

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

НАДАРАИА КОНСТАНТИНЭ ВАХТАНГОВИЧ

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ
НА ТИТАНОВЫХ И МАГНИЕВЫХ СПЛАВАХ, ФОРМИРУЕМЫЕ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЭО И ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ ДИСПЕРСИЙ**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
кандидат технических наук
Машталяр Д.В.

Владивосток, 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
Глава 1 Литературный обзор.....	12
1.1 Коррозионные и трибологические свойства титана и титановых сплавов..	12
1.1.1 Электрохимические свойства титана и титановых сплавов	12
1.1.2 Трибологические свойства титана и титановых сплавов.....	16
1.2 Коррозионные и трибологические свойства магния и магниевых сплавов.	17
1.2.1 Коррозия магния и магниевых сплавов	18
1.2.2 Трибологические свойства магния и магниевых сплавов	20
1.3 Основные способы защиты металлов и сплавов от разрушения	21
1.3.1 Способы защиты металлов и сплавов от коррозионного воздействия... 21	
1.3.1.1 Легирование металлов	22
1.3.1.2 Снижение коррозионной агрессивности среды	25
1.3.1.3 Применение ингибиторов.....	26
1.3.1.4 Электрохимическая защита.....	28
1.3.2 Способы защиты металлов и сплавов от трибологических разрушений	30
Применение лубрикантов для снижения износа.....	30
1.4 Покрытия как способ защиты от агрессивного воздействия.....	32
1.4.1 Покрытия, формируемые методом термического оксидирования	33
1.4.2 Покрытия, формируемые методом плазменного электролитического оксидирования	36
1.4.2.1 Покрытия, формируемые методом плазменного электролитического оксидирования на титане и титановых сплавах.....	38
1.4.2.2 Покрытия, формируемые методом плазменного электролитического оксидирования на магнии и магниевых сплавах	42
1.4.3 Композиционные покрытия	45
1.5 Результаты анализа литературных данных и постановка задачи исследования.....	48
Глава 2 Материалы и методы исследования	51
2.1 Характеристика материалов. Подготовка образцов	51

2.2 Методы формирования покрытий	53
2.2.1 Формирование защитных покрытий на титане марки VT1-0.....	53
2.2.1.1 Формирование покрытий на титане методом термического оксидирования	53
2.2.1.2 Формирование базовых ПЭО-покрытий на титане	53
2.2.1.3 Формирование композиционных покрытий на титане	55
2.2.2 Формирование защитных покрытий на магниевом сплаве МА8.....	57
2.2.2.1 Формирование базовых ПЭО-покрытий на магниевом сплаве.....	57
2.2.2.2 Формирование композиционных покрытий на магниевом сплаве..	58
2.3 Методы исследования состава и структуры поверхности покрытий	59
2.3.1 Рентгенофазовый анализ	59
2.3.2 Оптическая микроскопия	59
2.3.3 Сканирующая электронная микроскопия и электронно-зондовый микроанализ	59
2.4 Методы исследования электрохимических характеристик формируемых покрытий.....	60
2.4.1 Потенциодинамическая поляризация и электрохимическая импедансная спектроскопия.....	60
2.4.2 Измерение токов гальванической коррозии	63
2.5 Климатические испытания и исследование стойкости покрытий к агрессивным средам.....	63
2.6 Исследование механических характеристик покрытий	65
2.6.1 Оценка микротвердости покрытий.....	65
2.6.2 Трибологические испытания.....	66
2.7 Методы исследования смачиваемости покрытий.....	67
Глава 3 Композиционные покрытия на магниевом сплаве МА8	68
3.1 Композиционные покрытия, полученные с применением суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена	68
3.2 Композиционные покрытия, полученные с применением раствора теломеров тетрафторэтилена	90

Глава 4 Композиционные покрытия на титане марки BT1-0	106
4.1 Восстановление защитных свойств покрытий на бывших в эксплуатации изделиях из титана	106
4.2 Формирование композиционных покрытий на бывших в эксплуатации изделиях из титана	119
Заключение	128
Список сокращений и обозначений	130
Список литературы	133
Приложение	162

ВВЕДЕНИЕ

Ущерб от воздействия агрессивных сред огромен. К примеру, по приведенным в работе [1] последним данным Американской ассоциации инженеров-коррозионистов (*NACE*), ущерб от одной только коррозии оборудования составил 276 млрд долл. в год. Экологический ущерб трудно оценить, но его последствия значительно превышают потери от прямого нарушения работы машин и аппаратов.

К основным факторам, приводящим к преждевременному выходу оборудования из строя, относятся в первую очередь коррозия и механические повреждения. Зачастую эти факторы действуют в совокупности, усиливая друг друга. Например, кавитационный износ существенно ускоряется и усиливается в том случае, если какая-либо часть аппарата контактирует с коррозионно-активной средой. Известно, что в настоящее время большинство сплавов и металлов, используемых в тех узлах оборудования, которые испытывают на себе максимум отрицательного воздействия, устойчивы только к одному негативному фактору, но не к их совокупности. К примеру, сплавы титана обладают высокой устойчивостью к электрохимической коррозии, но вязкость титана ограничивает его применение в узлах трения. Благодаря химически стабильной оксидной пленке на поверхности, титан и его сплавы способны выступать в качестве катода при образовании гальванической пары даже с некоторыми более электроположительными (в ряду электрохимической активности) элементами, что приводит к разрушению последних в коррозионно-активной среде. Контактная коррозия особенно часто встречается в элементах морской техники, состоящей из разнородных металлов и сплавов.

Магниевые сплавы имеют ряд преимуществ перед многими конструкционными и функциональными материалами: легкость обработки, низкая удельная плотность, приемлемые прочностные характеристики. Но малая стойкость к коррозионному воздействию, механическому износу существенно сужает область применения магниевых сплавов.

Существующий арсенал методов защиты от воздействия агрессивных факторов весьма обширен. Чаще всего для снижения коррозионных потерь в промышленности применяют реагентные способы обработки коррозионно-активной среды, например, посредством добавления ингибиторов, а также защитные покрытия. Формирование покрытий, как способ защиты материала от коррозии, обладая эффективностью, простотой и универсальностью, позволяет отказаться от использования дорогостоящих сплавов, ингибиторов и других реагентов для обработки агрессивной среды.

При этом разработанные на сегодняшний день научные подходы к формированию покрытий позволяют подобрать наиболее оптимальный вариант модификации поверхности, подходящий к конкретным условиям эксплуатации.

Среди современных эффективных методов формирования защитных покрытий можно выделить плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) [2–4]. Полученные данным методом покрытия на поверхности металлов вентильной группы (титан, магний и др.) и их сплавов повышают защитные свойства материала, такие как коррозионная стойкость, износостойкость, термостабильность. ПЭО-покрытия имеют развитую структуру поверхности, что позволяет использовать их как основу для создания композиционных покрытий (КП), к примеру, нанесением на шероховатую оксидную поверхность различных полимеров [2, 5]. Такие покрытия в большей степени повышают защитные характеристики по сравнению с исходными (базовыми) ПЭО-слоями. Также метод ПЭО перспективен для восстановления защитных слоев на деталях и изделиях в тех местах, где целостность покрытия была нарушена. При этом восстанавливаемые защитные слои могут быть первоначально сформированы не только посредством ПЭО, но и другими методами. Для изделий судоремонта практически важна разработка процесса восстановления защитных свойств покрытий, полученных термическим оксидированием (ТО), на изделиях из титана, бывших в эксплуатации.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью разработки современных эффективных способов формирования антикоррозионных, износостойких композиционных покрытий на магниевых сплавах и для титановых сплавов необходимостью восстановления защитных свойств покрытий на деталях и изделиях, бывших ранее в эксплуатации. Это имеет особое значение для расширения области практического применения этих сплавов в различных отраслях промышленности.

Степень разработанности темы исследования

Анализ литературных источников показал, что при наличии большого количества публикаций, посвященных проблеме формирования защитных покрытий, в том числе и на магниевых сплавах, чрезвычайно мало систематизированных результатов и обобщений по использованию низкомолекулярных и высокодисперсных фторорганических соединений с целью формирования многофункциональных композиционных покрытий. Применение таких поверхностных слоев позволило бы не только повысить эксплуатационные характеристики обрабатываемых материалов, но и расширить область их применения, что особенно актуально для магниевых сплавов.

Кроме того, в научной литературе на сегодняшний день практически отсутствуют сведения о формировании на базе метода ПЭО композиционных полимерсодержащих покрытий с целью восстановления защитного слоя на деталях из титана и титановых сплавов, бывших ранее в эксплуатации. Перспективность подобных исследований не вызывает сомнений, так как наличие технологий восстановления защитных свойств поверхностных слоев существенно повысит экономическую эффективность судоремонта.

Целью исследования является разработка и научное обоснование способов формирования защитных коррозионностойких и антифрикционных композиционных покрытий на магниевом сплаве и восстановления защитных свойств покрытий на изделиях из титановых сплавов, бывших в эксплуатации, путем модификации поверхности с использованием ПЭО и фторполимерной дисперсии.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- на основе анализа теоретических предпосылок и полученных экспериментальных результатов разработать способы формирования многофункциональных композиционных покрытий на магниевом и титановом сплавах с использованием ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) и раствора теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ);

- исследовать и научно обосновать устойчивость композиционных покрытий к атмосферной коррозии в условиях влажного морского климата;

- на основе анализа теоретических предпосылок и полученных экспериментальных результатов разработать способ восстановления на титане/титановых сплавах защитных свойств поверхностных слоев и формирования коррозионностойких и антифрикционных композиционных покрытий на деталях и изделиях, бывших в эксплуатации;

- установить и научно аргументировать причину гидрофобных и супергидрофобных свойств сформированных композиционных покрытий.

Научная новизна

- с использованием ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) методом окунания (*dip-coating*) сформированы коррозионностойкие и антифрикционные композиционные покрытия на магниевом и титановом сплавах, научно обоснована взаимосвязь морфологии, состава и свойств данных покрытий;

- впервые разработан способ формирования композиционных покрытий на магниевом сплаве с использованием раствора теломеров тетрафторэтилена, установлены и научно аргументированы причины, обуславливающие супергидрофобность, износостойкость, антикоррозионные свойства таких покрытий;

- разработан и научно обоснован уникальный способ восстановления защитных свойств покрытий на деталях и изделиях из титановых сплавов, бывших в эксплуатации, с использованием метода ПЭО и фторполимерных дисперсий.

Теоретическая значимость работы. Полученные результаты расширяют теоретические представления о возможностях модификации поверхности с использованием метода ПЭО и фторполимерных дисперсий, а также о взаимосвязи свойств покрытий с их строением, составом и морфологией.

Практическая значимость работы. Результаты исследования послужили основой для создания и практической реализации технологии формирования защитных композиционных покрытий на титановых и магниевых сплавах с использованием различных фторорганических материалов. Разработанные способы модификации поверхности расширяют область применения защитных покрытий, позволяют восстанавливать нарушенные защитные свойства на титановых изделиях, бывших в эксплуатации.

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. В диссертационной работе использовались современные методы исследования поверхности материалов, в том числе рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная и оптическая микроскопия, электронно-зондовый микроанализ, метод потенциодинамической поляризации, электрохимическая импедансная спектроскопия и испытания на гальваническую коррозию, метод натуральных климатических испытаний и испытаний на воздействие соляного тумана, методы динамической ультрамикротвердометрии, проведения трибологических испытаний, методы оценки смачиваемости поверхности.

Основные положения, выносимые на защиту:

- обоснование влияния модификации поверхности ПЭО-покрытия на сплавах титана и магния различными фторорганическими материалами (ультрадисперсным политетрафторэтиленом и раствором теломеров ТФЭ) на морфологию, электрохимические, механические и гидрофобные свойства

поверхности, а также на механизм переноса заряда на границе раздела композиционный слой / электролит;

- способ восстановления на поверхности титана VT1-0 защитных покрытий на изделиях, бывших в эксплуатации;

- способ формирования композиционных защитных покрытий на магниевом сплаве с использованием фторорганических материалов: УПТФЭ и раствора теломеров ТФЭ;

- результаты анализа экспериментальных данных и теоретических представлений, объясняющих проявление антикоррозионных, противоизносных и гидрофобных свойств у различных композиционных покрытий.

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 том числе: XI Российская (с международным участием) ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, Россия, 2014); 24th–26th International Ocean and Polar Engineering Conference (ISOPE 2014 – ISOPE 2016, Busan, Korea; 2014, Kona, Hawaii, USA, 2015; Rhodes, Greece, 2016); IX научная сессия-конкурс молодых ученых Института химии ДВО РАН, посвященная 100-летию чл.-корр. АН СССР Ю.В. Гагаринского, IX и X научные сессии-конкурсы молодых ученых Института химии ДВО РАН (Владивосток, Россия, 2015, 2017); 29th International Conference on Surface Modification Technologies (SMT 29, Copenhagen, Denmark, 2015); 3rd Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials

(ASCO-NANOMAT 2015, Vladivostok, Russia, 2015); European Corrosion Congress (EUROCORR 2015, EUROCORR 2017, Graz, Austria, 2015, Prague, Czech Republic, 2017); International Scientific Conference «Modern Technologies and the Development of Polytechnic Education» (POLYTECH-2015, POLYTECH-2016, Vladivostok, Russia, 2015, 2016); II Международная конференция, посвященная 115-летию со дня рождения чл.-корр. АН СССР Г.В. Акимова «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии» (Москва, Россия, 2016); 2nd International Conference on Advances in Functional Materials (AFM-2016, Jeju, South Korea, 2016); XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, Россия, 2016); 3rd International Scientific Conference «Polar Mechanics» (Vladivostok, Russia, 2016); International Conference on Metamaterials and Nanophotonics (METANANO-2017, Vladivostok, Russia, 2017).

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 47 работ, в том числе 15 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 30 материалов конференций, 2 патента РФ.

Личный вклад автора. Автор проанализировал литературные данные по теме исследования, провел основную часть экспериментов, выполнил обработку и анализ экспериментальных данных, участвовал в обсуждении полученных результатов и написании научных статей, материалов конференций, оформлении патентов, выступал с устными докладами на конференциях.

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 диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложения. Содержание диссертации изложено на 165 страницах машинописного текста, содержит 23 таблицы, 43 рисунка. Список литературы включает 253 наименования.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Коррозионные и трибологические свойства титана и титановых сплавов

Титан и его сплавы в настоящее время широко используются во многих отраслях промышленности. В первую очередь это судостроение, энергетика, химическая промышленность и самолетостроение. Применение титана связано с его уникальными конструкционными качествами: сочетанием малой плотности с высокой удельной прочностью, повышенной коррозионной стойкостью, способностью работать при высоких температурах, не теряя свои функциональные характеристики. Подобные свойства титана обусловлены природой данного элемента и подробно рассмотрены в работах [6–10].

1.1.1 Электрохимические свойства титана и титановых сплавов

Особый интерес представляет способность титановых сплавов противостоять процессу коррозии, поскольку одним из основных видов отрицательного воздействия агрессивных сред являются коррозионные разрушения. Согласно [11, 12], стандартный электродный потенциал титана $Ti|Ti^{+2}$ равен $-1,63$ В относительно нормального водородного электрода (н.в.э.), окислительно-восстановительный потенциал $Ti^{+2}|Ti^{+3} - (-0,368)$ В относительно н.в.э. Исходя из этих данных, титан является крайне активным металлом. Тем не менее титан устойчив к коррозионному воздействию большинства агрессивных сред. Столь высокая коррозионная стойкость обусловлена эффектом пассивации и самопассивации титановых сплавов в коррозионных средах. Особенно быстро пассивация титана происходит в среде, в которой присутствуют окисляющие агенты, в первую очередь кислород. В таком случае на поверхности титана и его сплава образуется плотная, прочная защитная пленка, предохраняющая титан от коррозионных разрушений. Данная пленка в основном состоит из TiO_2 . Степень анодного контроля S_a для титана в 0,5 Н растворе NaCl составляет 0,63, а электродный потенциал равен $-0,07$ В относительно н.в.э. [11]. По показателю

анодного контроля титан находится на первом месте среди металлов, склонных к пассивации и самопассивации [11–14].

В случае применения титановых сплавов в оборудовании, подверженном воздействию агрессивных сред (к примеру, морской воды), необходимо учитывать и в первую очередь предотвращать образование гальванической пары титана с другим металлом, что, как правило, ведет к коррозионному разрушению последнего. Следует отметить, что контактная коррозия имеет ряд особенностей, связанных с природой данного процесса. Так, в [15] отмечалось, что для контактной коррозии характерна неравномерность протекания процесса с локализацией в зоне образования гальванической пары. Таким образом, контактная коррозия является процессом локального типа – основные разрушения металла происходят в зоне контакта разнородных материалов. Данный процесс характеризуется также достаточно высокой скоростью протекания коррозии, зависящей от таких факторов, как разность потенциалов между металлами и их поляризуемость, электропроводность коррозионно-агрессивной среды, соотношение площадей контактируемых поверхностей [15].

В гальванической паре титана с другим сплавом (сталью, сплавами алюминия, сплавами на медной основе) коррозионные повреждения последнего являются значительными. Так, авторами [16] исследовалось поведение различных марок титана в 3%-м растворе NaCl в условиях образования гальванопары титан / сталь Ст3. Испытания проводились в течение 7 сут. Было отмечено, что для гальванической пары необработанный титан / сталь выход ионов железа варьировал от 1,50 до 1,90 мкг/л (по данным атомно-адсорбционного анализа). При этом токи контактной коррозии гальванопары превышали значение 14 мкА/см². Учитывая небольшую площадь исследуемых образцов – 2 см², следует признать, что сталь подвергалась серьезному коррозионному разрушению.

В работе [6] приводятся данные о протекании электрохимической коррозии для различных видов металла в контакте с титановым сплавом (таблица 1.1). Как и в [16], в качестве модельной среды для изучения явления образования

гальванической пары применялся раствор NaCl – жесткий аналог морской воды (синтетическая морская вода).

Таблица 1.1 – Коррозия металлов в синтетической морской воде при контакте с титаном [6]

Металл или сплав	Потеря массы от коррозии, мг/см ²	
	при отсутствии контакта с титаном	при контакте с титаном
Испытание в неподвижной среде в течение 245 сут		
Титан	0,0	0,0
Нержавеющая сталь 0X18H10T	0,4	0,8
Нержавеющая сталь 2X13	3,8	7,2
Корпусная сталь СХЛ4	14,4	32,5
Латунь ЛО 70-1	6,6	7,8
Бронза БрОЦ 10-2	6,9	18,6
Медь электролитическая	12,0	16,4
Испытание в неподвижной среде в течение 135 сут		
Дюралюминий Д16	0,7	2,1
Алюминиевый сплав АМг61	0,6	2,0
Испытание при относительной скорости воды 10–12 м/с, продолжительность испытаний 83 дня		
Титан	0,0	0,0
Нержавеющая сталь 0X18H10T	0,9	0,5
Латунь ЛО 70-1	20,1	26,1
Бронза БрОЦ 10-2	25,1	36,2
Медь электролитическая	69,1	73,2
Дюралюминий Д16	10,1	16,2
Алюминиевый сплав АМг61	21,1	17,5

Исходя из анализа данных таблицы 1.1, потеря массы в случае контакта с титаном существенно увеличивается по сравнению со случаем свободной коррозии (при отсутствии контакта с титаном). При этом заметно изменение характера потери массы в ходе коррозионного процесса в зависимости от подвижности коррозионно-активной среды.

В случае неподвижности среды при образовании гальванопары титан / другой сплав потеря массы последнего существенно возрастает, превышая значения данного параметра при отсутствии гальванопары в 1,2–3,3 раза как для испытаний в течение 135 сут, так и для испытаний в течение 245 сут. В подвижной среде существенно увеличивается коррозионное разрушение как в случае отсутствия контакта с титаном, так и при его наличии (коррозионные испытания длились меньшее время в связи со значительным разрушением материалов).

При этом следует отметить, что в ряде случаев (нержавеющая сталь, сплав алюминия АМг61) наличие гальванопары с титаном даже снижало интенсивность растворения металлов. Вероятно, это связано с воздействием неконтролируемых абразивных компонентов, находящихся в составе среды при испытании нержавеющей стали и сплава алюминия АМг61. Под воздействием абразивных частиц целостность оксидной пленки на поверхности титана нарушалась, электродный потенциал резко разблагораживался, и, как следствие, происходила интенсификация процесса коррозии титана, выступающего в этот момент в качестве анода гальванопары. До момента восстановления защитной пленки на поверхности титана катодные материалы (нержавеющая сталь, сплав алюминия АМг61), соответственно, разрушались в меньшей степени.

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что контактная коррозия при образовании гальванической пары металла с титаном является существенной проблемой. При этом коррозионному разрушению подвержены даже такие в обычных условиях коррозионностойкие материалы, как нержавеющие стали. Таким образом, разработку новых и совершенствование старых методов защиты

металлов от контактной коррозии нужно считать одной из первоочередных задач, стоящих перед наукой.

1.1.2 Трибологические свойства титана и титановых сплавов

Несмотря на наличие у титана высоких конструктивных свойств (удельная прочность, коррозионная стойкость), одну из наиболее существенных проблем при применении титана в узлах трения представляет собой явление контактного схватывания – повышается вероятность заклинивания механизма и, как следствие, его разрушения.

Следует отметить, что при трении тонкий слой естественного оксида, присутствующий на поверхности титана, разрушается вследствие неравномерности возникающих нагрузок в зонах контакта, а также за счет разницы в пластичности титана и окисленного поверхностного слоя [6–10]. Таким образом, в месте соприкосновения двух трущихся деталей, одна из которых изготовлена из титана или титанового сплава, высока вероятность возникновения коррозии именно титанового сплава, так как при высокой скорости трения оксидная пленка, пассивирующая титан, будет достаточно быстро разрушаться. Естественно, подобный процесс идет только в том случае, если трущийся механизм находится в коррозионно-активной среде, а скорость формирования слоя естественного оксида на поверхности титана ниже скорости его разрушения в процессе трения.

Так как титан и его сплавы обладают высоким значением упругой деформации и низкой теплопроводностью [6–10], то в зоне контакта двух трущихся поверхностей (к примеру, пара трения титан / сталь) кроме явления нарушения целостности естественной оксидной пленки будет наблюдаться, как упоминалось выше, эффект схватывания. Этот эффект, помимо всего прочего, обусловлен тем, что при трении происходит нагрев поверхности и, как следствие, насыщение ее газами из окружающей среды.

Авторы [17] изучали изменения в поверхностных слоях титана марок VT5 и VT14, а также связь данных поверхностных изменений с антифрикционными

характеристиками. Модельной средой служили воздух, 3%-й раствор NaCl, а также трансформаторное масло и аргон. Было продемонстрировано, что для титана и титановых сплавов влияние диффузии газов из окружающей среды на характер трения и износа гораздо более существенно, чем для других применяемых в технике металлов. Так, при трении пары титановый сплав / титановый сплав (марка BT5) явление схватывания вне зависимости от модельной окружающей среды возникало еще в ходе приработки, при этом класс шероховатости снижался от значений 7–8 до значений 2–5 в зависимости от прилагаемой удельной нагрузки. Также в [17] отмечена прямая зависимость износа как контртела, так и образца от длительности трека истирания.

Из сказанного следует, что проблема повышенного износа титана и титановых сплавов в узлах трения весьма существенна, она значительно снижает вариативность применения данного материала в промышленности. При этом в процессе трения происходит нарушение целостности слоя естественного оксида, что в определенных условиях эксплуатации (к примеру, в морской воде) может усугубить коррозионные разрушения.

Таким образом, несмотря на наличие у титана и его сплавов высоких конструктивных и технологических качеств, данному металлу необходима дополнительная защита.

1.2 Коррозионные и трибологические свойства магния и магниевых сплавов

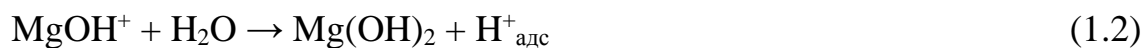
В настоящее время магниевые сплавы достаточно широко применяются в различных отраслях промышленности: в автомобилестроении, самолетостроении, аэрокосмической промышленности и др. В основном они используются там, где необходим малый вес конструкции при сохранении достаточно высоких прочностных характеристик. Данные свойства магния и его сплавов являются следствием низкой удельной плотности магния – $1,738 \text{ г/см}^3$ (примерно 20 % от плотности стали, 25 % от плотности цинка, 67 % от плотности алюминия) [18]. Учитывая сочетание малой удельной плотности с невысокой стоимостью

материала и приемлемыми для практики прочностными характеристиками, можно утверждать, что в ближайшем будущем магниевые сплавы станут одним из основных материалов для изготовления деталей в ряде отраслей народного хозяйства [19, 20]. Тем не менее определенные недостатки магниевых сплавов ограничивают область их использования. Это, в первую очередь, низкое сопротивление коррозии и износу.

1.2.1 Коррозия магния и магниевых сплавов

Известно, что большинство металлов в природе находятся в ионном состоянии. Это связано с тем, что ионное состояние энергетически более выгодно в сравнении с другими возможными состояниями вещества – оно характеризуется наименьшей внутренней энергией. Естественно, при контакте металла с коррозионно-активной средой первый стремится перейти в энергетически более выгодное состояние. Исходя из этого, основной причиной возникновения коррозии материалов можно считать их термодинамическую активность [21–23]. Согласно данным, приведенным в [24–27], магний является термодинамически активным металлом, что способствует его высокой подверженности коррозионным разрушениям в результате воздействия агрессивных сред. При этом окисление магния не вызывает формирования на его поверхности достаточно прочного оксидного слоя, который мог бы снижать скорость растворения данного металла. Следовательно, магний – один из наиболее подверженных коррозии металлов, и это значительно снижает его перспективы в качестве материала, применяемого в промышленности.

Согласно [28], основной реакцией растворения магния под воздействием коррозионно-активной среды будет гидролиз катиона магния с последующим образованием иона гидроксония:



В случае, когда коррозия магния наблюдается в нейтральном либо щелочном растворе, деполяризатором служит вода, а реакция коррозионного растворения магния принимает вид



Следует отметить, что в подобных растворах при наличии ионов Cl^- также возможно образование промежуточного иона Mg^+ [29]. Исходя из результатов исследования коррозионного поведения магния и его сплавов в растворах NaCl в работе [29], для всех представленных в ней материалов характерно наличие локальной коррозии, а ее скорость в первую очередь зависит от растворения металла именно на активных местах. При этом скорость коррозии литого магниевое сплава AZ91 была выше, чем у литого чистого магния: в течение 24 ч выдержки в 0,1 М растворе NaCl поляризационное сопротивление R_p для чистого магния было равно 178,90 Ом·см², а для сплава AZ91 – 72,91 Ом·см². Действительно, скорость коррозии магниевых сплавов превышает скорость коррозии чистого магния. Большинство исследователей [30–34] связывают это с тем, что использование в магниевых сплавах легирующих добавок (к примеру, циркония) способствует образованию локальной гальванической пары непосредственно в самом сплаве, что и приводит к коррозии.

Таким образом, использование магниевых сплавов в некоторых механизмах и машинах ограничено, с одной стороны, низкой коррозионной стойкостью чистого магния, а с другой – возможностью формирования гальванопары в самом магниевом сплаве. Для магния и его сплавов отмечено также неравномерное разрушение в ходе коррозионного процесса с формированием на поверхности металла / сплава сложного рельефа, поскольку часть магния переходит в раствор, тем самым усугубляя разрушение [28]. В целом, низкое сопротивление коррозии магния и его сплавов делает в ряде случаев невозможным их широкое применение в промышленности.

1.2.2 Трибологические свойства магния и магниевых сплавов

Магний и его сплавы относятся к материалам с пониженной износостойкостью. Тем не менее, как было сказано выше, удельные прочностные характеристики магниевых сплавов достаточно высоки, что позволяет рассматривать их как перспективные в тех областях промышленности, где существует необходимость применения корпусов малых размеров (хай-тек индустрия, авиакосмическая отрасль, машиностроение) [35]. Также сплавы магния по сравнению, например, со сталью обладают повышенной удельной вибрационной прочностью (значение данного параметра с учетом демпфирующих свойств у магния в 20 раз превышает аналогичное значение у легированной стали) [18].

Представленные в таблице 1.2 основные механические характеристики чистого магния свидетельствуют о том, что магниевые сплавы являются достаточно мягкими, вследствие чего имеют низкую износостойкость.

Таблица 1.2 – Характеристики физико-химических и механических свойств магния [36]

Временное сопротивление σ_b , МПа	118
	196
Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	30
	88
Твердость НВ	30,0
	36,0
Относительное удлинение δ , %	8,0
	12,0
Модуль упругости E , МПа	42 000–44 000
	41 000–43 000

Примечание. Верхняя строка – в литом состоянии, нижняя – в деформированном.

Кроме того, как отмечено выше, использование магния сильно затруднено в любых машинах, механизмах и аппаратах, имеющих контакт с агрессивной средой. При этом существенное негативное воздействие на детали и конструкции,

изготовленные из магния или магниевых сплавов, оказывает как коррозионная активность среды, так и присутствие в ней механических примесей.

1.3 Основные способы защиты металлов и сплавов от разрушения

На сегодняшний день существует множество методов защиты металлов и сплавов от негативного воздействия агрессивных сред. Большинство из этих методов давно известны и широко применяются на практике. При этом ряд методов защиты актуален не только для одного какого-либо конкретного металла, но и для других материалов, в том числе для интересующих нас титана (титановых сплавов) и магния (магниевых сплавов).

Некоторые методы защиты от негативного воздействия не могут быть применимы для любого типа наносимых агрессивной средой повреждений. По этой причине в данном обзоре все методы разделены на две основные группы: методы, позволяющие защитить титановые и магниевые сплавы от коррозионного воздействия, и методы, благодаря которым удастся снизить потери материала от износа (имеется в виду в первую очередь износ, возникающий либо под действием сил трения при контакте частей движущегося механизма, либо под действием соударения твердых частиц с поверхностью материала).

1.3.1 Способы защиты металлов и сплавов от коррозионного воздействия

Защита материалов от коррозионного воздействия, по сути, является совокупностью мероприятий, которые закладываются еще на стадии конструирования, осуществляются в процессе изготовления и эксплуатации оборудования, работающего в контакте с коррозионно-агрессивной средой. Исходя из этого, защиту проводят, воздействуя либо на сам металл/сплав [37–47], либо на коррозионную среду [48] или применяя особые конструкторские решения [48]. Выбор метода защиты определяется в первую очередь его эффективностью и экономической целесообразностью. Основные направления способов защиты металлов/сплавов от коррозии представлены в таблице 1.3. Нетрудно предположить, что наиболее эффективным будет сочетание рационального

конструирования с комплексным воздействием на металл и коррозионно-агрессивную среду. Но, к сожалению, даже в этом случае не всегда удается осуществить полную защиту от негативного воздействия.

Таблица 1.3 – Направления защиты металлов от коррозии

Способы воздействия на металл	Способы воздействия на коррозионно-агрессивную среду
Легирование металла	Создание искусственных сред
Защита поверхности	Герметизация
Электрохимическая защита	Осушка
Комбинированное воздействие на металл/сплав	Комбинированное воздействие на среду
Комплексное воздействие на металл/сплав и среду	
Рациональное конструирование	

1.3.1.1 Легирование металлов

Легирование металлов – достаточно распространенный способ повышения функциональных характеристик материала, в том числе и в области защиты от коррозионного разрушения. Этот способ защиты закладывается еще на стадии создания определенной марки сплава. Суть легирования заключается в добавлении в состав металлов определенных веществ-примесей, улучшающих механические или физико-химические свойства данных композиций.

Необходимо отметить, что в случае титана легирование применяется только для защиты от сильноагрессивных сред, таких как, к примеру, кипящая серная, щавелевая и фосфорная кислоты, соляная кислота. В менее же агрессивных условиях (в морской воде, в контакте с нефтепродуктами) титан достаточно стоек и без применения процедуры легирования. При этом титановые сплавы, в большинстве своем, обладают коррозионной стойкостью в тех же агрессивных средах, что и сам титан [37]. Исследователями накоплен обширный опыт изучения стойкости легированных титановых сплавов в сильноагрессивных

коррозионных средах [37, 38]. Исходя из представленных в [37, 38] данных, добавление в состав титанового сплава таких легирующих элементов, как молибден, цирконий, гафний, ниобий, тантал, вольфрам, повышает коррозионную стойкость материала. Внедрение же в состав сплава железа, алюминия, меди, наоборот, снижает коррозионную стойкость титана [39]. Анализ приведенных в таблице 1.4 данных свидетельствует о существенном положительном влиянии добавки молибдена в состав титанового сплава на снижение потерь металла в таких сильноагрессивных средах, как кипящие растворы соляной и серной кислот (до 0,2 мм/год при 20 масс. % Мо и до 0,1 мм/год при 30 масс. % Мо), по сравнению со сплавом с другими легирующими добавками и с чистым титаном.

Таблица 1.4 – Коррозионные свойства сплавов титана [39]

Легирующие добавки, масс. %	Потери металла* в кипящих кислотах, мм/год		Легирующие добавки, масс. %	Потери металла* в кипящих кислотах, мм/год	
	10 % HCl	15 % H ₂ SO ₄		10 % HCl	15 % H ₂ SO ₄
Отсутствуют	60	95	1–50 V	65–20	100–15
2–10 Cu	230–250	95–20	2–10 Nb	80–200	105–230
1–10 Ag	70–190	130–180	2–10 Ta	60–50	95–50
6 Ag, 3 Al	140	180	1–10 Cr	90–165	130–215
4 Ag, 6 Al	115	160	5 Cr, 3 Al	140	200
2–10 Be	>200	>200	20 Mo	0,2	0,2
1–10 Al	70–150	120–150	30 Mo	<0,1	<0,1
4 Al, 4 V	–	90	2–10 Fe	>200	>200
6 Al, 4 V	–	70	2–10 Co	235–300	200–270
1–50 Zr	50–5	90–8	2–10 Ni	170–200	>200

* приближенные значения.

Авторами [40] отмечено положительное влияние на снижение коррозионного разрушения металла внедрения в состав сплава большинства благородных металлов (за исключением серебра и меди). По-видимому, снижение коррозии титанового сплава, в состав которого входят в виде легирующих добавок платина, палладий, родий и рутений, обусловлено возникающим водородным перенапряжением.

Основными легирующими элементами, повышающими коррозионную стойкость другого цветного металла – магния, являются марганец, церий и цирконий. Следует отметить, что внедрение в состав магниевых сплавов церия улучшает не только антикоррозионные характеристики, но также и механические свойства при высоких температурах: происходит увеличение остаточного удлинения и предела текучести [41, 42]. Подобные сплавы применяются в первую очередь в деталях, от которых требуется способность работать в коррозионно-агрессивной среде. Тем не менее срок эксплуатации данных сплавов невелик [41, 42].

Как и в случае с легированием титана, введение в состав магниевых сплавов некоторых элементов, улучшая механические характеристики, снижает коррозионную стойкость металла. К примеру, достаточно частой добавкой служит никель. Наличие данного металла значительно повышает сопротивление ползучести, длительную прочность и временное сопротивление разрыву у магниевых сплавов, однако существенным образом снижает их коррозионную стойкость [41–44]. Чтобы избежать этого, вместе с никелем в состав сплава добавляют цирконий. Для повышения прочностных характеристик в магниевые сплавы внедряют также алюминий и цинк. С помощью алюминия возможно улучшение и коррозионной стойкости: при увеличении содержания в сплаве алюминия магниевая матрица в ряде случаев становится более инертной [45–47].

Суммируя изложенное, можно сделать вывод, что легирование на сегодняшний день является одним из самых распространенных методов улучшения не только механических, но и коррозионных характеристик цветных металлов. Тем не менее в ряде случаев легирование нецелесообразно либо ввиду

высокой стоимости легирующих компонентов (благородные металлы, литий), либо в связи с отрицательным влиянием на коррозионную стойкость материала (добавки железа в титан, никеля в магний). Следует также отметить, что легирования недостаточно для предотвращения коррозионного разрушения сплава под действием агрессивных сред.

1.3.1.2 Снижение коррозионной агрессивности среды

Данный метод заключается в уменьшении коррозии оборудования путем воздействия непосредственно на коррозионно-активную среду.

Одним из наиболее распространенных способов снижения коррозионной агрессивности среды является удаление из ее состава окислителей, в первую очередь кислорода [48].

Снижение агрессивности среды методом кипячения применяется для удаления не только кислорода, но и других растворенных газов. Существуют и другие методы: добавление в состав коррозионно-активной среды поглотителей кислорода (гидразин, сульфит натрия, гидросульфат натрия), насыщение ее инертными газами (к примеру, азотом) и т.д.

Актуальным методом снижения агрессивности среды считается удаление из ее состава кислот, способных вызывать коррозию.

Для снижения агрессивности газовых сред применяют также осушку (в качестве поглотителя влаги обычно выступает силикагель), вакуумирование и, как и в случае с кислородсодержащими средами, нагрев.

В ряде случаев снижение коррозионной агрессивности достигается проведением определенных технологических мероприятий. Так, для уменьшения солеотложения и коррозии в трубных пучках на электрообессоливающих установках в нефтепереработке соблюдается определенный скоростной режим потока – не менее 1,5 м/с [48]. Достаточно распространены фильтрация или абсорбция твердых частиц и агрессивных компонентов, очистка поверхностей от гигроскопичной пыли (особенно актуально при защите от атмосферной коррозии), а также соблюдение определенного температурного режима [48].

Однако следует признать, что, хотя и удастся добиться определенного снижения коррозионной активности среды подобными методами, в большинстве случаев данных мероприятий недостаточно для предотвращения коррозии оборудования, особенно если отсутствует возможность прямого воздействия на коррозионно-агрессивную среду.

1.3.1.3 Применение ингибиторов

Согласно стандарту ISO 8044 [49] ингибиторами коррозии называют химические соединения, которые, присутствуя в коррозионной системе в достаточной концентрации, существенно снижают коррозионную агрессивность среды и тем самым уменьшают скорость коррозии без значительного изменения концентрации любого коррозионного реагента.

На сегодняшний день введение ингибиторов с целью снижения коррозии оборудования является одним из самых распространенных методов защиты от негативного воздействия среды [50–59]. По своей природе ингибиторы делятся на органические и неорганические. Однако в большинстве случаев вне зависимости от вида ингибитора защитный механизм их воздействия одинаков: путем адсорбции и/или хемосорбции ингибитора на поверхности защищаемого металла формируется моно- или полиатомный слой, который препятствует протеканию коррозионного процесса, пассивируя металл [50, 60, 61]. Большинство широко применяемых ингибиторов содержат в своем составе атомы азота, кислорода и серы [55]. Следует отметить, что эффективность любого ингибитора зависит от множества физико-химических факторов, прежде всего от пространственного строения молекулы ингибитора и молекулярного объема. Помимо этого адсорбция ингибитора на поверхности металла существенно различается в зависимости от вида металла и природы ингибитора, а также от электрохимического потенциала границы раздела металл / раствор [62].

Авторами [59] в качестве эффективного ингибитора для магниевого сплава предложен промышленный продукт НТПС (НТПС – торговая марка ингибитора, состоящего на 99 % из тяжелых хинолиновых оснований [63]). Согласно

представленным данным, НТПС эффективен при отсутствии тока. Однако при наличии анодной поляризации ингибитор не оказывает существенного воздействия на процесс коррозии магниевых сплавов М1 и М2.

Установлено в [58], что ингибиторы бензотриазол (БТА) и этилендиаминтетраацетат (ЭДТА) натрия снижают коррозию магниевых сплавов в сульфат- и хлоридсодержащих средах. При этом отмечено, что влияние ингибиторов на электрохимические параметры коррозионного процесса носит экстремальный характер с наличием максимума защитного эффекта при концентрациях 0,005–0,0125 М и 0,0025–0,03 М для сульфата и хлорида натрия соответственно.

В работе [55] исследовали влияние ингибиторов на коррозию низкоуглеродистой стали в кислой среде – 1 М растворе H_2SO_4 . Отмечено, что при введении в состав коррозионно-активной среды ингибирующих веществ потеря массы металла снижалась в 8–13 раз в зависимости от используемого вещества. Также отмечено, что при повышении температуры среды эффективность ингибитора падала с 92,41 % при температуре 303 К до 81,65 % при 333 К, из чего следует, что при повышении температуры процесс растворения металла под действием коррозионного агента начинает превалировать над процессом адсорбции ингибитора. При увеличении концентрации ингибитора в растворе эффективность ингибитора возрастает. Таким образом, применение ингибиторов является экстенсивным способом защиты металла от коррозии.

Отрицательное влияние высоких температур на антикоррозионные свойства ингибиторов показано также в работе [57]. При исследовании ингибитора ZnATMP было отмечено, что разрушение формируемой защитной пленки начинается при температуре 475 К с отщеплением углеродного фрагмента и дальнейшим образованием пленки графита, магнетита и фосфатов железа при температурах свыше 525 К. Подобное поведение характерно для многих видов ингибиторов, оно наблюдалось также при использовании соединения ZnHEDP [64–66], для которого деструкция защитной пленки имела место в интервале температур 400–500 К и выше.

Применение ингибиторов также существенно ограничивается их высокой стоимостью и токсичностью [67]. Так, авторы [54] одной из наиболее существенных проблем при использовании органических веществ в качестве ингибиторов назвали то, что большинство из них токсичны и не подвержены биодegradации. Это, в свою очередь, приводит к поступлению вместе с промышленными сточными водами больших количеств токсичных веществ в водоемы.

Таким образом, несмотря на эффективность ингибиторов как веществ, снижающих коррозию металлов, существует ряд определенных ограничений (высокие температуры, высокая стоимость, требования по безопасности окружающей среды), серьезно сужающих область их использования, а в ряде случаев и вовсе делающих его невозможным.

1.3.1.4 Электрохимическая защита

Электрохимическая защита (ЭХЗ) основана на зависимости скорости коррозии от электродного потенциала (рисунок 1.1). В настоящее время ЭХЗ применяется в нефтяной и газовой промышленности для снижения коррозии трубопроводного транспорта, а также в судостроении для защиты от коррозии корпуса корабля [68]. Для сплавов магния и титана электрохимическая защита редко используется, что вызвано как физико-химическими особенностями этих сплавов, так и ограниченным применением их в тех областях промышленности, где распространен данный способ.

Как известно, электрохимическая защита бывает двух видов: катодная и анодная [69].

Катодная ЭХЗ основана на пропускании катодного тока через защищаемый материал, она осуществляется двумя путями. В первом случае требуемое смещение потенциала обеспечивается подключением защищаемого материала в качестве катода к внешнему источнику тока [69]. Во втором случае применяется протекторная или гальваническая катодная защита, при которой катодная поляризация материала достигается путем создания его контакта с более

электроотрицательным металлом/сплавом, выступающим в качестве анода. В результате этого происходит постепенное электрохимическое растворение анода, обеспечивающее протекание катодного тока через защищаемый сплав [69].

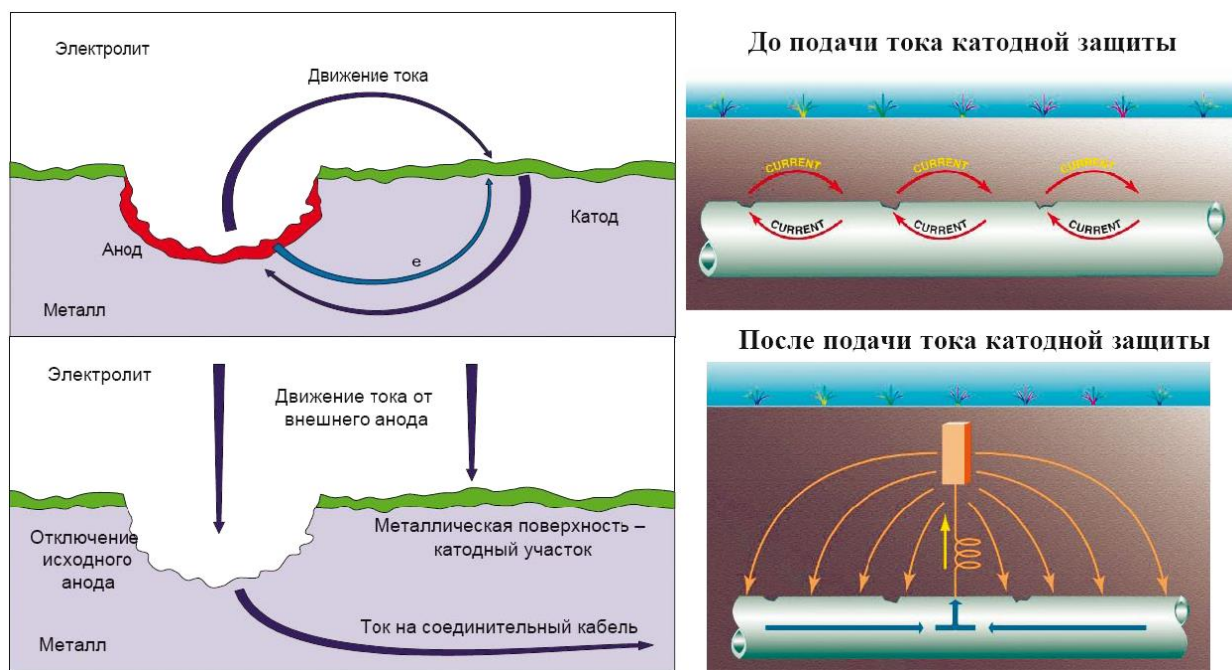


Рисунок 1.1 – Воздействие тока катодной защиты на область коррозии [68]

Суть анодной защиты заключается в пропускании внешнего анодного тока, в результате чего наблюдается смещение потенциала защищаемого материала и его переход в пассивное состояние. Как следствие, происходит снижение тока растворения металла/сплава в десятки раз [69]. Одним из недостатков данного вида ЭХЗ является необходимость применения анодного тока высокой плотности для перевода металла/сплава в пассивное состояние. Хотя после пассивации на поддержание данного состояния материала требуется пропускание тока малой величины [69]. Так, для перевода в пассивное состояние нержавеющей стали в 66%-м растворе серной кислоты (H_2SO_4) при температуре $24\text{ }^\circ\text{C}$ необходимы значения плотности анодного тока около 6 A/m^2 , в то время как для поддержания пассивного состояния – 10^{-3} A/m^2 [69]. Недостатками данного метода являются также возможность применения только к легко пассивирующимся материалам и требования к отсутствию в растворе веществ-депассиваторов [69].

Таким образом, несмотря на распространенность и в ряде случаев приемлемые защитные характеристики, метод электрохимической защиты применим только для достаточно больших объектов (линейные участки магистральных трубопроводов, корпуса судов, подземные сооружения) и технологически сложен, что сужает область его использования.

1.3.2 Способы защиты металлов и сплавов от трибологических разрушений

Выбор способа защиты материала от износа сам по себе является достаточно трудоемкой задачей, что связано с необходимостью учитывать не только износ металла, из которого изготовлена деталь, но также и условия, в которых данный материал будет эксплуатироваться. К примеру, одним из актуальных способов повышения износостойкости сталей является термическая обработка [70], но в случае магниевых сплавов она не дает требуемый результат. Тем не менее среди способов повышения износостойкости можно выделить один наиболее универсальный и достаточно распространенный – это снижение коэффициента трения системы, т.е. применение различного рода лубрикантов.

Применение лубрикантов для снижения износа

На сегодняшний день существует множество самых различных смазок и присадок к смазывающим маслам [71–80]. Одним из достаточно частых способов снижения износа трущихся узлов машин и аппаратов является добавление в состав смазочных композиций геомодификаторов трения (ГМТ), представляющих собой кварцобразующие и кварцсодержащие породы [71–76].

Исследование особенностей взаимодействия порошкообразных слоистых гидросиликатов типа серпентинита с поверхностями деталей в трибосопряжениях показало [77], что в случае применения ГМТ на поверхности трения формируется ярко выраженный гетерогенный слой, состоящий из микро- и наночастиц различного происхождения и существенно влияющий на коэффициент трения.

В работе [78] в качестве смазывающей основы, приводящей к формированию покрытия, применялась 3%-я суспензия в нигроле, состоящая из

мелкодисперсной (0,01–0,1 мкм) смеси минералов (серпентин – 70 масс. %, энстатит – 20, магнетит – 10 масс. %). В результате трения на поверхности трущихся частей сформировалось покрытие. Полученный защитный слой прошел испытания в течение 3 мес. Осмотр деталей после окончания эксперимента выявил улучшение состояния зубчатых передач экспериментальной (первой) тележки, что свидетельствует о положительном влиянии смеси на износостойкость в узлах трения.

Широко используются в качестве добавок к смазкам наноматериалы. Так, было установлено, что лубриканты с наноразмерными жидкокристаллическими присадками при увеличении нагрузки формируют третье тело оптимальной структуры, что обусловлено образованием нанокластеров в приповерхностном слое трибосопряжения [79]. Благодаря этому введение подобных наноматериалов в состав лубриканта позволяет снизить коэффициент трения в два раза в сравнении со смазкой без наноразмерных добавок. Авторами работы [80] выявлено повышение трибологических характеристик сульфонат-кальциевых пластичных смазок в результате формирования дисперсной фазы на основе комплексных солей с образованием тиксотропных высокоструктурированных коллоидных дисперсий. Проведенные исследования продемонстрировали высокие износостойкость и противозадирные свойства смазки.

Таким образом, применение лубрикантов позволяет снизить износ поверхности трущихся деталей. Однако некоторые недостатки данного метода снижают его значимость. К таковым в первую очередь следует отнести временный характер подобного способа защиты: постепенно лубрикант удаляется из области трения, что приводит к нарушению работы трущихся частей механизма. Следовательно, возникает необходимость постепенного добавления смазочного вещества в область трения, что снижает экономическую выгоду от применяемого метода, а также требует в ряде случаев разработки специальных способов доставки лубриканта к месту контакта трущихся частей (к примеру, в случае изолированных поверхностей).

1.4 Покрyтия как способ защиты от агрессивного воздействия

Формирование защитных покрытий является в настоящее время одним из самых распространенных способов снижения негативного воздействия агрессивных сред на материалы [81–84]. Разнообразие используемых методик формирования защитных покрытий, а также характеристики, которыми обладают защитные и функциональные слои [85–88], позволяют рассматривать технологии формирования защитных покрытий как одни из самых перспективных для защиты материалов.

Так, в работе [81] представлен метод получения покрытий с боридами с целью защиты сплавов от высокотемпературного окисления. Авторы утверждают, что формирование покрытий, содержащих высокостабильные бориды, обеспечивает возможность самовосстановления поверхностных слоев в случае образования в них трещин, поскольку при нарушении целостности покрытия бориды образуют боросиликатное стекло с низкой температурой плавления, которое способствует заживлению дефекта в покрытии. Однако результаты, подтверждающие это предположение, в работе не приведены.

Исследованиями поведения хромсодержащих сталей с защитными покрытиями различного состава при температуре 650 °С в паровой атмосфере [82] установлено, что формирование стабильных хромсодержащих защитных слоев происходит только в том случае, если в составе сплава хром присутствует в большом количестве.

Авторы [83], исследуя влияние солей полианилина с различными объемными концентрациями пигмента и различными типами легирующих добавок на механические и коррозионные свойства органических защитных покрытий, установили, что механические свойства органических покрытий не зависят ни от применяемых легирующих добавок, ни от объемной концентрации пигментов. Однако для органических покрытий, в которых объемная концентрация пигмента достигла критического предела, наблюдалось снижение механического сопротивления в сравнении с образцами, полученными при более низких объемных концентрациях пигмента. В ходе коррозионных испытаний

органические покрытия продемонстрировали повышенную стойкость к коррозии, в частности при низкой объемной концентрации пигмента независимо от его вида. При достижении объемной концентрации пигмента 10 % и выше коррозионная стойкость значительно снижалась, а коррозионные повреждения были более значительными. Объяснения данному экспериментальному результату в работе [83] нет.

В работе [85] исследовалось влияние внедрения монтмориллонита натрия (Cloisite[®]Na, Southern Clay Products, USA) в состав силановых покрытий, полученных с использованием золь-гель технологии. Электрохимическими методами было продемонстрировано, что наиболее высокие защитные характеристики удалось получить при выдержке стальных образцов с покрытиями в течение 30 мин при температуре 150 °С. Для таких покрытий значение сопротивления составило $2,8 \cdot 10^5$ Ом·см².

Авторы [87] для повышения устойчивости магнитов к царапинам формировали многослойные покрытия методом магнетронного напыления NdFeB. Было установлено, что сформированные покрытия обладают высокой твердостью (до 3,6 ГПа) в сравнении с покрытиями, полученными напылением алюминия.

Вышеописанные методы формирования покрытий свидетельствуют о широком разнообразии существующих подходов к модификации поверхности. Тем не менее, несмотря на большое количество применяемых методик, в последнее время наиболее востребованными для титановых и магниевых сплавов являются способы, описанные ниже.

1.4.1 Покрытия, формируемые методом термического оксидирования

Термическое оксидирование (ТО) деталей из титановых сплавов широко используется для создания защитных покрытий на изделиях судостроения, машиностроения и атомной энергетики [6, 7, 89, 90]. В результате ТО получается плотная оксидная пленка, превосходно связанная с основой. Метод позволяет получать износостойкие покрытия на деталях узлов трения, создавать

антизадириные покрытия для крепежных изделий [91], антикоррозионные покрытия на деталях, эксплуатируемых в морской воде [92].

Термическое оксидирование проводится в кислородсодержащих средах и при повышенной температуре. Данный способ обработки поверхности является одним из наиболее простых и эффективных видов химико-термической обработки, улучшающей антифрикционные и антикоррозионные свойства титановых сплавов. Метод хорошо освоен в промышленности и доступен для любых производств, где требуется нанесение защитных слоев на поверхность титановых сплавов.

В результате термического оксидирования образуется трехслойная структура поверхностной зоны титана. Наружный слой представляет собой рутил TiO_2 , средний состоит из переходных и нестехиометрических оксидов, в основном TiO , под которым расположена зона твердого раствора кислорода в титане (диффузионный, так называемый альфированный слой) [6]. Вполне удовлетворительные защитные свойства титана и его сплавов после проведения ТО являются следствием высокой твердости поверхностной плотной оксидной пленки, хорошего сцепления ее с альфированным слоем глубиной в 10–30 мкм, а также способностью обработанной поверхности удерживать смазку.

Существует несколько способов термического оксидирования. Применение того или иного способа зависит от условий эксплуатации изделия.

Так, для повышения антифрикционных свойств трущихся поверхностей деталей, работающих в условиях трения скольжения и трения качения, применяется антифрикционное оксидирование. Для таких изделий используются следующие его виды [93]:

высокотемпературное оксидирование – окисление при $(850 \pm 15) ^\circ C$, завершающееся резким охлаждением деталей в воде с температуры окисления без подстуживания;

низкотемпературное оксидирование – окисление при (750_{-20}^{+10}) °С и (800_{-20}^{+10}) °С, завершающееся медленным охлаждением детали с печью до 300 °С, затем на воздухе;

оксидирование в графите – окисление упакованной в графит детали при (800 ± 15) °С;

двойное оксидирование – высокотемпературное, затем низкотемпературное.

Для получения на поверхности титана и его сплавов покрытия, обладающего электроизолирующими свойствами, применяется защитное оксидирование – окисление на воздухе при температуре (730_{-10}^{+20}) °С.

Как показано ранее, способы оксидирования отличаются друг от друга в основном температурными режимами. Список же технологических операций весьма обширен. Термически оксидированные изделия более коррозионностойкие, чем изделия без защитного покрытия, однако основное назначение ТО – создание антифрикционного защитного слоя в узлах трения. Это происходит за счет образования на поверхности титанового сплава оксида TiO_2 модификации рутил, что повышает твердость и износостойкость покрытий.

Тем не менее ТО имеет ряд существенных недостатков. Метод энергоемок, длителен, трудоемок, имеет высокий процент дефектности и брака, отсутствует возможность повторного оксидирования и восстановления покрытия на деталях, бывших в эксплуатации [93, 94]. Повторное ТО невозможно из-за критического снижения коррозионно-механической прочности изделий после первоначального оксидирования. Проникновение кислорода в металл, находящийся под термически полученным оксидом на поверхности, приводит к охрупчиванию изделия в целом [95]. Замена же изделий с утратившим защитные свойства в процессе эксплуатации покрытием на новые требует больших материальных затрат в связи с высокой стоимостью материала и сложностью обработки титана. Указанные недостатки ТО, а также возрастающие требования к качеству поверхностного слоя свидетельствуют об актуальности исследований,

направленных на поиск альтернативных способов создания и восстановления защитных свойств покрытий.

1.4.2 Покрытия, формируемые методом плазменного электролитического оксидирования

Одним из наиболее эффективных методов формирования защитных покрытий на поверхности изделий, арматуры и механизмов, выполненных из титановых сплавов, является плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) [96, 97]. Поверхностные слои, полученные методом ПЭО, обладают рядом практически значимых характеристик: высокой коррозионной стойкостью [98, 99], твердостью и износостойкостью [96] в сочетании с хорошей адгезией к подложке, а также низкими требованиями к предварительной подготовке поверхности. Вышеперечисленные особенности ПЭО делают его наиболее вероятной альтернативой термическому окислению.

На сегодняшний день метод плазменного электролитического оксидирования является одним из самых перспективных способов поверхностной обработки вентильных металлов и сплавов [95, 100–112]. Данный метод широко используется для формирования многофункциональных оксидных покрытий на поверхностях титановых, алюминиевых, магниевых, ниобиевых, циркониевых сплавов [101, 113–119]. Во время осуществления процесса ПЭО оксидирование детали происходит при более высоких значениях разницы потенциалов электродов в сравнении с обычным анодированием. Так, согласно рисунку 1.2, в процессе ПЭО достигаются значения напряжения V до 600 В (в анодной части биполярного режима ПЭО) [107]. В таких условиях плазменные разряды возникают на поверхности рабочего электрода при критических значениях напряженности электрического поля (до 1–10 МВ/см). При этом температура и давление в каналах плазменных разрядов достигают значений 10 000 °С и 100 МПа соответственно [107, 120]. Также необходимо отметить, что в процессе ПЭО осуществляются интенсивные ионный и электронный переносы. Эти процессы способствуют электрохимическому и плазмохимическому синтезу

материала покрытия с компонентами электролита [109, 119]. Далее, после затухания разряда происходит резкое охлаждение зоны пробоя вплоть до температуры электролита. Данный эффект существенно влияет на физико-химические свойства формируемых поверхностных слоев [121, 122]. Необходимо также отметить, что сам процесс электрического пробоя сопровождается множеством физических и химических процессов (плавление, кристаллизация, высокотемпературные фазовые переходы, электрофорез и т.д.).

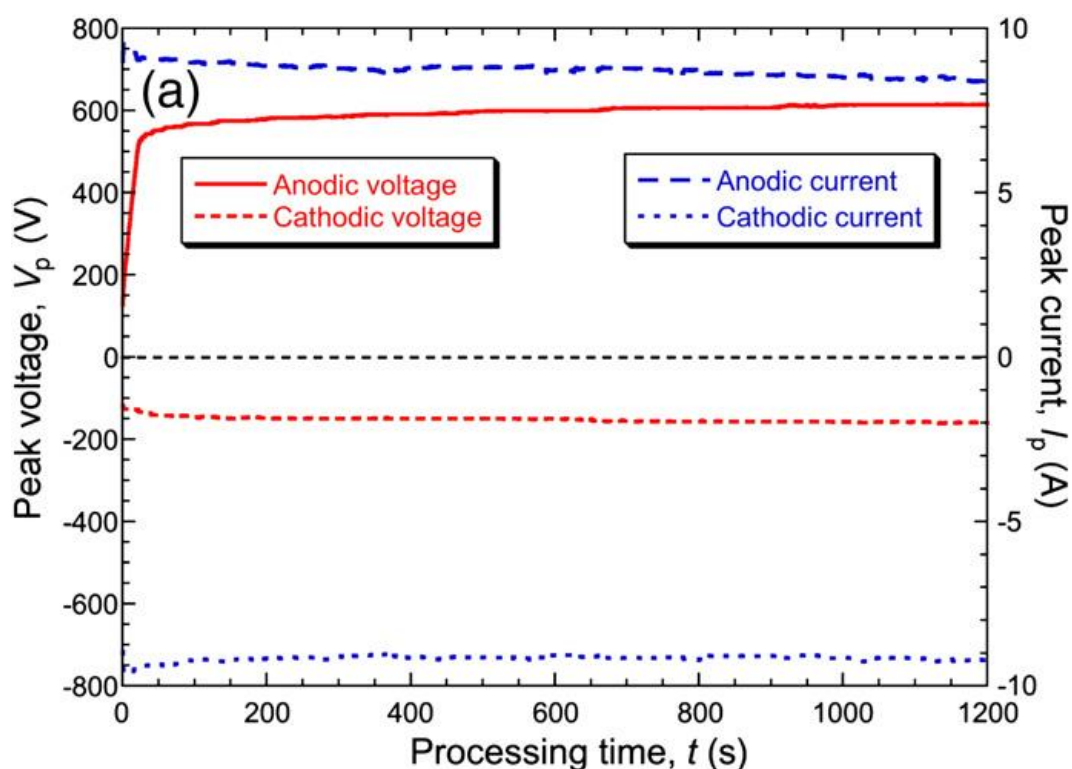


Рисунок 1.2 – Типовое изменение пиковых анодного и катодного напряжения и тока в течение первых 20 мин ПЭО-процесса [107]

На сегодняшний день создано несколько моделей, объясняющих возникновение разряда в течение ПЭО. Существующие теории рассматривают данный процесс как многостадийный, включающий тепловой пробой, электронную лавину и т.д. [123]. Сложный, комплексный механизм возникновения разряда предполагает многовариантность объяснений сути всего процесса [122, 124]. К настоящему времени установлены основные процессы, происходящие во время ПЭО: формирование пространственного заряда в

оксидной матрице; возникновение газового разряда в результате прохождения электронной лавины; локальное плавление материала подложки; тепловая диффузия; миграция заряженных частиц в разрядных каналах; плазмохимические и термохимические реакции и др. [122–125].

Таким образом, метод плазменного электролитического оксидирования позволяет формировать многофункциональные износо- и коррозионностойкие, диэлектрические и декоративные покрытия на поверхности различных металлов и сплавов [98, 126–134].

1.4.2.1 Покрытия, формируемые методом плазменного электролитического оксидирования на титане и титановых сплавах

Формирование покрытий методом ПЭО на поверхности титановых сплавов достаточно изучено, на что указывает большое количество публикаций по данной тематике [96, 97, 135–159]. Так, в [97] подробно описан процесс возникновения разрядов на различных стадиях плазменного электролитического оксидирования титана (рисунок 1.3). Согласно анализу представленных данных, первые разряды видны через 15 с. Далее в процессе ПЭО размер разрядов становится больше, а их количество уменьшается. Затем, приблизительно через 3 мин, на поверхности обрабатываемого материала доминируют разряды большого размера со средней площадью поперечного сечения $\geq 0,13 \text{ мм}^2$, при этом небольшие разряды почти не наблюдаются [97].

Нанесение ПЭО-покрытий на поверхность титана и титановых сплавов осуществляется в первую очередь с целью повышения трибологических свойств поверхности металла [142, 155, 160–163], однако, учитывая склонность титана к образованию гальванопары, немаловажным представляется также формирование покрытий для повышения коррозионной стойкости [104, 155, 164, 165]. За последнее время научными коллективами из разных стран были разработаны условия создания различных покрытий, изучены их состав, толщина и морфология.

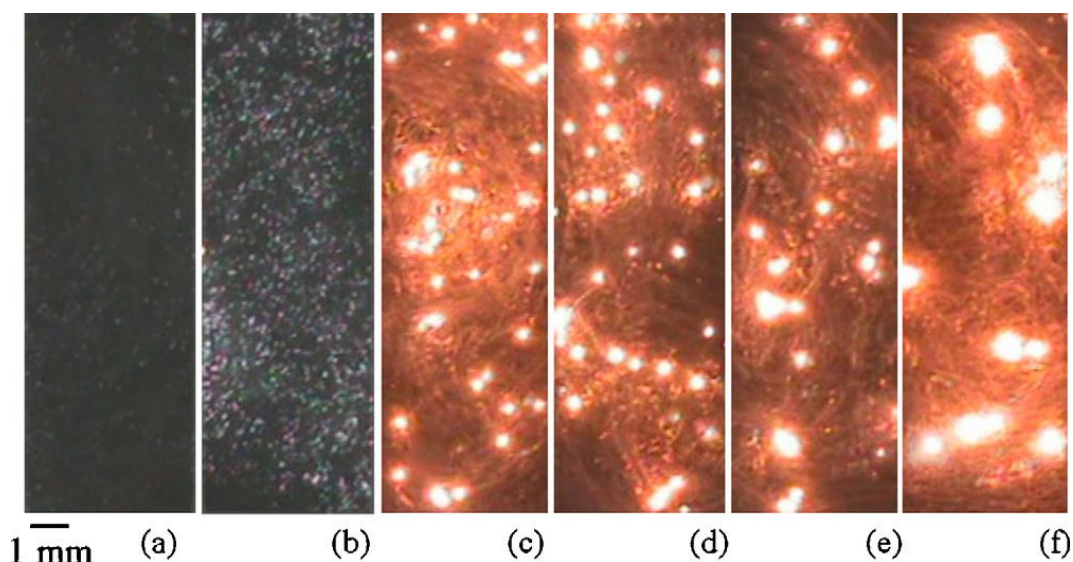


Рисунок 1.3 – Возникновение разрядов на различных этапах ПЭО-процесса:
15 с (a); 30 с (b); 150 с (c); 300 с (d); 600 с (e); 1200 с (f) [97]

Так, авторами [145] в алюминатном электролите были сформированы на титане покрытия толщиной в несколько микрон, состоящие в основном из TiAl_2O_5 и TiO_2 в анатазной модификации. В других электролитах данной группой исследователей были получены покрытия, состоящие из TiO_2 в анатазной и рутильной модификациях. Оксидирование проводилось при значениях напряжения 350 В и частоте 1 кГц в течение 3 мин при коэффициенте заполнения 40 % [145]. Учитывая высокую твердость рутила (высокотемпературная фаза TiO_2), большинство исследований нацелено на увеличение его доли в составе ПЭО-слоев с целью повышения износостойкости покрытия. Однако вследствие быстрого охлаждения зоны пробоя при формировании покрытия в большинстве случаев рутильная фаза не успевает образовываться. Например, авторы [148] в фосфатном электролите в монополярном режиме при значениях напряжения 490 В и времени оксидирования 1 ч получили покрытия, состоявшие в основном из анатаза, небольшого количества рутила и аморфной фазы. В работе [150] для формирования покрытий в силикатном/гексаметафосфатном электролите использовались постоянное среднеквадратичное значение напряжения 500 В или постоянное среднеквадратичное значение плотности тока 60 mA/cm^2 при значениях частоты в 600 и 100 Гц и коэффициенте заполнения, равном 8 % и 1 %

соответственно. Полученные при постоянном значении плотности тока и времени оксидирования (90 мин) покрытия обладали толщиной 90 мкм. При постоянном значении напряжения скорость роста покрытий со временем снижалась. Отмечается, что с увеличением времени обработки преобладающий фазовый состав изменяется с анатаза на рутил, т.е. превращение анатаза в рутил происходит в процессе оксидирования.

В работе [146] при напряжении до 250 В было получено тонкое (до 1,7 мкм) покрытие в фосфорной кислоте. Стоит отметить, что на сегодняшний день большинство исследователей отходят от использования в качестве электролита кислот, что связано с проблемами безопасности персонала и окружающей среды при работе с подобными веществами, их хранении и утилизации.

Одним из актуальных направлений в области поверхностной обработки титановых сплавов методом ПЭО является создание покрытий для нужд биомедицины. В работе [154] при проведении ПЭО в многокомпонентном электролите при напряжении в 500 В и времени процесса, не превышающем 20 мин, было получено покрытие, в состав которого входит гидроксиапатит, способствующий формированию костной ткани. Авторы [149] формировали покрытия в многокомпонентном силикатном электролите ($\text{Na}_2(\text{EDTA})$, CaO , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) при напряжении в 350 В и частоте 200 Гц в течение 5 мин. Коэффициент заполнения был равен 50 %. Внедрение кремния в состав поверхностного слоя увеличивало скорость формирования гидроксиапатита при выдержке образцов с покрытиями в SBF-растворе (*simulation body fluid* – раствор, имитирующий плазму крови человека). В другом случае на образцы из титанового сплава были нанесены покрытия, содержащие в своем составе анатаз и частицы цинка [147]. Такие покрытия предполагается использовать в имплантационной хирургии.

В работе [151] ПЭО осуществляли в фосфатно-алюминатном электролите. Значение плотности тока при оксидировании было равно 20 mA/cm^2 , частота поляризующих импульсов – 2 кГц, а коэффициент заполнения повышали с 10 до 45 %. Согласно полученным данным, с увеличением коэффициента заполнения

толщина покрытия увеличивалась с 10 до 20 мкм [151]. В составе покрытия были обнаружены Al_2TiO_5 и небольшие количества $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В следующей своей работе [152] авторы повторили эксперименты при частоте 50 Гц. При этом также наблюдалось увеличение толщины покрытия с 13 до 38 мкм при повышении коэффициента заполнения с 10 до 45 %. Покрытие, полученное при коэффициенте заполнения, равном 45 %, обладало более развитой поверхностью в сравнении с ПЭО-слоями, сформированными при других условиях. С повышением коэффициента заполнения увеличивалась доля α - и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в составе покрытия.

Использование крахмала в качестве одного из компонентов многосоставного электролита было предложено в работе [153]. В результате было получено покрытие толщиной 48 мкм с двухслойной структурой. Согласно данным [153], наличие крахмала в составе электролита увеличивает толщину покрытия, улучшает его адгезию к подложке, а также снижает пористость.

Авторами [155] было исследовано несколько различных электролитов с целью изучения влияния их состава на защитные свойства формируемых покрытий. Согласно представленным данным, наиболее высокую износостойкость продемонстрировали покрытия, полученные в фосфатно-алюминатном электролите. Они имели в своем составе рутил и TiAl_2O_5 . Однако у этих покрытий был высокий коэффициент трения. Полученные ПЭО-покрытия обладали большей толщиной в сравнении с покрытиями, сформированными в силикатном электролите. Последние имели значительную пористость и содержали аморфный и кристаллический SiO_2 , а также Ti_3O_5 .

Необходимо отметить, что, несмотря на большое количество работ по плазменно-электролитической обработке титана и его сплавов, работ, посвященных восстановлению ранее разрушенного в ходе эксплуатации слоя термического оксида на титане методом ПЭО, в литературе крайне мало. Это указывает на необходимость проведения исследований в данном направлении.

1.4.2.2 Покрyтия, формируемые методом плазменного электролитического оксидирования на магнии и магниевых сплавах

Плазменное электролитическое оксидирование как способ создания защитных покрытий на поверхности магния и магниевых сплавов стало рассматриваться относительно недавно [98, 102, 105, 109–111, 114, 115, 117, 166].

При формировании покрытий методом ПЭО на магниевых сплавах большое внимание уделяется влиянию состава электролита на свойства получаемых покрытий. Согласно данным проведенных исследований, наиболее часто в качестве базовых используются фосфатные и силикатные электролиты [120, 128, 168, 171, 172]. Также в электролитические системы с целью улучшения свойств покрытий вводят вещества, содержащие ионы F^- и AlO_2^- . Наличие в составе электролита фторсодержащих соединений положительно влияет на характеристики поверхностных слоев, способствуя росту ПЭО-слоя [167–170]. Входящее в покрытие химически стабильное соединение MgF_2 также снижает скорость растворения подложки из магниевого сплава [171]. Отмечено [172], что ПЭО-слои, сформированные в электролите, содержащем KF , обладали высокой коррозионной стойкостью и сопротивлением процессу питтингообразования.

Согласно данным работ [168, 173–175], применение монополярного режима ПЭО при оксидировании магния приводит к снижению качества получаемого покрытия: высокой пористости, наличию большого числа микротрещин и микродефектов, недостаточно высокой адгезии покрытия к подложке. Подобные покрытия содержат MgO (периклаз) и $MgAl_2O_4$ (шпинель). Переход от монополярного режима оксидирования к биполярному влечет за собой изменения в таких важных характеристиках процесса ПЭО, как напряжение пробоя, интенсивность и плотность микрозарядов [176]. Интенсивность и мощность зарядов оказывают значительное влияние на скорость роста и структуру покрытия, его толщину, поверхностную морфологию, пористость, твердость и, как следствие, на защитные характеристики. При использовании биполярного режима оксидирования полученные покрытия обладали меньшим количеством

микродефектов и более равномерным распределением толщины покрытия в сравнении с покрытиями, полученными в монополярном режиме [177–179].

Улучшение коррозионных характеристик образцов из магниевых сплавов с ПЭО-покрытиями на поверхности отмечено в работах [177, 180–182]. В [180] в 5%-м растворе NaCl исследовали коррозионную стойкость покрытий, полученных в фосфатно-силикатных электролитах. Авторами отмечено снижение плотности тока коррозии для образцов с покрытиями в 4 раза в сравнении с магниевыми сплавами без покрытия. В работе [181] поверхностные слои, сформированные в щелочно-силикатном электролите, показали улучшение защитных характеристик в 3,5%-м растворе NaCl: ток коррозии для образцов с ПЭО-покрытиями снижался на 4 порядка в сравнении с материалом без покрытия, что свидетельствует о существенном повышении антикоррозионных свойств поверхностных слоев.

Авторами [183] была проведена оценка коррозионной стойкости покрытий, созданных на композитах с магниевой матрицей, в 3,5%-м растворе NaCl. Для получения покрытий в данной работе применялся переменного-токовый режим оксидирования. Было установлено, что формирование покрытия на поверхности материала снижает токи коррозии на 3 порядка в сравнении с образцами без покрытия. Однако авторами не приводятся какие-либо данные о механических характеристиках формируемых покрытий.

Электрохимические свойства слоев, сформированных в фосфатно-силикатном электролите при постоянно-токовом режиме оксидирования, исследованы в работе [184]. Для детального изучения процесса коррозии в качестве коррозионно-активной среды применялись растворы NaCl различной концентрации (0,01, 0,1, 0,5 и 1 моль/л). Установлено, что с увеличением в коррозионной среде концентрации хлорид-иона наблюдается повышение тока коррозии для ПЭО-покрытий. На основании полученных данных авторы заключают, что ПЭО-покрытия, сформированные в ходе исследования, не могут обеспечить долгосрочную защиту магниевого сплава в нейтральных средах, содержащих высокие концентрации хлорид-иона [184]. В работе [185] увеличение концентрации хлорид-ионов в растворе также повышало скорость коррозии

образцов с ПЭО-покрытиями. Отмеченное в работах [184, 185] отсутствие возможности обеспечить долгосрочную защиту материала от коррозии путем создания ПЭО-покрытий свидетельствует о необходимости проведения исследований по формированию на базе ПЭО-слоев композиционных покрытий, которые бы обеспечивали требуемую защиту.

Учитывая низкую износостойкость магниевых сплавов, большое внимание при разработке режимов плазменного электролитического оксидирования уделяется улучшению трибологических характеристик формируемых слоев. Так, в работе [186] было изучено влияние параметров режимов оксидирования на износостойкость покрытий. В работах [177, 182, 187–189] исследовались трибологические свойства магния и ПЭО-покрытий, полученных на магниевых сплавах. Согласно приведенным данным, образцы с ПЭО-покрытиями показали более высокие значения коэффициента трения и, следовательно, меньшую степень износа в сравнении с магниевыми сплавами без покрытия.

Результаты работы [190] свидетельствуют, что при наличии смазки микропоры ПЭО-покрытия могут служить своеобразными резервуарами для ее хранения. Такая особенность ПЭО-слоев также увеличивает износостойкость материала. Однако постепенное удаление смазки из области трения в процессе истирания может приводить к изнашиванию материала.

Исследование [191] показало существенное влияние режима протекания процесса ПЭО (концентрации электролита, плотности тока, частоты поляризующих импульсов, времени оксидирования) на трибологические свойства покрытий. Установлено, что время обработки является одним из наиболее важных параметров, влияющих на коэффициент трения, так как повышение времени процесса увеличивает шероховатость получаемых ПЭО-слоев.

Следует отметить, что, хотя плазменное электролитическое оксидирование относительно недавно используется для создания покрытий на магниевых сплавах, на сегодняшний день существует множество коммерческих способов формирования ПЭО-слоев: Keronite, Tagnite, Magoxid, Anomag, Algan и др.

1.4.3 Композиционные покрытия

Анализ приведенных литературных данных позволяет сделать вывод, что метод ПЭО дает возможность формировать на поверхности таких цветных металлов, как титан, магний, и их сплавов покрытия, обладающие высокими защитными характеристиками. Однако в ряде случаев этого защитного ресурса недостаточно. В то же время наличие у ПЭО-покрытий развитой поверхностной структуры [192–194] позволяет использовать их как основу для создания композиционных покрытий (КП), к примеру нанесением на шероховатую оксидную поверхность различных веществ [195–197]. Такие покрытия способны еще в большей степени повышать защитные характеристики по сравнению с исходными (базовыми) ПЭО-слоями.

Так, в работах [103, 197–200] были сформированы композиционные покрытия, в состав которых вошли наночастицы ZrO_2 , SiC , WO_3 и политетрафторэтилена (ПТФЭ). Покрытия продемонстрировали повышенную износостойкость за счет сочетания свойств ПЭО-слоев и антифрикционных характеристик ПТФЭ [197]. Работы [103, 199] подтвердили, что наночастицы входят в состав поверхностных слоев ПЭО-покрытия и обнаружены также на границе внешнего пористого и внутреннего беспористого слоев покрытия.

Эксперименты по внедрению микрочастиц Cr_2O_3 в состав покрытия, формируемого на титановом сплаве $Ti6Al4V$ [201, 202], показали, что часть микрочастиц находится не только на поверхности, но и в глубине полученного покрытия вследствие их транспорта в канале микроразряда. В другой работе [203] для создания композиционного покрытия были использованы микрочастицы Al_2O_3 . Проведенные исследования свидетельствуют о повышении трибологических характеристик подобных композиционных слоев. Так, внедрение микрочастиц Al_2O_3 в состав композиционных покрытий снижает износ более чем в 1,5 раза в сравнении с ПЭО-покрытиями, сформированными без применения микрочастиц Al_2O_3 [203]. Тем не менее повышения износостойкости покрытия в 1,5 раза может оказаться недостаточно для обеспечения требуемого уровня защиты материала.

В работе [204] с целью формирования композиционных покрытий применялось химическое осаждение из паровой фазы парилена. Нанесение данного материала снижало пористость базового ПЭО-слоя. Полученные покрытия продемонстрировали также высокую адгезию к подложке. В другой работе композиционные покрытия, сформированные на поверхности магниевого сплава AZ91D электроосаждением, уменьшали коррозию металла в сравнении с покрытиями, полученными методом напыления органических компонентов: глубина коррозионных повреждений в зоне поперечного шлифа уменьшилась в среднем более чем в 1,4 раза [205].

Авторами [206] был сформирован равномерный композиционный слой с применением низкомолекулярных полимеров. Такое покрытие показало повышенные антикоррозионные характеристики: для КП значение плотности тока коррозии снизилось на 2 порядка в сравнении с анодной пленкой. По-видимому, подобное повышение защитных характеристик связано с заполнением полимерным материалом пор в покрытии.

В последнее время многие работы посвящены формированию композиционных покрытий с применением золь-гель технологии [207–210]. По данным сканирующей электронной микроскопии, покрытия, полученные по золь-гель технологии, обладают более равномерной поверхностной структурой в сравнении с покрытиями, полученными в фосфатном и силикатном электролитах [207]. Анализ поляризационных кривых также выявил наиболее высокие защитные свойства у композиционных слоев, созданных с использованием золь-гель технологии [207]. В работе [209] композиционные покрытия формировали методом напыления по золь-гель технологии. Отмечается повышение коррозионных характеристик покрытий, что, по мнению авторов, связано с запечатыванием пор базового ПЭО-слоя.

Одним из наиболее эффективных способов создания композиционных слоев на поверхности различных материалов и сплавов является сочетание метода ПЭО с последующим нанесением фторполимерных материалов. Поскольку фторполимеры обладают такими качествами, как высокая химическая стойкость,

отсутствие старения, рекордно низкий коэффициент трения, прекрасные электроизоляционные свойства, возможность эксплуатации в широком диапазоне отрицательных и положительных температур [210], то их использование в структуре композиционных покрытий весьма целесообразно. Следует отметить, что фторполимеры относятся к гидрофобным материалам и, применяя их, можно создать поверхностные слои с высокой гидрофобностью, т.е. с краевым углом смачивания капли воды в пределах $120\text{--}150^\circ$ и более [211].

Введение политетрафторэтилена (ПТФЭ) в поверхностный слой шероховатых подложек позволяет придать им уникальные защитные свойства [195–197, 211–218]. Так, внедрение в состав базового ПЭО-слоя фторполимера снизило износ покрытия с $45,140\text{ мг/м}$ до $25,146\text{ мг/м}$, т.е. более чем в 1,7 раза [214] (рисунок 1.4).

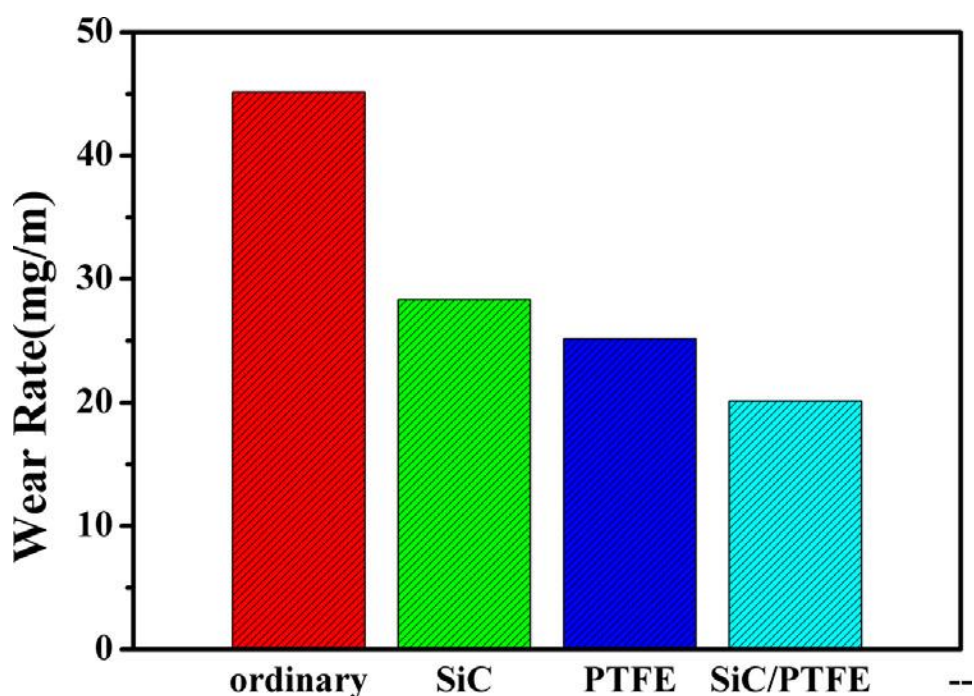


Рисунок 1.4 – Степень износа оксидных пленок, сформированных в натрий-тарtratном электролите без наночастиц, с наночастицами SiC, с ПТФЭ-дисперсией, наночастицами SiC и ПТФЭ-дисперсией [214]

В работах [96, 195–197, 215–218] представлены результаты по формированию защитных композиционных покрытий на основе ПЭО-слоев с

использованием ультрадисперсного политетрафторэтилена [219]. Данный материал, полученный методом газодинамической термодеструкции, обладает рядом характеристик, позволяющих рассматривать УПТФЭ как один из наиболее перспективных фторполимеров для создания композиционных покрытий. Другим фторорганическим материалом, имеющим существенные перспективы в качестве компоненты композиционных слоев, являются теломерные растворы тетрафторэтилена [211, 220]. Последние технологичны, их можно наносить разными способами, например окунанием, распылением, кистью. Однако исследования, связанные с формированием композиционных покрытий методом ПЭО с применением теломерных растворов ТФЭ, на данный момент отсутствуют.

1.5 Результаты анализа литературных данных и постановка задачи исследования

Анализ современного состояния способов защиты сплавов титана и магния от негативного воздействия агрессивных сред свидетельствует о разнообразии методов и наличии недостатков у каждого из них. Многие из разработанных способов позволяют защищать только от определенного вида воздействия (к примеру, применение лубрикантов в узлах трения повышает трибологические характеристики материала, но не защищает от коррозии).

Согласно приведенным литературным данным, наиболее универсальным и технологически перспективным подходом к созданию защиты от разрушающих факторов является формирование на поверхности металлов покрытий различными методами. При этом относительная дешевизна и экологическая безопасность, отсутствие особых требований к предварительной подготовке поверхности, короткое время формирования, а также возможность многократного нанесения и ремонтпригодность покрытия позволяют выделить плазменное электролитическое оксидирование как один из наиболее перспективных методов создания поверхностных слоев.

Анализ литературных источников показал, что при наличии большого количества публикаций, посвященных проблеме формирования защитных

покрытий на магниевых и титановых сплавах, чрезвычайно мало систематизированных результатов и обобщений по применению низкомолекулярных и высокодисперсных фракций фторорганических соединений с целью создания многофункциональных композиционных покрытий. Применение таких поверхностных слоев позволило бы не только повысить эксплуатационные характеристики обрабатываемых материалов, но и расширить область их применения, что особенно актуально для магниевых сплавов.

Кроме того, в научной литературе на сегодняшний день практически отсутствуют сведения о применении метода ПЭО с целью формирования композиционного полимерсодержащего покрытия для восстановления защитного слоя на деталях из титана и титановых сплавов, бывших ранее в эксплуатации. Перспективность таких исследований не вызывает сомнений, так как наличие технологий восстановления защитных свойств поверхностных слоев существенно повысит экономическую эффективность судоремонта.

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

В русле решения этой проблемы необходимо:

- на основе анализа теоретических предпосылок и полученных экспериментальных результатов разработать способы формирования многофункциональных композиционных покрытий на магниевом и титановом сплавах с использованием ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) и раствора теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ);
- исследовать и научно обосновать устойчивость композиционных покрытий к атмосферной коррозии в условиях влажного морского климата;

- на основе анализа теоретических предпосылок и полученных экспериментальных результатов разработать способ восстановления на титановых сплавах защитных свойств поверхностных слоев и формирования коррозионностойких и антифрикционных композиционных покрытий на деталях и изделиях, бывших в эксплуатации;

- установить и научно аргументировать причину гидрофобных и супергидрофобных свойств сформированных композиционных покрытий.

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

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика материалов. Подготовка образцов

В качестве материалов для изготовления исследуемых образцов использовали титан марки ВТ1-0 (в масс. %: 0,25 Fe; 0,12 Si; 0,07 C; 0,12 O; 0,04 N; 0,01 H; остальное – Ti) и магниевый сплав МА8 (система Mg–Mn–Ce, в масс. %: 1,30 Mn; 0,15 Ce; остальное – Mg). Контрэлектродом при проведении исследования токов гальванической коррозии служил алюминиевый сплав Д16 (система 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 использовали образцы размерами $30 \times 15 \times 1$ мм, для климатических исследований – $150 \times 100 \times 1$ мм и $100 \times 50 \times 1$ мм. Измерение токов гальванической коррозии проводили с использованием пластин $100 \times 20 \times 1$ мм; оценку стойкости к агрессивным средам – на образцах размерами $50 \times 50 \times 1$ мм.

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

Для создания композиционных слоев (КП) в данной работе применяли два вида фторорганических материалов.

Один из них – ультрадисперсный политетрафторэтилен торговой марки «Форум®», полученный А.К. Цветниковым и А.А. Уминским методом

термоградиентного синтеза фторопласта марки Ф-4 в Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук [221]. УПТФЭ представляет собой систему, в которой размер частиц варьирует от 0,2 до 1,5 мкм (средний размер 0,35 мкм). С целью повышения технологичности нанесения композиционного слоя в данной работе использовали 15%-ю суспензию порошка УПТФЭ в изопропиловом спирте [222, 223] для формирования КП на магниевом сплаве и 11%-ю суспензию порошка УПТФЭ в деионизированной воде для формирования КП на титане [224].

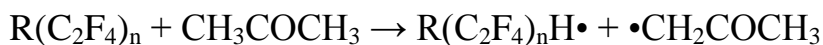
В качестве второго фторорганического материала применяли раствор теломеров тетрафторэтилена в ацетоне торговой марки «Черфлон®», получаемый методом радиационно-химического синтеза в лаборатории криохимии и радиационной химии Института проблем химической физики Российской академии наук [225]. Теломеру 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 [220], 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.».

2.2 Методы формирования покрытий

2.2.1 Формирование защитных покрытий на титане марки ВТ1-0

2.2.1.1 Формирование покрытий на титане методом термического оксидирования

С целью 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 [93]. Для насыщения поверхностного слоя кислородом и повышения защитных свойств были сформированы ТО-покрытия при низкотемпературном оксидировании 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), составляла 20 ± 2 мкм.

2.2.1.2 Формирование базовых ПЭО-покрытий на титане

Процесс ПЭО проводили с использованием установки, принципиальная схема которой приведена на рисунке 2.1. В качестве источника тока применялся тиристорный реверсивный агрегат ТЕР4–100/460Н–2–2УХЛ4 номинальной мощностью 29 кВт, работающий от трехфазной сети 380 В, 50 Гц.

Управление процессом оксидирования, а также измерение электрических параметров проводили с помощью программно-аппаратной автоматизированной системы управления и контроля (АСУиК), разработанной в ООО «Флерон». АСУиК предназначена для сопряжения компьютера и тиристорного агрегата посредством контрольно-измерительного блока, датчиков и программного обеспечения. Данная система обеспечивает возможность задания и контроля

параметров технологического процесса, ведения базы данных экспериментов, создания отчетов.

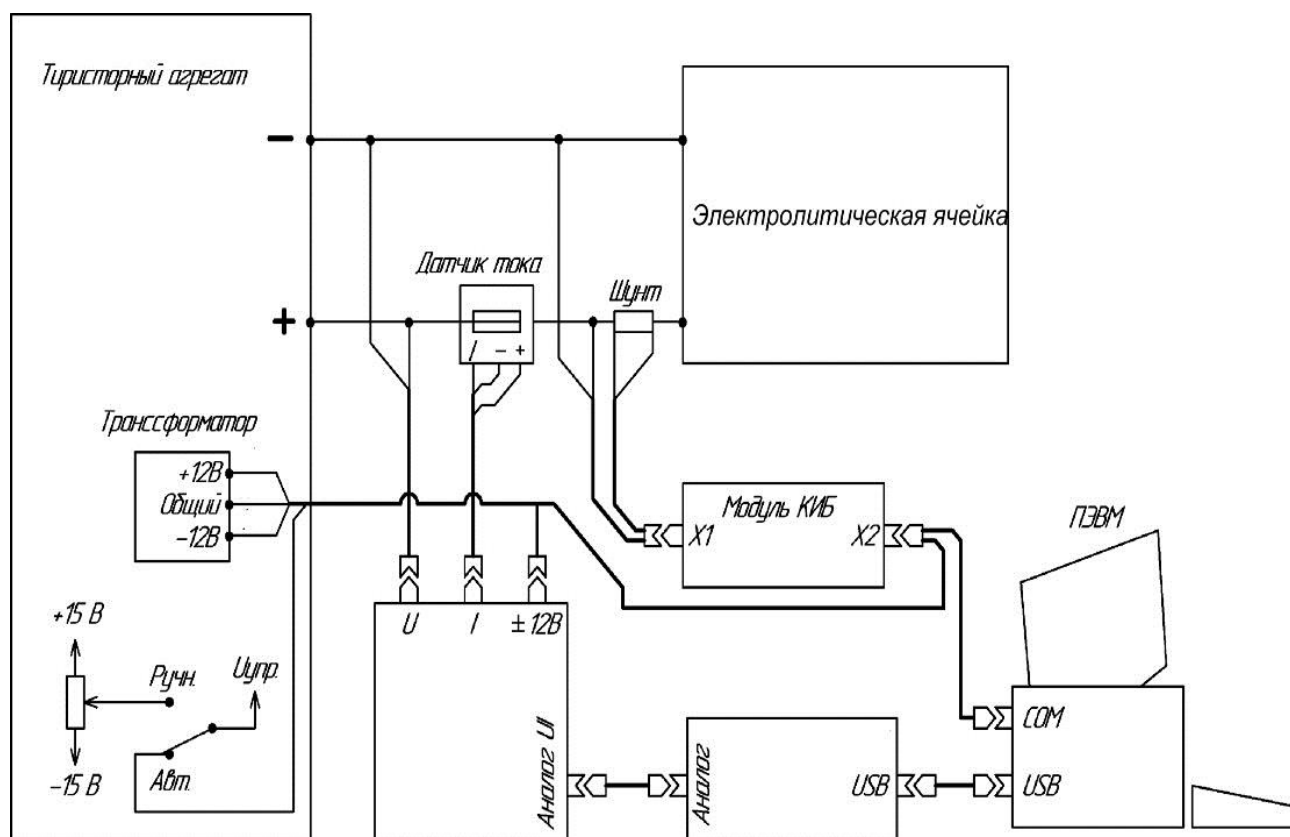


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема установки для проведения плазменного электролитического оксидирования образцов

Для решения поставленной задачи были использованы принципы направленного формирования ПЭО-покрытий с заранее заданными свойствами [96, 165]. Плазменное электролитическое оксидирование образцов с ТО-покрытием на поверхности проводили в фосфатном электролите, содержащем 20 г/л $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, в комбинированном монополярном режиме, сочетающем две последовательные потенциодинамические фазы. На первой стадии режима напряжение поднимали 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. Далее следовала стадия с плавным снижением

напряжения до 300 В со скоростью 0,22 В/с. Постепенное снижение напряжения приводило к умеренной интенсивности плазменных микрозарядов на поверхности образца, что способствовало равномерному росту ПЭО-покрытия. Использование данного режима ПЭО обеспечивает уменьшение количества и размера пор в формируемом покрытии. Данные изменения тока и напряжения в процессе плазменного оксидирования покрытий представлены на рисунке 2.2.

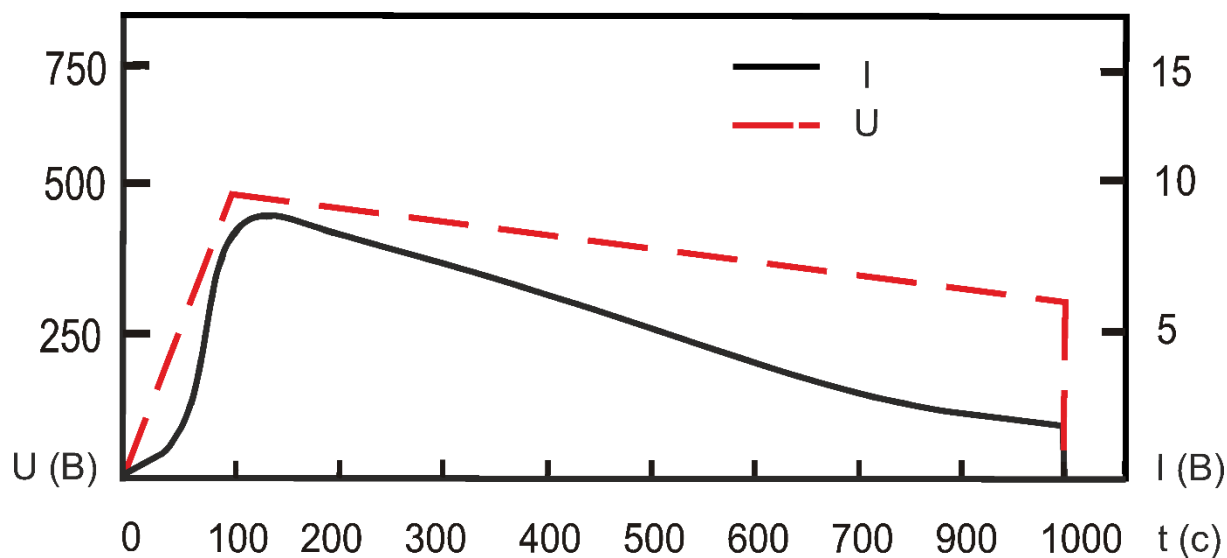


Рисунок 2.2 – Зависимость тока I и напряжения U от времени t процесса плазменного электролитического оксидирования титанового образца с ТО-покрытием

2.2.1.3 Формирование композиционных покрытий на титане

Способ формирования композиционных покрытий (рисунок 2.3) включал в себя две стадии: нанесение фторорганического материала и термическую обработку. Нанесение фторорганического материала происходило путем, последовательно, плавного погружения образца в водную суспензию УПТФЭ, быстрого извлечения 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.

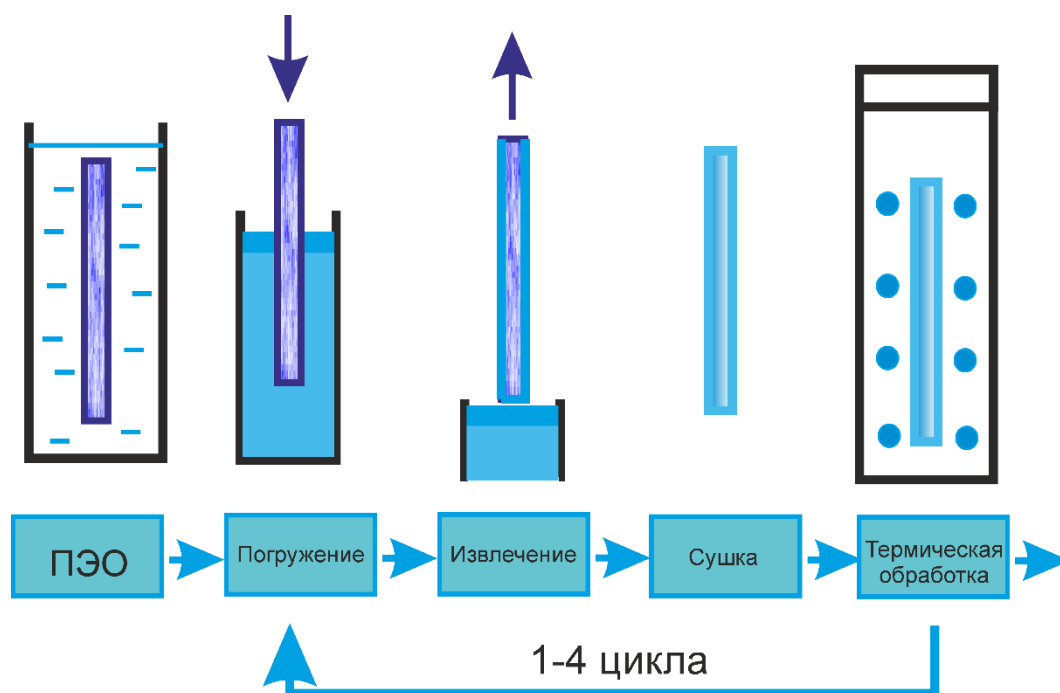


Рисунок 2.3 – Блок-схема способа формирования композиционных покрытий

При описанном способе в нанесенном слое количество газовых пузырьков, которые могут привести к появлению дефектов в покрытии на следующих стадиях его формирования, минимальное. Далее производили термическую обработку образцов при $315\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 мин. Термическая обработка осуществлялась с целью оплавления фторорганического материала и внедрения его в поры базового ПЭО-слоя. Фторполимерное покрытие наносили 1, 2 и 3 раза с целью исследования влияния кратности нанесения на защитные свойства покрытий. Стоит отметить, что подобный способ формирования композиционных покрытий (рисунок 2.3) имеет несколько преимуществ в сравнении с существующими аналогами. Он позволяет формировать композиционные покрытия на деталях и изделиях сложной геометрии, что особенно актуально при больших масштабах производства. При этом метод окунания не предъявляет особых требований к применяемой оснастке или специальности оператора,

обладает высокой производительностью и, как следствие, дешевле существующих аналогов.

2.2.2 Формирование защитных покрытий на магниевом сплаве МА8

2.2.2.1 Формирование базовых ПЭО-покрытий на магниевом сплаве

В соответствии с ранее разработанными принципами направленного плазменно-электрохимического синтеза покрытий на поверхности металлов и сплавов [168, 196, 226] и выводами, сделанными из анализа литературных данных [227–230], для формирования базового ПЭО-слоя был использован силикатно-фторидный электролит, содержащий 15 г/л ортосиликата натрия (Na_4SiO_4) и 5 г/л фторида натрия (NaF).

Учитывая различия применяемых в качестве компонентов КП фторорганических соединений, при проведении процесса ПЭО были использованы два различных режима оксидирования.

Образцы, на которые в дальнейшем наносили полимерсодержащее покрытие с применением суспензии УПТФЭ, обрабатывались в два этапа в биполярном режиме, в котором анодные импульсы периодически чередуются с катодными [231]. На первом этапе в анодной компоненте напряжение повышали 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.

Для образцов, на которые в дальнейшем наносили композиционное покрытие с использованием теломерного раствора ТФЭ, был выбран также биполярный режим ПЭО с частотой поляризующих импульсов 300 Гц и коэффициентом заполнения 50 %. На первом этапе плотность тока удерживалась на значении 0,61 А/см² 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 В/с, снижалось до 200 В в анодной части и повышалось до –10 В в катодной со скоростью 0,05 В/с. Длительность первого этапа ПЭО составляла 200 с, второго – 600 с.

При проведении процесса нанесения ПЭО-покрытия в обоих режимах использовались среднеквадратичные значения тока и напряжения.

Во время процесса ПЭО температуру электролита (25 °С) контролировали с помощью охлаждающей установки ChillerSmart H150-3000 (LabTech Group, Великобритания).

Использование двух различных режимов давало возможность регулировать размеры и количество пор в ПЭО-слоях с целью сформировать оптимальную морфологию поверхности в зависимости от применяемого фторполимерного материала.

2.2.2.2 Формирование композиционных покрытий на магниевом сплаве

Формирование композиционных покрытий на магниевом сплаве МА8, как и на титане, осуществлялось методом окунания с последующей термической обработкой (рисунок 2.3). В зависимости от применяемой фторорганической дисперсии (суспензии УПТФЭ или раствора теломеров ТФЭ) имелись различия в температурах обработки композиционного слоя и в количестве нанесений фторполимерного материала из соответствующих дисперсий [232].

Так, для композиционных покрытий, получаемых с использованием УПТФЭ, температура обработки была равна 315 °С, длительность – 5 мин. УПТФЭ наносили 1–4 раза. Поскольку существенные различия в свойствах покрытий наблюдались только между образцами с однократным и четырехкратным нанесением фторполимера, данные о формировании композиционных слоев с дву- и трехкратным нанесением УПТФЭ в работе не приводятся.

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

2.3 Методы исследования состава и структуры поверхности покрытий

2.3.1 Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав поверхностных слоев определяли на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) (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 отношению 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 исследования морфологии поверхности и анализа шлифов покрытий использовали электронный сканирующий микроскоп EVO 40 (Carl Zeiss, Германия). 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 данный микроскоп был оснащен прибором для проведения электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) INCA X-act (Oxford Instruments, Великобритания). Содержание элементов в покрытии оценивали путем сравнения и оценки интенсивностей линий. Перед анализом на образцы размерами

5 × 5 × 1 мм напыляли тонкий слой (100 нм) проводящего материала (серебро). Напыляемая пленка обеспечивала достаточную электропроводность поверхностного слоя образца, необходимую для предотвращения образования и накопления объемного электрического заряда на его поверхности.

2.4 Методы исследования электрохимических характеристик формируемых покрытий

2.4.1 Потенциодинамическая поляризация и электрохимическая импедансная спектроскопия

Электрохимические параметры композиционных покрытий, сформированных на титане марки ВТ1-0 и магниевом сплаве МА8, были исследованы методами потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС).

Покрытия, полученные на титане марки ВТ1-0 и магниевом сплаве МА8 с использованием теломеров ТФЭ, изучали с применением электрохимической системы VersaSTAT MC (VMC-4) (Princeton Applied Research, США), позволяющей проводить эксперименты на четырех электрохимических ячейках одновременно. При этом каждый канал этой системы представляет собой модуль, включающий потенциостат, гальваностат и анализатор частотного отклика, что позволяет охватить весьма обширный круг объектов исследования.

Покрытия, полученные на магниевом сплаве МА8 с использованием суспензии УПТФЭ, изучали 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 двух электрохимических систем 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. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод (н.к.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 с композиционными покрытиями выдерживали в 3%-м растворе NaCl при комнатной температуре в течение 64 ч. Для данных исследований были выбраны образцы магниевого 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 мВ/с 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) [233, 234]:

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

Данный метод позволяет получить наиболее точные расчетные значения таких параметров, как потенциал коррозии E_C , плотность тока коррозии I_C , а также констант тафелевской зависимости катодного β_c и анодного β_a участков поляризационной кривой.

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 (ЭЭС) 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 [168] (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.

2.5 Климатические испытания и исследование стойкости покрытий к агрессивным средам

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 [235]. 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 (рисунок 2.4) был установлен на территории коррозионной станции Института химии 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.

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

В соответствии с климатическими параметрами района (таблица 2.1) коррозионная агрессивность атмосферы на станции по ГОСТ 9.039 [236] составляет 6 баллов (умеренно холодный влажный климатический район) (таблица 2.2). По ГОСТ 9.906 [237] станция соответствует двум типам: береговому и надводному стационарному.

Таблица 2.2 – Коррозионная агрессивность атмосферы по ГОСТ 9.039 [236]

Климатическая зона	Климатический район	Оценка, балл
Холодная	Очень холодный	2
	Холодный	3
Умеренная	Умеренно холодный	6
	Умеренно холодный влажный	6
	Умеренно теплый	7
	Умеренно теплый влажный	8
Теплая влажная	Теплая влажная	9
Жаркая	Жаркий сухой	2
	Жаркий умеренно влажный	7
	Очень жаркий сухой	3

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 [237].



Рисунок 2.4 – Стенд с образцами для проведения климатических испытаний

Исследование стойкости покрытий к агрессивным средам. Контроль осуществляли по методике, представленной в ГОСТ 9.302 [238]. 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 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.

2.6 Исследование механических характеристик покрытий

2.6.1 Оценка микротвердости покрытий

Значения микротвердости исследуемых покрытий получали 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 $\alpha = 37,838$).

2.6.2 Трибологические испытания

Антифрикционные параметры КП измеряли на установке Revetest RST (CSM Instruments, Швейцария). С использованием данного прибора производятся измерения износа, коэффициента трения, времени истирания и количества оборотов.

Испытания проводили при комнатной температуре при скорости скольжения 50 мм/с. Трибологическое поведение покрытий исследовали в режиме сухого трения при нагрузке 10 Н. В качестве контртела использовали корундовый шар ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). 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) и 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.

2.7 Методы исследования 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 [239].

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 [см.: 105, 239, 240]. 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, определяются с помощью численного анализа: определяется точка пересечения моделируемого контура с базовой линией (трехфазная точка).

ГЛАВА 3 КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ МА8

Магниевые сплавы, как известно, 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 (ПЭО) с последующим нанесением фторполимерных материалов позволяет получать слои, обладающие высокими защитными свойствами [96].

Одной из целей данной работы являлось формирование защитных полимерсодержащих покрытий на магниевом сплаве МА8 с применением суспензии УПТФЭ, а также раствора теломеров ТФЭ.

3.1 Композиционные покрытия, полученные с применением суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена

Процесс плазменного электролитического оксидирования осуществлялся с использованием режима, описанного в разделе 2.2.2.1. В данном режиме формируются покрытия не только с высокими защитными характеристиками [241], но и с развитой морфологией поверхности, позволяющей в дальнейшем наносить фторорганические материалы, т.е. получать композиционные слои.

Композиционное покрытие наносилось по разработанной методике [224], подробно описанной в разделе 2.2.2.2. Анализ результатов предварительных экспериментов свидетельствует о повышении защитных свойств и износостойкости обрабатываемого материала при увеличении кратности обработки полимера до четырех. Однако обработка базового ПЭО-слоя полимером более четырех раз не вызывала практически никаких изменений в композиционном покрытии. Различия в защитных характеристиках формируемых покрытий при обработке с различной кратностью базового ПЭО-покрытия

полимером являются следствием морфологических особенностей строения полимерсодержащих слоев и постепенного сокращения количества пор, не заполненных (или частично заполненных) полимером. Именно при четырехкратном нанесении происходит заполнение практически всех пор и дефектов базового ПЭО-слоя и образование ровного сплошного покрытия (рисунок 3.1б) в отличие от неоднородной поверхностной структуры КП с меньшей кратностью обработки УПТФЭ (рисунок 3.1а). Поэтому в работе приводятся данные о композиционных покрытиях с однократной (КП-1х) и четырехкратной (КП-4х) обработкой фторполимерным материалом.

СЭМ-изображения поверхности композиционных покрытий показывают, что однократная обработка полимером базового ПЭО-покрытия не приводит к существенному выравниванию рельефа поверхности и образованию сплошной пленки (рисунок 3.1а). В случае же четырехкратного нанесения УПТФЭ формируется однородное по морфологической структуре покрытие без видимых дефектов на поверхности (рисунок 3.1б).

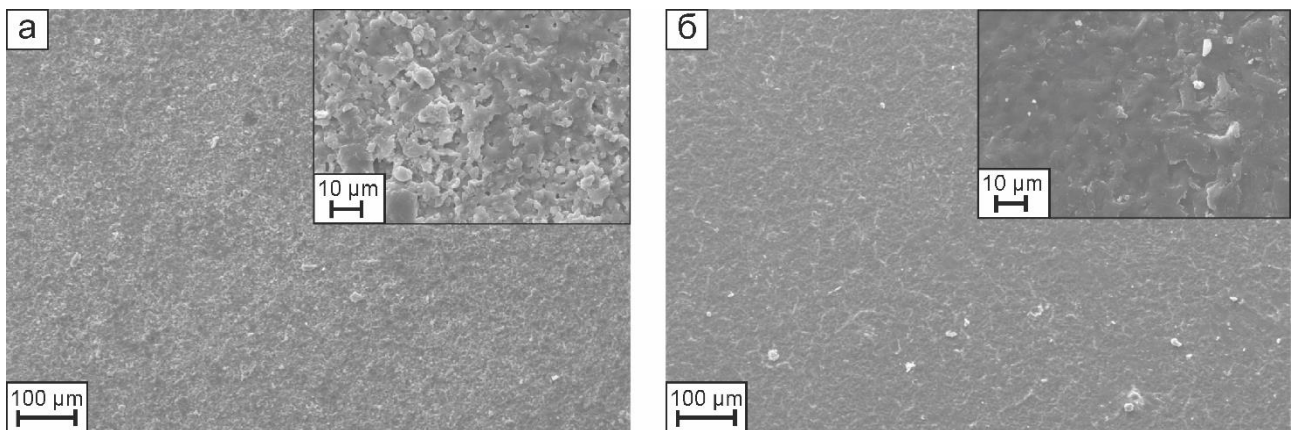


Рисунок 3.1 – СЭМ-изображение композиционных покрытий, полученных на магниевом сплаве МА8, с однократным (а) и четырехкратным (б) нанесением ультрадисперсного политетрафторэтилена

Исходя из анализа СЭМ-изображений поперечного шлифа (рисунки 3.2, 3.3), 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.

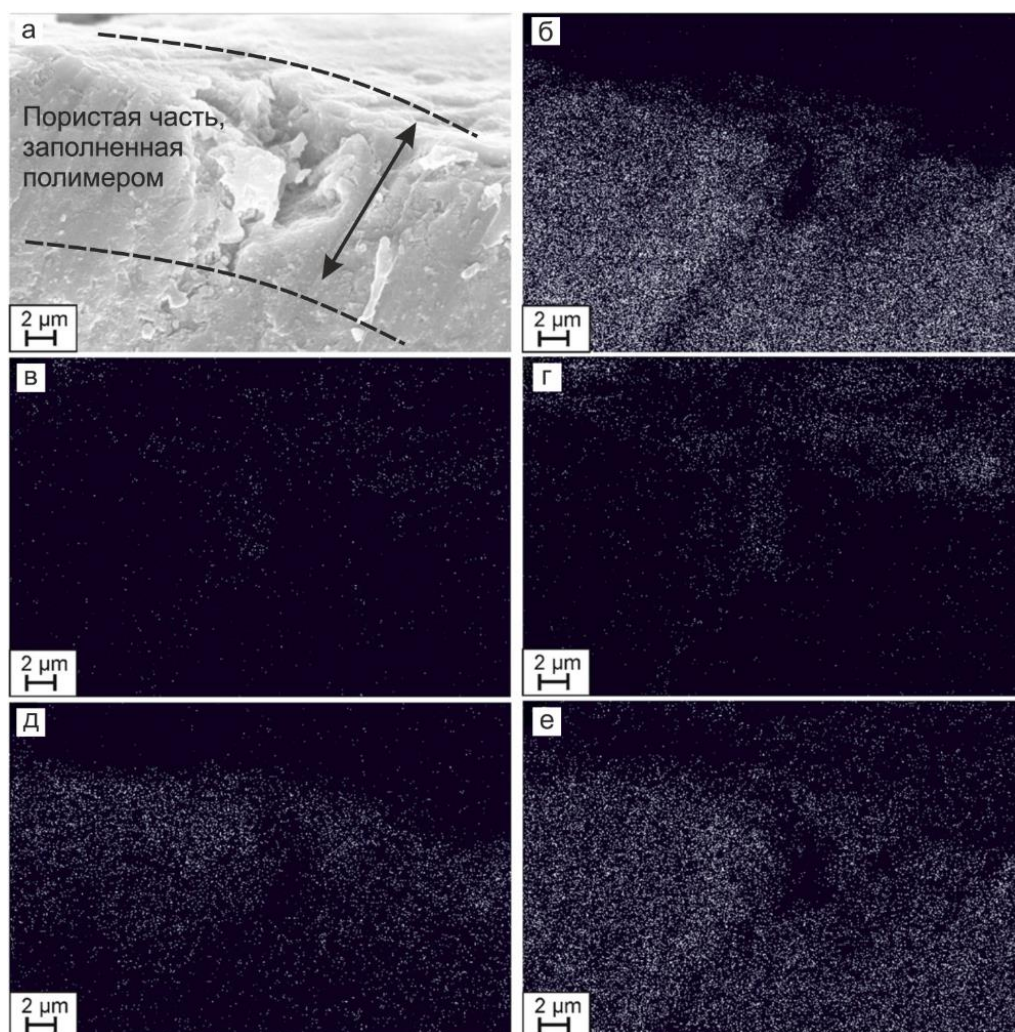


Рисунок 3.2 – СЭМ-изображения поперечного шлифа КП-1х (а) и карта распределения элементов по толщине покрытия: магния (б), углерода (в), фтора (г), кремния (д) и кислорода (е) по данным ЭЗМА

Данные ЭЗМА свидетельствуют о наличии в поре ПЭО-покрытия фтора и углерода (компонентов УПТФЭ), что указывает на заполнение частицами фторполимерного материала внешнего пористого слоя покрытия (рисунок 3.2в, г). Магний и кислород (рисунок 3.2 б, 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 3.2д), что является следствием внедрения элементов электролита в покрытие в процессе ПЭО.

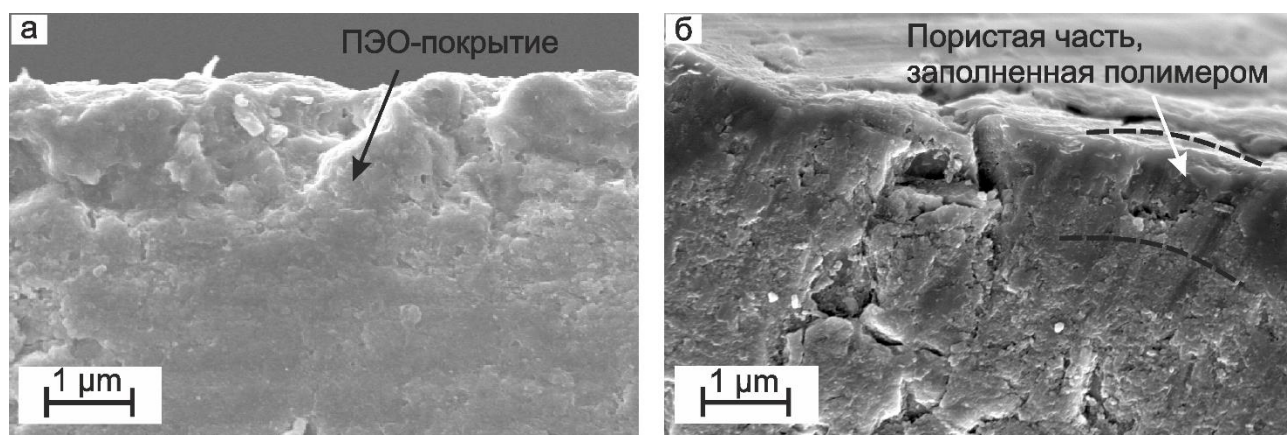


Рисунок 3.3 – СЭМ-изображения поперечных шлифов ПЭО-покрытия (а) и композиционного покрытия (б), полученного четырехкратным нанесением УПТФЭ

Толщина КП (рисунок 3.3б) увеличивается незначительно в сравнении с базовым ПЭО-покрытием (рисунок 3.3а), что связано с преимущественным внедрением полимера во внешнюю пористую часть ПЭО-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 3.3а) и внешняя часть КП, заполненная полимером (рисунок 3.3б), внутренний беспористый подслой ПЭО-покрытия и магниевая подложка отсутствуют.

Результаты измерения потенциала коррозии представлены на рисунке 3.4. 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 наблюдается повышение значений потенциала в сравнении с образцами с базовым ПЭО-покрытием и без покрытия (рисунок 3.4). Это указывает на замедление процессов коррозии в результате нанесения УПТФЭ на поверхность базового ПЭО-слоя.

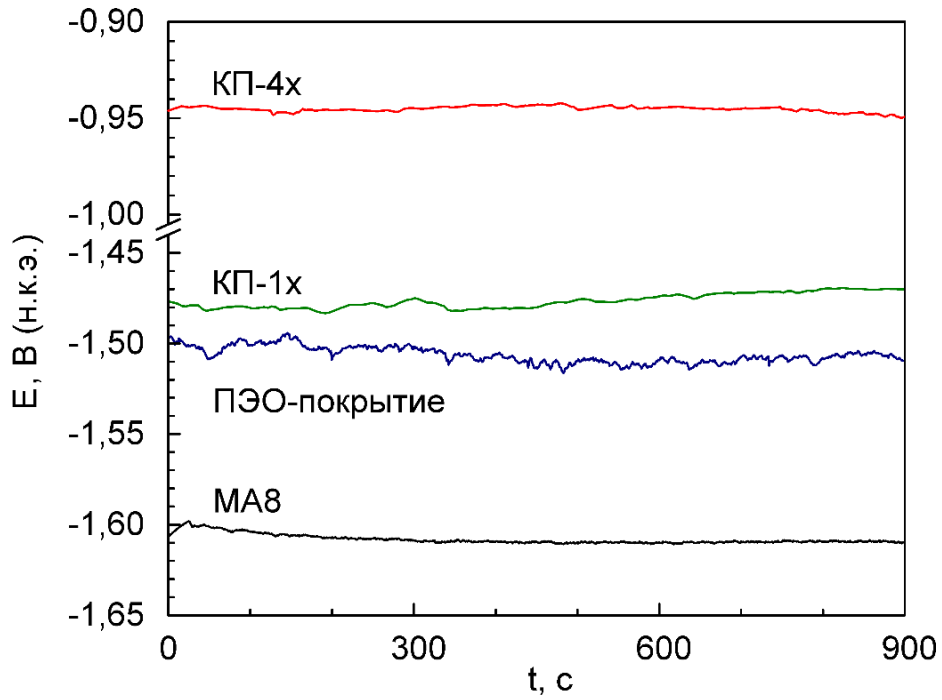


Рисунок 3.4 – Динамика изменений потенциала коррозии в течение 15 мин выдержки в 3%-м растворе NaCl для образцов с различными видами поверхностной обработки

Поляризационные кривые для образцов с различными видами поверхностной обработки (рисунок 3.5) демонстрируют наличие зависимости защитных свойств покрытий от кратности нанесения полимера.

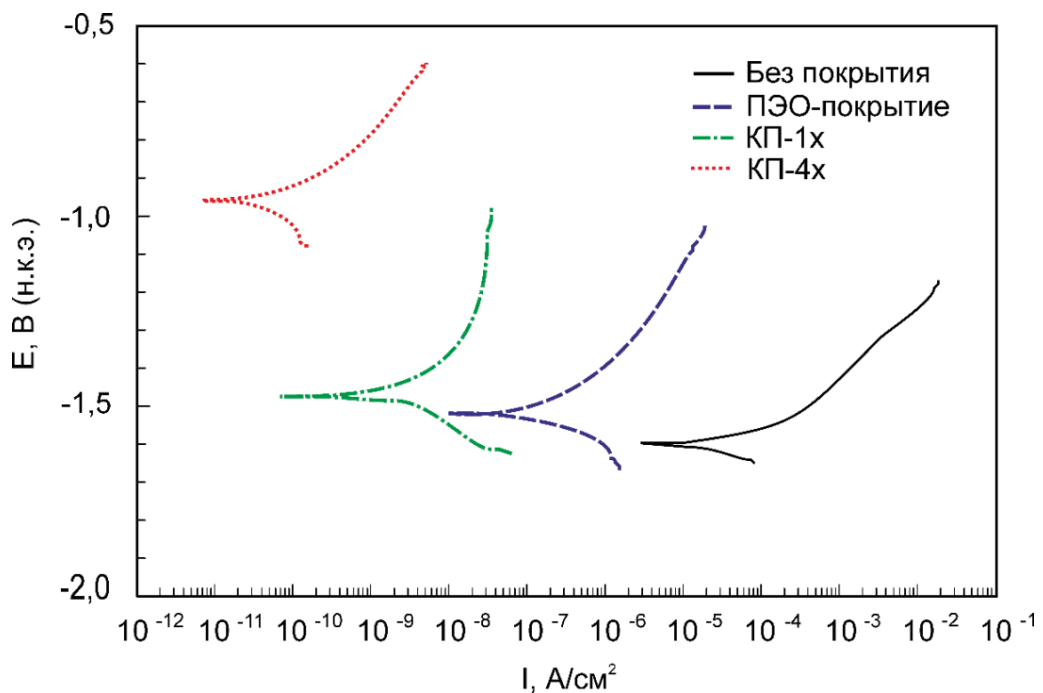


Рисунок 3.5 – Поляризационные кривые образцов с различными видами поверхностной обработки

Коррозионные характеристики, такие как плотность тока коррозии I_C , поляризационное сопротивление R_p и потенциал коррозии E_C , для образцов из магниевого сплава с покрытиями и без покрытия представлены в таблице 3.1. 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 четырехкратной обработкой УПТФЭ 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 полимером, а также с образованием равномерного ПТФЭ-слоя на поверхности образца (рисунок 3.1б). Увеличение потенциала свободной коррозии более чем на 30 % для КП-4х в сравнении с КП-1х (в то время как ПЭО облагораживает E_C относительно необработанного сплава только на 6 %, а КП-1х – на 2 % относительно ПЭО-слоя) связано с практически полным заполнением пор и дефектов при четырехкратной обработке полимером. Таким образом, отсутствие незакрытых пор является основной причиной резкого увеличения потенциала для КП-4х.

Таблица 3.1 – Коррозионные характеристики образцов с различными видами поверхностной обработки

Вид покрытия	E_C , В	I_C , А/см ²	R_p , Ом·см ²
Без покрытия	-1,61	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$0,7 \cdot 10^3$
ПЭО-покрытие	-1,51	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^5$
КП-1х	-1,47	$2,8 \cdot 10^{-9}$	$9,2 \cdot 10^6$
КП-4х	-0,95	$5,4 \cdot 10^{-11}$	$1,7 \cdot 10^9$

Влияние нанесения фторполимера на ПЭО-слой с последующей термической обработкой на состояние границы раздела композиционный слой /

электролит оценивали с использованием метода электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). На рисунке 3.6 представлены импедансные спектры в виде диаграмм Боде (рисунок 3.6 а, б) и Найквиста (рисунок 3.6в). 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 [108, 196].

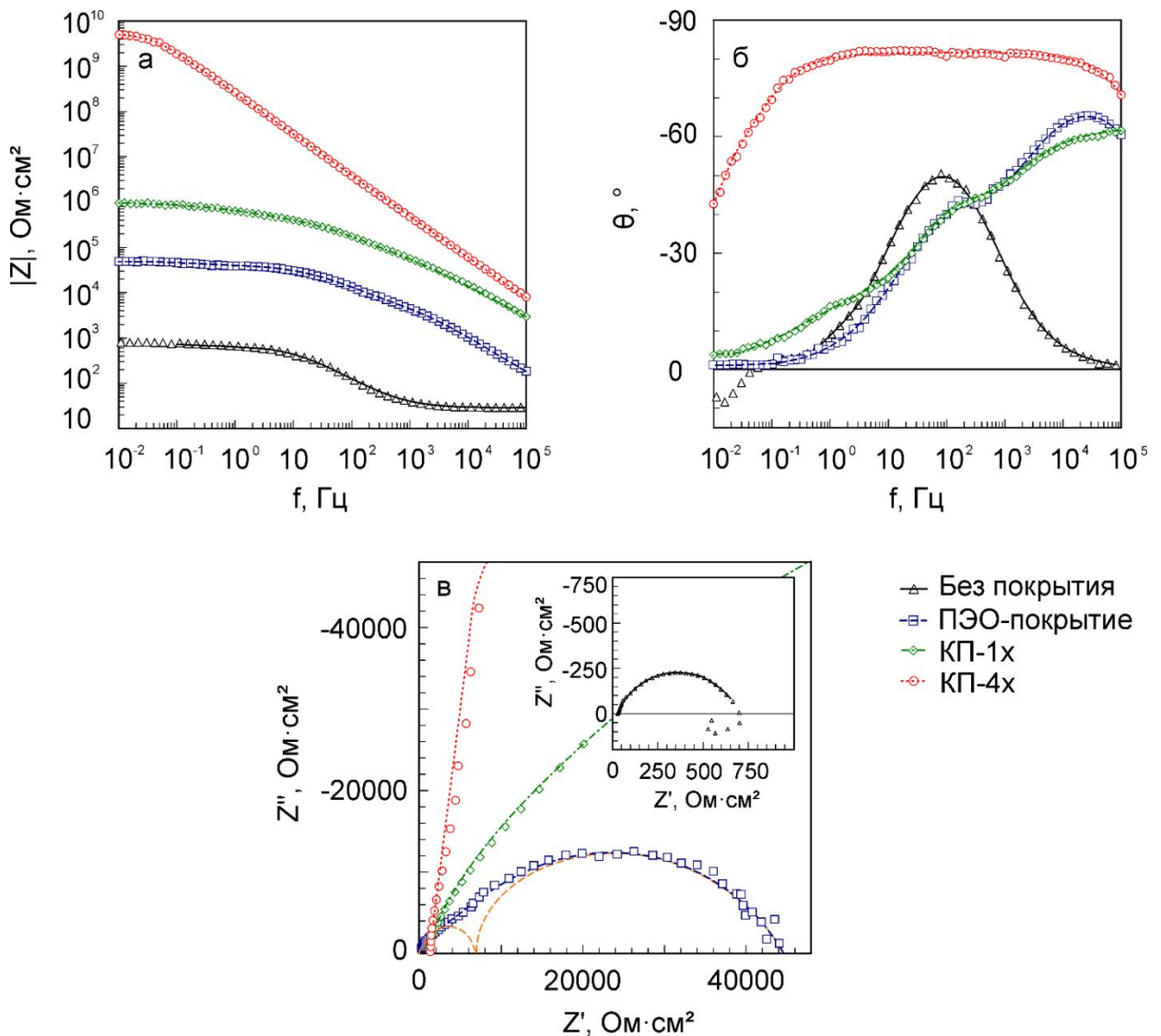


Рисунок 3.6 – Диаграмма Боде – изменение модуля импеданса $|Z|$ (а) и фазового угла θ (б) от частоты f – и диаграмма Найквиста (в) для образцов после различной поверхностной обработки (на вставке представлен спектр для образца из магниевого сплава МА8 без покрытия). Символами обозначены экспериментальные данные, линией – теоретические кривые, рассчитанные в соответствии с предложенными моделями

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 3.6в, 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 [242]. В связи с коррозионными повреждениями поведение исследуемого образца в области низких частот не было воспроизводимым. Учитывая это, диапазон частот для анализа и подгонки экспериментальных данных был намеренно ограничен значением 10^{-1} Гц. Такой подход является распространенной практикой при проведении импедансных измерений [242].

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 3.7а), 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 3.6б). Первая, с минимумом фазового угла -70° , расположенная около $3 \cdot 10^4$ 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 3.6в 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, представленной на рисунке 3.7б. В этой ЭЭС элемент R_1 - CPE_1 описывает пористую, а элемент R_2 - CPE_2 – беспористую части ПЭО-покрытия [108].

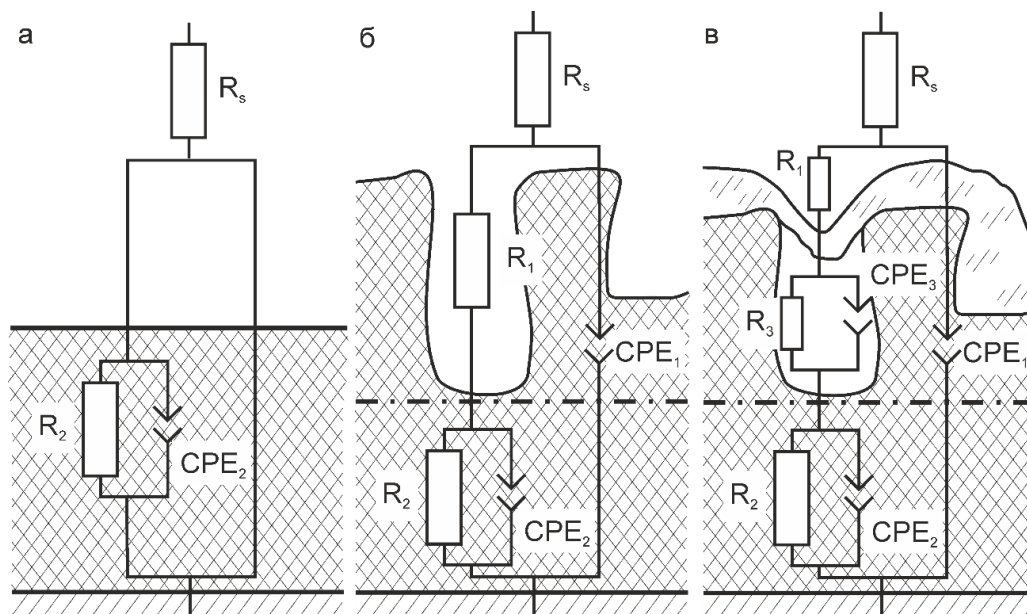


Рисунок 3.7 – Модели структуры покрытий и соответствующие эквивалентные электрические схемы, применяемые для расчета импедансных данных: одно- R - CPE -цепочечная (а), двух- R - CPE -цепочечная (б), трех- R - CPE -цепочечная (в)

Количественные параметры, характеризующие композиционные слои, сформированные в результате обработки УПТФЭ базового ПЭО-покрытия, были рассчитаны с применением ЭЭС с тремя R - CPE -цепочками (рисунок 3.7в) [196]. Наличие третьей временной константы связано с запечатыванием пор базового ПЭО-покрытия полимером. В результате нанесения УПТФЭ и последующей термической обработки образуется закрытое пространство между дном поры и полимерной пробкой (рисунок 3.7в).

Расчетные параметры элементов ЭЭС, установленные путем аппроксимации экспериментальных данных, представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Расчетные параметры элементов ЭЭС для образцов с различными видами поверхностной обработки

Вид покрытия	$R_1,$ $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$	CPE_1		$R_2,$ $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$	CPE_2		$R_3,$ $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$	CPE_3	
		$Q_1,$ $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^n$	n_1		$Q_2,$ $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^n$	n_2		$Q_3,$ $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^n$	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	–	–	–
КП-1х	$1,4\cdot 10^5$	$3,0\cdot 10^{-8}$	0,70	$2,0\cdot 10^5$	$3,3\cdot 10^{-8}$	0,80	$6,6\cdot 10^5$	$6,4\cdot 10^{-7}$	0,51
КП-4х	$9,0\cdot 10^9$	$7,4\cdot 10^{-10}$	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

Полученные данные свидетельствуют о том, что обработка ПЭО-покрытия полимером существенно увеличивает значение модуля импеданса $|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$ КП в сравнении с базовым ПЭО-слоем (рисунок 3.6а).

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 КП-4х 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 полимером пор и дефектов в базовом ПЭО-покрытии.

Анализ параметров ЭЭС (таблица 3.2) демонстрирует повышение R_1 и снижение Q_1 (параметров, характеризующих пористую часть покрытий) для композиционных слоев в сравнении с ПЭО-покрытиями, что является следствием увеличения толщины КП после обработки УПТФЭ. Увеличение экспоненциального коэффициента n_1 для КП-4х в сравнении с КП-1х свидетельствует о повышении гомогенности (однородности) поверхности вследствие обработки фторполимерным материалом. Наблюдаемая тенденция повышения сопротивления беспористого подслоя R_2 и снижения предэкспоненциального множителя Q_2 во второй временной константе является результатом частичного осаждения ПТФЭ на дне пор в процессе формирования композиционного покрытия (таблица 3.2). Существенное увеличение значений экспоненциального коэффициента n_2 также связано с процессами осаждения фторорганического материала на дне пор ПЭО-покрытия. Высокие значения электрического сопротивления R_3 и низкие значения предэкспоненциального множителя Q_3 для композиционных покрытий обусловлены высокой гомогенностью полимерсодержащих слоев. Для композиционных слоев с однократным нанесением УПТФЭ экспоненциальный коэффициент n_3 равен 0,51, что характеризует покрытие в целом как сильно гетерогенную систему. По-видимому, в случае КП-1х остаются поры, не полностью запечатанные

полимером, через которые теоретически возможна диффузия электролита. Однако для образцов с четырехкратной обработкой УПТФЭ экспоненциальный коэффициент n_3 стремится к 1 – вследствие формирования бездефектного композиционного покрытия. Несмотря на то что импедансный спектр КП-4х 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.

Результаты изменений импедансных спектров КП-4х во времени после 1,5, 6, 24, 48 и 64 ч выдержки в 3%-м растворе NaCl представлены на рисунке 3.8.

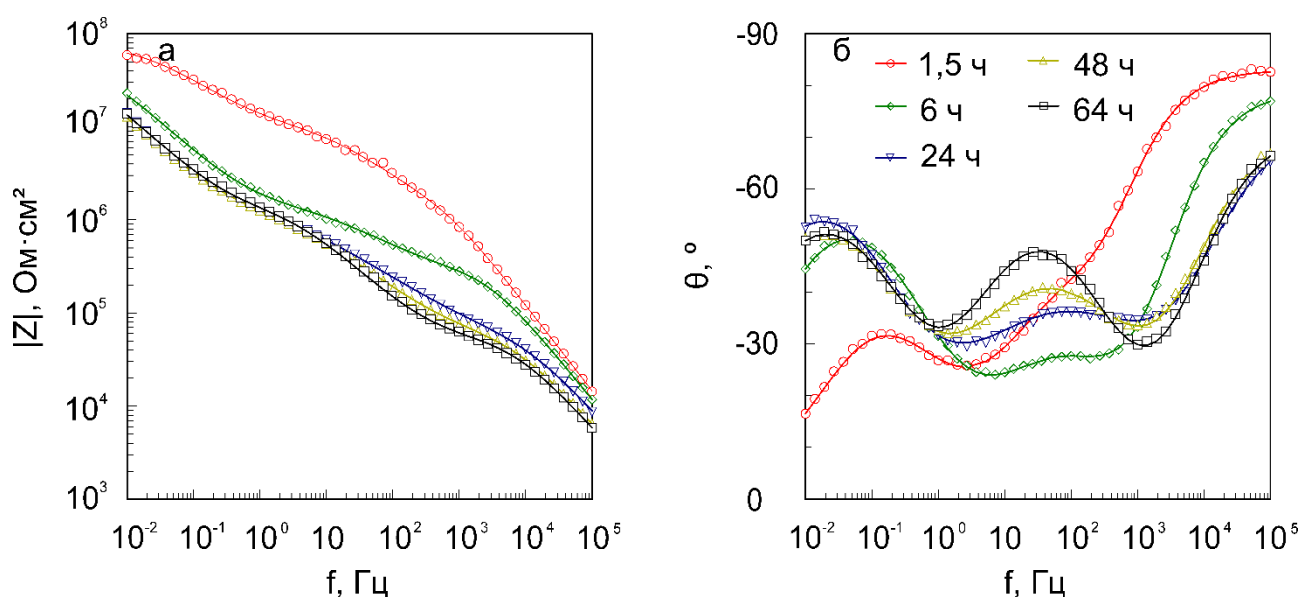


Рисунок 3.8 – Диаграммы Бode (изменение модуля импеданса $|Z|$ (а) и фазового угла θ (б) от частоты f) для образцов с композиционным покрытием, полученным четырехкратным нанесением УПТФЭ, после выдержки различной длительности в 3%-м растворе NaCl

Исходя из анализа представленных данных, модуль импеданса $|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$ КП-4х снижается на 1,5 порядка в течение 1,5 ч выдержки в сравнении с выдержкой 0,5 ч (спектр для КП-4х после 0,5 ч выдержки в электролите на

рисунке 3.6а). 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 и $|Z|_{f \rightarrow 0 \Gamma_{\text{ц}}} = (1,3-1,4) \cdot 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ (рисунок 3.8а, таблица 3.3). По-видимому, подобное снижение модуля импеданса является следствием частичного проникновения электролита в поры покрытия, которые были недостаточно плотно запечатаны полимером. Однако, согласно экспериментальным данным (рисунок 3.8а, таблица 3.3), 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). При этом следует отметить, что для КП-4х 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.

Анализ изменений в зависимости фазового угла от частоты в течение 64 ч проведения импедансных измерений (рисунок 3.8б) и расчетные параметры ЭЭС (таблица 3.3) также свидетельствуют о малом количестве недостаточно плотно запечатанных фторполимером пор.

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 3.3). Снижение экспоненциального коэффициента n_1 в течение первых 24 ч (таблица 3.3) 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.

Таблица 3.3 – Расчетные параметры элементов ЭЭС для образцов с композиционным покрытием, полученным четырехкратным нанесением УПТФЭ, после выдержки различной длительности в 3%-м растворе NaCl

Время выдержки, ч	$ Z _{f \rightarrow 0} \Gamma_{\text{ц}}$ 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
1,5	$5,9 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^6$	$3,0 \cdot 10^{-10}$	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	$2,3 \cdot 10^7$	$3,0 \cdot 10^5$	$6,6 \cdot 10^{-10}$	0,88	$9,9 \cdot 10^5$	$5,6 \cdot 10^{-8}$	0,61	$6,7 \cdot 10^7$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	0,70
24	$1,4 \cdot 10^7$	$6,6 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^{-9}$	0,80	$1,1 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	0,53	$7,9 \cdot 10^7$	$5,3 \cdot 10^{-7}$	0,73
48	$1,3 \cdot 10^7$	$6,5 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^{-9}$	0,80	$1,0 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	0,60	$7,4 \cdot 10^7$	$5,3 \cdot 10^{-7}$	0,69
64	$1,4 \cdot 10^7$	$5,8 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^{-9}$	0,80	$1,1 \cdot 10^6$	$9,5 \cdot 10^{-8}$	0,71	$6,9 \cdot 10^7$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	0,70

Анализируя расчетные параметры (таблица 3.3), 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 (рисунки 3.7, 3.8б, таблица 3.3). 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 полимером поры заполняются электролитом. Правильность данного предположения подтверждается изменением параметров R_3 и Q_3 , характеризующих закрытое пространство между полимером и дном поры: данные параметры существенно изменяются также в первые 24 ч, а затем стабилизируются (таблица 3.3).

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 [242].

Для получения дополнительной информации о защитных свойствах сформированных покрытий было проведено измерение токов гальванической коррозии: изучалось поведение 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 3.9. Минимальные значения плотности тока зафиксированы для гальванопары КП-4х / Д16. Согласно полученным данным, полное разрушение образца с базовым ПЭО-покрытием наблюдалось на третий день выдержки в электролите (72 ч). Наличие фторполимера на поверхности образца с однократной обработкой УПТФЭ существенно уменьшало плотность тока гальванической коррозии в сравнении с ПЭО-слоем: полное разрушение образца произошло на четвертый день выдержки (100 ч) (рисунок 3.9). Образец с четырехкратной обработкой в суспензии УТПФЭ продемонстрировал отсутствие каких-либо видимых

повреждений в течение всего времени эксперимента (240 ч). Зафиксированные в течение эксперимента низкие значения плотности тока связаны с малой дефектностью исследуемого образца с КП-4х.

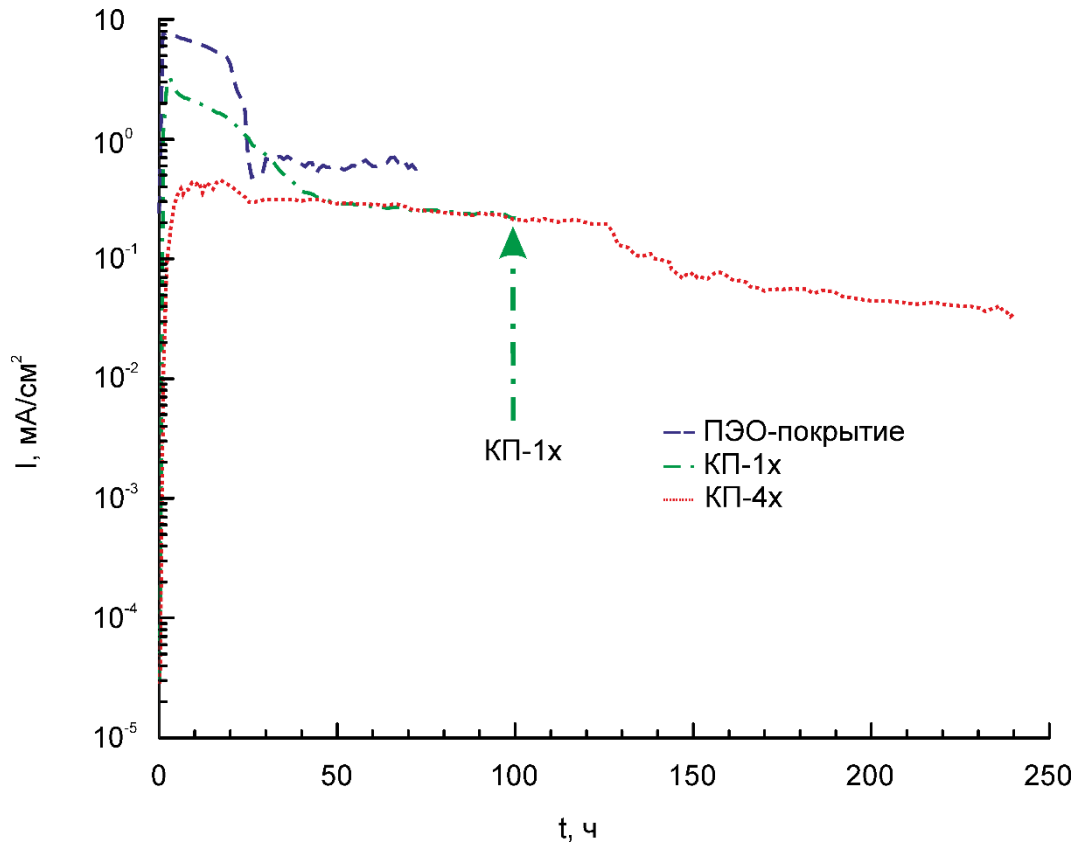


Рисунок 3.9 – Зависимость плотности тока гальванической коррозии от времени выдержки в 3%-м растворе NaCl. Момент полного разрушения КП-1х обозначен стрелкой

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 3.10а). На образцах с базовым ПЭО-покрытием наблюдается значительное число дефектных зон (рисунок 3.10б). Вследствие длительного периода воздействия на образцы соляного тумана 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 КП-1х анализ выявил небольшое число дефектных зон на периферийной части покрытия (рисунок 3.10в). Для образцов с КП-4х зоны коррозионного разрушения обнаружены не были, что является следствием надежного запечатывания пор в ПЭО-покрытии полимером (рисунок 3.10г).

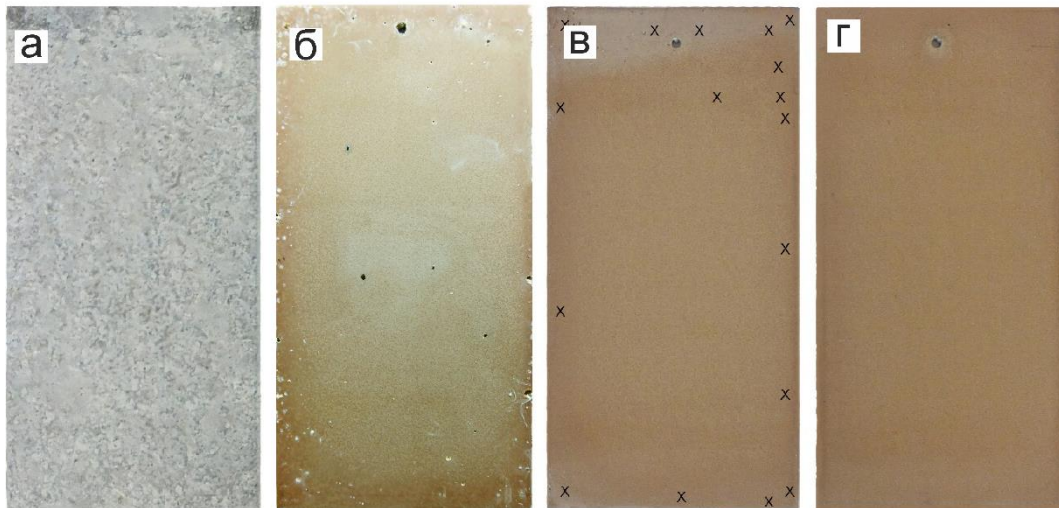


Рисунок 3.10 – Поверхность образцов после коррозионных испытаний в камере соляного тумана: без покрытия (а), с ПЭО-покрытием (б), КП-1х (в), КП-4х (г).

Символом X обозначены зоны локальной коррозии на поверхности КП

Для исследования устойчивости покрытий к воздействию атмосферной коррозии были проведены дополнительные натурные испытания в условиях влажного морского климата на территории коррозионной станции ИХ ДВО РАН. В результате этих исследований на поверхности образца с ПЭО-покрытием обнаружено большое количество поврежденных участков (рисунок 3.11а). В течение трех 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 3.11б) в течение всего времени испытаний. Это подтверждает данные, полученные в ходе исследований в камере соляного тумана.

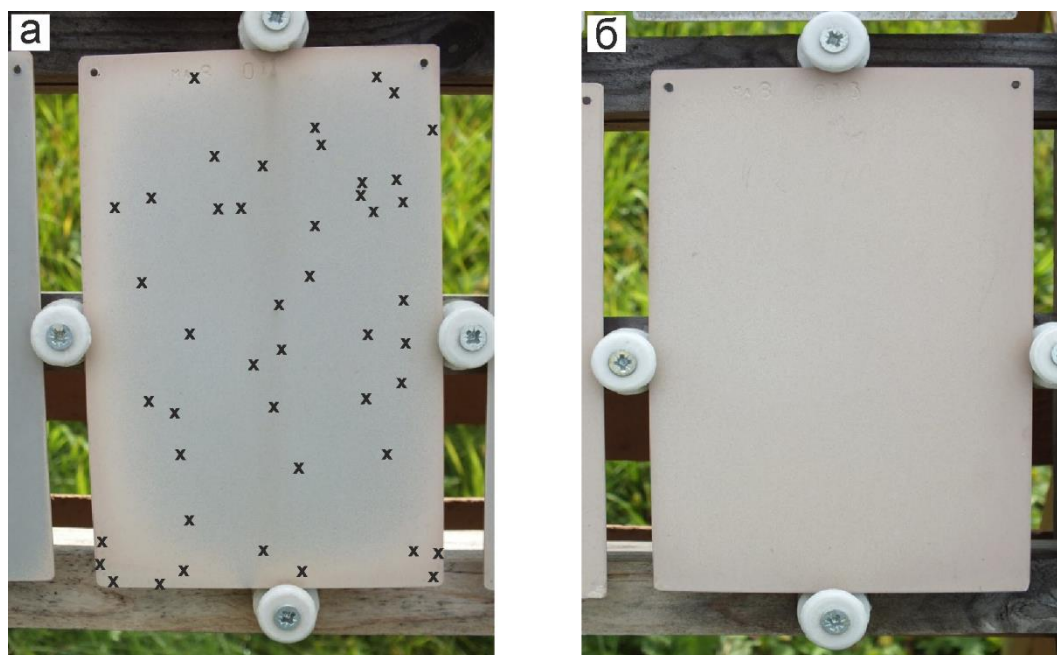


Рисунок 3.11 – Поверхность образцов после натуральных испытаний на устойчивость к атмосферной коррозии: ПЭО-покрытия (а), КП-4х (б). Символом X обозначены зоны локальной коррозии на поверхности ПЭО-покрытия

Оценка стойкости покрытий к агрессивным средам по методике, представленной в ГОСТ 9.302 [238], 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 ($250 \text{ см}^3/\text{дм}^3 \text{ HCl} + 30 \text{ г}/\text{дм}^3 \text{ K}_2\text{CrO}_4$) на поверхность (таблица 3.4), что обусловлено наличием в ПЭО-слое большого количества микротрещин и пор, через которые агрессивная среда проникает к материалу подложки.

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 3.4). 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.

Таблица 3.4 – 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	$0,090 \pm 0,005$	$0,46 \pm 0,02$
КП-1х	$0,700 \pm 0,035$	$6,74 \pm 0,34$
КП-4х	$21,55 \pm 1,08$	$81,20 \pm 4,06^*$

* помутнение капли.

Примечание. В качестве тестовой жидкости использовался раствор HCl ($250 \text{ см}^3/\text{дм}^3$) и K_2CrO_4 ($30 \text{ г}/\text{дм}^3$).

Наиболее высокими защитными свойствами, согласно полученным данным, обладают композиционные слои, полученные четырехкратным нанесением полимера с последующей термической обработкой. 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 3.4).

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 3.12. Данные свидетельствуют о значительном влиянии фторполимера,

присутствующего в составе композиционного покрытия, на износ образцов. Так, однократная обработка в суспензии УПТФЭ увеличивает время истирания покрытия более чем в 40 раз, а четырехкратная – более чем в 55 раз в сравнении с базовым ПЭО-слоем.

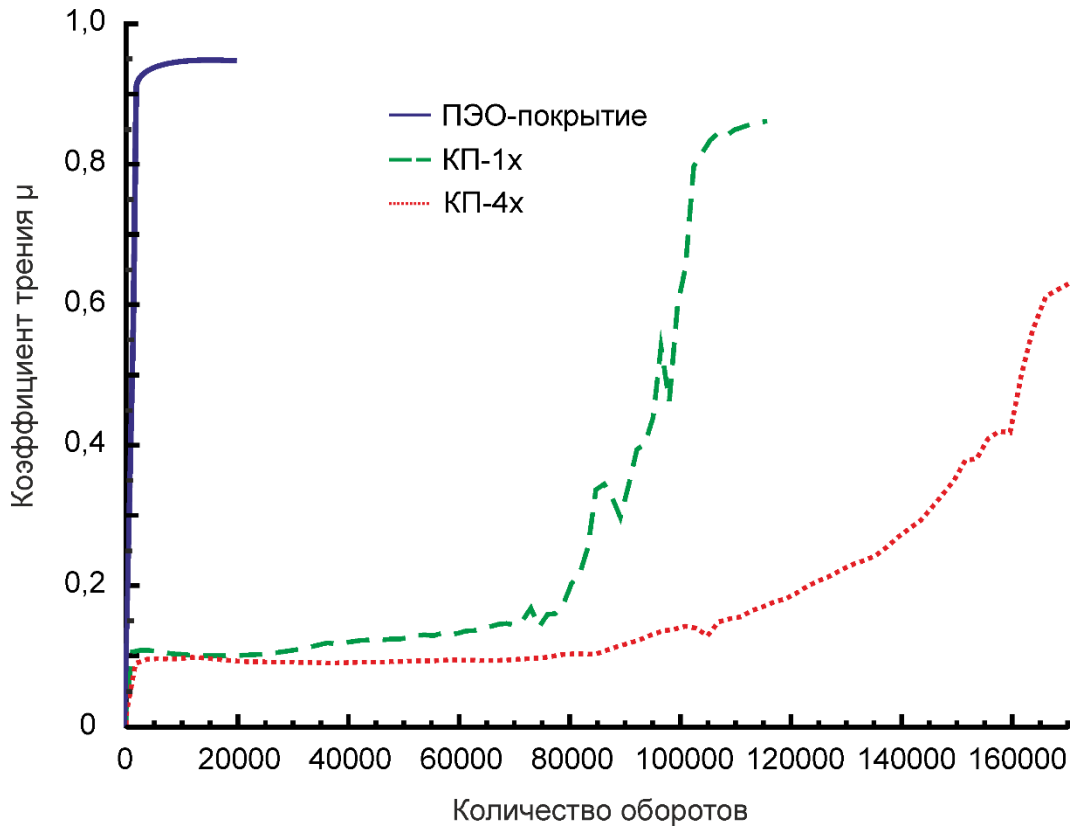


Рисунок 3.12 – Зависимость коэффициента трения от количества оборотов для образцов с КП-1х и КП-4х (для сравнения представлены данные для базового ПЭО-слоя)

Изменения коэффициента трения в течение трибологических испытаний (рисунок 3.12) и изображения поверхности образца после испытаний (рисунок 3.13) позволяют выделить три основные стадии износа композиционных полимерсодержащих покрытий. На первой стадии происходит процесс сухого трения и истирания поверхностного слоя, содержащего УПТФЭ (рисунок 3.13а), коэффициент трения μ при этом равен 0,10–0,15 (рисунок 3.12). Для образцов с КП-1х длительность данного этапа составляет 73 500 оборотов, для КП-4х – 110 000 оборотов. Второй этап, связанный с истиранием ПЭО-покрытия

(рисунок 3.13б), характеризуется резким повышением μ до значений 0,32–0,60 в зависимости от вида поверхностной обработки образца (рисунок 3.12). 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 КП-1х после 105 000 оборотов (рисунок 3.13в), а для КП-4х – только 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.

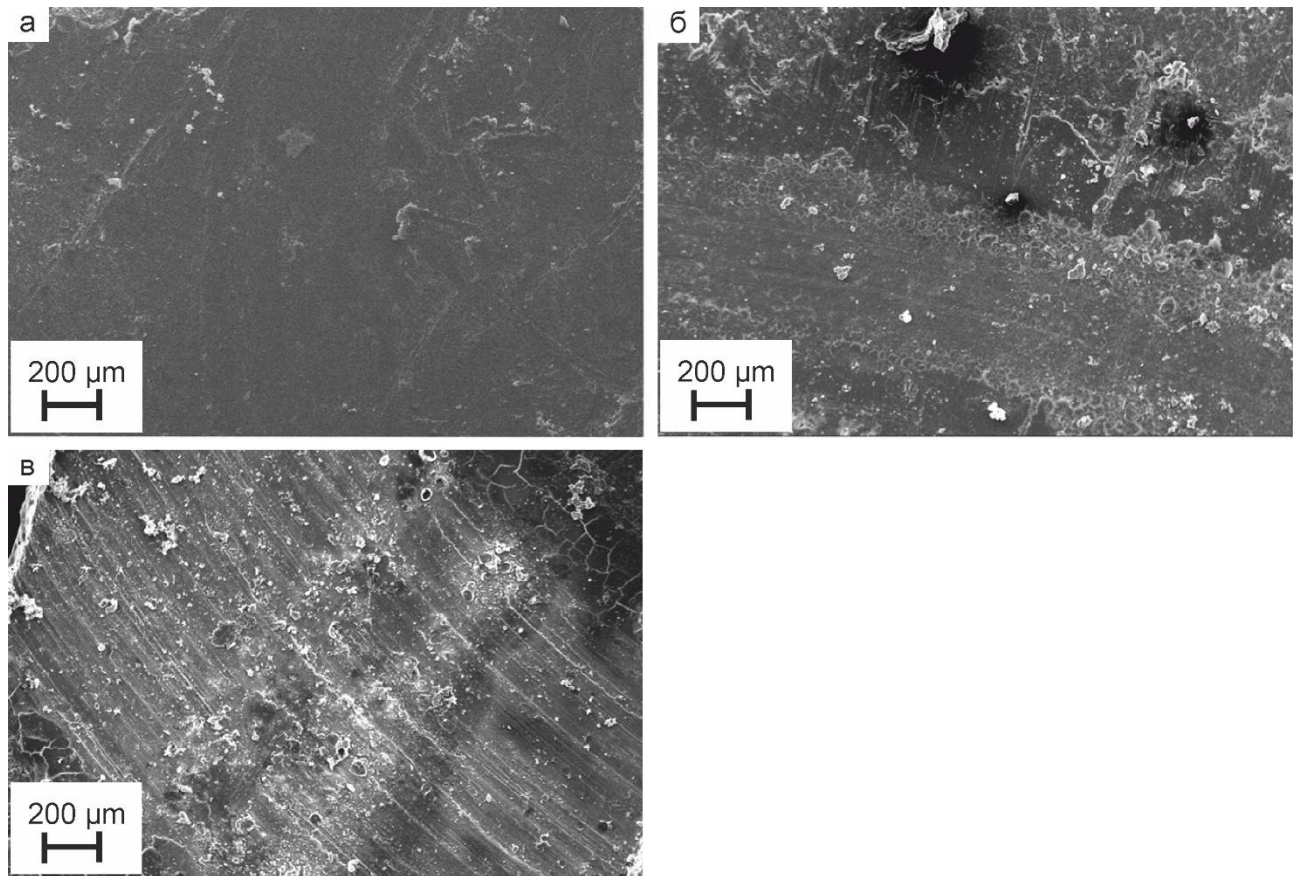


Рисунок 3.13 – СЭМ-изображения трека истирания композиционных покрытий на различных стадиях: первая стадия – сухое трение и истирание поверхностного слоя, содержащего УПТФЭ (а); вторая – истирание ПЭО-покрытия (б); третья стадия – полное истирание гетерооксидного слоя КП по всей зоне контакта (в)

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 КП-1х и КП-4х на 2 и 4 порядка соответственно в сравнении с базовым ПЭО-покрытием (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Износ образцов с различными видами поверхностной обработки

Вид покрытия	Износ, $\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$
Без покрытия	$(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ [196]
ПЭО-покрытие	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$
КП-1х	$(5,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
КП-4х	$(7,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$

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

Результаты оценки смачиваемости поверхности образцов без покрытия и с различными видами покрытий приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Смачиваемость образцов с различными видами поверхностной обработки

Вид покрытия	Контактный угол, °
Без покрытия	38 ± 1
ПЭО-покрытие	49 ± 2

Продолжение таблицы 3.6

КП-1х	138 ± 1
КП-4х	140 ± 1

Согласно представленным данным, внедрение в состав базового ПЭО-слоя УПТФЭ увеличивает значения КУ в сравнении с необработанным магниевым сплавом и ПЭО-покрытием более чем в 3 и 2 раза соответственно (таблица 3.6).

Подобное уменьшение смачиваемости обусловлено присутствием на поверхности покрытия политетрафторэтилена, обладающего гидрофобными свойствами, и морфологией самих композиционных слоев. При этом повышение кратности нанесения УПТФЭ изменяет значения КУ незначительно ($\sim 2^\circ$). Наличие гидрофобных свойств КП улучшает защитные характеристики полимерсодержащих покрытий, что связано с уменьшением площади контакта между поверхностью материала и агрессивной средой.

3.2 Композиционные покрытия, полученные с применением раствора теломеров тетрафторэтилена

Формирование базового ПЭО-покрытия осуществлялось с применением режима, описанного в разделе 2.2.2.1. Нанесение фторполимерного материала производили по методике, описанной в работах [243–247] и разделе 2.2.2.2. Температуры режима термообработки, равные 250 °С, 275 °С, 300 °С, использовали для получения многомодальной структуры поверхности, которая, как показано в работе [105], может иметь супергидрофобные свойства.

Анализ изображений (рисунки 3.14–3.16), полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии, позволяет говорить о влиянии кратности нанесения полимера (однократного – КП-1х, двукратного – КП-2х, трехкратного – КП-3х) на состояние поверхности. Каждое последующее нанесение приводит к увеличению площади покрытых полимером участков, что обеспечивает сплошность пленки фторполимера на поверхности ПЭО-слоя и снижение его пористости (для сравнения на рисунках 3.14а, 3.15а, 3.16а

представлена СЭМ-фотография базового ПЭО-покрытия). Поверхность становится менее развитой и более морфологически однородной.

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 растворе ТФЭ) (рисунки 3.14–3.16).

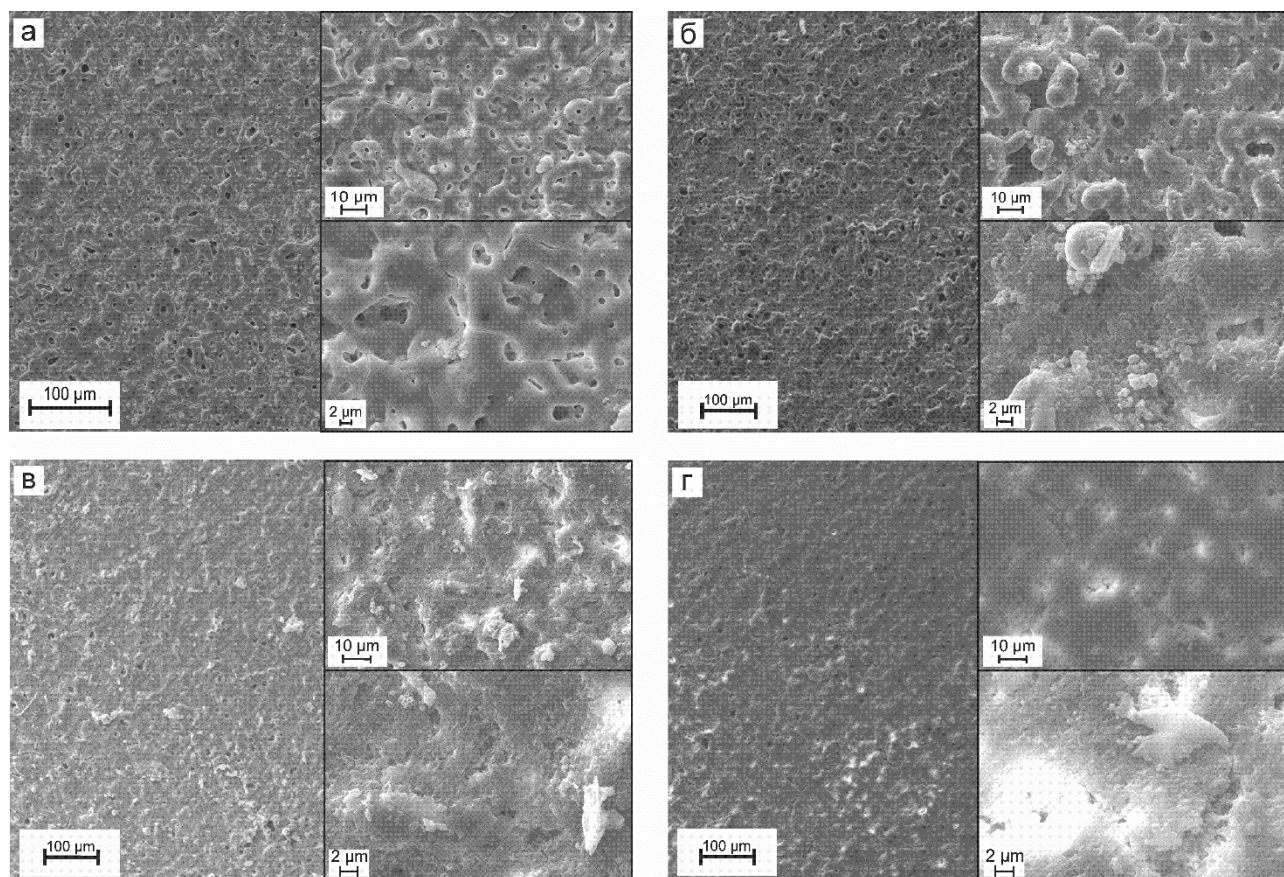


Рисунок 3.14 – СЭМ-изображения ПЭО-покрытия (а) и композиционных покрытий с разной кратностью нанесения теломера ТФЭ после термообработки при 250 °С: КП-1х (б), КП-2х (в), КП-3х (г)

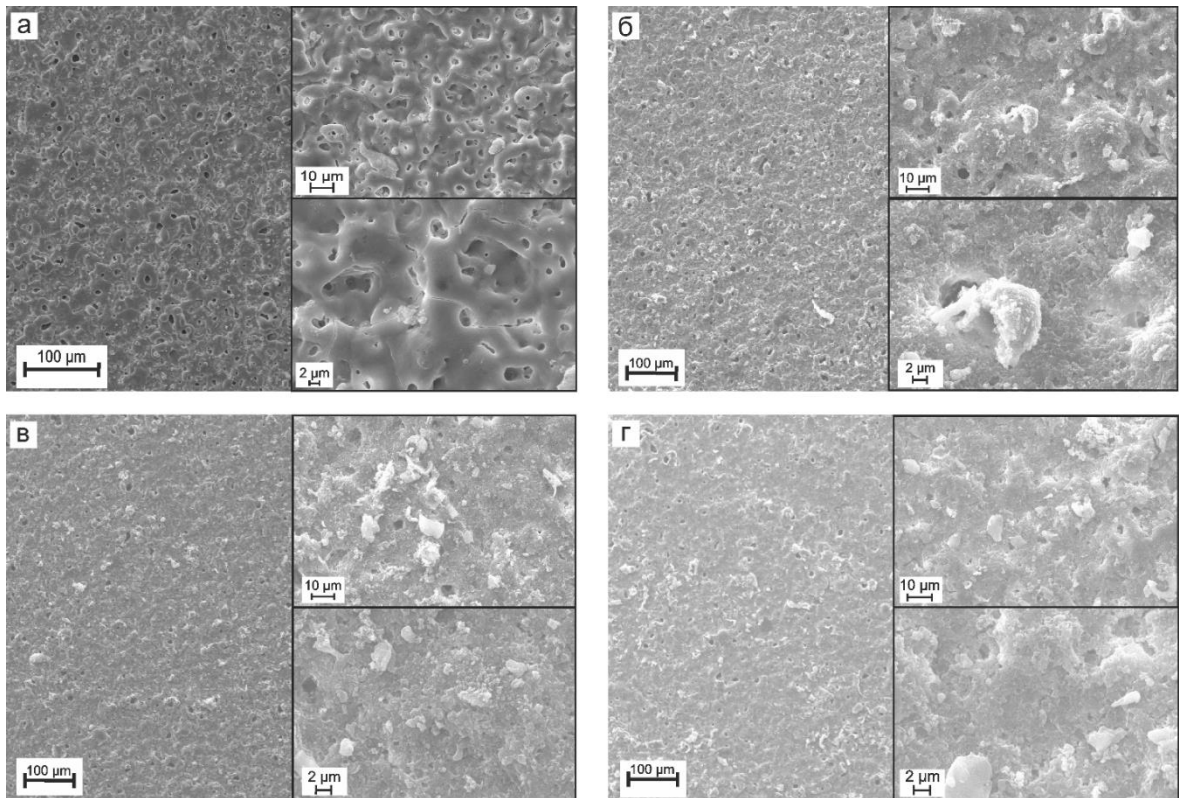


Рисунок 3.15 – СЭМ-изображения ПЭО-покрытия (а) и композиционных покрытий с разной кратностью нанесения теломера ТФЭ после термообработки при 275 °С: КП-1х (б), КП-2х (в), КП-3х (г)

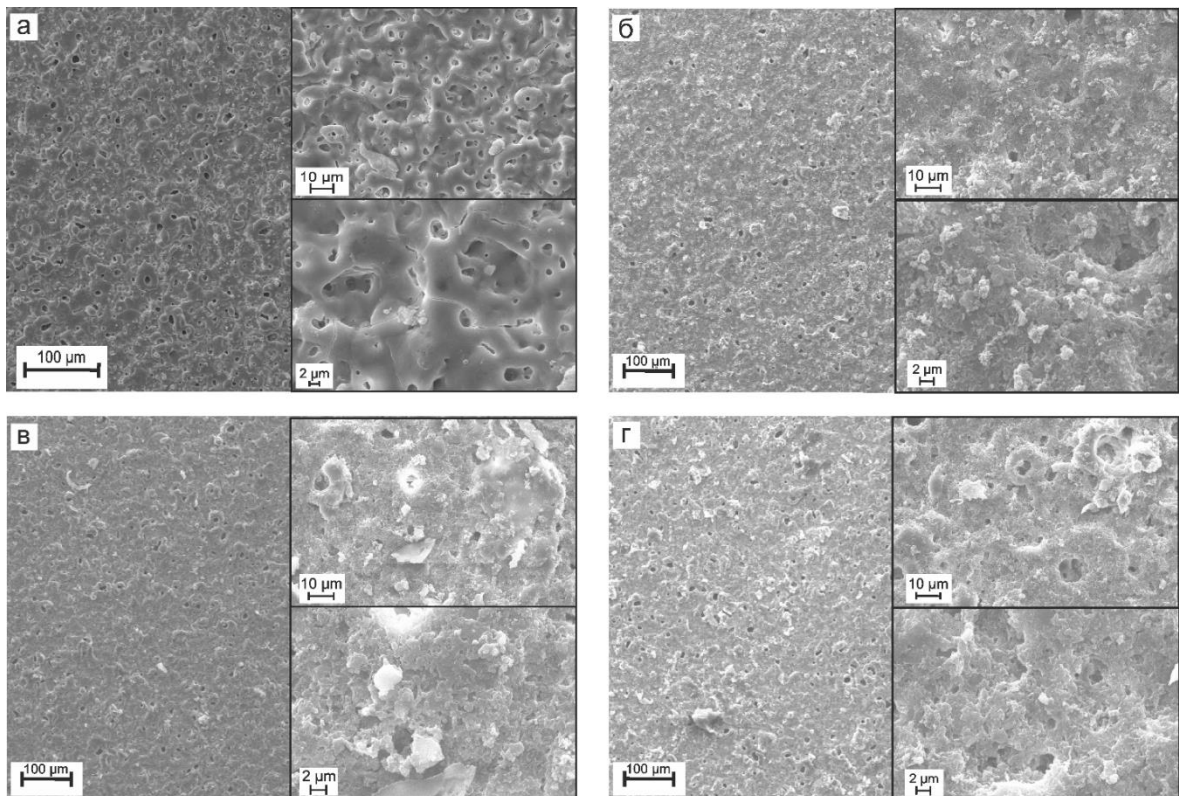


Рисунок 3.16 – СЭМ-изображения ПЭО-покрытия (а) и композиционных покрытий после термообработки при 300 °С: КП-1х (б), КП-2х (в), КП-3х (г)

Таким образом, на основе анализа морфологии поверхности КП после нанесения композиционных слоев и термообработки можно сделать вывод, что термическая обработка существенно изменяет состояние поверхности. При используемых температурах 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 °С, 275 °С, 300 °С) позволяют также получать композиционные покрытия с развитой поверхностью, на которой образуются нанотрубки [220]. Как известно, многоуровневая поверхность придает КП высокие гидрофобные свойства [105].

Влияние кратности нанесения полимера на поверхность ПЭО-покрытия, а также температуры обработки на электрохимические свойства формируемых гетероструктур оценивали по состоянию границы раздела композиционный слой (ПЭО-слой + фторполимер) / электролит методами поляризационных кривых и электрохимической импедансной спектроскопии. Полученные данные (таблица 3.7, рисунки 3.17–3.19) свидетельствуют о положительном влиянии фторполимера на защитные свойства получаемых слоев.

После каждого нанесения наблюдается повышение коррозионных характеристик образцов. Трехкратное нанесение полимера 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 3.7). Минимальное значение плотности тока свободной коррозии I_C было получено для покрытий с КП-3х, подвергнутых термической обработке при температуре 250 °С.

Данные электрохимической импедансной спектроскопии (рисунок 3.20) указывают на существенное различие морфологии КП в зависимости от условий его термической обработки и кратности нанесения фторполимера. Наблюдаются трансформации положения и амплитуды временных констант на зависимости

фазового угла θ от частоты f (рисунок 3.20 б, г, е), свидетельствующие об изменении состояния поверхности композиционных слоев: пористости, гомогенности.

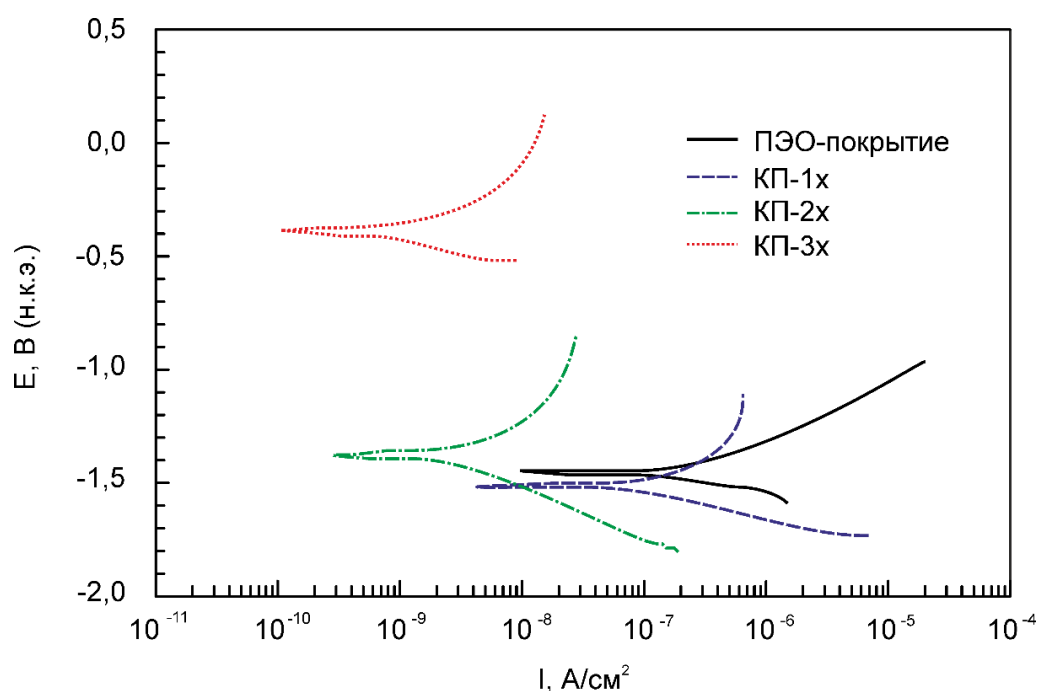


Рисунок 3.17 – Поляризационные кривые образцов с различными видами поверхностной обработки при 250 °С. Для сравнения представлены данные для базового ПЭО-слоя

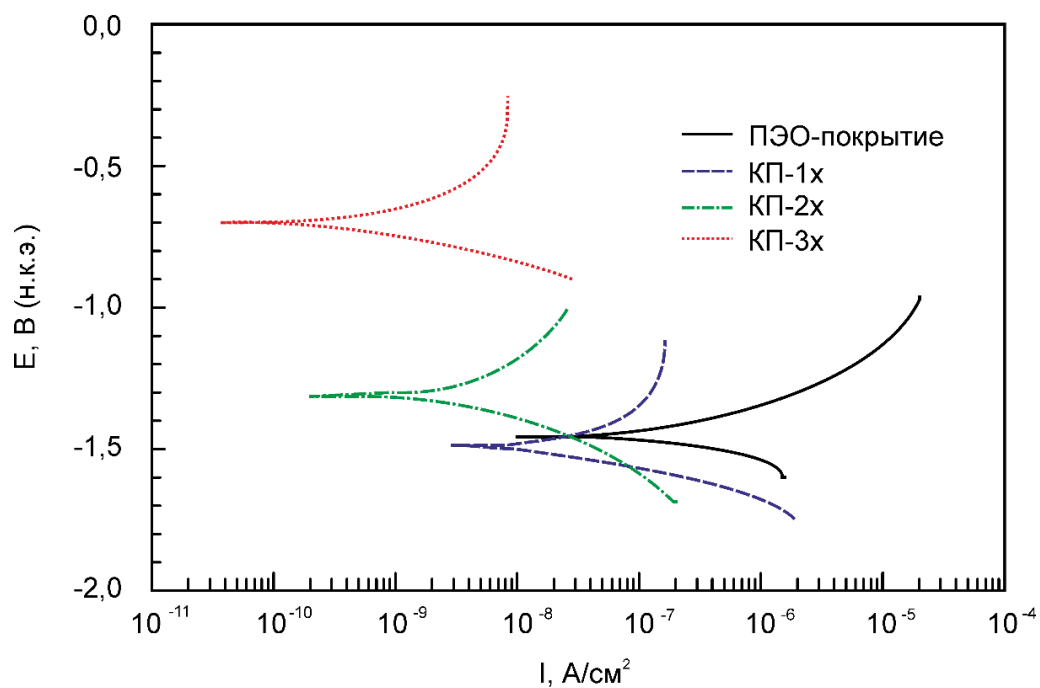


Рисунок 3.18 – Поляризационные кривые образцов с различными видами поверхностной обработки при 275 °С

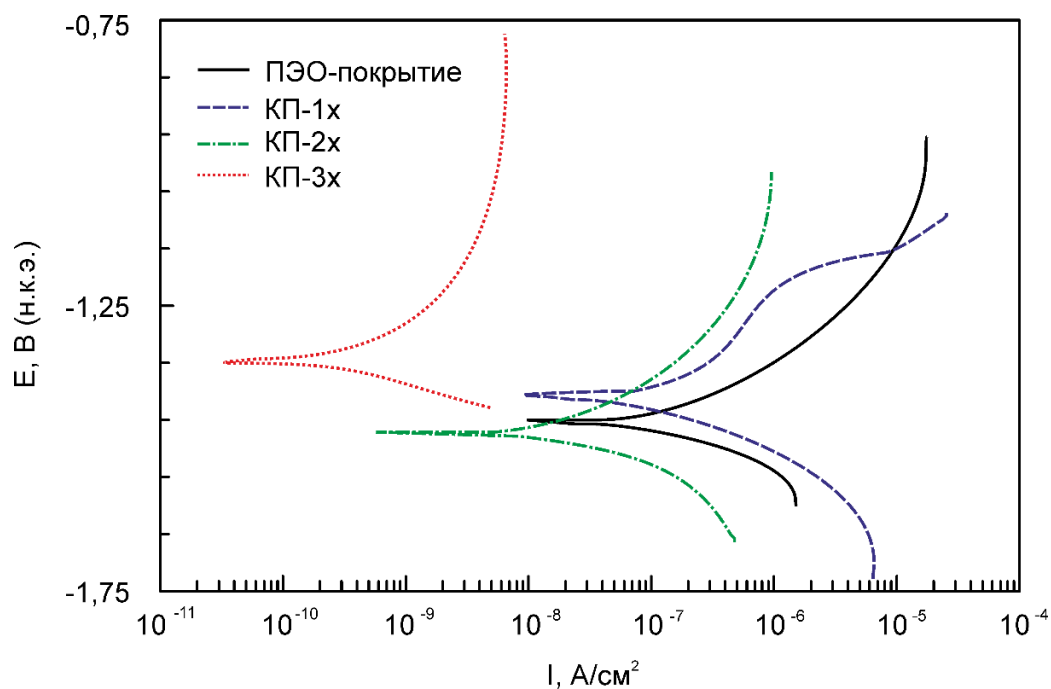


Рисунок 3.19 – Поляризационные кривые образцов с различными видами поверхностной обработки при 300 °С

Таблица 3.7 – Коррозионные характеристики образцов с различными видами поверхностной обработки

Вид покрытия	E_c , В	I_c , А/см ²	R_p , Ом·см ²
Без покрытия	-1,61	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$0,7 \cdot 10^3$
Базовое ПЭО-покрытие	-1,48	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^5$
Температура обработки 250 °С			
КП-1х	-1,51	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^5$
КП-2х	-1,37	$4,1 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^7$
КП-3х	-0,39	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$4,6 \cdot 10^7$
Температура обработки 275 °С			
КП-1х	-1,48	$5,9 \cdot 10^{-8}$	$8,7 \cdot 10^5$
КП-2х	-1,31	$8,6 \cdot 10^{-9}$	$6,8 \cdot 10^6$
КП-3х	-0,70	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$3,2 \cdot 10^7$
Температура обработки 300 °С			
КП-1х	-1,40	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^5$
КП-2х	-1,47	$8,9 \cdot 10^{-8}$	$6,6 \cdot 10^5$
КП-3х	-1,35	$5,8 \cdot 10^{-9}$	$4,5 \cdot 10^7$

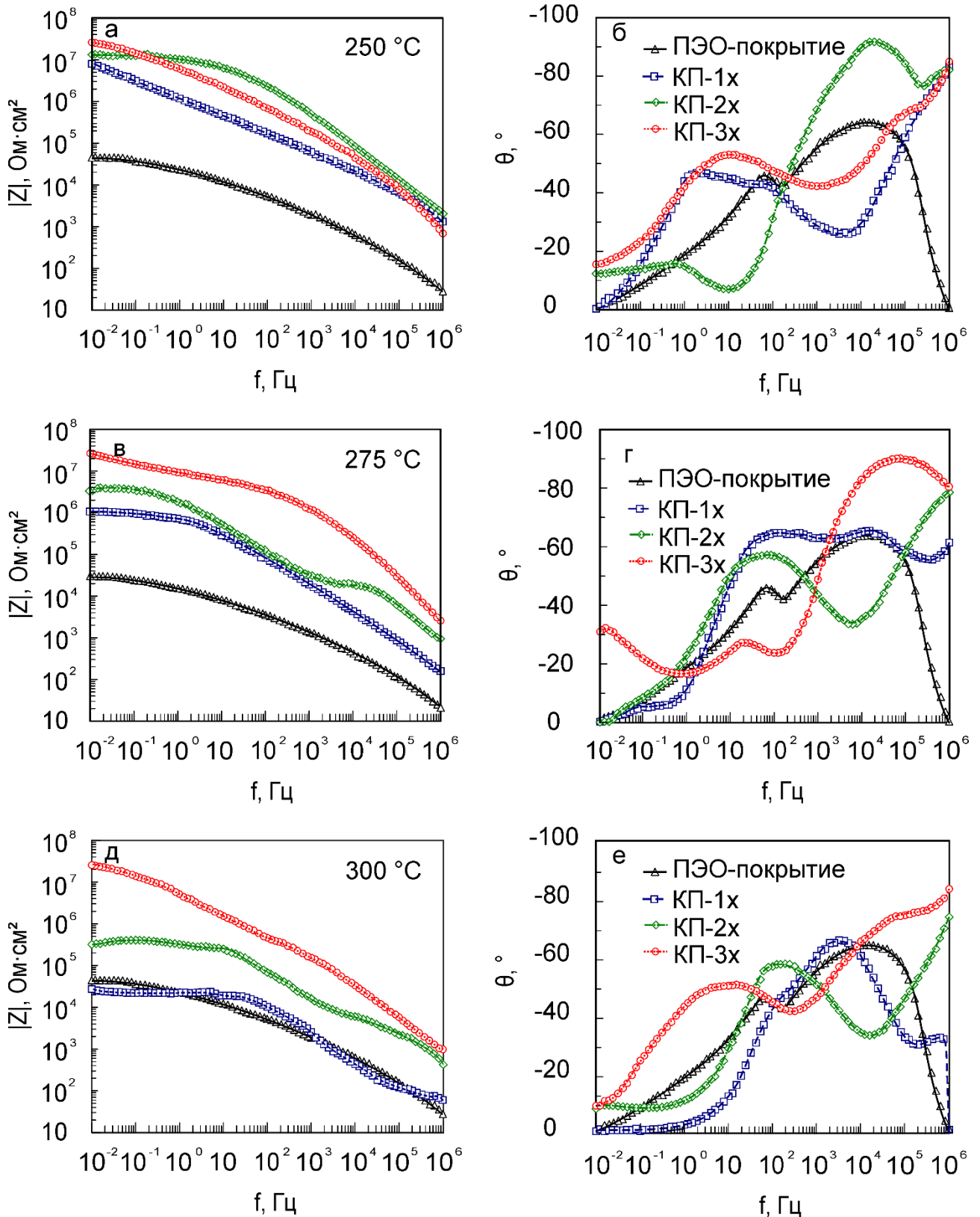


Рисунок 3.20 – Диаграммы Боде (изменение модуля импеданса $|Z|$ (а, в, д) и фазового угла θ (б, г, е) от частоты f) для образцов после различной поверхностной обработки при температурах 250, 275 и 300 °C

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 3.7б) и трех- $R-CPE$ -цепочечную схему для образцов с композиционными полимерсодержащими покрытиями (рисунок 3.7в). Применение трех- $R-CPE$ -цепочечной схемы связано с возникновением на графике третьей временной константы (рисунок 3.20 б, г, е), обусловленной наличием воздушного пространства в структуре полимерного слоя (между полимерной пробкой и дном поры).

В результате проведенных исследований установлено, что при многостадийном нанесении фторполимера с последующей термообработкой до 250 °С происходит увеличение модуля импеданса $|Z|_{f \rightarrow 0 \Gamma_{ц}}$ до значений $10^7 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, т.е. почти на 3 порядка по сравнению с базовым ПЭО-покрытием (рисунок 3.20 а, в, д; таблица 3.8). Это связано с заполнением пор покрытия расплавленным полимером и равномерным распределением полимера 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 $|Z|_{f \rightarrow 0 \Gamma_{ц}}$. Это обусловлено сублимацией (улетучиванием) фторполимера под воздействием температуры, в результате чего уменьшается толщина композиционного слоя, об этом свидетельствует уменьшение R_1 и увеличение Q_1 . На основе полученных экспериментальных данных (рисунок 3.20 а, в, д; таблица 3.8) значение температуры 250 °С было выбрано как оптимальное.

Наличие многомодальной шероховатой поверхности, обеспечивающей трехфазную границу раздела фторполимерное покрытие / воздух / электролит, приводит к высоким значениям модуля импеданса, более чем на порядок превышающим на высоких частотах значение сопротивления электролита ($30 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$).

Таблица 3.8 – Расчетные параметры элементов ЭЭС для образцов с различными видами покрытий и обработки

Вид покрытия	$ Z _{f \rightarrow 0 \text{ 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										
КП-1х	$1,2 \cdot 10^7$	$3,5 \cdot 10^4$	$7,8 \cdot 10^{-10}$	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
КП-2х	$4,5 \cdot 10^7$	$7,7 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	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
КП-3х	$5,1 \cdot 10^7$	$1,9 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	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										
КП-1х	$9,6 \cdot 10^5$	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
КП-2х	$3,6 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^4$	$8,4 \cdot 10^{-10}$	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
КП-3х	$2,9 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	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										
КП-1х	$2,9 \cdot 10^4$	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
КП-2х	$4,0 \cdot 10^5$	$4,2 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	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
КП-3х	$2,8 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^{-9}$	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

В работе изучены и трибологические характеристики композиционных покрытий, формируемых с использованием раствора теломеров ТФЭ. Анализируя изменения коэффициента трения (рисунки 3.21–3.23), 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 (рисунки 3.21–3.23) в зависимости от режима формирования композиционного слоя. Вторая стадия (истирание ПЭО-слоя) характеризуется резким повышением μ до 0,45 (рисунки 3.21–3.23). Наличие фторполимера, выполняющего 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 (рисунок 3.23в). Полное истирание КП в зоне контакта (третья стадия) проходит с увеличением коэффициента трения до $\mu = 0,55$.

Согласно представленным данным, при увеличении кратности обработки покрытия теломерным раствором 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.

Однако с увеличением температуры обработки количество циклов, которое способны выдержать образцы с КП-1х и КП-2х, уменьшается, поскольку при повышении температуры большое количество низкотемпературных фракций полимера 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 полимера. 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, обусловленные сублимацией

при 300 °С, ниже, чем при 275 °С, что и обуславливает такую закономерность износа покрытий.

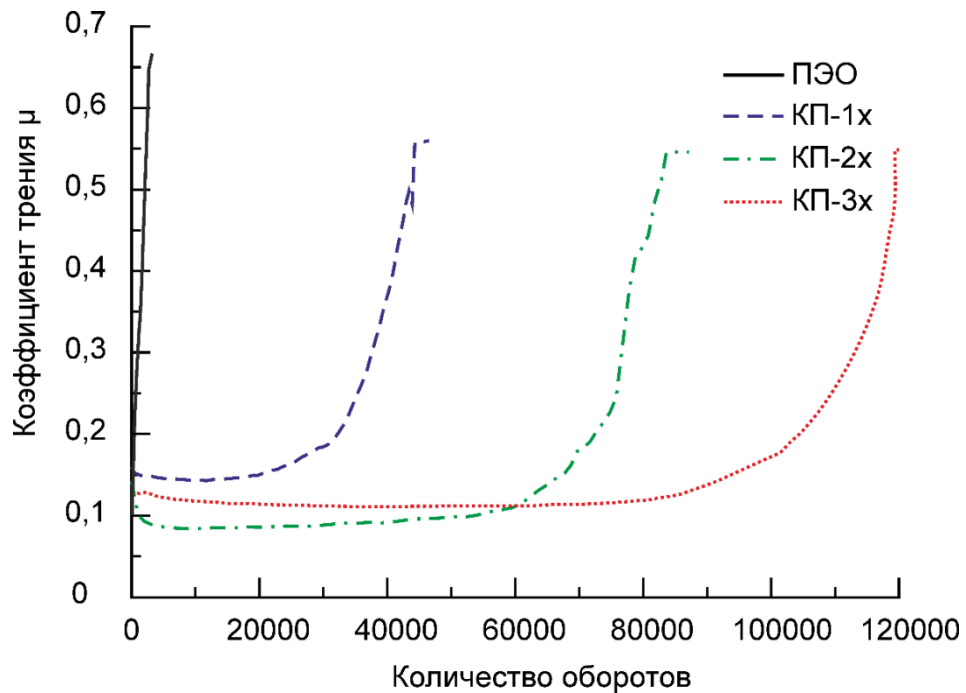


Рисунок 3.21 – Зависимость коэффициента трения μ от количества циклов нагружения для образцов, подвергнутых различным видам поверхностной обработки и температурному воздействию при 250 °С

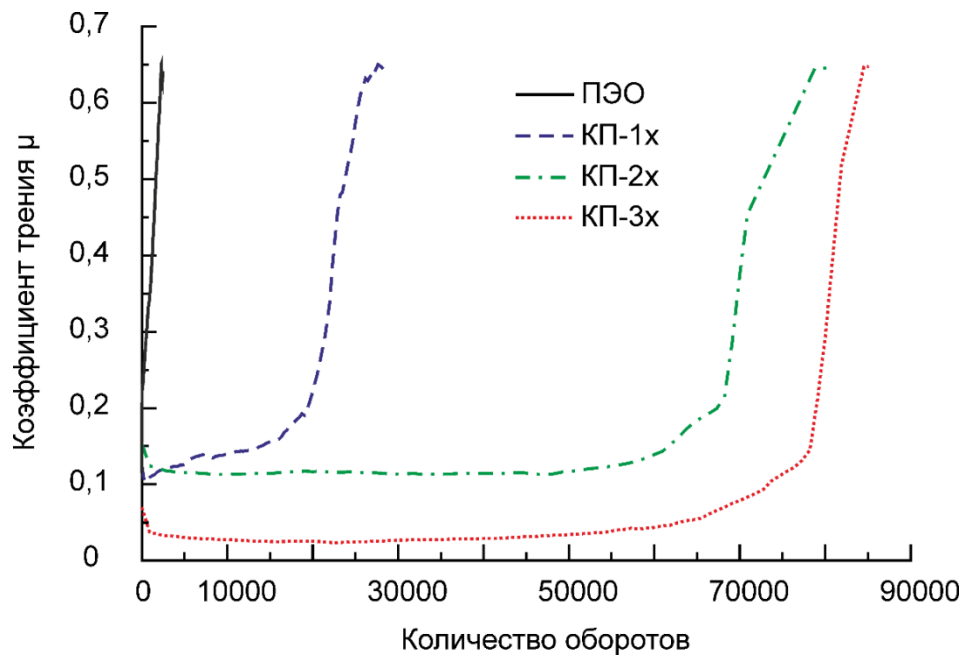


Рисунок 3.22 – Зависимость коэффициента трения μ от количества циклов нагружения для образцов, подвергнутых различным видам поверхностной обработки и температурному воздействию при 275 °С

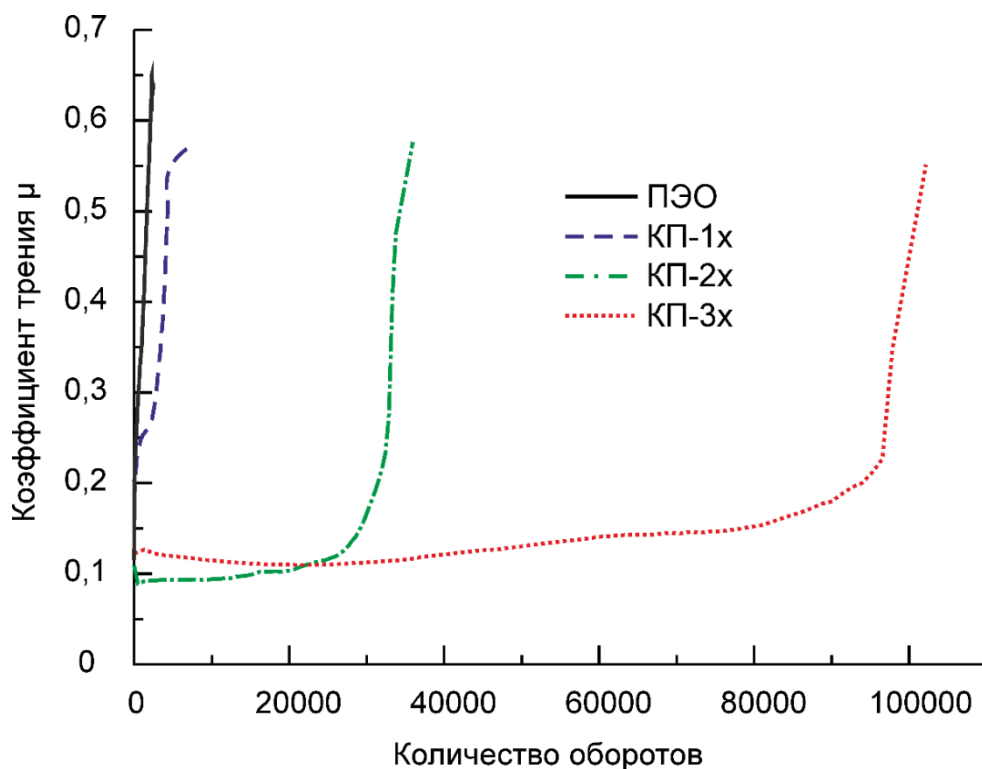


Рисунок 3.23 – Зависимость коэффициента трения μ от количества циклов нагружения для образцов, подвергнутых различным видам поверхностной обработки и температурному воздействию при 300 °С

Данные по оценке износостойкости композиционных покрытий приведены в таблице 3.9 (погрешность измерений составила не более 5 %). 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 3.9). 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 данного покрытия.

Таблица 3.9 – Значения износа для образцов с различными видами покрытий

Вид покрытия	Износ, мм ³ /(Н·м)
Без покрытия	$(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ [196]
ПЭО-покрытие	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$
Температура обработки 250 °С	
КП-1х	$(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$
КП-2х	$(9,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$
КП-3х	$(5,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$
Температура обработки 275 °С	
КП-1х	$(3,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
КП-2х	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$
КП-3х	$(9,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$
Температура обработки 300 °С	
КП-1х	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$
КП-2х	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$
КП-3х	$(6,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$

Исследование гидрофобных свойств поверхности образцов (таблица 3.10) показало, что с увеличением кратности нанесения фторполимера увеличивается контактный угол. Известно, что значения КУ, превышающие 150°, свидетельствуют о вероятной супергидрофобности поверхности. Следует отметить, что термическая обработка при 275 °С приводит к формированию КП, характеризующихся значениями КУ более 150° независимо от кратности нанесения. Значение контактного угла свыше 150° поверхность КП-1х имела только при температуре 275 °С, КП-2х – при 275 и 250 °С, КП-3х – при всех трех температурах термической обработки. При этом самый высокий показатель КУ – 171° – отмечен у КП, полученного трехкратным нанесением фторполимера и последующей термообработкой при 275 °С. Для композиционных покрытий, значения КУ для которых превышали 150°, был также измерен угол скатывания (УС). Согласно данным, представленным в таблице 3.10, только для КП-3х,

полученных при 275 °С и 300 °С, УС имеет значения, меньшие 10°, что подтверждает супергидрофобные свойства данных покрытий. Для КП-1х и КП-2х даже при контактных углах, превышающих 150°, на большей части исследуемой поверхности были получены значения УС выше 10° (таблица 3.10). По-видимому, на отдельных участках таких покрытий присутствуют элементы морфологической гетерогенности (поры, не заполненные полимером, трещины, микродефекты), которые существенно увеличивают значение УС в случае, если капля контактирует с этим элементом. Этим можно объяснить сочетание значений КУ и УС, превышающих 150° и 10° соответственно.

Таблица 3.10 – Значения контактного угла и угла скатывания для образцов с различными видами покрытий

Вид покрытия	Контактный угол, °	Угол скатывания, °
Без покрытия	38 ± 1	–*
ПЭО-покрытие	49 ± 2	–
Температура обработки 250 °С		
КП-1х	143 ± 2	–
КП-2х	162 ± 2	23,0 ± 1,0
КП-3х	168 ± 3	19,0 ± 0,9
Температура обработки 275 °С		
КП-1х	156 ± 2	12,0 ± 0,6
КП-2х	169 ± 3	10,0 ± 0,4
КП-3х	171 ± 3	6,7 ± 0,3
Температура обработки 300 °С		
КП-1х	141 ± 2	–
КП-2х	146 ± 2	–
КП-3х	164 ± 2	7,0 ± 0,4

Примечание. В качестве тестовой жидкости использован 3%-й раствор NaCl.

* – угол скатывания измерялся только для покрытий, чей контактный угол был больше либо равен 150°.

Установлено, что наличие на поверхности композиционного покрытия фторполимера, имеющего низкую поверхностную энергию, и многомодальная шероховатость поверхности (рисунок 3.24) обеспечивают высокую гидрофобность образцов.

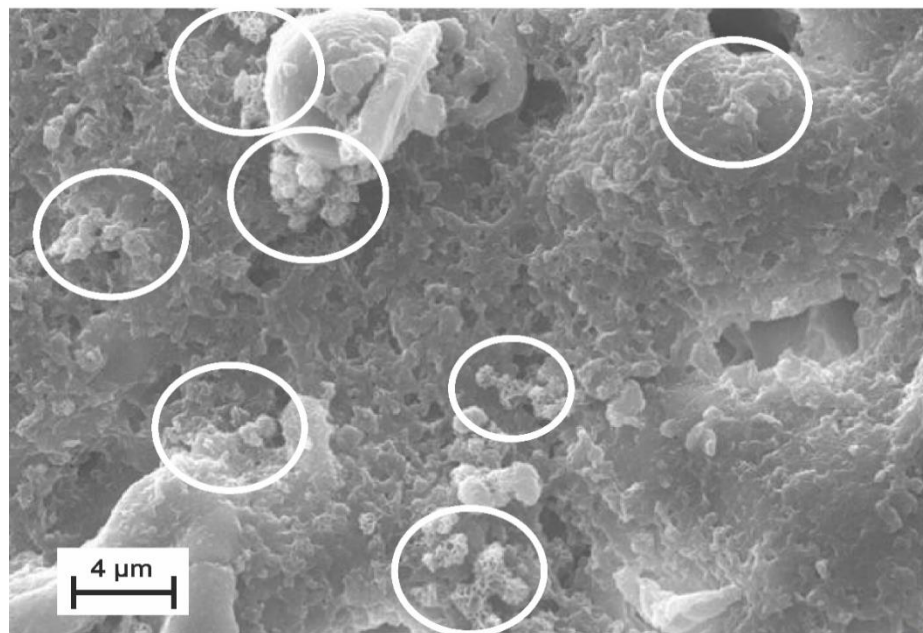


Рисунок 3.24 – СЭМ-изображение поверхности композиционных покрытий.

Отмечены области с многомодальной шероховатостью

Из вышесказанного следует, что композиционные покрытия, сформированные с применением раствора теломеров ТФЭ, обладают более низкими антикоррозионными характеристиками и износостойкостью в сравнении с полимерсодержащими слоями, полученными с использованием суспензии УПТФЭ (ср.: рисунки 3.5, 3.6, 3.12 и 3.17–3.23; таблицы 3.1, 3.5 и 3.7, 3.9), однако обладают более высокими гидрофобными свойствами (ср.: таблицы 3.6 и 3.10).

Таким образом, разработан новый метод формирования на магниевом сплаве МА8 защитных композиционных слоев путем плазменного электролитического оксидирования с последующей обработкой фторорганическими материалами. Определены и обоснованы оптимальные условия формирования полимерсодержащих покрытий. Наиболее высокие

защитные характеристики были получены у композиционных покрытий с четырехкратной обработкой УПТФЭ. Данные покрытия в сравнении с металлом без покрытия снижают ток коррозии и износ на 6 и 4 порядка соответственно.

Результат анализа изменений во времени импедансных спектров свидетельствует о наличии в составе композиционных покрытий, сформированных с применением УПТФЭ, незначительного количества частично запечатанных полимером пор. Однако количество подобных пор мало, так как снижение модуля импеданса после 24 ч выдержки в растворе NaCl незначительно. Тем не менее значение модуля импеданса для КП после 64 ч выдержки более чем на 2 порядка превышает значение данного параметра для базового ПЭО-покрытия.

Наиболее высокие гидрофобные свойства характерны для композиционных покрытий, сформированных с применением раствора теломеров ТФЭ при температурах обработки, равных 250 °С, 275 °С, 300 °С. Для подобных покрытий значения контактного угла достигают 171°, а угла скатывания – 7°.

ГЛАВА 4 КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ТИТАНЕ МАРКИ VT1-0

Низкая износостойкость титана и титановых сплавов, а также их способность разрушать в составе гальванопары другие металлы в коррозионно-активных средах приводит к необходимости поиска способов защиты данного материала и контактирующих с ним сплавов от неблагоприятного воздействия окружающей среды. Однако один из самых распространенных на сегодняшний день способов защиты – термическое оксидирование (ТО) – обладает определенными недостатками, которые были отмечены в литературном обзоре (глава 1): высокими энерго- и трудозатратами, отсутствием возможности повторного нанесения покрытия, высокой вероятностью брака. Недостатки метода ТО, а также возрастающие требования к качеству формируемых защитных слоев указывают на актуальность научной задачи поиска альтернативных способов создания и восстановления защитных свойств покрытий. Возможным способом решения данной задачи является применение метода плазменного электролитического оксидирования, в том числе для восстановления защитных характеристик покрытий на изделиях из титана, ранее бывших в употреблении, с последующим формированием композиционного полимерсодержащего слоя. Подобные покрытия обладают более высокими защитными характеристиками как в сравнении с титаном, так и в сравнении с базовым ПЭО-покрытием [139, 248].

Одной из задач данной работы являлась разработка способа восстановления защитных характеристик покрытий на бывших в эксплуатации изделиях из титана с использованием плазменного электролитического оксидирования.

4.1 Восстановление защитных свойств покрытий на бывших в эксплуатации изделиях из титана

Предварительно на образцы из технически чистого титана было нанесено покрытие методом ТО (см. раздел 2.1.1.1). Процесс плазменного электролитического оксидирования осуществлялся с использованием режима,

сочетающего две последовательные монополярные потенциодинамические стадии: подъем напряжения от 80 В до 500 В со скоростью 5,25 В/с и последующее плавное его снижение до 300 В со скоростью 0,22 В/с (см. раздел 2.2.1.2). Использование данного режима ПЭО позволило не только реализовать на границе раздела электролит / оксидная пленка плазменные разряды, без которых невозможно формирование ПЭО-покрытия, но и уменьшить количество и размер пор в полученном слое [249, 250].

С целью моделирования износа поверхностного слоя до металла в процессе эксплуатации на покрытие, сформированное методом ТО, наносился дефект. Внешний вид ТО-покрытия до и после нанесения дефекта представлен на рисунках 4.1а и 4.1б соответственно. В результате обработки ТО-покрытия с дефектом методом плазменного электролитического оксидирования (рисунок 4.1в) визуально наблюдается восстановление защитного поверхностного слоя. В месте нанесенного дефекта образуется покрытие серого цвета с развитой морфологией, характерной для ПЭО-слоев [151, 157, 192].

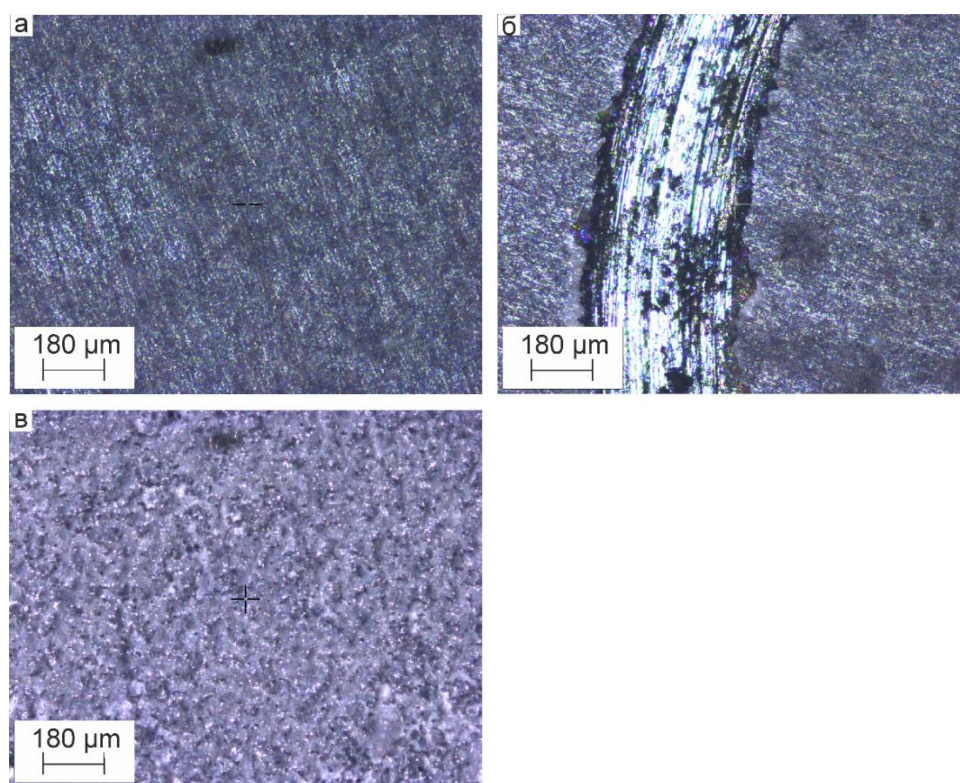


Рисунок 4.1 – Оптические изображения ТО-покрытия до нанесения дефекта (а), после нанесения дефекта (б) и ТО+ПЭО-покрытия (в)

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 4.2а) в сравнении с ПЭО-слоем (рисунок 4.2б). 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 [251]. В случае процесса ПЭО плазменные разряды после затухания оставляют поры и другие микродефекты, хорошо различимые на рисунке 4.2б. Развитая морфология поверхностного слоя, представленного на рисунке 4.2б, также свидетельствует о полной переработке слоя термического покрытия в процессе ПЭО. Это указывает на правильность подбора режима оксидирования.

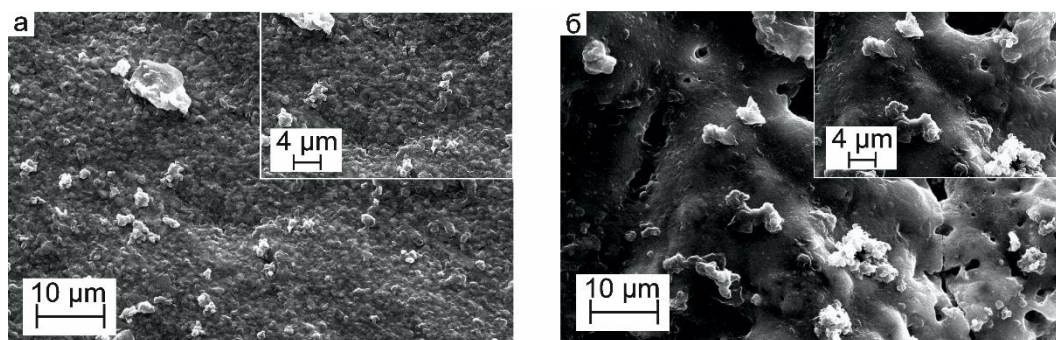
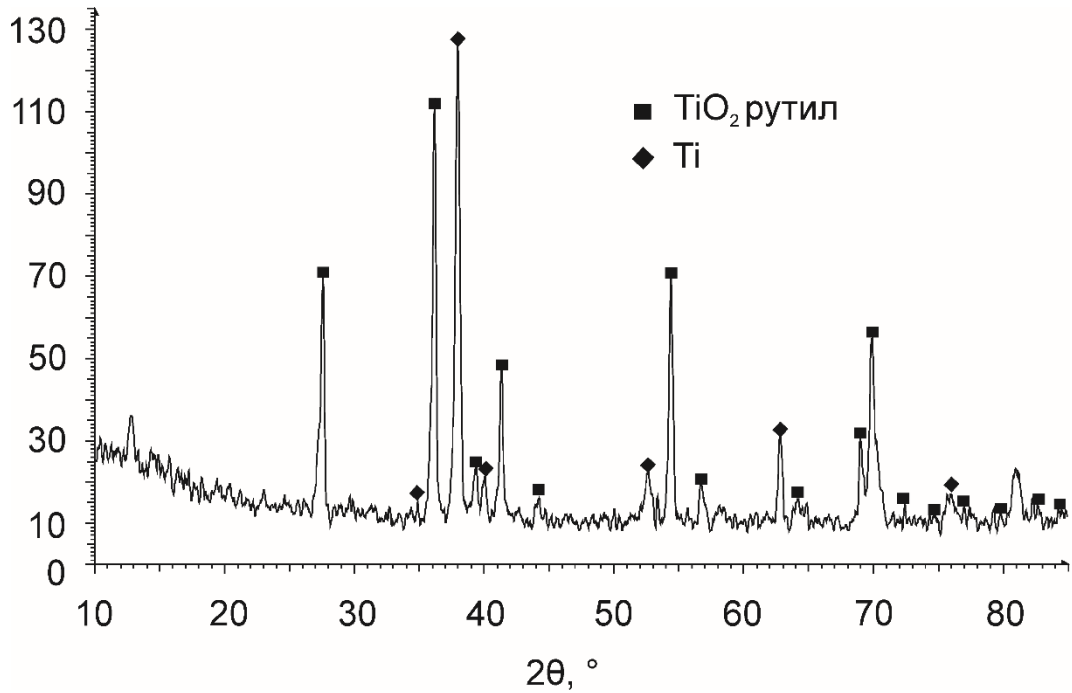
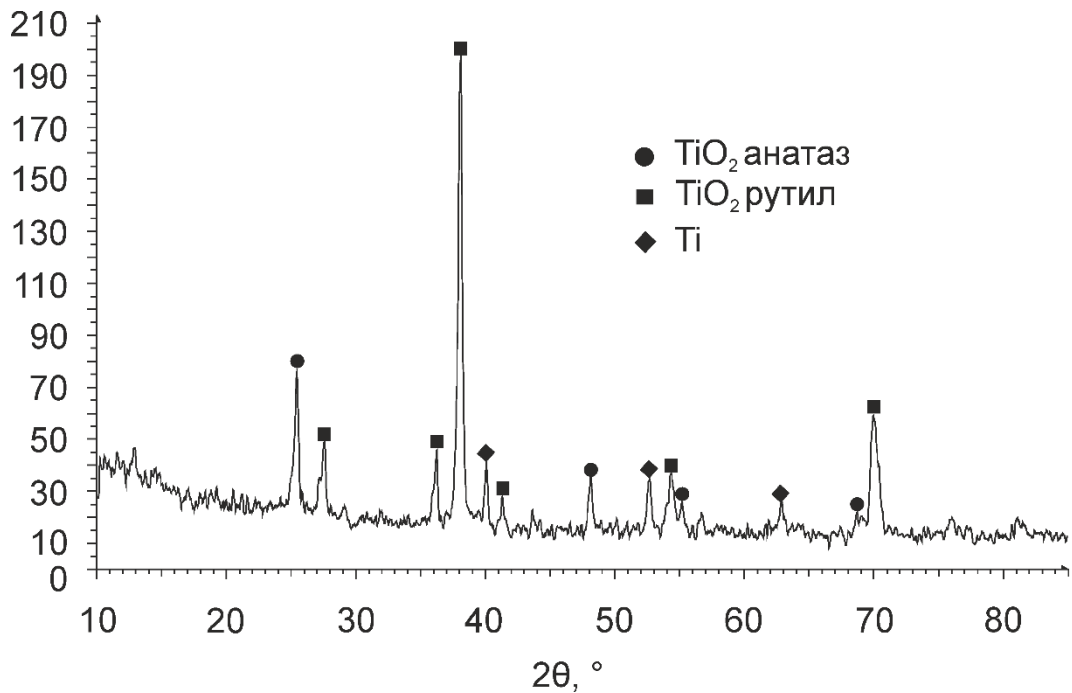


Рисунок 4.2 – СЭМ-изображения ТО-покрытия (а) и ТО+ПЭО-покрытия (б)

Данные рентгенофазового анализа (рисунки 4.3 и 4.4) свидетельствуют о различии фазового состава покрытий, полученных методом ТО и в результате последующей переработки слоя термического оксида методом ПЭО (ТО+ПЭО-покрытие). Согласно результатам РФА, в состав ТО-покрытия входит рутильная модификация TiO_2 (рисунок 4.3), наличие которой обусловлено высокой температурой ($800\text{ }^\circ\text{C}$) и длительностью обработки (1 ч) исходных образцов титана. Это полностью согласуется с данными работы [251].

Рисунок 4.3 – Дифрактограмма образца с TiO₂-покрытиемРисунок 4.4 – Дифрактограмма образца с TiO₂+PZO-покрытием

После обработки слоя термического оксида методом ПЭО в составе покрытия была обнаружена метастабильная фаза диоксида титана – анатаз (рисунок 4.4). Наличие данной фазы характерно для ПЭО-покрытий, получаемых

на титане и титановых сплавах, и связано с механизмом протекания процесса плазменного электролитического оксидирования [251]. Несмотря на высокую температуру плазменных разрядов (до 10 000 °С) [105, 118], 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 TiO₂. Таким образом, данные РФА (рисунки 4.3, 4.4) подтверждают переработку слоя термического оксида в результате процесса ПЭО.

Наличие на дифрактограммах линий металлического титана (рисунки 4.3, 4.4) объясняется низкой поглощающей способностью ПЭО-слоя и проникновением рентгеновских лучей до подложки в процессе проведения анализа.

Согласно анализу данных, полученных методом потенциодинамической поляризации (рисунок 4.5), ТО-покрытие незначительно увеличивает поляризационное сопротивление R_p и несущественно снижает плотность тока коррозии I_c (таблица 4.1) в сравнении с образцом без покрытия.

Таблица 4.1 – Коррозионные характеристики образцов с различными видами поверхностной обработки

Вид покрытия	E_c , В	I_c , А/см ²	R_p , Ом·см ²
Без покрытия	–0,34	$7,0 \cdot 10^{-9}$	$3,4 \cdot 10^6$
ТО-покрытие	–0,17	$6,7 \cdot 10^{-9}$	$4,6 \cdot 10^6$
ТО-покрытие с дефектом	–0,22	$7,8 \cdot 10^{-9}$	$3,7 \cdot 10^6$
ТО+ПЭО-покрытие	–0,15	$4,7 \cdot 10^{-9}$	$7,3 \cdot 10^6$

После нанесения дефекта на поверхность ТО-покрытия происходит заметное снижение антикоррозионных характеристик защитного слоя (рисунок 4.5, таблица 4.1), 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 4.1). Потенциал свободной коррозии E_c также снижается после

нанесения дефекта и имеет промежуточные значения между потенциалами свободной коррозии материала без покрытия и ТО-покрытия, что также является следствием нарушения целостности первоначального поверхностного слоя (рисунок 4.5, таблица 4.1).

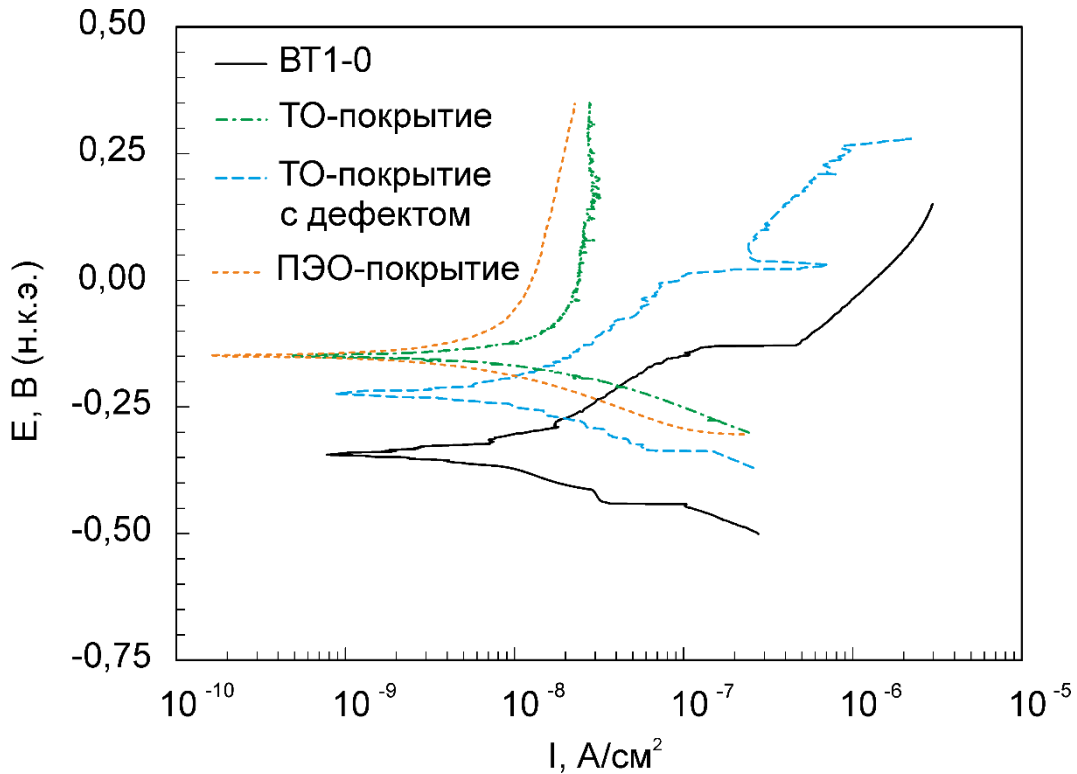


Рисунок 4.5 – Поляризационные кривые образцов с различными видами поверхностной обработки

Последующая модификация покрытия методом ПЭО позволяет увеличить значения R_p и снизить I_c в 1,4 раза в сравнении с ТО-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 4.5, таблица 4.1) 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 антикоррозионные свойства защитного слоя.

Поведение заряда на границе раздела покрытие / электролит для титана марки ВТ1-0 без покрытия, с ТО-покрытием, ТО-покрытием с дефектом и ТО+ПЭО-покрытием было изучено методами электрохимической импедансной спектроскопии (рисунок 4.6).

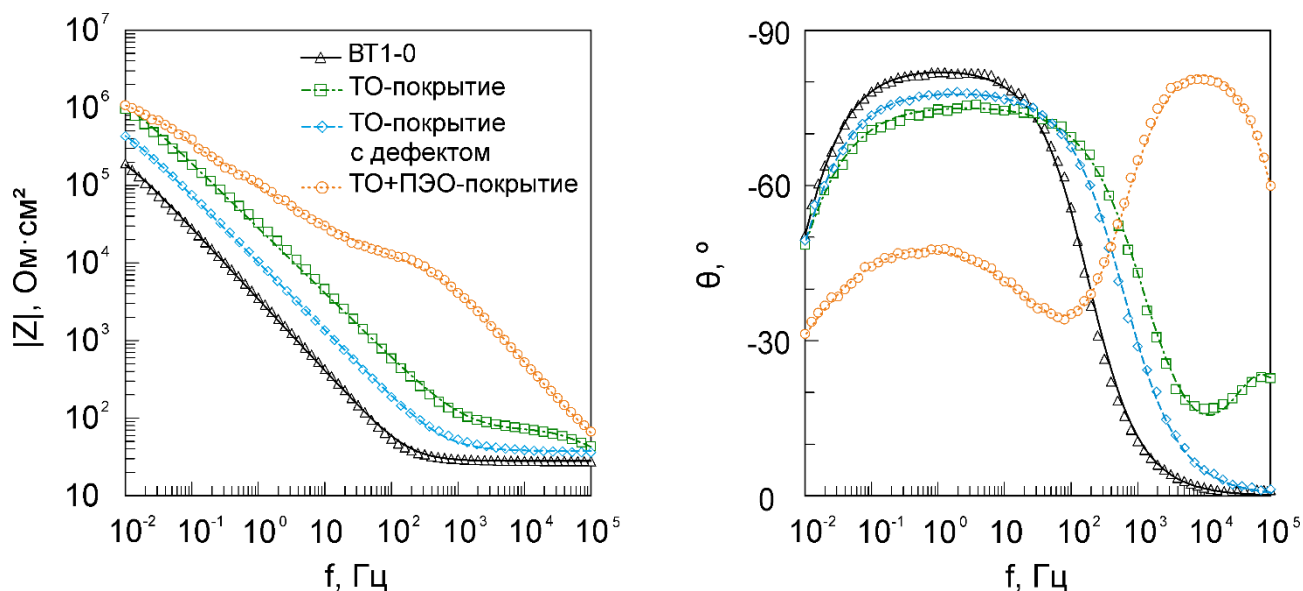


Рисунок 4.6 – Диаграммы Бode (изменение модуля импеданса $|Z|$ (а) и фазового угла θ (б) от частоты f) для образцов без покрытия и после различной поверхностной обработки

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 4.6б). 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 3.7а).

Для образцов со слоем термического оксида на поверхности зависимость фазового угла θ от частоты 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 4.6б). Наличие данных перегибов на графике обусловлено строением ТО-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 беспористый подслой ТО-покрытия (рисунок 4.6б). Для описания спектра данного покрытия применялась двух- $R-CPE$ -цепочечная ЭЭС, аналогичная использованной при описании спектров ПЭО-покрытий на магниевом сплаве МА8 (рисунок 3.7б).

Спектр для образца с ТО-покрытием, целостность которого была нарушена, аналогичен спектру технически чистого титана (рисунок 4.6б) и 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 фазового угла θ от частоты f для ТО-покрытий с дефектом описывалась с применением одно- $R-CPE$ -цепочечной ЭЭС.

У спектра ТО+ПЭО-покрытий фиксируется наличие двух временных констант, расположенных в области высоких и низких частот (рисунок 4.6б). 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 ТО+ПЭО-покрытии. Подобная зависимость описывалась с использованием двух- $R-CPE$ -цепочечной ЭЭС (рисунок 3.7б).

Согласно представленным на рисунке 4.6 и в таблице 4.2 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 ТО-покрытия снижает его величину более чем в 2 раза. Последующая обработка ТО-покрытия с дефектом методом ПЭО позволяет не только восстановить защитные характеристики поверхностного слоя, но и улучшить их (для ТО+ПЭО-покрытия величина модуля импеданса достигает значений $1,1 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$) (рисунок 4.6, таблица 4.2). Данные ЭИС (рисунок 4.6, таблица 4.2) хорошо согласуются с данными, полученными методом потенциодинамической поляризации (рисунок 4.5, таблица 4.1).

Исходя из данных таблицы 4.2, для ТО+ПЭО-покрытий параметр R_1 (сопротивление внешнего пористого слоя) выше, а параметр Q_1 (аналог емкости) ниже, чем для ТО-покрытия, что, по-видимому, является следствием увеличения общей толщины покрытия. Для ТО+ПЭО-покрытий в сравнении с ТО-покрытиями наблюдается также незначительное повышение R_2 и снижение Q_2 (сопротивление и аналог емкости беспористого подслоя покрытий соответственно) (таблица 4.2). Вероятно, вклад беспористого подслоя в общие защитные характеристики для ТО-покрытий выше, чем для ТО+ПЭО-покрытий, на что указывает и разница в значениях коэффициента n_2 (для ТО-покрытий n_2 выше в 1,4 раза) (таблица 4.2).

Следует также отметить, что нарушение целостности слоя термического оксида снижает значения R_2 и увеличивает Q_2 (таблица 4.2). 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 4.2).

Для ТО-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 ТО-покрытия с дефектом части неразрушенного слоя термического оксида, повышающего защитные характеристики.

Таблица 4.2 – Расчетные параметры элементов ЭЭС для образцов с различными видами поверхностной 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	
			Q_1 , Ом ⁻¹ ·см ⁻² ·с ⁿ	n_1		Q_2 , Ом ⁻¹ ·см ⁻² ·с ⁿ	n_2
Без покрытия	$1,9 \cdot 10^5$	–	–	–	$3,4 \cdot 10^5$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	0,92
ТО-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
ТО-покрытие с дефектом	$4,3 \cdot 10^5$	–	–	–	$8,6 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,87
ТО+ПЭО-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

В таблице 4.3 представлены значения основных параметров микротвердости и упругопластических свойств металла без покрытия, ТО-покрытия и ПЭО-покрытия, сформированного на образце после термического оксидирования и создания на его поверхности дефекта.

Таблица 4.3 – Микротвердость и упругопластические свойства образцов с различными видами поверхностной обработки

Параметр	Без покрытия	Тип покрытия	
		ТО-покрытие	ТО+ПЭО-покрытие
Глубина проникновения индентора, мкм	$2,39 \pm 0,10$	$1,76 \pm 0,07$	$2,22 \pm 0,09$
Микротвердость, ГПа	$2,0 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,1$
Модуль Юнга, ГПа	107 ± 4	127 ± 6	103 ± 5

На основе этих данных можно говорить о некотором снижении микротвердости и модуля Юнга у ТО+ПЭО-покрытий по сравнению с покрытиями, полученными термическим оксидированием. 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 – на 0,46 мкм (рисунок 4.7, таблица 4.3). В сравнении же с материалом без покрытия формируемое ПЭО-покрытие обладает большей микротвердостью, на что указывает и меньшая глубина проникновения индентора (рисунок 4.7, таблица 4.3).

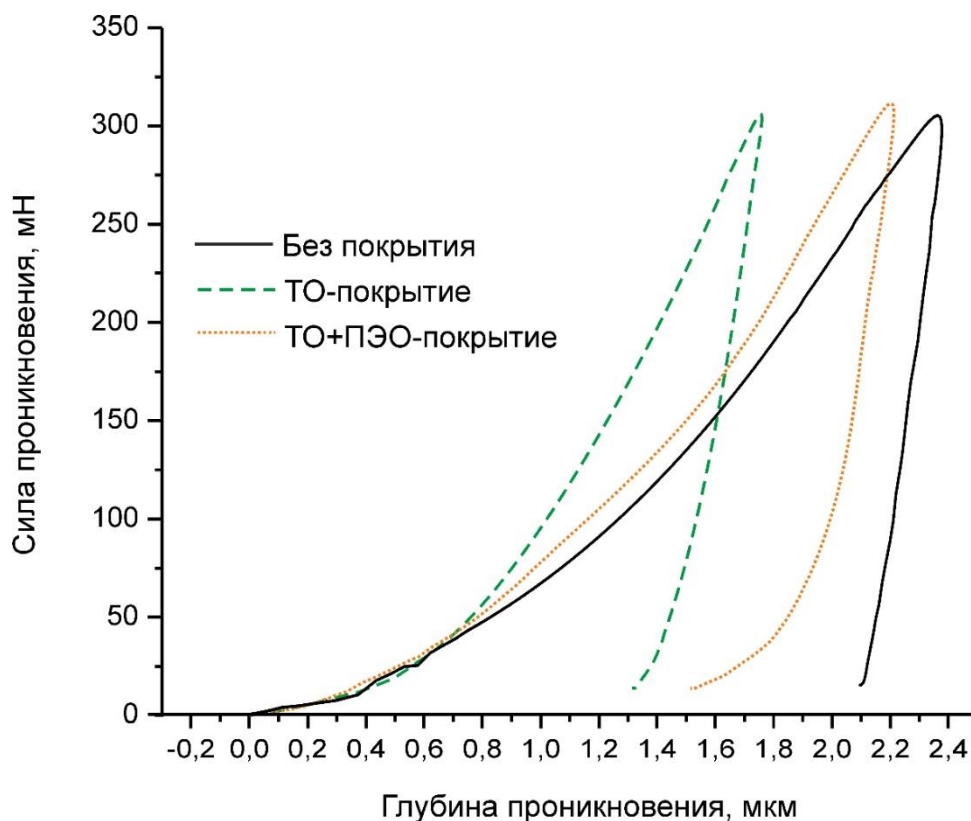


Рисунок 4.7 – Зависимость силы проникновения индентора от глубины проникновения для образцов с различными видами поверхностной обработки

Таким образом, несмотря на снижение микротвердости поверхностных слоев после последовательного термического и плазменного электролитического оксидирования, полученные покрытия обладают повышенной твердостью по сравнению с неоксидированным титаном.

Трибологические испытания исследуемых образцов (рисунок 4.8) выявили некоторые различия в поведении покрытий, полученных различными способами, в процессе износа.

На начальной стадии вне зависимости от вида покрытия значения коэффициента трения поднимаются до 0,80–0,85. Для ТО+ПЭО-покрытия достижение максимальных значений коэффициента трения происходит быстрее (в течение 10 оборотов), чем для ТО-покрытия (1000 оборотов).

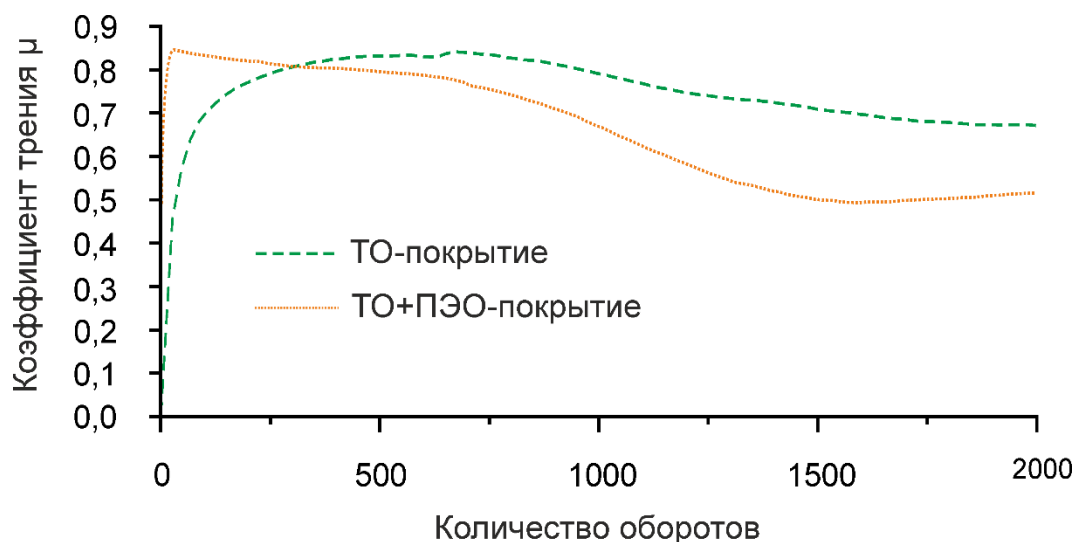


Рисунок 4.8 – Зависимость коэффициента трения от количества оборотов для образцов с различными видами поверхностной обработки

На второй стадии коэффициент трения снижается до значений около 0,70 и 0,55 для ТО-покрытия и ТО+ПЭО-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 ТО-покрытия. В случае ТО+ПЭО-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 4.8).

Анализ данных об износостойкости формируемых покрытий свидетельствует о снижении износостойкости ТО+ПЭО-покрытий в сравнении с покрытиями, полученными методом ТО (таблица 4.4). Как и в случае с микротвердостью, подобные различия обусловлены фазовым составом и морфологией формируемых поверхностных слоев.

Таблица 4.4 – Износ образцов с различными видами поверхностной обработки

Вид покрытия	Износ, мм ³ /(Н·м)
ТО-покрытие	$(2,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$
ТО+ПЭО-покрытие	$(1,00 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$

Однако ресурс износа ТО+ПЭО-покрытия (время до полного разрушения защитного слоя) сопоставим с ресурсом износа слоя термического оксида, что связано с механизмом износа ТО+ПЭО-покрытия, а именно с работой верхнего пористого слоя этого покрытия в качестве твердой смазки.

4.2 Формирование композиционных покрытий на бывших в эксплуатации изделиях из титана

Проведенные исследования продемонстрировали эффективность применения метода плазменного электролитического оксидирования для восстановления защитных свойств ТО-покрытий на изделиях, бывших в эксплуатации. Вместе с тем формируемые ПЭО-слои, обладающие наилучшими среди исследованных на титане слоев антикоррозионными характеристиками, в сравнении с ТО-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 (рисунок 4.2б), с целью повышения защитных характеристик слоя на образцах с ПЭО-покрытиями был сформирован композиционный слой по методике, приведенной в разделе 2.2.1.3, т.е. с помощью одно- (КП-1х), дву- (КП-2х) и трехкратного (КП-3х) нанесения УПТФЭ [252].

Анализ поляризационных кривых (рисунок 4.9) полученных композиционных покрытий свидетельствует о существенном влиянии кратности обработки полимером базового ПЭО-слоя на защитные характеристики покрытия (таблица 4.5).

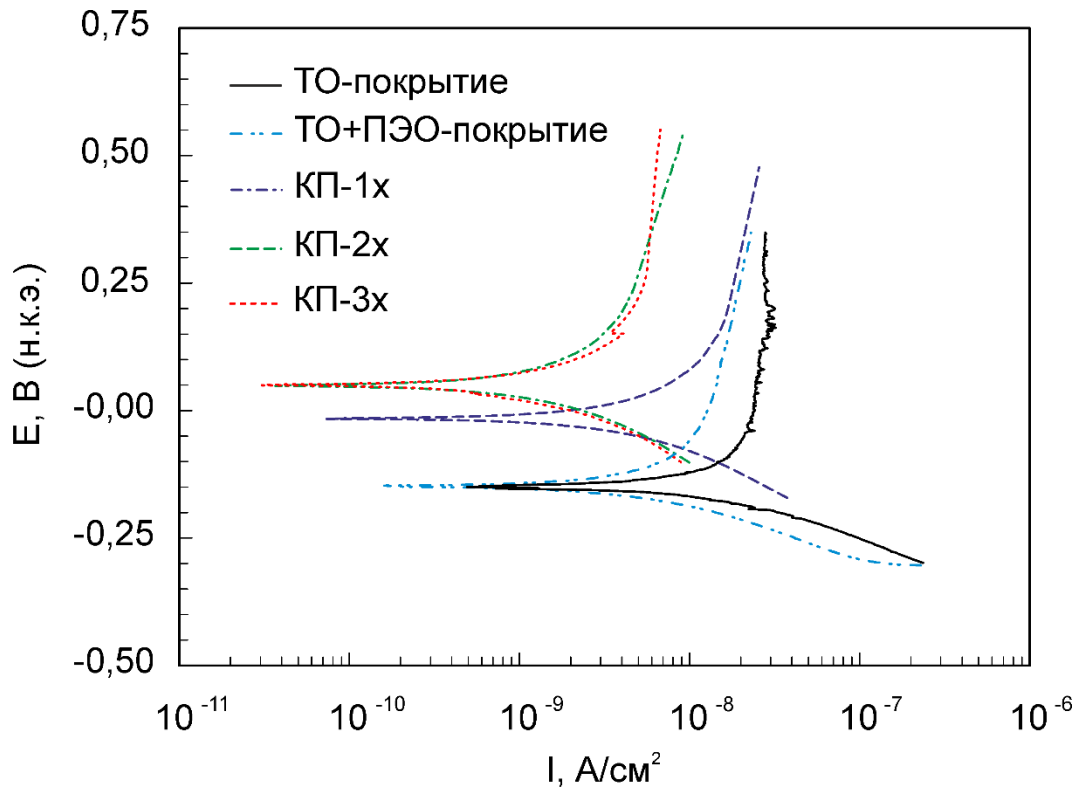


Рисунок 4.9 – Поляризационные кривые образцов с различными видами поверхностной обработки

Таблица 4.5 – Коррозионные характеристики образцов с различными покрытиями

Вид покрытия	E_c , В	I_c , А/см ²	R_p , Ом·см ²
Без покрытия	-0,34	$7,0 \cdot 10^{-9}$	$3,4 \cdot 10^6$
ТО-покрытие	-0,17	$6,7 \cdot 10^{-9}$	$4,6 \cdot 10^6$
ТО+ПЭО-покрытие	-0,15	$4,7 \cdot 10^{-9}$	$7,3 \cdot 10^6$
КП-1х	-0,02	$3,9 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^7$
КП-2х	0,05	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$3,3 \cdot 10^7$
КП-3х	0,05	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$3,5 \cdot 10^7$

При однократном нанесении фторполимера коррозионные характеристики меняются незначительно (рисунок 4.9, таблица 4.5) в сравнении с ТО+ПЭО-покрытием. Это связано с малым количеством покрытых полимером участков на поверхности ПЭО-слоя и, как следствие, наличием незаполненных пор в композиционном слое при однократной обработке УПТФЭ. При двукратном

нанесении плотность тока коррозии I_C существенно снижается, а поляризационное сопротивление R_p повышается более чем в 3 раза в сравнении с ТО+ПЭО-покрытием, не обработанным полимером (таблица 4.5). Дальнейшее увеличение кратности нанесения не приводит к пропорциональному повышению защитных характеристик (рисунок 4.9, таблица 4.5). Для образца КП-3х плотность тока коррозии I_C ниже, а поляризационное сопротивление R_p выше в 3,5–4,8 раза в сравнении с ТО+ПЭО-покрытием (рисунки 4.6 и 4.9, таблица 4.5). В сравнении с титаном без покрытия значение плотности тока коррозии уменьшилось в 5 раз. Потенциал свободной коррозии E_C вырос до 0,05 В, что связано с увеличением сплошности композиционного покрытия при нанесении полимера (рисунок 4.9, таблица 4.5).

Данные, полученные методом электрохимической импедансной спектроскопии, приведены в виде диаграмм Боде (рисунок 4.10). На основе интерпретации результатов ЭИС можно сделать вывод, что зависимость фазового угла θ от частоты 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 3.7в) [241, 253]. Следует отметить, что характер представленной зависимости меняется в соответствии с кратностью обработки базового ПЭО-слоя фторполимерным материалом.

Для КП-1х первая временная константа на графике зависимости фазового угла θ от частоты f (рисунок 4.10б) 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 базового ТО+ПЭО-слоя [108] (рисунок 3.7в). 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 подслой в ПЭО-покрытии (рисунки 3.7в, 4.10б). Экстремум на низкочастотном участке диаграммы Боде (рисунок 4.10б) для КП-1х 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 3.7в) отвечает элемент R_3-CPE_3 .

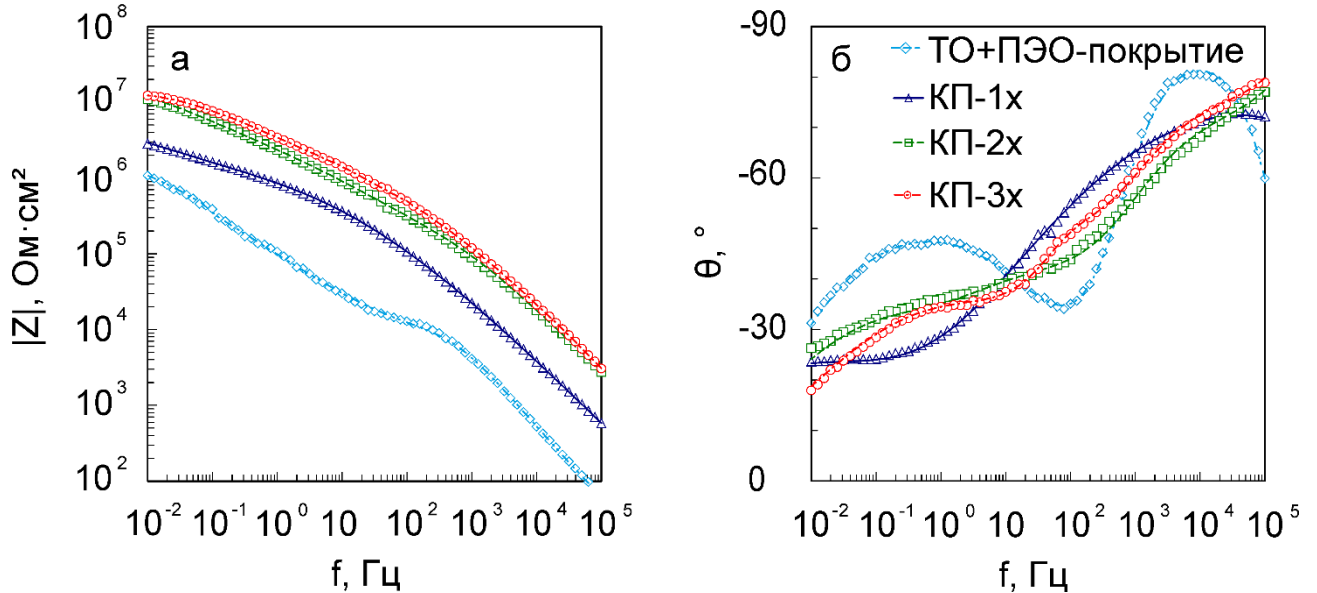


Рисунок 4.10 – Диаграммы Бode для образцов после различной поверхностной обработки. Для сравнения представлены данные для базового ТО+ПЭО-покрытия

Зависимости фазового угла θ от частоты f для композиционных слоев с двумя и трехкратным нанесением УПТФЭ схожи с зависимостью, представленной для КП с однократным нанесением (рисунок 4.10б). На графике присутствуют перегибы в области высоких частот с максимумами $\theta -76^\circ$ и -79° , в области средних частот от 1 до 80 Гц и от 10 до $6 \cdot 10^2$ Гц – для КП-2х и КП-3х соответственно. Третья временная константа проявляется в низкочастотной части спектра – от 10^{-2} до 10 Гц. Наличие на графиках этих временных констант объясняется теми же причинами, что и для КП-1х.

В таблице 4.6 приведены значения модуля импеданса $|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$ и расчетные параметры ЭЭС для КП с различной кратностью обработки полимером. Значения $|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$ (рисунок 4.10а, таблица 4.6) согласуются с данными потенциодинамической поляризации (рисунок 4.9). 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 4.6). Динамика изменения значений параметров R_2 и Q_2 свидетельствует о возрастании толщины беспористого подслоя композиционного покрытия, что связано с осаждением части полимера на дне пор. С увеличением кратности нанесения КП также повышаются значения R_3 и снижаются значения Q_3 (таблица 4.6) – параметров, характеризующих запечатанное пространство между полимерной пробкой и дном поры.

Приведенные в таблице 4.6 значения коэффициента n_3 указывают на наличие в композиционном покрытии малого количества частично заполненных полимером пор, в которые в дальнейшем проникает электролит. Данная гипотеза хорошо согласуется с результатами электрохимической импедансной спектроскопии (рисунок 4.10б): 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 полимером порах, в которые в дальнейшем возможно проникновение электролита, может быть также описан с использованием импеданса Варбурга, как указано в работе [242].

Таблица 4.6 – Расчетные параметры элементов ЭЭС для образцов с различными видами поверхностной обработки

Вид покрытия	$Z_{f \rightarrow 0} \Gamma_{\text{ц}}$ $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$	R_1 , $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$	CPE_1		R_2 , $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$	CPE_2		R_3 , $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$	CPE_3	
			Q_1 , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$	n_1		Q_2 , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$	n_2		Q_3 , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$	n_3
ТО+ПЭО- 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	–	–	–
КП-1х	$2,8 \cdot 10^6$	$9,4 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	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
КП-2х	$1,1 \cdot 10^7$	$1,9 \cdot 10^5$	$7,2 \cdot 10^{-9}$	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
КП-3х	$1,2 \cdot 10^7$	$2,6 \cdot 10^5$	$4,3 \cdot 10^{-9}$	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

Результаты трибологических испытаний (рисунок 4.11) дали возможность оценить влияние внедрения частиц ультрадисперсного политетрафторэтилена на износостойкость образца и его антифрикционные свойства.

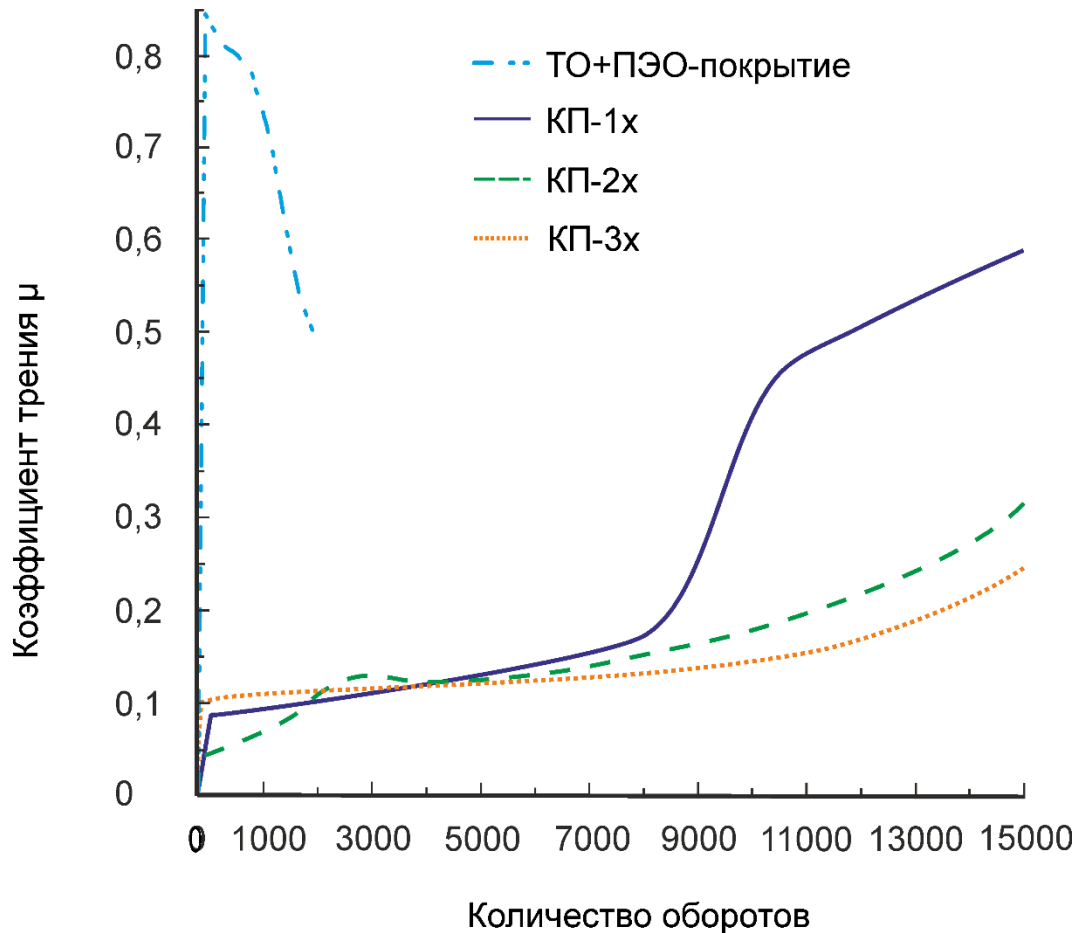


Рисунок 4.11 – Зависимость коэффициента трения от количества оборотов для образцов после различной поверхностной обработки

Как показывают представленные на рисунке 4.11 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 КП-3х (рисунок 4.11). Затем наступает истирание ПЭО-слоя с внедренными в него частицами УПТФЭ. Данный этап ярко выражен для КП-1х и длится в течение 2000 оборотов (с 9000 до 11 000 оборотов). Для КП-2х и КП-3х этот этап выражен в меньшей степени и характеризуется подъемом значений коэффициента трения до 0,30, тогда как для КП-1х он возрастает до 0,47 (рисунок 4.11). Третий этап – полное истирание покрытия – для КП-1х наблюдался при 15 000 оборотов (рисунок 4.11). Для КП-2х и КП-3х 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 базовым ТО+ПЭО-покрытием (рисунок 4.11), 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 (рисунок 4.11).

Согласно данным об износостойкости образцов (таблица 4.7), однократное введение фторполимера в состав базового покрытия снижает износ образцов более чем в 1,4 раза в сравнении с образцами после ТО и в 5 раз в сравнении с образцами после ТО+ПЭО. После двукратной обработки образца в суспензии УПТФЭ износостойкость повышается непропорционально: износ ниже в 1,6 и в 5,6 раза в сравнении с ТО- и базовым ТО+ПЭО-покрытием соответственно (таблица 4.7).

Трехкратное нанесение УПТФЭ снижает износ композиционного слоя более чем в 3 раза в сравнении с ТО-покрытием и более чем на порядок в сравнении с базовым ТО+ПЭО-покрытием (таблица 4.7). Это связано с тем, что слои полимера

за счет собственного низкого коэффициента трения позволяют снизить нагрузку на образец, тем самым предотвращая разрушение покрытия.

Таблица 4.7 – Износ образцов с различными видами поверхностной обработки

Вид покрытия	Износ, $\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$
ТО-покрытие	$(2,92 \pm 0,11) \cdot 10^{-4}$
ТО+ПЭО-покрытие	$(1,00 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$
КП-1х	$(2,03 \pm 0,12) \cdot 10^{-4}$
КП-2х	$(1,84 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$
КП-3х	$(9,61 \pm 0,32) \cdot 10^{-5}$

Таким образом, в результате проведенных экспериментов методом плазменного электролитического оксидирования были успешно восстановлены защитные свойства ТО-покрытия (токи коррозии снизились в 1,6 раза в сравнении с ТО-покрытием с дефектом) на образцах из технически чистого титана марки ВТ1-0, целостность которого была нарушена в ходе эксплуатации. При этом наблюдалось незначительное снижение ряда механических свойств, таких как микротвердость и износостойкость восстановленного покрытия, в сравнении со слоем термического оксида. Это обусловлено присутствием анатаза в ТО+ПЭО-покрытии.

Дальнейшее формирование на образцах с ПЭО-слоем композиционных полимерсодержащих покрытий с применением УПТФЭ снижает токи коррозии в 3 раза в сравнении с ПЭО-покрытием, а также повышает износостойкость в 3 раза в сравнении с ТО-покрытием. Формируемые композиционные слои обладают антифрикционными свойствами.

Технология восстановления защитных свойств покрытия, целостность которого была нарушена в ходе эксплуатации, была внедрена на ОАО «Дальневосточный завод "Звезда"» (см. акт внедрения в Приложении).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан способ формирования композиционных полимерсодержащих слоев на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования с последующим внедрением в состав покрытия ультрадисперсного политетрафторэтилена из специально приготовленной суспензии методом окунания (dip-coating method) и дальнейшей термической обработкой. Формируемые покрытия снижают токи коррозии на 3 порядка ($I_C = 5,4 \cdot 10^{-11}$ А/см²) в сравнении с базовым ПЭО-покрытием ($I_C = 2,5 \cdot 10^{-7}$ А/см²) и на 6 порядков – 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 на 3 порядка – до значений $(7,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$ мм³/(Н·м) в сравнении с базовым ПЭО-слоем $((1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ мм³/(Н·м)).

2. Установлено, что полученные композиционные покрытия устойчивы к атмосферной морской коррозии. Коррозионные разрушения не наблюдались в течение трехлетних натуральных испытаний образцов с композиционными слоями. Защитные свойства композиционных слоев обусловлены внедрением политетрафторэтилена в поры покрытия, запечатыванием пор и формированием на поверхности базового ПЭО-покрытия бездефектного слоя.

3. Предложен способ формирования композиционных полимерсодержащих покрытий на магниевом сплаве МА8 с использованием плазменного электролитического оксидирования и раствора теломеров тетрафторэтилена. Подобраны кратность нанесения, температура термической обработки образцов с целью формирования композиционных покрытий с максимально возможными защитными свойствами. Полученные покрытия снижают токи коррозии на 2 порядка ($I_C = 1,4 \cdot 10^{-9}$ А/см²) в сравнении с базовым ПЭО-покрытием ($I_C = 2,4 \cdot 10^{-7}$ А/см²) и на 4 порядка в сравнении с магниевым сплавом без покрытия ($I_C = 5,3 \cdot 10^{-5}$ А/см²). Композиционные покрытия снижают износ на 3 порядка (до значений $(5,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$ мм³/(Н·м)) в сравнении с базовым ПЭО-покрытием $((1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ мм³/(Н·м)). Определены стадии истирания поверхностного слоя в зависимости от вида его обработки.

4. Разработаны режимы плазменного электролитического оксидирования на титане ВТ1-0 с термическим оксидом на поверхности для восстановления защитных характеристик покрытия, целостность которого была нарушена в ходе эксплуатации. Установлено, что последующее формирование на образцах с ПЭО-слоями композиционных полимерсодержащих покрытий с применением УПТФЭ снижает токи коррозии в 3 раза ($I_C = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ А/см}^2$) в сравнении с покрытием, полученным с использованием последовательно термического (ТО) и плазменного электролитического оксидирования ($I_C = 4,7 \cdot 10^{-9} \text{ А/см}^2$), а также снижает износ в 3 раза ($(9,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$) в сравнении с ТО-покрытием ($(2,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$). Формируемые поверхностные слои обладают антифрикционными свойствами. Технология восстановления защитных свойств покрытия, целостность которого была нарушена в ходе эксплуатации, была внедрена на ОАО «Дальневосточный завод "Звезда"».

5. Установлено, что композиционные покрытия, сформированные с использованием УПТФЭ, обладают гидрофобными свойствами (контактный угол достигает 140°), а сформированные с применением раствора теломеров ТФЭ – супергидрофобными: контактный угол и угол скатывания достигают значений 171° и 7° соответственно. Показано, что супергидрофобные свойства являются следствием многомодальной шероховатости поверхности покрытий, формируемой в результате агрегации частиц фторорганического материала.

Список сокращений и обозначений

БТА	бензотриазол
ГМТ	геомодификатор трения
ДТА	дифференциальный термический анализ
КП	композиционное покрытие
КСТ	камера соляного тумана
КУ	контактный угол
ПТФЭ	политетрафторэтилен
ПЭО	плазменное электролитическое оксидирование
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ТО	термическое оксидирование
ТО+ПЭО	покрытие, сформированное методом плазменного электролитического оксидирования на слое термического оксида
ТФЭ	тетрафторэтилен
УПТФЭ	ультрадисперсный политетрафторэтилен
УС	угол скатывания
ЭДТА	этилендиаминтетраацетат
ЭЗМА	электронно-зондовый микроанализ
ЭИС	электрохимическая импедансная спектроскопия
ЭЭС	эквивалентная электрическая схема
ЭХЗ	электрохимическая защита
СРЕ	constant phase element
SBF	раствор, имитирующий плазму крови человека (simulation body fluid)
C_a	степень анодного контроля
d	глубина проникновения индентора в образец
E	модуль упругости

E_C	потенциал коррозии
F	приложенная нагрузка
j	мнимая единица
H	микротвердость
НВ	твердость
I	ток
I_C	плотность тока коррозии
L	прилагаемое усилие; длина окружности трека истирания
N	длина пробега
n	экспоненциальный коэффициент
P	значение скорости износа
p	давление Лапласа
Q	частотно независимый параметр
R_P	поляризационное сопротивление
r_1, r_2	радиусы кривизны
S	площадь сечения канала износа
T	время
U, V	напряжение
$\Delta V_{\text{образца}}$	потеря объема образца при испытании
$Z_{\text{СРЕ}}$	импеданс СРЕ
α	константа, зависящая от формы индентора
β_a	константа тафелевской зависимости анодного участка поляризационной кривой
β_c	константа тафелевской зависимости катодного участка поляризационной кривой
δ	относительное удлинение

μ	коэффициент трения
σ	поверхностное натяжение
σ_B	временное сопротивление
σ_L	поверхностное натяжение жидкости
σ_S	свободная энергия твердой поверхности
σ_{SL}	межфазное натяжение между жидкостью и твердым телом
$\sigma_{0,2}$	предел текучести
ω	угловая частота

Список литературы

1. Koch G.H., Brongers M.P.H., Thompson N.G., Virmani Y.P., Payer J.H. Corrosion costs and preventive strategies in the United States: Supplement to Materials Performance. 2002. – 12 p.
2. Darband G.B., Aliofkhaezrai M., Hamghalam P., Valizade N. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications // Journal of Magnesium and Alloys. 2017. V. 5. P. 74–132.
3. Cheng Y.L., Peng Z.M., Wua X.Q., Cao J.H., Skeldon P., Thompson G.E. A comparison of plasma electrolytic oxidation of Ti-6Al-4V and Zircaloy-2 alloys in a silicate-hexametaphosphate electrolyte // Electrochimica Acta. 2015. V. 165. P. 301–313.
4. Ono S., Moronuki S., Mori Y., Koshi A., Liao J.S., Asoh H. Effect of electrolyte concentration on the structure and corrosion resistance of anodic films formed on magnesium through plasma electrolytic oxidation // Electrochimica Acta. V. 240. P. 415–423.
5. Alabbasi A., Mehjabeen A., Kannan M.B., Ye Q.S., Blawert C. Biodegradable polymer for sealing porous PEO layer on pure magnesium: An in vitro degradation study // Applied Surface Science. 2014. V. 301. P. 463–467.
6. Горынин И.В., Чечулин Б.Б. Титан в машиностроении. М.: Машиностроение, 1990. – 399 с.
7. Макквиллэн А.Д., Макквиллэн М.К. Титан: пер. с англ. М.: Metallurg, 1958. – 458 с.
8. Мороз Л.С., Чечулин Б.Б., Полин И.В., Шулькин С.В. Титан и его сплавы. Л.: Судпромгиз, 1960. Т. 1. – 516 с.
9. Чечулин Б.Б., Ушков С.С., Розуваева М.Н., Гольдфайн В.Н. Титановые сплавы в машиностроении. Л.: Metallurgiya, 1977. – 248 с.
10. Лучинский Г.П. Химия титана. М.: Химия, 1971. – 472 с.
11. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты материалов: учеб. пособие для вузов. М.: Альянс, 2006. – 472 с.
12. Сухотин А.М. Справочник по электрохимии. М.: Химия, 1981. – 488 с.

13. Эванс Ю.Р. Коррозия, пассивность и защита металлов. М.; Л.: Металлургиздат, 1941. – 886 с.
14. Цвиккер У. Титан и его сплавы: пер. с нем. М.: Metallurgiya, 1979. – 512 с.
15. Сорокин А.И. Исследование процесса разрушения алюминиевого сплава от контактной коррозии в высокоскоростном потоке морской воды // Вісник СевНТУ. 2012. № 132. С. 135–142.
16. Синябрюхов С.Л., Гнеденков С.В., Скоробогатова Т.М., Егоркин В.С. Особенности поведения защитных покрытий на сплавах титана: Ч 2. Контактная коррозия в растворе хлорида натрия // Коррозия: материалы, защита. 2006. № 7. С. 34–38.
17. Гольдфайн В.И., Зуев А.М., Клабучов А.Г. О влиянии водорода и кислорода на трение и износ титановых сплавов // Проблемы трения и изнашивания. Киев: Техника. 1975. № 8. С. 49–52.
18. Акулич Н.В. Процессы производства черных и цветных металлов и их сплавов. Гомель: Гомель, 2008. – 270 с.
19. Baril G., Pébère N. The corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions // Corrosion Science. 2001. V. 43. P. 471–484.
20. Song G. Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys // Advanced Engineering Materials. 2005. V. 7. P. 563–586.
21. Экилик В.В. Теория коррозии и защиты металлов. Ростов-на-Дону: РГУ. 2004. – 67 с.
22. Mijoshi E., Tanaka T., Terasaki P., Ikeda A. Hydrogen induced cracking of steel under wet hydrogen sulfide environment // ASME. 1975. N 15. P. 2.
23. Kurahashi H., Kurisu T., Sone Y., Wada K., Nakai Y. Stress corrosion cracking of 13 Cr steel in CO₂-H₂S-Cl⁻ Environments // Corrosion. 1985. V. 41, N 4. P. 211–219.
24. Ott B.J., Boerio-Goates J. Chemical thermodynamics: advanced applications. London: Acad. Press, 2000. – 437 p.

25. Perrault G.G. Magnesium // Encyclopedia of electrochemistry of the elements / Ed. by Bard A.J. N.Y.: Marcel Dekker, 1978. V. 12. P. 263–319.
26. Wall F.T. Chemical thermodynamics: a course of study. 2nd ed. San Francisco; London: Freeman W.H. & Comp., 1965. – 460 p.
27. Weast R.C. Handbook of chemistry and physics. Section F. 57th ed. / Ed. by Weast R.C. S.l.: CRC Press, 1976. – 2390 p.
28. Останина Т.Н., Рудой В.М., Овсянникова А.Н., Малков В.Б. Особенности саморастворения сплавов магния при внешней анодной поляризации в присутствии ингибиторов // Электрохимия. 2010. Т. 46, № 6. С. 753–760.
29. Цао Ф.Р., Лен В.Х., Жан Ж., Жан Я.К. Коррозионное поведение чистого магния и его сплава в растворе NaCl // Электрохимия. 2007. Т. 43, № 7. С. 878–885.
30. Song G.-L., Atrens A. Magnesium corrosion mechanisms // Corrosion Science and Technology. 2002. V. 31 (2). P. 103–115.
31. Nisancioglu K., Lunder O., Aune T. Corrosion mechanism of AZ 91 Mg alloy // 47th Annual World Mg Conference. Cannes, France: IMA, 1990. P. 43–50.
32. Ambat R., Aung N.N., Zhou W. Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy // Corrosion Science. 2000. V. 42 (8). P. 1433–1455.
33. Lunder O., Lein J.E., Aune T.Kr., Nisancioglu K. Role of Mg₁₇Al₁₂ phase in the corrosion of Mg alloy AZ91 // Corrosion. 1989. V. 45, N 9. P. 741–748.
34. Uzan P., Frumin N., Eliezar D., Aghion E. The role of composition and second phases on the corrosion behaviour of AZ Alloys // Proceedings of the 2nd Israeli International Conference on Mg Science and Technology, Mg 2000. Dead Sea Israel, 2000. P. 185–191.
35. Скрябина Н.Е., Аптуков В.Н., Романов П.В., Фрушар Д. Влияние равноканального углового прессования на механические свойства и микроструктуру образцов магниевых сплавов // Вестник ПНИПУ. 2014. № 3. С. 113–128.

36. Афонин В.К., Ермаков Б.С., Лебедев Е.Л., Пряхин Е.И., Самойлов Н.С., Солнцев Ю.П., Шипша В.Г. *Металлы и сплавы: справочник*. СПб.: Професионал, АНО НПО «Мир и семья», 2003. – 1066 с.
37. Zwicker U. *Titan und Titanlegierungen*. Berlin: Springer-Verlag, 1974. – 510 S.
38. Takamura, A., Moriguchi Y., Hirose H., Maeda F. The effect of impurity elements on the corrosion resistance of commercial pure Ti // *Corrosion Engineering*. 1970. V. 19. P. 14–18.
39. Rudiger O., Knorr W. Zur Kerbschlagzähigkeit des Titans // *Technische Mitteilungen Krupp*. 1956. Bd. 14. S. 105–114.
40. Stern M., Wissenberg H. The influence of noble metal additions on the electrochemical behavior of Ti // *Journal of Electrochemical Society*. 1959. V. 106. P. 759–764.
41. Полмеар Я. *Легкие сплавы: от традиционных до нанокристаллов*. М.: Техносфера, 2008. – 464 с.
42. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. *Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов*. 3-е, перераб. и доп. изд. М.: МИСИС, 2001. – 414 с.
43. Cai J., Cao F., Chang L., Zheng J., Zhang J., Cao Ch. The preparation and corrosion behaviors of MAO coating on AZ91D with rare earth conversion precursor film // *Applied Surface Science*. 2011. V. 257. P. 3804–3811.
44. Song Y.L., Liu Y.H., Yu S.R., Zhu X.Y., Wang Q. Plasma electrolytic oxidation coating on AZ91 magnesium alloy modified by neodium and its corrosion resistance // *Applied Surface Science*. 2008. V. 254. P. 3014–3020.
45. Song G.-L., Atrens A., Wu X., Zhang B. Corrosion behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in sodium chloride // *Corrosion Science*. 1998. V. 40 (10). P. 1769–1791.
46. Song G.-L., Bowles A.L., StJohn D.H. Corrosion resistance of aged die cast magnesium alloy AZ91D // *Material Science and Engineering*. 2004. V. A366 (1). P. 74–86.

47. Song G.-L., Atrens A., Dargusch M. Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D // *Corrosion Science*. 1999. V. 41 (2). P. 249–273.
48. Методы защиты от коррозии и выбор материалов для основных элементов и узлов аппаратов установок подготовки и первичной переработки нефти (ЭЛОУ, АВТ, АТ, ЭЛОУ-АВТ): Р ТМ 26-02-39-84 / ВНИИНЕФТЕМАШ. 1985. – 110 с.
49. ISO 8044:2015 Corrosion of metals and alloys – Basic terms and definitions. Geneva: International Organization for Standardization, 2015. – 24 p.
50. Samiento-Bustos E., González Rodriguez J.G., Uruchurtu J., Dominguez-Patiño G., Salinas-Bravo V.M. Effect of inorganic inhibitors on the corrosion behavior of 1018 carbon steel in the LiBr + ethylene glycol + H₂O mixture // *Corrosion Science*. 2008. V. 50. P. 2296–2303.
51. Vieira A.C., Ribeiro A.R., Rocha L.A., Celis J.P. Some aspects of the role of inhibitors in the corrosion of copper in tap water as observed by cyclic voltammetry // *Wear*. 2006. V. 261. P. 994–1001.
52. Bi H., Burstein G.T., Rodriguez B.B., Kawaley G. Some aspects of the role of inhibitors in the corrosion of copper in tap water as observed by cyclic voltammetry // *Corrosion Science*. 2016. V. 102. P. 510–516.
53. Moutarlier V., Neveu B., Gigandet M.P. Evolution of corrosion protection for sol–gel coatings doped with inorganic inhibitors // *Surface & Coatings Technology*. 2008. V. 202. P. 2052–2058.
54. RameshKumar S., Danaee I., RashvandAvei M., Vijayand M. Quantum chemical and experimental investigations on equipotent effects of (+)R and (–)S enantiomers of racemic amisulpride as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in acidic solution // *Journal of Molecular Liquids*. 2015. V. 212. P. 168–186.
55. Saranya J., Sounthari P., Parameswari K., Chitra S. Acenaphtho[1,2-b]quinoxaline and acenaphtho[1,2-b]pyrazine as corrosion inhibitors for mild steel in acid medium // *Measurement*. 2016. V. 77. P. 175–186.
56. Olasunkanmi L.O, Kabanda M.M., Ebenso E.E. Quinoxaline derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid medium: Electrochemical and

quantum chemical studies // *Chemical Engineering Research and Design*. 2015. V. 100. P. 530–541.

57. Наймушина Е.А., Чаусов Ф.Ф., Шабанова И.Н., Казанцева И.С. Формирование и строение защитного слоя ингибитора коррозии ZnATMP на поверхности углеродистой стали // *Известия РАН. Серия физическая*. 2014. Т. 78, № 4. С. 436–438.

58. Останина Т.Н., Рудой В.М., Овсянникова А.Н., Малков В.Б. Особенности саморастворения сплавов магния при внешней анодной поляризации в присутствии ингибиторов // *Электрохимия*. 2010. Т. 46, № 6. С. 753–760.

59. Козлова А.Н., Останина Т.Н., Рудой В.М., Умрилова Е.Н., Малков В.Б. Коррозионное и анодное растворение сплавов магния в присутствии ингибиторов // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2009. Т. 45, № 1. С. 103–107.

60. Dugdale I., Cotton J.B. An electrochemical investigation on the prevention of staining of copper by benzotriazole // *Corrosion Science*. 1963. V. 3. P. 69–74.

61. Mansfeld F., Smith T. Benzotriazole as corrosion inhibitor for copper II. Acid NaCl solutions // *Corrosion*. 1973. V. 29. P. 105–107.

62. Tebhji K., Hammouti B., Oudda H., Ramdani A., Benkadour A. The inhibitive effect of bipyrazolic derivatives on the corrosion of steel in hydrochloric acid solution // *Applied Surface Science*. 2005. V. 252. P. 1378–1385.

63. А. с. 1339163 СССР. Раствор для травления меди и медных сплавов / Певнева А.В., Гимашева И.М., Матерн А.И., Чупахин О.Н., Пьянкова М.А., Чершинцева М.А. № 4065616/31–02; заявл. 18.02.1986; опубл. 23.09.1987, Бюл. № 35.

64. Chausov F.F. Structurally selective protection of steel against oxygen corrosion by 1-hydroxyethylidenediphosphonatozincate // *Bulletin of the Russian Academy Sciences: Physics*. 2013. V. 77, N 3. P. 324–326.

65. Naimushina E.A., Chausov F.F., Kazantseva I.S., Sabanova I.N. Interaction between ZnHEDP corrosion inhibitor and a surface of carbon steel // *Bulletin of the Russian Academy Sciences: Physics*. 2013. V. 77, N 3. P. 327–329.

66. Шабанова И.Н., Чаусов Ф.Ф., Наймушина Е.А., Казанцева И.С. Применение метода рентгеноэлектронной спектроскопии для исследования молекулярной структуры ингибитора коррозии – цинкового комплекса 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты // Журнал структурной химии. 2011. Т. 52, № S7. С. 113–118.
67. Zhang D., Gao L., Zhou G., Lee K.Y. Undecyl substitution in imidazole and its action on corrosion inhibition of copper in aerated acidic chloride media // Journal of Applied Electrochemistry. 2008. V. 38. P. 71–76.
68. Афанасьев А.В. Применение метода катодной защиты погружного двигателя на месторождениях ОАО «Варьеганнефтегаз» // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. 2012. № 3. С. 92–95.
69. Григорьев В.П. Защита металлов от коррозии // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 6. С. 62–67.
70. Кашкинов В.С., Пирогов В.А. Повышение износостойкости дереворежущего инструмента // Лесная и деревообрабатывающая промышленность: информ. сб. М., 1990. № 1. С. 24–25.
71. Погодаев Л.И., Кузьмин В.М. Структурно-энергетические модели надежности материалов и деталей машин. СПб.: Академия транспорта РФ, 2006. – 608 с.
72. Погодаев Л.И. Влияние геомодификаторов трения на работоспособность трибосопряжений // Проблемы машиностроения и надежности машин. 2005. № 1. С. 58–67.
73. Погодаев Л.И., Петров В.М., Шабанов А.Ю. Некоторые результаты исследования влияния смазочных композиций с добавками геомодификаторов трения на работоспособность трибосопряжений в лабораторных и натуральных условиях // Проблемы машиностроения и надежности машин. 2005. № 3. С. 27–41.
74. Патент РФ 2237704. Антифрикционная противоизносная суспензия / Буяновский И.А., Гостев Ю.В., Дроздов Ю.Н., Заславский Р.Н., Новиков В.И. № 2003124124/04; заявл. 05.08.2003; опубл. 10.10.2004, Бюл. № 28.

75. Патент РФ 2247768. Плакирующий концентрат / Кузьмин В.Н., Погодаев Л.И. № 2004102069/04; заявл. 23.01.2004; опубл. 10.03.2005, Бюл. № 7.

76. Лазарев С.Ю. Машины с аномально низким трением. СПб.: Изд-во Воен.-мор. академии им. адм. Н.Г. Кузнецова, 2004. – 162 с.

77. Погодаев Л.И., Буяновский И.А., Крюков Е.Ю., Кузьмин В.Н., Усачев В.В. К механизму взаимодействия природных слоистых гидросиликатов с поверхностями трения // Проблемы машиностроения и надежности машин. 2009. № 5. С. 71–81.

78. Патент РФ 2057257. Способ формирования покрытия на трущихся поверхностях / Хренов А.Ю., Уткин Н.В., Казарезов В.В., Голубицкий А.И. № 94008433/28; заявл. 21.03.1994; опубл. 27.03.1996, Бюл. № 9.

79. Волнянко Е.Н., Чмыхова Т.Г. Исследование трибологического действия наноразмерных присадок различной химической природы // ПОЛИКОМТРИБ-2015: тез. докл. междунар. науч.-техн. конф. Гомель: ИММС НАНБ, 2015. С. 204.

80. Плескачевский Ю.М., Маркова Л.В., Ивахник А.В. Структурные аспекты формирования дисперсной фазы пластичных смазок // Проблемы химмотологии: тез. 1-й науч.-техн. конф. Киев: Кн. изд-во НАНУ, 2006. С. 280–282.

81. Portebois L., Mathieu S., Bouizi Y., Vilasi M., Mathieu S. Effect of boron addition on the oxidation resistance of silicide protective coatings: A focus on boron location in as-coated and oxidised coated niobium alloys // Surface & Coatings Technology. 2014. V. 253. P. 292–299.

82. Agüero A., González V., Gutiérrez M., Muelas R. Oxidation under pure steam: Cr based protective oxides and coatings // Surface & Coatings Technology. 2013. V. 237. P. 30–38.

83. Kohl M., Kalendová A. Effect of polyaniline salts on the mechanical and corrosion properties of organic protective coatings // Progress in Organic Coatings. 2015. V. 86. P. 96–107.

84. Mirelman L.K., Curran J.A., Clyne T.W. The production of anatase-rich photoactive coatings by plasma electrolytic oxidation // *Surface & Coatings Technology*. 2012. V. 207. P. 66–71.
85. Ansari F., Naderi R., Dehghanian C. Study on the protective function of cloisite incorporated silane sol–gel coatings cured at different conditions // *Applied Clay Science*. 2015. V. 114. P. 93–102.
86. Нистратова М.В. Защитные оксидные покрытия на магниевых сплавах, сформированные методом плазменного электролитического оксидирования // *Перспективные материалы*. 2008. Т. 5. С. 674–679.
87. Li J.L., Wang Y.X., Wang L.P. Structure and protective effect of AlN/Al multilayered coatings on NdFeB by magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. 2014. V. 568. P. 87–93.
88. Минаев А.Н., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Сидорова М.В., Цветков Ю.А., Самохин А.В. Антинакипные композиционные покрытия, полученные с помощью плазменно-электролитической технологии // *Вестник РФФИ*. 2011. Т. 69, № 1. С. 81–92.
89. Шаталов В.К., Фатиев И.С., Михайлов В.И., Грошев А.Л. Антифрикционные наплавки на титановые сплавы // *Наука и образование*. 2012. № 5. С. 424–433.
90. Лазарев Э.М., Корнилова З.И., Федорчук Н.М. Окисление титановых сплавов. М.: Наука, 1985. – 139 с.
91. Клабуков А.Г., Зуев А.М. Повышение износостойкости титановых сплавов оксидированием // *Известия вузов. Сер. Машиностроение*. 1974. № 3. С. 120–124.
92. Равин А.А. Экспериментальные исследования коррозии судовых трубопроводов в морской воде // *Морские интеллектуальные технологии*. 2012. № 1. С. 25–28.
93. РД 5 Р.95066-90. Термическое оксидирование (антифрикционное и защитное) деталей из сплавов типа ПТ-3В. Типовой технологический процесс (посл. изм. № 1 от 29.12.1998).

94. Гордиенко П.С., Тырин В.И., Гудовцева В.О., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В., Завидная А.Г., Руднев В.С., Курносова А.Г. Восстановление защитных свойств покрытий на сплавах титана методом микродугового оксидирования // Проблемы коррозии и защиты сплавов и конструкций в морской воде: тез. докл. Всесоюз. конф. Владивосток, 1991. С. 120.
95. Lavrushin G.A., Gnedekov S.V., Gordienko P.S., Sinebryukhov S.L. Cyclic strength of titanium alloys, anodized under micro-arc conditions, in sea water // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2002. V. 38, N 4. P. 363–365.
96. 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.
97. Stojadinović S., Vasilović R., Petković M., Kasalica B., Belča I., Žekić A., Zeković Lj. Characterization of the plasma electrolytic oxidation of titanium in sodium metasilicate // *Applied Surface Science*. 2013. V. 265. P. 226–233.
98. Gnedekov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedekov S.V. Features of the corrosion processes development at the magnesium alloys surface // *Surface & Coatings Technology*. 2013. V. 225. P. 112–118.
99. Минаев А.Н., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Егоркин В.С., Гнеденков А.С. Многофункциональные защитные покрытия для судового энергетического оборудования // *Морские интеллектуальные технологии*. 2013. № 1 (Спец. выпуск). С. 49–55.
100. Stergioudi F., Vogiatzis C.A., Gkrekos K., Michailidis N., Skolianos S.M. Electrochemical corrosion evaluation of pure, carbon-coated and anodized Al foams // *Corrosion Science*. 2015. V. 91. P. 151–159.
101. Ivanou D.K., Starykevich M., Lisenkov A.D., Zheludkevich M.L., Xue H.B., Lamaka S.V., Ferreira M.G.S. Plasma anodized ZE41 magnesium alloy sealed with hybrid epoxy-silane coating // *Corrosion Science*. 2013. V. 7. P. 300–308.

102. Chang L.M., Tian L.F., Liu W., Duan X.Y. Formation of dicalcium phosphate dihydrate on magnesium alloy by micro-arc oxidation coupled with hydrothermal treatment // *Corrosion Science*. 2013. V. 72. P. 118–124.
103. Matykina E., Arrabal R., Monfort R., 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. V. 255. P. 2830–2839.
104. Shokouhfar M., Dehghanian C., Baradaran A. Preparation of ceramic coating on Ti substrate by plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance // *Applied Surface Science*. 2011. V. 257. P. 2617–2624.
105. Gnedenkov S.V., Egorkin V.S., Sinebryukhov S.L., Vyaliy 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 & Coatings Technology*. 2013. V. 232. P. 240–246.
106. Boinovich L.B., Gnedenkov S.V., Alpysbaeva D.A., Egorkin V.S., Emelyanenko A.M., Sinebryukhov S.L., Zaretskaya A.K. Corrosion resistance of composite coatings on low-carbon steel containing hydrophobic and superhydrophobic layers in combination with oxide sublayers // *Corrosion Science*. 2012. V. 55. P. 238–245.
107. Dunleavy C.S., Golosnoy I.O., Curran J.A., Clyne T.W. Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation // *Surface & Coatings Technology*. 2009. V. 203. P. 3410–3419.
108. Sinebryukhov S.L., Gnedenkov A.S., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. PEO-coating/substrate interface investigation by localised electrochemical impedance spectroscopy // *Surface & Coatings Technology*. 2010. V. 205. P. 1697–1701.
109. Němcová A., Skeldon P., Thompson G.E., Morse S., Čížek J., Pacal B. Influence of plasma electrolytic oxidation on fatigue performance of AZ61 magnesium alloy // *Corrosion Science*. 2010. V. 52. P. 540–547.

110. Yagi S., Kuwabara K., Fukuta Y., Kubota K., Matsubara E. Formation of self-repairing anodized film on ACM522 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation // *Corrosion Science*. 2013. V. 73. P. 188–195.
111. Liang J., Srinivasan P.B., Blawert C., Dietzel W. Comparison of electrochemical corrosion behaviour of MgO and ZrO₂ coatings on AM50 magnesium alloy formed by plasma electrolytic oxidation // *Corrosion Science*. 2009. V. 51. P. 2483–2492.
112. Zhang X.L., Yao Z.P., Jiang Z.H., Zhang Y.F., Liu X.W. Investigation of the plasma electrolytic oxidation of Ti6Al4V under single-pulse power supply // *Corrosion Science*. 2011. V. 53. P. 2253–2262.
113. Gnedenkov S.V., Khrisanfova O.A., Sinebryukhov S.L., Puz' A.V., Gnedenkov A.S. Composite protective coatings on the nitinol surface // *Materials and Manufacturing Processes*. 2008. V. 23. P. 26–30.
114. Jönson M., Persson D. The influence of the microstructure on the atmospheric corrosion behavior of magnesium alloys AZ91D and AM50 // *Corrosion Science*. 2010. V. 52. P. 1077–1085.
115. Arrabal R., Matykina E., Viejo F., Skeldon P., Thompson G.E. Corrosion resistance of WE43 and AZ91D magnesium alloys with phosphate PEO coatings // *Corrosion Science*. 2008. V. 50. P. 1744–1752.
116. Zeng R.-C., Zhang F., Lan Z.-D., Cui H.-Z., Han E.-H. Corrosion resistance of calcium-modified zinc phosphate conversion coatings on magnesium-aluminium alloys // *Corrosion Science*. 2014. V. 88. P. 452–459.
117. 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. V. 102. P. 348–354.
118. Lohrengel M.M. Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high field regime // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 1993. V. 11. P. 243–294.

119. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Localized corrosion of the Mg alloys with inhibitor-containing coatings: SVET and SIET studies // *Corrosion Science*. 2016. V. 102. P. 269–278.
120. Wang L., Chen L., Yan Z.C., Fu W. Optical emission spectroscopy studies of discharge mechanism and plasma characteristics during plasma electrolytic oxidation of magnesium in different electrolytes // *Surface & Coatings Technology*. 2010. V. 205. P. 1651–1658.
121. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L. Electrochemical impedance spectroscopy of oxide layers on the titanium surface // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2005. V. 41. P. 858–865.
122. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Doney S.J. Plasma electrolysis for surface engineering // *Surface & Coatings Technology*. 1999. V. 122. P. 73–93.
123. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. М.: Техносфера, 2011. – 512 с.
124. Li J.Z., Shao Z.C., Tian Y.W., Kang F.D., Zhai Y.C. Application of microarc oxidation for Al, Mg, Ti and their alloys // *Corrosion Science and Protection Technology*. 2004. V. 16, N 4. P. 218–221.
125. Li Q.B., Liang J., Wang Q. Plasma electrolytic oxidation coatings on lightweight metals // *Modern Surface Engineering Treatments*. InTech, 2013. Ch. 4. P. 75–99.
126. Aliofkhaezrai M., Rouhaghdam A.S., Shahrabi T. Abrasive wear behaviour of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation // *Surface & Coatings Technology*. 2010. V. 205. P. S41–S46.
127. Cui S.H., Han J.M., Du Y.P., Li W.J. Corrosion resistance and wear resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on metal matrix composites // *Surface & Coatings Technology*. 2007. V. 201. P. 5306–5309.

128. Yagi S., Sengoku A., Kubota K., Matsubara E. Surface modification of ACM522 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation in phosphate electrolyte // *Corrosion Science*. 2012. V. 57. P. 74–80.
129. Cui X.J., Lin X.Z., Liu C.H., Yang R.S., Zheng X.W., Gong M. Fabrication and corrosion resistance of a hydrophobic micro-arc oxidation coating on AZ31 Mg alloy // *Corrosion Science*. 2015. V. 90. P. 402–412.
130. Wen L., Wang Y.M., Zhou Y., Guo L.X., Ouyang J.H. Microstructure and corrosion resistance of modified 2024 Al alloy using surface mechanical attrition treatment combined with microarc oxidation process // *Corrosion Science*. 2011. V. 53. P. 473–480.
131. 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. V. 62. P. 104–111.
132. Zhang L., Zhang J.Q., Chen C.F., Gu Y.H. Advances in microarc oxidation coated AZ31 Mg alloys for biomedical applications // *Corrosion Science*. 2015. V. 91. P. 7–28.
133. Liu G.Y., Tang S.W., Li D.C., Hu J. Self-adjustment of calcium phosphate coating on micro-arc oxidized magnesium and its influence on the corrosion behaviour in simulated body fluids // *Corrosion Science*. 2014. V. 79. P. 206–214.
134. Liu F., Shan D.Y., Song Y.W., Han E.H., Ke W. Corrosion behavior of the composite ceramic coating containing zirconium oxides on AM30 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation // *Corrosion Science*. 2011. V. 53. P. 3845–3852.
135. Minaev A.N., Gnedkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalar D.V. Protective coatings for the elements of ships power plants which use sea water // *Journal of the Korean Society of Marine Engineering*. 2012. V. 36, N 3. P. 341–350.
136. 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 & Coatings Technology*. 2010. V. 205. P. 1743–1749.

137. Mirelman L.K., Curran J.A., Clyne T.W. The production of anatase-rich photoactive coatings by plasma electrolytic oxidation // *Surface & Coatings Technology*. 2012. V. 207. P. 66–71.
138. Wang Y.M., Zhang P.F., Guo L.X., Ouyang J.H., Zhou Y., Jia D.C. Effect of microarc oxidation coating on fatigue performance of Ti–Al–Zr alloy // *Applied Surface Science*. 2009. V. 255. P. 8616–8623.
139. Wei D.Q., Zhou Y., Wang Y.M., Jia D.C. Characteristic of microarc oxidized coatings on titanium alloy formed in electrolytes containing chelate complex and nano-HA // *Applied Surface Science*. 2007. V. 253. P. 5045–5050.
140. 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. V. 257. P. 7010–7018.
141. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorokin V.S., Tsvetnikov A.K., Minaev A.N. Composite polymer-containing layers on titanium // *Protection of Metals*. 2008. V. 44, N 7. P.704–709.
142. 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. V. 316. P. 463–476.
143. Curran J.A. Plasma electrolytic oxidation for surface protection of aluminium, magnesium and titanium alloys // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 2011. V. 89. P. 295–297.
144. Huang P., Xu K.-W., Han Y. Preparation and apatite layer formation of plasma electrolytic oxidation film on titanium for biomedical application // *Materials Letters*. 2005. V. 59. P. 185–189.
145. Shokoufar M., Dehghanian C., Baradaran A. Preparation of ceramic coating on Ti substrate by plasma electrolytic oxidation in different electrolyte and evaluation of its corrosion resistance // *Applied Surface Science*. 2011. V. 257. P. 2617–2624.

146. Kuromoto N.K., Simão R.A., Soares G.A. Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages // *Materials Characterization*. 2007. V. 58. P. 114–121.
147. Hu H., Zhang W., Qiao Y., Jiang X., Liu X., Ding C. Antibacterial activity and increased bone marrow stem cell functions of Zn-incorporated TiO₂ coatings on titanium // *Acta Biomaterialia*. 2012. V. 8. P. 904–915.
148. 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-sensitized solar cells // *Thin Solid Films*. 2010. V. 519. P. 1723–1728.
149. Zhang W., Du K., Yan C., Wang F. Preparation and characterization of a novel Si-incorporated ceramic film on pure titanium by plasma electrolytic oxidation // *Applied Surface Science*. 2008. V. 254. P. 5216–5223.
150. Wang Y., Jing B., Lei T., Guo L. Dependence of growth features of microarc oxidation coatings of titanium alloy on control modes of alternate pulse // *Materials Letters*. 2004. V. 58. P. 1907–1911.
151. Yao Z., Cui R., Jiang Z., Wang F. Effect of duty cycle at low frequency on growth mechanism of micro-plasma oxidation ceramic coatings on Ti alloy // *Applied Surface Science*. 2007. V. 253. P. 6778–6783.
152. Yao Z., Cui R., Jiang Z., Wang F. Effect of duty cycle at high frequency on growth mechanism of micro-plasma oxidation ceramic coatings on Ti alloy // *Journal of Materials Science*. 2007. V. 42. P. 9434–9439.
153. Khorasani M., Dehghan A., Shariat M.H., Bahrololoom M.E., Javadpour S. Microstructure and wear resistance of oxide coating on Ti–6Al–4V produced by plasma electrolytic oxidation in an inexpensive electrolyte // *Surface & Coatings Technology*. 2011. V. 206. P. 1495–1502.
154. Montazeri M., Dehghanian C., Shokouhfar M., Baradaran A. Investigation of the voltage and time effects on the formation of hydroxyapatite-containing titania prepared by plasma electrolytic oxidation on Ti–6Al–4V alloy and its corrosion behavior // *Applied Surface Science*. 2011. V. 257. P. 7268–7275.

155. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S.J. Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti–6Al–4V alloy // *Surface & Coatings Technology*. 2000. V. 130. P. 195–206.
156. Habazaki H., Hozumi M., Konno H., Shimizu K., Skeldon P., Thompson G.E. Crystallization of anodic titania on titanium and its alloys // *Corrosion Science*. 2003. V. 45. P. 2063–2073.
157. Wheeler J.M., Collier C.A., Paillard J.M., Curran J.A. Evaluation of micromechanical behaviour of plasma electrolytic coatings (PEO) on Ti–6Al–4V // *Surface & Coatings Technology*. 2010. V. 204. P. 3399–3409.
158. Diamanti M.V., Pedferri M.P. Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation // *Corrosion Science*. 2007. V. 49. P. 939–948.
159. Wang Y., Lei T., Jiang B., Guo L. Growth, microstructure and mechanical properties of microarc oxidation coatings on titanium alloy in phosphate-containing solution // *Applied Surface Science*. 2004. V. 233. P. 258–267.
160. Mu M., Zhou X.J., Xiao Q., Liang J., Huo X.D. Preparation and tribological properties of self-lubricating TiO₂/graphite composite coating on Ti6Al4V alloy // *Applied Surface Science*. 2012. V. 258. P. 8570–8576.
161. Chen F., Zhou H., Chen C., Xia Y.J. Study on the tribological performance of ceramic coatings on titanium alloy surfaces obtained through microarc oxidation // *Progress in Organic Coatings*. 2009. V. 64. P. 264–267.
162. Lin X.Z., Zhu M.H., Zheng J.F., Luo J., Mo J.L. Fretting wear of micro-arc oxidation coating prepared on Ti6Al4V alloy // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2010. V. 20. P. 537–546.
163. Tsunekawa S., Aoki Y., Habazaki H. Two-step plasma electrolytic oxidation of Ti–15V–3Al–3Cr–3Sn for wear-resistant and adhesive coating // *Surface & Coatings Technology*. 2011. V. 205. P. 4732–4740.
164. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л. Электрохимическая импедансная спектроскопия оксидных слоев на поверхности титана // *Электрохимия*. 2005. Т. 41, № 8. С. 963–971.

165. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л. Структура и морфологические особенности слоев, сформированных на поверхности титана // Коррозия: материалы, защита. 2004. № 2. С. 2–8.

166. Zhang W., Tian B., Du K.-Q., Zhang H.-X., Wang F.-H. Preparation and corrosion performance of PEO coating with low porosity on magnesium alloy AZ91D in acidic KF system // International Journal of Electrochemical Science. 2011. V. 6. P. 5228–5248.

167. 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. V. 49. P. 2085–2095.

168. Gnedenkov S.V., Khisanfova 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 & Coatings Technology. 2010. V. 204. P. 2316–2322.

169. Duan H.P., Yan C.W., Wang F.H. Effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D // Electrochimica Acta. 2007. V. 52. P. 3785–3793.

170. Liang J., Guo B.G., Tian J., Liu H.W., Zhou J.F., Xu T. Effect of potassium fluoride in electrolytic solution on the structure and properties of microarc oxidation coatings on magnesium alloy // Applied Surface Science. 2005. V. 252. P. 345–351.

171. Hsiao H.-Y., Tsung H.-C., Tsai W.-T. Anodization of AZ91D magnesium alloy in silicate-containing electrolytes // Surface & Coatings Technology. 2005. V. 199. P. 127–134.

172. Luo H.H., Cai Q.H., Wei B.K., Yu B., Li D.J., He H., Liu Z. Effect of $(\text{NaPO}_3)_6$ concentrations on corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on AZ91D magnesium alloy // Journal of Alloys and Compounds. 2008. V. 464. P. 537–543.

173. 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. V. 541. P. 41–48.
174. Hussein R.O., Nie X., Northwood D.O. Coating growth behavior during the plasma electrolytic oxidation process // *Journal of Vacuum Science and Technology: A*. 2010. V. 28. P. 766–773.
175. Verdier S., Boinet M., Maximovitch S., Dalard F. Formation, structure and composition of anodic films on AM60 magnesium alloy obtained by DC plasma anodizing // *Corrosion Science*. 2005. V. 47. P. 1429–1444.
176. Hussein R.O., Zhang P., Xia Y., Nie X., 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 & Coatings Technology*. 2011. V. 206. P. 1990–1997.
177. Arrabal R., Matykina E., Hashimoto T., Skeldon P., Thompson G.E. Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys // *Surface & Coatings Technology*. 2009. V. 203. P. 2207–2220.
178. 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. V. 52. P. 4836–4840.
179. Hussein R.O., Nie X., Northwood D.O. Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure // *Surface & Coatings Technology*. 2010. V. 205. P. 1659–1667.
180. Cai Q.Z., Wang L.S., Wei B.K., Liu Q.X. Electrochemical performance of microarc oxidation films formed on AZ91D magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes // *Surface & Coatings Technology*. 2006. V. 200. P. 3727–3733.
181. Guo H.F., An M.Z., Xu S., Huo H.B. Microarc oxidation of corrosion resistant ceramic coating on a magnesium alloy // *Materials Letters*. 2006. V. 60. P. 1538–1541.

182. Liang J, Hu L.T., Hao J.C. Characterization of microarc oxidation coatings formed on AM60B magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes // *Applied Surface Science*. 2007. V. 253. P. 4490–4496.
183. Wang Y.Q., Zheng M.Y., Wu K. Microarc oxidation coating formed on SiCw/AZ91 magnesium matrix composite and its corrosion resistance // *Materials Letters*. 2005. V. 59. P. 1727–1731.
184. Liang J., Srinivasan P.B., Blawert C., Dietzel W. Influence of chloride ion concentration on the electrochemical corrosion behavior of plasma electrolytic oxidation coated AM50 magnesium alloy // *Electrochimica Acta*. 2010. V. 55. P. 6802–6811.
185. Guo H.X., Ma Y., Wang J.S., Wang Y.S., Dong H.R., Hao Y. Corrosion behavior of micro-arc oxidation coating on AZ91D magnesium alloy in NaCl solutions with different concentrations // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2012. V. 22. P. 1786–1793.
186. Hussein R.O., Northwood D.O., Su J.F., Nie X. A study of the interactive effects of hybrid current modes on the tribological properties of a PEO (plasma electrolytic oxidation) coated AM60B Mg-alloy // *Surface & Coatings Technology*. 2013. V. 215. P. 421–430.
187. Wang S.Q., Yang Z.R., Zhao Y.T., Wei M.X. Sliding wear characteristics of AZ91D alloy at ambient temperatures of 25–200 °C // *Tribology Letters*. 2010. V. 38. P. 39–45.
188. Srinivasan P.B., Liang J., Blawert C., Dietzel W. Dry sliding wear behaviour of magnesium oxide and zirconium oxide plasma electrolytic oxidation coated magnesium alloy // *Applied Surface Science*. 2010. V. 256. P. 3265–3273.
189. Jin F.Y., Chu P.K., Xu G.D., Zhao J., Tang D.L., Tong H.H. Structure and mechanical properties of magnesium alloy treated by micro-arc discharge oxidation using direct current and high-frequency bipolar pulsing modes // *Materials Science and Engineering: A*. 2006. V. 435–436. P. 123–126.

190. Guo J., Wang L.P., Liang J., Xue Q.J., Yan F.Y. Tribological behavior of plasma electrolytic oxidation coating on magnesium alloy with oil lubrication at elevated temperatures // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. V. 481. P. 903–909.
191. Zhang P., Nie X., Hu H. Wear and Galvanic Corrosion Protection of Mg alloy via Plasma Electrolytic Oxidation Process for Mg Engine Application // *SAE 2009 World Congress*. Detroit, 2009. – 9 p.
192. Min L.K., Gun K.Y., 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*. 2014. V. 615. P. S418–S422.
193. Lu X., Blawert C., Nico S., 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. V. 1. P. 267–274.
194. Wang Y.L., Jiang Z.H., Yao Z.P., Tang H. Microstructure and corrosion resistance of ceramic coating on carbon steel prepared by plasma electrolytic oxidation // *Surface and Coatings Technology*. 2010. V. 204. P. 1685–1688.
195. Zhang D.Y., Dong G.N., Chen Y.J., Zeng Q.F. Electrophoretic deposition of PTFE particles on porous anodic aluminum oxide film and its tribological properties // *Applied Surface Science*. 2014. V. 290. P. 466–474.
196. 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. V. 85. P. 52–59.
197. Wang Z.J., Wu L.N., Qi Y.L., Cai W., Jiang Z.H. Self-lubricating Al₂O₃/PTFE composite coating formation on surface of aluminium alloy // *Surface & Coatings Technology*. 2010. V. 204. P. 3315–3318.
198. Bayati M.R., Zargar H., Molaei R., Golestani-Fard F., Kajbafvala E., Zanganeh S. One step growth of WO₃-loaded Al₂O₃ micro/nano-porous films by micro arc oxidation // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010. V. 355. P. 187–192.

199. 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. V. 43. P. 1532–1538.
200. Aliofkhazraei M., Rouhaghdam A.S. Fabrication of functionally gradient nanocomposite coatings by plasma electrolytic oxidation based on variable duty cycle // *Applied Surface Science*. 2012. V. 258. P. 2093–2097.
201. Du N., Wang S.X., Zhao Q., Zhu W.H. Microstructure and tribological properties of microarc oxidation composite coating containing Cr_2O_3 particles on TC4 titanium alloy // *Rare Metal Materials and Engineering*. 2013. V. 42. P. 621–624.
202. Wang S.X., Du N., Liu D.X., Zhao Q. Growing characters and tribological properties of microarc oxidation composite coating containing Cr_2O_3 microparticles on Ti6Al4V alloy // *Rare Metal Materials and Engineering*. 2013. V. 42. P. 1402–1406.
203. Wang S.X., Zhao Q., Liu D.X., Du N. Microstructure and elevated temperature tribological behavior of $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite ceramic coating formed by microarc oxidation of Ti6Al4V alloy // *Surface & Coatings Technology*. 2015. V. 272. P. 343–349.
204. Rateick Jr.R.G., Xia S.J., Birss V.I. Sealing methods for enhanced corrosion protection of anodized magnesium alloy WE43A-T6 // *TMS Annual Meeting and Exhibition*. Seattle, 2002. P. 289–294.
205. Hara M., Matsuda K., Yamauchi W., Sakaguchi M., Yoshikata T., Takigawa Y., Higashi K. Environmentally friendly composite film of anodizing and electrodeposition coating having a high corrosion resistance on magnesium alloy AZ91D // *Materials Transactions*. 2007. V. 48. P. 3118–3125.
206. 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. V. 7. P. 737–746.
207. Lamaka S.V., Knörnschild G., Snihirova D.V., Taryba M.G., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S. Complex anticorrosion coating for ZK30 magnesium alloy // *Electrochimica Acta*. 2009. V. 55. P. 131–141.

208. Malayoglu U., Tekin K.C., Shrestha S. Influence of post-treatment on the corrosion resistance of PEO coated AM50B and AM60B Mg alloys // *Surface & Coatings Technology*. 2010. V. 205. P. 1793–1798.

209. Tan A.L.K., Soutar A.M., Annergren I.F., Liu Y.N. Multilayer sol–gel coatings for corrosion protection of magnesium // *Surface & Coatings Technology*. 2005. V. 198. P. 478–482.

210. Бузник В.М. Фторполимерные материалы: применение в нефтегазовом комплексе. М.: Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2009. – 31 с.

211. Бузник В.М. Сверхгидрофобные материалы на основе фторполимеров // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. № 1. С. 29–34.

212. Henry F., Renaux F., Coppée S., Lazzaroni R., Vandencastele N., Reniers F., Snyders R. Synthesis of superhydrophobic PTFE-like thin films by self-nanostructuring in a hybrid plasma process // *Surface Science*. 2012. V. 606. P. 1825–1829.

213. Zettsu N., Itoh H., Yamamura K. Surface functionalization of PTFE sheet through atmospheric pressure plasma liquid deposition approach // *Surface & Coatings Technology*. 2008. V. 202. P. 5284–5288.

214. Li S.M., Zhu M.Q., Liu J.H., Yu M., Wu L., Zhang J.D., Liang H.X. Enhanced tribological behavior of anodic films containing SiC and PTFE nanoparticles on Ti6Al4V alloy // *Applied Surface Science*. 2014. V. 316. P. 28–35.

215. 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. V. 45. P. 3104–3109.

216. 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. V. 269. P. 747–756.

217. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L. Composite polymer containing coatings on the surface of metals and alloys // *Composite Interfaces*. 2009. V. 16. P. 387–405.

218. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Tsvetnikov A.K., Minaev A.N. Effect of conditions of treatment with ultrafine polytetrafluoroethylene on properties of composite coatings // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2010. V. 46. P. 823–827.

219. Ignatieva L.N., Gorbenko O.M., Kuryavyi V.G., Savchenko N.N., Pavlov A.D., Mashtalyar D.V., Bouzник V.M. Characteristics of the structure and properties of low-temperature fractions recovered from the powder ultradispersed polytetrafluoroethylene by sublimation // *Journal of Fluorine Chemistry*. 2013. V. 156. P. 246–252.

220. Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М., Игнатъева 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.

221. Патент СССР 1775419. Способ переработки политетрафторэтилена / Цветников А.К., Уминский А.А. № 90 4872647; заявл. 10.09.1990; опубл. 15.11.1992, Бюл. № 42.

222. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Vyalyi I.E., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Ryabov D.K., Buznik V.M. Formation and properties of composite coatings on aluminum alloys // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017. V. 62, N 1. P. 1–11.

223. 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. V. 1. P. 38–43.

224. Патент РФ 2534123. Способ получения защитных покрытий на вентиляльных металлах и их сплавах // Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр 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.

225. 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. 27.09.2009, Бюл. № 27.

226. Minaev A.N., Gnedekov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Gnedekov 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. Busan, Korea, 2014. P. 418–422.

227. 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 & Coatings Technology. 2011. V. 206. P. 287–294.

228. 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. V. 88. P. 254–262.

229. 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. V. 55. P. 90–96.

230. 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. V. 59. P. 307–315.

231. 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 Дальневосточного отделения Российской академии наук. 2016. № 6. С. 77–82.

232. 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 Twenty-sixth (2016) International Ocean and Polar Engineering Conference. Rhodes, Greece, 2016. P. 291–297.

233. Levenberg K. A method for the solution of certain problems in least squares // Quarterly of Applied Mathematics. 1944. V. 2. P. 164–168.

234. Marquardt D. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters // SIAM Journal on Applied Mathematics. 1963. V. 11. P. 431–441.

235. 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.

236. ГОСТ 9.039-74. Единая система защиты от коррозии и старения. Коррозионная агрессивность атмосферы. М.: Изд-во стандартов, 1991. – 50 с.

237. ГОСТ 9.906-83. Единая система защиты от коррозии и старения. Станции климатические испытательные. Общие требования. М.: Изд-во стандартов, 2004. – 20 с.

238. 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.

239. Li D., Neumann A.W. Contact angles on hydrophobic solid surfaces and their interpretation // Journal of Colloid and Interface Science. 1992. V. 148. P. 190–200.

240. 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. V. 481. P. 167–175.

241. 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. V. 111. P. 175–185.

242. 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 & Coatings Technology*. 2012. V. 206. P. 4692–4703.

243. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Kiryukhin D.P., Buznik V.M., Kichigina G.A., Kushch P.P. Composite coatings formed by plasma electrolytic oxidation and using telomeric tetrafluoroethylene solutions // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2015. V. 60, N 8. P. 975–986.

244. Nadaraia K., Mashtalyar D., Gnedenkov S., Sinebryukhov S. Formation of composite coatings using fluoropolymer materials // *Solid State Phenomena*. 2016. V. 245. P. 103–108.

245. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V. Formation of protective composite coatings on magnesium alloy using the method of plasma electrolytic oxidation and telomeric solution // *Tsvetnye Metally*. 2015. N 9. P. 78–82.

246. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Надараиа К.В., Бузник В.М., Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куш П.П. Электрохимические и гидрофобные свойства композиционных ПЭО-покрытий, формируемых с использованием теломерного раствора ТФЭ // *Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук*. 2015. № 4. С. 20–27.

247. 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.

248. Надараиа К.В. Применение многофункциональных покрытий для защиты элементов оборудования морской техники (обзор) // *Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета*. 2016. № 3 (28). С. 83–87.

249. 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. Kona, Hawaii Big Island, USA, 2015. P. 38–43.

250. Минаев А.Н., Надараиа К.В., Портнова О.С., Гнеденков С.В., Егоркин В.С., Машталяр Д.В., Синебрюхов С.Л. Восстановление деталей судового энергетического оборудования из титановых сплавов с ранее нанесенным термическим покрытием // Морские интеллектуальные технологии. 2015. Т. 1, № 3 (29). С. 81–87.

251. Гнеденков С.В. Физикохимия микроплазменного формирования оксидных структур на поверхности титана, их состав и свойства: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04. Владивосток, 2000. – 431 с.

252. Надараиа К.В. Электрохимические свойства композиционных покрытий, полученных на титановых изделиях, бывших в эксплуатации // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. 2016. № 6. С. 83–87.

253. 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. V. 33. P. 661–667.

Диссертация выполнена под руководством кандидата технических наук Дмитрия Валерьевича Машталяра, которому принадлежит постановка целей и задач исследования, участие в обсуждении результатов.

Часть экспериментального материала, используемого в диссертационной работе, была получена при участии сотрудников Института химии ДВО РАН, в том числе:

- съемка и расшифровка рентгенограмм, а также интерпретация полученных результатов проводилась к.х.н., с.н.с. Т.А. Кайдаловой, ведущим инженером Л.В. Теплухиной;

- ультрадисперсный политетрафторэтилен предоставлен к.х.н., с.н.с. А.К. Цветниковым.

Растворы теломеров тетрафторэтилена были получены в лаборатории криохимии и радиационной химии ФГБУН ИПХФ РАН под руководством д.х.н. Д.П. Кирюхина.

Выражаю искреннюю благодарность своему научному руководителю к.т.н., с.н.с. Дмитрию Валерьевичу Машталяру, чл.-корр. РАН, д.х.н., профессору Сергею Васильевичу Гнеденкову, д.х.н., доценту Сергею Леонидовичу Синябрюхову за помощь в проведении экспериментальных исследований и интерпретации полученных 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.

УТВЕРЖДАЮ

ПРИЛОЖЕНИЕ

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор АО «ДВЗ

«Звезда»

Ю.А. Фильчёнок/

« 8 » ноября 2016 г.Врио проректора по науке и
инновациям ДВФУ

А.А. Фаткулин/

2016 г.

АКТ

приемки-передачи результатов комплекса НИОКТР, 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 Фильчёнок, 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. КТТП 55271.00005.
6. Программа и методики приемочных испытаний (ПИМ).
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)

*Заместитель ИОС
 по безопасности и морально-этическим*

(должность)

(подпись)

Васильев ДА

(расшифровка подписи)

Гл. специалист отдела
 РПК и ТТ

(должность)

(подпись)

А.В. Таскин

(расшифровка подписи)

Вед. бухгалтер

(должность)

(подпись)

Маслова А.М

(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)

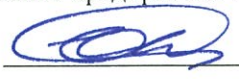
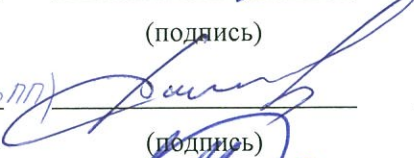


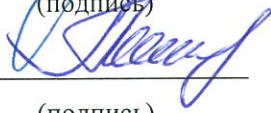
С.Л. Синебрюхов

(расшифровка подписи)

<u>м.п.с.</u>	<u></u>	<u>Нагорская К.В.</u>
(должность)	(подпись)	(расшифровка подписи)
<u>с.н.с.</u>	<u></u>	<u>Маштаев Д.В.</u>
(должность)	(подпись)	(расшифровка подписи)

От АО «ДВЗ «Звезда»

(наименование предприятия-заказчика работ по контракту)

<u>Главный инженер</u>	<u></u>	<u>Е.Н. Диордица</u>
(должность)	(подпись)	(расшифровка подписи)
<u>Заместитель главного инженера (по ПП)</u>	<u></u>	<u>Никифоров Н.Г.</u>
(должность)	(подпись)	(расшифровка подписи)
<u>Нач. орг. с/з</u>	<u></u>	<u>Мянов С.В.</u>
(должность)	(подпись)	(расшифровка подписи)
<u>и.о. главного технолога- начальника управления</u>	<u></u>	<u>Семин Е.И.</u>
(должность)	(подпись)	(расшифровка подписи)
<u>и.о. главного архитектора- начальника управления</u>	<u></u>	<u>Косирич П.И.</u>
(должность)	(подпись)	(расшифровка подписи)