | <u></u> (подпись) | <u>Е.Н. Диордица</u> (расшифровка подписи) |
| <u>Заместитель главного инженера (по ПП)</u> (должность) | <u></u> (подпись) | <u>Никифоров В.Г.</u> (расшифровка подписи) |
| <u>Нач. отд. ЗУ</u> (должность) | <u></u> (подпись) | <u>Мянов С.В.</u> (расшифровка подписи) |
| <u>и.о. главного технолога- материальника управления</u> (должность) | <u></u> (подпись) | <u>Силин Е.И.</u> (расшифровка подписи) |
| <u>и.о. главного архитектора- начальника управления</u> (должность) | <u></u> (подпись) | <u>Косилов П.И.</u> (расшифровка подписи) |

Благодарственное письмо от ИПМТ ДВО РАН

ФАНО РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ**ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МОРСКИХ
ТЕХНОЛОГИЙ**ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК690091, г. Владивосток, ул. Суханова, 5-а
Телефон: (423) 2432416, телефакс: (423) 2432416
E-mail: imtp@marine.febras.ruОт 09.04.2018 № 16156/277

На № _____ От _____

Врио директора Института химии
ДВО РАН
чл.-корр. РАН С.В. Гнеденкову

Глубокоуважаемый Сергей Васильевич!

Одним из главных направлений деятельности ИПМТ ДВО РАН (далее по тексту – ИПМТ) является создание обитаемых подводных технических средств – автономных (АНПА) и телеуправляемых (ТИПА).

В начале развертывания работ в качестве конструкционных материалов корпусной части аппаратов были выбраны широко распространенные (доступные) алюминиевые сплавы АМг5 и В95. Использование сплава АМГ5 для элементов несущих конструкций, а сплава В95 – для прочных корпусов дало возможность создать ряд подводных аппаратов с рабочей глубиной до 6000 м.

Вопросами коррозионной защиты конструкций АНПА из указанных сплавов в период 1989-2000 гг. активно занимался Институт химии ДВО РАН (далее по тексту – Институт химии)). Между Институт химии и ИПМТ был заключен договор на тему «Разработка электролитов, режимов и технологии МДО на сплавах В95 и АМг5». После окончания договора Институт химии продолжал исследования, в результате которых были разработаны технологические процессы получения на алюминиевых и титановых сплавах покрытий с высокими защитными свойствами и прочностными характеристиками.

По просьбе ИПМТ Институт химии в 2014 году, в лаборатории нестационарных поверхностных процессов, были нанесены композиционные полимерсодержащие покрытия на детали малогабаритных (диаметр 80 мм, длина 180 мм) прочных корпусов из титанового сплава ЗМ, предназначенных для установки многолучевого эхолота в один из действующих глубоководных АНПА, корпусная часть которых выполнена из сплавов В95 и АМг5. Покрытия получены методом плазменного электролитического оксидирования с последующей обработкой ультрадисперсным политетрафторэтиленом. Цель нанесения покрытий заключалась в обеспечении изоляции разнородных материалов аппарата, в том числе и через воду, и снижении, таким образом, гальванической коррозии алюминиевых деталей.

В период с 2014-2017 годов аппарат проходил испытания в Черном море и Тихом океане на глубинах до 6000 м. Время наработки титановых деталей, покрытых методом плазменного электрохимического оксидирования, в морских условиях составило 25 часов. В ходе испытаний не было обнаружено следов коррозии на корпусных деталях АНПА, вызванных установкой в него титановых конструкций. Адгезивная целостность покрытия на титановых деталях не нарушена, цвет – без изменений. Результаты плазменного электролитического оксидирования титанового сплава ЗМ в условиях высоких давлений и агрессивной среды продемонстрировали хорошие эксплуатационные характеристики покрытия.

В рамках продолжающегося сотрудничества Институт химии выполняет для ИПМТ работы по нанесению композиционных полимерсодержащих покрытий на титановые детали АНПА. ИПМТ выражает благодарность за высокое качество выполняемых работ и заинтересован в расширении сотрудничества с Институтом химии по отработке технологических процессов покрытий при создании подводных технических средств.

Директор ИПМТ ДВО РАН
чл.-корр. РАН



А.Ф.Щербатюк

Часть экспериментального материала, используемого в диссертационной работе, получена при участии сотрудников Института химии ДВО РАН и других научных учреждений, в том числе:

съемки и расшифровка рентгенограмм, а также интерпретация полученных результатов проводились совместно с к.х.н. А.В. Герасименко, к.х.н. Т.А. Кайдаловой, Л.В. Теплухиной;

исследование химического состава покрытий методом РФЭС осуществлялось под руководством д.ф.-м.н. А.Ю. Устинова;

элементный состав определялся к.х.н. Н.В. Поляковой и Ю.И. Крысь;

количественный химический анализ методом жидкостной хроматографии выполнен к.б.н. П.А. Задорожным и И.С. Трухиным;

оценка клеточного отклика формируемых покрытий проведена в Центральной научно-исследовательской лаборатории ФГБОУ ВО ТГМУ Минздрава России под руководством д.б.н. Н.Г. Плеховой;

оценка влияния биоактивных покрытий на поверхности титановых и магниевых имплантатов на процесс сращения перелома проведена в Институте терапии и инструментальной диагностики ФГБОУ ВО ТГМУ Минздрава России под руководством д.м.н., проф. В.А. Невзоровой;

наноразмерные порошки, используемые в работе для внедрения в покрытия, получены плазмохимическим синтезом в ФГБУН ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН к.т.н. А.В. Самохиным под руководством академика Ю.В. Цветкова;

ультрадисперсный политетрафторэтилен предоставлен к.х.н. А.К. Цветниковым;

растворы теломеров тетрафторэтилена получены в лаборатории криохимии и радиационной химии ФГБУН ИПХФ РАН под руководством д.х.н. Д.П. Кирюхина.

Выражаю искреннюю благодарность своему научному консультанту чл.-корр. С.В. Гнеденкову за всестороннюю поддержку, оказываемую на всех этапах выполнения работы, полезные советы при проведении экспериментов и критический анализ при обсуждении результатов.

Искренне благодарен академику РАН В.М. Бузнику за консультации по выбору используемых в работе фторорганических соединений, академику РАН В.И. Сергиенко за внимание к научным результатам на всех этапах прохождения работы.

Искренне признателен сотрудникам отдела электрохимических систем и процессов модификации поверхности и всем ученым и специалистам, принимавшим участие в проведении исследований и анализе полученных данных.