

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

На правах рукописи

ВАГАНОВ-ВИЛЬКИНС АРТУР АРНОЛЬДОВИЧ

Композиционные политетрафторэтилен-оксидные
покрытия, сформированные методом
плазменно-электролитического оксидирования
на алюминии и титане

Специальность 02.00.04 – физическая химия
Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук В.С. Руднев

Владивосток – 2015

Содержание

Введение.....	4
ГЛАВА 1. Литературный обзор.....	13
1.1. Метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО)	13
1.2. Формирование композиционных покрытий традиционным анодированием в электролитах, содержащих полимеры.....	17
1.3. Получение композиционных покрытий с применением метода ПЭО..	21
1.3.1. Формирование композиционных покрытий в электролитах суспензиях	21
1.3.2. Формирование композиционных покрытий в электролитах суспензиях-эмульсиях	35
1.3.3. Получение композиционных покрытий сочетанием методов ПЭО и электротрибологического нанесения полимера	37
1.3.4. Получение композиционных покрытий пропиткой ПЭО-слоев.....	43
1.3.5. Постановка задач исследований.....	44
ГЛАВА 2. Материалы и методы.....	47
2.1. Приготовление водных электролитов и подготовка образцов из сплавов алюминия и титана. Характеристики реактивов	47
2.2. Установка для плазменно-электролитического оксидирования, условия формирования покрытий	49
2.3. Определение толщины покрытий	51
2.4. Определение краевого угла смачивания покрытий дистиллированной водой.....	51
2.5. Температурная обработка покрытий	52
2.6. Методы определения состава и строения покрытий.....	52
2.6.1. Рентгеноспектральный микрозондовый анализ	52
2.6.2. Рентгенофазовый анализ.....	53
2.6.3. Сканирующая электронная микроскопия	53
2.6.4. Рентгеноэлектронная спектроскопия.....	54
2.7. Определение шероховатости и износостойкости покрытий	54

2.8. Методика оценки противокоррозионных свойств покрытий.....	56
2.9. Оценка адгезии покрытий к металлу	57
2.10. Определение дзета-потенциала частиц в электролитах.....	58
2.11. Ошибки измерений	58
ГЛАВА 3. Композиционные политетрафторэтилен-оксидные покрытия на алюминии и титане, сформированные одностадийным методом плазменно-электролитического оксидирования.....	59
3.1. Водный электролит суспензия-эмульсия с дисперсными частицами политетрафторэтилена. Особенности приготовления.....	59
3.2. Закономерности формирования ПЭО покрытий на алюминии и титане в водных электролитах, содержащих дисперсные частицы ПТФЭ и силоксан-акрилатную эмульсию	64
3.2.1. Поисковые эксперименты по формированию композиционных покрытий.....	64
3.2.2. Влияние концентрации дисперсного порошка ПТФЭ в электролите на закономерности формирования покрытий	68
3.3. Состав и строение поверхности композиционных покрытий.....	74
3.4. Формы нахождения углерода на поверхности покрытий.....	85
3.5. Состав и строение покрытий по сечению.....	92
3.6. Адгезия композиционных покрытий к металлической основе.....	97
3.7. Износостойкость покрытий	98
3.8. Противокоррозионные свойства покрытий.....	101
3.9. Температурное поведение покрытий.....	105
ГЛАВА 4. Применение электролитов суспензий-эмульсий для введения в покрытия дисперсных частиц графита, TiC и Al ₂ O ₃	111
4.1 Композиционные покрытия с графитом.....	111
4.2 Композиционные покрытия с TiC и Al ₂ O ₃	115
Выводы	125
Список литературы	127
Список сокращений и обозначений	143

Введение

Анодные оксидные покрытия, формируемые на вентильных металлах и сплавах в электролитах методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) находят применение как функциональные материалы, в том числе, для защиты изделий от коррозии и механического износа [1-4]. В этом методе применяют электрические разности потенциалов и электролиты, которые приводят к развитию ансамбля электрических искровых или дуговых разрядов в прианодной области. Повышенные плотности электрического тока в каналах электрических пробоев сопровождаются локальным испарением электролита, образованием и схлопыванием парогазовых пузырей, осаждением на поверхность и термолизом из-за повышенных температур электролитического осадка. Такие условия обработки позволяют вовлекать в процесс формирования анодного оксидного слоя компоненты электролита, преимущественно отрицательно заряженные, что даёт возможность формировать многокомпонентные поверхностные структуры. С технологической точки зрения к положительным особенностям метода можно отнести следующее: формирование покрытий проводят при температуре раствора не более 100°C; метод позволяет обрабатывать высоко профильные изделия; хорошую адгезию между металлической основой и нанесенным покрытием; относительную простоту технологического оборудования и короткое время обработки (не более нескольких часов, обычно минуты и десятки минут).

Особый интерес для получения функциональных покрытий на поверхности металлов представляет разработка способов формирования методом плазменно-электролитического оксидирования композиционных покрытий, в том числе полимер-оксидных композиций [4-9]. Нанесение полимеров на оксидные слои или введение полимеров в их состав позволяет заметно поднять уровень некоторых практически значимых свойств покрытий: гидрофобных; антифрикционных; износостойких; противокоррозионных; препятствующих солеотложению на поверхности [6-9].

Во многих случаях композиционные покрытия формируют в несколько приемов, комбинируя с ПЭО различные методы. Так, например, в работе [10] для получения коррозионностойких композиционных слоев на сплаве магния, его предварительно оксидировали методом ПЭО, получая пористое оксидное покрытие. После чего поры покрытия наполняли ингибитором коррозии, с последующей герметизацией пор золь-гель методом.

В работах [4-6,11] на ПЭО покрытие, предварительно сформированное на титане или магнии, слой дисперсных частиц политетрафторэтилена (ПТФЭ) размерами около или менее 1 мкм наносили электротрибологически (механическим натиранием), что придавало поверхности гидрофобные качества и заметно повышало защитные характеристики сформированного композиционного покрытия. Авторы работ полагают, что трибологическое нанесение частиц ПТФЭ приводит к запечатыванию пор и трещин покрытий своеобразными «пробками» из частиц ПТФЭ. Это заключение подтверждает факт повышения защитных характеристик при прогреве полученных композиционных покрытий до температур текучести дисперсного ПТФЭ (около 100-260°C для различных использованных в работе фракций).

В работе [12] для повышения противокоррозионной стойкости покрытий на сплаве магния после ПЭО, в том числе в электролитах с наночастицами TiO_2 , ZrO_2 или Al_2O_3 , для запечатывания пор и трещин на покрытие дополнительно осаждали силаны (octyltrimethoxysilane и 1,2-bis triethoxysilyletane).

Безусловно, формирование композиционных покрытий в одну стадию технологически более приемлемо, чем многостадийная обработка. Исследованиям по разработке одностадийных подходов с применением метода ПЭО уделяют заметное внимание [7,8,13-17]. В ряде работ показано, что введение в электролиты дисперсных частиц графита, в том числе с ПАВ, за счет внедрения графита не только уменьшает коэффициент трения и, соответственно, повышает износостойкость, но и увеличивает коррозионную стойкость формируемых на вентильных металлах ПЭО-покрытий [13,14]. В работе [18]

исследовано влияние добавления в электролит дисперсных глинистых частиц с относительно низкой температурой плавления на процесс образования и строение ПЭО-покрытий на сплаве магния. Показано, что в результате спекания глинистых частиц с оксидным слоем кардинально меняется микроструктура последнего.

Принципиальная возможность формирования композиционных полимер-оксидных ПЭО-покрытий при введении в раствор электролитов частичек низкомолекулярного полиэтилена или ПАВ и наноразмерных частичек ПТФЭ показана авторами [7-9].

В то же время одна из серьезных проблем применения водных электролитов с дисперсными частицами микронных размеров, например, полимерами или графитом при ПЭО, требующая решения, – их стабилизация в водном растворе. В большинстве случаев электролиты-суспензии с такими частицами даже при введении в качестве стабилизаторов ПАВ через некоторое время (часы, дни) расслаиваются на водную и неводную фазы [9]. Для подавления расслаивания в электролитах при ПЭО и поддержания дисперсных частиц во взвешенном состоянии рекомендуют, в частности, интенсивное перемешивание растворов [7,8].

В настоящее время заметный интерес проявляют к получению поверхностных наноструктурированных систем определенного состава и назначения путем капсулирования (иммобилизации) и стабилизации нужных соединений, например, наноразмерных оксидов металлов в мицеллах эмульсий с последующим нанесением эмульсии на нужную подложку и высокотемпературной обработкой [19-22]. При этом материал мицелл подвергается термодеструкции, а содержащиеся в мицеллах устойчивые к примененным температурам наноразмерные оксиды (или образующиеся при температурной обработке нужные оксиды) располагаются на подложке в определенной, заданной строением и концентрацией мицелл, геометрии («темплатный синтез») [20]. В Институте химии накоплен опыт применения для этих целей силико-сан-акрилатной эмульсии [20-22].

На основе исследований [20-22] возникло предположение, что силоксан-акрилатная эмульсия может быть применена для стабилизации в водном электролите дисперсного порошка политетрафторэтиленга (ПТФЭ), и такие электролиты могут быть использованы для одностадийного формирования ПТФЭ-оксидных покрытий на алюминии и титане методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО). По нашему предположению интенсивное перемешивание эмульсии с дисперсным порошком ПТФЭ может привести к взаимодействию гидрофобной части силоксан-акрилатных мицелл эмульсии с поверхностью частиц ПТФЭ. Молекулы силоксан-акрилатов могут закрепиться на поверхности частиц ПТФЭ за счет межмолекулярных взаимодействий. Это придаст поверхности частицы ПТФЭ гидрофильные свойства, т.е. повысит ее сродство к водной среде. Одновременно поверхность приобретет отрицательный заряд. Эти факторы могут обеспечить взвешенное состояние частиц в водном электролите, и стабильность электролита в целом. Отрицательный заряд частиц важен также для их подвода к аноду и встраивания в растущее анодное покрытие при ПЭО.

Первые эксперименты, выполненные нами в 2009 г., подтвердили это предположение. Уже после начала исследований нам стала известна работа [23], где был применен близкий прием. В этой работе в фоновый электролит наряду с дисперсными частицами ПТФЭ дополнительно вводили акрилатную эмульсию. Применение электролита с частицами ПТФЭ и акрилатной эмульсией приводило к изменению морфологии поверхности формируемых методом ПЭО-покрытий, закрытию пор. Согласно данным рентгеноэлектронной спектроскопии в составе покрытий фиксируется пик F1s с энергией связи 690 эВ, соответствующей группе CF_2 , т.е. покрытие содержит ПТФЭ. Однако в работе не сообщается ни об особенностях приготовления электролита, ни о его поведении во времени, ни о строении покрытий.

Применение водных электролитов суспензий-эмульсий предложено недавно. Проблема мало изучена. Так на момент начала исследований, обобщенных в диссертации, в литературе отсутствовали сведения о закономерности

стях роста покрытий в водных электролитах суспензиях-эмульсиях, влиянии концентрации в электролите дисперсного порошка ПТФЭ на их строение, состав, толщину. Не были исследованы морфология покрытий, стойкость покрытий к механическим воздействиям, адгезия покрытий к металлу, строение и состав покрытий. Не было данных о влиянии температурных воздействий, в том числе при температурах размягчения ПТФЭ, его вязко-тягучего состояния и сублимации на морфологию, защитные характеристики, состав и строение ПТФЭ-оксидных покрытий.

Одностадийное формирование ПТФЭ-оксидных покрытий на алюминии и титане представляет, как научный, так и практический интерес. Отсюда вытекает актуальность получения знаний о стабильности во времени водных электролитов суспензий-эмульсий, физико-химических закономерностях формирования в них методом ПЭО композиционных покрытий, составе, строении и свойствах таких покрытий.

Целью работы являлось установление основных физико-химических закономерностей плазменно-электролитического формирования полимер-оксидных покрытий на алюминии и титане в водных электролитах, содержащих дисперсные частицы политетрафторэтилена и силоксан-акрилатную эмульсию, исследование их состава, строения и свойств.

В рамках поставленной цели необходимо было решить следующие научные задачи:

- установить влияние концентрации дисперсных частиц ПТФЭ и силоксан-акрилатной эмульсии в силикатном водном электролите на закономерности изменения толщины, состава, строения, морфологии и гидрофильно-гидрофобного баланса поверхности формируемых ПЭО-покрытий;

- определить характеристики покрытий: адгезию к металлической основе, когезию между фрагментами покрытия, стойкость к механическому истиранию, противокоррозионные свойства;

- установить влияние температурной обработки на состав, толщину, противокоррозионные характеристики покрытий, морфологию и гидрофиль-

но-гидрофобный баланс их поверхности;

- выяснить возможность применения силикатных водных электролитов с силоксан-акрилатной эмульсией для введения в состав ПЭО-покрытий дисперсных неорганических частиц различной природы (на примере дисперсных частиц графита, карбида титана и оксида алюминия).

Научная новизна

Впервые исследованы закономерности плазменно-электролитического формирования покрытий на сплавах алюминия и титана в щелочном силикатном электролите с добавленными дисперсными частицами политетрафторэтилена и силоксан-акрилатной эмульсией, их состав, строение, температурное поведение и свойства.

Впервые показано, что покрытия на сплаве алюминия, сформированные методом плазменно-электролитического оксидирования в щелочном силикатном электролите с дисперсными частицами ПТФЭ размером ~ 1 мкм и силоксан-акрилатной эмульсией, имеют нетрадиционное для ПЭО-слоев строение. Основной массив покрытия толщиной до 100 мкм состоит из политетрафторэтилена и продуктов деструкции как частиц ПТФЭ, так и эмульсии. Переходной слой между металлом и полимерным покрытием имеет толщину ~ 10 мкм, содержит оксиды алюминия и кремния.

Установлено, что покрытия имеют развитую поверхность с пораами размером в десятки микрон. Температурная обработка образцов при 200°C приводит к заполнению пор полимером, что способствует резкому повышению противокоррозионных характеристик покрытий. Воздействие более высоких температур (до 400°C) приводит к возгонке полимерного покрытия, в результате остается переходной оксидный слой толщиной ~ 10 мкм с параметрами, характерными для покрытий, формируемых в базовом электролите (без эмульсии и частиц ПТФЭ).

Выявлены закономерности влияния концентрации политетрафторэтилена и эмульсии в электролите на толщину, угол смачивания поверхности покрытий водой. Установлен фазовый и элементный состав покрытий, оце-

нены их стойкость к механическому истиранию, адгезия к металлической основе.

Установленные в работе закономерности позволяют направленно формировать ПТФЭ-оксидные покрытия определенной толщины с заданным составом, строением и свойствами. Они важны для развития одностадийных ПЭО-способов формирования функциональных композиционных полимер-оксидных покрытий на металлах вентильной группы в сложных водных электролитах суспензиях-эмульсиях (латексных дисперсиях).

Практическая значимость работы

На основе полученных результатов предложен (новизна подтверждена Патентом РФ) одностадийный способ формирования на алюминии и титане методом ПЭО композиционных политетрафторэтилен-оксидных покрытий в электролитах суспензиях-эмульсиях, содержащих Na_2SiO_3 , NaOH , дисперсные частицы ПТФЭ и силоксан-акрилатную эмульсию.

Определены условия получения покрытий, стойких к механическому истиранию, гидрофобных (угол смачивания водой достигает $\sim 105^\circ$). Такие покрытия могут быть рекомендованы для нанесения на детали, работающие в узлах трения, в качестве гидрофобных покрытий, например, препятствующих обледенению.

Показано, что предложенный способ позволяет в одну стадию формировать не только износостойкие гидрофобные композиционные покрытия с политетрафторэтиленом и продуктами его деструкции, но и графит-оксидные слои, вводить в покрытия карбид титана, оксид алюминия. Полученные данные дают основание считать, что разработанный способ может быть распространен на формирование композиционных покрытий с дисперсными частицами различной природы, способными к взаимодействию с мицеллами силоксан-акрилатной эмульсии.

Соответствие паспорту научной специальности:

Диссертация соответствует паспорту научной специальности 02.00.04 - физическая химия в пунктах:

3. "Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирование активных центров на таких поверхностях";

5. "Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений";

11. "Физико-химические основы процессов химической технологии".

Достоверность полученных результатов обеспечена проведением комплексных исследований покрытий взаимодополняющими физико-химическими методами: рентгеноспектрального анализа, рентгеноэлектронной спектроскопии, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, сканирующей конфокальной лазерной микроскопии, определением дзета-потенциала частиц в растворах, краевого угла смачивания покрытий водой, механической и противокоррозионной стойкости покрытий, а также воспроизводимостью результатов, применением статистических методов оценки погрешностей экспериментальных данных.

На защиту выносятся:

- установленные закономерности влияния концентрации дисперсных частиц ПТФЭ в электролите с силоксан-акрилатной эмульсией на толщину, угол смачивания покрытий водой, морфологию, фазовый и элементный состав формируемых покрытий;

- результаты исследований стойкости покрытий к механическому истиранию, их адгезии к металлической основе, строения покрытий по их сечению;

- установленные закономерности влияния температурной обработки на толщину, элементный состав, противокоррозионные характеристики и морфологию поверхности ПТФЭ-оксидных покрытий;

- результаты применения силикатного электролита с силоксан-акрилатной эмульсией для одностадийного формирования методом плазменно-электролитического оксидирования графит-оксидных покрытий, введения в покрытия оксида алюминия и карбида титана.

Апробация работы:

Основные результаты работы доложены или представлены на российских и международных конференциях и симпозиумах, в том числе: на 2-й Международной школе-семинаре «Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия» (Петрозаводск, 2010); III Международном симпозиуме по сорбции и экстракции (Владивосток, 2010); Всероссийской научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2011); 5-м и 6-м Международном симпозиуме «Химия и химическое образование» (Владивосток, 2011, 2014); VI Всероссийской конференции молодых учёных аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев 2012» (Санкт-Петербург 2012); XIV Международной научно-технической конференции «Наукоемкие технологии-2012» (Тула, 2012); Международной научно-практической конференции «Фундаментальная наука и технологии - перспективные разработки» (Москва, 2013); International Symposium on Anodizing Science and Technology (Sapporo, Japan, 2014); VI международной научной конференции «Новые перспективные материалы и технологии их получения» НПМ-2014 (Волгоград, 2014).

Публикации:

Основное содержание диссертационной работы изложено в 15 публикациях, в том числе в 4 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 1 патенте РФ, 10 материалах и тезисах докладов конференций.

Личный вклад автора:

Вклад автора заключался в анализе литературных данных по теме исследования, получении основной части экспериментальных данных, их обработке и обсуждении, участии в подготовке публикаций.

Структура и объем диссертации:

Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 144 страницах машинописного текста, содержит 63 рисунка, 17 таблиц и список литературы из 136 наименований.

ГЛАВА 1. Литературный обзор

1.1. Метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО)

К покрытиям на металлических изделиях предъявляют высокие требования [24]. Причем в зависимости от условий эксплуатации изделий спектр предъявляемых к покрытиям требований чрезвычайно разнообразен. Это и защита от коррозии, от воздействия агрессивных сред, ионизирующих излучений, защита от биологического обрастания, каталитическая или биологическая активность, пористость, гидрофобность или гидрофильность, стойкость к механическому износу, отражательная способность, декоративные свойства и др.

Одним из широко распространенных методов поверхностной обработки металлов и сплавов в настоящее время является метод плазменно-электролитического оксидирования (далее по тексту ПЭО) [1-4, 25]. Методом ПЭО на металлах формируют гетерооксидные слои, обладающие высокой адгезией к подложке и развитой поверхностью с разнообразным составом, строением и функциональными свойствами [2-4, 25, 26]. Данный метод базируется на использовании высоких напряжений, позволяющих генерировать электрические разряды на границе раздела обрабатываемая поверхность/электролит и, соответственно, локально повышать температуры до сотен и тысяч градусов в каналах электрических разрядов с последующим быстрым охлаждением зоны пробоя до температуры, близкой к температуре электролита [27-32]. Наличие высокой температуры в местах пробоя, высокой напряжённости электрического поля способствует реализации неравновесных условий и вовлечению в процесс формирования оксидного покрытия компонентов электролита [29, 33-39]. Всё это в сочетании с электрофоретическими составляющими процесса позволяет формировать покрытия не только из индивидуальных оксидов, но и осуществлять их легирование компонентами электролита, в том числе получать смеси оксидов. Метод ПЭО в общем случае имеет несколько стадий [28]. Характерные формовочные кри-

вые для различных электролитов и режимов формирования схематично приведены на рисунке 1.1.

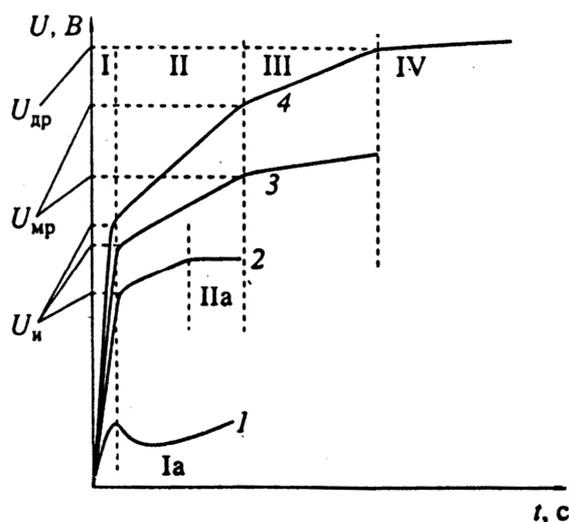


Рисунок 1.1 – Характерный вид формовочных кривых в анодных гальваностатических процессах: толстослойного анодирования (1), искрового (2), микродугового (3) и дугового (4) оксидирования; I, II, III, IV - стадии анодирования, искрения, микродуговых и дуговых разрядов соответственно. $U_{и}$ – напряжение начала искрения, $U_{мр}$ – напряжение зажигания микродуговых разрядов, $U_{др}$ – напряжение начала действия дуговых разрядов [28]

Стадия I соответствует доискровому анодированию, при котором формируется обычная барьерная пленка. Вид кривой 1 типичен для толстослойного анодирования в электролитах, заметно растворяющих оксид. При этом на стадии Ia образуются пористые пленки. Стадия II для всех кривых соответствует режиму искрения. Она начинается при некотором напряжении искрения $U_{и}$ [28]. Интервал III отвечает стадии микродуговых разрядов; интервал IV – стадии дуговых разрядов. Стадия IV – последняя из возможных в процессе ПЭО. Как отмечают авторы [28], не при любых начальных и граничных условиях возможна реализация стадий II, III и IV. Завершение процесса анодирования на какой-либо из стадий может быть вследствие технологических требований к покрытию, либо вследствие невозможности реализации последующих стадий.

Следует отметить, что к настоящему времени не сложилось единой общепринятой терминологии для описания процесса нанесения анодных покрытий на металлы в режиме электрических микропробоев. В литературе процесс называют микродуговым оксидированием, искровым или анодно-искровым электролизом, микроплазменным, плазменно-электролитическим или анодно-искровым оксидированием или осаждением [39-53].

С технологической точки зрения основными достоинствами данного метода являются [3, 16, 38, 54]:

- относительная простота, технологичность;
- возможность формировать слои различного состава и назначения;
- возможность обработки изделий сложной геометрии, больших размеров, со сварными швами, клепаными соединениями, из разнородных сплавов;
- отсутствие требований тщательной подготовки поверхности деталей и конструкций при ПЭО-обработке;
- возможность восстановления покрытий путем повторной обработки изделий;
- экологическая приемлемость процесса.

Этот метод уже традиционно применяют для получения на сплавах алюминия и титана износостойких или коррозионностойких покрытий [2, 3, 25, 26, 34, 35, 39, 55-59]. В последние годы заметное развитие получили исследования, нацеленные на выяснение возможностей метода в плане получения многокомпонентных покрытий, например, с улучшенными защитными свойствами [58, 59], с перспективой применения в медицине (покрытия с фосфатами кальция [60, 61]), в катализе (покрытия с оксидами переходных металлов [62-65]), в качестве магнитоактивных материалов (покрытия с соединениями железа или никеля [66–68]) и т.д.

Заметный интерес у исследователей вызывают композиционные (гибридные) покрытия, получаемые методом ПЭО, содержащие наряду с неорганической составляющей, например, оксидной, соединения, близкие по своей природе к органическим, такие как, например, графит, полимеры, угле-

родные нанотрубки и нановолокна [11-14, 69-79]. Разработка подходов получения таких композиционных (гибридных) систем на металлах может заметно улучшить их параметры: гидрофобность, гидрофильность, супергидрофильность или супергидрофобность, механическую стойкость, коррозионные характеристики, биологическую инертность или, наоборот, активность, антифрикционные и защитные свойства, износостойкость и др.

Плазменно-электролитическое оксидирование – развитие методов традиционного электрохимического оксидирования [80-87]. В настоящее время композиционные (гибридные) покрытия формируют как традиционным анодированием [88, 89], так и методом плазменно-электролитического оксидирования [4,11-14, 69-79, 90]. Примеры ряда современных способов формирования на металлах композиционных покрытий представлены в виде схемы на рисунке 1.2.

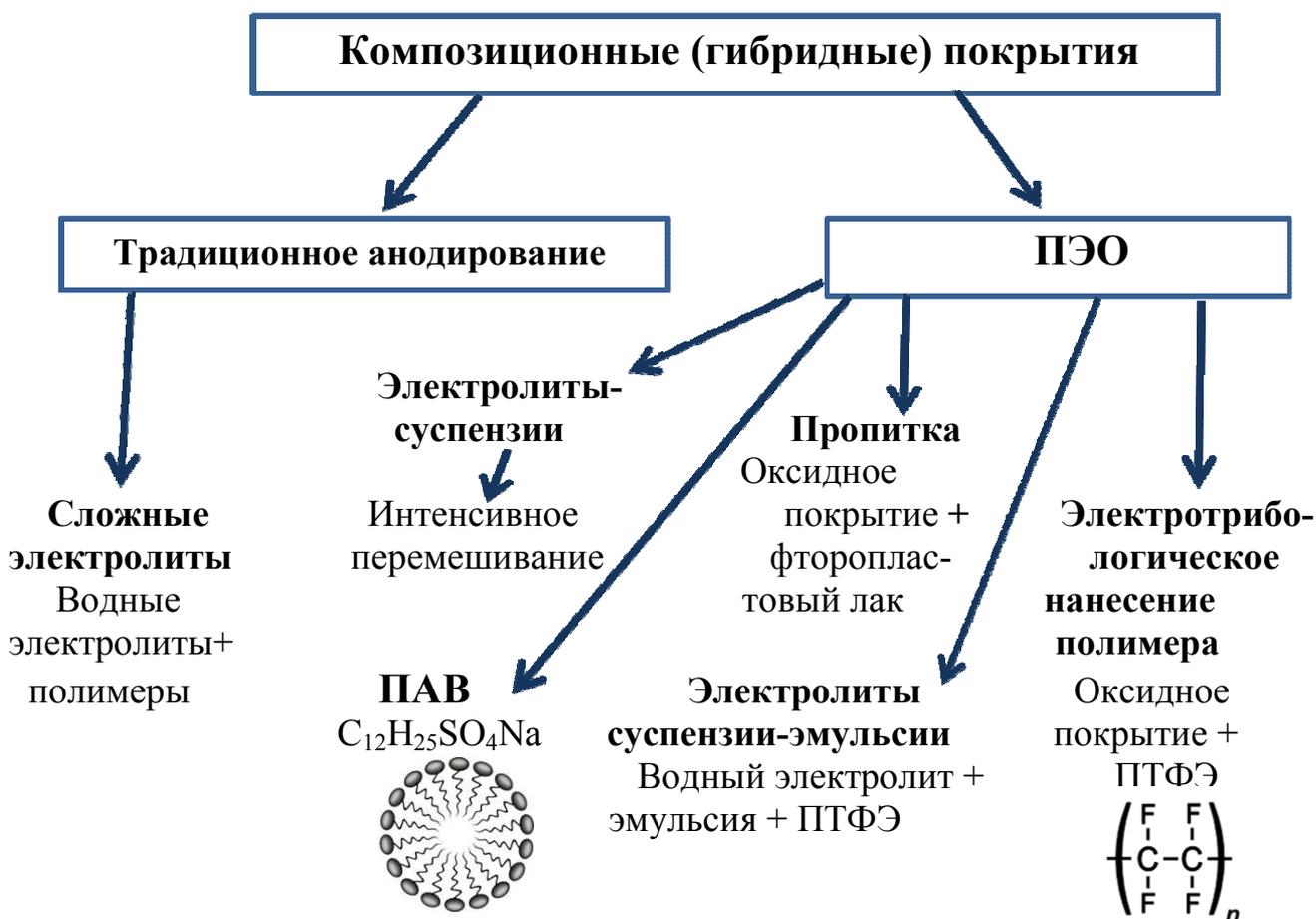


Рисунок 1.2 – Схемы некоторых способов получения композиционных (гибридных) покрытий [4, 14, 23, 88, 89, 91, 92]

Гибридные покрытия формируют методами традиционного анодирования или ПЭО, как в одну стадию, применяя многокомпонентные электролиты, например, имеющие в своём составе анилин, пиррол, тиофен, фенилсульфид, карбазол, ацетилен и другие [88], денатурированные белки [89], электролиты-суспензии с частицами полиэтилена, графита, углеродных нанотрубок [7, 77, 90], электролиты суспензии-эмульсии с частицами ПТФЭ [23], так и применяя многостадийные способы. В частности, достаточно детально изучены двухстадийные подходы, заключающиеся в нанесении пропиткой [91] или электротрибологическим способом [4, 92] полимерного слоя на предварительно сформированное методом ПЭО пористое оксидное покрытие.

1.2. Формирование композиционных покрытий традиционным анодированием в электролитах, содержащих полимеры

Традиционное анодирование представляет собой процесс электрохимического окисления поверхности анодно поляризованных металлов в различных электролитах, обычно в водных растворах кислот, при разности потенциалов на электродах, не приводящей к возникновению искровых электрических разрядов [81-86]. В результате формируют слои, состоящие преимущественно из оксида обрабатываемого металла. В зависимости от состава электролита и условий формирования (длительность, электрические параметры) получают разные по строению и толщине оксидные слои с разнообразными функциональными свойствами.

Особый интерес, для получения функциональных покрытий на поверхности металлов, представляет разработка подходов формирования анодных гибридных полимер-оксидных покрытий, которые могут заметно повысить нужные или придать новые качества поверхности обрабатываемых изделий. Так в работе [88] для получения на алюминии гибридных коррозионностойких покрытий в фоновый кислотный электролит вводили, в частности: ани-

лин, пиррол, тиофен, фенил-сульфид, карбазол, ацетилен и другие, либо их смеси. Электрический ток инициировал на поверхности полимеризацию введенных соединений. В итоге формировали оксидный слой, включающий в состав проводящие электрический ток полимеры. Полученные гибридные покрытия на сплаве алюминия 2024 (Д16) были подвергнуты воздействию соляного тумана в течение 6 часов. Никаких признаков точечной коррозии обнаружено не было, тогда как на покрытиях из оксида алюминия, полученных в фоновом электролите и подвергнутых тем же воздействиям, были обнаружены несколько очагов коррозии. Авторы считают, что повышение противокоррозионных свойств покрытий связано с наличием на поверхности и в толще покрытий проводящих электрический ток полимеров. Недостатками данных композиционных покрытий на алюминии является недостаточно высокая износостойкость. Это связано с тем, что для увеличения толщины покрытия необходимо повысить напряжение формирования выше 60 В, но при таких условиях происходит окисление и полное разрушение токопроводящего полимера.

Аналогичный подход был применен в работе [93] для электрохимического нанесения обладающих коррозионной стойкостью композиционных полимер-оксидных покрытий на алюминии. Для получения коррозионно-стойких оксидных слоев анодирование проводили в водном электролите, содержащем проводящий электрический ток полимер, например, полианилин, либо его мономер, например, анилин, и раствор серной, метилсульфоновой, хромовой, щавелевой или фосфорной кислоты.

В работе [94] выполнены исследования, нацеленные на получение композиционных оксидных пленок с проводящими электрический ток полимерами и ферромагнитным компонентом на поверхности анодно поляризованной нержавеющей стали. Первоначально на поверхности формировали пленку полимера – *у*-полипиррола (PPy). Электролитом служил 0.1 М раствор *p*-толуолсульфоната, содержащий 0.1 М пиррола. Пиррол C_4H_4NH — пятичленный гетероцикл с одним атомом азота. Пленку формировали при плот-

ности тока 1 мА/см^2 , а толщину нанесенной пленки контролировали количеством электричества, прошедшим во время роста полимерной пленки. Далее на полимерную пленку наносили второй слой-пленку магнетита Fe_3O_4 при плотности тока 0.5 мА/см^2 . В качестве электролита использовали раствор 0.03 М FeSO_4 , который доводили до pH 7 раствором NaOH. Затем на слой магнетита наносили полимерную пленку (PPy). Таким образом, получали композицию типа «сэндвич» PPy/ Fe_3O_4 /PPy. Как отмечают авторы, полученные композиционные покрытия достаточно плотные, имеют хорошую адгезию к подложке, перспективны для испытаний в качестве магниточувствительных сенсоров.

В работах [89, 95] авторы получали гибридные покрытия на стали Ст.3 в сложном водном электролите с добавлением желатина (денатурированного белка коллагена), с использованием переменного асимметричного тока при соотношении катодной и анодной составляющих тока 2:1. Соотношение компонентов в электролите г/л приведено в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Соотношение компонентов в электролите г/л [89]

Сульфат кобальта	$(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$	100.0-150.0
Хлорид кобальта	$(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	10.0-16.0
Сульфат железа	$(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$	8.0-10.0
Сульфат никеля	$(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$	15.0-20.0
Полимолибдат аммония	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	35.0-40.0
Борная кислота	(H_3BO_3)	20.0-30.0
Лимонная кислота	$(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)$	2.5-3.0
Желатин		2.0-4.0

Применение переменного асимметричного тока и добавление в электролит желатина позволяет получать на стали многокомпонентные пленки из оксидов металлов, иммобилизованных в полимерную матрицу. Проведение электрохимических процессов на переменном асимметричном токе дает возможность гибкого управления технологическим процессом, влиять на микро-

структуру оксидов, соотношение различных фаз в оксидах. Цикличность поляризирующего напряжения приводит к образованию оксидных фаз в анодный полупериод тока за счет окисления ионов металла, которые осаждаются на поверхности стали в катодный полупериод. На поверхности стали образуется переходный слой, представляющей собой смесь оксидов (железа и осаждаемого из раствора оксида), что обеспечивает высокую адгезию получаемого покрытия. В подтверждение тому, что на поверхности стали образуются сложные оксидные системы молибдена, кобальта, железа, никеля, авторы приводят данные рентгеноспектрального микрозондового анализа (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Элементный состав покрытия [89]

Элементный анализ	Поверхность покрытия, ат. %
Углерод	20.18
Кислород	20.89
Железо	10.87
Кобальт	3.31
Никель	0.71
Молибден	44.04

По мнению авторов, наличие в составе покрытия углерода является подтверждением формирования на поверхности стали полимерной желатиновой матрицы в процессе электролиза. Это также подтверждается данными ИК-спектроскопии. Во всех спектрах присутствуют полосы поглощения в области $1650-1600\text{ см}^{-1}$, 1407 и 1409 см^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям соответственно групп C=O, C-N и N-H, C-H в C=C-H. Все это свидетельствует об образовании в процессе электролиза полимерной желатиновой матрицы, в которую осаждаются оксиды металлов из раствора электролита.

Прочность сцепления покрытия со сталью составляет 650 МПа. Тол-

щина покрытия равна 20 мкм. Коррозионные испытания в 3% растворе хлорида натрия показали, что при нанесении оксидного покрытия на поверхность стали защитные свойства металла по сравнению с незащищенной поверхностью повышаются в несколько раз.

Примеры, описанные в этом разделе, демонстрируют, что традиционное анодирование позволяет формировать полимерсодержащие оксидные (гибридные) покрытия различного состава, строения и назначения. Однако эти способы обычно многоэтапные, зачастую связаны с применением экологически малопримлемых растворов, длительны во времени, сложны в исполнении.

С точки зрения экологической приемлемости, технологичности, производительности, возможности получения оксидных покрытий разнообразного химического и фазового составов, разной толщины, пористости, покрытий износостойких, коррозионностойких, перспективную альтернативу традиционному анодированию для получения композиционных покрытий, в том числе полимер-оксидных, открывает метод плазменно-электролитического оксидирования.

1.3. Получение композиционных покрытий с применением метода ПЭО

1.3.1. Формирование композиционных покрытий в электролитах суспензиях

Электролиты, содержащие взвешенные твердые частицы различных материалов (порошки), относятся к дисперсным системам (суспензиям). Основной проблемой для таких систем, зачастую, является невозможность достижения достаточной седиментационной и агрегативной устойчивости водной суспензии. Это связано с тем, что любой порошок склонен к агрегации и седиментации, основными причинами которых являются различные слабые силы (межмолекулярные, электростатические, силы сорбционного взаимодействия, силы поверхностного натяжения и т.д.), которые, в целом, стремят-

ся уменьшить общую площадь поверхности частиц и, следовательно, их поверхностную энергию [4].

Для снижения седиментации и агрегации используют различные способы и подходы. Так в работе [77], для снижения седиментации частиц графита (размерами 70, 30 и 10 мкм) и равномерного охлаждения электролита применяли перемешивание электролита магнитной мешалкой во время оксидирования. Тем самым поддерживая дисперсные частицы графита в объеме электролита. Покрытия формировали на прямоугольных образцах технически чистого алюминия (0,005 мас. % Cu, 0,003 мас. % Fe и 0,0025 мас. % Si) размером 20 мм × 20 мм × 0,3 мм в электролите состава 0,03 М Na₂SiO₃, 0,05 М NaOH, в который добавляли порошок графита 5 г/л. Покрытия формировали при плотности тока 5 А/дм², температура электролита не превышала 35° С, время обработки 30 мин. Для сформированных покрытий были получены спектры комбинационного рассеяния (рисунок 1.3).

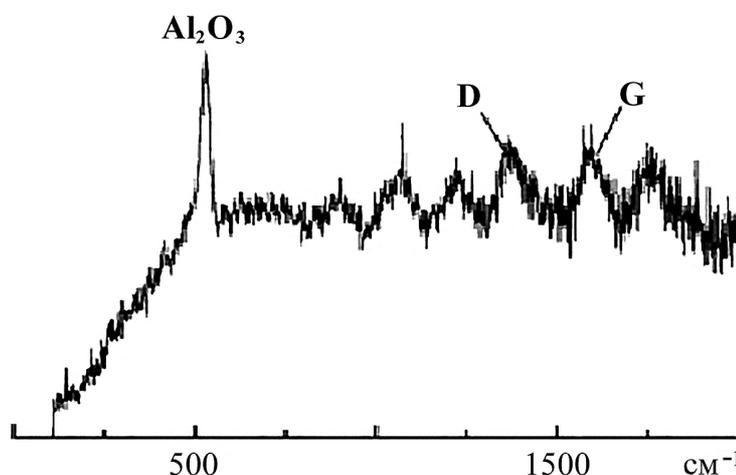


Рисунок 1.3 – Спектр комбинационного рассеяния для покрытия, сформированного в электролите, содержащем частицы графита [77]

В спектре комбинационного рассеяния, наблюдается отчётливый пик 1580 см⁻¹ и плечо пика примерно 1350 см⁻¹. Это так называемые, G- и D-пики, соответствующие алмазоподобным соединениям углерода [96]. По наличию данных пиков авторы сделали заключение, что графит встраивается в покры-

тие. Авторы считают, что именно со встраиванием графита связано повышение противокоррозионных характеристик формируемых композиционных графит-оксидных покрытий.

Один из исследуемых подходов формирования на металлах не вентильной группы (железо, сталь и другие) методом ПЭО оксидных покрытий - пропускание через электрод токов значительной величины, которые приводят к обильному газовыделению в приэлектродной области, разогреву металла, вскипанию на его поверхности электролита и образованию вокруг электрода парогазовой прослойки и ее электрическим пробоям. При этом покрытие формируется за счет компонентов электролита. Массоперенос из электролита осуществляется действием электрических искровых или дуговых разрядов. Такой подход применен в работах [7,8]

В работе [7] формировали гибридные покрытия с полиэтиленом на стали Ст. 3. В качестве электролита использовали раствор алюмината натрия (0.1 моль/л), с добавкой NaOH (0.05 моль/л), в который вводили порошок полиэтилена низкого давления ПЭНД 273-83 (0,5%). Для подавления расслоения электролита на водную и твердую (порошок полиэтилена) фазы суспензию интенсивно перемешивали. Процесс ПЭО осуществляли в режиме падающей мощности, задавая определенную начальную разность потенциалов на электродах.

О наличии полиэтилена в покрытиях судили по содержанию в них углерода. Согласно результатам микронзондового элементного анализа, полученным в данной работе, при увеличении времени формирования покрытий, в них резко снижается содержание атомов углерода и возрастает содержание атомов алюминия и кислорода (таблица 1.3).

Как полагают авторы, эти изменения связаны с тем, что в начальный момент времени на поверхности формируется пленка, состоящая преимущественно из частиц полимера, в некоторой степени армированных оксидно-гидроксидными соединениями алюминия. Эта пленка, обладая выраженными диэлектрическими свойствами, способствует резкому снижению начальной

плотности тока и последующему развитию микроплазменных разрядов (электрических пробоев). Далее, с течением времени, начинает преобладать процесс осаждения оксидно-гидроксидных соединений алюминия, и при большей толщине пленки (100–120 мкм) относительное содержание полимера в ней заметно снижается.

Таблица 1.3 – Элементный состав и толщина покрытий [7]

Время формирования, мин	Средняя толщина, мкм	Содержание элементов, ат. %			Атомное отношение C/Al
		C	Al	O	
0.2	-	80.8	1.8	16.6	44.9
1	20	79.9	2.3	17.8	34.7
10	120	57.6	8.6	33.3	6.7
30	104	25.6	16.5	57.4	1.6

Наличие полимера в покрытии хорошо детектируется методом ИК-спектроскопии по наличию характерных пиков поглощения в области валентных C–H колебаний, колебаний –CH₂– групп, соответственно при 2850 см⁻¹ (симметричные) и 2920 см⁻¹ (антисимметричные колебания). Как видно из ИК-спектров, отражения покрытий, сформированных при варьируемой продолжительности процесса осаждения (рисунок 1.4а), положение пиков в указанной области спектра практически неизменно, а величина поглощения снижается при увеличении времени осаждения покрытия.

По данным ИК-спектров содержание полимера в покрытиях, полученных в течение 30 мин, в 2.6 раза меньше, чем в покрытиях, полученных в первые минуты анодирования (рисунок 1.4б). Эти данные несколько расходятся с результатами элементного анализа (таблица 1.3), согласно которым содержание углерода в таких покрытиях отличается в 3.2 раза.

Вероятно, такого рода различие может быть связано как с различной глубиной анализируемого слоя в этих двух методах, так и с тем, что данные ИК-спектроскопии нельзя считать достаточно точным количественным методом определения содержания полимера в покрытии.

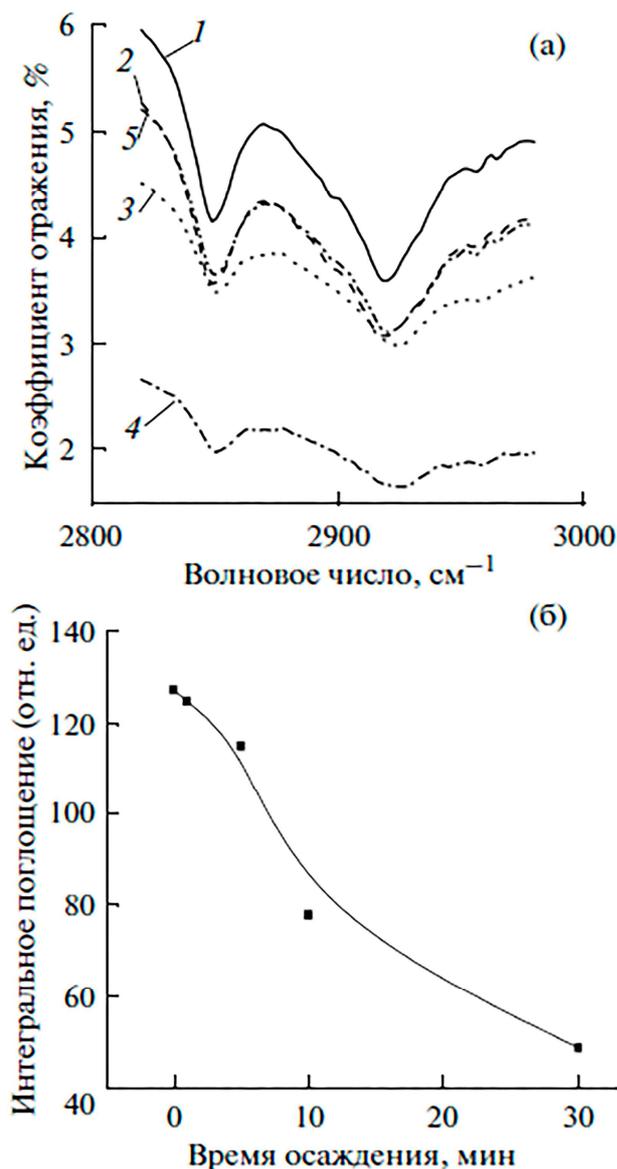


Рисунок. 1.4 – Фурье ИК-спектры отражения покрытий, полученных при варьируемой длительности микроплазменного осаждения (а). Время осаждения, минуты, отмечено около каждой кривой. Зависимость интегральной интенсивности ИК поглощения в области валентных С–Н колебаний от продолжительности осаждения (б) [7]

В целом покрытия, полученные при различных режимах осаждения, характеризуются достаточно высокой пористостью, наличием кратерообразных оплавленных и конусообразных пор, достигающих 16–20 мкм в диаметре, наряду с большим количеством мелких пор и полимерных наростов, частично наполняющих поры (рисунок 1.5).

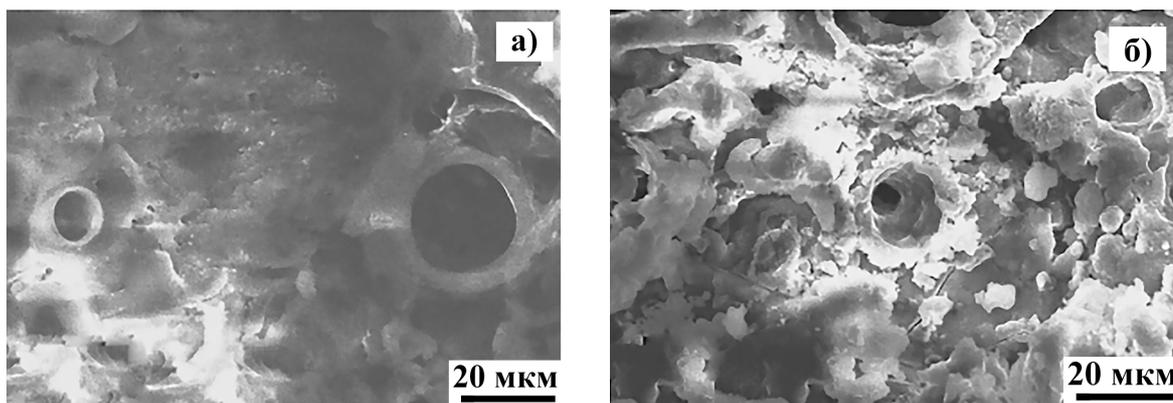


Рисунок 1.5 – Электронно-микроскопические изображения поверхности покрытий, полученных в алюминатном электролите, содержащем 0.5% дисперсии полиэтилена. Напряжение 320 В; время осаждения 1 мин (а) и 30 мин (б) [7]

Как известно, полиэтилен при температуре $\sim 100^{\circ}\text{C}$ переходит в вязкотягучее состояние, а затем по мере повышения температуры наблюдается его деструкция. Авторы отмечают, что несмотря на то, что в процессе ПЭО полиэтилен был подвергнут сильным локальным термическим воздействиям (температура в каналах электрических пробоев достигает сотен и тысяч градусов [2-4]) дополнительная термообработка покрытий на воздухе в диапазоне $150\text{--}300^{\circ}\text{C}$ приводит к существенным изменениям интенсивности поглощения в области валентных C–H колебаний (рисунок 1.6а).

Несмотря на наличие значительных по размерам пор на поверхности покрытий (рисунок 1.5), авторы отмечают, что введение в покрытия полиэтилена заметно улучшает их противокоррозионные свойства (рисунок 1.7).

Значения плотностей токов коррозии, рассчитанные по пересечению линеаризованных анодной и катодной ветвей поляризационных кривых составляют $38\pm 8\text{ мА/см}^2$ для покрытия, не содержащего полиэтилен, и $5.3\pm 0.7\text{ мА/см}^2$ для модифицированного полиэтиленом покрытия. Потенциалы коррозии составляют -570 ± 53 и $-300\pm 12\text{ мВ}$, соответственно. Эти данные свидетельствуют о том, что введение полиэтиленовой дисперсии в состав электролита позволяет повысить коррозионно-защитные свойства рассматриваемых покрытий.

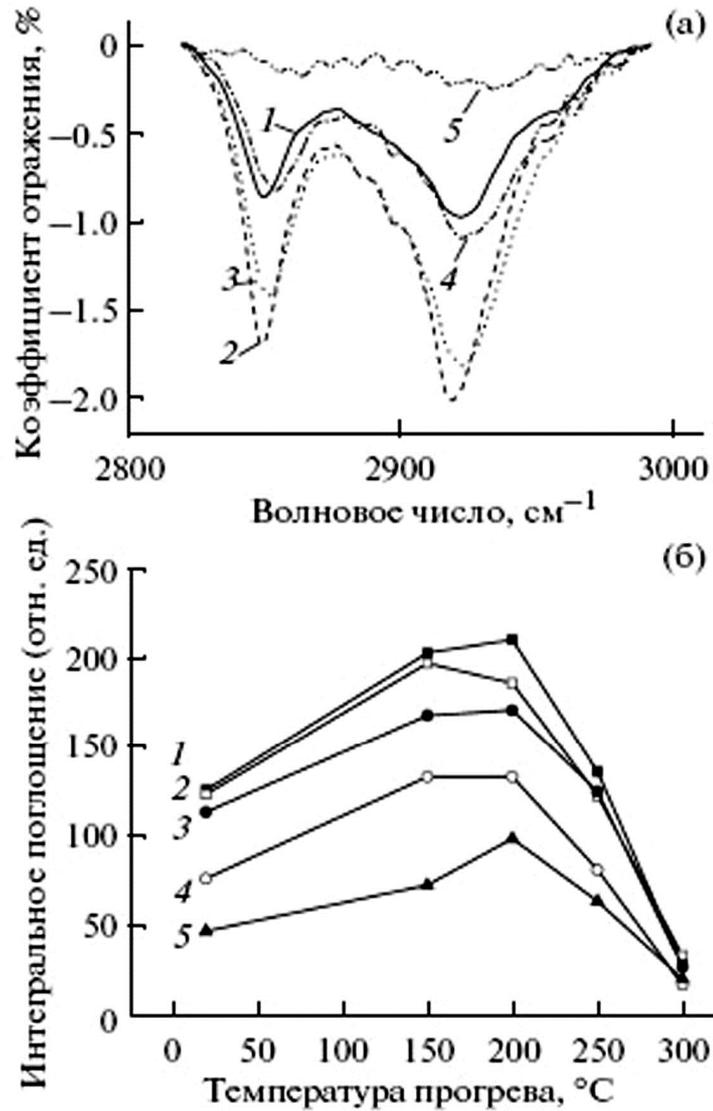


Рисунок 1.6 – Влияние термообработки на коэффициент ИК-отражения покрытий (а) и зависимость интегральной интенсивности ИК поглощения в области валентных С–Н колебаний от температуры прогрева (б). Аллюминатный электролит с добавкой 0.5% дисперсии полиэтилена. Цифры около кривых – время формирования покрытий в минутах [7]

Электролиты-суспензии применяют для введения в формируемые ПЭО-покрытия дисперсных частиц определенного размера и состава, добавляя их в фоновый электролит, который интенсивно перемешивают [39, 55, 97-101]. В работах [97-99] в водный фоновый электролит, содержащий 2 г/л КОН, добавляли порошки различной природы (таблица 1.4). Электролиты-суспензии перемешивали барботированием, используя сжатый воздух, тем

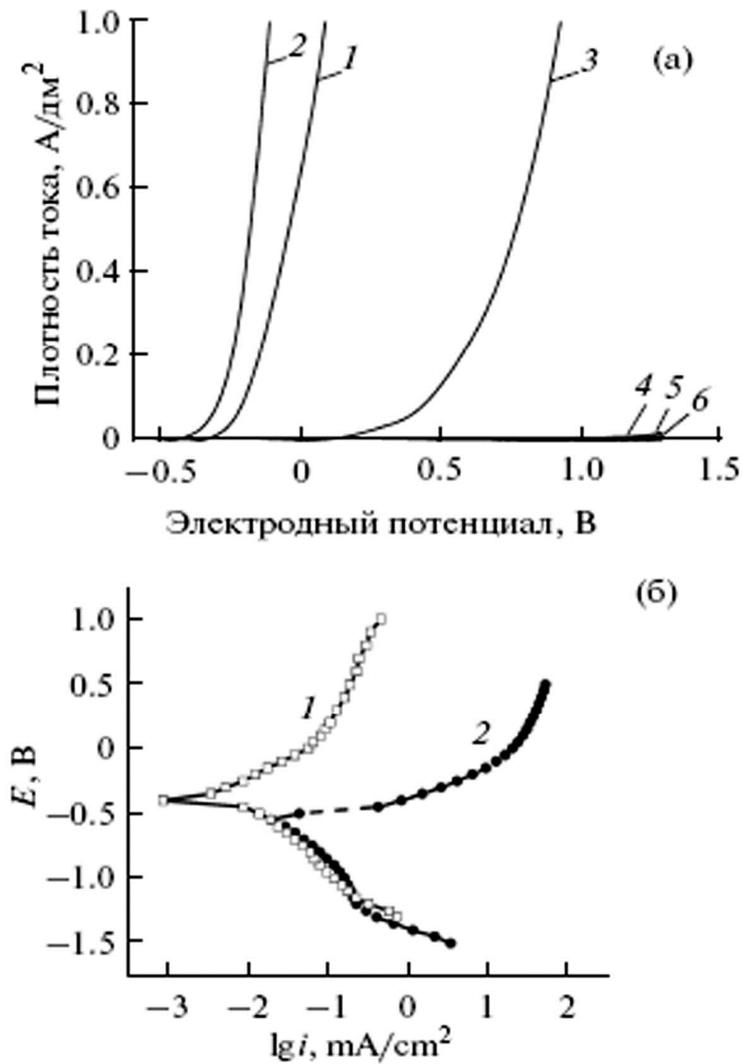


Рисунок 1.7 – Анодные ветви поляризационных потенциодинамических кривых (а) и тафельские зависимости (б) в 3% растворе NaCl, для покрытий, осажденных при $U = 320$ В (время осаждения 10 мин) в алюминатном электролите, не содержащем (кривая 1) и с добавкой дисперсии полиэтилена (вес. %): 0.1 (кривая 2); 0.4 (3); 0.5 (4); 0.6 (5); 0.7 (6) [7]

самым поддерживая частицы порошков в объеме электролита во взвешенном состоянии. В качестве стабилизирующих добавок в электролиты дополнительно вводили водорастворимые соли: Na_2SiO_3 ; NaAlO_2 ; $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{TiO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; KMnO_4 . Покрытия формировали на образцах из алюминиевых сплавов. Использовали источник тока конденсаторного типа, режим формирования анодно-катодный с отношением токов $I_k/I_a=1$, при плотности тока $10\text{--}15 \text{ A} \cdot \text{дм}^{-2}$, в течение от 30 до 60 мин.

Таблице 1.4 – Основные свойства порошковых материалов [97]

Наименование	Размер частиц, мкм	Температура плавления, °С	Плотность, кг/м ³	Микротвердость, ГПа
Ультрадисперсные				
1. Аэросил (АЕ), SiO ₂	$(0.1-1) \times 10^{-2}$	-	60	-
2. Аэросил-амино (АЕА), SiO ₂ -O-CH ₂ CH ₂ NH ₂	$(0.1-1) \times 10^{-2}$	-	90	-
3. Титаносиликат (SiO ₂ +12%TiO ₂)	$(0.1-1) \times 10^{-2}$	-	110	-
4. Алюмосиликат (AS) (SiO ₂ +8-12%Al ₂ O ₃)	0.1-0.5	-	320	-
Тонкодисперсные				
5. Al ₂ O ₃	<20-50	2054	3970	20.2
6. TiO ₂	<50	1870	4240	10.7
7. Cr ₂ O ₃	<50	2330	5210	27.3
8. ZrO ₂	<50	2900	5560	12.8
9. B ₄ C	<100	2500	2520	40.0
10. TiC	<20	3540	4920	34.0
11. BN	10-20	3470	2300	8.2

Анализируя состав и параметры формируемых покрытий, авторы показывают, что формируемые покрытия содержат дисперсные частицы или их компоненты. Практически важно, что введение в покрытия дисперсных частиц за счет их встраивания заметно уменьшает время получения покрытий нужной толщины.

В работе [100] показано, что при применении частиц порошка с температурой плавления, превышающей температуру микродуговых разрядов, частицы встраиваются в покрытия, частично оплаваясь. При этом отмечена высокая пористость покрытий.

Как показано выше, интенсивное перемешивание электролита и тем самым поддержание частиц полимеров, графита, дисперсных частиц различной природы в объеме электролита позволяет встраивать дисперсные частицы в растущее оксидное покрытие. Недостаток данного подхода – трудности при обработке сложно профильных изделий ввиду затруднений доставки

дисперсных частиц в узкие полости и небольшие отверстия, зачастую высокая неоднородность формируемых покрытий.

Известно, что стабильность во времени суспензий можно регулировать введением в раствор поверхностно-активных веществ (ПАВ). Так в работе [14], для формирования на сплаве алюминия графитсодержащих оксидных покрытий в качестве электролита использовали 0,1 М раствор алюмината натрия, в который добавляли дисперсный графит (размер частиц не указан) в различных количествах (0, 2, 4, 8 г/л), а также поверхностно-активное вещество (ОП-эмульгатор). Образцы формировали при плотности тока 10 А/дм^2 , время обработки составляло 10 мин.

Элементный состав покрытий был измерен методом энергодисперсионной спектроскопии. Для покрытия, сформированного в электролите с частичками графита, в энергодисперсионных спектрах резко увеличивается интенсивность пика углерода, из чего авторы делают вывод, что графит встраивается в оксидное покрытие.

Встраивание графита приводило к изменению морфологии покрытий и заметному уменьшению коэффициента трения (рисунок 1.8).

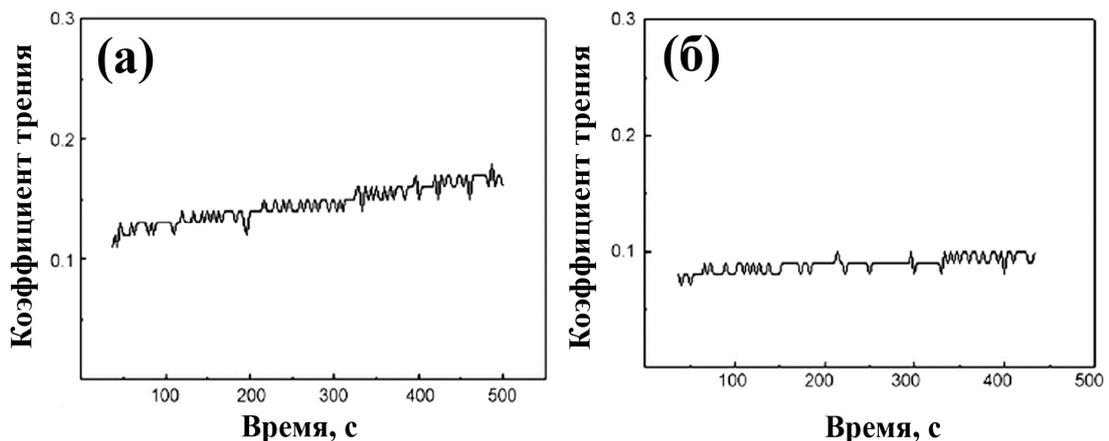


Рисунок 1.8 – Коэффициенты трения покрытий при добавлении в электролит частиц графита: (а) 0 г/л и (б) 4 г/л [14]

В последнее время широко изучают углеродные фуллерены, нанотрубки, нановолокна и другие подобные структуры. Предполагают, учитывая

свойства данных наноразмерных структур (механические, электрические), что введение их в состав некоторых материалов может кардинально изменить свойства последних. В работе [90] исследовали влияние введения в водный фоновый электролит (0,08 М $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$) углеродных нанотрубок на закономерности образования, состав и некоторые свойства формируемых на сплаве алюминия 7075 ПЭО-покрытий. Использовали углеродные нанотрубки (УНТ) фирмы Instruments Co, Ltd (Южная Корея) диаметром 35 нм и длиной 10 мкм. Температура электролита в процессе ПЭО поддерживалась ниже 30 °С, плотность тока была 200 mA/cm^2 , время обработки 900 с. Введенные в электролит УНТ имели отрицательный заряд, что благоприятно для их встраивания в растущее анодное оксидное покрытие (рисунок 1.9). Покрытия формировали в электролите с величиной рН 10 и, соответственно, с УНТ, имеющими дзета-потенциал равный -65 мВ.

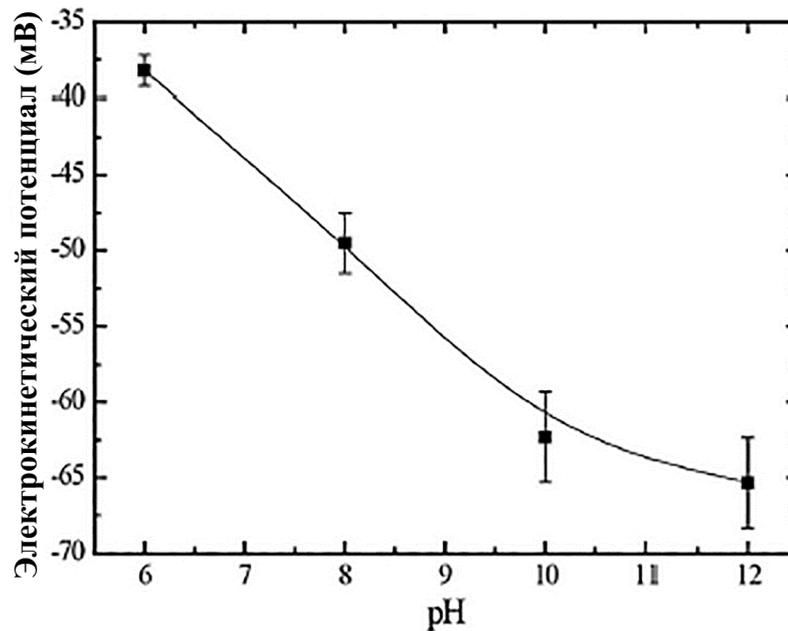


Рисунок 1.9 – Дзета-потенциал УНТ при различных значениях величины рН электролита [90]

Напряжение начала искрения в электролите без УНТ составило 353 В, а в электролите с УНТ - примерно 282 В. Эти результаты показывают, что введение УНТ влияет на электрическую проводимость электролита.

Введение УНТ в электролит резко снижает количество пор на поверхности формируемых ПЭО-покрытий. УНТ были обнаружены в порах покрытий (рисунок 1.10), образуя в них своеобразные пробки.

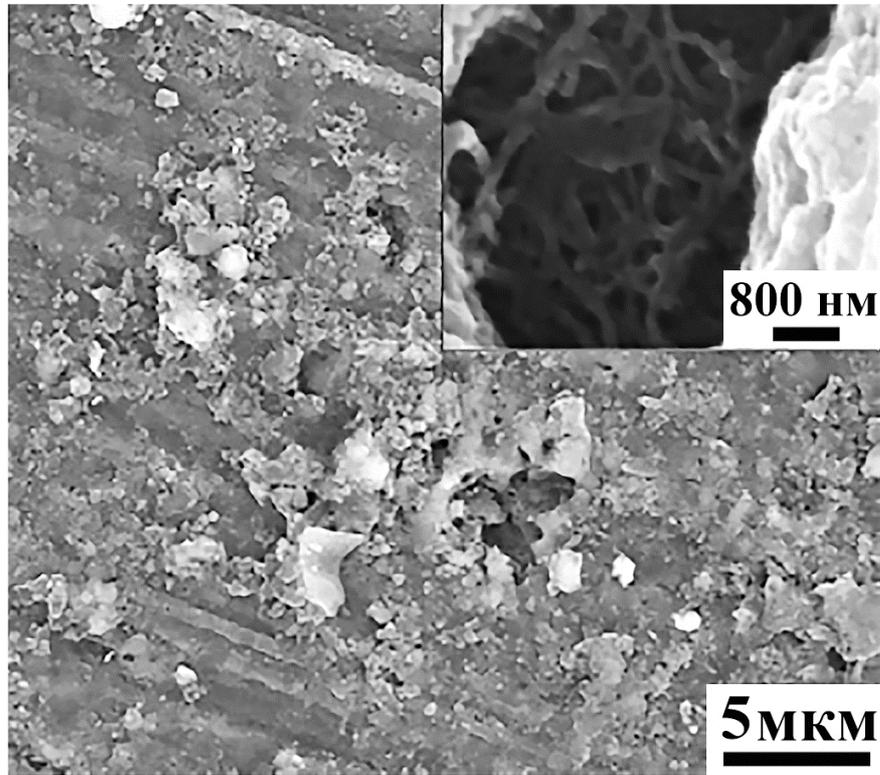


Рисунок 1.10 – Морфология поверхности оксидного слоя через 15с формирования с УНТ. На вставке - УНТ в поре покрытия [90]

В совокупности это благоприятно влияет на противокоррозионную стойкость покрытий. Согласно полученным данным наименьший ток коррозии 1.12×10^{-8} А/см² имеет покрытие с УНТ. Для сплава алюминия 7075 ток коррозии составил 1.18×10^{-6} А/см², а для покрытия без УНТ 1.53×10^{-8} А/см² [90].

В работе [9] формировали композиционные политетрафторэтилен-оксидные (ПТФЭ-оксидные) покрытия на магнии методом ПЭО в водном щелочном фосфатном электролите (фосфат натрия 10 г/л и гидроксид калия 1г/л), включающем 10 весовых % наночастиц политетрафторэтилена и анионное поверхностно-активное вещество, преимущественно додецилсульфат натрия, в количестве 2-4 объемных %. Покрытия формировали импульс-

ным переменным током частотой 150 Гц, при эффективной плотности анодного и катодного токов 6 A/дм^2 , длительности анодных импульсов 1,0 мс, катодных 1,5 мс. Для предотвращения расслаивания электролита-суспензии его постоянно механически перемешивали. Дзета-потенциал наночастиц ПТФЭ, добавленных в щелочной электролит с ПАВ, был около -6 мВ, но после 24 часов он изменился до -3 мВ. На рисунке 1.11 видно, что частицы ПТФЭ диаметром в диапазоне 170-270 нм «обернуты» в электролите слоями поверхностно-активных веществ.

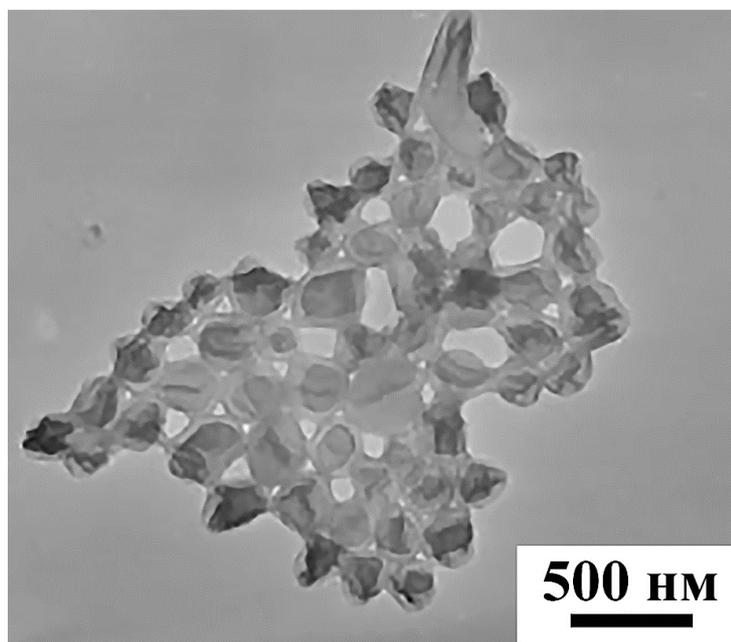


Рисунок 1.11 – Наночастицы ПТФЭ «обернутые» слоями ПАВ в электролите [9]

Согласно данным рентгенофазового анализа частицы ПТФЭ встраиваются в оксидное покрытие (рисунок 1.12). На рентгенограммах видны пики, соответствующие MgO_2 , Mg , и MgAl_2O_4 , а для покрытия, полученного в электролите с добавками полимера, присутствует отчетливый пик, соответствующий ПТФЭ.

Присутствие ПТФЭ подтверждено методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии. На спектрах присутствует пик с энергией связи 690 эВ, соответствующей группе CF_2 , которая представляет собой основную единицу в

структуре ПТФЭ. Авторы делают вывод, что полимер встраивается в оксидное покрытие в виде частиц ПТФЭ [9].

В то же время, электролиты, содержащие наночастицы ПТФЭ, стабилизированные ПАВ, недостаточно стабильны во времени, расслаиваются на водную и твердые фазы (наночастицы ПТФЭ) и требуют в процессе нанесения покрытий постоянного интенсивно перемешивания.

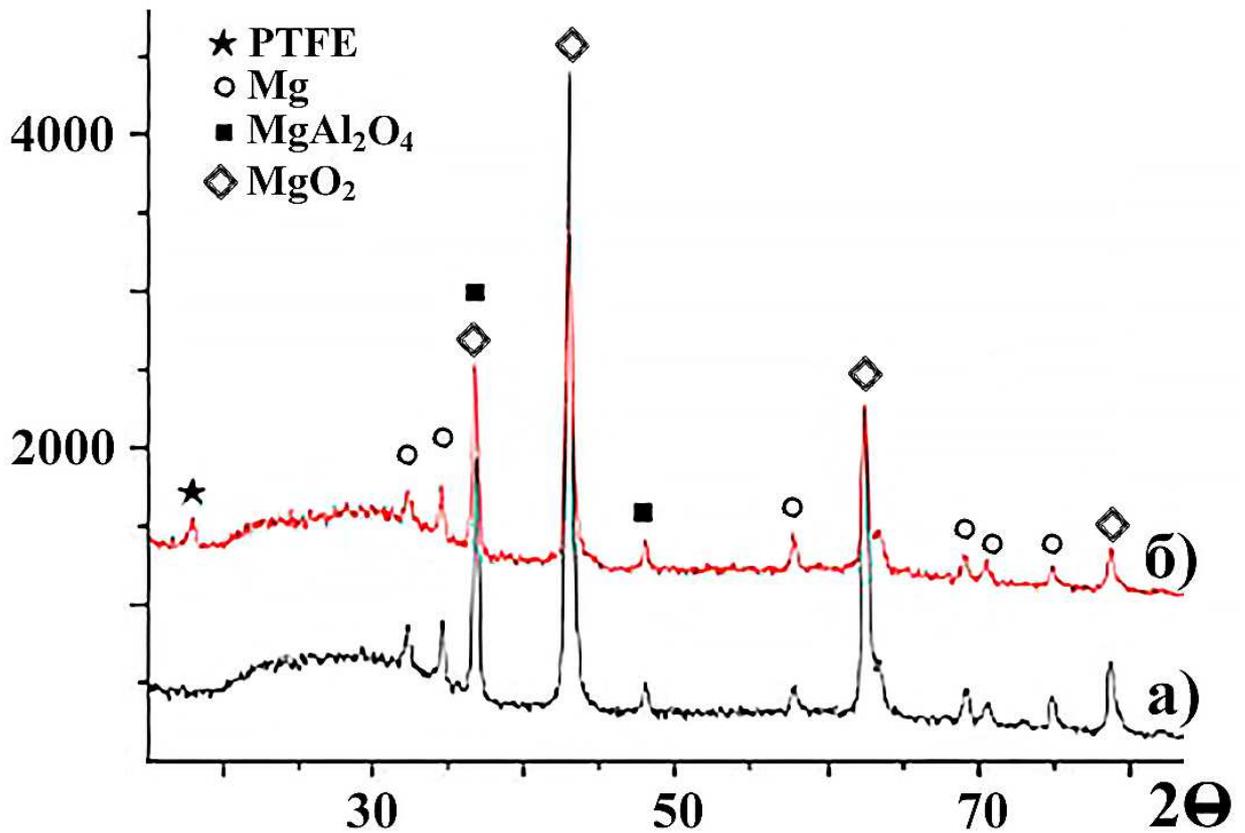


Рисунок 1.12 – РФА спектры для образцов (а) – без ПТФЭ, (б) – с ПТФЭ [9]

Таким образом, применяя для снижения расслаивания электролитов различные способы перемешивания, а также поверхностно-активные вещества (ПАВ), можно встраивать дисперсные частицы различной природы в оксидное ПЭО - покрытие. Но, применение подходов с перемешиванием электролитов не позволяет получать однородные высокого качества покрытия, а стабильность электролитов с ПАВ сохраняется не более суток, что мало приемлемо для практических задач.

1.3.2. Формирование композиционных покрытий в электролитах суспензиях-эмульсиях

В работе [23] для стабилизации дисперсных частиц ПТФЭ в водном щелочном электролите применили акрилатную эмульсию. В щелочной электролит 10 г/л Na_2SiO_3 и 1 г/л NaOH добавляли акрилатную эмульсию (концентрация 35 весовых %) и дисперсные частицы ПТФЭ (концентрация 60 весовых %). Процесс приготовления электролита авторами не описан, размер дисперсных частиц ПТФЭ не указан. Согласно данным работы, акрилатная эмульсия не только улучшает стабильность электролита за счет повышения смачиваемости водой частиц ПТФЭ, но и улучшает электростатическое притяжение частиц к поверхности анода за счет увеличения их отрицательного заряда.

Плазменно-электролитическое оксидирование алюминия осуществляли при помощи биполярного импульсного источника тока в анодно-катодном режиме при плотности тока $4,5 \text{ А/дм}^2$. Конечное напряжение на электродах было около 450 В. В процессе ПЭО температура электролита поддерживалась в пределах $25\text{-}30^\circ\text{C}$ с помощью системы водяного охлаждения и перемешивания механической мешалкой. Покрытия формировали в течение 20 минут. После формирования покрытия промывали водой и сушили на воздухе.

На рисунке 1.13а показана морфология поверхности исходного покрытия и покрытия, сформированного в электролите с добавленными эмульсией и частицами ПТФЭ (рисунок 1.13б).

Пористость композиционного покрытия с ПТФЭ меньше, чем исходного. Авторы отмечают, что данный факт косвенно указывает на встраивание частиц ПТФЭ, которые, по их мнению, закрывают поры в покрытии. По данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии, на спектрах, полученных для композиционных покрытий с ПТФЭ, присутствуют пик F1s с энергией связи $690,0 \text{ эВ}$, соответствующий CF_2 группе (рисунок 1.14). На основе этих дан-

ных авторы делают вывод о том, что частицы ПТФЭ встраиваются из электролита в оксидное покрытие.

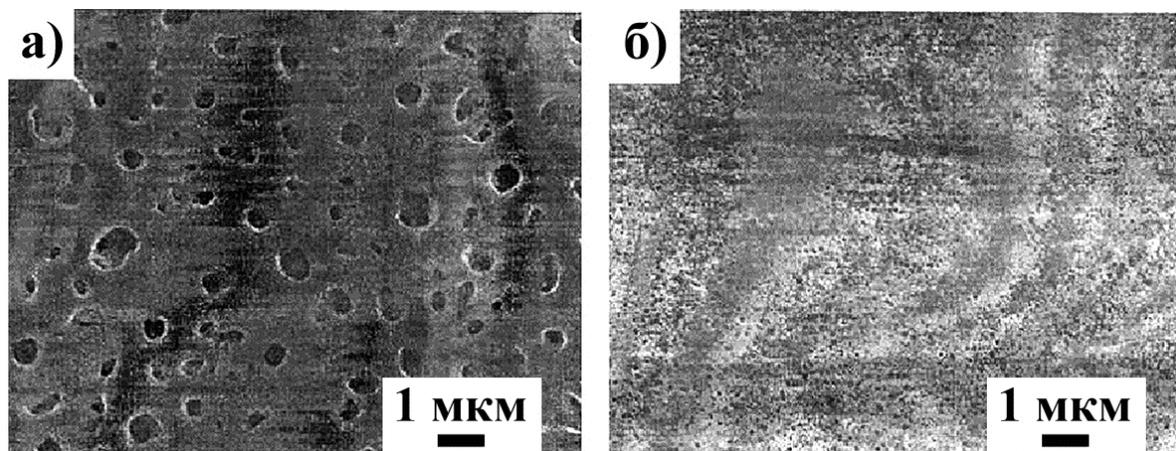


Рисунок 1.13 – Морфология поверхности покрытий (а)- исходное (без ПТФЭ), (б)- с эмульсией и частицами ПТФЭ [23]

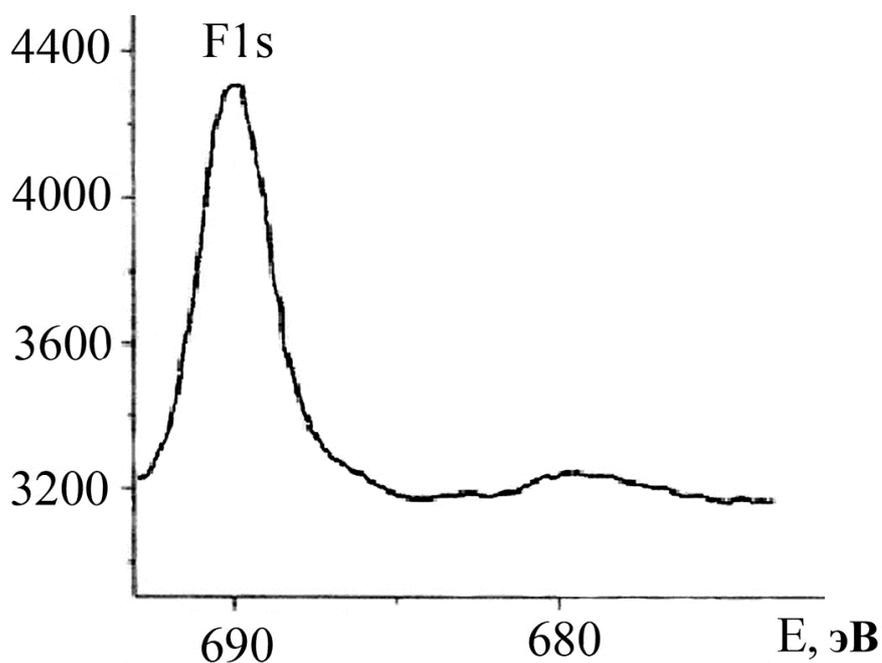


Рисунок 1.14 – Рентгенофотоэлектронный спектр фтора для покрытия, сформированного с эмульсией и частицами ПТФЭ [23]

Коррозионную стойкость покрытий оценивали в 3% растворе NaCl на основе поляризационных кривых. Потенциал коррозии для покрытия без ПТФЭ был равен $-1,60$ В, а для покрытия с ПТФЭ равен $-1,56$ В. Плотность

тока коррозии ПТФЭ-содержащего покрытия равна 2.1×10^{-7} А/см², что на порядок меньше, чем для покрытия без ПТФЭ 2.5×10^{-6} А/см².

Кроме противокоррозионных свойств были оценены коэффициенты трения покрытий (рисунок 1.15), которые составили 0,15 для ПТФЭ-содержащего покрытия и 0,55-0,60 для исходного.

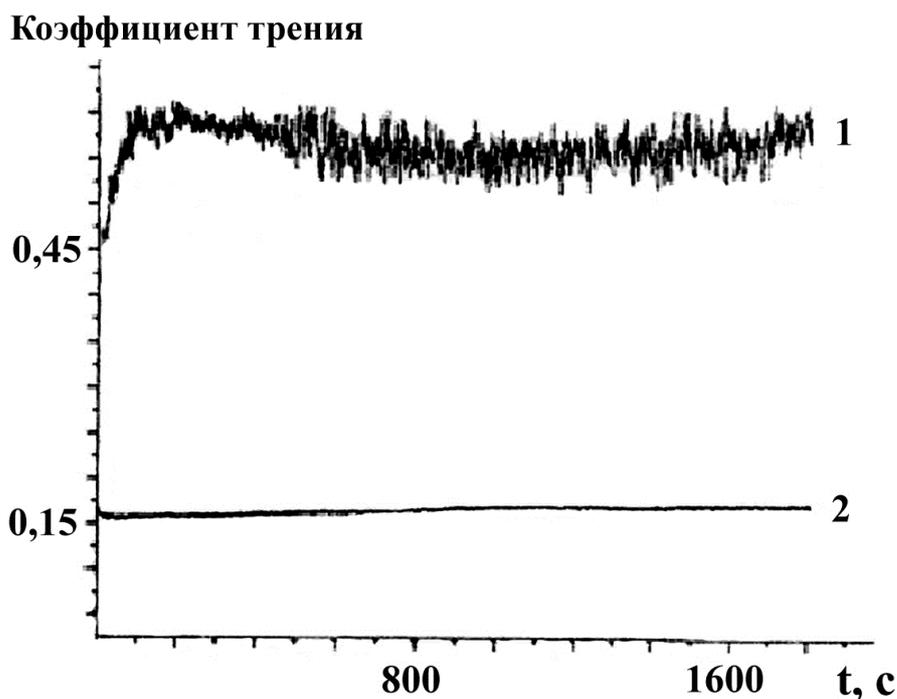


Рисунок 1.15 – Коэффициенты трения для ПЭО покрытий на алюминии (1)- без ПТФЭ, (2)- с ПТФЭ [23]

На основании вышеизложенных данных авторы работы [23] заключают, что применение электролитов суспензий-эмульсий позволяет встраивать полимерные частицы в оксидное покрытие методом ПЭО.

1.3.3. Получение композиционных покрытий сочетанием методов ПЭО и электротрибологического нанесения полимера

В Институте химии ДВО РАН под руководством профессора С.В. Гнеденкова достаточно детально изучены, в том числе методом электрохимической импедансной спектроскопии, строение и свойства композиционных

ПТФЭ-оксидных покрытий, сформированных сочетанием методов ПЭО и электротрибологического нанесения (механического натирания) на поверхность ПЭО-покрытия слоя полимера [4, 5, 70-73, 92]. В исследованиях применяли ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ, торговая марка «Форум®») с размером частиц менее 1 мкм, а также его различные фракции, полученные при термодеструкции ультрадисперсного политетрафторэтилена: низкотемпературная фракция (нтф) и высокотемпературная фракция (втф). Композиционные покрытия получали на основе предварительно сформированных на титане, магнии или никелиде титана ПЭО-покрытий в различных базовых электролитах.

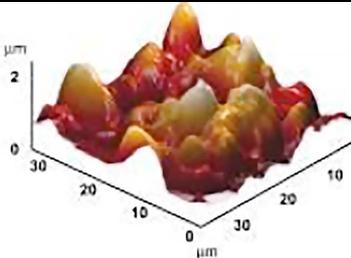
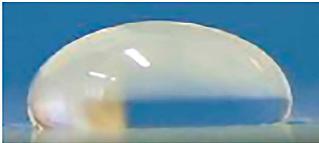
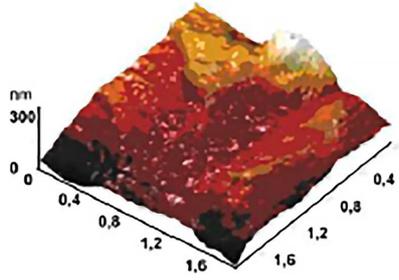
Частицы ультрадисперсного политетрафторэтилена представляют собой нанопленки, закрученные в «капустный вилок» (см. рисунок 3.1, глава 3). Как показывают результаты экспериментов, при незначительном механическом воздействии на такую частицу происходит распад на составляющие ее нанопленки, которые благодаря наноэффекту обеспечивают повышенную адгезию с обрабатываемым материалом. Такие пленки толщиной 3–8 нм легко наносятся на любую твердую поверхность: металл, стекло, керамику, пластмассу.

Трибоэлектрическое нанесение на поверхность ПЭО-покрытий пленки УПТФЭ или его низко- и высокотемпературных фракций заметно изменяет морфологию и гидрофильно-гидрофобный баланс поверхности, повышает противокоррозионные свойства покрытий, уменьшает коэффициент их трения, перспективно для нанесения на поверхность ПЭО-покрытий на титановых и магниевых имплантатах, для уменьшения солеотложения на теплообменных устройствах и другое [4, 5, 70-73, 92].

В таблице 1.5 представлены, полученные в работе [92], сравнительные данные по морфологии поверхности и смачиванию поверхности водой для исходного ПЭО-покрытия и ПЭО-покрытия, с нанесенным ПТФЭ-слоем. ПЭО-покрытия сформированы в фосфатном электролите (10 г/л $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) на титане. Видно, что электротрибологическое нанесение

дисперсного ПТФЭ увеличивает гидрофобность поверхности и сглаживает ее рельеф.

Таблица 1.5 – Влияние типа поверхностной обработки на угол смачивания поверхностного слоя водой и рельеф поверхности [92]

Тип поверхностного слоя	Угол смачивания, градусы	Изменения шероховатости по данным АСМ*
Естественный оксид	52 	-
ПЭО-покрытие	87 	
ПЭО-покрытие, обработанное ПТФЭ	99-130 	

*АСМ – атомная силовая микроскопия

Для установления термической стабильности композиционных слоев, содержащих в своей структуре УПТФЭ различного фракционного состава, в работе было проанализировано изменение массы полученных покрытий в процессе их термической обработки (ТО) (таблица 1.6).

Потеря массы образцов происходит за счет сублимации части полимера. Как следует из результатов эксперимента, достаточно высокой термической стабильностью обладает высокотемпературная фракция.

Нанесение на поверхность покрытия различных фракций дисперсного ПТФЭ приводит к снижению токов свободной коррозии, облагораживанию потенциала свободной коррозии (рисунок 1.16а).

Термическая обработка до определенных температур и длительностей повышает защитные характеристики композиционных покрытий (рисунок 1.16б и в).

Таблица 1.6 – Информация об исследуемых образцах с композиционными покрытиями и способе их формирования [92]

№ образца	Фракция ПТФЭ, наносимая на поверхность ПЭО-слоя	Температура обработки, °С	Время ТО, ч	Кратность обработки ПТФЭ	Потеря массы полимера после ТО, %
1	УПТФЭ	–	–	1	–
2	Низкотемпературная фракция УПТФЭ	–	–	1	–
3	Высокотемпературная фракция УПТФЭ	–	–	1	–
4	УПТФЭ	100	1	1	14
5	Низкотемпературная фракция УПТФЭ	100	1	1	48
6	Высокотемпературная фракция УПТФЭ	100	1	1	3
7	УПТФЭ	100	8,5	1	15
8	Низкотемпературная фракция УПТФЭ	100	8,5	1	78
9	Высокотемпературная фракция УПТФЭ	100	8,5	1	3
10	УПТФЭ	200	1	1	27
11	УПТФЭ	260	1	1	42
12	Высокотемпературная фракция УПТФЭ	260	1	1	30
13	УПТФЭ	260	1	3	54
14	Высокотемпературная фракция УПТФЭ	260	1	3	37
15	УПТФЭ	260	1	5	66

Оценку влияния термической обработки на электрохимические свойства композиционных покрытий с нанесенным слоем разнофракционного дисперсного ПТФЭ, а также на состояние границы раздела полимер+ПЭО-покрытие/электролит проводили методом электрохимической импедансной

спектроскопии [4, 71, 73, 92]. Измерения выполняли в 3% водном растворе NaCl (аналог морской воды).

Анализ импедансных спектров и расчетных значений соответствующих им эквивалентных электрических схем (ЭЭС) позволил авторам установить различия в заполнении каналов пор и связанные с этим механизмы влияния полимера на защитные свойства композиционных покрытий (рисунок 1.17) [4, 92].

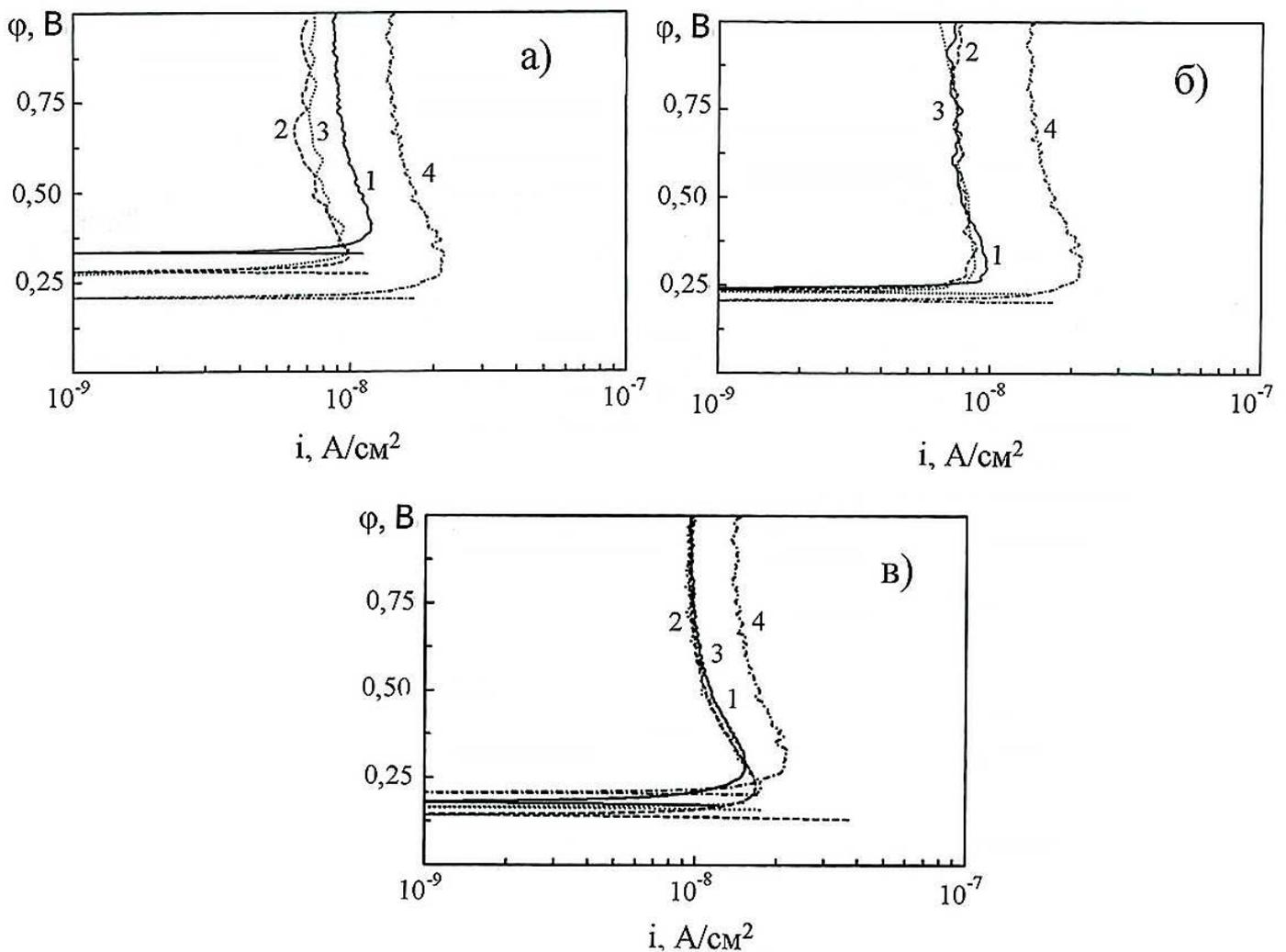


Рисунок 1.16 – Поляризационные кривые ПЭО-покрытий с нанесенными на поверхность фракциями УПТФЭ до термической обработки (а) и после термической обработки при $t = 100^\circ\text{C}$ в течение одного часа (б) и в течение 8,5 ч (в). Фракции: 1 – усредненная; 2 – низкотемпературная; 3 – высокотемпературная; 4 – ПЭО-покрытие без полимера [4]

В зависимости от фракции наносимых частиц ПТФЭ и условий термообработки могут реализовываться: эффект уменьшения диаметра пор наносимым полимером (рисунок 1.17а); эффект растекания полимера по поверхности покрытия с проникновением его в поры и созданием воздушной пробки между полимером и дном поры, (рисунок 1.17б); заполнение поры полимером, (рисунок 1.17в).

Установленные механизмы и условия их реализации дают возможность направленно менять защитные свойства композиционных ПТФЭ-оксидных покрытий, что важно при формировании композиционных слоев различного функционального назначения, применяя комбинирование методов ПЭО и электротрибологического нанесения слоя дисперсного политетрафторэтилена [4].

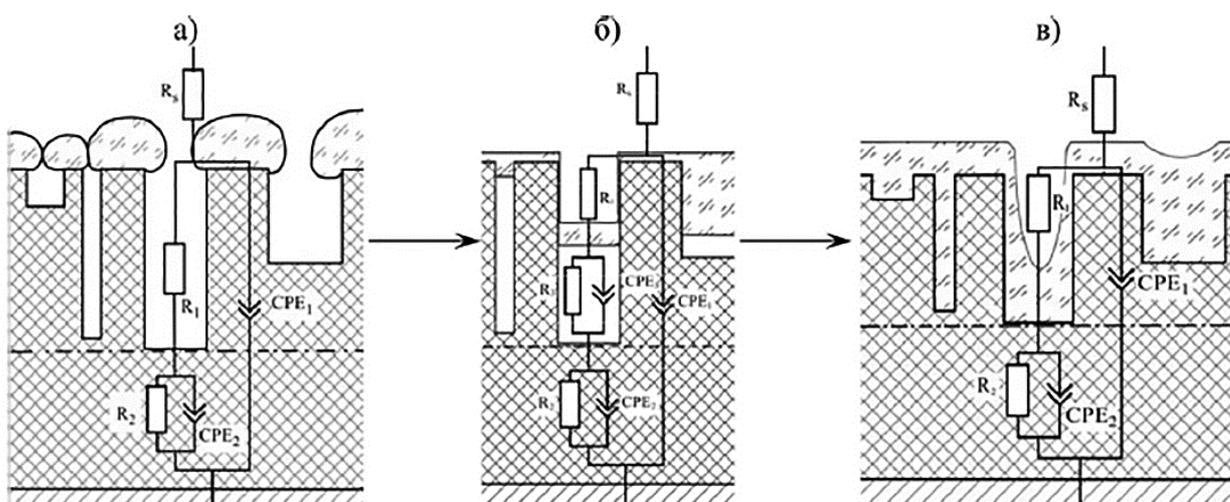


Рисунок 1.17 – Модели строения композиционных покрытий и соответствующие эквивалентные электрические схемы, используемые для подгонки экспериментальных импедансных спектров [92]

Трибологические исследования свидетельствуют, что композиционное покрытие повышает антифрикционные свойства образцов (рисунок 1.18) [4].

В результате проведенных исследований, авторами [4, 5, 70-73, 92] показана перспективность использования различных фракций дисперсного ПТФЭ для создания способом электротрибологического нанесения компози-

ционных покрытий на металлах и сплавах с использованием в качестве основы слоев, сформированных методом плазменного электролитического оксидирования.

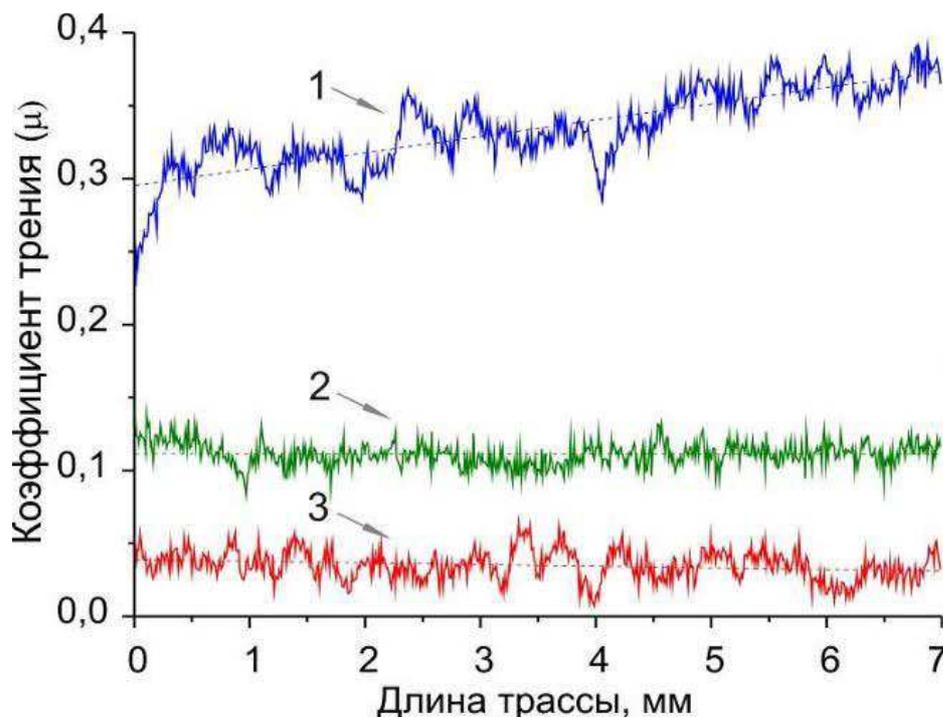


Рисунок 1.18 – Зависимость коэффициентов трения стальной шарик 100Cr6/образец от вида обработки поверхности магниевых сплавов МА8: 1 – ПЭО-покрытие; 2 – без покрытия; 3 – ПЭО-покрытие + обработка УПТФЭ [4]

1.3.4. Получение композиционных покрытий пропиткой ПЭО-слоев

Из описанных в литературе способов получения композиционных покрытий отметим также разрабатываемые способы пропитки предварительно сформированных ПЭО-покрытий в растворах полимеров [91,102-104].

В работах [91,102,103] ПЭО-покрытия на сплавах алюминия формировали импульсным током с определенной частотой следования импульсов, длительностью импульсов и амплитудой тока в импульсе, что позволяло получить в щелочных водных электролитах плотные, с низкой шероховатостью оксидные слои. Полученные покрытия дополнительно уплотняли в специ-

ально приготовленных растворах, содержащих фторопласт или полиамид.

Для приготовления раствора фторопласта применяли бутиловый эфир уксусной кислоты (ГОСТ 22300-76) и фторопласт Ф-32 (ОСТ 6-05-432-78, дисперсность порошка 30-40 мкм) при следующем соотношении компонентов: Ф-32 5-10 г/л, бутиловый эфир уксусной кислоты до 1 л. Фторопласт растворяли в бутиловом эфире уксусной кислоты до получения однородной массы [103]. Раствор с полиамидом марки ПА 6-66 (ОСТ 6-05-438-830, дисперсность порошка 30-40 мкм) готовили аналогично [103]. Полимероксидные покрытия получали погружением подогретых до температуры 30-40°C образцов с оксидным ПЭО-покрытием в раствор фторопласта Ф-32 или полиамида ПА 6-66 в бутиловом эфире уксусной кислоты с последующей сушкой при 180-200°C (Ф-32) или 180°C (ПА 6-66) в течение 10-15 минут [91,103].

Были определены коэффициент трения и износостойкость исходных ПЭО-покрытий и дополнительно наполненных (композиционных). Эти характеристики оценивали на машине трения СМТ в условиях: нагрузка 98 Н; материал противопары Ст3; линейная скорость 3,93 м/с; площадь контакта 2 см². Износ покрытия оценивали весовым методом на весах с точностью до 0,0001 г.

Согласно данным работ [91,103] при введении в поры покрытий полимерного материала происходит связывание твердых соединений алюминия во внешнем слое покрытия и увеличение адгезии с внутренним слоем. Эти процессы приводят к увеличению износостойкости покрытия (увеличивается в 32 раза) и уменьшению коэффициента трения до 0.06, что способствует уменьшению износа как самого образца, так и контртела.

1.3.5. Постановка задач исследований

Как следует из представленного обзора литературы, к настоящему времени предложен ряд способов формирования композиционных покрытий, в

том числе полимер-содержащих, на металлах и сплавах, как одностадийным методом ПЭО, так и в комбинации его с другими методами. Каждый способ имеет свои достоинства и недостатки. С практической (технологической) точки зрения представляют интерес одностадийные способы, т.е. формирование композиционных, например, ПТФЭ-оксидных покрытий, непосредственно в процессе оксидирования. Такие подходы для ПЭО преимущественно основаны на применении электролитов-суспензий, содержащих дисперсные частицы нужных соединений, том числе дисперсные частицы ПТФЭ. Для предотвращения агломерации твердых дисперсных частиц и в конечном итоге расслаивания электролитов на водную и твердую фазы их интенсивно механически перемешивают, вводят в растворы ПАВ. Однако это мало препятствует расслоению электролитов с течением времени.

С нашей точки зрения достаточно стабильны во времени могут быть водные электролиты суспензии-эмульсии с дисперсными частицами ПТФЭ. В частности, при применении в качестве стабилизатора силоксан-акрилатной эмульсии. Мицеллы силоксан-акрилатных сополимеров могут за счет гидрофобных (межмолекулярных) взаимодействий закрепиться на поверхности частиц ПТФЭ, обеспечивая их сродство к воде за счет наличия карбоксильных групп в акриловой части сополимера. Это придаст поверхности частицы ПТФЭ гидрофильные свойства, т.е. повысит ее сродство к водной среде. Одновременно поверхность приобретет отрицательный заряд. Эти факторы могут обеспечить взвешенное состояние частиц в водном электролите, и стабильность электролита в целом. Отрицательный заряд частиц важен также для их подвода к аноду и встраивания в растущее анодное покрытие при ПЭО.

Высказанное предположение косвенно поддерживают данные работы [23], в которой одностадийным методом ПЭО получены оксидные покрытия, содержащие ПТФЭ, в водном щелочном электролите с дополнительно введенными дисперсными частицами ПТФЭ и акрилатной эмульсией. Однако в данной работе не приведены сведения ни о порядке приготовления электро-

лита, ни о его стабильности во времени, ни о закономерностях формирования покрытий и их строении.

Применение для одностадийного формирования методом ПЭО композиционных покрытий, в том числе с политетрафторэтиленом, электролитов суспензий-эмульсий – направление нетрадиционное, мало изученное.

Исходя из вышеизложенного в исследованиях, обобщенных в диссертации, применяя силоксан-акрилатную эмульсию КЭ 13-36 (производства ООО «Астрохим», Россия) и порошок дисперсных частиц ПТФЭ со средним размером около 1 мкм (торговая марка «Форум», Россия), решались следующие основные задачи:

- установить влияние концентрации дисперсных частиц ПТФЭ и силоксан-акрилатной эмульсии в силикатном водном электролите на закономерности изменения толщины, состава, строения, морфологии и гидрофильно-гидрофобного баланса поверхности формируемых ПЭО-покрытий;

- определить характеристики покрытий: адгезию к металлической основе, когезию между фрагментами покрытия, стойкость к механическому истиранию, противокоррозионные свойства;

- установить влияние температурной обработки на состав, толщину, противокоррозионные характеристики покрытий, морфологию и гидрофильно-гидрофобный баланс их поверхности;

- выяснить возможность применения силикатных водных электролитов с силоксан-акрилатной эмульсией для введения в состав ПЭО-покрытий дисперсных неорганических частиц различной природы (на примере дисперсных частиц графита, карбида титана и оксида алюминия).

Решение поставленных задач может составить основу для развития нетрадиционных способов и технологий формирования одностадийным методом ПЭО композиционных ПТФЭ-содержащих защитных покрытий на вентильных металлах и сплавах.

ГЛАВА 2. Материалы и методы

2.1. Приготовление водных электролитов и подготовка образцов из сплавов алюминия и титана. Характеристики реактивов

Базовый водный электролит содержал 10,6 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 2 г/л NaOH . Применяли коммерческие реактивы марки «хч» и дистиллированную воду.

Для приготовления электролитов суспензий-эмульсий использовали порошок политетрафторэтилена торговой марки «Форум» (Россия), размер основной фракции частичек ~1 мкм, порошок графита размером ≤ 50 мкм, а также дисперсные порошки Al_2O_3 и TiC с размером частиц в пределах 1-4 мкм и промышленную водную силоксан-акрилатную эмульсию марки КЭ 13-36 производства ООО «Астрохим» (Россия) (рисунок 2.1). Синтез и реологические свойства аналогичной по составу эмульсии описаны в работе [105]. Дисперсный порошок ПТФЭ марки «Форум» любезно предоставлен к.х.н. А.К. Цветниковым, ИХ ДВО РАН, разнодисперсные порошки карбида титана и оксида алюминия предоставлены кафедрой технологии металлов и материаловедения ДВФУ.

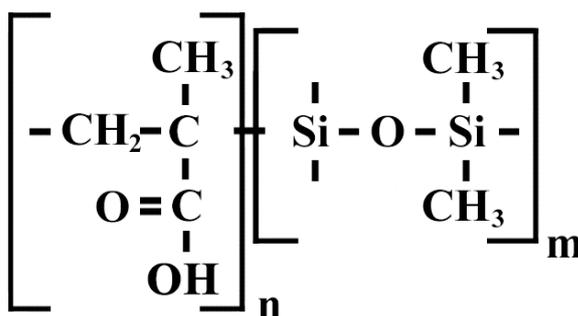


Рисунок 2.1 – Структурная формула силоксан-акрилата

Сложные водные электролиты суспензии-эмульсии готовили в два этапа. Первоначально 100 мл силоксан-акрилатной эмульсии смешивали с нужным количеством дисперсного порошка ПТФЭ (10 – 60 г/л) или дисперсных порошков Al_2O_3 , TiC (5 г/л), графита (10 г/л). Смесь тщательно перемешива-

ли, добиваясь полного смачивания частиц порошков силоксан-акрилатной эмульсией. Полученную смесь соединяли с щелочным базовым водным электролитом 10.6 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 2 г/л NaOH. Готовый электролит представлял собой сложную суспензию-эмульсию с дисперсной фазой из твердых дисперсных частиц, окруженной пленкой силоксан-акрилатной эмульсии, придающей поверхности частиц отрицательный заряд и предотвращающей образование их агломератов.

Электролит стабилен во времени, по крайней мере, в течение месячного срока наблюдений расслаивания суспензии-эмульсии не наблюдали.

Покрyтия формировали на образцах размером 20×20×1 мм из сплавов титана и сплавов алюминия (таблица 2.1) [106].

Таблица 2.1 – Химический состав сплавов титана и алюминия [106]

Сплав	Элементный состав, масс.%								
	Fe	Si	Ni	O	H	Mg	Mn	Cu	Zn
АМг5	0.5	0.5	-	-	-	4.8–5.8	0.5–0.8	0.1	0.2
А7	0.16	0.15	-	-	-	0.02	0.03	0.01	0.04
АМцМ	0.7	0.6	-	-	-	0.2	1-1.6	0.15	0.1
Д16	0.5	0.5	0.1	-	-	1.2-1.8	0.3-0.9	3.8-4.9	0.3
ОТ4-0	0.3	0.15	-	0.15	0.012	-	0.2-1.3	-	-
ВТ1-0	0.2	0.10	0.04	0.12	0.010	-	-	-	-

Предварительная подготовка образцов включала их механическое шлифование с последующим химическим полированием в смесях концентрированных кислот $[\text{H}_3\text{PO}_4]:[\text{H}_2\text{SO}_4]:[\text{HNO}_3]=4:2:1$ (по объему) при 90-100°С для сплава алюминия, $[\text{HF}]:[\text{HNO}_3]=1:3$ при 80-90°С - для сплава титана [107]. Затем полированные образцы промывали проточной водой, ополаскивали дистиллированной водой и высушивали при 70°С на воздухе.

2.2. Установка для плазменно-электролитического оксидирования, условия формирования покрытий

Электрохимическая ячейка для плазменно-электролитического оксидирования (рисунок 2.2) состояла из стеклянного стакана (1) объемом 800 мл, который заполняли электролитом (2), и трубчатого змеевика (4), изготовленного из нержавеющей стали. Змеевик соединяли с отрицательным полюсом источника тока, так что он служил катодом, в то время как образец (3), на котором формировали покрытие, соединяли с положительным полюсом источника тока.

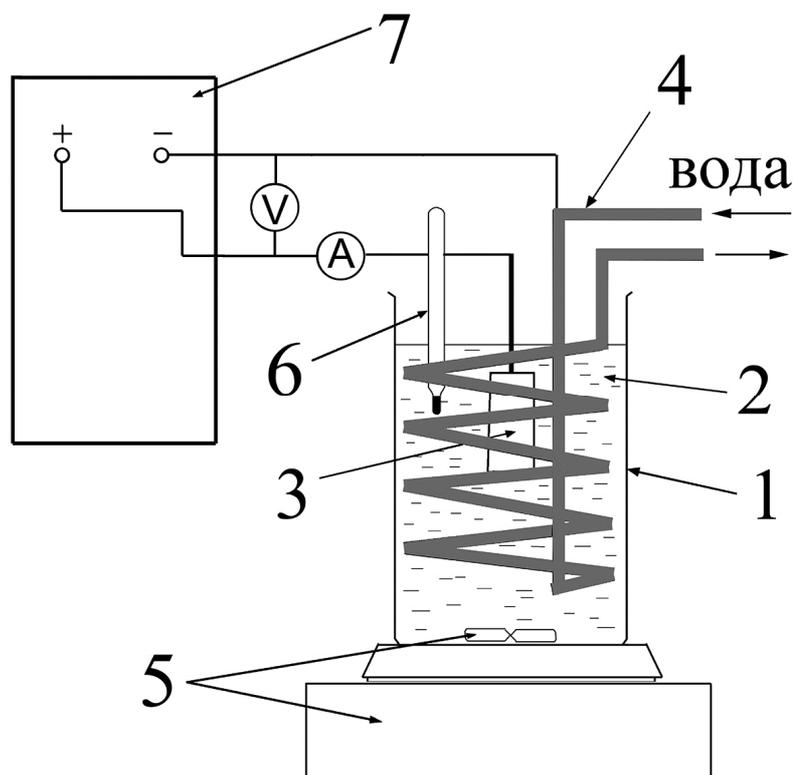


Рисунок 2.2 – Схема установки для анодирования образцов: 1 – стакан, 2 – электролит, 3 – обрабатываемый образец, 4 – змеевик, 5 магнитная мешалка, 6 – термометр, 7 – источник тока.

Перемешивание электролита осуществляли с помощью магнитной мешалки (5). Величину напряжения на электродах и ток, протекающий через ячейку, контролировали, соответственно, вольтметром и амперметром. Тем-

температуру электролита измеряли с помощью термометра (6). Через змеевик прокачивали холодную водопроводную воду для охлаждения раствора. В экспериментах температура электролита не превышала 30°C. В качестве источника тока (7), использовали управляемый компьютером реверсивный тиристорный агрегат ТЕР4-63/460Н-2-2-УХЛ4 (Россия), работающий как в однополярном, так и в биполярном анодно-катодном режиме.

Покрyтия на анодно поляризованных образцах формировали при эффективной плотности тока от 0,02 до 0,3 А/см² в течение от 5 с до 60 мин. После обработки образцы с покрытиями промывали проточной водой, затем ополаскивали дистиллированной и сушили на воздухе при температуре 70 С.

С целью автоматизации управления источником тока, последний был сопряжен с помощью автоматизированной системы управления и контроля (АСУиК, производство ОАО «Флерон», г. Владивосток) с персональным компьютером (рисунок 2.3).

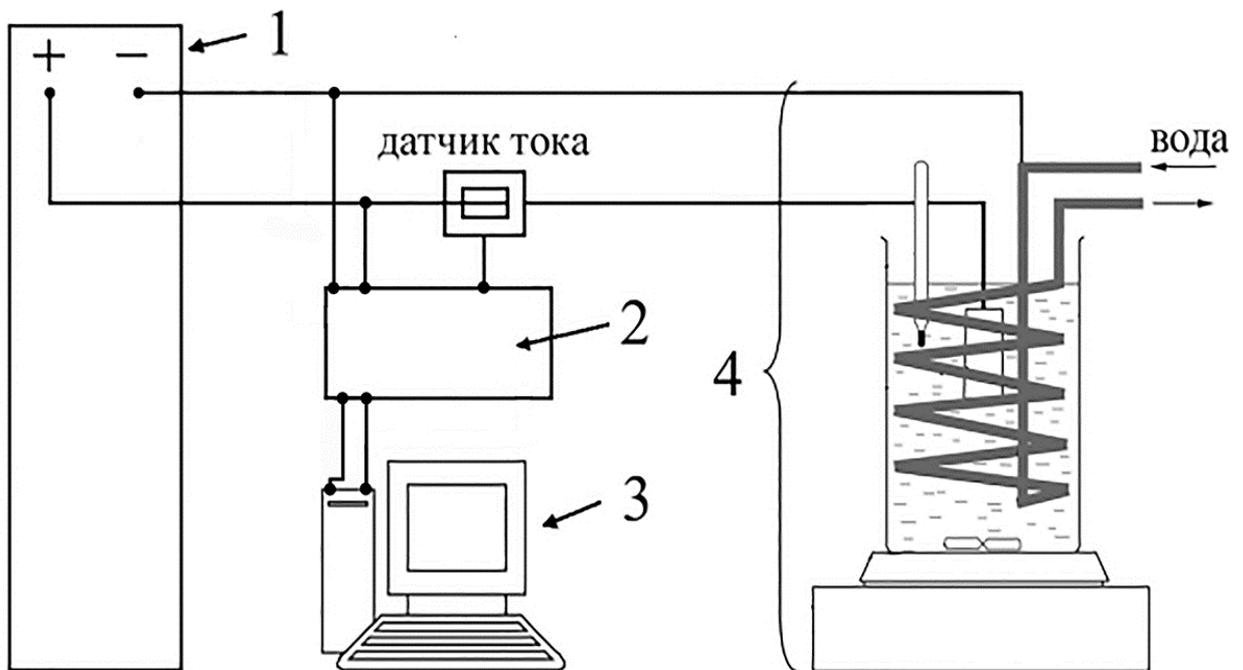


Рисунок 2.3. Схема установки для ПЭО-обработки образцов в программно задаваемом режиме. 1 – тиристорный агрегат ТЕР4-63/460Н-2-2-УХЛ4; 2 – автоматизированная система управления и контроля; 3 – ПЭВМ; 4 – ячейка для ПЭО-обработки

АСУиК обеспечивает задание и контроль в режиме реального времени с помощью компьютера параметров ПЭО-процесса (тока, напряжения, количества пропущенного электричества, времени), ведение базы данных экспериментов, создание отчетов, слежение за возникновением сбоев.

2.3. Определение толщины покрытий

Толщину покрытий измеряли вихретоковым толщиномером ВТ-201 (Россия). Вихретоковый метод контроля основан на анализе взаимодействия внешнего (по отношению к исследуемому образцу) электромагнитного поля с электромагнитным полем вихревых токов, наводимых возбуждающей катушкой в электропроводящем объекте контроля (исследуемом образце) этим полем. Толщиномер ВТ-201 позволяет измерять толщины покрытий от 2 до 1100 мкм. Предел допускаемой абсолютной основной погрешности не превышает величины $(0,03d+1,0)$ мкм (где d – значение измеряемой толщины) при корректном использовании прибора. Измерения толщины проводили в произвольно выбранных 10 местах с каждой стороны образца. Полученные данные усредняли.

2.4. Определение краевого угла смачивания покрытий дистиллированной водой

Угол смачивания покрытий дистиллированной водой измеряли методом «сидящей» капли [108]. При этом образец с покрытием размещали на оптическом столике с возможностью юстировки положения образца. На образец наносили пипеткой каплю дистиллированной воды. Фотосъемку капли нанесенной на поверхность покрытия производили цифровым фотоаппаратом Canon PowerShot G6 в режиме съемки с близкого расстояния («макро» или «Супер-макро»). Фотоизображение переносили на персональный компьютер и с помощью графического редактора измеряли угол смачивания. Для

увеличения точности измерения размеры изображения капли на экране без потери качества могут быть увеличены в несколько раз. На каждый образец с покрытием наносили 4 капли, углы смачивания измеряли с обеих сторон капли, результаты измерений усредняли.

2.5. Температурная обработка покрытий

Для установления влияния температуры отжига на свойства покрытий во взаимосвязи с их составом и морфологией поверхности, образцы с покрытиями отжигали на воздухе. Отжиг проводили в течение 1 ч в муфельной печи SNOL 7.2/1100 при температурах 100, 200, 300, 400 и 500 °С. Печь предварительно прогревали до необходимой температуры, а затем в нее помещали исследуемый образец. После отжига образец вынимали из печи, не дожидаясь ее полного остывания.

2.6. Методы определения состава и строения покрытий

2.6.1. Рентгеноспектральный микрозондовый анализ

Элементный состав покрытий определяли на рентгеноспектральном анализаторе (РСА) JXA-8100 фирмы «JEOL» (Япония) с энергодисперсионной приставкой Oxford Instrument INCA-sight (Великобритания). Данная приставка позволяла проводить количественный элементный анализ состава образцов как в «точке» диаметром около 1 мкм (с неподвижным зондирующим электронным пучком), так и при сканировании определенных площадок на поверхности образца, строить карты распределения элементов по площади образца, профили распределения концентрации элементов на поверхности и по сечению образцов. Для определения элементного состава на поверхности сканировали от 3 до 5 площадок размером 300x200 мкм². Глубина проникновения зондирующего луча в зависимости от материала покрытия составляла 2–5 мкм. Полученные данные усредняли.

Концентрация элементов в покрытиях вычисляется из сравнения с эталоном: $C_i^{\text{обр}} \approx (I^{\text{обр}}/I^{\text{эт}}) \times C_i^{\text{эт}}$, где $C_i^{\text{обр}}$, $C_i^{\text{эт}}$ – концентрация i -го элемента в образце и эталоне, $I^{\text{обр}}$ и $I^{\text{эт}}$ – интенсивности аналитической линии в образце и в эталоне. Данный метод позволяет исследовать поверхность образца как во вторичных электронах (SEI), дающих информацию о распределении элементов по поверхности, так и в отраженных электронах (COMPO), дающих изображение рельефа поверхности. Пространственное разрешение изображений во вторичных и отраженных электронах составляет порядка 400 Å, что позволяет использовать микронзонд как электронный микроскоп.

2.6.2. Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав полученных покрытий исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на основе анализа рентгенограмм, полученных на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) по методу Брег–Бретано с вращением образца в $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении. При выполнении рентгенофазового анализа использована программа поиска EVA с банком данных PDF-2. Съёмки проводили в интервале углов 2θ от 10 до 70°, скорость развёртки угла 5 градусов/мин.

2.6.3. Сканирующая электронная микроскопия

Информацию о распределении элементов по отдельным морфологическим образованиям поверхности, снимки поверхности высокого разрешения получали с помощью электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения HITACHI S-5500 (Япония) с приставкой для энерго-дисперсионного анализа Thermo Scientific (США). Глубина анализа не более 1 мкм, зависит от состава поверхности, плотности материала, ускоряющего напряжения и тока пучка. Прибор позволяет оценивать состав участков размерами от десятков нм до площадок 100x100 мкм².

2.6.4. Рентгеноэлектронная спектроскопия

Рентгеноэлектронные спектры получали на сверхвысоковакуумной установке фирмы «Specs» (Германия) с использованием 150-мм электростатического полусферического анализатора (РЭС). Для ионизации применяли MgK_{α} -излучение. Рабочий вакуум составлял 2×10^{-7} Па. Спектры калибровали по $C1s$ -линиям углерода, энергия которых полагалась равной 285.0 эВ. Для травления поверхностных слоев использовали бомбардировку ионами аргона с энергией 5000 эВ в течение 5 мин. Скорость травления составляла примерно $0,1 \text{ \AA}/\text{с}$.

2.7. Определение шероховатости и износостойкости покрытий

Трехмерные изображения поверхности, а также данные о ее шероховатости получали на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе LEXT OLS3100 (Япония). Образцы исследовали и фотографировали с разрешением до 0.12 мкм.

Шероховатость – совокупность неровностей поверхности с относительно малыми шагами, выделенная с помощью базовой длины. Базовая длина – длина базовой линии, используемая для выделения неровностей, характеризующих шероховатость поверхности (рисунок 2.4).

Параметры шероховатости (один или несколько) выбираются из приведенной номенклатуры:

- R_a - среднее арифметическое отклонение профиля;
- R_z - высота неровностей профиля по десяти точкам;
- R_{max} - наибольшая высота профиля;
- S_m - средний шаг неровностей;
- S - средний шаг местных выступов профиля;
- t_p - относительная опорная длина профиля, где p - значения уровня сечения профиля.

Параметр R_a является предпочтительным.

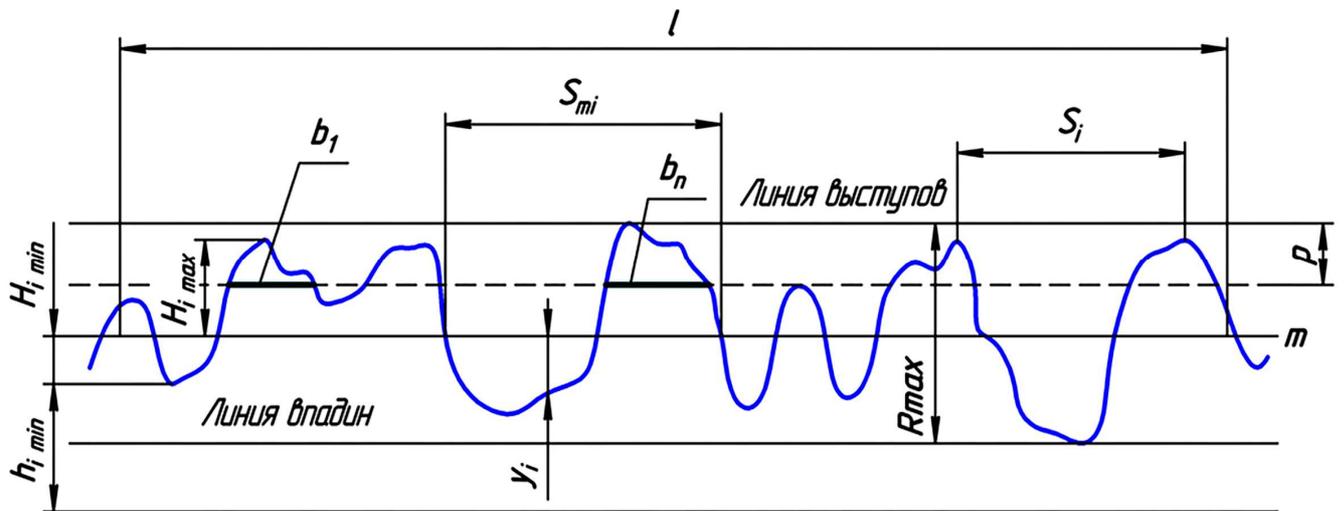


Рисунок 2.4 – Пример определения параметров шероховатости из профиля поверхности

Среднее арифметическое из абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой длины считается по формулам:

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y| dx \dots\dots\dots(2.1),$$

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y| \dots\dots\dots(2.2),$$

где l - базовая длина; n – число выбранных точек профиля на базовой длине. Для каждой из сторон образца делось не менее 10 измерений.

Данные по износостойкости покрытий получали с помощью собранной в лаборатории установки, моделирующей торцевое трение (рисунок 2.5) [2]. На покрытие опускали контртело (индентор), представляющее собой цилиндр диаметром 2,3 мм из быстрорежущей стали Р6М5. Индентор прижимали к образцу давлением 6,3 МПа/м². Образец с покрытием под действием электромотора совершал возвратно-поступательное движение под нагруженным индентором с шагом 1 см 30,7 раз в минуту. В момент истирания покрытия электрическое сопротивление контакта индентор/покрытие резко уменьшалось. Износостойкость покрытий оценивали временем, прошедшим от

начала процесса испытаний до момента резкого уменьшения электрического сопротивления цепи индентор-диэлектрическое покрытие-металл основы.



Рисунок 2.5 – Установка, моделирующая торцевое трение [2]

2.8. Методика оценки противокоррозионных свойств покрытий

Противокоррозионную стойкость покрытий оценивали с помощью собранной в лаборатории установки. Для определения коррозионной стойкости измеряли время образования питтинга на покрытии при инициировании процесса воздействием разности потенциалов ($U = 1$ В или $U = 8$ В), приложенной к границе раздела 3% водный раствор NaCl/покрытие (рисунок 2.6). Для этого шприц с металлической иглой наполняли 3% раствором NaCl.

Иглу соединяли с минусом источника тока. Плюс источника тока через амперметр подключали к зачищенному металлу образца. Посредством винта из шприца выдавливали каплю 3% раствора NaCl до соприкосновения с покрытием. Секундомером измеряли промежуток времени от момента касания капли раствора покрытия до резкого возрастания тока через образец.

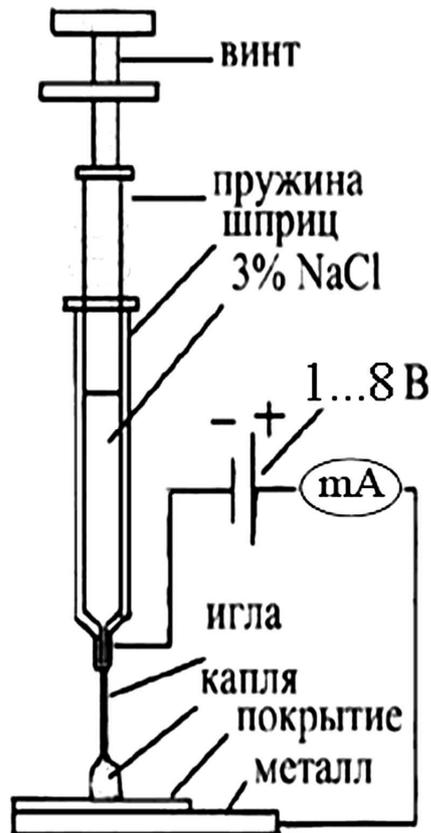


Рисунок 2.6 – Схема установки для измерения времени образования питтинга, инициированного приложенной разностью потенциалов

2.9. Оценка адгезии покрытий к металлу

Адгезию покрытий к металлу основы, а также величину когезии между фрагментами покрытий оценивали по изменению веса образцов после ультразвукового (УЗ) воздействия в воде по методике, описанной в работах [109,110]. Мощность излучателя составляла 140 Вт, температура воды 25°C, время воздействия 20 минут. Предварительно взвешенный образец с покры-

тием располагали на расстоянии примерно 3 см от излучателя. Ячейка имела встроенный отражатель, что позволяло воздействовать на обе стороны образца. После ультразвукового воздействия образцы подсушивали при 90°C на воздухе и взвешивали. Измерения проводили на сериях из 3 образцов, результаты измерений усредняли. Изменение веса образца свидетельствовало о величине адгезии покрытия к металлу и силах когезии между фрагментами, составляющими покрытие.

2.10. Определение дзета-потенциала частиц в электролитах

Дзета-потенциал частиц и их размер измеряли методом фотон-корреляционной спектроскопии и лазерного доплеровского электрофореза на лазерном анализаторе размера частиц и дзета-потенциала Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания). Принцип действия анализатора основан на рассеянии света. Прибор позволяет определять размер, дзета-потенциал, молекулярный вес частиц или молекул, помещенных в жидкую среду.

2.11. Ошибки измерений

При определении элементного состава методом рентгеноспектрального микрозондового анализа, шероховатости покрытий за ошибки измерений принимали рассчитанные автоматически приборами среднеквадратичное отклонение результата измерений. При определении толщины среднеквадратичное отклонение рассчитывали на основании не менее чем 10 отдельных измерений. За ошибки измерений методами рентгеноэлектронной спектроскопии, энергодисперсионного анализа принимали точность измерений приборов. При измерении краевого угла смачивания покрытий среднеквадратичное отклонение рассчитывали на основании данных 8 независимых измерений.

ГЛАВА 3. Композиционные политетрафторэтилен-оксидные покрытия на алюминии и титане, сформированные одностадийным методом плазменно-электролитического оксидирования

В настоящей работе обосновывается одностадийный метод формирования композиционных политетрафторэтилен-оксидных покрытий на алюминии или титане, применяя электролиты суспензии-эмульсии. Для стабилизации частиц ПТФЭ в базовом щелочном электролите $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ нами, исходя из результатов исследований, проводимых в Институте химии ДВО РАН в области темплатного синтеза [20-22], предложено применять силикоксан-акрилатную эмульсию. Задачами исследований, обобщенных в диссертации, являлось выяснение особенностей стабилизации частиц ПТФЭ в водном базовом электролите силикоксан-акрилатной эмульсией, применение таких электролитов суспензий-эмульсий с дисперсными частицами ПТФЭ для формирования композиционных ПТФЭ-оксидных покрытий, исследование состава, строения, механических и защитных свойств формируемых ПЭО-покрытий, их температурного поведения.

Результаты исследований опубликованы в работах [111-124].

3.1. Водный электролит суспензия-эмульсия с дисперсными частицами политетрафторэтилена. Особенности приготовления

В качестве дисперсного порошка ПТФЭ в работе был использован продукт, полученный в Институте химии ДВО РАН и имеющий зарегистрированный в РФ товарный знак ФОРУМ[®] [125]. Средние размеры частиц ПТФЭ ~1 мкм (рисунок 3.1а).

Частицы имеют шаровидную форму с незначительным разбросом по размеру. Представляют собой пакет из нанопленок (рисунок 3.1б), обладают повышенной способностью удерживаться на поверхности различных материалов, легко деформируются, проникают в нано-и микротрещины [125]. Ма-

лые размеры частиц, низкий молекулярный вес, наличие на поверхности активных центров обеспечивают высокую адгезию ПТФЭ к металлу, стеклу и другим твердотельным материалам, позволяя наносить из них тонкий полимерный слой, например, в результате механического натирания.

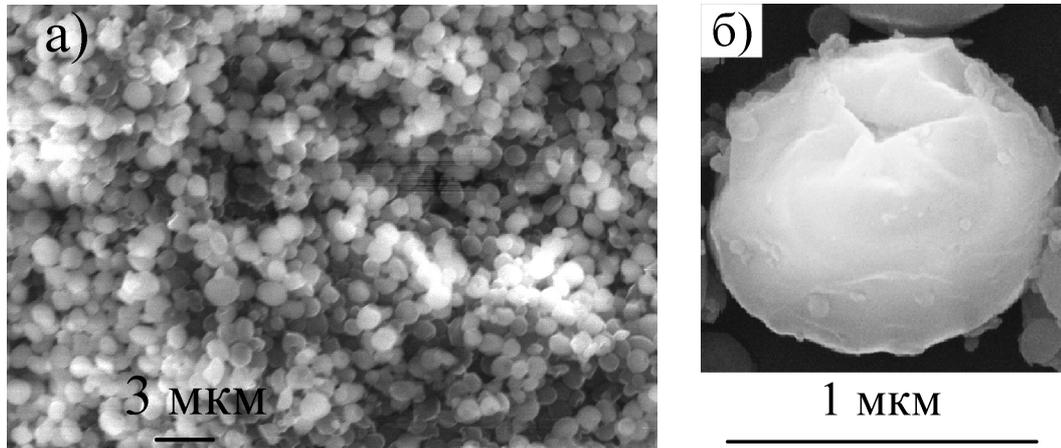


Рисунок 3.1 – Микрофотографии (СЭМ) порошка (а) и частицы (б) ПТФЭ [125]

В работе мы применили силоксан-акрилатную водную эмульсию марки КЭ 13-36 (содержание твердой фазы 50%, средний размер мицелл 160 нм) производства ООО «Астрохим» (г. Электросталь).

На рисунке 3.2 представлены структурная формула силоксан-акрилата и схема строения мицеллы силоксан-акрилатной эмульсии в водной среде.

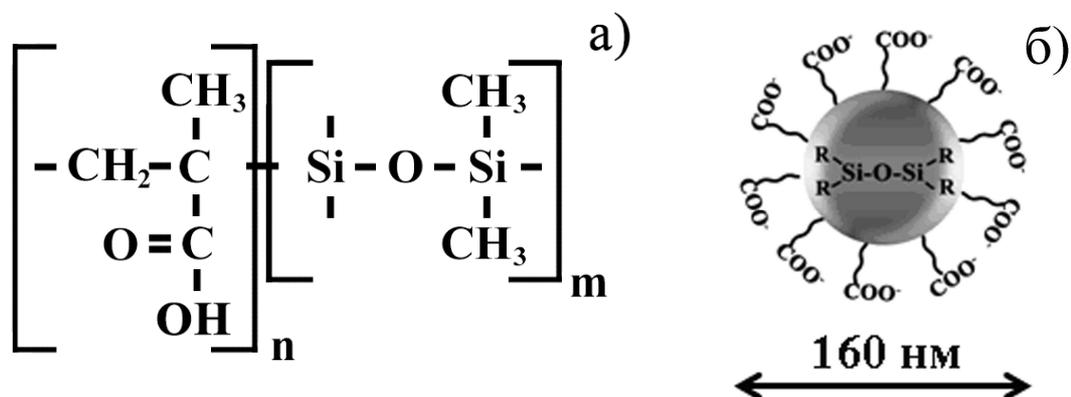


Рисунок 3.2 – Структурная формула силоксан-акрилата (а) и строение мицеллы эмульсии (б)

Мы исходили из предположения, что поскольку мицеллы эмульсии имеют гидрофобное ядро, то при механическом смешивании эмульсии с гидрофобными или малополярными дисперсными материалами, например, дисперсными частицами ПТФЭ, мицеллы будут «садиться» на такие поверхности или обволакивать их. Возможная схема окружения мицеллами частицы ПТФЭ показана на рисунке 3.3. При этом частицы приобретут отрицательный заряд, что повысит их сродство к водной среде, предотвратит образование конгломератов частиц и может обеспечить их взвешенное состояние в водном электролите и стабильность электролита с дисперсными частицами ПТФЭ в целом.



Рисунок 3.3 – Возможная схема строения в электролите частицы ПТФЭ с сорбированными мицеллами силоксан-акрилатной эмульсии

На рисунке 3.4 представлена традиционная схема формирования покрытий на металлах в водном электролите методом плазменно-

электролитического оксидирования, а так же схема формирования композиционных (гибридных) покрытий с применением разрабатываемого нами подхода.



Рисунок 3.4 – Общие схемы формирования покрытий методом ПЭО, классическая и предложенная нами

Сложные водные электролиты суспензии-эмульсии мы готовили в два этапа. Сначала смешивали заданное количество силоксан-акрилатной эмульсии, которая представляет собой вязкую непрозрачную жидкость белого цвета (рН 6-7), с соответствующим количеством разноразмерного (размер частиц основной фракции около 1 мкм) порошка ПТФЭ. Тщательно перемешивали смесь магнитной или механической мешалкой в течение не менее 10 мин, что обеспечивало смачивание частиц порошка ПТФЭ силоксан-акрилатной эмульсией. Вторым этапом было смешивание полученной смеси

с водным электролитом, содержащим 10.6 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ и 2 г/л NaOH . Готовый электролит представлял собой сложную водную суспензию-эмульсию с дисперсной фазой, образованной микрокапсулами, в которых нерастворимые твердые частицы ПТФЭ, находящиеся в «оболочке» силоксан-акрилатной эмульсии, гомогенно распределены в водной дисперсионной среде. Предположительно углеводородный «хвост» двухполярной силоксан-акрилатной молекулы связан с твердой частицей, а полярная «голова», за счет электростатического взаимодействия препятствует соединению твердых частиц ПТФЭ в агломераты. В итоге обеспечивается взвешенное состояние частиц и стабильность во времени водного электролита суспензии-эмульсии, (рисунок 3.3).

Полученные электролиты сохраняют стабильность в течение более чем 30 дней наблюдения при концентрациях частиц ПТФЭ до 60 г/л.

Для подтверждения ожидаемой схемы строения дисперсных частиц был измерен их дзета-потенциал в электролите (таблица 3.1). Как видно из данных таблицы, предположение о том, что дисперсные частицы, окруженные силоксан-акрилатом в водном щелочном электролите, приобретают отрицательный заряд, было верным.

Таблица 3.1 – Дзета-потенциал различных частиц в щелочном электролите

Дисперсные частицы	pH электролита	Дзета-потенциал, мВ
ПТФЭ 60 г/л	12	- 48.3
Графит 10 г/л	12	- 47.5
TiC 5 г/л	12	- 51.7

Электролит: 10,6 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ + 2 г/л NaOH + силоксан-акрилатная эмульсия 100 мл/л + дисперсные частицы

С целью оценки формы нахождения частичек ПТФЭ в сложном электролите суспензии-эмульсии был нанесен мазок раствора электролита на по-

кровное стекло. Под конфокальным лазерным оптическим микроскопом видно (рисунок 3.5), что в мазке находятся как отдельные частицы ПТФЭ, размерами около 1 мкм, так и агломераты частичек размерами около 15 мкм, окруженные пленкой эмульсии.

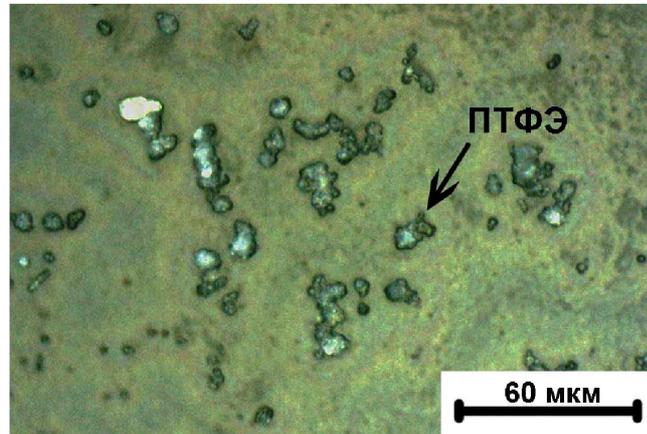


Рисунок 3.5 – Мазок раствора электролита на покровном стекле

Таким образом, строение частиц в растворе примерно соответствует схемам, приведенным на рисунках 3.3.

3.2. Закономерности формирования ПЭО покрытий на алюминии и титане в водных электролитах, содержащих дисперсные частицы ПТФЭ и силоксан-акрилатную эмульсию

3.2.1. Поисковые эксперименты по формированию композиционных покрытий

В первых экспериментах, поставленных с целью определения возможности формирования ПТФЭ-оксидных покрытий в предлагаемом сложном водном электролите суспензии-эмульсии, оценки состава и строения таких композиций, наличия в них политетрафторэтилена, оксидные слои формировали в гальваностатическом режиме при плотности тока 0.05 A/cm^2 в течение 20 минут на образцах из сплавов алюминия АМг5 и титана ВТ1-0. Результаты приведены в работе [111].

На рисунке 3.6 показано влияние введения в базовый электролит 100 мл/л эмульсии и 50 г/л порошка ПТФЭ на организацию поверхности формируемых покрытий на сплаве алюминия и титане. Морфология исходного покрытия, полученного в базовом щелочном электролите $10.6 \text{ г/л Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 2 \text{ г/л NaOH}$, весьма неоднородна и представляет собой чередующиеся поднятия, впадины и поры (рисунок 3.6а). Дополнительное введение в электролит эмульсии и порошка ПТФЭ приводит к образованию на поверхности алюминия и титана ячеистой оплавленной структуры (рисунок 3.6б и 3.6в). При этом толщина покрытия на сплаве алюминия $h = 48 \text{ мкм}$, а титана – $h = 104 \text{ мкм}$.

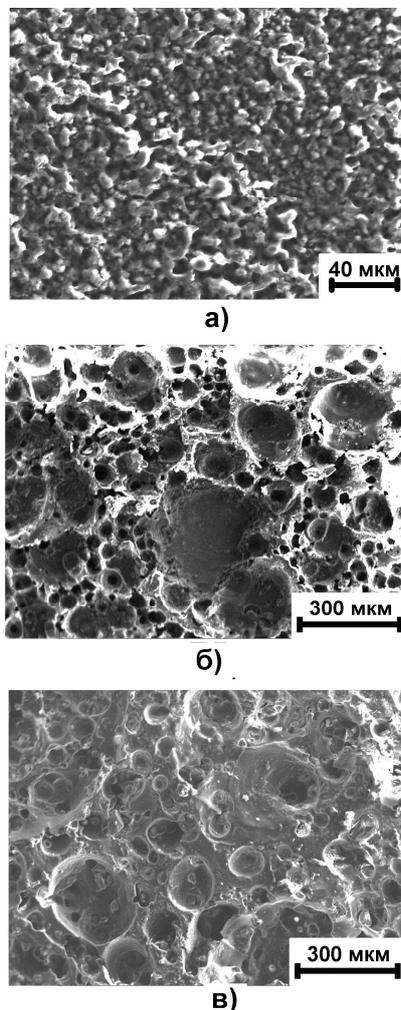


Рисунок 3.6 – Морфология поверхности покрытий, сформированных в базовом электролите (а) и при добавлении в базовый электролит 100 мл/л эмульсии + 50 г/л порошка ПТФЭ (б и в). Сплав алюминия АМг5 (а, б) и титана ВТ1-0 (в)

На рисунке 3.7 показаны участки покрытий, заполненных частицами ПТФЭ и продуктами деструкции эмульсии.

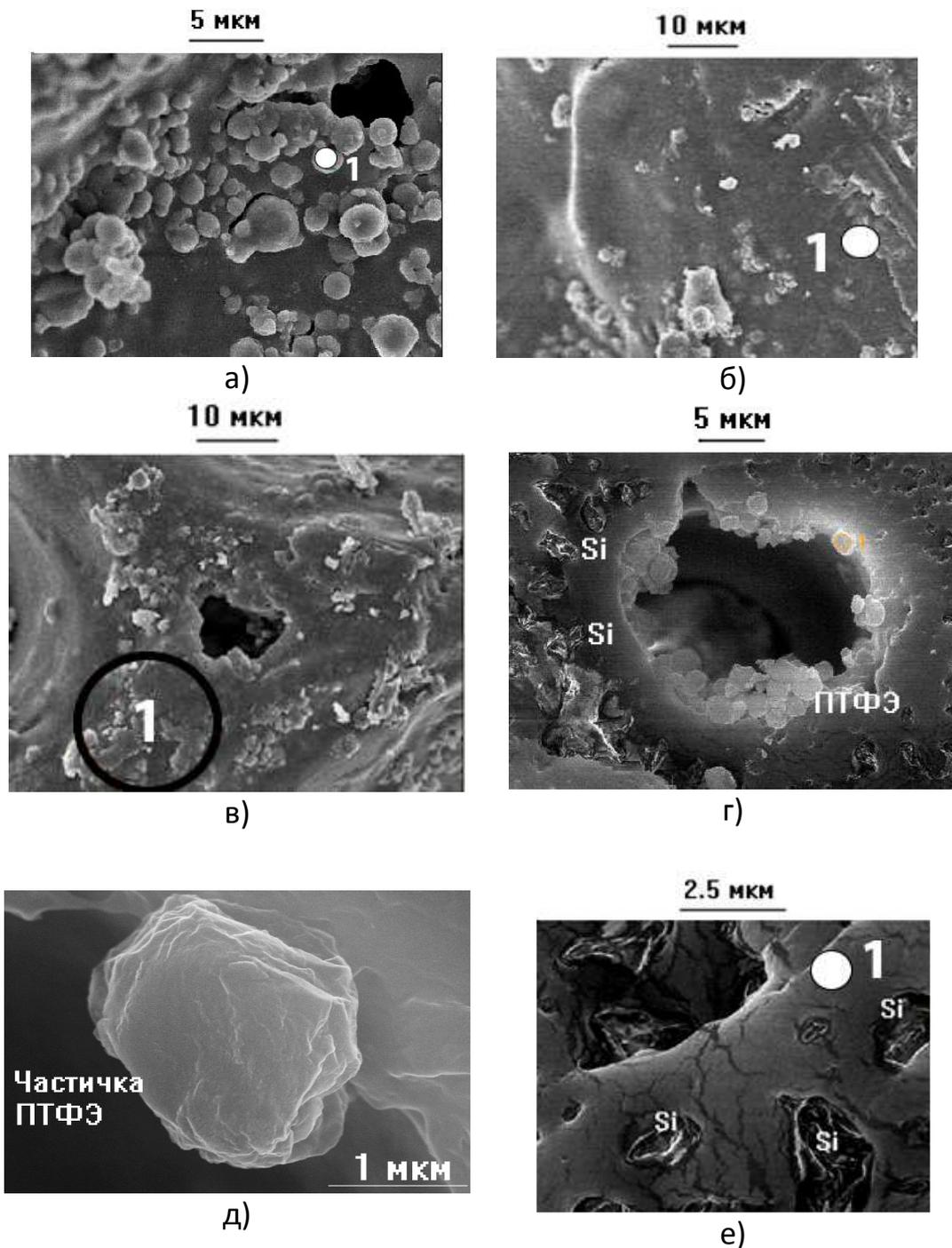


Рисунок 3.7 – Морфология поверхности покрытий (а - е) на сплаве алюминия АМг5. Заполнение поверхности частицами ПТФЭ и продуктами деструкции эмульсии (а - в). Частицы ПТФЭ в поре (г, д) и включения частиц кремния по периферии пор (г, е). Электролит $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH} + 100$ мл/л эмульсии + 50 г/л порошка ПТФЭ

На участке поверхности (рисунок 3.7а) видны сферические образования. По данным энергодисперсионной приставки электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения HITACHI S-55009 сферические образования состоят из углерода (100 ат.% углерода, точка 1). На рисунке 3.7б показан достаточно равномерный участок покрытия. Состав, определенный на площадке 1 такого участка, ближе к составу ПТФЭ, ат. %: 78.9 С; 21.1 F, а на площадке 1 рисунок 3.7в ат. %: 47.4С; 28.9 O; 13.8 F; 9.6 Si.

В порах и трещинах покрытий имеются скопления частичек ПТФЭ, (рисунок 3.7г). Вокруг пор располагаются частички кремния, по-видимому, продукта деструкции эмульсии. На рисунках 3д и 3е частичка ПТФЭ и кремнийсодержащие участки показаны с более высоким увеличением.

Таким образом, состав поверхности достаточно сложен и включает как политетрафторэтилен, так и частички, состоящие из углерода и кремния, то есть продуктов термодеструкции и термопревращений компонентов электролита.

Согласно данным рентгеноспектрального микрозондового анализа, выполненного для площадок размерами 300x200 мкм, элементный состав поверхностной части покрытий глубиной около 2 -5 мкм для покрытий, полученных в электролите $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH} + 100 \text{ мл/л эмульсии} + 50\text{г/л ПТФЭ}$ следующий, ат. %:

сплав алюминия АМг5 – 65.1 С, 18.9 O, 15.2 F, 0.1 Al, 0.8 Si;

сплав титана ВТ1-0 – 70.2 С, 20.8 O, 8.2 F, 0.1 Ti, 0.6 Si.

Эти результаты показывают, что поверхностная часть покрытий преимущественно состоит из политетрафторэтилена и продуктов его деструкции электрическими разрядами, так как содержание в ней алюминия, титана и кремния минимально. Встраивание в покрытие ПТФЭ непосредственно подтверждают и данные рентгенофазового анализа (рисунок 3.8). На рентгенограммах, как для покрытий на сплаве алюминия, так и на сплаве титана, при-

сутствуют рефлекссы, соответствующие политетрафторэтилену.

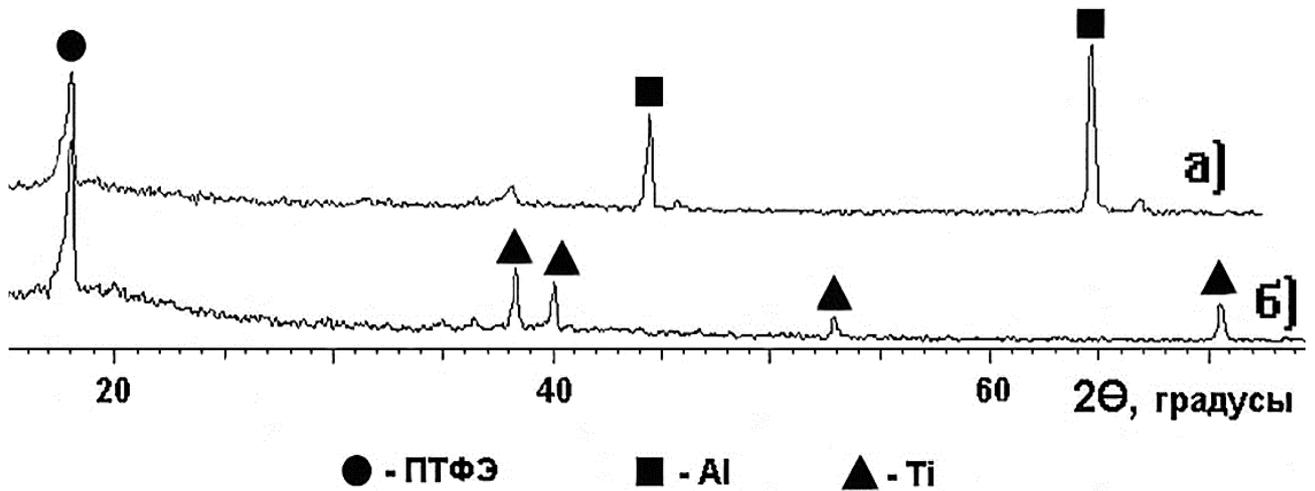


Рисунок 3.8 – Рентгенограммы покрытий, сформированных в электролите $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH} + 100$ мл/л эмульсии + 50 г/л порошка ПТФЭ. Сплав алюминия АМг5 (а) и титана ВТ1-0 (б)

Таким образом, применение электролитов с силоксан-акрилатной эмульсией и дисперсным порошком политетрафторэтилена позволяет формировать непосредственно в процессе плазменно-электролитического оксидирования покрытия, обогащенные в поверхностной части политетрафторэтиленом и продуктами его деструкции электрическими разрядами.

Следующими задачами исследований было выяснение влияние концентрации порошка ПТФЭ в электролите на закономерности образования покрытий, их состав и морфологию

3.2.2. Влияние концентрации дисперсного порошка ПТФЭ в электролите на закономерности формирования покрытий

На рисунке 3.9 представлены кривые изменения напряжения на электродах от времени ведения ПЭО сплава алюминия АМг5 в электролите 10.6 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 2$ г/л $\text{NaOH} + x$ г/л ПТФЭ + 100 мл/л эмульсии в зависимости от концентрации порошка ПТФЭ в растворе.

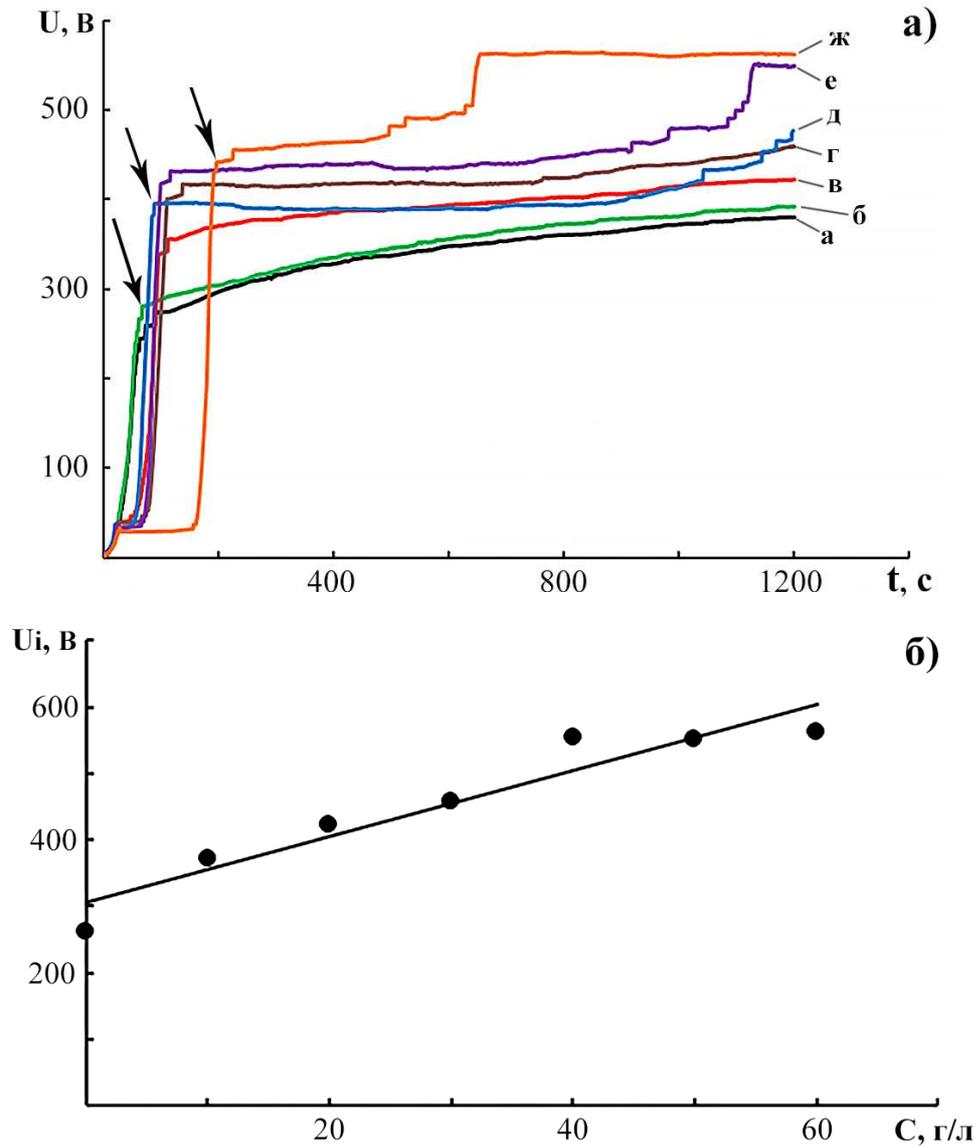


Рисунок 3.9 – Влияние концентрации порошка ПТФЭ в электролите $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH} + C$ г/л ПТФЭ + 100 мл/л эмульсии на зависимости напряжения на электродах от времени (а) и величину напряжения искрения (б) при ПЭО образцов сплава алюминия АМг5 при $i=0.05 \text{ A/cm}^2$. Концентрация порошка ПТФЭ C , г/л: а - 0; б - 10; в - 20; г - 30; д - 40; е - 50; ж – 60. Стрелки указывают на напряжение появления искровых разрядов

Покрyтия формировали гальваностатически при плотности тока 0.05 A/cm^2 в течение 20 минут. Концентрацию порошка изменяли от 10 до 60 г/л на фоне неизменного объема эмульсии. Видно, что с ростом концентрации порошка увеличиваются как длительность безыскрового режима – на рисунке 3.9а до стрелок, указывающих появление искр, так и величина напря-

жения искрения U_i и величина конечного напряжения на электродах. Зависимость $U_i = f(C)$ является линейной (рисунок 3.9б), и хорошо описывается выражением (коэффициент корреляции 0.92):

$$U_i = U_{io} + A \cdot C \quad (3.1),$$

где $U_{io} = 262,2$ В, C -концентрация порошка ПТФЭ г/л, коэффициент $A = 3.37$ л•В/г. Другими словами, повышение концентрации порошка в электролите увеличивает электрическое сопротивление системы электролит - растущее покрытие. При этом видно, что анод покрывается «шубой» дисперсных частичек. По-видимому, увеличение электрического сопротивления связано как с экранированием анода слоем дисперсных частичек, так может быть и следствием изменения электропроводности электролита при увеличении в нем числа дисперсных частичек.

В процессе ПЭО на поверхности электролита образуется «шапка» пены. Нельзя исключить, что на величине электрического сопротивления системы сказывается некоторое снижение концентрации солей в электролите вследствие их частичного концентрирования в пенных пленках.

Увеличение концентрации порошка ПТФЭ в электролите приводит к росту толщины формируемых покрытий (рисунок 3.10а), изменению их внешнего вида (рисунок 3.10в – д).

Анализ результатов показывает, что изменение толщины покрытия h с увеличением концентрации порошка ПТФЭ в электролите C с хорошим приближением описывается экспоненциальной зависимостью (коэффициент корреляции 0.989):

$$h = h_o \cdot \exp(b \cdot C) \quad (3.2),$$

где $h_o = 5.5$ мкм, коэффициент $b = 0.046$ л/г, C -концентрация порошка ПТФЭ г/л. То есть, повышение концентрации частиц ПТФЭ в электролите вызывает

экспоненциальный рост толщины покрытия, по-видимому, из-за возрастающего встраивания в покрытия частичек ПТФЭ и продуктов их деструкции под действием электрических разрядов. Физический смысл коэффициента b на данный момент не ясен.

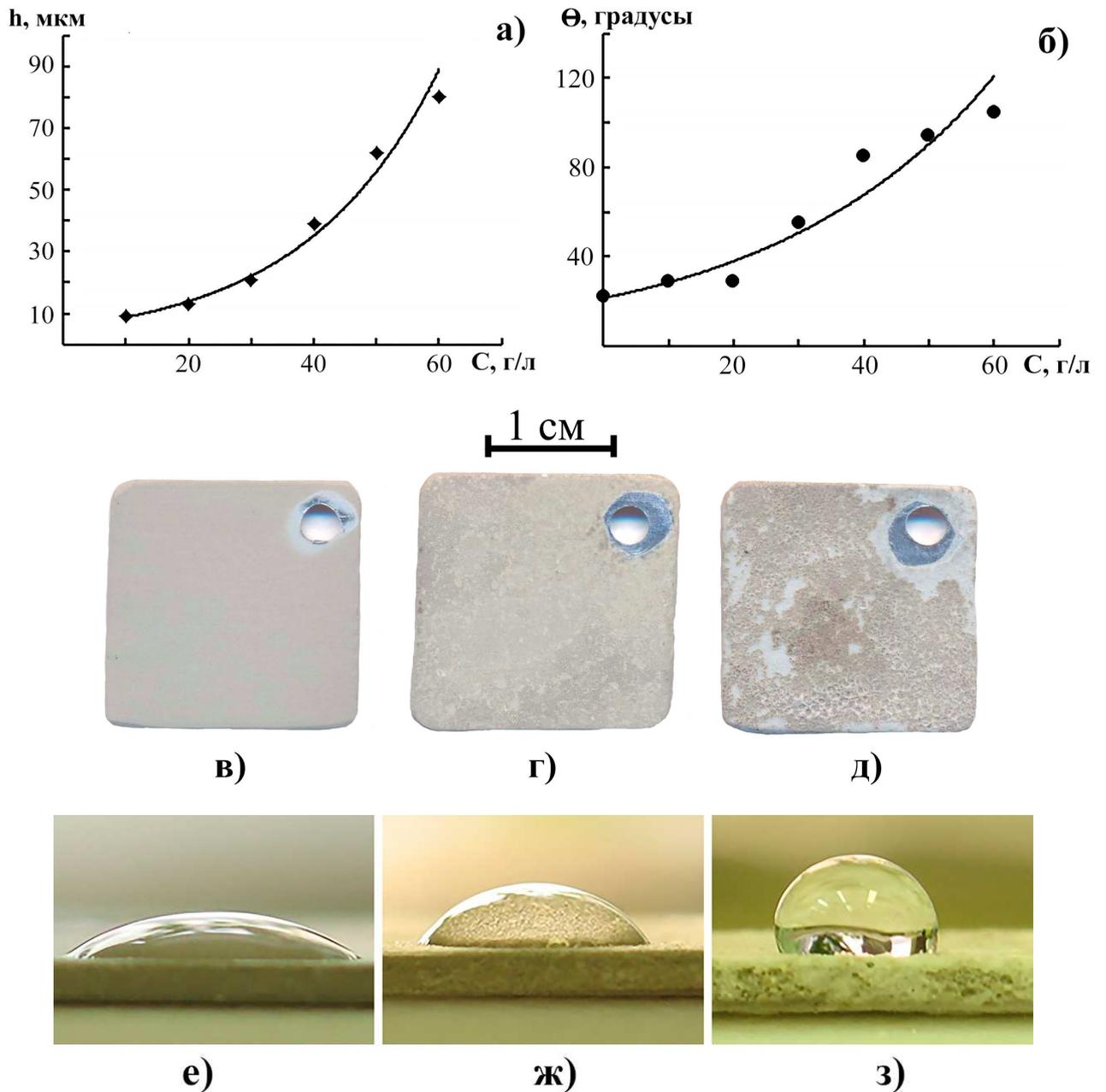


Рисунок 3.10 – Зависимость толщины формируемых покрытий (а) и краевого угла смачивания их водой (б) от концентрации порошка ПТФЭ в электролите. Внешний вид покрытий (в–д) и профиль капли воды на покрытиях (е–ж), сформированных при концентрациях порошка, г/л: в – 0; г, ж – 30; д – 50; е – 10; з – 60. Сплав алюминия АМг5

Сформированные при концентрации порошка ПТФЭ в электролите более 30 г/л покрытия по ощущениям становятся «скользкими», похожими в этом отношении на фторопласт. Об этом свидетельствует величина краевого угла смачивания покрытий водой, которая при содержании порошка ПТФЭ в электролите более 50 г/л близка к значению для фторопласта, $\Theta = 105^\circ$ (рисунок 3.10). При этом величина угла смачивания на интервале 22 -105°, также как и толщина покрытий, является экспоненциальной функцией концентрации порошка ПТФЭ в электролите:

$$\Theta = \Theta_o \cdot \exp(d \cdot C) \quad (3.3),$$

где Θ в градусах, $\Theta_o = 21,2^\circ$, $d = 0.03$ л/г, C -концентрация порошка ПТФЭ. Практически одинаковый вид зависимостей $h = f(C)$ и $\Theta = f(C)$ связан с тем, что их изменение определяется одной причиной - встраиванием в покрытия частиц ПТФЭ, эмульсии, а также продуктов их деструкции электрическими разрядами. Как показано выше (рисунок 3.8), встраивание в покрытие ПТФЭ прямо подтверждают данные рентгенофазового анализа.

Чтобы выяснить роль эмульсии в процессах роста покрытий исследовали влияние ее концентрации в электролите в отсутствие частиц ПТФЭ на параметры формируемых покрытий (рисунок 3.11). Увеличение в базовом электролите концентрации эмульсии до 100 мл/л в пределах ошибки измерения не влияет на толщину покрытий (рисунок 3.11а), слабо изменяет угол смачивания покрытий водой (рисунок 3.11б).

Таким образом, концентрация (C) дисперсного порошка политетрафторэтилена в электролите суспензии-эмульсии влияет на изменение разности потенциалов на электродах во времени $U=f(t)$ (рисунок 3.9а) и величину напряжения искрения U_i (рисунок 3.9б) при формировании покрытий, толщину формируемых слоев h , величину угла смачивания водой поверхности покрытий Θ (гидрофильно-гидрофобный баланс поверхности).

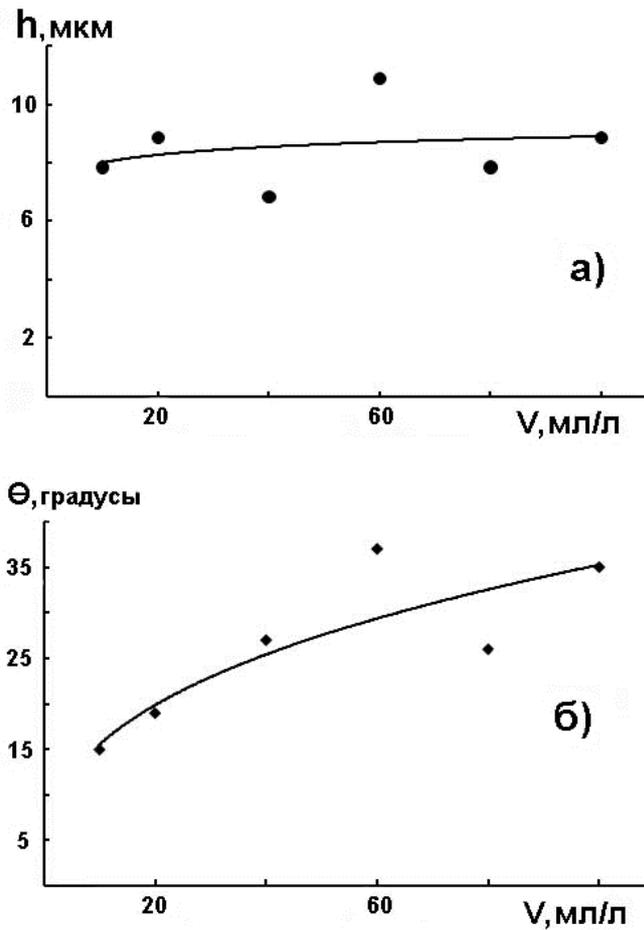


Рисунок 3.11 – Влияние количества эмульсии в электролите на толщину покрытий (а) и величину краевого угла смачивания их водой (б). Электролит $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH} + V$, мл/л эмульсии. Сплав алюминия АМг5

С ростом концентрации порошка увеличивается время выхода на напряжение искрения и разность потенциалов на электродах в данный момент времени в условиях действия искровых и микродуговых разрядов, (рисунок 3.9). Величина напряжения искрения возрастает пропорционально концентрации введенного в электролит порошка (уравнение 3.1). Толщина покрытий и угол смачивания покрытий водой в условиях эксперимента экспоненциально возрастают с увеличением концентрации порошка, (рисунок 3.10) и (уравнения 3.2 и 3.3). В отсутствие порошка ПТФЭ наличие эмульсии в электролите незначительно влияет на толщину и гидрофильно-гидрофобный баланс поверхности (рисунок 3.11). Установленные закономерности позволяют направленно формировать покрытия с нужной толщи-

ной и гидрофильно-гидрофобным балансом поверхности композиционных ПТФЭ-оксидных покрытий, задавая концентрацию порошка ПТФЭ в электролите суспензии-эмульсии.

3.3. Состав и строение поверхности композиционных покрытий

Наличие в формируемых покрытиях политетрафторэтилена прямо подтверждают данные рентгенофазового анализа, (рисунки 3.8 и 3.12).

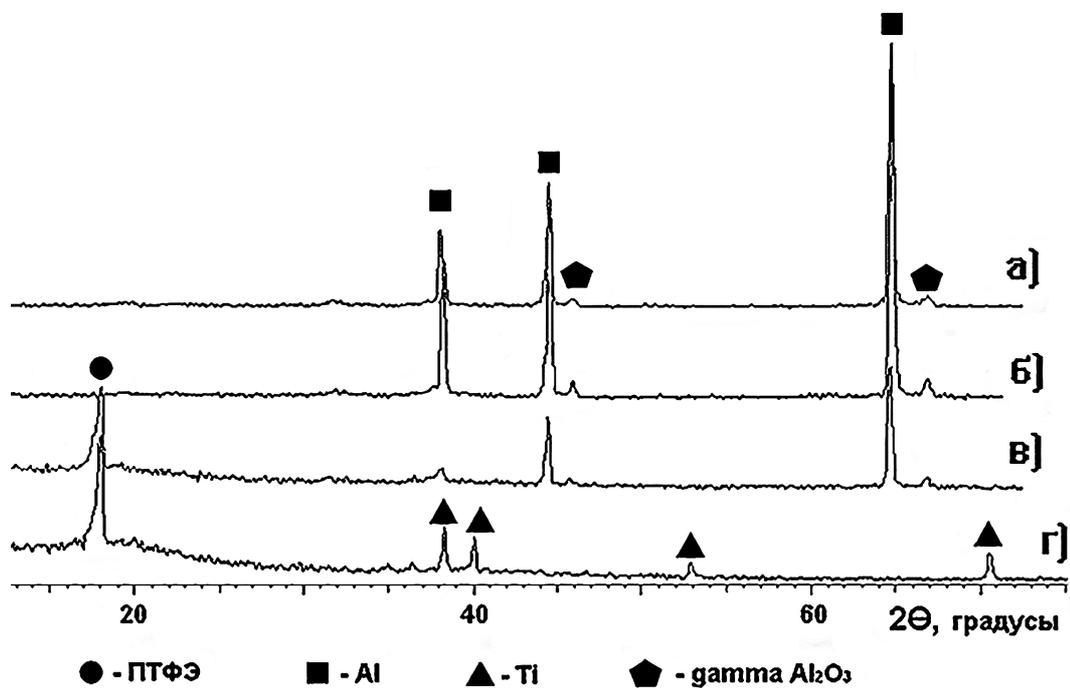


Рисунок 3.12 – Рентгенограммы покрытий, сформированных в электролите $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ при плотности тока 0.05 A/cm^2 в течение 20 мин. Сплав АМг5: а) исходный электролит; б) в электролит добавлено 100 мл/л силико-сан-акрилатной эмульсии; в) в электролит введено 100 мл/л эмульсии + 50 г/л порошка ПТФЭ. г) сплав титана ВТ1-0, электролит как в случае в)

На рентгенограммах, как для покрытий на сплаве алюминия, так и на сплаве титана, присутствуют рефлексы, соответствующие ПТФЭ. Причем, при введении в раствор только 100 мл/л эмульсии, в отсутствие порошка ПТФЭ, рентгенограммы полученных покрытий подобны покрытиям, сфор-

мированным в базовом силикатном электролите (рисунок 3.12а и б). То есть, наличие в электролите эмульсии в отсутствие порошка не влияет на фазовый состав покрытий.

Согласно данным рентгеноспектрального микрозондового анализа (таблица 3.2), элементный состав покрытий, как и другие исследуемые параметры (рисунки 3.9 и 3.10), заметно меняется при увеличении концентрации порошка ПТФЭ в электролите (≥ 30 г/л).

Таблица 3.2 – Элементный состав (ат.%) покрытий, полученных на сплаве алюминия АМг5 в электролите с разной концентрацией порошка ПТФЭ по данным рентгеноспектрального микрозондового анализа

C, г/л ПТФЭ	Элементный состав, ат.%				
	C	O	F	Al	Si
10	54.9±1.8	34.7±1.3	-	8.1±0.2	1.6±0.02
20	44.5±2.0	39.4±1.5	-	9.3±0.3	5.7±0.1
30	53.9±1.9	34.5±1.3	1±0.1	5.1±0.1	4.8±0.09
40	69.9±2.2	24.5±1.1	1±0.1	1.5±0.15	2.9±0.04
50	65.1±1.3	18.9±1.2	15.2±1.6	0.1±0.03	0.8±0.14
60	58.1±2.1	12±1.1	29.2±1.8	-	0.6±0.07

Согласно полученным данным (таблица 3.2), все исследуемые покрытия содержат значительные количества углерода. При концентрациях в электролите порошка ПТФЭ 10 – 20 г/л содержание углерода составляет 44 – 55 ат.%. При увеличении до 30 – 60 г/л концентрация углерода становится выше и находится в пределах 54 – 70 ат.%. Аналогично, при концентрации порошка ПТФЭ до 30 г/л содержание в покрытиях кислорода 35 – 39, алюминия 8 – 9, кремния 2 – 6 ат%, тогда как при более высоких концентрациях порошка количество кислорода постепенно уменьшается от 35 до 12, алюминия от 5 до 0, кремния от 5 до 0.5 ат.%. Одновременно при концентрациях порошка ≥ 30 г/л в покрытиях фиксируется фтор. Его содержание постепенно увеличивается от 1 до 30 ат.%.

Фаза ПТФЭ в покрытиях фиксируется рентгенофазовым анализом, начиная с концентрации порошка ПТФЭ в электролите 40 г/л и выше (таблица 3.3, рисунок 3.12).

Таблица 3.3 – Наличие рефлексов ПТФЭ на рентгенограммах покрытий, сформированных на сплаве АМг5 в электролите 10.6 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 2 г/л NaOH + С г/л ПТФЭ + 100 мл/л эмульсии

С, г/л	0	10	20	30	40	50	60
Наличие рефлексов ПТФЭ	нет	нет	нет	нет	да	да	да

Эти результаты указывают, что при концентрациях порошка ПТФЭ в электролите более 30 г/л в анализируемой микронзондовым методом поверхностной части покрытий увеличивается содержание политетрафторэтилена или продуктов его деструкции под действием электрических пробойных явлений. При концентрации порошка 60 г/л поверхностная часть покрытий преимущественно состоит из политетрафторэтилена и продуктов его распада, при этом содержание в ней алюминия и кремния минимально. По-видимому, основной массив покрытия состоит из продуктов деструкции ПТФЭ, эмульсии, частиц ПТФЭ, армированных небольшим количеством оксидов алюминия и кремния.

Граничная концентрация порошка ПТФЭ в электролите суспензии-эмульсии примерно 30 г/л, проявляющаяся как в закономерностях роста покрытий (рисунки 3.9 и 3.10), так и в изменении фазового и элементного состава покрытий, возможно, определяется тем, что до этой концентрации частицы ПТФЭ, подошедшие к аноду, не полностью экранируют его поверхность. При этом разряды действуют на свободных от экранирования участках, наращивая покрытие по составу и параметрам, близким к формируемому в базовом электролите. При концентрации порошка более 30 г/л степень экранирования возрастает, электрическими разрядами дисперсные частицы вовлекаются к участию в росте покрытия.

Наряду с изменением толщины, состава, гидрофобности поверхности, рост концентрации порошка ПТФЭ в электролите приводит к заметным изменениям морфологии поверхности формируемого покрытия, (рисунки 3.6 и 3.13).

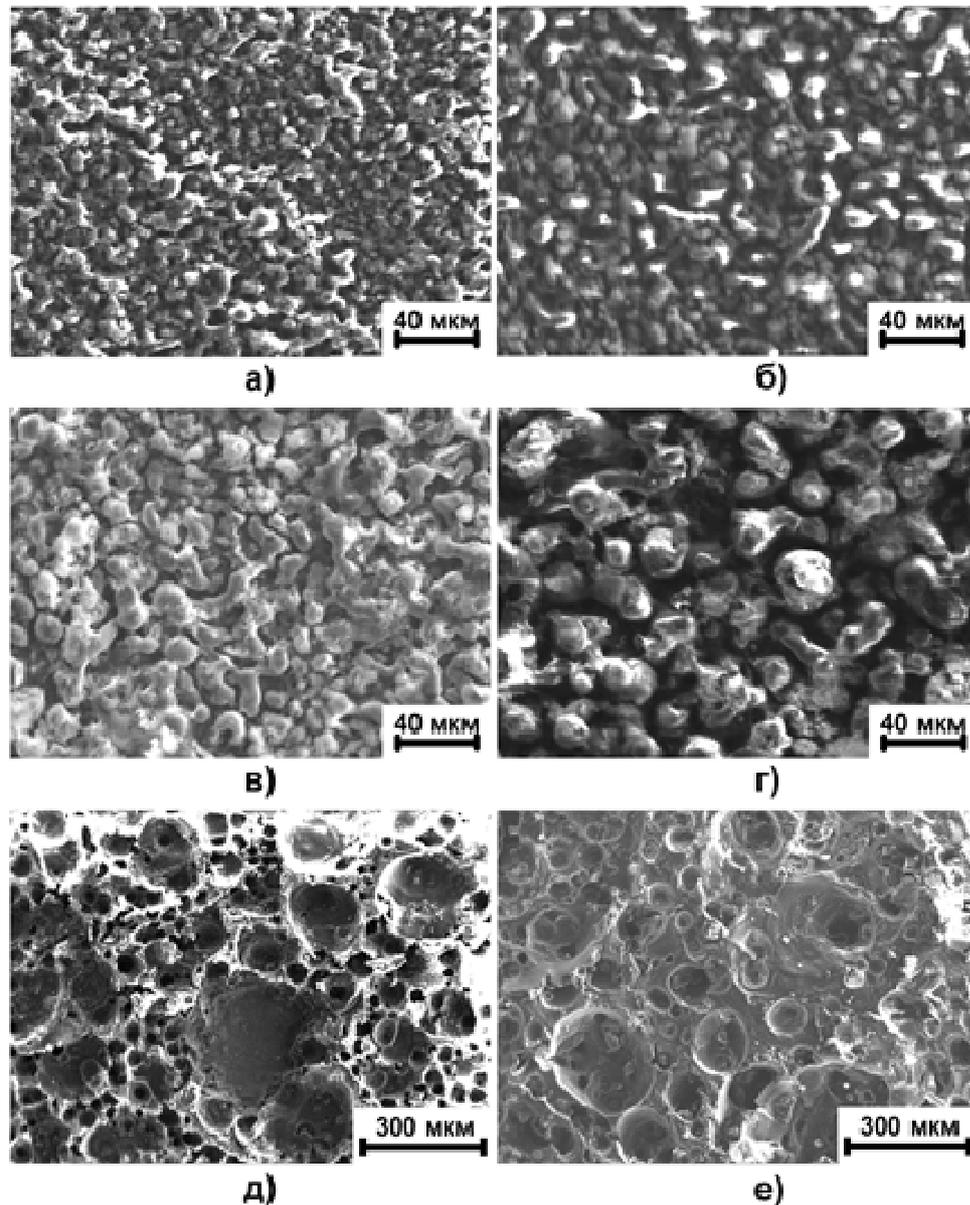


Рисунок 3.13 – Влияние состава электролита на морфологию поверхности покрытий, сформированных на сплаве алюминия АМг5 (а – д) и титана ВТ1-0 (е) при плотности тока 0.05 A/cm^2 в течение 20 мин. Электролит: а) исходный $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$; б) в электролит добавлено 100 мл/л силоксан-акрилатной эмульсии; в) 100 мл/л эмульсии + 10 г/л порошка ПТФЭ; г) 100 мл/л эмульсии + 30 г/л порошка; д) и е) 100 мл/л эмульсии + 50 г/л порошка

Морфология исходного покрытия, полученного в электролите без добавления эмульсии и порошка - чередующиеся поднятия, впадины, поры, рисунок 3.13 а). При введении эмульсии наблюдается увеличение размеров поверхностных образований, то есть как размеров поднятий, так и промежутков между ними, рисунок 3.13 б). Механизм действия добавленной в водный раствор электролита эмульсии на строение поверхности покрытий, по-видимому, подобен механизму действия анионоактивных ПАВ [126-128]. В этом случае также наблюдается рост размеров поверхностных образований и промежутков между ними.

Дополнительное введение в электролит порошка ПТФЭ приводит первоначально, при концентрациях порошка 10 - 30 г/л, к укрупнению поверхностных образований (рисунок 3.13 в и г), а при концентрациях 50 г/л и более - к образованию ячеистой оплавленной структуры (рисунок 3.13 д и е). Так как при концентрации порошка более 30 г/л все контролируемые параметры указывают на значительное встраивание в покрытия ПТФЭ, то образование в этом случае на поверхности глобулярной структуры (рисунок 3.13г) связано, вероятно, с осаждением на поверхность агрегатов частиц ПТФЭ. Образование ячеистой оплавленной структуры при концентрации частиц ПТФЭ 50 г/л и более вызвано, по-видимому, развитием при этих условиях мощных электрических разрядов (микродуг), возможно сплавляющих частицы ПТФЭ, приводящих к их частичной деструкции. Из данных (рисунок 3.9а) видно, что при таких концентрациях порошка наблюдаются наиболее высокие значения напряжения формирования и, следовательно, реализуются наиболее мощные электрические разряды.

При концентрации порошка ПТФЭ в электролите суспензии-эмульсии более 30 г/л на поверхности формируемых покрытий имеются выраженные разноокрашенные участки (рисунок 3.10д). В этих случаях за время с начала обработки около 2 мин поверхность образцов выглядит светлой (покрывается белым слоем). Впоследствии на покрытии белого цвета начинают расти темные (коричневатого оттенка) участки. Увеличивая время обработки, можно

всю поверхность перевести в «темное» состояние. Однако такой переход занимает достаточно длительное время и, в зависимости от концентрации порошка ПТФЭ в электролите, размеров образца может при применяемой плотности тока 0.05 А/см^2 занять время до 50 мин и выше. Предположительно наличие таких разноокрашенных участков, как и образование оплавленной ячеистой структуры (рисунки 3.13д и е), связано с изменением механизмов встраивания в покрытия частичек ПТФЭ, в том числе их деструкции и сплавления при смене искровых разрядов на более мощные дуговые.

Светлые и темные участки покрытия отличаются морфологией поверхности, (рисунки 3.14 и 3.15).

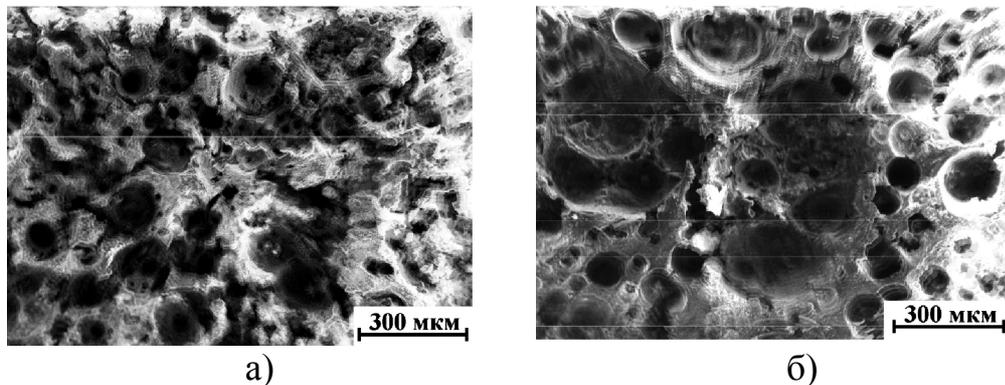


Рисунок 3.14 – ЭСМ-снимки «светлого» (а) и «темного» (б) участков на поверхности покрытий, сформированных при содержании в электролите 60 г/л порошка ПТФЭ. Сплав алюминия АМг5

Светлые участки имеют заметно менее развитую поверхность и меньшие размеры пор. Результаты, полученные на конфокальном лазерном микроскопе (рисунок 3.15), подтверждают данные электронно-сканирующей микроскопии. Согласно данным конфокальной лазерной микроскопии темные участки возвышаются над светлыми (рисунок 3.15). Перепад высот между участками для изучаемого покрытия достигает 35 мкм. Отметим, что средняя толщина покрытий, измеренная вихретоковым толщиномером в данном случае (базовый электролит + 100 мл/л эмульсии + 60 г/л порошка ПТФЭ) равна 80 ± 10 мкм.

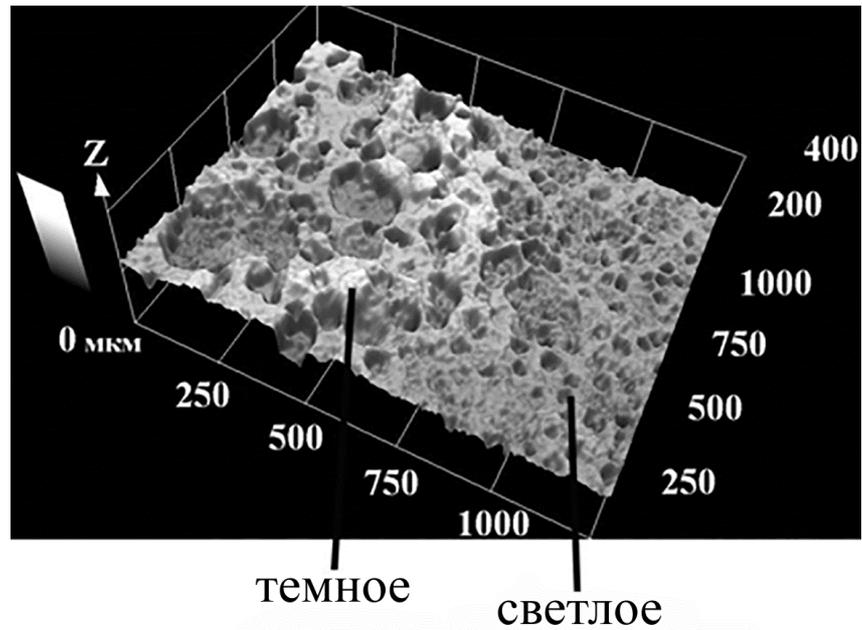


Рисунок 3.15. 3D рельеф поверхности покрытия (конфокальный лазерный микроскоп). Покрытие сформировано при содержании в электролите 60 г/л порошка ПТФЭ. Сплав алюминия АМг5

В таблице 3.4 представлены данные, полученные рентгеноспектральным микрозондовым анализом по элементному составу темных и светлых участков на поверхности покрытий.

Таблица 3.4 – Элементный состав покрытий, сформированных на сплаве АМг5 в электролите базовый + 100мл/л эмульсии, и при добавке в этот электролит 60 г/л дисперсного порошка ПТФЭ

Концентрация порошка ПТФЭ, г/л	Элементный состав, ат.%						
	Al	O	Mg	Na	C	F	Si
0	12.4±0.1	38.2±1.1	0.8±0.06	0.4±0.03	44.6±2.0	-	3.6±0.3
60, светлый участок	-	12.1±1.1	-	-	58.1±2.1	29.2±1.8	0.6±0.07
60, темный участок	-	16.8±1.2	-	-	63.6±1.3	18.9±1.9	0.7±0.14

Из данных таблицы 3.4 следует, что при получении покрытий в базовом электролите с эмульсией, но без добавления дисперсного ПТФЭ, покрытия, наряду с оксидами металлов, входящих в сплав алюминия (Al, Mg), содержат как соединения на основе элементов компонентов базового раствора (Na, Si), так и эмульсии (углерод). Причем, согласно полученным результатам, добавление в базовый электролит эмульсии незначительно влияет на толщину покрытий (8 ± 2 мкм в обоих случаях). Введение наряду с эмульсией в базовый электролит дисперсного порошка ПТФЭ увеличивает толщину до нескольких десятков мкм и коренным образом изменяет состав поверхности, (таблица 3.4). В составе темных и светлых участков отсутствуют алюминий, магний, натрий. Заметно уменьшается концентрация кремния и кислорода. Вместе с тем, резко увеличивается содержание углерода, в составе покрытий появляется фтор. Все эти факты указывают на то, что в этих случаях поверхностная часть покрытий содержит в основном политетрафторэтилен и, поскольку содержание углерода и фтора не соответствует стехиометрическому для политетрафторэтилена, продукты деструкции дисперсных частиц ПТФЭ и эмульсии. Отметим, что согласно литературным данным температура в каналах электрических пробоев может достигать от нескольких сотен до нескольких тысяч градусов [3, 4, 35]. Соответственно, будут разогреваться прилегающие к каналам пробоя участки покрытия. Разогрев может приводить как к частичной сублимации ПТФЭ, так и его размягчению, переходу в вязко-текучее состояние, сплавлению частиц. Полной возгонки не происходит вследствие короткого времени действия электрических разрядов ($\sim 10^{-3}$ - 10^{-5} с [2]) и быстрого последующего остывания разогретых областей ввиду их небольшой толщины и отводу тепла в металл и электролит, имеющий комнатную температуру. Продуктами деструкции частиц ПТФЭ может быть сажа или другие углеродсодержащие образования и соединения, в том числе короткоцепочечные полимеры. Согласно данным [129], дисперсный ПТФЭ торговой марки «Форум» содержит компоненты с числом атомов углерода от C_5 до C_{70} , большая часть из которых представляет собой насыщенные и нена-

сыщенные фторуглероды.

Как видно на рисунке 3.15 темные участки покрытия возвышаются над светлыми и согласно данным таблицы 3.4 содержат на треть меньше фтора. То есть, содержание в них политетрафторэтилена меньше. Они в большей степени состоят из углеродного материала, чем светлые. Одновременно эти участки характеризуются более грубым рельефом, большими выемками из массива покрытия (рисунки 3.14б и 3.15). Очевидно, темные участки образовались вследствие реализации в этих местах мощных электрических разрядов, например, микродуговых, и в большей степени содержат продукты деструкции ПТФЭ и эмульсии. Это заключение согласуется с фактом заполнения всей поверхности темными участками при увеличении времени формирования покрытий.

Достаточно необычно строение поверхности и состав характерных образований на поверхности покрытий, сформированных в электролитах суспензиях-эмульсиях, содержащих 50 – 60 г/л порошка политетрафторэтилена. Из данных рисунков 3.7 и 3.16 видно, что поверхность заполнена частицами политетрафторэтилена: они наполняют дефекты (трещины) (рисунок 3.16а), поры (рисунки 3.16б, в, г). Характерные размеры частичек ПТФЭ около 1- 3 мкм. То есть, агломераты частичек, содержащиеся в электролите (рисунок 3.5), под действием электрических разрядов распадаются на отдельные частицы.

Как следует из данных таблиц 3.2 и 3.4, много углерода содержит и поверхность покрытий в целом. Среднее содержание фтора по поверхности в покрытиях заметно меньше, чем углерода. Это означает, что определенное количество частиц ПТФЭ подвергается деструкции электрическими разрядами и часть фтора уходит в раствор в виде фтор-ионов. Последнее косвенно подтверждает факт незначительного подкисления электролита.

Кроме частиц ПТФЭ на поверхности присутствуют вкрапления кремния, размерами около 1 мкм, (рисунок 3.16б), по-видимому, продуктов деструкции силоксан-акрилатной эмульсии.

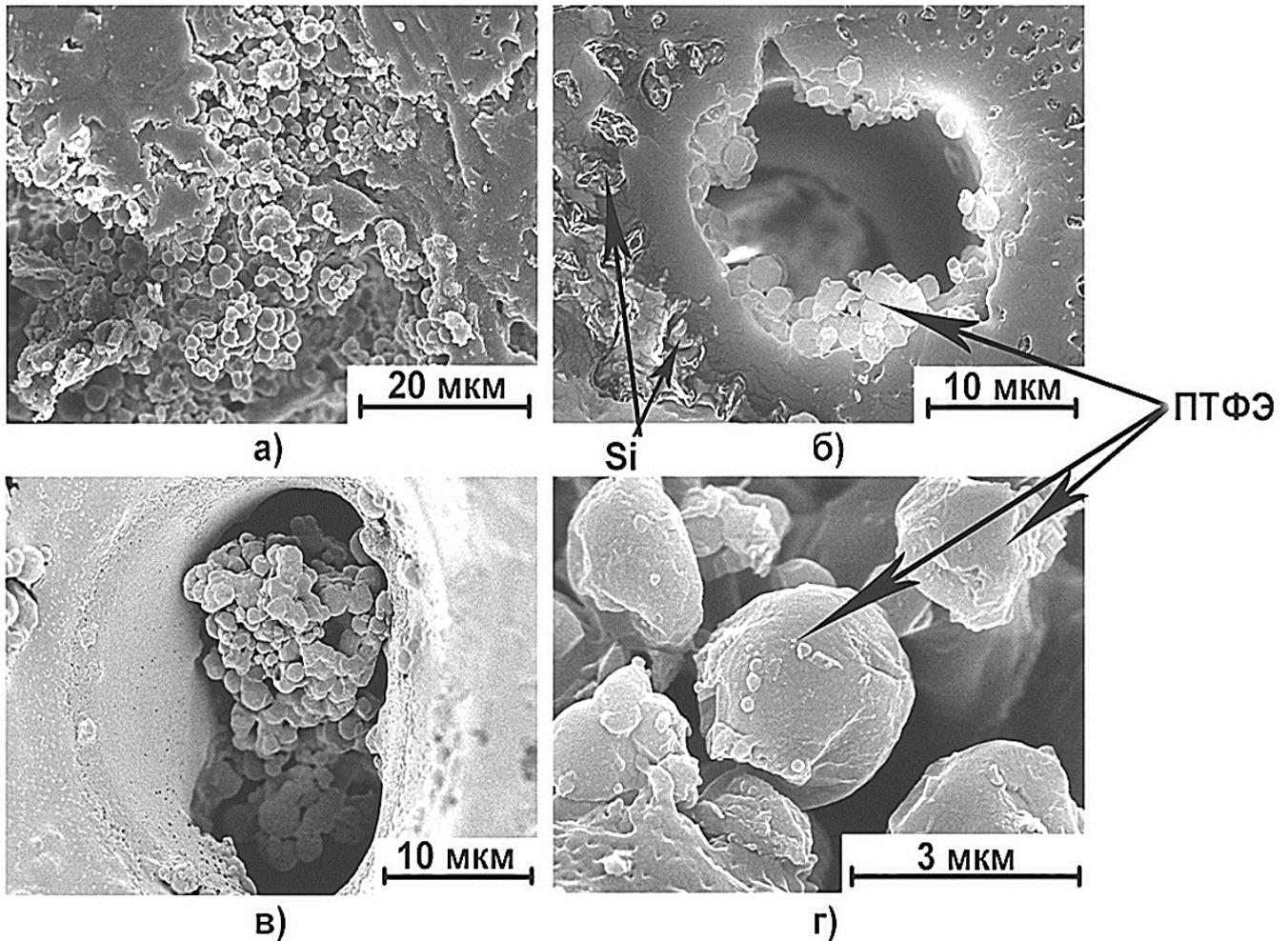


Рисунок 3.16 – Морфология поверхности покрытий на сплаве алюминия АМг5. Заполнение поверхности частицами политетрафторэтилена (а – г) и продуктами (Si) деструкции эмульсии (б). Электролит $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH} + 100 \text{ мл/л эмульсии} + 50 \text{ г/л порошка ПТФЭ}$

Возможно, что наблюдаемые частицы в порах и трещинах в большей степени состоят из углерода, чем вводимые в раствор дисперсные частицы политетрафторэтилена. Между тем, определение состава отдельной частицы на поверхности и рядом находящегося массива покрытия в «точке» радиусом около 1 мкм (рисунок 3.17), дало результаты, соответствующие составу политетрафторэтилена, ат. %:

частица (рисунок 3.17а), круглая площадка 1	34.6 С, 65.4 F;
покрытие (рисунок 3.17б), круглая площадка 1	36.7 С, 3.7 O, 53.4 F, 5.4 Si.

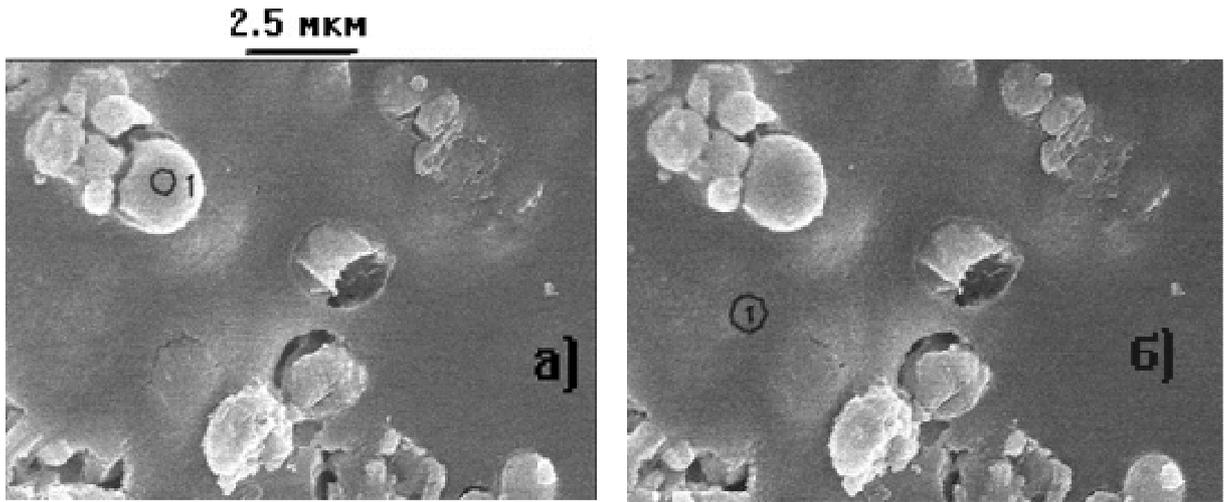


Рисунок 3.17 – Морфология поверхности покрытия. Элементный состав частицы (а) и поверхности (б), измеряли в «точке» на площадках 1. Измерения выполнены с помощью энергодисперсионной приставки к сканирующему электронному микроскопу Покрытие на сплаве алюминия АМг5. Электролит $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH} + 100 \text{ мл/л эмульсии} + 50 \text{ г/л порошка ПТФЭ}$

Таким образом, элементный, фазовый составы и морфология поверхности покрытий, как и толщина, гидрофильно-гидрофобный баланс, заметно меняются при увеличении концентрации порошка ПТФЭ в электролите $>30 \text{ г/л}$. В этих условиях в поверхностной части формируемых покрытий глубиной до 5 мкм (глубина анализа микрозонда) фиксируется фтор, резко падает содержание алюминия и кремния (до 1 ат.% и меньше), покрытия содержат значительные количества углерода. Поверхностный слой состоит из сплавленных между собой частиц ПТФЭ и продуктов деструкции ПТФЭ и эмульсии, возможно, армированных оксидами алюминия. Рельеф поверхности – оплавленная ячеистая структура, состоящая из разноокрашенных и отличающихся по элементному составу и морфологии участков. В трещинах, порах, на поверхности покрытий присутствуют частицы ПТФЭ. Наличие в формируемых покрытиях политетрафторэтилена подтверждают данные рентгенофазового анализа. Предположительно изменение состава, морфологии, закономерностей нарастания толщины и изменения гидрофобно-гидрофильного баланса поверхности при концентрации в электролите частиц ПТФЭ более 30

г/л связано с плотным экранированием частицами ПТФЭ поверхности анода и, вследствие этого, изменением механизмов встраивания в покрытия частиц ПТФЭ, в том числе, их деструкции и сплавления при смене искровых разрядов на более мощные дуговые. Наличие в электролите эмульсии в отсутствие порошка ПТФЭ влияет на морфологию поверхности и элементный состав поверхностного слоя покрытий, но не оказывает влияния на фазовый состав и толщину покрытий. Механизм влияния эмульсии на морфологию покрытий подобен механизму влияния на морфологию ПЭО-слоев поверхностно-активных веществ [126-128].

3.4. Формы нахождения углерода на поверхности покрытий

Как следует из данных по определению элементного состава (таблицы 3.2 и 3.4) ПЭО-покрытия, сформированные в электролите с частицами ПТФЭ и эмульсией, содержат значительные количества углерода. Причем его концентрация увеличивается при повышении концентрации в электролите частиц ПТФЭ.

Отметим, что в составе ПЭО-покрытий, формируемых в щелочных электролитах, не содержащих соединения углерода, отмечают его заметные концентрации [2,130,131]. Причем наиболее высокую концентрацию углерода фиксируют на поверхности ПЭО-покрытий. При перемещении от поверхности в глубину покрытия концентрация углерода постепенно уменьшается, а затем стабилизируется. Наличие углерода в составе покрытий, формируемых в щелочных электролитах, не содержащих соединения углерода, связывают с наличием в них растворенного углекислого газа из атмосферы, образующего при взаимодействии с водой угольную кислоту [130].

Формы нахождения углерода на поверхности исследуемых покрытий устанавливали с помощью рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС). На рисунке 3.18 приведены РЭС-спектры углерода и фтора для порошка ПТФЭ (рисунок 3.18а и б), исходного покрытия (рисунок 3.18в), покрытий, сформиро-

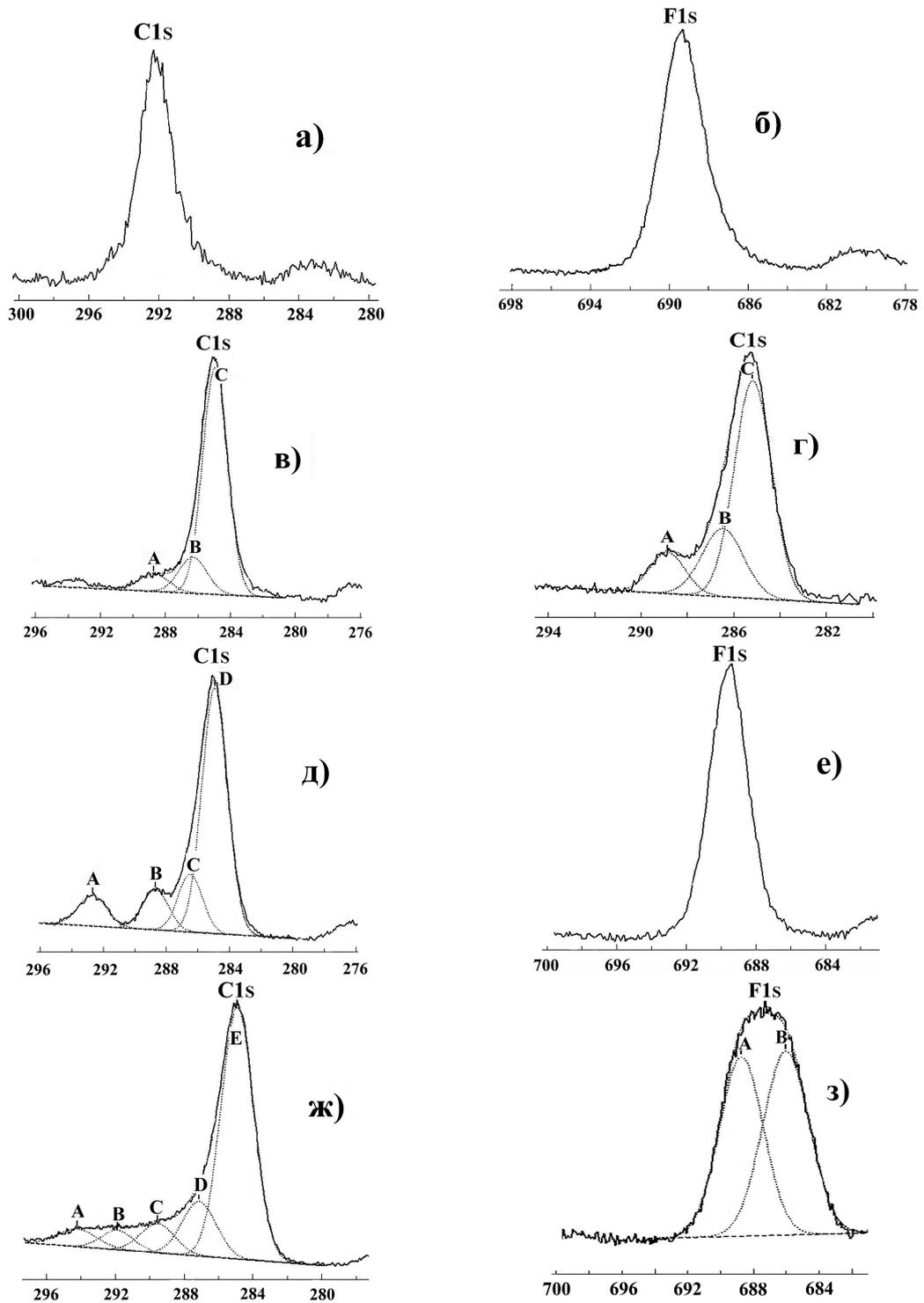


Рисунок 3.18 – Рентгеноэлектронные спектры углерода и фтора: а, б – порошка ПТФЭ, в – исходного покрытия, сформированного в базовом электролите $\text{Na}_2\text{SiO}_3+\text{NaOH}$, г) – при добавлении в базовый электролит 100 мл/л силоксан-акрилатной эмульсии, д, е, ж, з – при добавлении в базовый 100 мл/л силоксан-акрилатной эмульсии и 60 г/л порошка ПТФЭ. Спектры в, г, д, е – с поверхности полученных покрытий, ж, з – после травления аргоном на глубину ~ 3 нм. По оси абсцисс отложена энергия связи, эВ.

рованных при введении в базовый электролит 100 мл/л силоксан-акрилатной эмульсии (рисунок 3.18г), и при добавлении дополнительно к эмульсии 60 г/л порошка ПТФЭ (рисунок 3.18д, е, ж, з).

Для порошка ПТФЭ наблюдаемые спектры углерода и фтора (рисунок 3.18а и б) указывают на наличие групп CF_2 . Согласно данным РЭС поверхность исходного покрытия, сформированного в электролите Na_2SiO_3+NaOH , содержит значительные количества углерода, до 42 ат.% (таблица 3.5). Причем в основном это алифатический углерод (связи С-С и С-Н – пик С на рисунке 3.18в). Наряду с алифатическим присутствует окисленный углерод типа CO_2 – (пик А) и типа СО или СОН – (пик В). После травления аргоном (снятие слоя толщиной ~3 нм) содержание углерода снижается до ~16.7 ат.%, при этом остается только алифатический углерод.

Таблица 3.5 – Содержание фтора и углерода на поверхности покрытий по данным РЭС

Электролит	Общее содержание		Содержание в группах, % от общего содержания С			
	Фтор	Углерод	CF_2	CO_2	СО	С-С, С-Н
Б	-	42.3	-	7.3	14.0	78.6
Б +100 мл/л Эм	-	57.2	-	11.7	22.8	65.5
Б +100 мл/л Эм+10 г/л+ ПТФЭ	2.0	58.2	1.7	10.9	21.1	66.4
Б +100 мл/л Эм+60 г/л+ ПТФЭ	7.6	58.2	9.0	10.8	14.6	65.5

Примечание: Б - базовый электролит Na_2SiO_3+NaOH ; Эм - силоксан-акрилатная эмульсия; ПТФЭ – дисперсный порошок политетрафторэтилена.

В целом вид спектра РЭС исходного покрытия, количество и формы нахождения углерода соответствуют спектрам РЭС для покрытий, сформированных на алюминии и титане как в растворах с углеродсодержащими соединениями, так и при их отсутствии [130,131].

Так, в работе [130] на поверхности покрытий, полученных ПЭО в электролите с гипофосфитом кальция и алюминатом натрия, методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии установили наличие 50 ат.% углерода. После снятия части поверхностного слоя в результате 2-х часового травления поверхности аргоном количество углерода уменьшалось до значений 5.6-6.3 ат.% и далее стабилизировалось. Причем в глубине покрытий углерод находился как восстановленный, так и, возможно, карбидный. Поскольку электролит не содержал соединений углерода, авторы [130] заключили, что практически значимым источником углерода может быть углекислый газ, растворенный в электролите. Отмечено, что согласно [132], в 100 г H_2O при 20°C может находиться 0.178 г CO_2 , который взаимодействует с водой с образованием угольной кислоты, диссоциирующей на HCO_3^- и CO_3^{2-} . Наличие восстановленного углерода, как и возможное присутствие карбидов металлов в поверхностных слоях покрытий, авторы связывают с процессами, протекающими на поверхности при электрических разрядах (термолиз воды, образование водорода и восстановление углерода в его присутствии, локально высокие температуры и др.).

Аналогичные результаты получены нами в [131] при исследовании ПЭО-покрытий, сформированных в: NH_4HCO_3 , KOH , $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{WO}_4$. На поверхности всех покрытий, независимо от этапа формирования, имеется углерод, содержание которого в зависимости от состава формирующего электролита составляло от 16 до 42 ат.%. Причем, регистрировался преимущественно алифатический углерод (связи С-С или С-Н) и, в значительно меньших количествах, окисленный (CO , CO_2), карбидный (С-М). После травления аргоном содержание углерода падало до 1 - 8 ат.%, при этом фиксировали алифатический и карбидный углерод или только алифатический.

Отметим, что на поверхности ПЭО-покрытий могут присутствовать микрогранулы с содержанием углерода до 50 ат.% [133], сфероподобные образования размерами 20 - 200 нм с содержанием углерода до 20 ат.% [134].

Таким образом, в соответствие с ранее полученными результатами, на поверхности исследуемых нами покрытий, сформированных в базовом электролите $\text{Na}_3\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ (рисунок 3.18в), имеется преимущественно алифатический и, в заметно меньших количествах, окисленный углерод (таблица 3.5).

При добавлении в электролит 100 мл/л силоксан-акрилатной эмульсии вид РЭС-спектра углерода сохраняется (рисунок 3.18г), но увеличивается общее содержание углерода до 57 ат.% (таблица 3.5), в основном за счет увеличения доли окисленного углерода.

При введении в электролит дополнительно порошка ПТФЭ (рисунок 3.18д) к пикам алифатического (пик D) и окисленного углерода (пики В и С) добавляется пик А, соответствующий группе (CF_2). Однако доля углерода, находящегося на поверхности таких покрытий в составе ПТФЭ, невелика и составляет ~9% от общего его содержания (таблица 3.5). В основном на поверхности присутствует алифатический углерод (~65% от общего содержания). После травления поверхности таких покрытий в спектре углерода (рисунок 3.18ж) наблюдаются слабые пики, соответствующие группам CF, т.е. продуктам деструкции ПТФЭ. Аналогичные проявления наблюдаются и в спектре фтора (рисунок 3.18з).

Таким образом, при введении в электролит эмульсии и порошка ПТФЭ на поверхности и в приповерхностной части формируемых покрытий содержится в значительных количествах алифатический углерод. Имеется окисленный углерод, политетрафторэтилен и продукты частичной деструкции ПТФЭ, содержащие группы CF.

Аналогичная картина наблюдается при изменении в базовом электролите концентрации силоксан-акрилатной эмульсии $C_{\text{эм}}$ на фоне постоянной концентрации порошка ПТФЭ 40 г/л (рисунок 3.19). Когда $C_{\text{эм}} = 20$ мл/л РЭС -спектр углерода показывает наличие преимущественно групп C-C или C-H, окисленного углерода и небольшого количества CF_2 (рисунок 3.19а). При увеличении $C_{\text{эм}}$ до 80 мл/л заметно возрастает пик, характеризующий наличие групп CF_2 (рисунок 3.19б). Дальнейшее увеличение содержания

эмульсии до 100 мл/л приводит, при концентрации порошка ПТФЭ 40 г/л, к исчезновению пика, соответствующего ПТФЭ. По-видимому, это следствие преобладания в базовом электролите эмульсии и ее более активного участия в процессах, протекающих на аноде. РЭС-спектр углерода в этом случае близок к спектру, полученному на покрытиях, сформированных в электролите базовый + 100 мл/л эмульсии (рисунок 3.18г).

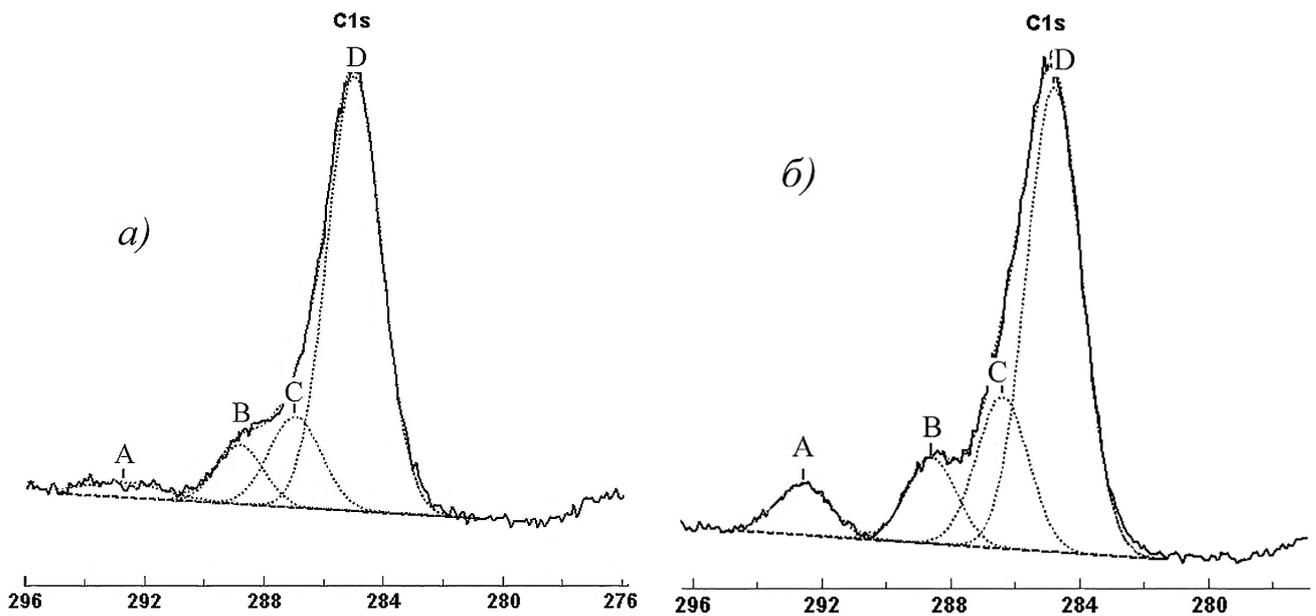


Рисунок 3.19 – Рентгеноэлектронные спектры углерода поверхности покрытий, сформированных на сплаве АМг5 в электролитах: а) базовый +20 мл/л эмульсии +40 г/л порошка ПТФЭ, б) базовый +80 мл/л эмульсии +40 г/л порошка ПТФЭ

Отметим общую схожесть РЭС-спектров углерода на поверхности покрытий, сформированных в базовом электролите, при добавлении в него силоксан-акрилатной эмульсии и далее частиц ПТФЭ. Во всех случаях присутствует преимущественно алифатический углерод и определенная доля окисленного углерода.

При этом и общее содержание углерода и его наличие в разных группировках количественно сопоставимы для исследуемых покрытий (таблица 3.5). То есть, поверхность всех композитов покрыта слоем углерод-

содержащих соединений. При этом для покрытий, сформированных в базовом электролите, после травления аргоном общая доля углерода в более глубоких слоях уменьшается, в то время как для покрытий, сформированных в электролитах суспензиях-эмульсиях с ПТФЭ, она возрастает. Ниже приведены данные РЭС по содержанию элементов на поверхности покрытий в исходном состоянии (И) и после травления поверхности аргоном (Т, после снятия слоя толщиной ~3 нм).

Покрытие на алюминии, базовый электролит,

И: 0F, 35.7O, 42.3C, 2.9Na, 11.2Si, 2.9Al,

Т: 0F, 48.5O, 16.7C, 1.6Na, 17.5Si, 15.7Al.

Покрытие на алюминии, базовый электролит+40 г/л ПТФЭ+100 мл/л эмульсии,

И: 4.8F, 27.0O, 67.1C, 0Na, 3.8Si, 2.3Al,

Т: 3.3F, 14.8O, 74.5C, 0Na, 5.0Si, 2.5Al.

Источником углерода при формировании покрытий в базовом электролите могут быть, как это отмечено выше, продукты гидролиза угольной кислоты, образующиеся при растворении в электролите углекислого газа из атмосферы. В случае электролитов суспензий-эмульсий наряду с угольной кислотой источником углерода является эмульсия и ПТФЭ. Очевидно, что частицы ПТФЭ и продукты деструкции электрическими разрядами частиц ПТФЭ и эмульсии встраиваются в массив покрытия в ходе его образования. Это предположение объясняет разницу в распределении углерода по глубине покрытия для базового и композиционного покрытий.

Таким образом, поверхность сформированных методом ПЭО на сплаве алюминия, как в базовом электролите, так и в электролите суспензии-эмульсии с частицами ПТФЭ и силоксан-акрилатной эмульсией, покрытий содержит существенные количества углерода. Поверхность всех сформированных покрытий, согласно данным рентгеноэлектронной спектроскопии,

включает в состав преимущественно алифатический углерод и некоторую долю окисленного углерода. При наличии в электролите частиц ПТФЭ появляются дополнительные пики, соответствующие наличию в покрытиях политетрафторэтилена (группа CF_2) и продуктов его деструкции (группа CF).

Отнести присутствующий в покрытиях алифатический углерод (связи C-C и C-H) к определенным фазам и соединениям на основе имеющихся данных затруднительно. Можно предположить, что покрытия, сформированные в базовом электролите, содержат углерод в составе углеродных частиц, например, как это показано в работах [133,134], в составе микрогранул или сферических наночастиц. Не исключено присутствие восстановленного углерода, как это показано в работе [111], например, углерода в виде графита или графитоподобных образований или сажи. Для композиционных покрытий, наряду с перечисленными выше образованиями, алифатический углерод может находиться в составе полимеров, образующихся при деструкции частиц ПТФЭ и силоксан-акрилатной эмульсии. Нельзя исключить, что часть углерода на поверхности покрытий может быть сорбирована из воздуха, например, окисленный углерод (CO или CO_2) или попасть на поверхность в ходе манипуляций с образцами.

3.5. Состав и строение покрытий по сечению

Вышеизложенный материал содержит сведения о составе и строении поверхности и поверхностного слоя композиционных ПТФЭ-содержащих покрытий. Безусловно, значительный интерес для понимания механизмов роста таких покрытий, прогнозирования их физико-химических свойств представляет изучение строения и состава формируемых покрытий по их сечению.

Поскольку в составе композиционных покрытий много углерода, обычные методы приготовления шлифов с использованием набора наждачных бумаг и углеродсодержащих паст в этом случае малопригодны ввиду

трудности интерпретации данных по содержанию углерода. Вследствие этого для получения среза покрытий по сечению были применены следующие подходы. В первом случае тщательно плоскопараллельно фрезеровали торец алюминиевой проволоки. Затем на торец наносили каплю суперклея, стараясь, чтобы она не затекала на боковую поверхность проволоки и строго соответствовала диаметру торца. После полимеризации капли клея проволоку оксидировали в электролите суспензии-эмульсии с 60 г/л частиц ПТФЭ. Затем застывшую каплю поддевали острым инструментом и отрывали от проволоки. На рисунке 3.20а видна часть торцевой поверхности проволоки и окружающий его по периметру поперечный разрез покрытия.

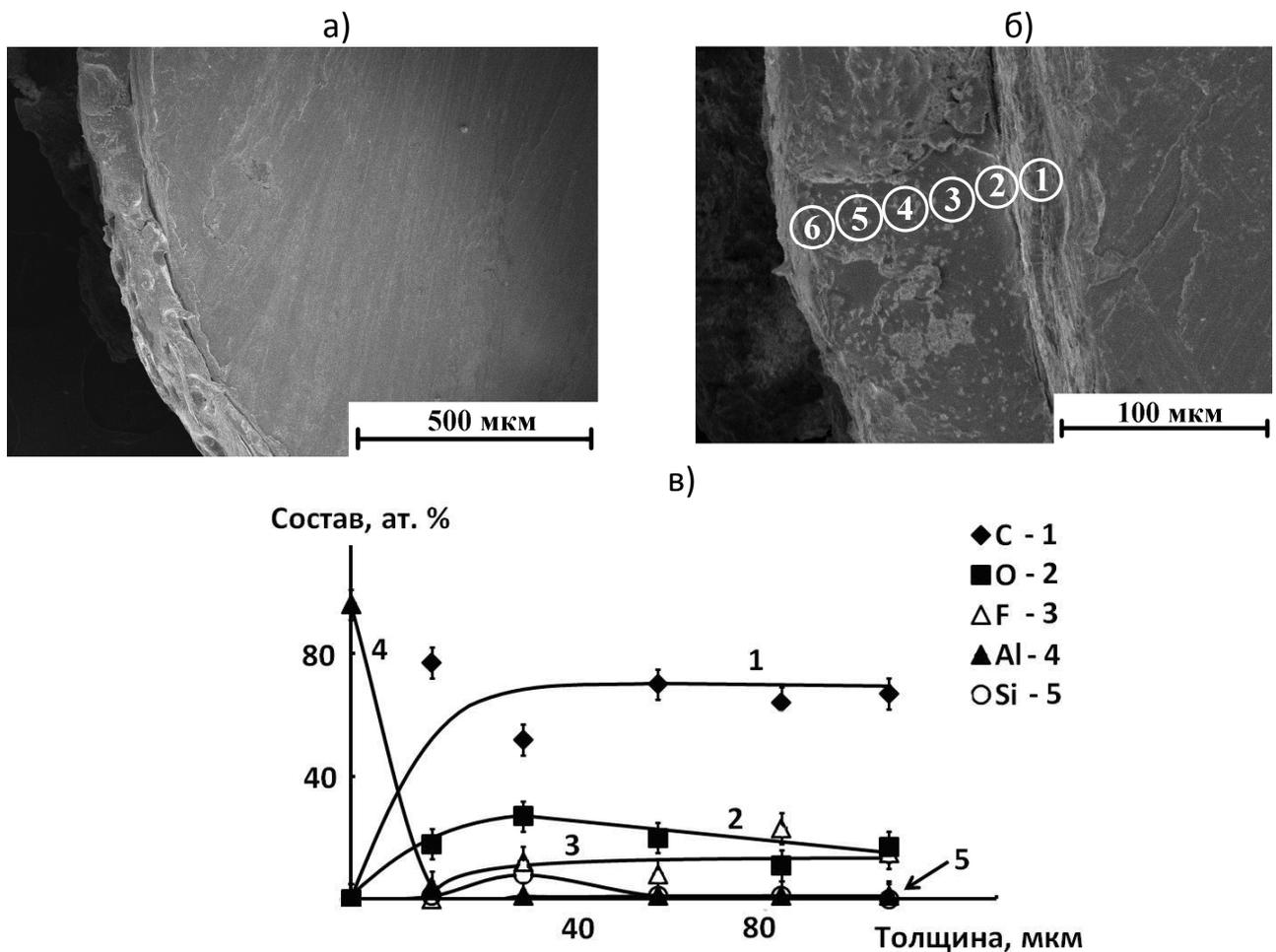


Рисунок 3.20 – ЭСМ-снимки торца проволоки с сечением покрытия (а) и выбранного участка поперечного сечения покрытия для определения распределения элементов по толщине (б). Распределение основных элементов по толщине в покрытии (в) по данным энергодисперсионного анализа

С помощью оптического микроскопа определяли участки с наиболее четкими границами раздела торца и покрытия, которые и исследовали с помощью электронного сканирующего микроскопа с энергодисперсионной приставкой (рисунок 3.20б).

Во втором случае делали механический срез системы покрытие/сплав алюминия остро заточенным режущим инструментом (рисунок 3.21а).

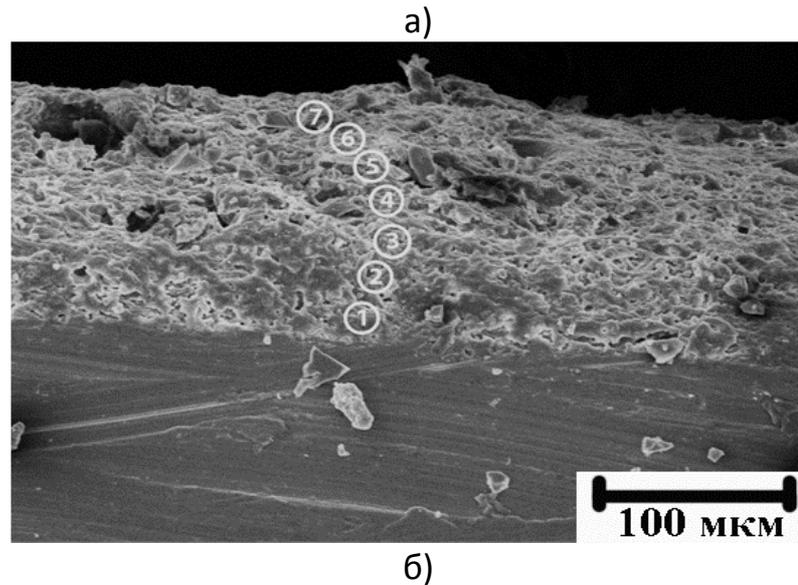


Рисунок 3.21 – ЭСМ-изображение поперечного среза покрытия на алюминии (а), распределение основных элементов по поперечному сечению покрытия (б) по данным энергодисперсионного анализа

В обоих случаях толщина поперечных разрезов покрытий составляет около 100 мкм, что близко к величине, определенной с помощью вихревого толщиномера 80 ± 10 мкм. Видно, что на поперечном срезе покрытие не-

однородно. На рисунках 3.20а, 3.21а в толще покрытия видны каверны, светлые протяженные участки. Из участков разной окраски построен и разрез покрытия на выбранном для определения изменения по толщине элементного состава участке покрытия (рисунок 3.20б).

Данные по определению элементного состава в зависимости от удаления от алюминиевой основы приведены на графиках (рисунок 3.20в и 3.21б). В обоих случаях видно, что содержание алюминия снижается практически до нуля на расстоянии около 10 мкм от алюминиевой основы. На этом же промежутке возрастают концентрации углерода до 50-70 ат.% и кислорода примерно до 20 ат.%. Содержание фтора в обоих случаях постепенно нарастает к границе раздела покрытие/воздух, достигая величин 20-25 ат.%. В толще покрытия в отдельных точках фиксируется алюминий и кремний в концентрации до нескольких процентов.

Исследование сечения при больших увеличениях (рисунок 3.22), показало, что внутри каверн, запечатанных в сердцевине покрытий, имеются агломераты дисперсных частиц размером около 1 мкм.

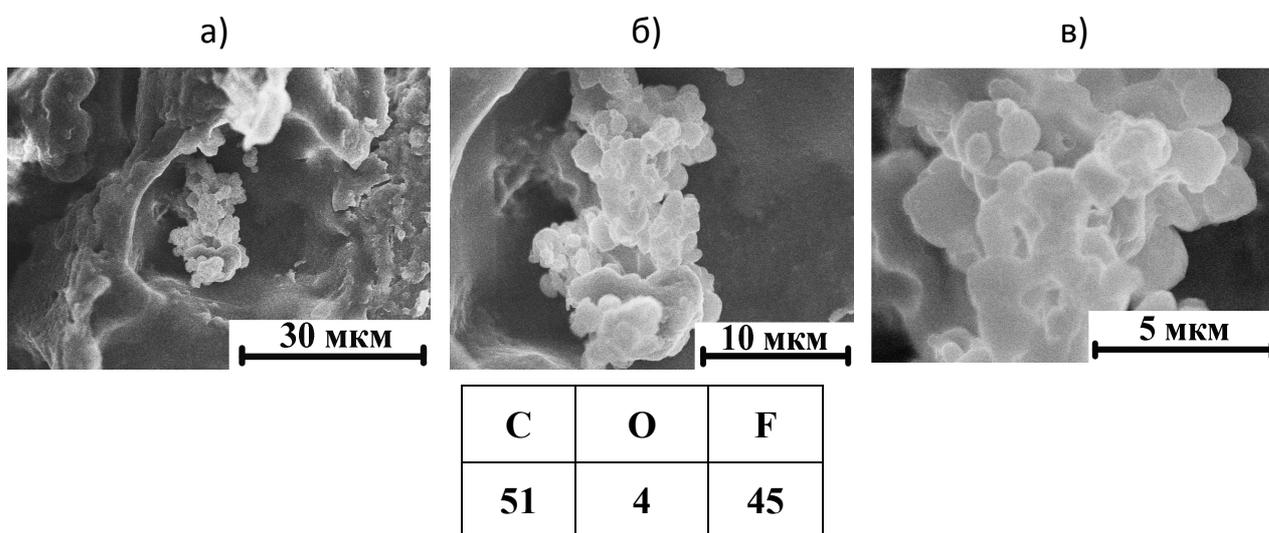


Рисунок 3.22 – Каверна в сердцевине покрытия (а), запечатанные в каверне дисперсные частицы (б, в), элементный (ат.%) состав дисперсных частиц в каверне, определенный, с помощью энергодисперсионной приставки к сканирующему электронному микроскопу

Согласно данным энергодисперсионного анализа они содержат, ат.% : 51С; 45F и 4O. Учитывая, что при анализе вследствие глубины проникновения зондирующего луча может затрагиваться основной массив покрытия, с большой долей вероятности дисперсные частицы - это захваченные из электролита частицы политетрафторэтилена. Отметим, что аналогичные агломераты наблюдали в устьях пор, которые выходят на поверхность покрытий, (рисунок 3.16).

Таким образом, элементный состав по толщине покрытий, определенный с помощью энергодисперсионной приставки сканирующего электронного микроскопа (рисунки 3.20в и 3.21б), практически совпадает с элементным составом, определенным для поверхностного слоя толщиной 2-5 мкм методом микрозондового анализа (таблица 3.4). То есть, на большей части своей толщины состав формируемых покрытий достаточно однороден – это продукты частичной сублимации, деструкции и оплавления эмульсии и частиц ПТФЭ, по-видимому, армированных оксидами алюминия и кремния. В прилегающей к алюминиевой основе области пленки толщиной около десяти мкм осуществляется плавный переход от алюминия через оксид алюминия к углерод- и ПТФЭ-содержащему слою. В порах и кавернах покрытие содержит агломераты частиц дисперсного ПТФЭ (рисунок 3.22). Причем согласно данным элементного анализа по поперечному срезу покрытия содержание фтора и соответственно ПТФЭ нарастает к границе раздела покрытие/воздух (рисунок 3.20в и 3.21б).

Полученные данные по составу и строению позволяют предположить следующую схему образования композиционных покрытий. На первом этапе образуется слой, преимущественно содержащий оксиды обрабатываемого металла и кремния. Затем, вследствие экранирования поверхности анода частицами ПТФЭ ($C > 30$ г/л), окруженными силоксан-акрилатом, электрические разряды, реализуемые при ПЭО, развиваются в порах экранирующего слоя, расплавляя и преобразовывая частицы ПТФЭ. После затухания разряда и охлаждения расплава (температура электролита комнатная) из продуктов де-

струкции полимера и эмульсии образуется плотный полимероподобный слой. Первоначально образованный тонкий оксидный слой (толщиной менее 10 мкм, рисунок 3.20, 3.21), по-видимому, обеспечивает адгезию образующегося полимерсодержащего слоя к металлической основе.

3.6. Адгезия композиционных покрытий к металлической основе

Как следует из предыдущего материала, состав формируемых покрытий резко отличен от оксидного состава традиционных оксидных ПЭО-покрытий на вентильных металлах. Полученные в электролите суспензии-эмульсии покрытия практически состоят из соединений углерода и политетрафторэтилена. Тем не менее, покрытия имеют удовлетворительную адгезию к сплаву алюминия. Они не отстают от основы при изгибании образцов, не задираются при длительном воздействии на покрытие движущегося под нагрузкой по поверхности торца из быстрорежущей стали при испытаниях на истирание. Об этом же свидетельствуют результаты испытаний адгезии покрытий к основе методом воздействия на них ультразвука (рисунок 3.23).

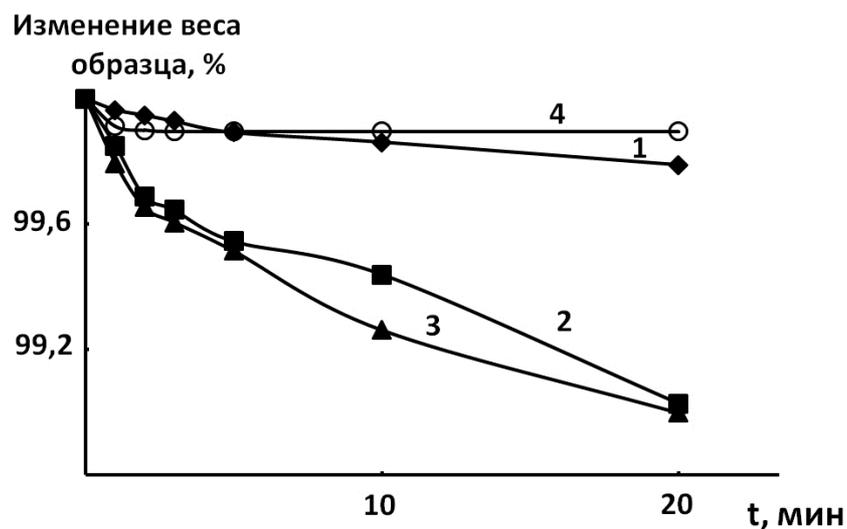


Рисунок 3.23 – Изменение веса образцов под воздействием ультразвука. Покрытия сформированы: 1- в базовом электролите; 2- базовый +100 мл/л эмульсии; 3 –базовый + 100 мл/л эмульсии + 20 г/л порошка ПТФЭ; 4 - базовый + 100 мл/л эмульсии + 40 г/л порошка ПТФЭ

По данным публикаций [109,110], в которых описано применение этого метода тестирования адгезии оксидных покрытий на металлах, основные потери массы образцов после УЗ обработки (100 Вт, в течение 10 минут) достигают 1,5-2,0 масс. %. В нашем случае изменение веса образцов после 20 минутного воздействия при мощности излучателя 140 Вт при прочих одинаковых условиях (расположение образца при испытаниях, температура раствора) не превышает 1%, что свидетельствует об относительно хорошей адгезии покрытий к металлу основы, когезии между фрагментами покрытий. Внешний вид покрытий практически не изменился, как и их толщина. Если предположить, что при ультразвуковых воздействиях отрываются только некоторые фрагменты покрытия, то, согласно полученным данным и результатам взвешивания, в том числе образцов до ПЭО и с покрытиями, сформированными в электролитах «базовый + эмульсия + ПТФЭ», потеря веса покрытий после ультразвуковых воздействий составляет от 5 до 29%.

Таким образом, покрытия имеют достаточно хорошую адгезию к металлическому субстрату и когезию между фрагментами покрытия.

3.7. Износостойкость покрытий

При концентрации порошка ПТФЭ в электролите более 30 г/л формируемые покрытия по внешним ощущениям становятся «скользкими», похожими в этом отношении на фторопласт. Угол смачивания покрытий водой близок к углу смачивания водой фторопласта. Согласно данным по определению состава и строения покрытий они состоят из продуктов деструкции частиц ПТФЭ и эмульсии, содержат на поверхности и в глубине покрытий частицы политетрафторэтилена. Эти факты позволяют предполагать, что покрытия обладают антифрикционными свойствами, т.е. могут обеспечивать защиту изделий от механического истирания в парах трения.

Данные по износостойкости покрытий получали с помощью собранной в лаборатории установки, моделирующей торцевое трение (рисунок 2.5,

раздел 2.7). На покрытие опускали контртело, представляющее собой цилиндр диаметром 2,3 мм из быстрорежущей стали Р6М5. Контртело прижимали к образцу давлением 6,3 МПа/м². Образец с покрытием, под действием электромотора, совершал возвратно-поступательное движение под нагруженным индентором с шагом 1 см 30,7 раз/мин. Износостойкость покрытий оценивали временем, прошедшим от начала процесса испытаний до момента резкого уменьшения электрического сопротивления цепи индентор-диэлектрическое покрытие-металл основы

Как видно из данных таблицы 3.6, начиная с концентрации порошка ПТФЭ 30 г/л и выше, время истирания покрытий возрастает и, соответственно, скорость истирания покрытий уменьшается на несколько порядков величины.

Таблица 3.6 – Влияние концентрации C порошка ПТФЭ в электролите на толщину h и время истирания покрытий t под нагрузкой на сплаве алюминия АМг5

№	C , г/л	t	h , мкм	h/t , мкм·с ⁻¹
1	0	~1 с	10	~ 10
2	10 г/л	~1 с	10	~ 10
3	20 г/л	~1 с	13	~ 13
4	30 г/л	137 с	20	0.15
5	40 г/л	4 ч 25 мин	37	0.003
6	50 г/л	Более 10 ч	48	< 0.001
7	60 г/л	Более 10 ч	80	< 0.002

Данный подход, как показывает эксперимент, может быть применен для формирования насыщенных политетрафторэтиленом износостойких покрытий на различных сплавах алюминия и титана (таблица 3.7). При этом состав анализируемой микрозондом поверхностной части покрытий как на титане, так и на алюминии, приблизительно одинаков. Отличительная особен-

ность - на титановых образцах при одинаковых условиях формирования толщина покрытий в 2 -3 раза выше, чем на алюминиевых. По-видимому, это следствие более низких напряжений на электродах при формировании покрытий на титане, и, соответственно, менее интенсивных по мощности искровых и дуговых разрядов. Эти факторы могут приводить к меньшим температурным воздействиям на частицы ПТФЭ, в том числе, меньшей степени их сублимации и более эффективному росту толщины покрытия.

Таблица 3.7 Элементный состав поверхностной части, толщина, смачиваемость водой и время истирания покрытий, сформированных на разных сплавах

Сплав	Элементный состав, ат.%						h , мкм	θ , градусы	Время истирания покрытия, часы
	C	O	F	Al	Si	Ti			
АМг5	65	18.9	15.2	0.1	0.8	-	48	90	>10
А7	72.4	22.4	4.1	0.2	0.8	-	38	85	-//-
АМцМ	69.6	18.9	10.8	0.1	0.7	-	87	95	-//-
Д16	67.5	17.7	11.7	0.6	0.6	-	71	104	-//-
ОТ4-0	70.9	20.7	7.6	-	0.6	0.1	157	93	-//-
ВТ1-0	70.2	20.8	8.2	-	0.6	0.1	146	104	-//-

Примечание: электролит 10.6 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 2 г/л NaOH + 50г/л ПТФЭ + 100 мл/л эмульсии, время формирования покрытий 20 мин., плотность тока гальваностатического формирования 0.05 А/см²

Таким образом, сформированные композиционные покрытия, содержащие углеродсодержащие соединения, частицы политетрафторэтилена, продукты деструкции ПТФЭ и эмульсии, несмотря на сложную геометрию поверхности (рисунки 3.13, 3.14 и 3.15) проявляют антифрикционные свой-

ства. По-видимому, при испытании под воздействием перемещающегося по покрытию по одной и той же траектории контртела, полимеры, содержащиеся в верхнем слое покрытия, под нагрузкой разогреваются и механически натираются на поверхность, сглаживая рельеф, натираются на поверхность контртела, в результате резко снижая коэффициент трения и обеспечивая повышенную стойкость к механическому истиранию. Полученные ПТФЭ-содержащие покрытия могут быть рекомендованы для нанесения на изделия из сплавов алюминия и сплавов титана, работающие в узлах трения.

3.8. Противокоррозионные свойства покрытий

Как следует из литературных данных композиционные покрытия с ПТФЭ, полученные из электролитов-суспензий [9], электролита с частицами ПТФЭ и акрилатной эмульсией [23] или механическим натиранием частиц полимера на уже сформированное ПЭО-покрытие [4], демонстрируют более высокие противокоррозионные свойства, чем сформированные в фоновом электролите (без введения в электролит частиц ПТФЭ или нанесения их натиранием на поверхность). В этой связи представляет интерес исследовать противокоррозионные характеристики покрытий, формируемых в одну стадию в электролитах с частицами ПТФЭ, стабилизированных силоксан-акрилатом.

Защитные характеристики покрытий оценивали по времени образования питтинга в покрытии в результате контакта с каплей 3% NaCl при инициировании процесса приложенной разностью потенциалов величиной в 1 или 8 В между каплей и металлом основы (раздел 2.8, рисунок. 2.6).

Результаты исследований представлены в таблицах 3.8 и 3.9. Данные, полученные при поляризации разностью потенциалов в 1 и 8 В, согласуются между собой в плане тенденций изменения. Из данных таблицы 3.8 видно, что защитные характеристики светлых участков на поверхности покрытий выше, чем темных. Этот факт согласуется с тем, что светлые участки заметно

менее пористые, чем темные, (рисунок 3.14, 3.15), содержат больше политетрафторэтилена (таблица 3.4).

Таблица 3.8 – Влияние выдержки образца на воздухе на время образования питтинга

Операции с образцами		Время образования питтинга, с			
		Светлый участок		Тёмный участок	
Выдержка на воздухе, сутки	Выдержка на воздухе при 100°C, 1 час	$U=1B$	$U=8B$	$U=1B$	$U=8B$
0*	-	38±5	8±1	~1	~1
1	-	135±37	40±9	~1	~1
4	-	300±90	54±12	~1	~1
5	-	189±32	56±13	~1	~1
7	-	243±70	66±6	~1	~1
-	да**	501±84	344±45	325±72	35±18

Примечание: * - через полчаса, после получения покрытия; ** - через 10 мин после прогрева свежеполученного образца с покрытием. Покрытия сформированы в электролите 10.6 г/л Na_2SiO_3 + 2 г/л NaOH+ 100 мл/л силоксановой эмульсии + 10 г/л ПТФЭ в течение 20 минут на сплаве АМг5

С другой стороны, из данных таблицы 3.8 следует, что время образования питтинга зависит от времени хранения образца на воздухе. Оно стабилизируется на четвертые сутки хранения. Разброс данных по времени питтингообразования для образцов, выдержанных на воздухе более 4 суток, по-видимому, связан с тем, что капля испытательного раствора контактирует случайным образом, как со светлыми, так и темными участками покрытия, имеющимися на поверхности (рисунок 3.14, 3.15). Аналогичный эффект на время образования питтинга оказывает предварительный часовой прогрев

образца на воздухе при 100°C. Поэтому вполне вероятно, что увеличение времени образования питтинга связано в обоих случаях с определенным «осушением» покрытий от воды. Но в целом, покрытие обладает низкими защитными характеристиками вследствие неудовлетворительной противокоррозионной стойкости темных участков.

Как видно из данных таблицы 3.8, прогрев покрытия при температуре 100°C заметно увеличивает время образования питтинга как для светлых, так и темных участков, по отношению к покрытиям, находившимся 4 и более суток на воздухе. По-видимому, эффект связан не только с испарением воды, но, по аналогии с результатами, полученными в работах [4, 11], и с частичным растеканием и уплотнением частиц ПТФЭ в порах покрытий, образованием полимерных пробок, закрывающих поры.

Из данных таблицы 3.9 следует, что введение в базовый электролит сначала эмульсии, а затем и порошка ПТФЭ увеличивает защитные свойства светлых участков покрытий. Причем, чем выше концентрация порошка, т.е. чем больше средняя толщина покрытий, тем выше время питтингообразования.

Толщина покрытий с ростом концентрации порошка ПТФЭ увеличивается от ~10 до ~80 мкм. Отношение времени питтингообразования к толщине покрытий, т.е. расчет величины t/h , (таблица 3.9), показывает, что наиболее плотные покрытия при выбранных условиях формирования и концентрации силоксан-акрилатной эмульсии сформированы при концентрациях порошка ПТФЭ 20 – 30 г/л. Отметим, что с ростом концентрации в электролите порошка ПТФЭ повышаются защитные свойства и темных участков, по-видимому, из-за увеличения содержания в них ПТФЭ, в том числе частичного закрытия пор частицами ПТФЭ.

Таким образом, темные и светлые участки покрытий проявляют разные противокоррозионные свойства. Светлые более стойкие. Последнее коррелирует с морфологией поверхности участков. Темные участки имеют более развитую и дефектную поверхность, чем светлые (рисунок 3.15).

Таблица 3.9 – Время образования питтинга для покрытий, образованных в базовом электролите 10.6 г/л Na_2SiO_3 + 2 г/л NaOH , и при добавлении в базовый электролит 100 мл/л силоксан-акрилатной эмульсии, а затем и различных количеств порошка ПТФЭ. Покрытия сформированы в течение 20 минут

Электролит	Испытание покрытия	Время образования питтинга t , с					
		Светлый участок				Темный участок	
		$U=1\text{В}$	t/h , с/мкм	$U=8\text{В}$	t/h , с/мкм	$U=1\text{В}$	$U=8\text{В}$
Базовый	А	-	-	-	-	~1	~1
	Б	-	-	-	-	~1	~1
+эмульсия	А	70	7	11	1.1	-	-
	Б	253	25.3	49	4.9	-	-
+10 г/л ПТФЭ	А	38	3.8	8	0.8	~1	~1
	Б	300	30.0	54	5.4	~1	~1
+20 г/л ПТФЭ	А	138	10.6	60	4.6	7	~1
	Б	453	34.8	80	6.2	105	~1
+30 г/л ПТФЭ	А	270	12.3	87	4.0	1	~1
	Б	423	19.2	209	9.5	200	162
+40 г/л ПТФЭ	А	50	1.3	3	0.1	~1	~1
	Б	721	18.0	144	3.6	~1	~1
+50 г/л ПТФЭ	А	72	1.1	32	0.5	132	18
	Б	953	14.7	274	4.2	312	36

Примечание: А- через полчаса после формирования покрытия; Б – после выдержки на воздухе в течение 5 суток. Приведено время питтингообразования для разности потенциалов 1 и 8 В. t/h – время питтингообразования, отнесенное к единице толщины покрытия.

Таким образом, на противокоррозионные свойства влияет время хранения образцов с покрытием на воздухе. С течением времени выдержки противокоррозионные свойства стабилизируются на 4 суток. По-видимому, последнее связано с частичным обезвоживанием покрытий. Еще более сильное влияние на противокоррозионные свойства оказывает прогрев покрытия при 100°C . В этом случае рост противокоррозионных характеристик, по аналогии с данными работ [4], может быть объяснен частичным переходом полимеров в вязко-тягучее состояние и заполнением ими пор в покрытиях.

Исходя из этих предположений, следующим шагом наших исследований было выяснение закономерностей температурного поведения сформированных ПТФЭ-оксидных покрытий.

3.9. Температурное поведение покрытий

На рисунке 3. 24 показано изменение морфологии поверхности покрытий после их часового отжига на воздухе при температурах 100, 200, 300 и 400°С.

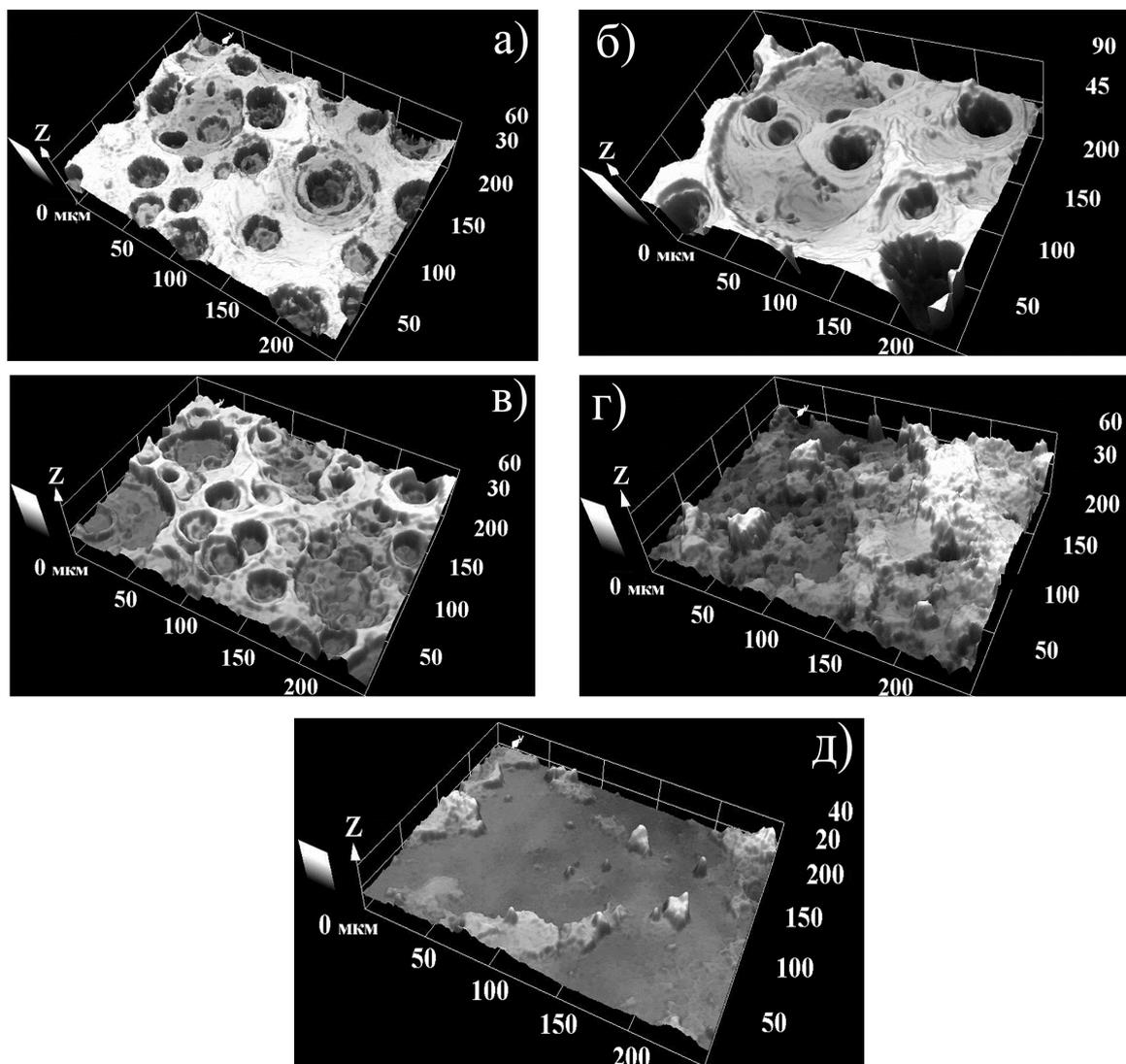


Рисунок 3.24 – Влияние температурных воздействий на морфологию поверхности ПТФЭ-оксидных покрытий. Температура отжига на воздухе, °С: а) – исходно покрытие; б) – 100; в) – 200; г) – 300 и д) – 400.

Видно, что на поверхности исходных (рисунок 3.24а), и отожженных при 100°C (рисунок 3.24б) покрытий, присутствуют заполненные оплавленным материалом кратеры диаметром до 150 мкм и хаотично расположенные глубокие выемки, возможно поры, диаметром до нескольких десятков мкм. Из рисунка 3.24в следует, что после отжига при 200°C почти все кратеры и поры заполнены, закрыты пробками. После отжига при 300°C (рисунок 3.24г) на поверхности нет видимых больших кратеров, но поверхность начинает деформироваться, крайне неоднородна по толщине. После отжига при 400°C (рисунок 3.24д) поверхность, при использованном увеличении, выглядит почти ровной, с отдельными выступающими «островками». Снимки получали с помощью лазерного конфокального микроскопа на случайно выбранных местах поверхности покрытий.

Похожим образом изменяются толщина (рисунок 3.25а), шероховатость (рисунок 3.25б), угол смачивания поверхности водой (рисунок 3.25в) и элементный состав (рисунок 3.26) ПТФЭ-оксидных покрытий.

Толщина, исходного покрытия, сформированного в базовом электролите, (рисунок 3.25а), кривая 1, остается в пределах ошибки измерений постоянной. Наблюдается ее тенденция к увеличению при температуре выше 400°C. Последнее связано с началом проникновения кислорода по порам и трещинам к алюминиевой основе и ее термическому окислению [135].

Толщины ПТФЭ-оксидных покрытий устойчивы к температурным воздействиям до температур 100 - 200°C. При более высоких температурах толщина быстро уменьшается, достигая величин, характерных для покрытий, сформированных в базовом электролите, т.е. ~10 – 15 мкм. Аналогично фактор шероховатости ПТФЭ-оксидных покрытий начинает уменьшаться при температурах отжига выше 100 - 200°C, постепенно достигая величин, характерных для исходного покрытия, (рисунок 3.25б). Угол смачивания водой поверхности покрытий начинает уменьшаться при температурах отжига 200°C, (рисунок 3.25в). То есть, при температурах, когда на поверхности покрытий нет видимых пор и кратеров, а полимерное покрытие заметно субли-

мирует (рисунок 3.24г). При температуре отжига 400°C его величина совпадает с характерной для исходного покрытия.

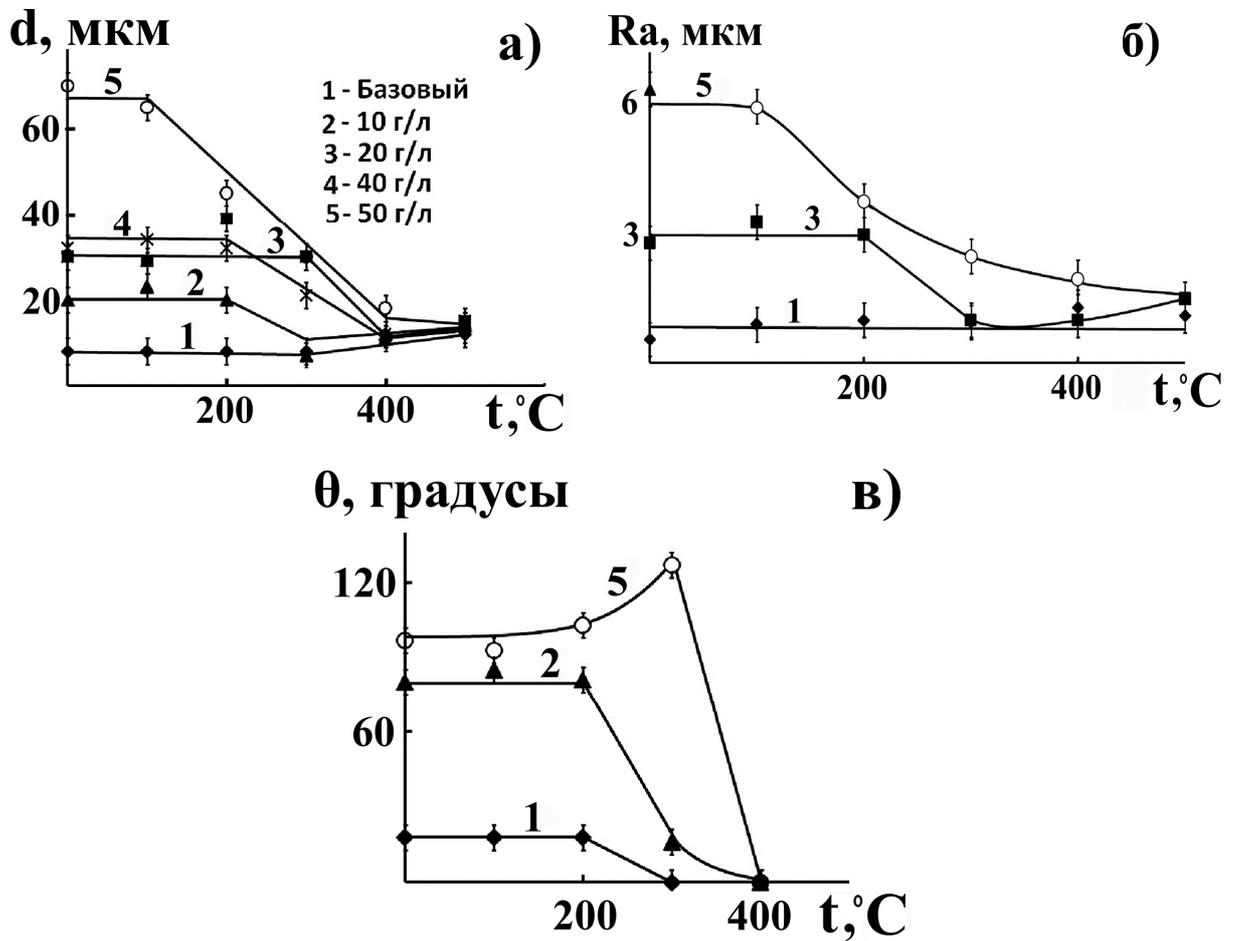


Рисунок 3.25 – Температурное поведение толщины (а), фактора шероховатости поверхности R_a (б) ПТФЭ-оксидных покрытий, краевого угла смачивания водой поверхности (в). Покрытия сформированы в электролитах: 1- базовый ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$); 2-5 – базовый + эмульсия (100мл/л) + X, г/л частиц ПТФЭ. X равно 2 – 10; 3 – 20; 4 – 40; 5 – 50

Похожим образом меняется элементный состав покрытий, определяемый на глубину 2 – 5 мкм микрозондовым рентгеноспектральным анализом (рисунок 3.26). Содержание в покрытиях углерода, алюминия и кислорода стабильно до температуры отжига $\sim 200^\circ\text{C}$, а затем меняется, достигая величин характерных для исходного, полученного в базовом электролите покрытия.

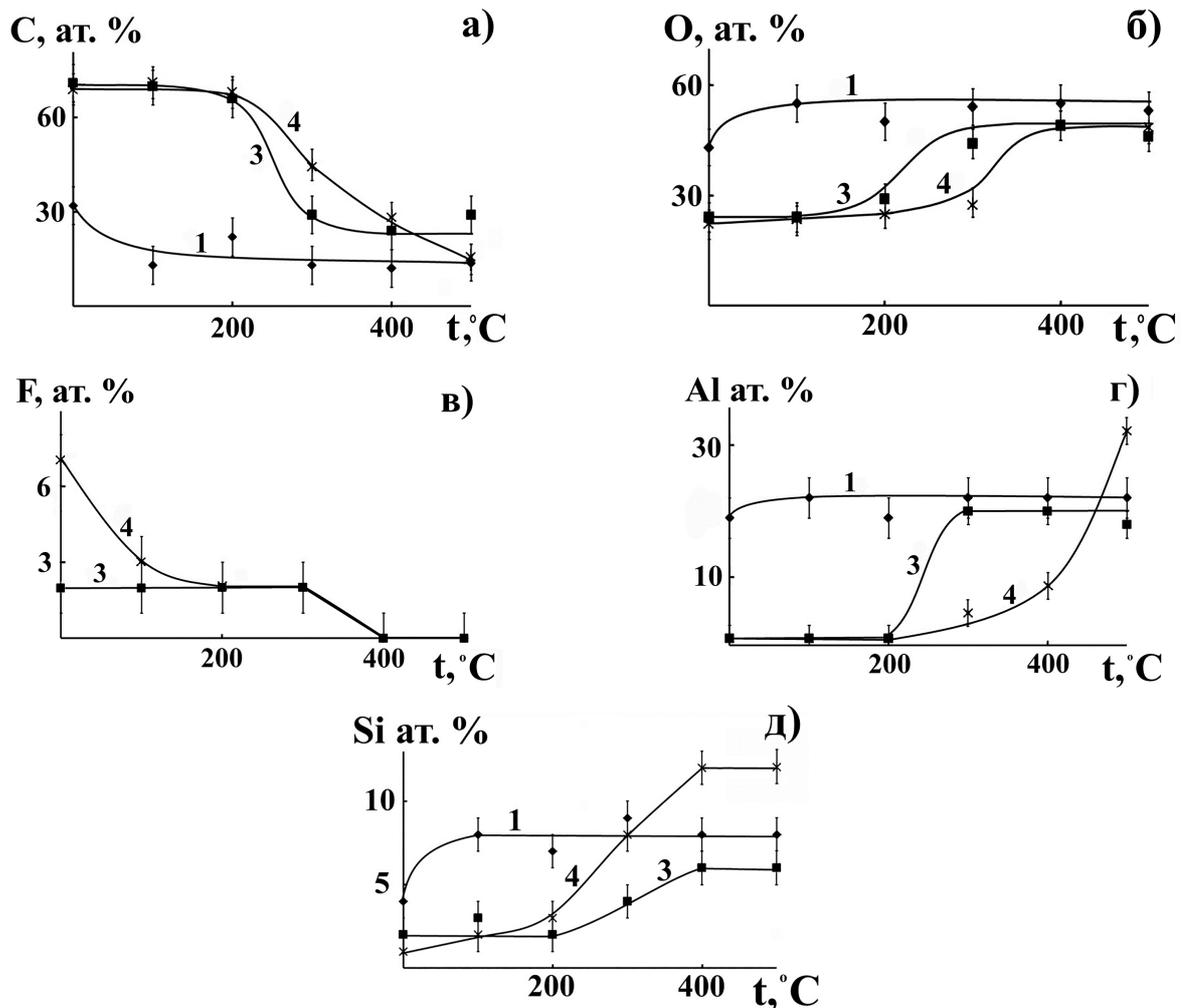


Рисунок 3.26 – Изменение элементного состава покрытий после отжига: а)- изменение содержания углерода; б)- изменение содержания кислорода; в)- изменение содержания фтора; г)- изменение содержания алюминия; д)- изменение содержания кремния. Обозначения кривых, как на рисунке 3.25а

Из данных по температурному поведению морфологии поверхности, толщины, шероховатости, гидрофильно-гидрофобного баланса, элементного состава ПТФЭ-оксидных покрытий следует, что до температуры 100 - 200 $^\circ\text{C}$, их параметры стабильны. При температурах отжига, превышающих 200 $^\circ\text{C}$ полимерное покрытие переходит в вязко-текучее состояние, постепенно растекаясь по поверхности. Последнее хорошо видно на рисунке 3.24в. Поры и кратеры покрытия заполнены полимером. Однако при температурах выше 200 $^\circ\text{C}$ наряду с частичным растеканием наблюдается и сублимирование (возгонка) полимерной части покрытия. Это видно из данных по уменьшению

толщины и шероховатости покрытий, (рисунок 3.25а, б), характеру изменения содержания в покрытиях основных элементов, в том числе углерода и фтора (рисунок 3.26).

По всем исследованным характеристикам при температуре отжига 400°С полимерная составляющая покрытия сублимирует, остается покрытие-основа, толщиной около 10 - 15 мкм, с параметрами и составом характерными для покрытия, сформированного в базовом электролите.

Установленные факты по влиянию температурных воздействий на исследуемые характеристики ПТФЭ-оксидных покрытий хорошо согласуются с закономерностями, установленными для композиционных покрытий с электротрибологически нанесенным на поверхность ПЭО-покрытия слоем разноразмерных частиц ПТФЭ [4, 92]. В этих работах установлено, что в зависимости от фракции порошка ПТФЭ при температурах 100 – 250°С он размягчается, приобретает способность к растеканию, что проявляется в закупорке пор, трещин и увеличению противокоррозионных характеристик покрытий.

В исследуемых ПТФЭ-оксидных покрытиях также закупоривание пор и кратеров вследствие растекания полимерной части покрытия приводит к повышению противокоррозионных свойств (рисунок 3.27). Аналогичные закономерности, как на (рисунке 3.27), установлены и при иницировании питтингообразования приложением к системе капля испытательного раствора/металл основы разницы потенциалов в 8 В. Максимальными защитными характеристиками обладают покрытия, отожженные при 200°С, т.е. когда толщина, состав и другие параметры покрытий меняются еще незначительно, но растекающийся полимер уже заполнил поры и кратеры, (рисунок 3.24в).

Таким образом, все контролируемые параметры ПТФЭ-оксидных покрытий зависят от температуры. При использованной в работе фракции ПТФЭ со средним размером частиц ПТФЭ ~1 мкм они стабильны до температуры отжига ~200°С. При превышении этой температуры полимер сначала растекается, закрывая поры, а затем возгоняется. При температурах отжига ~400°С остается исходное оксидное покрытие толщиной ~10 мкм с островка-

ми, состоящими, по-видимому, из высокотемпературной фракции ПТФЭ, (рисунок 3.24д). Другими словами, температурный диапазон применения полученных и изучаемых покрытий не превышает 200°C . Но при приближении к этим температурам защитные свойства покрытий будут только улучшаться.

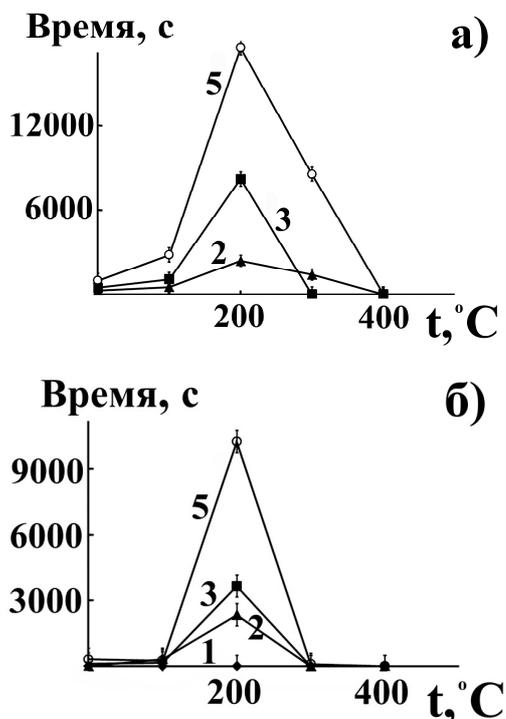


Рисунок 3.27. Влияние температуры отжига на время питтингообразования, инициированное приложением разности потенциалов в 1 В: а) - для светлых участков и б) - для темных участков покрытия. Обозначения кривых, как на рисунке 3.25а

Температурная обработка при 200°C в течение часа исследуемых покрытий позволяет на несколько порядков повысить их стойкость к образованию питтингов, то есть наряду с антифрикционными придать покрытиям противокоррозионные свойства.

По-видимому, электролиты суспензии - эмульсии с силоксан-акрилатной эмульсией могут быть применены не только для получения гибридных ПТФЭ-оксидных покрытий, но и для введения в покрытия других полимеров, порошков различных металлов и неметаллов. Следующий раздел исследований был посвящен обоснованию данного предположения.

ГЛАВА 4. Применение электролитов суспензий-эмульсий для введения в покрытия дисперсных частиц графита, TiC и Al₂O₃

4.1 Композиционные покрытия с графитом

Как отмечено выше, изучаемый подход может быть перспективен для формирования не только композиционных покрытий с политетрафторэтиленом, но и с частицами других полимеров, гидрофобных дисперсных частиц различных металлов и неметаллов. Нами было проверено применение рассматриваемого подхода для формирования графит-оксидных покрытий на титане [111,112,115,120]. Для этого в силикатный электролит вводили силикоксан-акрилатную эмульсию и 10 г/л дисперсных частичек графита размером <50 мкм, (рисунок 4.1).

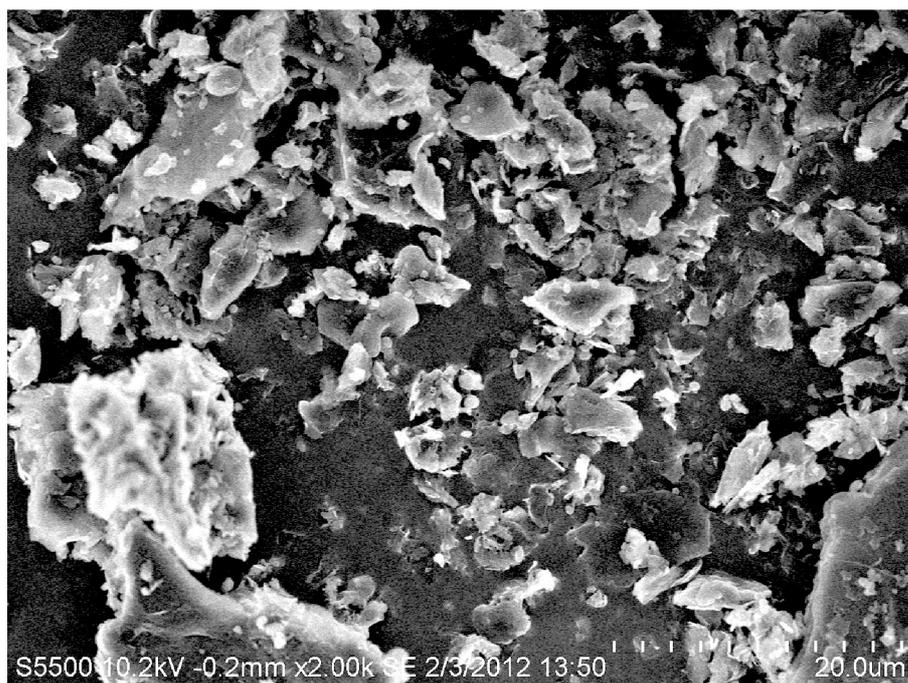


Рисунок 4.1 – Внешний вид частиц порошка графита

Дисперсные частички графита со средними размерами менее 50 мкм, получали размолот графитовых стержней марки С-2 с последующим отсевом более крупных частичек, используя сито с ячейками 50x50 мкм. Электролит готовили в два этапа, сначала смешивали частицы графита с силикоксан-

акрилатной эмульсией, тщательно перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 15 минут, далее добавляли силикатный электролит. В итоге получали электролит следующего состава: 10.6 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 2 г/л NaOH + 100 мл/л силоксан-акрилатной эмульсии + 10 г/л порошка графита. Дисперсные частицы графита в электролите заряжены отрицательно, дзета-потенциал частиц равен -47.5 мВ (глава 3, таблица 3.1). Формирование покрытий проводили на титановых образцах из сплава ВТ1-0 в гальваностатическом режиме при плотности тока 0.05 А/см^2 в течение 20 мин.

Были получены покрытия толщиной 56 мкм. На рисунке 4.2 показан общий вид покрытия (а) и отдельные участки поверхности при различных увеличениях (б-г).

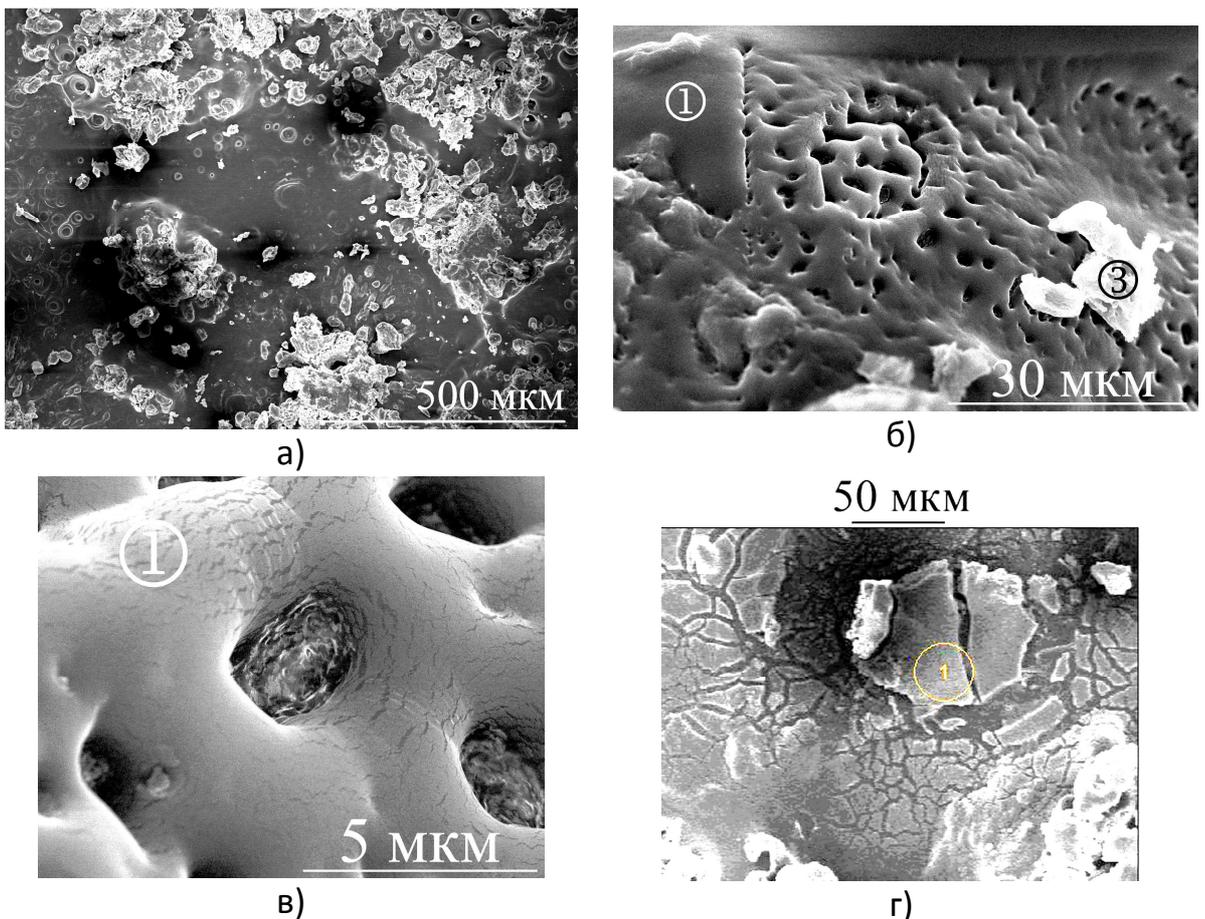


Рисунок 4.2 – Покрытия, сформированные на титане в силикатном электролите с добавленной силоксан-акрилатной эмульсией и 10 г/л порошка дисперсного графита. Общий вид покрытий (а). Отдельные участки покрытий при разных увеличениях (б-г).

Поверхность состоит из визуально черных, относительно плотных при выбранном увеличении участков и размещенных на них неоднородных «островковых» структур (рисунок 4.2а). В свою очередь, черные плотные участки, как это видно при больших увеличениях, состоят из чередующихся пор и поднятий вокруг пор (рисунок 4.2б, в). Анализ состава поднятий (площадка 1 на рисунке 4.2б, в) показал, что они нацело состоят из углерода (100 ат.%). Расположенное на черном участке белое образование (рисунок 4.2б, площадка 3), имеет состав, ат. %: 53.5 С; 40.8 О; 5.8 Si. Из рисунка 4.2в, следует, что поры покрытий заполнены материалом (закрыты пробками), состав которого в данной серии экспериментов не определяли.

Элементы островковых образований (рисунок 4.2г, площадка 1), состоят из 64.7 О; 2.6 Si; 28.6 Ti. ат.%. То есть, островковые образования являются оксидами титана с примесью оксидов кремния. Рентгенофазовый анализ показывает наличие в покрытиях рефлексов титана и графита, (рисунок 4.3).

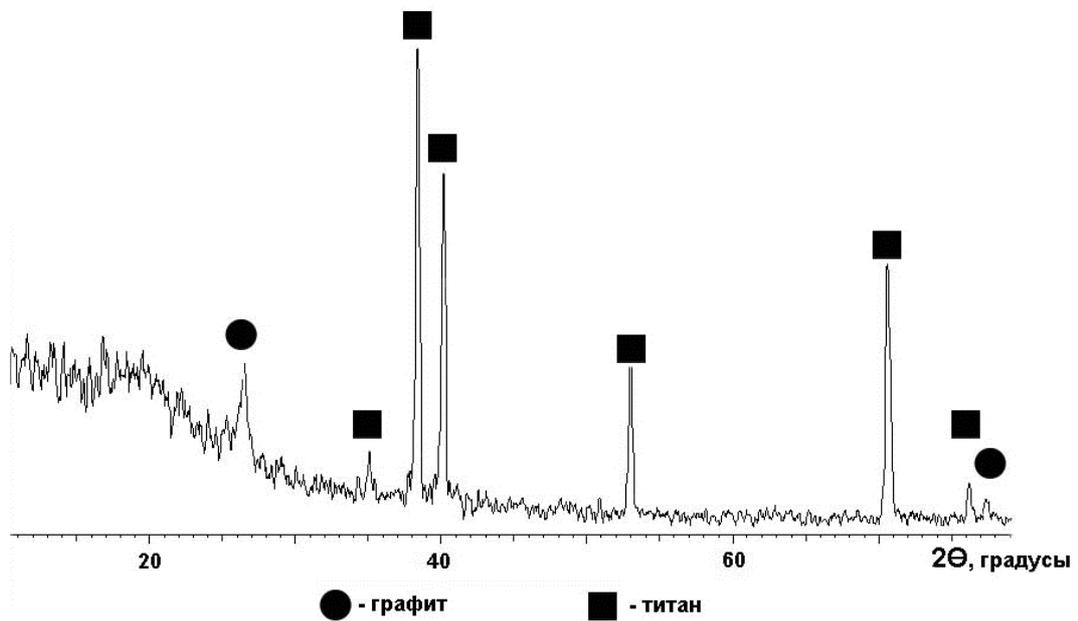


Рисунок 4.3 – Рентгенограмма графитсодержащего покрытия на титане

По данным рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) вид РЭС-спектра покрытий с графитом (рисунок 4.4) аналогичен спектрам покрытий, сформированным в базовом электролите (рисунок 3.18в), в электролите базовом.

вый электролит + эмульсия, (рисунок 3.18г). При этом заметно возрастает общее содержание углерода на поверхности покрытия, до 72 ат.%. Совокупность данных микрозондового анализа, рентгенофазового и РЭС позволяет для графитсодержащих покрытий сделать заключение, что преобладающий на спектре углерода пик может быть отнесен к углеродным соединениям со связями С-С, по-видимому, графиту.

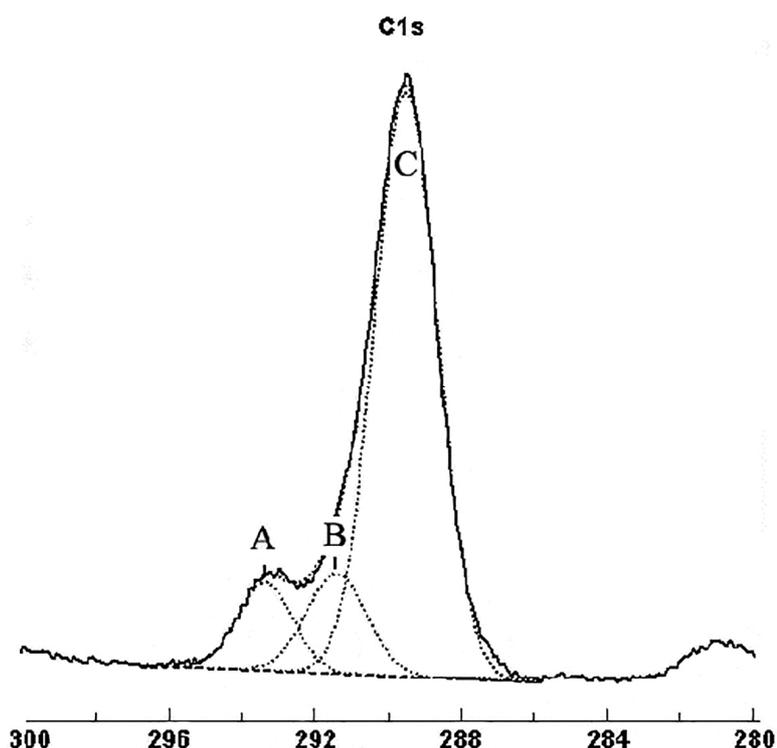


Рисунок 4.4 – Рентгеноэлектронный спектр углерода поверхности покрытия, сформированного на сплаве титана ВТ1-0 в электролите: базовый электролит +100 мл/л эмульсии +10 г/л порошка графита

Таким образом, подход, связанный с применением электролитов суспензий-эмульсий с введенной силоксан-акриловой эмульсией, позволяет встраивать в растущее оксидное покрытие не только частицы ПТФЭ но и графита. Согласно литературным данным [14,77] введение графита в ПЭО-покрытия повышает их антифрикционные и противокоррозионные свойства. Поэтому полученные графит-оксидные покрытия представляют интерес для исследования их защитных характеристик.

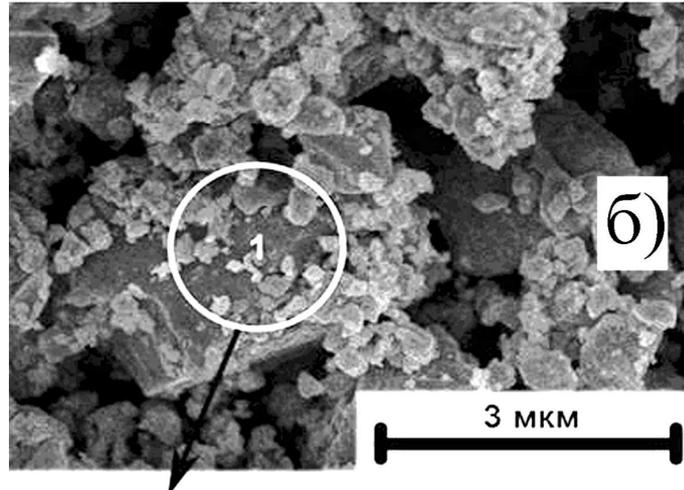
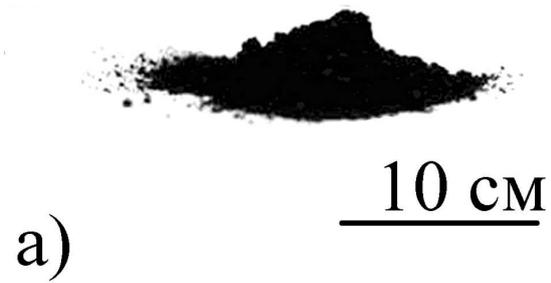
4.2 Композиционные покрытия с TiC и Al₂O₃

С нашей точки зрения предложенный подход перспективен для формирования в одну стадию не только покрытий с графитом, износостойких композиционных покрытий с политетрафторэтиленом, но, по-видимому, и с другими полимерами, предположительно оксидами, стеклами, высокодисперсными металлическими частицами, порошковыми красками и другими частицами и соединениями, способными встраиваться в мицеллы силоксан-акрилатной эмульсии или сорбировать её мицеллы на свою поверхность.

Для подтверждения этого заключения мы исследовали закономерности введения дисперсных частичек TiC и Al₂O₃ в покрытия, формируемые методом ПЭО на алюминии или титане из электролитов суспензий-эмульсий, в которых твердые частицы стабилизированы мицеллами силоксан-акрилатной эмульсии. Покрытия с TiC формировали при анодной поляризации на сплаве алюминия АМг5 в электролите 10.6 г/л Na₂SiO₃·5H₂O + 2 г/л NaOH + силоксан-акрилатная эмульсия 100 мл/л + 5 г/л порошок TiC при плотности тока 0,05 А/см² в течение 10 минут. Как показали измерения, дисперсные частицы в электролите заряжены отрицательно, дзета-потенциал частиц равен -51.7 мВ (глава 3, таблица 3.1).

Порошок карбида титана был предоставлен кафедрой технологии металлов и материаловедения ДВФУ. Согласно данным, полученным нами методами микрондового рентгеноспектрального анализа и сканирующей электронной микроскопии, порошок карбида титана состоит из разнодисперсных частиц и содержит 34.4 ат.% углерода и 65.6 ат.% титана (рисунок 4.5). То есть, в порошке может присутствовать металлический титан, возможно в аморфном состоянии, так как данные рентгенофазового анализа не подтверждают наличие в порошке металлического титана (рисунок 4.6).

Распределение частиц порошка карбида титана по размеру (рисунок 4.7), получали на основе анализа снимков, полученных с помощью



C-34.4 ат.%
Ti-65.6 ат.%

Рисунок 4.5 – Разнодисперсный порошок TiC: а) - внешний вид порошка TiC; б) – СЭМ-снимок порошка. Окружностью отмечен участок, на котором определяли с помощью энергодисперсионной приставки микроскопа элементный состав

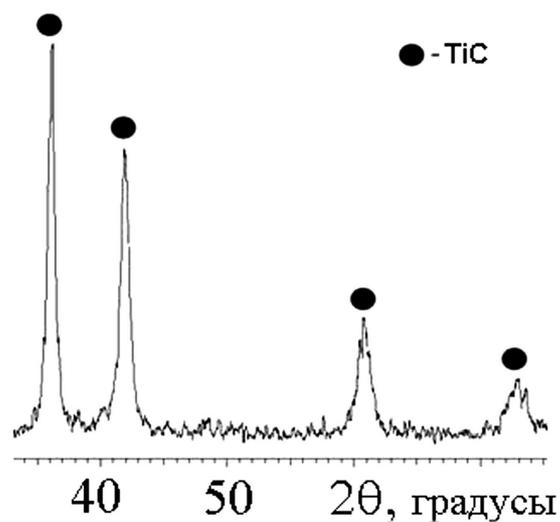


Рисунок 4.6 – Рентгенограмма порошка карбида титана

конфокального лазерного сканирующего микроскопа LEXT OLS3100 (Япония). Порошок насыпали тонким слоем на покровное стекло, после чего с помощью микроскопа фотографировали с разрешением до 0.12 мкм. Анализируя частицы на увеличенном снимке, строили гистограммы распределения с интервалом 0.6 мкм. Для анализа распределения частиц в электролите на покровное стекло наносили каплю электролита, содержащего частицы карбида титана, (рисунок 4.8).

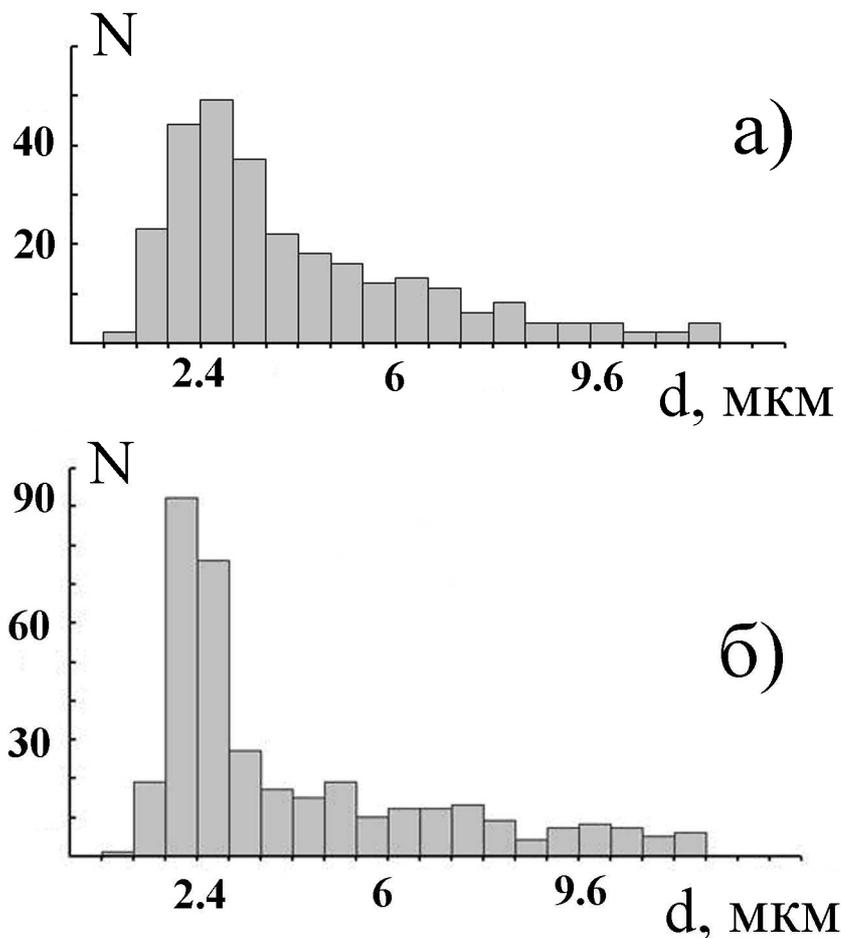


Рисунок 4.7 – Распределение частиц порошка по размерам: а) исходного; б) в электролите. N число частиц имеющих размеры d. Шаг подсчета частиц – 0.6 мкм

Из полученных гистограмм видно, что в исходном порошке наиболее вероятные размеры частиц находятся в интервале 1.8 – 3.6 мкм. В электролите в интервале 1.8 – 3.0 мкм. Отличие, по-видимому, связано с тем, что

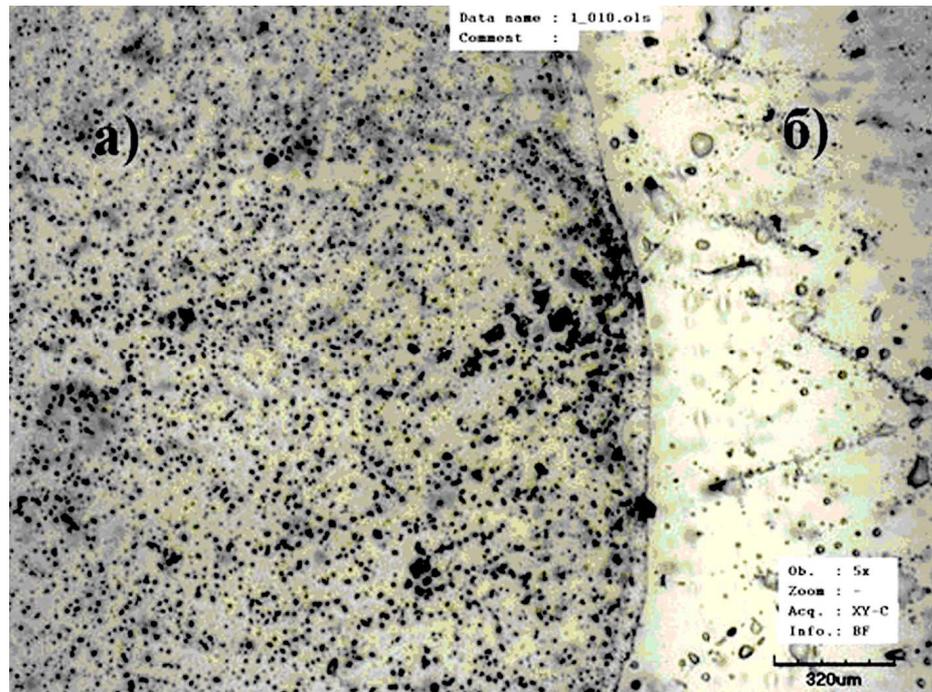


Рисунок 4.8 – Мазок раствора электролита на покровном стекле. а) - частицы TiC в электролите; б) - покровное стекло

помещенный в эмульсию порошок, перед добавлением к водному электролиту, интенсивно перемешивали. Последнее могло приводить к разрушению конгломератов порошка TiC. В обоих случаях не обнаружено частиц размерами менее 0.6 мкм и более 12 мкм.

На рисунке 4.9 приведены зависимости напряжения на электродах от времени ведения процесса ПЭО при формировании покрытий в исходном водном электролите (а), при добавлении в исходный электролит эмульсии (б) и эмульсии с дисперсным порошком TiC (в). По величине напряжения на электродах в конце процесса при обработке сплава алюминия получен ряд: исходный электролит < исходный + эмульсия < исходный + эмульсия + TiC.

То есть, по мере усложнения состава электролита и переходе от истинного раствора к раствору-эмульсии и далее к суспензии-эмульсии электрическое сопротивление системы возрастает. По-видимому, это связано с ростом электрического сопротивления как за счет сорбции силикат-ионов на мицеллах эмульсии и дисперсных частицах, так и частичным экранированием поверхности анода мицеллами эмульсии и дисперсными частицами.

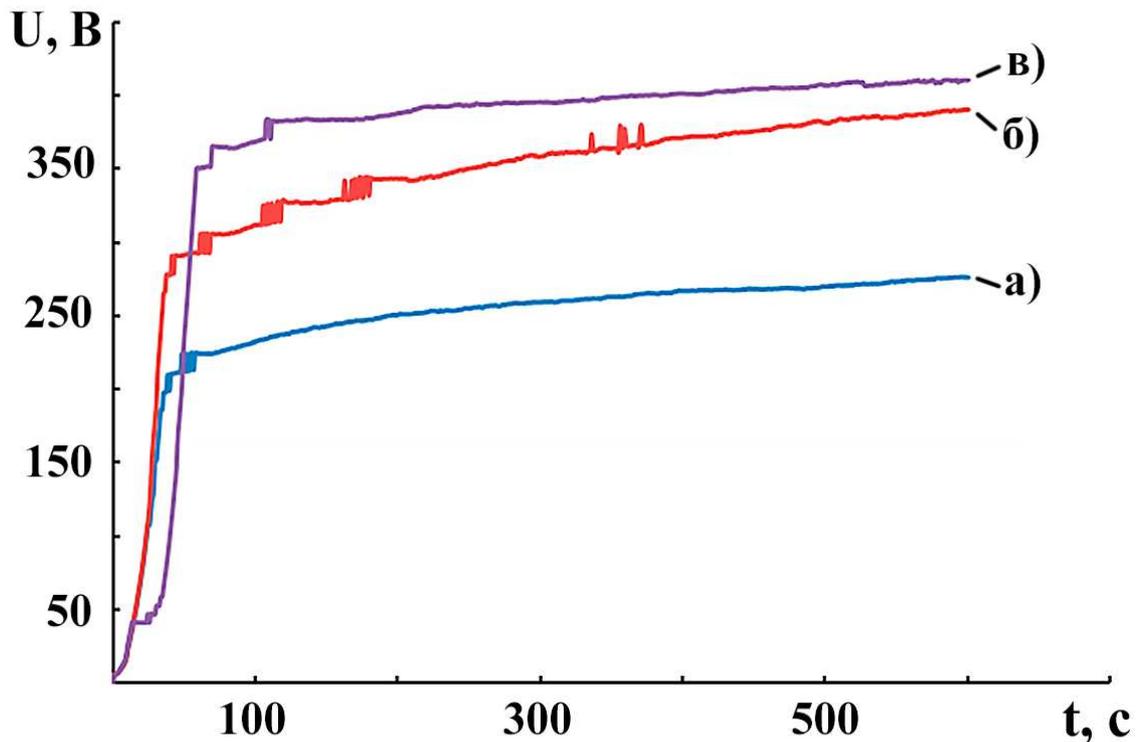


Рисунок 4.9 – Зависимости напряжения на электродах от времени ПЭО: а) - исходный электролит ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$), б) – исходный + эмульсия, в) – исходный + эмульсия + порошок TiC. Покрытие формировали на сплаве алюминия АМг5

Как следует из данных таблицы 4.1, как и в ранее изученных случаях (глава 3, рисунок 3.11) введение эмульсии в исходный щелочной силикатный электролит незначительно сказывается на толщине и элементном составе формируемых покрытий. Наличие заметных количеств углерода в поверхностном слое покрытий, сформированных в исходном силикатном электролите, как это отмечено в работах [130, 131] и обсуждалось в тексте ранее, по-видимому, связано с наличием в щелочном растворе растворенного углекислого газа, попавшего в раствор из атмосферы. Содержание углерода и кремния в покрытиях несколько увеличивается при введении в раствор эмульсии. Последнее связано с попаданием в состав покрытий продуктов деструкции эмульсии электрическими разрядами. Одновременное увеличение встраивания углерода и кремния подтверждает заключение о взаимодействии мицелл эмульсии в растворе с силикатом натрия.

Таблица 4.1 – Толщина и элементный состав покрытий на алюминиевом сплаве АМг5

Электролит	h , мкм	Элементный состав покрытий, ат.%					
		C	O	Al	Si	Na	Ti
Исходный (истинный раствор)	4	40.3	40.5	15.8	2.7	0.7	-
Исходный+эмульсия	9	44.8	38.4	12.5	3.7	0.6	-
Исходный+эмульсия+TiC	25	62.4	30.1	3.7	2.6	0.2	1

Примечание. Элементный состав определен методом микрозондового рентгеноспектрального анализа

Как видно из таблицы 4.1, введение в электролит частиц карбида титана приводит к заметному увеличению содержания углерода (до 62.4 ат.%), с одновременным уменьшением количества алюминия (до 3.7 ат.%). То есть, в этом случае поверхностная часть покрытий построена преимущественно на основе компонентов электролита. Между тем, среднее по поверхности содержание титана относительно не велико и составляет величину около 1 ат.%. Эта величина близка к концентрации в покрытиях компонентов дисперсных неорганических частиц разной природы, вводимых в электролит в отсутствие эмульсии и ПАВ [97]. По-видимому, механизмы встраивания твердых неорганических частиц микронных размеров в обоих случаях подобны. Возможно, для повышения концентрации титана в покрытиях нужно поднять общую концентрацию дисперсных частиц карбида титана в электролите.

По данным рентгенофазового анализа покрытие, полученное на сплаве алюминия АМг5 в электролите эмульсии-суспензии состава 10,6 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 2 г/л NaOH + силоксановая эмульсия 100 мл/л + 5 г/л порошка TiC, содержит карбид титана (рисунок 4.10).

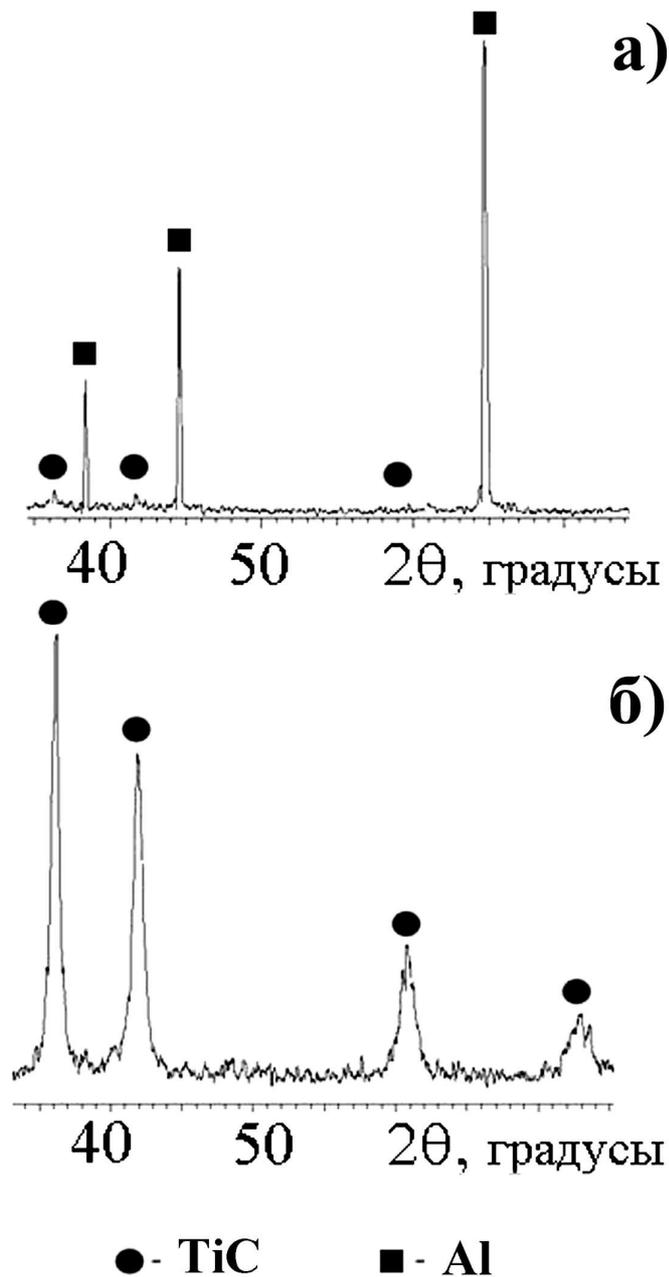


Рисунок 4.10 – Рентгенограммы: а) - покрытие на сплаве алюминия АМг5, сформированное в электролите с частицами TiC; б) - порошок TiC

Изменение состава электролита оказывает заметное влияние на морфологию ПЭО-покрытий (рисунок 4.11). Поверхность покрытий, сформированных в базовом силикатно-щелочном электролите 10.6 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 2 г/л NaOH, выглядит как чередующиеся подъемы и впадины (рисунок 4.11а). При введении в исходный электролит эмульсии геометрические размеры поднятий и впадин на поверхности сформированного покрытия увеличиваются (рисунок 4.11б). В этом случае, влияние эмульсии на размеры отдель-

ных поверхностных фрагментов аналогичны действию анионоактивных ПАВ [126].

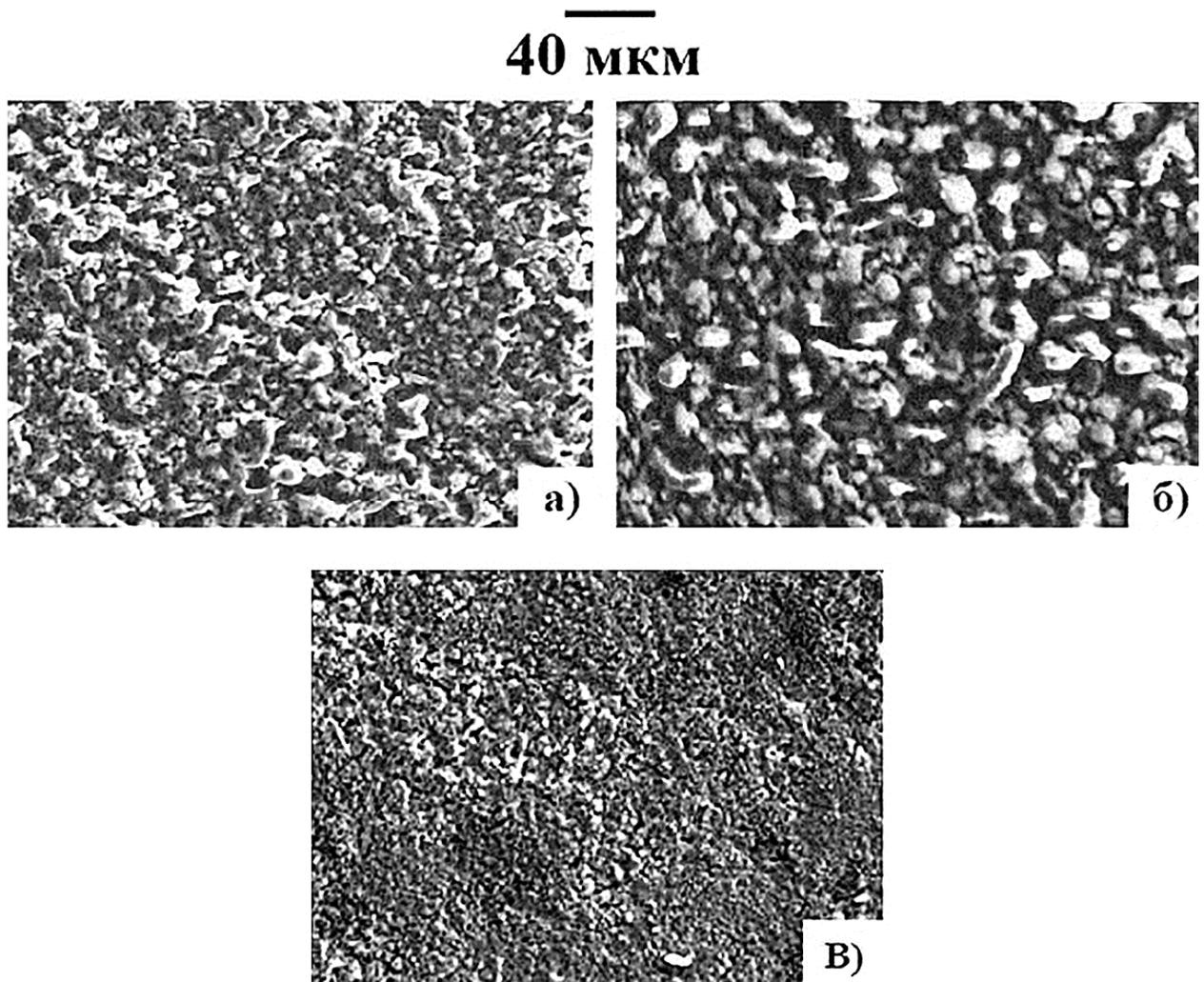


Рисунок 4.11 – Влияние состава электролита на морфологию поверхности покрытий на алюминии. Электролит: а) - исходный; б) - исходный+эмульсия; в) - исходный+эмульсия+TiC

Дополнительное введение в электролит с эмульсией дисперсных частиц карбида титана дает противоположный эффект, геометрические размеры поднятий и впадин на поверхности формируемых покрытий уменьшаются (рисунок 4.11в). Последнее может быть связано с тем, что частицы карбида титана являются проводниками электрического тока и, попадая в канал пробы, снижают общее сопротивление, тем самым реализуются менее мощные

электрические разряды, которые формируют менее развитую поверхность. Нельзя исключить, что впадины заполнены частицами карбида титана. Вопрос требует дополнительных исследований.

Похожие закономерности наблюдали и при ПЭО титана в электролите суспензии-эмульсии с добавленными дисперсными частицами оксида алюминия с преимущественными размерами от 1 до 4 мкм. По данным рентгенофазового анализа (рисунок 4.12), исходный порошок содержит кристаллические фазы – δ - и α - фазы оксида алюминия.

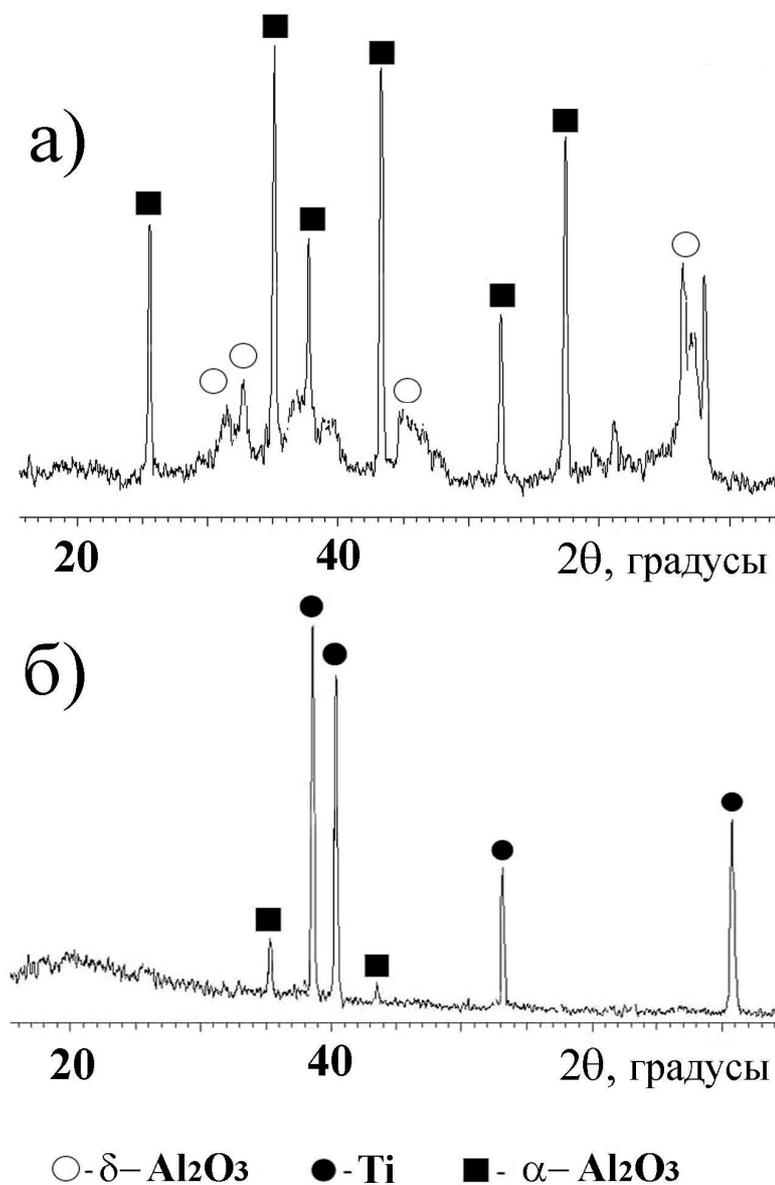


Рисунок 4.12 – Рентгенограммы порошка Al_2O_3 (а) и образца с Al-содержащим покрытием на титане (б)

На дифрактограмме покрытия присутствуют пики α -фазы (корунда). Т.е. в случае титана и частиц оксида алюминия последние встраиваются в покрытия частично в состоянии введения в электролит.

Таким образом, применение электролитов суспензий с силоксан-акрилатной эмульсией позволяет приготовить стабильные не расслаивающиеся во времени электролиты не только с дисперсными частицами ПТФЭ и графита, но и с твердыми неорганическими дисперсными частицами. Компоненты частиц и частицы встраиваются в формируемые методом ПЭО в таких электролитах на алюминии и титане покрытия, заметно меняя элементный и фазовый состав и морфологию поверхности. Среднее содержание металлов дисперсных частиц в условиях эксперимента в поверхностной части покрытий составляло около 1 ат.%.

В целом, полученные экспериментальные данные, приведенные в главах 3 и 4, показывают, что подход с применением электролитов суспензий-эмульсий перспективен для встраивания в покрытия различных по природе неорганических частиц и полимеров. Такие покрытия могут представлять интерес в зависимости от природы вводимых частиц, их состава и строения, в качестве защитных, антифрикционных, для применения в катализе, в качестве магнитных материалов и др.

Отметим, что полученные средние значения концентраций металлов, входящих в состав дисперсных частиц, в покрытиях, по-видимому, можно регулировать, например, отношением концентраций частиц оксидов/эмульсия в электролите, токовыми и временными параметрами ПЭО процесса. Используемые в данном исследовании соотношения и параметры выбраны на основе оценочных экспериментов и установленных к данному моменту закономерностей. Отметим также, что подход дает принципиальную возможность формировать покрытия определенного сложного состава, вводя в электролит суспензию-эмульсию одновременно несколько разных по природе дисперсных частиц, например, полимеры + оксиды и т.д.

Выводы

1. Разработан способ одностадийного формирования методом плазменно-электролитического оксидирования политетрафторэтилен-оксидных покрытий на алюминии и титане, предусматривающий использование водных коллоидных электролитов, содержащих силикат натрия, дисперсные частицы политетрафторэтилена и силоксан-акрилатную эмульсию.

2. Впервые показано, что покрытия на сплаве алюминия, сформированные методом плазменно-электролитического оксидирования в щелочном силикатном электролите с дисперсными частицами ПТФЭ и силоксан-акрилатной эмульсией, имеют нетрадиционное для ПЭО-слоев строение. Основной массив покрытия толщиной до 100 мкм состоит преимущественно из продуктов деструкции ПТФЭ и силоксан-акрилатного сополимера, содержит частицы политетрафторэтилена. Переходный слой между металлом и полимерным покрытием имеет толщину ~ 10 мкм, содержит оксиды алюминия и кремния.

3. Найдено, что толщина h и угол смачивания водой Θ поверхности композиционных ПТФЭ-оксидных покрытий связаны с концентрацией C дисперсных частиц ПТФЭ в электролите экспоненциальными зависимостями: $h=h_0 \cdot \exp(b \cdot C)$ и $\Theta=\Theta_0 \cdot \exp(d \cdot C)$, где h_0 , Θ_0 , b и d - экспериментально определяемые константы, C - в интервале от 0 до 60 г/л. Выявленные закономерности позволяют направленно формировать ПТФЭ-оксидные покрытия с заданной толщиной и гидрофильно-гидрофобным балансом поверхности.

4. Показано, что дополнительная температурная обработка при 200°C приводит к заполнению пор на поверхности за счет вязко-тягучего состояния полимерной части покрытия и, соответственно, росту противокоррозионных характеристик ПТФЭ-оксидных покрытий на фоне неизменной толщины и постоянного элементного состава. Температурная обработка при 300°C приводит к уменьшению толщины и изменению элементного состава покрытий вследствие возгонки полимерного слоя. После температурной обработки при

400°C остается оксидный слой толщиной ~ 10 мкм с параметрами, характерными для покрытий, формируемых в базовом электролите (без эмульсии и частиц ПТФЭ).

5. Установлены условия формирования ПТФЭ-оксидных покрытий износостойких, гидрофобных (с углом смачивания водой $>90^\circ$). Такие покрытия могут быть рекомендованы для нанесения на детали, работающие в узлах трения, в качестве гидрофобных покрытий, например, препятствующих обледенению.

6. Показано, что дополнительное введение в щелочные силикатные электролиты силоксан-акрилатной эмульсии и дисперсных частиц графита, карбида титана или оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ позволяет формировать покрытия, включающие в состав эти частицы. Покрытия такого состава перспективны для применения в качестве защитных.

Список литературы

1. Баковец В.В., Поляков О.В., Долговесова И.П. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов. Новосибирск: Наука, 1991. – 168 с.
2. Гордиенко П.С., Руднев В.С. Электрохимическое формирование покрытий на алюминии и его сплавах при потенциалах искрения и пробоя. Владивосток: Дальнаука, 1999. – 232 с.
3. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). М.: ЭКОМЕТ, 2005. – 368 с.
4. Гнеденков С.В., Синябрюхов С.Л., Сергиенко В.И. Композиционные многофункциональные покрытия на металлах и сплавах, формируемые плазменным электролитическим оксидированием. Владивосток: Дальнаука, 2013. – 460 с.
5. Гнеденков С.В., Синябрюхов С.Л., Маштальер Д.В., Бузник В.М., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Гидрофобные свойства композиционных фторполимерных покрытий на титане // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – Т. 47, № 1. – С. 86–94.
6. Гнеденков С.В., Синябрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Егоркин В.С., Маштальер Д.В., Сидорова М.В., Гнеденков А.С., Ерохин А.Л. Защитные покрытия на сплаве магния МА8 // Коррозия: материалы, защита. – 2010, № 12. – С. 18–29.
7. Карпушенков С.А., Кулак А.И., Щукин Г.Л., Беланович А.Л. Микроплазменное электрохимическое осаждение на поверхность железа композиционных покрытий на основе оксида алюминия и полиэтилена // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2010. – Т. 46, № 4. – С. 387–392.
8. Karpushenkov S.A., Shchukin G.L., Belanovich A.L., Savenko V.P., Kulak A.I. Plasma electrolytic ceramic-like aluminum oxide coatings on iron //

- Journal of Applied Electrochemistry. – 2010. – V. 40. – P. 365–374.
9. Guo J., Wang L., Wang S.C., Liang J., Xue Q., Yan F. Preparation and performance of a novel multifunctional plasma electrolytic oxidation composite coating formed on magnesium alloy // Journal of Material Science. – 2009. – V. 44. – P. 1998–2006.
 10. Lamaka S.V., Knoernschild G., Snihirova D.V., Taryba M.G., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S. Complex anticorrosion coating for ZK30 magnesium alloy // Electrochemical Acta. – 2009. – V. 55, N. 1. – P. 131–141.
 11. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Tsvetnikov A.K., Minaev A.N. Composite polymer-containing protective layers on titanium // Protection of Metals. – 2008. – V. 44, N. 7. – P. 704–709.
 12. Mandelli A., Bestetti M., Da Forno A., Lecis N., Trasatti S. P., Trueba M. A Composite coating for corrosion protection of AM60B magnesium alloy // Surface and Coating Technology. – 2011. – V. 205, N. 19. – P. 4459–4465.
 13. Mu M., Zhou Xj., Xiao Q., Liang J., Huo X. Preparation and tribological properties of self-lubricating TiO₂/graphite composite coating on Ti6Al4V alloy // Applied Surface Science. – 2012. – V. 258, N. 22. – P. 8570–8576.
 14. Wu X., Qin W., Guo Y., Xie Z. Self-lubricative coating grown by micro-plasma oxidation on aluminum alloys in the solution of aluminate–graphite // Applied Surface Science. – 2008. – V. 254, N. 20. – P. 6395–6399.
 15. Gruss L.L., McNeil W. Anodic spark reaction product in aluminat tangestate and silicate solutions // Electrochemistry Technology. – 1963. – V. 1, № 9–10. – P. 283.
 16. Саакиян Л.С., Ефремов А.П., Эпельфельд А.В., Корытный Е.Ф., Попов В.А. Коррозионно- и износостойкое покрытие на основе алюминия для защиты деталей стального оборудования от сульфидного растрескивания // Физико-химическая механика материалов. – 1987. – Т. 23, №6. – С. 88–90.
 17. Wang Y., Jiang Z., Liu X., Yao Z. Influence of treating frequency on microstructure and properties of Al₂O₃ coating on 304 stainless steel by

- cathodic plasma electrolytic deposition // *Applied Surface Science*. – 2009. – V. 255. – P. 8836–8840.
18. Blawert C., Sah S.P., Liang J., Huang Y.D., Hoche D. Role of sintering and clay particle additions on coating formation during PEO processing of AM50 magnesium alloy // *Surface and Coating Technology*. – 2012. – V.213. – P. 48–58.
 19. Imhof A., Pine D. J. Ordered macroporous materials by emulsion templating // *Nature*. – 1997. – V. 389. – P. 948–951.
 20. Авраменко В.А., Братская С.Ю., Егорин А.М., Царев С.А., Сергиенко В.И. Коллоидно – устойчивые наноразмерные селективные сорбенты для дезактивации сыпучих материалов // *Доклады академии наук*. – 2008. – Т. 422, № 5. – С. 625–628.
 21. Avramenko V.A., Bratskaya S.Yu., Karpov P.A., Mayorov V.Yu., Mironenko A.Yu., Palamarchuk M.S., Sergienko V.I. Macro porous catalysts for liquid – phase oxidation containing gold nanoparticles // *Doklady Physical Chemistry*. – 2010. – V. 435, № 2. – P. 193–197.
 22. Папунов Е.К., Mayorov V.Yu., Palamarchuk M.S., Bratskaya S.Yu., Avramenko V.A. Sol – gel synthesis of porous inorganic materials using «Core - Shell» latex particles as templates // *Journal Sol-Gel Science Technology*. – 2013. – V. 68, № 3. – P. 374–386.
 23. Wang W., Lin C., Tang Z.G. Preparation and characterization of polytetrafluoroethylene containing coating on aluminum alloy // *Journal of Technology (National Taiwan University of Science Technology)*. – 2010. – V. 10. – P. 65–67.
 24. Левина Д. А., Чернышев Л. И. Тенденции развития современного материаловедения // *Вестник УМТ*. – 2008. – № 1. – С. 37–54.
 25. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. М.: Техносфера, 2011. – 464 с.
 26. Марков Г.А., Терлеева О.П., Шулепко Е.К. Микродуговые и дуговые

- методы нанесения защитных покрытий // Тр. Моск. ин-та нефти и газа им. И.М. Губкина. 1985. – Вып. 185. – С. 54–56.
27. Гюнтершульце А., Бетц Г. Электролитические конденсаторы. М.: Оборонгиз, 1938. – 198 с.
 28. Белеванцев В.И., Терлеева О.П., Марков Г.А., Шулепко Е.К., Слонова А.И., Уткин В.В. Микроплазменные электрохимические процессы. Обзор // Защита металлов. – 1998. – Т. 34, № 5. – С. 471–486.
 29. Гордиенко П.С. Образование покрытий на аноднополяризованных электродах в водных электролитах при потенциалах искрения и пробоя. Владивосток: Дальнаука, 1996. – 216 с.
 30. Гордиенко П.С., Хрисанфова О.А., Гнеденков С.В., Недозоров П.М., Завидная А.Г., Синябрюхов С.Л. Синтез химических соединений на поверхности вентильных металлов при микродуговом оксидировании. Владивосток, 1992. – 40 с.
 31. Миронова М.К. Пробой оксидных пленок и их рост в режиме искрения.- Новосибирск, 1988. – 47 с.
 32. Suchanek W.L., Watanabe T., Sakurai B., Kumagai N., Yoshimura M. A solution flow system for hydrothermal-electrochemical growth of multilayered thin films // Review of Scientific Instruments. – 1999. – V. 70, № 5. – P. 2432–2437.
 33. Хрисанфова О.А., Гордиенко П.С. Влияние ионного состава электролита и режимов оксидирования на фазовый состав покрытий, получаемых на металлах. Владивосток, 1989. – 71 с.
 34. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowe S.J. Plasma electrolysis for surface engineering // Surface and Coatings Technology. – 1999. – V. 122. – P. 73–93.
 35. Ракоч А.Г., Дуб А.В., Гладкова А.А. Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая нанотехнология. М.: Изд-во «Старая Басманная», 2012. – 496 с.
 36. Свиридов В.В., Беланович А.Л., Щукин Г.Л., Савенко В.П. Особенности

- микроплазменного анодирования титана в водных растворах соединений бария // Журнал прикладной химии. – 1998. – Т. 71, № 11. – С.1905–1907.
37. Гордиенко П.С., Достовалов В.А., Ефименко А.В. Микродуговое окисление металлов и сплавов. Владивосток: ДВФУ, 2013. – 522 с.
 38. Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И., Литовченко К.И. Теория и технология анодных процессов при высоких напряжениях. Киев: Наукова Думка, 1995. – 198 с.
 39. Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. Л.: Химия, 1991. – 128 с.
 40. Xin S.G., Jiang Z.H., Wang F.P., Wu X.H., Zhao L.C., Shimizu T. Effect of current density on Al alloy microplasma oxidation // Journal of Material Science Technology. – 2001. – V. 17. – P. 657–660.
 41. Timoshenko A.V., Magurova Y.V. Application of oxide coatings to metals in electrolyte solutions by microplasma methods // Revista de Metalurgia Madrid. – 2000. – V. 6. – P. 323–330.
 42. Rudnev V.S., Yarovaya T.P., Konshin V.V. Microplasma oxidation of an aluminum alloy in aqueous solutions containing sodium cyclohexaphosphate and nitrates of lanthanum and europium // Russian Journal of Electrochemistry. – 1988. – V. 34. – P. 510–516.
 43. Magurova Y.V., Timoshenko A.V. The effect of a cathodic component on AC microplasma oxidation of aluminum alloys // Protection of Metals. – 1995. – V. 31, N 4. – P. 377–380.
 44. Gerasimov M.V., Nikolaev V.A., Shcherbakov A.N. Microplasma oxidation of metals and alloys // Metallurgist. – 1994. – V. 38, N. 7–8. – P. 179.
 45. Brown S.D., Kuna K.J., Van T.B. Anodic spark deposition from aqueous solution of NaAlO_2 and Na_2SiO_3 // Journal of the American Ceramic Society. – 1997. – V. 54. – P. 384–390.
 46. Van T.B., Brown S.D., Wirtz G.P. Mechanism of anodic spark deposition // Journal of the American Ceramic Society. – 1997. – V. 56. – P. 563–566.

47. Wirtz G.P, Brown S.D., Kriven W.M. Ceramic Coatings by Anodic Spark Deposition // *Materials and Manufacturing Processes*. – 1991. – V. 6. – P. 87–115.
48. Rudnev V.S., Yarovaya T.P., Boguta D.L, Tyrina L.M., Nedorozov P.M., Gordienko P.S. Anodic spark deposition of P, Me(II) or Me(III) containing coating on aluminium and titanium alloys in electrolytes with polyphosphate complexes // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2001. – V. 497, N. 1–2. – P. 150–158.
49. Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Дунькин О.Н., Невская О.С. Характер разряда в системе металл–оксид–электролит при микродуговом оксидировании на переменном токе // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2000. – Т. 64, № 4. – С. 759–762.
50. Districh K. H., Krysmann W., Kurze P. Structure and properties of ANOF layers // *Crystal Research and Technology*. – 1984. – V. 19, N. 1. – P. 93–99.
51. Krysmann W., Kurze P., Districh K. H. Process characteristics and parameters of anodic oxidation by spark deposition (ANOF) // *Crystal Research and Technology*. – 1984. – V. 19, N. 7. – P. 973–979.
52. Kurze P., Krysmann W., Schneider H. G. Application field of ANOF layers and composites // *Crystal Research and Technology*. – 1986. – V. 21, N. 12. – P. 1603–1609.
53. Kurze P., Schreckenbach J., Schwarz T. H., Krysmann W. Coating by anodic oxidation with spark discharge (ANOF) // *Metalloberflaeche*. – 1986. – V. 40, N. 12. – P. 539–540.
54. Patel J.L., Saka N. Microplasmic coatings. // *American Ceramic Society bulletin*. – 2001. – V. 80, N. 4. – P. 27–29.
55. Марков Г.А., Белванцев В.И., Терлеева О.П., Шулепко Е.К., Слонова А.И. Микродуговое оксидирование // *Вестник МГТУ. Серия машиностроение*. 1992. – № 1. – С. 34–56.
56. Гордиенко П.С., Гнеденков С.В. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов. Владивосток: Дальнаука, 1997. – 185 с.

57. Мамаев А.И., Мамаева В.А. Сильноточковые процессы в растворах электролитов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 255 с.
58. Walsh F.C., Low C.T.J., Wood R.J.K., Stevens K.T., Archer J., Poeton A.R., Ryder A. Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys // Transactions of the Institute of Metal Finishing. – 2009. – V. 87, № 3. – P. 122–135.
59. Малышев В.Н. Упрочнение поверхностей трения методом микродугового оксидирования: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – М., 1999. – 53 с.
60. Schreckenbach J.P., Marx G., Schlottig F., Textor M., Spencer N.D. Characterization of anodic spark-converted titanium surfaces for biomedical applications // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 1999. – V. 10, № 8. – P. 453–457.
61. Wei D., Zhou Yu., Jia D., Wang Y. Characteristic and in vitro bioactivity of a microarc-oxidized TiO₂-based coating after chemical treatment // Acta Biomaterialia. – 2007. – V. 3. – P. 817–827.
62. Patcas F., Krysmann W. Efficient catalysts with controlled porous structure obtained by anodic oxidation under spark-discharge // Applied Catalysis A: General. – 2007. – V. 316. – P. 240–249.
63. Васильева М.С., Руднев В.С., Устинов А.Ю., Курявый В.Г., Скляренко О.В., Кондриков Н.Б. Ni-, Cu-содержащие оксидные пленки на титане // Журнал неорганической химии. – 2009. – Т. 54, № 11. – С. 1787–1791.
64. Lebukhova N.V., Rudnev V.S., Chigrin P.G., Lukiyanchuk I.V., Pugachevsky M.A., Ustinov A. Yu., Kirichenko E.A., Yarovaya T.P. The nanostructural catalytic composition CuMoO₄/TiO+SiO₂/Ti for combustion of diesel soot // Surface and Coatings Technology. – 2013. – V. 231. – P. 144–148.
65. Руднев В.С., Тырина Л.М., Устинов А.Ю., Выборнова С., Лукиянчук И.В. Сравнительный анализ состава, строения и каталитической активности композиций NiO-CuO-TiO₂ на титане и NiO-CuO-Al₂O₃ на алюминии // Кинетика и катализ. – 2010. – Т. 31, № 2. – С. 281–287.

66. Jin F.Y., Tong H.H., Li J., Shen L.R., Chu P.K. Structure and microwave-absorbing properties of Fe-particle containing alumina prepared by micro-arc discharge oxidation // *Surface Coating and Technology*. – 2006. – V. 201, № 1-2. – P. 292–295.
67. Руднев В.С., Устинов А.Ю., Лукиянчук И.В., Харитонский П.В., Фролов А.М., Морозова В.П., Ткаченко И.А., Сергиенко В.И. Магнитные свойства плазменно-электролитических железосодержащих оксидных покрытий на алюминии // *Доклады Академии наук, физическая химия*. – 2009. – Т. 428, № 3. – С. 349–352.
68. Jagminas A., Ragalevicius R., Maeika K., Reklaitis J., Jasulaitiene V., Selskis A., Baltrunas D. A new strategy for fabrication Fe₂O₃/SiO₂ composite coatings on the Ti substrate // *Journal of Solid State Electrochemical*. – 2010. – V. 14, N. 2. – P. 271–277.
69. Jin F.Y., Chu P.K., Tong H.H., Zhao J. Improvement of surface porosity and properties of alumina films by incorporation of Fe micrograins in micro-arc oxidation // *Applied Surface Science*. – 2006. – V. 253, № 2. – P. 863–868.
70. Синебрюхов С.Л., Минаев А.Н., Коврянов А.Н., Машталяр Д.В., Гордиенко П.С. Композиционные слои как средство для снижения интенсивности процессов накипеобразования в элементах судового энергооборудования // *Журнал прикладной химии* – 2003. – Т. 76, В. 8. – С. 1245–1250.
71. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Егоркин В.С., Хрисанфова О.А., Минаев А.Н. Антикоррозионные, антинакипные композиционные слои на теплообменных поверхностях // *Труды международной конференции Извлечение минеральных компонентов из геотермальных растворов г. Петропавловск-Камчатский 12–15 сентября 2005 г.*
72. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Егоркин В.С., Цветников А.К., Минаев А.Н. Перенос заряда на границе раздела антинакипный композиционный слой/электролит // *Коррозия:*

материалы, защита. 2006. – № 5. – С. 27–33.

73. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Егоркин В.С., Цветников А.К., Минаев А.Н. Композиционные полимерсодержащие защитные слои на титане // Коррозия: материалы, защита. 2007. – № 7. – С. 37–42.
74. 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, N. 11–12. – P. 747–756.
75. Fuks S.L., Devyaterikova, S.V., Khitrin S.V. Composite electrochemical coatings with a carbon-containing dispersed phase or polytetrafluoroethylene // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – V. 86, N. 6. – P. 848–852.
76. Lee K.M., Ko Y.G., Shin D.H. Incorporation of multi-walled carbon nanotubes into the oxide layer on a 7075 Al alloy coated by plasma electrolytic oxidation: Coating structure and corrosion properties // Current Applied Physics. – 2011. – V. 11, N 4. – P. 55–59.
77. Lv G.H., Chen H., Gu W.C., Feng W.R., Li L., Niu, E.W., Zhang, X.H., Yang S.Z. Effects of graphite additives in electrolytes on the microstructure and corrosion resistance of Alumina PEO coatings // Current Applied Physics. – 2009. – V. 9, N. 2. – P. 324–328.
78. Bryuzgin E.V., Takahashi K., Navrotsky A.V., Nishide H., Novakov I.A. Grafted polyelectrolyte coatings on aluminum surface for hydrophilic properties control // Protection of Metals Physical Chemistry of Surfaces. – 2012. – V. 48, N. 2. – P. 184–190.
79. Xu Q., Yang Y., Wang X., Wang Z., Jin W., Jin W., Wang Y. Atomic layer deposition of alumina on porous polytetrafluoroethylene membranes for enhanced hydrophilicity and separation performances // Journal of Membrane Science. – 2012. – V. 415. – P. 435–443.
80. Снежко Л.А. Получение анодных покрытий в условиях искрового разряда и механизм их образования: автореф. дисс канд. хим. наук.

- Днепропетровск, 1982. – 16 с.
81. Одынец Л.Л., Орлов В.М. Анодные оксидные пленки. – Л.: Наука, 1990. – 200 с.
 82. Одынец Л.Л., Ханина Е.Я. Физика окисных пленок. – Петрозаводск: Изд-во ПГУ, 1981. – 74 с.
 83. Юнг Л. Анодные окисные пленки. – Л.: Энергия, 1967. – 232 с.
 84. Анодные защитные покрытия на металлах и анодная защита / Под ред. Францевича И.Н. – Киев: Наукова Думка, 1985. – 278 с.
 85. Томашов Н.Д., Тюкина М.Н., Заливалов Ф.П. Толстослойное анодирование алюминия и его сплавов. – М.: Машиностроение, 1968. – 154 с.
 86. Белов В.Т. О проблемах теории окисления алюминия // Защита металлов. – 1992. – Т. 28, № 4. – С. 643–648.
 87. Прокопчук Е.М., Платонов Ф.СЧ., Шинкарчук Л.В. Электрический пробой анодных оксидных пленок. Анодные оксидные пленки. – Петрозаводск, 1978. – С. 158–165.
 88. Patent US № 6818118. For forming corrosion-resistant coatings on aluminum / Kinlen P.J., Lawless L.M., Menon V.P. 2004.
 89. Патент РФ. № 2449062. Способ получения оксидного покрытия на стали / Беспалова Ж.И., Смирницкая И.В., Храменкова А.В.; опубл. 27.04.2012. Бюл. № 12.
 90. Lee K.M., Jo J.O., Lee E.S., Yoo B., Shin D.H. Incorporation of carbon nanotubes into oxide layer on 7075 alloy by Plasma Electrolytic Oxidation // Journal of The Electrochemical Society. – 2011. – V. 158, № 10. – P. 325–328.
 91. Рамазанова Ж.М., Мамаев А.И.. Получение износостойких, функциональных оксидных покрытий на сплавах алюминия методом микродугового оксидирования // Физика и химия обработки материалов. 2002. – № 2. –С. 67–69.
 92. Гнеденков С.В., Машталяр Д.В., Минаев А.Н. Влияние условий

- обработки ультрадисперсным политетрафторэтиленом на свойства композиционных покрытий // Коррозия: материалы, защита. 2009. – № 7. – С. 32–36.
93. Patent US № 5980723. Electrochemical deposition of a composite polymer metal oxide / Runge-Marchese J.M., McNallan M.; 1999.
94. Yan F., Xue G., Chen J., Lu Y. Preparation of a conducting polymer/ferromagnet composite film by anodic-oxidation method // Synthetic Metals. – 2001. – V. 123. – P. 17–20.
95. Патент РФ. № 2449061. Способ получения покрытия из оксидов металлов на стали / Беспалова Ж.И., Смирницкая И.В., Храменкова А.В.; опубл. 27.04.2012. Бюл. № 12.
96. Liang J., Wang P., Hu L., Hao J. Tribological properties of duplex MAO/DLC coatings on magnesium alloy using combined microarc oxidation and filtered cathodic arc deposition // Science Engenering. – 2007. – V. 454. – P. 164.
97. Malyshev V.N., Zorin K.M. Features of microarc oxidation coatings formation technology in slurry electrolytes // Applied Surface Science. – 2007. – T. 254. – С. 1511–1516.
98. Патент РФ № 2038428. Электролит микродугового оксидирования алюминия и его сплавов / Малышев В.Н.; Булычев С.И.; Малышева Н.В.; опубл. 27.06.1995.
99. Малышев В.Н., Зорин К.М. Формирование керамических покрытий методом микродугового оксидирования в электролитах-суспензиях // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2006. – Т. 23, № 11. – С. 34–39.
100. Патент РФ № 2250937. Способ получения покрытий / Казанцев И.А., Скачков В.С.; опубл. 27.04.2005.
101. Патент РФ № 2367727. Электролитический способ нанесения защитных и электроизоляционных покрытий / Точенюк Д.А., Васильев А.Ф., Фармаковский Б.В., Щербинин В.Ф.; опубл. 20.09.2009.
102. Рамазанова Ж.М., Бутягин П.И., Мирошников Д.Г. Формирование

функциональных полимерных покрытий на деталях оборудования нефтяной промышленности // Материалы научно-практической конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий», 3-4 октября, Томск, 2000. – Т.1. – С. 133–135.

103. Патент РФ №2046157. Способ микродугового оксидирования вентильных металлов / Рамазанова Ж.М., Савельев Ю.А., Мамаев А.И.; опубл. 20.10.1995.
104. Патент РФ №2122605. Способ наполнения анодных оксидных покрытий на алюминиевых сплавах / Фомичев А.М., Малышева Н.С., Индерейкина Е.А., Гайдуков А.В.; опубл. 27.11.1989.
105. Wang H.H., Li X.R., Fei G.Q., Mou J. Synthesis, morphology and rheology of core-shell silicone acrylic emulsion stabilized with polymerisable surfactant // Express Polymer Letters. – 2010. – V.4, № 11. – P. 670–680.
106. Справочник металлиста / под ред. Рахштадта А.Г., Брострема В.А. М.: Машиностроение, 1976. – 720 с.
107. Грилихес С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов. Л.: Машиностроение, 1977. – 112 с.
108. Адамсон А. Физическая химия поверхности. М.: Мир, 1979. – 275 с.
109. Vanus E.D., Ulla M.A., Miry E.E., Milt V.G. Co, Ba, K/ZrO₂ coated onto metallic foam (AISI 314) as a structured catalyst for soot combustion: Catalytic activity and Stability // Applied Catalyses A: General. – 2011. – V. 393. – P. 9–16.
110. Cebollada P.A.R., Garcia-Bordeje E. Optimisation of physical properties of gamma-alumina coating microreactors used for the growth of a carbon nanofiber layer // Chemical Engineering Journal. – 2009. – V. 149. N. 1-3. – P. 447–454.
111. Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А., Недозоров П.М., Яровая Т.П., Чигринова Н.М. Получение оксидных слоев с политетрафторэтиленом или графитом на сплавах алюминия и титана плазменно-электролитическим оксидированием // Журнал прикладной химии. –

2012. – Т. 85, № 8. – С. 1201–1207.
112. Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А., Недозоров П.М., Яровая Т.П., Авраменко В.А., Цветников А.К., Сергиенко В.И. Гибридные политетрафторэтилен-оксидные покрытия на алюминии и титане, сформированные методом плазменно-электролитического оксидирования // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2013. – Т. 49, № 1. – С. 95–103.
113. Патент РФ №2483144. Способ получения композитных полимер-оксидных покрытий на вентильных металлах и их сплавах / Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А., Яровая Т.П., Недозоров П.М.; опуб. 27.05.2013. Бюл. № 15.
114. Руднев В.С., Устинов А.Ю., Ваганов-Вилькинс А.А., Недозоров П.М., Яровая Т.П. Получение плазменно-электролитическим оксидированием политетрафторэтилен- или графитсодержащих оксидных слоёв на алюминии и титане и их строение // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87, № 6. – С. 1031–1036.
115. Ваганов-Вилькинс А.А. Формирование, состав и некоторые свойства анодных оксидных покрытий с политетрафторэтиленом на алюминии // Материалы Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по физике. 11–13 мая 2011, Владивосток: ДВФУ, 2011. – С. 30–31.
116. Руднев В.С., Адигамова М.В., Малышев И.В., Ваганов-Вилькинс А.А. Гетерогенные многофункциональные оксидные слои на алюминии и титане // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции с международным участием «Успехи синтеза и комплексообразования». 18–22 апреля 2011, Российский университет дружбы народов, Москва, 2011. – С. 363.
117. Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Васильева М.С., Адигамова М.В., Ваганов-Вилькинс А.А., Малышев И.В., Черных И.В. Строение и некоторые свойства многокомпонентных оксидных слоев на алюминии

и титане // Материалы 5-ого международного симпозиума «Химия и химическое образование». 12–18 сентября 2011, Владивосток: ДВФУ, 2011. – С. 50–51.

118. Ваганов-Вилькинс А.А. Оксидные покрытия с политетрафторэтиленом на алюминии и титане // Тезисы докладов VI Всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев 2012» 3-6 апреля 2012, Санкт-Петербург. – С. 205–206.
119. Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Адигамова М.В., Малышев И.В., Ваганов-Вилькинс А.А., Черных И.В. Нетрадиционные подходы формирования полиоксидных и гибридных функциональных покрытий на металлах // Тезисы докладов XIV Международной научно-технической конференции «Научоемкие технологии – 2012», 21-25 мая 2012, М: МИХТ, 2012. – С. 357.
120. Ваганов-Вилькинс А.А., Руднев В.С., Яровая Т.П. Применение электролитов суспензий-эмульсий для формирования плазменно-электролитическим методом на алюминии и титане оксидных слоёв определённого состава // Материалы международной научно-практической конференции: Фундаментальная наука и технологии - перспективные разработки 22-23 мая 2013 г. Москва том 1 с. 248-252.
121. Rudnev V.S., Vaganov-Vil'kins A.A., Nedorozov P.M., Yarovaya T.P. Polytetrafluoroethylene-Oxide Coatings on Aluminum and Titanium Formed by Plasma Electrolytic Oxidation // 2-nd International Symposium on AST 2014 June 4-6, 2014 Sapporo, Hokkaido, Japan. P. 118.
122. Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А. Строение композиционных политетрафторэтилен-оксидных покрытий на сплаве алюминия // VI международная научная конференция «Новые перспективные материалы и технологии их получения – 2014» (НПМ-2014) 16-18 сентября 2014 г. Волгоград, Россия. С. 141-142.
123. Ваганов-Вилькинс А.А., Руднев В.С. Противокоррозионные свойства,

- адгезия к основе и температурное поведение гибридных политетрафторэтилен-оксидных покрытий на сплаве алюминия // 6-ой Международный симпозиум «Химия и химическое образование». Сборник научных трудов. Владивосток: ДВФУ, 2014. – С.74–76.
124. Руднев В.С., Ваганов Вилькинс А.А., Цветников А.К., Недозоров П.М., Яровая Т.П., Курявый В.Г., Дмитриева Е.Э., Кириченко Е.А. Некоторые характеристики композитных политетрафторэтилен-оксидных покрытий на алюминиевом сплаве // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2015. – Т. 51, № 1. – С. 112–126.
125. Цветников А.К. Термоградиентный метод синтеза нано- и микродисперсных фторуглеродных материалов. Свойства и применение // Вестник ДВО РАН. – 2009, № 2. – С. 18–22.
126. Васильева М.С., Руднев В.С., Коротенко И. А., Недозоров П.М. Получение в электролитах суспензиях и исследование оксидных покрытий с соединениями марганца и никеля на титане // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2012. – Т. 48, № 1. – С. 87–96.
127. Guo J., Wang L., Wang S.C., Liang J. Xue Q., Yan F. Preparation and performance of a novel multifunctional plasma electrolytic oxidation composite coating formed on magnesium alloy // Journal of Materials Science. – 2009. – V. 44. – P. 1998–2006.
128. Guo H., An M. Effect of surfactants on surface morphology of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation // Thin Solid Films. – 2006. – V. 500. – P. 186–189.
129. Павлов А.Д., Суховерхов С.В., Цветников А.К. Использование пиролитической хроматомасс-спектрометрии для определения состава Форума и его фракций // Вестник ДВО РАН. – 2011, № 5. – С. 72–75.
130. Вовна В.И., Гнеденков С.В., Гордиенко П.С., Кузнецов М.В., Синябрюхов С.Л., Чередниченко А.И., Хрисанфова О.А. Рентгеноэлектронное исследование поверхностных слоев на титане,

полученных методом микродугового оксидирования // Электрохимия. – 1998. – Т. 34, № 10. – С. 1208–1211.

131. Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А., Устинов А.Ю., Недозоров П.М. Углерод в оксидных слоях, формируемых действием электрических разрядов // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – Т.47, № 3. – С. 277–285.
132. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. – 376 с.
133. Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Курявый В.Г. Микрогранулы на поверхности анодных пленок // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т.45, № 1. – С. 75–77.
134. Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Тырина Л.М., Wybornova S., Staedler Tosten, Васильева М.С. Организация поверхности многокомпонентных оксидных покрытий на титане // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т.45, № 6. – С. 627–630.
135. Лысенко А.Е., Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А. О термоустойчивости плазменно-электролитических анодных плёнок на алюминии и титане // Коррозия: материалы, защита. – 2008, № 3. – С. 25–29.
136. Matykina E., Arrabal R., Monfort F., Thompson G.E. Incorporation of zirconia into coatings formed by DC plasma electrolytic oxidation of aluminium in nanoparticle suspensions // Applied Surface Science. – 2008. – V. 5. – P. 2830–2839.

Список сокращений и обозначений

- ПЭО – плазменно-электролитическое оксидирование
- ПАВ – поверхностно активные вещества
- РЭС – рентгеноэлектронная спектроскопия
- СЭМ – электронная сканирующая микроскопия
- РСА – рентгеноспектральный анализ
- РФА – рентгенофазовый анализ
- ПТФЭ – политетрафторэтилен
- РРy – полипиррол
- ИК–спектроскопия – инфракрасная спектроскопия
- ПЭНД – полиэтилен низкого давления
- AS – алюмосиликат ($\text{SiO}_2+8-12\% \text{Al}_2\text{O}_3$)
- HV – твердость по Виккерсу
- УФС – усредненный фракционный состав
- НТФ – низкотемпературная фракция
- ВТФ – высокотемпературная фракция
- УПТФЭ – ультрадисперсный политетрафторэтилен
- АСМ – атомная силовая микроскопия
- ТО – термическая обработка
- ЭЭС – эквивалентные электрические схемы
- ГП – гибридные покрытия
- R – электрическое сопротивление
- Q – аналог геометрической емкости
- УЗ – ультразвук

Лист благодарностей

Выражаю благодарность всей лаборатории плазменно-электролитических процессов, особенно научному руководителю д.х.н. *Рудневу В.С.* за ценные дискуссии, обсуждения, постановку задач исследований.

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

- измерение шероховатости покрытий с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа к.х.н. *Дмитриевой Е.Э.*
- съемки рентгенограмм покрытий и определение кристаллических фаз в их составе проведены сотрудниками группы рентгеноструктурного анализа под руководством старшего научного сотрудника, к.х.н. *Кайдаловой Т.А.*
- определение элементного состава покрытий методом микрозондового анализа выполнено к.х.н. *Недозоровым П.М.*
- определение состава покрытий методом рентгеноэлектронной спектроскопии выполнено д.ф.-м.н., профессором *Устиновым А.Ю.*
- информация о распределении элементов по отдельным морфологическим образованиям поверхности, снимки поверхности высокого разрешения получены к.х.н., с.н.с. *Курявым В.Г.*
- измерение электрокинетического потенциала частиц выполнено д.х.н. *Братской С.Ю.*
- обсуждение и анализ данных к.х.н. *Папыновым Е.К.*
- предоставлена силоксан-акрилатная эмульсия д.х.н. *Авраменко В.А.*
- предоставлен порошок ПТФЭ к.х.н. *Цветниковым А.К.*