

На правах рукописи

МАШТАЛЯР ДМИТРИЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ

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

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Владивосток – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институте химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

Научный консультант: член-корреспондент РАН, профессор, доктор
химических наук

Гнеденков Сергей Васильевич

Официальные оппоненты: **Крит Борис Львович**

доктор технических наук, доцент
ФГБОУ ВО «Московский авиационный
институт (национальный исследовательский
университет)», профессор кафедры
«Технологии производства приборов и
информационных систем управления
летательных аппаратов»

Криштал Михаил Михайлович

доктор физико-математических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный
университет», ректор

Вознесенский Сергей Серафимович

доктор физико-математических наук
ФГБУН Институт автоматики и процессов
управления ДВО РАН, зав. лабораторией
физических методов мониторинга природных и
техногенных объектов

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии твердого
тела Уральского отделения Российской
академии наук, г. Екатеринбург

Защита состоится «__»_____2020 г. в «__» часов на заседании
диссертационного совета Д 005.020.01 при Институте химии ДВО РАН по
адресу: г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, ИХ ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке
ДВО РАН.

Автореферат разослан «__»_____2020 г.

Автореферат размещен на сайте ВАК РФ «__»_____2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета к.х.н.

О.В. Бровкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

Метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО), один из наиболее перспективных видов поверхностной обработки изделий из металлов и сплавов, получивший значительное теоретическое и практическое развитие за последние десятилетия, позволяет формировать многофункциональные керамикоподобные коррозионно-, износо-, теплостойкие, диэлектрические, а также декоративные покрытия. В результате действия плазменных микрозарядов формируется слой покрытия, состоящий из окисленных форм элементов обрабатываемого сплава и составляющих электролита. Такие покрытия могут служить подходящей основой для создания композиционных слоев, включающих в свой состав химически стойкие функциональные материалы. В рамках общей проблемы защиты металлов и сплавов с помощью композиционных покрытий (КП) ключевые экспериментальные изыскания в диссертации сфокусированы на двух основных направлениях, открывающих пути для создания новых технологий: формирование КП непосредственно в процессе поляризации с использованием неорганических наноматериалов и формирование КП с помощью последующей обработки предварительно полученного ПЭО-слоя фторорганическими

материалами. Разработка новых современных способов модификации поверхности и совершенствование существующих подходов к формированию на поверхности магниевых, титановых и алюминиевых сплавов композиционных покрытий позволят расширить области практического применения этих функциональных и конструкционных материалов в различных отраслях промышленности (в судостроении, самолето- и ракетостроении, энергетике, химической промышленности, медицине).

Степень разработанности темы исследования. В настоящее время существуют различные способы и методы защиты этих сплавов, однако, как показал анализ литературных источников, при наличии большого количества публикаций, посвященных проблеме формирования защитных покрытий, чрезвычайно мало систематизированных результатов и обобщений по использованию наноразмерных порошков оксидов кремния и циркония, нитрида титана, а также фторорганических соединений с целью формирования многофункциональных КП. Применение таких поверхностных слоев позволило бы не только повысить эксплуатационные характеристики обрабатываемых конструкционных материалов, но и расширить область их применения.

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

Целью данной диссертационной работы является разработка физико-химических основ модификации поверхности магниевых и титановых сплавов с научным обоснованием эффективности способов формирования композиционных покрытий, обладающих комплексом практически важных характеристик, с использованием метода плазменного электролитического оксидирования и наноразмерных неорганических и фторорганических материалов, во взаимосвязи с условиями получения поверхностных слоев, их составом и физико-химическими свойствами.

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

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

Научная новизна:

- разработаны физико-химические основы формирования композиционных покрытий на сплаве магния МА8 методом плазменного электролитического оксидирования в электролитах, содержащих наночастицы оксида циркония, оксида кремния, композита на их основе и нитрида титана, что обеспечивает улучшение механических и коррозионных характеристик обрабатываемого материала; установлено влияние химического состава и концентрации наночастиц, вводимых в электролит, на режим поляризации, морфологические особенности, электрохимические и механические свойства полученных слоев;
- установлен механизм формирования покрытий на магниевых и титановых сплавах, изучена зависимость между условиями нанесения фторполимерной компоненты, морфологией, составом и электрохимическими, гидрофобными, механическими свойствами коррозионностойких и антифрикционных композиционных покрытий, получаемых с использованием метода плазменного электролитического оксидирования и суспензий ультрадисперсного политетрафторэтилена;
- установлена взаимосвязь между условиями получения и физико-химическими свойствами композиционных полимерсодержащих покрытий, формируемых на магниевом сплаве МА8 с использованием плазменного электролитического оксидирования и с

последующей обработкой теломерными дисперсиями в различных растворителях, фторпарафинами различного фракционного состава.

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

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

Теоретическая и практическая значимость:

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

Результаты исследования послужили основой для создания и практической реализации технологии формирования защитных композиционных покрытий на магниевых и титановых сплавах с использованием различных неорганических наноразмерных и фторорганических материалов. Разработанные способы модификации поверхности расширяют область практического применения материалов, в частности в авиации, судостроении, имплантационной хирургии.

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

В качестве **объектов исследования** были выбраны композиционные покрытия на магниевых и титановых сплавах, получаемые на основе ПЭО-слоев. В работе использовались следующие основные **методы** исследования: электрохимические, рентгенофазовый и термогравиметрический анализ, электронный зондовый микроанализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ультрамикротвердометрия, трибометрия, оценки смачиваемости поверхности.

Основные положения, выносимые на защиту:

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

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

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

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

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

Апробация работы

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

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

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

Личный вклад автора. Автору диссертации принадлежит решающая роль в определении направлений исследований, выборе и реализации экспериментальных подходов, интерпретации, обобщении результатов и написании статей.

Экспериментальные работы выполнены лично автором и под руководством автора совместно с коллегами по Институту. Синтез частиц оксидов циркония, кремния и композитов на их основе проведен к.т.н. А.В. Самохиным под руководством академика Ю.В. Цветкова (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук). Синтез растворов теломеров тетрафторэтилена выполнен под руководством д.х.н. Д.П. Кирюхина (Институт проблем химической физики Российской академии наук). Оценка клеточного отклика формируемых покрытий проведена под руководством заведующей центральной научно-исследовательской лабораторией д.б.н. Н.Г. Плеховой (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Тихоокеанский государственный медицинский университет Министерства здравоохранения Российской Федерации (ФГБОУ ВО ТГМУ Минздрава России)). Влияние биоактивных покрытий на поверхности титановых и магниевых имплантатов на процесс сращения перелома (образования костной мозоли) оценено под руководством д.м.н., проф. В.А. Невзоровой (Институт терапии и инструментальной диагностики ФГБОУ ВО ТГМУ Минздрава России).

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах: 5 (Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений), 11 (Физико-химические основы химической технологии).

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

Диссертационная работа является результатом исследований, выполняемых в соответствии с плановой тематикой Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии ДВО РАН по теме «Направленный синтез и исследование строения и свойств новых веществ, материалов и покрытий (включая наноразмерные) для морских технологий и техники и различного функционального назначения» № 01.2014.59476. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 14-33-00009), Российского фонда фундаментальных исследований (грант 11-03-98513-р_восток_a), грантов Президента РФ (МК-2246.2009.3, НШ-

498.2012.3), Министерства науки и образования РФ (контракт № 02.G25.31.0035-225 от 12.02.2013), проектов конкурса ДВО РАН (12-I-ОХНМ-01, 12-I-П8-07, 12-I-П24-13, 12-II-СО-04-013, 09-III-B-04-121, 10-III-B-04-064, 11-III-B-04-060, 12-III-B-04-049, 13-III-B-04-048, 14-III-B-04-072).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** кратко обоснована актуальность выбранной темы исследования, сформулирована цель работы, показаны ее научная новизна и практическая значимость, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе дан критический литературный обзор по наиболее существенным положениям применения наноразмерных неорганических и фторорганических материалов для формирования композиционных покрытий с использованием технологии плазменного электролитического оксидирования. Анализ литературных данных показал, что, несмотря на активное развитие технологии ПЭО для нанесения многофункциональных покрытий на поверхность сплавов магния, алюминия и титана, чрезвычайно мало систематизированных результатов и обобщений по применению с этой целью наноразмерных неорганических и фторорганических материалов. Показана перспективность введения в композиционные покрытия наночастиц оксидов, нитридов и политетрафторэтилена.

В этой связи представляется целесообразной разработка новых способов формирования и восстановления на титановых, алюминиевых и магниевых сплавах многофункциональных, в том числе композиционных, покрытий на базе метода ПЭО с применением различных наноразмерных неорганических (оксидов циркония и кремния, композита на их основе и нитрида титана) и фторорганических (УПТФЭ, растворов теломеров ТФЭ и фторпарафинов) соединений, во взаимозависимости с морфологией, составом, электрохимическими, трибологическими свойствами получаемых защитных слоев.

Во второй главе описано используемое в рамках данной исследовательской работы экспериментальное оборудование, определены объекты и методы исследования, в частности способы получения электролитических систем, методы формирования базовых и композиционных покрытий на поверхности сплавов магния МА8, МА14, МА20, титана ВТ1-0 и его сплавов ЗМ, 19, ВТ6. Описан комплекс научного оборудования для определения параметров стабильности суспензий, а также для анализа состава, морфологических, электрохимических и механических особенностей получаемых слоев;

способы исследования покрытий методами профилометрии, а также сканирующей электронной и оптической микроскопии; изложены методики проведения коррозионных исследований методами потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии, способы изучения микротвердости, трибологических и адгезионных свойств, смачиваемости и биоактивности.

В третьей главе приведены результаты исследований, направленных на формирование композиционных ПЭО-покрытий с использованием наночастиц ZrO_2 и SiO_2 , композита на их основе и TiN.

Для достижения поставленных в работе целей были разработаны электролитические системы с содержанием наноразмерных материалов. Установлено, что добавление анионного поверхностно-активного вещества и 3-кратная ультразвуковая обработка суспензии приводят к уменьшению размеров агломератов и гидродинамического диаметра частиц и обеспечивают значение ζ -потенциала ниже -30 мВ, что обуславливает седиментационную устойчивость электролитических систем и способствует интенсивному внедрению наноразмерных частиц в материал покрытия.

Композиционные ПЭО-покрытия, содержащие наночастицы ZrO_2 , SiO_2

В качестве базового выбран электролит, содержащий фторид и силикат натрия. Концентрация наночастиц в рабочем электролите составляла 1, 2, 3 и 4 г/л. Композиционные ПЭО-покрытия, полученные в электролитах, содержащих 4 г/л наночастиц ZrO_2 и SiO_2 , обозначены следующим образом ПЭО(Z4) и ПЭО(S4) соответственно.

Анализ топографии поверхности показал, что увеличение концентрации нанопорошков в электролите приводит к нелинейному изменению параметров шероховатости. Наблюдается выраженный экстремум (максимум) параметров шероховатости поверхности при концентрации 4 г/л наночастиц ZrO_2 и SiO_2 в электролите (ПЭО(Z4)- и ПЭО(S4)-покрытия).

Методами рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновского флуоресцентного анализа установлено, что внедрение наночастиц происходит по инертному варианту. Цирконий и кремний находятся в окисленном состоянии: ZrO_2 и SiO_2 соответственно. Определена неоднородность состава композиционного ПЭО-покрытия. Наибольшая концентрация наночастиц сосредоточена на поверхности и в приповерхностных слоях. Формирование КП в электролитах, содержащих 4 г/л частиц, приводит к увеличению концентрации кремния до 27,9 масс. %,

по сравнению с 18,5 масс. % для ПЭО-покрытия в исходном электролите, и количества циркония до 1,7 масс. %.

Из анализа поляризационных кривых следует вывод о существенном положительном влиянии слоя, сформированного с помощью наноразмерных материалов, на коррозионные свойства образцов из магниевого сплава. Токи свободной коррозии (I_c) для образцов с ПЭО-покрытиями, содержащими наночастицы, снизились в 1,5–2 раза по сравнению с исходным (таблица 1). Поляризационное сопротивление (R_p) для ПЭО-покрытия, полученного при концентрации 4 г/л частиц ZrO_2 , увеличивается более чем в 2 раза по сравнению с базовым. Основными причинами повышения защитных свойств покрытий с наночастицами можно считать меньшую пористость КП и меньшую развитость его поверхности.

Таблица 1. Основные коррозионные характеристики и микротвердость, износ ПЭО-покрытий, полученных в электролитах с наночастицами ZrO_2 , SiO_2

Вид покрытия	I_c , А/см ²	R_p , Ом·см ²	E_c , В	H_μ , ГПа	P , мм ³ /(Н·м)
Базовое ПЭО-покрытие	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^5$	-1,52	$2,1 \pm 0,3$	$(5,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$
ПЭО(Z4)	$5,3 \cdot 10^{-8}$	$4,9 \cdot 10^5$	-1,42	$4,2 \pm 0,8$	$(4,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$
ПЭО(S4)	$8,2 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^5$	-1,50	$3,8 \pm 0,2$	$(2,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$

Покрытия, в состав которых входят наночастицы ZrO_2 , SiO_2 , улучшают механические свойства модифицируемых поверхностных слоев (таблица 1). Выявлено, что слои, содержащие наночастицы, тверже, чем ПЭО-покрытия, сформированные в базовом электролите ($H_\mu = 2,1$ ГПа). Наилучший результат показали ПЭО(Z4)-покрытия, значение микротвердости для них увеличилось до 4,2 ГПа (в 2 раза). Это связано с морфологией поверхностного слоя. Значение модуля Юнга для ПЭО(Z4)-покрытий также максимально, что говорит о большей устойчивости их к растяжению и сжатию в области упругой деформации.

Тенденция положительного влияния внедрения исследуемых наноматериалов в состав покрытий на их механические свойства выявляется и при анализе износа (P) покрытий (таблица 1). Износ покрытий, содержащих наночастицы, меньше, чем у образцов, полученных без наночастиц. ПЭО(Z4)-покрытие имеет величину шероховатости близкую к таковой базового слоя, но бóльшую микротвердость, благодаря чему выдерживает большее (в 1,4 раза) количество циклов нагрузки по сравнению с базовым ПЭО-слоем. Наблюдается неравномерный абразивный износ трущейся пары,

сопровождающийся выносом продуктов износа из канавки и их накоплением по ее краям. Следует отметить, что угол наклона кривой значений коэффициента трения для покрытий, полученных в электролитах с наночастицами, меньше, чем для базового ПЭО-покрытия. Данный факт связан с различной морфологией и химическим составом исследуемых покрытий.

Композиционные ПЭО-покрытия, содержащие наночастицы композита ZrO_2/SiO_2

Наночастицы композита ZrO_2/SiO_2 , благодаря высокой химической стабильности и механическим свойствам диоксида циркония и диоксида кремния, являются перспективным материалом для модификации поверхности с целью улучшения характеристик обрабатываемых металлов и сплавов.

Основываясь на полученных результатах по композиционным ПЭО-покрытиям, содержащим отдельно наночастицы ZrO_2 и SiO_2 , в данной работе дополнительно исследованы покрытия, формируемые плазменным электролитическим окислением с использованием частиц композита ZrO_2/SiO_2 . Изучены свойства покрытий, сформированных на магниевом сплаве МА8 в электролитах, содержащих частицы с концентрацией: 2 г/л – ПЭО(ZS2); 4 г/л – ПЭО(ZS4); 6 г/л – ПЭО(ZS6).

Анализ результатов сканирующей электронной микроскопии выявил разницу в морфологических особенностях поверхности покрытий, полученных в электролитах без и с различным содержанием наночастиц ZrO_2/SiO_2 . На поверхности покрытий, содержащих наночастицы, наблюдаются «новообразования», которые являются следствием вплавления агломератов частиц в материал покрытия в процессе ПЭО. Анализ результатов ЭДС подтверждает наличие в данных областях циркония (рисунок 1), как одного из элементов используемого в составе электролита порошка. Кремний в данном случае внедряется в покрытие не только из твердой фазы, но и из водного раствора электролита.

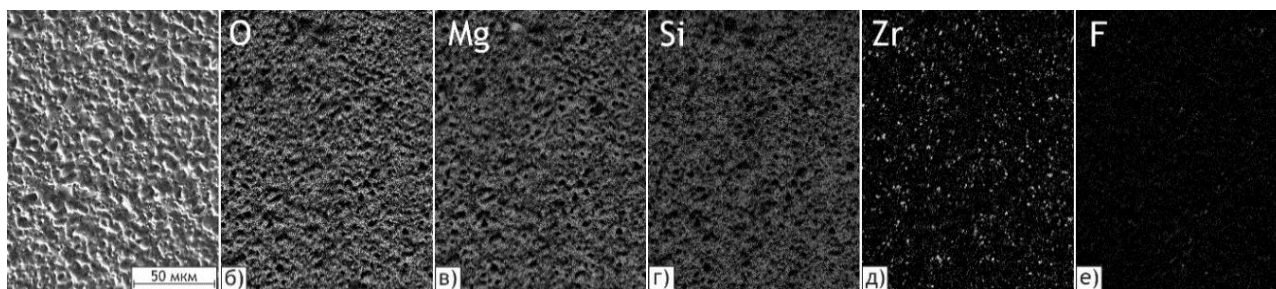


Рисунок 1 – СЭМ-изображение ПЭО-покрытия, сформированного в электролите с концентрацией частиц ZrO_2/SiO_2 6 г/л, и карты распределения элементов

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии подтверждается внедрение композитных частиц в поверхностные оксидные слои. Из анализа данных РФЭС (таблица 2) установлено, что в верхнем слое образца кремний находится в основном в окисленном состоянии (SiO_2), однако часть кремния может быть в менее окисленном виде (SiO). Для определения количественного и качественного элементного состава верхний слой покрытия был удален Ag^+ травлением. После этого наблюдалось существенное увеличение содержания основных элементов (таблица 2).

Таблица 2. Энергия связи электронов и концентрация основных элементов (в скобках) поверхностного слоя ПЭО(ZS4)-покрытия

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

Согласно данным элементного анализа (таблица 3), при увеличении концентрации наночастиц $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ в электролите наблюдается монотонный рост содержания кремния и циркония в покрытиях.

Таблица 3. Элементный состав исследуемых ПЭО-покрытий

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

Морфология поверхностных слоев, полученных в электролитах с наночастицами, существенно отличается от морфологии ПЭО-покрытий, сформированных в электролите без наночастиц. Изучение топографии поверхности (таблица 4) показало, что увеличение концентрации нанопорошка $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ вызывает нелинейное изменение параметров шероховатости R_a и R_z . Выраженный экстремум параметров шероховатости наблюдается при концентрации 4 г/л наночастиц $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ в электролите.

Таблица 4. Параметры морфологии поверхности исследуемых образцов с ПЭО-покрытиями, полученными в электролите без наночастиц и с наночастицами ZrO_2/SiO_2

Вид ПЭО-покрытия	R_a , мкм	R_z , мкм	Толщина, мкм
Базовое	$0,75 \pm 0,10$	$3,9 \pm 0,6$	19 ± 2
ПЭО(ZS2)	$0,86 \pm 0,05$	$4,5 \pm 0,5$	20 ± 3
ПЭО(ZS4)	$0,91 \pm 0,10$	$4,8 \pm 0,7$	23 ± 3
ПЭО(ZS6)	$0,86 \pm 0,08$	$4,3 \pm 0,5$	24 ± 4

Анализ поляризационных кривых позволяет говорить о существенном влиянии наноразмерного композита ZrO_2/SiO_2 в составе электролита на антикоррозионные свойства получаемых покрытий. Все образцы, содержащие наночастицы, демонстрируют увеличение поляризационного сопротивления и снижение плотности тока коррозии по сравнению с базовым ПЭО-слоем (таблица 5), за исключением образца, полученного в электролите с концентрацией ZrO_2/SiO_2 6 г/л. Наилучший результат показали покрытия, сформированные в электролите с концентрацией частиц 4 г/л. Плотность тока коррозии для них снизилась более чем в 3 раза по сравнению с базовым ПЭО-покрытием.

Таблица 5. Основные коррозионные характеристики, микротвердость, критические нагрузки и износ образцов из магниевого сплава МА8 с покрытиями

Вид ПЭО-покрытия	R_p , Ом·см ²	I_c , А/см ²	E_c , В	H_μ , ГПа	L_{c2} , Н	L_{c3} , Н	P , мм ³ /(Н·м)
Базовое	$1,3 \cdot 10^5$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	-1,57	$2,1 \pm 0,3$	$7,3 \pm 0,3$	$12,2 \pm 1,2$	$(4,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$
ПЭО(ZS2)	$2,2 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	-1,49	$2,5 \pm 0,3$	$7,4 \pm 0,5$	$12,8 \pm 1,0$	$(3,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
ПЭО(ZS4)	$4,5 \cdot 10^5$	$0,7 \cdot 10^{-7}$	-1,53	$3,1 \pm 0,5$	$7,2 \pm 0,4$	$13,6 \pm 1,3$	$(3,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
ПЭО(ZS6)	$1,5 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	-1,55	$2,6 \pm 0,4$	$6,7 \pm 0,4$	$15,8 \pm 1,2$	$(3,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$

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

Помимо химической стойкости, SiO_2 и ZrO_2 обладают высокой твердостью и прочностью, поэтому они используются для модификации поверхности с целью улучшения механических характеристик.

Из анализа результатов динамической микротвердометрии (таблица 5) следует, что с увеличением концентрации нанопорошка в электролите возрастает микротвердость покрытия. Это связано с наличием твердых наноматериалов в ПЭО-матрице, вызывающем эффект упрочнения. При этом максимальные значения микротвердости слоев достигаются при концентрации наночастиц 4 г/л ($H_{\mu} = 3,1 \pm 0,5$ ГПа) – выше, чем у покрытий, сформированных в базовом электролите ($H_{\mu} = 2,1 \pm 0,3$ ГПа).

Для покрытий с концентрацией наночастиц 4 г/л нагрузка L_{c2} , при которой наблюдается нарушение адгезионной прочности покрытий, изменяется незначительно по сравнению с базовым покрытием, но в то же время увеличивается нагрузка L_{c3} , при которой индентор достигает металлической подложки (таблица 5). Увеличение значения параметра L_{c3} обусловлено утолщением покрытий, формируемых в электролитах с частицами ZrO_2/SiO_2 , по сравнению с базовым ПЭО-слоем. Повышение концентрации наночастиц в электролите до 6 г/л приводит к значительному снижению прочности адгезии, о чем свидетельствует снижение нагрузки L_{c2} . Данный факт может быть обусловлен неравномерным сцеплением ПЭО-покрытия с основой из-за большего количества внедренных наночастиц на границе гетерооксидный слой / подложка.

В отличие от других характеристик, в испытаниях износостойкости (таблица 5) наилучшие значения ($3,2 \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н·м)) продемонстрировали образцы, полученные в электролите с концентрацией частиц 6 г/л, – снижение износа в 1,3 раза по сравнению с базовым ПЭО-покрытием ($4,3 \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н·м)). Таким образом, с увеличением концентрации частиц в электролите снижается износ покрытий. Данный эффект можно объяснить повышением твердости и толщины покрытий. По износостойкости ПЭО-покрытия, полученные в электролитах с композитом ZrO_2/SiO_2 , отличаются от гетерооксидных слоев, содержащих наночастицы ZrO_2 и/или SiO_2 . В основном они занимают промежуточное положение, уступая поверхностным слоям с оксидом циркония и превосходя покрытия с оксидом кремния.

Композиционные ПЭО-покрытия, содержащие наночастицы TiN

Помимо оксидных частиц, в работе было установлено и изучено влияние концентрации наночастиц нитрида титана, вводимых в электролит, на режим поляризации, морфологические особенности, электрохимические и механические свойства полученных слоев. ПЭО-покрытия, полученные в электролитах, содержащих соответствующую концентрацию наночастиц TiN, обозначены следующим образом: 1 г/л – ПЭО(Т1); 2 г/л – ПЭО(Т2); 3 г/л – ПЭО(Т3); 4 г/л – ПЭО(Т4).

Анализ данных сканирующей электронной микроскопии выявил различия в морфологии поверхности (рисунок 2а,в) и строении поперечных шлифов (рисунок 2б,г) покрытий, полученных в электролитах без наночастиц TiN и с различным их содержанием (от 1 до 4 г/л). При концентрации TiN 2 г/л и выше наблюдаются «новообразования» на поверхности (рисунок 2д), обусловленные вплавлением агломератов частиц в материал покрытия в процессе ПЭО. Кроме того, увеличение концентрации наночастиц в электролите приводит к уменьшению среднего размера пор и увеличению параметра шероховатости поверхности R_a (таблица 6).

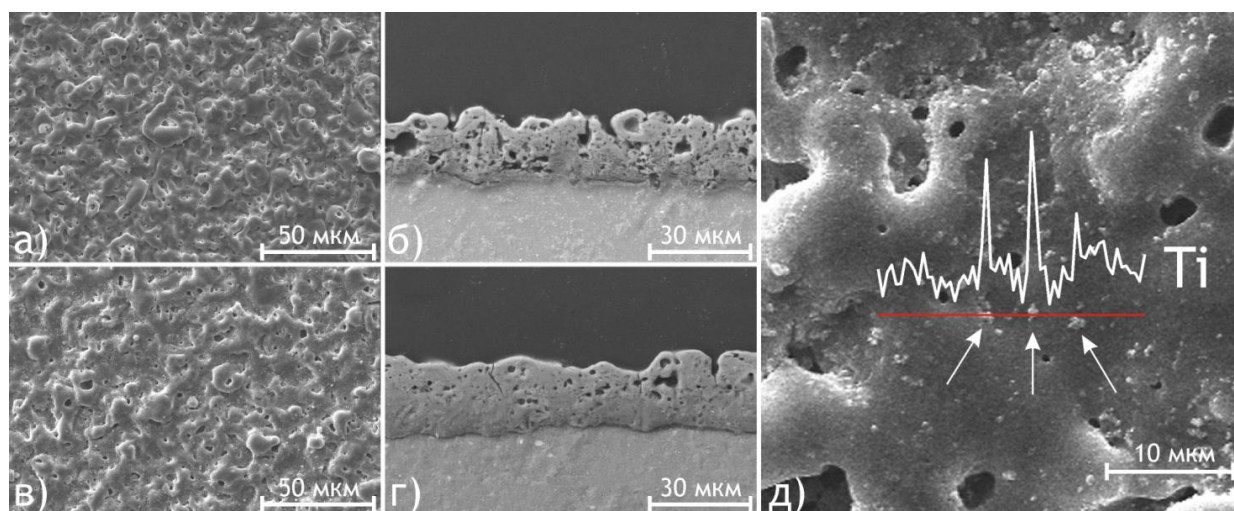


Рисунок 2 – СЭМ-изображения поверхности и поперечных шлифов покрытий, полученных в электролите без наночастиц (а и б) и с наночастицами TiN при концентрации 4 г/л (в, г, д)

Таблица 6. Зависимость пористости и шероховатости покрытий от концентрации наночастиц TiN в силикатно-фторидном электролите

Вид ПЭО-покрытия	Пористость, %		R_a , мкм	Толщина покрытия, мкм	Средний размер пор (по поперечному сечению), мкм
	Поверхность	Поперечное сечение			
Базовое	$5,0 \pm 0,4$	$16,8 \pm 2$	$0,75 \pm 0,10$	20 ± 2	1,5
ПЭО(T1)	$4,7 \pm 0,4$	$14,0 \pm 1,7$	$0,89 \pm 0,07$	19 ± 4	1,6
ПЭО(T2)	$4,5 \pm 0,4$	$13,5 \pm 1,9$	$0,94 \pm 0,08$	21 ± 3	1,3
ПЭО(T3)	$4,1 \pm 0,4$	$12,2 \pm 1,8$	$1,5 \pm 0,3$	20 ± 3	1,1
ПЭО(T4)	$3,9 \pm 0,3$	$11,9 \pm 1,6$	$1,7 \pm 0,2$	21 ± 3	1,1

Из анализа профилей поверхности образцов (рисунок 3) следует, что введение в базовый электролит наночастиц обуславливает монотонное повышение шероховатости и

развитости поверхности, а также влияет на количество и размер впадин и выступов. Для всех видов покрытий наблюдается превышение значений высоты пика над значениями глубины впадины, в отличие от базового покрытия. Это объясняется заполнением наночастицами пор покрытия в процессе электрофоретического воздействия.

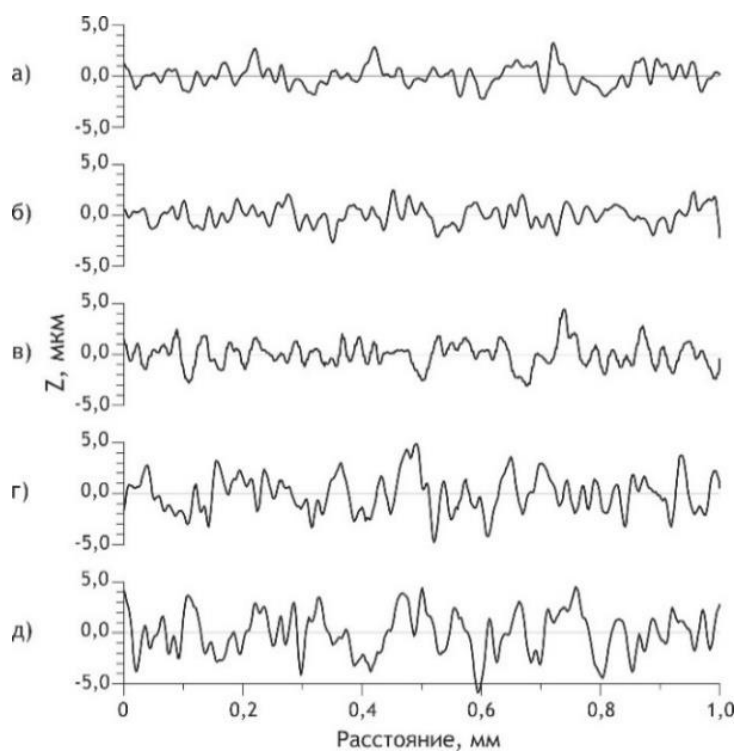


Рисунок 3 – Типичные профили рельефа поверхности образцов с покрытиями, полученными в электролите без наночастиц (а) и с наночастицами TiN в различной концентрации (г/л): 1 (б), 2 (в), 3 (г), 4 (д)

Анализ поляризационных кривых обнаруживает для покрытий, сформированных в электролитах с наночастицами TiN, снижение поляризационного сопротивления R_p по сравнению с базовым ПЭО-слоем от 3,1 до 11,7 раза в зависимости от концентрации TiN в электролите (таблица 7). Основной причиной снижения R_p покрытий с наночастицами является высокая электрическая проводимость нитрида титана (удельное сопротивление TiN составляет $4 \cdot 10^{-7}$ Ом·м). Вместе с тем покрытие выполняет защитные функции, снижая ток коррозии и увеличивая поляризационное сопротивление на 2 порядка по сравнению со сплавом магния без покрытия.

На основе анализа результатов динамической микротвердометрии (таблица 7) заключаем, что слои с наночастицами достигают значения микротвердости H_μ более чем в 2 раза выше, чем покрытия, сформированные в базовом электролите: $4,5 \pm 0,5$ ГПа против $2,1 \pm 0,3$ ГПа.

Таблица 7. Основные коррозионные и механические характеристики образцов с покрытиями, полученными в исследуемых электролитах

Концентрация частиц TiN, г/л	R_p , Ом·см ²	I_c , А/см ²	E_c , В	H_μ , ГПа	L_{c2} , Н	L_{c3} , Н	P , мм ³ /(Н·м)
0 (ПЭО-покрытие)	$7,1 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	-1,37	$2,1 \pm 0,3$	$8,4 \pm 0,9$	$11,0 \pm 1,5$	$(4,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$
1	$2,3 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	-1,44	$2,2 \pm 0,3$	$8,6 \pm 0,8$	$15,6 \pm 1,7$	$(2,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
2	$2,1 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	-1,45	$4,5 \pm 0,5$	$10,1 \pm 1,1$	$19,1 \pm 1,3$	$(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
3	$1,7 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	-1,47	$4,2 \pm 0,5$	$10,5 \pm 0,9$	$20,4 \pm 1,9$	$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$
4	$6,0 \cdot 10^4$	$7,9 \cdot 10^{-7}$	-1,50	$3,7 \pm 0,3$	$9,3 \pm 1,0$	$17,9 \pm 1,6$	$(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$

С увеличением концентрации наночастиц нитрида титана в электролите до 3 г/л монотонно увеличивается нагрузка L_{c2} (таблица 7), при которой наблюдается нарушение адгезионной прочности покрытия, а также нагрузка L_{c3} , при которой происходит процарапывание покрытия до подложки (пластическое истирание пленки до металла). Концентрация наночастиц нитрида титана 4 г/л в электролите приводит к некоторому снижению прочностных характеристик формируемых в нем ПЭО-покрытий, что связано с образованием агломератов частиц и снижением адгезивной прочности.

Данные трибологических испытаний выявляют тенденцию положительного влияния внедрения наночастиц нитрида титана в состав покрытий на их механические свойства. Износ покрытий, содержащих наночастицы, меньше, чем у образцов без наночастиц (таблица 7). Фиксируется линейное снижение параметров износа КП, полученных в электролитах с концентрацией наночастиц TiN до 3 г/л. С увеличением концентрации нанопорошка возрастает агломерация частиц, что приводит к увеличению их количества в ПЭО-покрытии и, как следствие, уменьшению прочностных характеристик и износостойкости.

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

Определены оптимальные составы используемых при плазменном электролитическом оксидировании электролитов, включая концентрацию наночастиц, для формирования покрытий, обладающих наилучшими защитными свойствами. Покрытия, в

состав которых входят наночастицы оксида циркония, оксида кремния и композита на их основе, повышают как поляризационное сопротивление, так и твердость модифицируемых поверхностных слоев. Внедрение наночастиц нитрида титана значительно увеличивает износостойкость, микротвердость и адгезивную прочность композиционных ПЭО-покрытий по сравнению с базовыми гетерооксидными слоями.

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

В четвертой главе представлены результаты исследования композиционных полимерсодержащих покрытий на магниевом сплаве МА8. Для получения КП в данной работе использованы частицы ультрадисперсного политетрафторэтилена торговой марки «Форум®», растворов теломеров ТФЭ в различных растворителях и фторпарафинов.

Фторорганическую компоненту наносили различными методами: суспензии УПТФЭ – методами электрофоретического осаждения, окунания и распыления; теломерные растворы ТФЭ – методом окунания; фторпарафины – методом центрифугирования. После каждого нанесения фторполимера (независимо от способа) проводилась термическая обработка с целью оплавления полимера и внедрения его в пористую часть покрытия.

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

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

Для определения наилучшего режима формирования покрытий был проведен ряд экспериментов, в которых варьировались концентрация полимера (10, 20, 30 и 40 г/л) и длительность электрофореза (15, 25, 50, 75 и 100 с).

Согласно анализу электрохимических данных (рисунок 4), наилучший результат показали образцы, обработанные в суспензии с концентрацией частиц 30 г/л при длительности процесса 25 с. Для таких покрытий плотность тока коррозии понизилась на 3 порядка по сравнению с базовым ПЭО-покрытием: $I_C = 2,0 \cdot 10^{-10}$ А/см² против $I_C = 1,1 \cdot 10^{-$

7 A/cm^2 , а поляризационное сопротивление увеличилось с $R_p = 2,4 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ до $R_p = 2,7 \cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$.

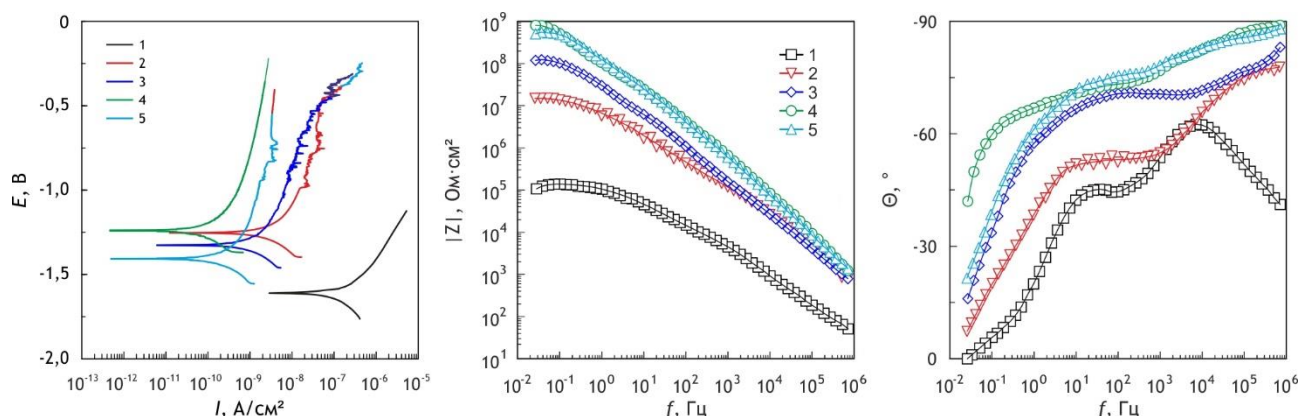


Рисунок 4 – Поляризационные кривые и диаграммы Боде для образцов сплава магния МА8 с покрытиями, полученными без полимера (1) и в суспензиях с различными концентрациями УПТФЭ: 10 г/л (2), 20 г/л (3), 30 г/л (4), 40 г/л (5)

Количественные параметры, характеризующие пористую и беспористую части ПЭО-слоя и композиционного покрытия, сформированного при электрофоретическом осаждении УПТФЭ, могут быть рассчитаны из экспериментальных импедансных спектров (рисунок 4) с использованием эквивалентной электрической схемы (ЭЭС) с двумя R - CPE -цепочками (рисунок 5а). Результаты расчета параметров элементов ЭЭС путем моделирования, согласно предложенной схеме экспериментальных импедансных спектров, представлены в таблице 8.

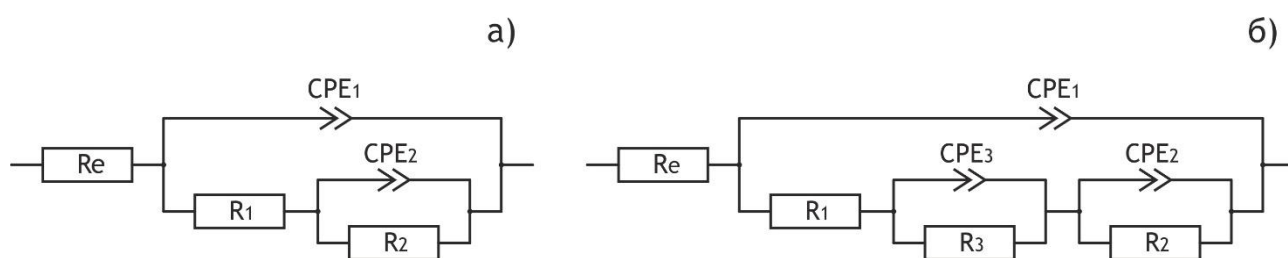


Рисунок 5 – ЭЭС, используемые для моделирования экспериментальных импедансных спектров композиционных покрытий

Тенденция увеличения значений максимума фазового угла с повышением концентрации полимера до 30 г/л (рисунок 4) свидетельствует об усилении емкостного характера и увеличении защитных характеристик КП. Это обусловлено внедрением большего количества полимера в поры ПЭО-покрытия, что делает поверхностный слой более однородным. Однако концентрация УПТФЭ в электролите, превышающая 30 г/л,

приводит к ухудшению защитных характеристик КП. Согласно анализу расчетных параметров ЭЭС (таблица 8), при увеличении концентрации полимерного порошка в растворе до 40 г/л уменьшается сопротивление как пористой (R_1), так и беспористой (R_2) части покрытия. При этом толщина этих слоев, отслеживаемая по величине параметров Q_1 и Q_2 , уменьшается по сравнению с образцами, полученными в суспензии с концентрацией фторполимера 30 г/л. По данным эксперимента, при концентрации УПТФЭ 40 г/л формируется неравномерная полимерная пленка, что снижает ее качество и защитные характеристики. Таким образом, концентрацию полимера в суспензии 30 г/л следует принять оптимальной.

Таблица 8. Расчетные параметры элементов эквивалентных электрических схем (R , Ом·см²; Q , Ом⁻¹·см⁻²·сⁿ) для образцов с композиционными покрытиями, полученными при длительности процесса электрофореза 25 с

Концентрация частиц полимера, г/л	$ Z _{f \rightarrow 0}$ Гц, Ом·см ²	R_1	CPE_1		R_2	CPE_2	
			Q_1	n_1		Q_2	n_2
0	$1,3 \cdot 10^5$	$1,27 \cdot 10^4$	$2,48 \cdot 10^{-7}$	0,76	$1,25 \cdot 10^5$	$1,19 \cdot 10^{-6}$	0,63
10	$2,8 \cdot 10^6$	$2,70 \cdot 10^4$	$8,52 \cdot 10^{-9}$	0,84	$1,76 \cdot 10^6$	$3,70 \cdot 10^{-8}$	0,76
20	$1,5 \cdot 10^7$	$9,01 \cdot 10^4$	$2,42 \cdot 10^{-9}$	0,86	$1,88 \cdot 10^7$	$3,51 \cdot 10^{-8}$	0,60
30	$4,4 \cdot 10^8$	$2,34 \cdot 10^5$	$1,30 \cdot 10^{-9}$	0,89	$9,28 \cdot 10^8$	$5,92 \cdot 10^{-9}$	0,67
40	$1,5 \cdot 10^8$	$5,32 \cdot 10^4$	$1,67 \cdot 10^{-9}$	0,89	$1,81 \cdot 10^8$	$6,75 \cdot 10^{-9}$	0,67

Необходимо отметить, что значения модуля импеданса на высоких частотах (рисунок 5) не достигают значений сопротивления электролита (29–32 Ом·см²). Данный факт связан с гидрофобными свойствами фторполимера. Многомодальная шероховатость покрытия, обуславливающая наличие стабильно удерживаемых в микрополостях пузырьков воздуха, не позволяет на высоких частотах достичь значения сопротивления электролита. Оценку гидрофобных свойств полученных слоев проводили путем измерения контактного угла. Покрытие, полученное при концентрации полимера 30 г/л даже при оксидировании в течение 15 с, демонстрирует увеличение угла смачивания до 138°, что позволяет отнести его к группе гидрофобных, в отличие от базового ПЭО-покрытия (37°). Наилучшее значение показали композиционные слои, сформированные в течение 50 с, – 148°.

Трибологические испытания, проведенные для оценки износостойкости, установили существенное влияние фторполимера в составе композиционных покрытий на

время их истирания. Присутствие УПТФЭ в составе покрытия положительно сказывается на антифрикционных свойствах образцов. Осаждение УПТФЭ в течение 15 с приводит к увеличению срока службы покрытия почти в 8 раз, а наилучший результат наблюдается у покрытия, формируемого в течение 75 с: более чем в 30 раз большее количество циклов по сравнению с исходным ПЭО-слоем (таблица 9).

Таблица 9. Трибологические характеристики образцов с композиционными покрытиями

Тип покрытия, время формирования	P , мм ³ /(Н·м)	Количество циклов, ед.
Базовое ПЭО-покрытие	$(4,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	$2\ 560 \pm 247$
КП, 15 с	$(5,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$19\ 960 \pm 1\ 560$
КП, 25 с	$(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$48\ 550 \pm 3\ 230$
КП, 50 с	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$74\ 330 \pm 5\ 810$
КП, 75 с	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$88\ 640 \pm 5\ 690$

Анализ изменения коэффициента трения позволяет выделить 2 стадии истирания полимерсодержащих покрытий. На первой происходит сухое скольжение и истирание верхнего слоя, содержащего полимер. На данной стадии коэффициент трения μ варьирует в пределах 0,05–0,25. Для покрытия с самым низким содержанием УПТФЭ длительность этой стадии составляет около 15 000 циклов, а для лучшего образца – около 80 000 циклов. На второй стадии слой, содержащий полимер, истирается и начинается абразивный износ ПЭО-покрытия, с резким повышением коэффициента трения до $\mu = 0,4–0,5$. Происходит разрушение покрытия, и появляются участки, протертые до металла. Полное истирание КП в зоне контакта наблюдается с увеличением коэффициента трения до $\mu \sim 0,6$.

Следующие эксперименты посвящены разработке метода формирования на магниевых сплавах композиционных полимерсодержащих слоев плазменным электролитическим окислением с последующим внедрением в состав ПЭО-покрытия УПТФЭ из суспензии (спиртовой и водной) методом окунания (dip-coating method) и завершающей термической обработкой.

Поляризационные кривые для образцов с различными видами поверхностной обработки демонстрируют положительное влияние на защитные свойства кратности (одно- (КПМ-О(У1)), двух- (КПМ-О(У2)), трех- (КПМ-О(У3)) и четырехкратное (КПМ-О(У4)) нанесения фторполимера из спиртовой суспензии. Коррозионные характеристики, такие как плотность тока коррозии I_c , поляризационное сопротивление R_p и потенциал коррозии E_c , для образцов из магниевого сплава представлены в таблице 10.

Таблица 10. Коррозионные характеристики, износ и смачиваемость образцов с различными видами поверхностной обработки

Вид покрытия	I_c , А/см ²	R_p , Ом·см ²	E_c , В	P , мм ³ /(Н·м)	Контактный угол, °
ПЭО-покрытие	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^5$	-1,51	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	49 ± 2
КПМ-О(У1)	$5,1 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^5$	-1,36	$(5,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	138 ± 1
КПМ-О(У2)	$7,6 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^6$	-1,28	$(2,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	141 ± 1
КПМ-О(У3)	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$4,6 \cdot 10^7$	-1,23	$(6,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	143 ± 2
КПМ-О(У4)	$5,4 \cdot 10^{-11}$	$1,7 \cdot 10^9$	-0,95	$(7,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$	140 ± 1

Установлено, что для образца с однократной обработкой УПТФЭ плотность тока коррозии снижается на 2 порядка в сравнении с базовым ПЭО-покрытием. Однако повышение потенциала коррозии при этом оказалось незначительным. Образцы с КПМ-О(У4) обладают наиболее высокими защитными характеристиками. Для данных образцов плотность тока коррозии снизилась более чем на 3 порядка в сравнении с ПЭО-слоем. При этом наблюдалось существенное увеличение E_c . Подобное улучшение защитных свойств связано с запечатыванием пор и блокированием дефектов ПЭО-покрытия фторполимером, а также с образованием равномерного ПТФЭ-слоя на поверхности образца. Потенциал свободной коррозии увеличивается в зависимости от кратности нанесения фторполимера относительно базового ПЭО-слоя на 10 % для КПМ-О(У1), 15 % для КПМ-О(У2), 19 % для КПМ-О(У3) и более чем на 37 % для КПМ-О(У4). Это обусловлено постепенным заполнением пор и дефектов при обработке УПТФЭ. Таким образом, отсутствие незакрытых пор является основной причиной резкого увеличения потенциала для КПМ-О(У4).

Влияние нанесения фторполимера на ПЭО-слой с последующей термической обработкой на состояние границы раздела композиционный слой / электролит оценивали с использованием метода ЭИС. Графики зависимости модуля импеданса и фазового угла от частоты (рисунок 6а,б) отражают характер изменений электрохимических и морфологических свойств, а также степень гетерогенности образцов в связи с различиями в способах формирования композиционных слоев на их поверхности.

Высокие значения модуля импеданса на низких частотах $|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$ свидетельствуют о высоких защитных характеристиках композиционных полимерсодержащих слоев. Анализ импедансного спектра для КПМ-О(У4) позволяет сделать вывод о емкостном характере границы раздела электрод/электролит для данного вида покрытия, т.е. о высокой однородности формируемого покрытия и отсутствии в нем дефектов и трещин. Очевидно,

что все вышеперечисленные свойства КП являются следствием запечатывания фторполимером пор и дефектов в базовом ПЭО-покрытии.

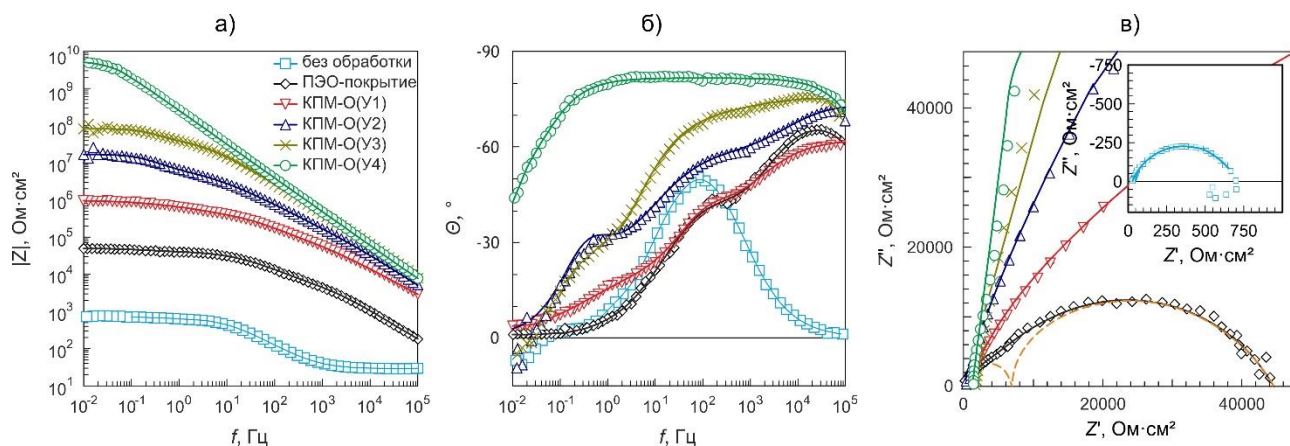


Рисунок 6 – Диаграммы Боде (а, б) и Найквиста (в) для образцов из магниевого сплава МА8 без покрытия, с базовым ПЭО-покрытием, КПМ-О(У1) – КПМ-О(У4) (на вставке представлен спектр для образца без покрытия). Символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные спектры

Для оценки стойкости покрытий в условиях морского климата (атмосферной коррозии) были проведены климатические испытания образцов в течение 5 лет. В результате испытаний на поверхности образца с ПЭО-покрытием обнаружено большое количество поврежденных участков. В течение 5 лет атмосферных воздействий хлоридсодержащая среда проникала через микродефекты под слой ПЭО-покрытия, и под ним происходил коррозионный процесс. На поверхности композиционных покрытий с четырехкратным нанесением фторполимера не было обнаружено каких-либо дефектов в течение 5 лет испытаний.

Данные триботрии свидетельствуют о значительном влиянии фторполимера, присутствующего в составе КП, на износ образцов. Так, КПМ-О(У1) увеличивает время истирания покрытия более чем в 40 раз, а КПМ-О(У4) – более чем в 55 раз в сравнении с базовым ПЭО-слоем (таблица 10).

Результаты оценки смачиваемости поверхности образцов без покрытия и с различными видами покрытий (таблица 10) показали, что внедрение в состав базового ПЭО-слоя УПТФЭ увеличивает значения контактного угла в сравнении с необработанным магниевым сплавом и ПЭО-покрытием более чем в 3 и 2 раза соответственно (таблица 10). Подобное уменьшение смачиваемости обусловлено присутствием на поверхности покрытия политетрафторэтилена, обладающего гидрофобными свойствами, и морфологией (многоуровневой шероховатостью) самих композиционных слоев.

Наличие во фторорганической дисперсии таких веществ, как изопропиловый спирт или ацетон, значительно усложняет использование этих суспензий, а следовательно, и практическое применение КП, сформированных с их помощью. В связи с этим была предпринята попытка формирования на базе ПЭО-покрытий композиционных полимерсодержащих слоев в водной суспензии УПТФЭ. На основании результатов предыдущих исследований были выбраны оптимальные условия и режим формирования КП. Влияние внедрения фторполимера в состав базового ПЭО-слоя на свойства сформированных композиционных покрытий исследовали на образцах с трехкратным (КПМ-О(УВЗ)) нанесением фторполимера, поскольку трехкратной обработки в водной суспензии достаточно для нанесения оптимального для заполнения пор количества УПТФЭ и образования ровного сплошного покрытия на поверхности базового ПЭО-слоя. Последующие обработки фторполимером не вызывали практически никаких положительных изменений в КП, а, наоборот, приводили к растрескиванию и отслаиванию полимерного слоя.

Сравнительный анализ КП, сформированных с использованием суспензий в различных дисперсионных средах, позволяет оценить возможность применения, хоть и не в полной мере, водной суспензии в качестве альтернативы спиртовой. Экспериментальные данные для КПМ-О(УВЗ)-покрытия, полученные методом электрохимической импедансной спектроскопии, были адекватно смоделированы эквивалентной электрической схемой с тремя $R-CPE$ -цепочками (рисунок 5б). Параметры ЭЭС, рассчитанные на основе анализа экспериментальных данных (таблица 11), показывают, что обработка ПЭО-слоя фторполимером из водной суспензии приводит к значительному увеличению модуля импеданса $|Z|_{f \rightarrow 0}$ Гц, а также к увеличению R_1 и уменьшению Q_1 (параметров, характеризующих пористый слой покрытия) в сравнении с базовым ПЭО-покрытием (рисунок 7). Это является следствием увеличения толщины КП после нанесения УПТФЭ. Рост показателя степени n_1 указывает на повышение гомогенности покрытия в результате обработки фторполимером. Увеличение значений сопротивления беспористого слоя R_2 и уменьшение предэкспоненциального множителя Q_2 второй временной константы (таблица 11) свидетельствуют о частичном осаждении фторполимера на дно поры. Этим также обусловлено значительное повышение показателя степени n_2 .

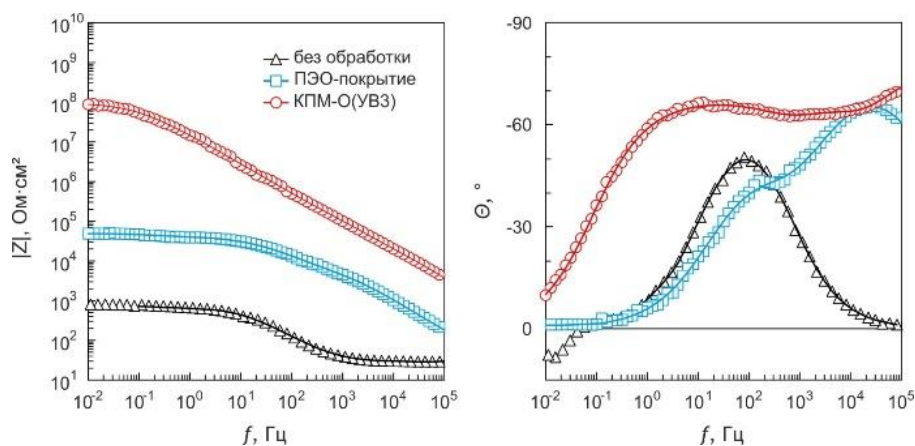


Рисунок 7 – Диаграммы Бode для образцов из магниевого сплава МА8 без покрытия, с базовым ПЭО-покрытием и КПМ-О(УВЗ). Символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные спектры

Таблица 11. Расчетные параметры элементов ЭЭС (R , Ом·см²; Q , Ом⁻¹·см⁻²·сⁿ) для образцов из магниевого сплава МА8 с различными видами поверхностной обработки

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

Сопоставление защитных параметров полимерсодержащих покрытий, полученных в различных суспензиях, не свидетельствует о превосходстве или идентичности их для КПМ-О(УВЗ) в сравнении с КПМ-О(У4), как наилучшим поверхностным слоем, сформированным в спиртовой дисперсной системе, и КПМ-О(У3), как схожим по количеству операций нанесения фторорганического материала. Наблюдается снижение модуля импеданса для КПМ-О(УВЗ) на 25 % и более чем в 55 раз по сравнению с КПМ-О(У3) и КПМ-О(У4) соответственно. Тем не менее надо отметить, что у КПМ-О(УВЗ), полученного с использованием водной суспензии, защитные свойства ($|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}} = 8,4 \cdot 10^7$ Ом·см²) выше на 3 порядка по сравнению с базовым ПЭО-слоем ($|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}} = 5,4 \cdot 10^4$ Ом·см²) и, значит, водная суспензия в определенных условиях может быть использована как аналог спиртовой.

О высоких гидрофобных свойствах композиционных покрытий говорят результаты оценки смачиваемости покрытий. Наибольшие значения контактного угла (155°) были

получены для КПМ-О(УВЗ), что свидетельствует о наличии у поверхности супергидрофобных свойств. Надо отметить, что значения контактного угла на 12° выше для полимерсодержащего покрытия, полученного с использованием водной суспензии, в сравнении со спиртовой (таблица 10). Данный факт обусловлен тем, что в водной суспензии формируется более развитая морфологическая структура. Такая разветвленная полимерная поверхность способствует увеличению значений контактного угла и тем самым приданию супергидрофобных свойств.

В ряде случаев нанесение композиционных покрытий методом окунания нецелесообразно. К примеру, при отсутствии требуемых площадей для установки ванн с суспензиями, необходимости обработки не всей площади изделия, а лишь некоторых его фрагментов и т.п. Для таких случаев нами предложен метод формирования полимерсодержащих слоев, в котором фторполимерная компонента наносится на базовое ПЭО-покрытие путем распыления. С целью исследования влияния кратности обработки ПЭО-слоя фторполимерным материалом УПТФЭ наносили один – КПМ-Р(У1), два – КПМ-Р(У2) и три – КПМ-Р(У3) раза.

При напылении на базовое ПЭО-покрытие УПТФЭ значения потенциала коррозии увеличиваются до $(-0,89) - (-0,25)$ в зависимости от кратности нанесения. Отметим, что для КПМ-Р(У1) после 300 с выдержки в электролите коррозионный потенциал резко снижается до $-1,42$ В, а затем колеблется в пределах от $-1,53$ до $-0,89$ В. Столь значительные колебания потенциала являются следствием недостаточной сплошности наносимого полимерсодержащего слоя, т.е. наличия локальных участков со значениями потенциала, характерными для ПЭО-покрытия. При двукратном нанесении УПТФЭ наблюдается плавный выход (в пределах от $-0,95$ до $-0,62$ В) коррозионного потенциала на стационарное значение. Наиболее высокий потенциал ($-0,25$ В) был зафиксирован для полимерсодержащего слоя, полученного трехкратным напылением фторполимера. Для КПМ-Р(У3) получены также наиболее стабильные среди всех композиционных покрытий значения коррозионного потенциала в течение 900 с выдержки. Повышение потенциала и его стабильность во времени являются следствием заполнения пористой части базового ПЭО-слоя и формирования на поверхности КПМ-Р(У2) и КПМ-Р(У3) ровного полимерсодержащего слоя с небольшим количеством дефектов.

Коррозионные свойства образцов были исследованы методом потенциодинамической поляризации. Отметим, что уже формирование на поверхности магниевого сплава ПЭО-покрытия существенно (более чем на 2 порядка) снижает плотность тока коррозии I_c и повышает поляризационное сопротивление R_p (таблицы 10,

12), что позволяет говорить о значительном снижении коррозии обрабатываемого сплава. Внедрение же в состав КП фторполимерных веществ значительно улучшает коррозионные свойства образцов (таблица 12). Однократное нанесение УПТФЭ повышает поляризационное сопротивление на 2 порядка в сравнении с ПЭО-покрытием, последующее нанесение полимера приводит к повышению еще на 1 порядок. Наиболее высокие защитные свойства продемонстрировали образцы с трехкратным нанесением УПТФЭ. Для данных полимерсодержащих слоев плотность тока коррозии снижается, а поляризационное сопротивление повышается более чем на 6 и 3 порядка в сравнении с магниевым сплавом без покрытия и с ПЭО-покрытием соответственно (таблица 12).

Таблица 12. Основные коррозионные характеристики, износ и смачиваемость образцов из магниевых сплавов МА8 с различными видами поверхностной обработки

Вид покрытия	I_c , А/см ²	R_p , Ом·см ²	E_c , В	P , мм ³ /(Н·м)	Контактный угол, °
ПЭО-покрытие	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^5$	-1,51	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	49 ± 2
КПМ-Р(У1)	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$3,0 \cdot 10^7$	-0,74	$(9,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	148 ± 1
КПМ-Р(У2)	$7,0 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^8$	-0,53	$(4,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	152 ± 2
КПМ-Р(У3)	$3,4 \cdot 10^{-11}$	$8,2 \cdot 10^8$	-0,48	$(6,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	138 ± 4

Анализ результатов трибологии свидетельствует о существенном влиянии фторполимерного материала на износостойкость покрытий, а также на ход процесса истирания. Так, базовое ПЭО-покрытие истирается за ~2 200 оборотов. При этом наблюдается постепенный рост коэффициента трения, что является следствием равномерного истирания ПЭО-слоя в ходе эксперимента. Для полимерсодержащих покрытий характер износа существенно меняется.

Вне зависимости от кратности напыления УПТФЭ для всех композиционных слоев можно выделить два этапа истирания: 1) равномерное истирание внешней полимерной пленки композиционного покрытия, характеризуемое низкими значениями коэффициента трения около 0,10–0,25; 2) истирание КП до металла, при котором наблюдается резкий рост коэффициента трения до 0,60–0,70.

Отметим, что длительность первого этапа напрямую зависит от кратности нанесения фторполимера. Так, КПМ-Р(У3) выдерживает наибольшее количество оборотов (около 130 000) до второго этапа. Длительность второго этапа мало зависит от кратности обработки базового ПЭО-покрытия фторполимером, она составляет около 5000–7000 оборотов. Таким образом, на износостойкость образцов в первую очередь влияет

длительность первого этапа, которая определяется кратностью напыления УПТФЭ. Каждое последующее нанесение фторорганического вещества увеличивает площадь покрытых им участков, что обеспечивает равномерное распределение фторполимера на поверхности ПЭО-слоя. Низкие значения коэффициента трения (около 0,10) на длительном участке трека истирания характеризуют формируемые КП как антифрикционные.

Из данных таблицы 12 видно, что внедрение в состав КП полимерного материала снижает износ покрытий как минимум в 1,8 раза. Наиболее высокую износостойкость продемонстрировали образцы с КПМ-Р(У3) – для этих полимерсодержащих слоев износ снижается более чем в 27 раз в сравнении с базовым ПЭО-покрытием (таблица 12).

Оценка смачиваемости поверхности свидетельствует о положительном влиянии фторполимера на гидрофобные свойства покрытий. Так, после однократной обработки УПТФЭ гидрофильный слой ПЭО-покрытия приобретает гидрофобные свойства, значения контактного угла достигают 148° (на 100° больше, чем у ПЭО-слоя) (таблица 12). Двукратное напыление увеличивает значение контактного угла до 152° (таблица 12). Однако дальнейшее повышение кратности обработки фторполимером приводит к снижению контактного угла на 14° . Это снижение является следствием изменений в морфологической структуре покрытий. Известно, что структура поверхности напрямую влияет на ее смачиваемость. КПМ-Р(У1) и КПМ-Р(У2) имеют развитую морфологию поверхности с шероховатостью различных уровней. После увеличения кратности напыления УПТФЭ до трех и последующей термической обработки морфология поверхности формируемого композиционного покрытия становится менее развитой и сплошной, что и приводит к снижению контактного угла.

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

Композиционные покрытия на магниевом сплаве МА8, полученные с применением растворов теломеров тетрафторэтилена

В качестве фторорганического материала для формирования полимерсодержащих покрытий в работе использовались также теломерные растворы ТФЭ в различных растворителях: в ацетоне торговой марки «Черфлон®» (КПМ-О(Ч1)), пентафторхлорбензоле (КПМ-О(ПФХБ)), этилацетате (КПМ-О(ЭА)), трифтортрихлорэтаноле (КПМ-О(Ф113)) при содержании теломера от 2 до 5,0 масс. % в растворе. Для получения композиционных покрытий с наилучшими защитными свойствами применялась термическая обработка при 300 °С в течение 0,5 ч.

Результаты потенциодинамической поляризации (таблица 13) свидетельствуют о повышении защитных антикоррозионных свойств формируемых на магниевом сплаве МА8 композиционных покрытий по сравнению с базовым ПЭО-слоем. В зависимости от типа растворителя плотность тока коррозии I_c снижается в 3,8–38,1 раза, а поляризационное сопротивление R_p увеличивается в 8,7–87,0 раз в сравнении с базовым ПЭО-слоем (таблица 13).

Таблица 13. Основные коррозионные характеристики, износ и контактный угол образцов из магниевых сплавов МА8 с различной обработкой поверхности

Вид покрытия	I_c , А/см ²	R_p , Ом·см ²	E_c , В	P , мм ³ /(Н·м)	Контактный угол, °
Базовое ПЭО-покрытие	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^5$	-1,48	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	49 ± 2
КПМ-О(Ч1)	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^5$	-1,40	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	141 ± 2
КПМ-О(ЭА)	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$8,7 \cdot 10^5$	-1,29	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	142 ± 2
КПМ-О(Ф113)	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$4,0 \cdot 10^6$	-1,33	$(4,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	135 ± 2
КПМ-О(ПФХБ)	$6,3 \cdot 10^{-9}$	$8,7 \cdot 10^6$	-1,37	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	138 ± 2

Наиболее высокие защитные характеристики продемонстрировали образцы с полимерсодержащим покрытием, полученным с применением раствора теломеров ТФЭ в пентафторхлорбензоле. У данных покрытий плотность тока коррозии ниже, а поляризационное сопротивление выше на 2 порядка в сравнении с базовым ПЭО-покрытием и более чем на 4 порядка в сравнении с магниевым сплавом без покрытия. Наблюдаемое для КП повышение коррозионных характеристик, а также облагораживание потенциала коррозии E_c в сравнении с ПЭО-покрытием (таблица 13) являются следствием проникновения фторполимерного материала ко дну пор и запечатывания их в результате термической обработки.

Результаты исследования износостойкости выявили влияние типа растворителя на износ формируемых КП. Для КПП-О(ЭА), как и для ПЭО-покрытия, коэффициент трения μ постепенно увеличивается до значения 0,95, что вызвано равномерным истиранием покрытия в процессе трибологических испытаний. По данным таблицы 13, базовый ПЭО-слой и композиционное покрытие КПП-О(ЭА) имеют близкие значения износа. Это обусловлено неравномерным распределением фторполимера по поверхности без образования сплошного износостойкого покрытия, вследствие чего во время испытания идет истирание гетерооксидного ПЭО-слоя. Таким образом, нанесение фторполимера с применением раствора теломеров ТФЭ в этилацетате практически не повышает износостойкость образцов.

При нанесении на базовое ПЭО-покрытие полимерной компоненты из растворов теломеров ТФЭ во фреоне 113 и ПФХБ характер трения меняется. Для данных полимерсодержащих покрытий износ проходит в две стадии. На первой наблюдается истирание поверхностного полимерного слоя, сопровождающееся повышением коэффициента трения μ от начальных значений 0,1–0,15 до 0,16–0,20. На второй стадии покрытие истирается до металла. Коэффициент трения при этом достигает значений 0,90–0,95.

Время истирания КПП-О(ПФХБ) и КПП-О(Ф113) по сравнению с базовым ПЭО-слоем увеличивается в 2 и 4 раза, а износ снижается на 1 и 2 порядка соответственно (таблица 13). Подобное повышение износостойкости КП является следствием внедрения в состав базового ПЭО-слоя (в пористую его часть) фторполимера, придающего покрытию антифрикционные свойства и работающего в качестве сухой смазки.

Причинами различий в износостойкости образцов с разными композиционными слоями являются морфология формируемых КП (наличие не покрытых фторполимером участков поверхности базового ПЭО-слоя, количество внедренного в поры полимера), а также устойчивость полимера к трибологическим нагрузкам, обусловленная длиной цепи теломерной молекулы. Действительно, износостойкость образцов увеличивается в ряду: КПП-О(ЭА) → КПП-О(ПФХБ) → КПП-О(Ф113), в этом же ряду возрастает и длина цепи молекулы теломеров: 15, 50 и 100 звеньев для растворов в ЭА, ПФХБ и фреоне 113 соответственно. По-видимому, большая длина цепи молекулы фторорганической компоненты способствует улучшению антифрикционных характеристик КП, уменьшая износ.

Оценка смачиваемости образцов с различными типами покрытий в 3%-м растворе NaCl (таблица 13) свидетельствует о том, что значения контактного угла для

композиционных слоев, сформированных с применением теломерного раствора, увеличиваются в 2,7–2,9 раза в сравнении с базовым ПЭО-покрытием и достигают 142° (таблица 13). Следовательно, композиционные полимерсодержащие покрытия, в отличие от гидрофильного базового ПЭО-слоя, обладают гидрофобными свойствами. Высокие значения контактного угла объясняются низкой поверхностной энергией самого фторполимера и, возможно, многомодальной шероховатостью поверхности, обусловленной как агрегацией частиц фторорганического материала в результате нанесения его на базовый ПЭО-слой, так и частичной сублимацией полимера с наименьшим количеством звеньев в результате термической обработки. Различия в гидрофобности КП, полученных в различных растворах теломеров ТФЭ, обусловлены морфологией формируемых полимерсодержащих слоев.

Таким образом, представлен способ формирования защитных полимерсодержащих покрытий на магниевом сплаве МА8 методом ПЭО с применением растворов теломеров ТФЭ в ацетоне, этилацетате, фреоне 113 и пентафторхлорбензоле. Установлено, что тип растворителя влияет на морфологическое строение композиционных покрытий и, следовательно, на его свойства. Сформированные КП на 4 и 2 порядка снижают токи коррозии в сравнении с металлом без покрытия и базовым ПЭО-покрытием соответственно. Среди КП с однократным нанесением фторматериала наилучшими антикоррозионными свойствами обладают покрытия, полученные с использованием раствора ТФЭ в ПФХБ. Внедрение фторполимерной компоненты в состав покрытий существенно улучшает трибологические характеристики изделий из магниевового сплава МА8, снижая износ покрытия от 2 до более чем в 600 раз (в зависимости от вида раствора теломера ТФЭ, кратности и температуры термической обработки) в сравнении с материалом без покрытия. При однократном нанесении фторматериала наиболее износостойким оказалось композиционное покрытие, созданное с использованием теломеров ТФЭ во фреоне. Все исследуемые КП являются гидрофобными. Наименьшей смачиваемостью отличаются покрытия, полученные с использованием теломерного раствора ТФЭ в ацетоне и термической обработки при 300°C . Для таких покрытий значение контактного угла достигает 156° – 171° в зависимости от кратности нанесения фторполимера.

Композиционные покрытия, формируемые с применением фторпарафинов

Перспективными для формирования композиционных покрытий на базе ПЭО-слоя материалами, не требующими высоких температур обработки, являются фторпарафины,

обладающие большой пластичностью, низкой температурой плавления и текучестью расплава. Одной из основных задач данной диссертации была разработка способа формирования КП без использования высоких температур (от 90 до 180 °С), для минимизации негативного влияния нагрева покрытий на их механические свойства.

Электрохимические свойства формируемых покрытий с фторпарафинами (КПМ-(Ф90–180)) исследованы методами потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии. Анализ поляризационных кривых свидетельствует об улучшении коррозионных свойств таких КП. Для всех образцов с композиционными покрытиями уменьшается плотность тока коррозии I_C и увеличиваются потенциал коррозии E_C и поляризационное сопротивление R_p (таблица 14) в сравнении с базовым ПЭО-слоем. Согласно полученным данным, наилучшими коррозионными параметрами обладает покрытие КПМ-(Ф180), для которого плотность тока коррозии снизилась на 2 порядка по отношению к ПЭО-покрытию.

Трибологические испытания выявили существенное влияние наличия фторпарафина в композиционном покрытии на время его истирания. Время истирания увеличивалось в 5,8–16,9 раза по сравнению с базовым ПЭО-покрытием (таблица 14). Слой фторпарафина выступает в качестве сухой смазки, снижая износ основного ПЭО-слоя. Для всех образцов с КП наблюдается монотонное истирание с увеличением коэффициента трения в конце эксперимента. Образцы с покрытиями КПМ-(Ф110) и КПМ-(Ф180) имеют практически одинаковую динамику коэффициента трения во взаимосвязи с количеством оборотов. На протяжении всего процесса истирания идет плавное увеличение коэффициента трения в диапазоне 0,1–0,2 и резкий его подъем в конце эксперимента до 0,4. Наилучшей износостойкостью обладают КП, полученные с использованием фторпарафинов ППУ-110 и ППУ-180. Значения износа для таких покрытий почти на 2 порядка меньше, чем для ПЭО-слоя.

Оценка смачиваемости водой поверхности КП, полученных с использованием различных фторпарафинов, выявила наличие у них гидрофобных свойств (таблица 14), в отличие от гидрофильного базового ПЭО-покрытия. О гидрофобных свойствах поверхности ПЭО-покрытия с фторпарафиновым слоем свидетельствует увеличение значений контактного угла с 37° до 122°–137° в зависимости от используемого материала. Максимальное значение контактного угла (137°) наблюдается для КПМ-(Ф90), фторпарафины которого обеспечивают, вероятно, минимальную поверхностную энергию.

Таблица 14. Основные коррозионные характеристики, износ и контактный угол образцов из сплава МА8 с композиционными покрытиями, содержащими фторпарафины

Вид покрытия	I_c , А/см ²	R_p , Ом·см ²	E_c , В	P , мм ³ /(Н·м)	Контактный угол, °
Базовое ПЭО-покрытие	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^5$	-1,52	$1,7 \cdot 10^{-3}$	37 ± 2
КПМ-(Ф90)	$3,9 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^6$	-0,66	$1,5 \cdot 10^{-4}$	137 ± 4
КПМ-(Ф110)	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$9,4 \cdot 10^6$	-0,21	$8,2 \cdot 10^{-5}$	126 ± 5
КПМ-(Ф180)	$3,8 \cdot 10^{-9}$	$2,9 \cdot 10^7$	0,14	$8,5 \cdot 10^{-5}$	122 ± 3

Таким образом, на основе литературных данных и результатов собственных оригинальных исследований разработаны и систематизированы различные способы создания КП, сформированных при использовании метода ПЭО и фторорганических материалов (УПТФЭ, теломерных растворов ТФЭ и фторпарафинов). Установлено, что полимерсодержащие композиционные покрытия существенно снижают коррозию и износ по сравнению с базовым ПЭО-слоем. Внедрение фторполимера в состав покрытий позволяет придать поверхности гидрофобные и супергидрофобные свойства и значительно улучшить трибологические характеристики изделий из магниевых сплавов.

В пятой главе представлены результаты исследований, направленных на формирование композиционных кальций-фосфатных покрытий на резорбируемых магниевых и титановых сплавах.

Формирование кальций-фосфатных покрытий позволяет обеспечить лучшую биосовместимость имплантата с костной тканью и уменьшить побочные негативные явления, имеющие место при использовании металлического имплантата без покрытия. В то же время такие покрытия не защищают магниевый сплав от коррозии в должной степени. Поэтому возникает потребность в создании композиционного биоактивного покрытия, обеспечивающего коррозионную защиту и биологическую совместимость в течение времени, необходимого для срастания кости и восстановления ее функций.

С целью улучшения коррозионных свойств покрытий на образцы с предварительно сформированным кальций-фосфатным ПЭО-слоем до 3 раз наносили УПТФЭ методом окунания. Покрытия, сформированные методом ПЭО на магниевых сплавах, обозначены: кальций-фосфатные на сплаве МА8 – КФМ8; на сплаве МА14 – КФМ14; МА20 – КФМ20; КП на основе кальций-фосфатных ПЭО-слоев с трехкратным нанесением УПТФЭ – ККФПМ8-О(У3), ККФПМ14-О(У3), ККФПМ20-О(У3).

Анализ потенциодинамических кривых (таблица 15), полученных в растворе Хэнкса при температуре 37 °С, показывает, что состав и морфология поверхностных слоев существенным образом влияют на электрохимическое поведение магниевых сплавов. ПЭО-покрытие на сплаве МА8 снижает значения I_C по сравнению с образцом без покрытия в 2,54 раза, на сплаве МА14 – в 1,54, на МА20 – в 2,38 раза (таблица 15). Наилучшими коррозионными свойствами обладают сформированные на базе ПЭО-слоев композиционные полимерсодержащие покрытия (таблица 15), для которых значения R_p на 3–4 порядка выше по сравнению с необработанной поверхностью.

Таблица 15. Основные коррозионные характеристики образцов из магниевых сплавов в растворе Хэнкса при 37 °С

Сплав	Тип покрытия	I_C , А/см ²	R_p , Ом·см ²	E_C , В	$ Z _{f \rightarrow 0}$ Гц, Ом·см ²
МА8	Без покрытия	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^4$	-1,54	$1,3 \cdot 10^4$
	КФМ8	$6,3 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^4$	-1,61	$3,6 \cdot 10^4$
	ККФПМ8-О(УЗ)	$<5,0 \cdot 10^{-10}$	$>1,0 \cdot 10^9$	0,47	$2,1 \cdot 10^9$
МА14	Без покрытия	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^3$	-1,48	$3,2 \cdot 10^3$
	КФМ14	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^4$	-1,58	$1,2 \cdot 10^4$
	ККФПМ14-О(УЗ)	$8,0 \cdot 10^{-9}$	$9,7 \cdot 10^6$	-1,51	$1,9 \cdot 10^7$
МА20	Без покрытия	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^3$	-1,49	$3,4 \cdot 10^3$
	КФМ20	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^4$	-1,45	$1,8 \cdot 10^4$
	ККФПМ20-О(УЗ)	$2,8 \cdot 10^{-9}$	$2,6 \cdot 10^7$	-1,39	$4,5 \cdot 10^7$

Элементный анализ подтверждает, что на поверхности образцов магниевого сплава МА8 с КП присутствует как УПТФЭ, так и гидроксиапатит, образовавшийся в результате протекания биомиметических процессов в SBF-растворе. В частности, в точке 1 (рисунок 8б), согласно данным ЭДС, количественный состав элементов следующий (ат. %): F – 47; Ca – 22; P – 12; O, Mg и Mn – остальное. А в точке 2 (рисунок 8б) установлено наличие «чешуйчатого» гидроксиапатита (ат. %): Ca – 53; P – 18; F – 4; O, Mg и Mn – остальное.

Изучение рентгеноморфологических особенностей консолидации перелома диафиза бедренной кости при экспериментальном остеопорозе у крыс линии Вистар на фоне интрамедуллярного остеосинтеза титановыми и магниевыми имплантатами показало, что наиболее высокие темпы и одновременно сбалансированные процессы регенерации костной ткани наблюдаются при остеосинтезе с использованием магниевых имплантатов. У животных с магниевыми имплантатами на 60-е сутки преобладают

признаки консолидации костной ткани. Отмечено формирование узкой остеосклеротической муфты вдоль имплантата и костной мозоли в области перелома. Применение магниевых имплантатов способствует значимому приросту плотности костной ткани в условиях экспериментального остеопороза, не сопровождается воспалительной неадаптивной реакцией кортикального слоя кости.

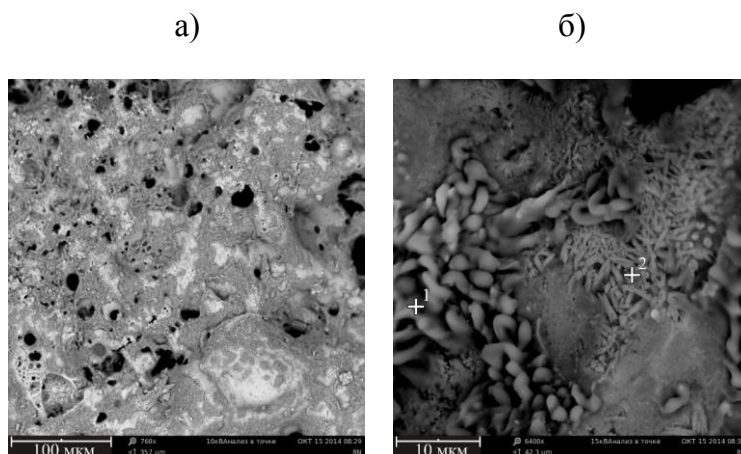


Рисунок 8 – СЭМ-изображения поверхности образцов из магниевого сплава MA8 с ККФМ8-О(УЗ) после пребывания в SBF-растворе в течение 28 сут. Отмечены места, в которых проводился анализ элементного состава

Наши исследования по формированию биоактивного покрытия на поверхности титанового имплантата, полученного методом аддитивной технологии, показали перспективность предлагаемых методов для потребностей персонализированной медицины. Наличие системы развитых пор благоприятно для врастания в них костной ткани и формирования более прочного соединения имплантата с костью. Установлено, что на покрытии образца, полученного по аддитивной технологии из порошка титанового сплава Ti6Al4V, после пребывания в искусственном физиологическом растворе образуется гидроксиапатит, что подтверждает биоактивность поверхности. При тестировании с применением гепатоцитов имплантаты с биоактивным покрытием, полученные по аддитивной технологии, не проявляли цитотоксического эффекта. Обнаруженная способность дермальных фибробластов адгезироваться к поверхности кальций-фосфатного покрытия, расплываться на ней и образовывать монослой позволяет предположить хорошую биосовместимость имплантата.

В диссертации показано, что биологическая активность имплантата может быть повышена путем импрегнирования в пористую часть КФМ8-покрытия таких лекарственных препаратов, как витамин D3 (холекальциферол) и стронция ранелат.

Произведена количественная оценка эффективности внедрения лекарственных препаратов в зависимости от условий и режимов модификации.

Установлено, что оптимальным способом импрегнации лекарственных препаратов в пористую часть кальций-фосфатных ПЭО-покрытий на магниевом сплаве МА8, независимо от вида лекарственного препарата, является метод окунания. Данный метод при обработке ПЭО-покрытия лекарственными препаратами позволяет вводить наибольшее количество вещества в поры гетерооксидного слоя – для холекальциферола более чем в 3 раза по сравнению с центрифугированием и для стронция ранелата в 11 раз по сравнению с электрофоретическим осаждением. Дополнительная обработка УПТФЭ позволяет снизить скорость протекания коррозионного процесса и обеспечить дозированный выход (более чем на 11 %) лекарственного препарата из пор и, соответственно, продлить терапевтический эффект.

Таким образом, проведенные исследования показали, что использование ранее разработанных подходов по формированию композиционного биоактивного слоя позволяет обеспечить регулируемое проникновение полимера в поры с образованием поверхности дифференцируемой сплошности. Обработка ПЭО-покрытия полимерным материалом, проникающим в поры покрытия, уменьшает негативное влияние дефектов различного уровня. Такая обработка позволяет на несколько порядков увеличить коррозионную стойкость магниевых сплавов в среде организма. Установлено, что наличие фторполимера в составе ККФПМ8-О(У3)-покрытия не препятствует биологической активности поверхностного слоя, обеспечивая формирование в физиологическом растворе гидроксиапатита и благоприятный клеточный отклик. В результате эксперимента на крысах линии Вистар доказано, что ККФПМ20-О(У3)-покрытие положительно влияет на остеосинтез при лечении перелома диафиза бедренной кости при экспериментальном остеопорозе. Гидроксиапатит, находящийся в составе биоактивного покрытия, выступает в роли инициатора роста (прекурсора) в процессе образования костной ткани, существенно сокращая период выздоровления. Предложены подходы по повышению биологической активности имплантатов за счет импрегнации в пористую часть кальций-фосфатных ПЭО-покрытий лекарственных препаратов. Дозированный выход лекарственного препарата из пор обеспечивается формированием полимерного слоя.

Шестая глава содержит результаты экспериментов по разработке режимов ПЭО на титане ВТ1-0, титановых сплавах 3М и 19 с термическим оксидом на поверхности для

восстановления защитных характеристик покрытия, целостность которого была нарушена в ходе эксплуатации.

С целью моделирования износа поверхностного слоя до металла в процессе эксплуатации на покрытие, сформированное методом низкотемпературного термического оксидирования (НТО-покрытие), наносился дефект. В результате обработки НТО-покрытия с дефектом методом плазменного электролитического оксидирования визуально наблюдается восстановление защитного поверхностного слоя. В месте нанесенного дефекта образуется покрытие серого цвета с развитой морфологией, характерной для ПЭО-слоев. НТО-покрытие, подвергнутое плазменному электролитическому оксидированию, обозначено как ВПЭО-покрытие («восстановленное» покрытие). Учитывая возможности пористой развитой поверхностной структуры ПЭО-покрытий, с целью повышения защитных характеристик слоя на образцах из титана и его сплавов с ПЭО-покрытиями был сформирован композиционный слой: с помощью одно- (КПТ-О(У1)), дву- (КПТ-О(У2)) и трехкратного (КПТ-О(У3)) нанесения УПТФЭ методом окунания.

Исследование покрытий методом рентгеновской дифрактометрии показало, что «восстановленные» композиционные покрытия на всех исследуемых сплавах состоят из TiO_2 в модификациях рутил и анатаз, а КП также имеют в своем составе политетрафторэтилен.

Модификация покрытия методом ПЭО позволяет увеличить значения R_p и снизить I_c в 1,4 раза в сравнении с НТО-покрытием, что, в свою очередь, существенно снижает интенсивность гальванической коррозии при контакте титана в коррозионной среде с другими металлами. Также наблюдается облагораживание потенциала свободной коррозии E_c для ПЭО-покрытий в сравнении со слоем термического оксида (таблица 16) вследствие увеличения сплошности и толщины барьерного слоя после процесса ПЭО. Таким образом, переработка термически полученного оксида на поверхности титана методом ПЭО (ВПЭО-покрытие) не только восстанавливает, но и повышает коррозионные свойства защитного слоя. Установлено, что последующее формирование на образцах с ПЭО-слоем КП с применением УПТФЭ снижает плотность тока коррозии на 2 порядка в сравнении с НТО-покрытием.

Согласно данным об износостойкости (таблица 16), для титана КПТ-О(У1) снижает износ образцов более чем в 1,4 раза в сравнении с образцами после НТО и в 5 раз в сравнении с образцами с ВПЭО-покрытием. Износостойкость КПТ-О(У2) повышается непропорционально: износ в 1,6 и в 5,6 раза ниже, чем для НТО- и ВПЭО-покрытия

соответственно (таблица 16). КПП-О(У3) снижает износ более чем в 3 раза в сравнении с НТО-покрытием и более чем в 10 раз в сравнении с ВПЭО-покрытием (таблица 16).

Таблица 16. Основные коррозионные характеристики, износ и микротвердость образцов из титана и его сплавов с различными видами поверхностной обработки

Вид покрытия		I_c , А/см ²	R_p , Ом·см ²	E_c , В	P , мм ³ /(Н·м)	H_μ , ГПа
BT1-0	НТО-покрытие	$6,7 \cdot 10^{-9}$	$4,6 \cdot 10^6$	-0,17	$(2,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$4,0 \pm 0,2$
	ВПЭО-покрытие	$4,7 \cdot 10^{-9}$	$7,3 \cdot 10^6$	-0,15	$(1,00 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	$2,6 \pm 0,1$
	КПП-О(У1)	$3,9 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^7$	-0,02	$(2,03 \pm 0,12) \cdot 10^{-4}$	–
	КПП-О(У2)	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$3,3 \cdot 10^7$	0,05	$(1,84 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$	–
	КПП-О(У3)	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$3,5 \cdot 10^7$	0,05	$(9,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	–
3М	НТО-покрытие	–	–	–	$(3,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$1,9 \pm 0,3$
	ВПЭО-покрытие	–	–	–	$(6,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$1,6 \pm 0,3$
	КПП-О(У3)	–	–	–	$(3,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	–
19	НТО-покрытие	–	–	–	$(2,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	$5,3 \pm 0,7$
	ВПЭО-покрытие	–	–	–	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$1,9 \pm 0,2$
	КПП-О(У3)	–	–	–	$(6,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	–

Примечание. Прочерк – исследования не проводились.

Формирование КПП-О(У3) на титановых сплавах 3М и 19 привело к снижению износа по сравнению с НТО-покрытием более чем в 10 и 4 раза соответственно (таблица 16).

Повышение износостойкости образцов с композиционными покрытиями обусловлено низким коэффициентом трения политетрафторэтилена. В ходе процесса истирания фторполимерный материал значительно снижает коэффициент трения, тем самым предотвращая разрушение покрытия.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов методом плазменного электролитического оксидирования были успешно восстановлены защитные свойства НТО-покрытия (токи коррозии снизились в 1,4 раза в сравнении с НТО-покрытием с дефектом) на образцах из технического чистого титана марки BT1-0, целостность которого была нарушена в ходе эксплуатации. При этом незначительное снижение износостойкости ВПЭО-покрытия в сравнении со слоем термического оксида, обусловленное присутствием анатаза, может быть увеличено за счет полимерной компоненты КПП-О(У3).

Формирование на образцах с ВПЭО-покрытиями полимерсодержащих КП с применением УПТФЭ снижает токи коррозии в 3 раза в сравнении с ПЭО-покрытием, а

также повышает износостойкость в 3 раза в сравнении с НТО-покрытием. Формируемые композиционные слои обладают антифрикционными свойствами.

Технология восстановления защитных свойств покрытия, целостность которого была нарушена в ходе эксплуатации, была внедрена на ОАО «Дальневосточный завод "Звезда"».

ВЫВОДЫ

1. Разработаны физико-химические основы модификации поверхности с использованием метода плазменного электролитического оксидирования в электролитических системах с неорганическими наноразмерными материалами, фторполимерных и теломерных дисперсий путем формирования на поверхности магниевых и титановых сплавов композиционных покрытий, улучшающих эксплуатационные характеристики и тем самым расширяющих область практического применения материалов в авиации, судостроении, машиностроении, автомобилестроении, имплантационной хирургии.

2. Установлен механизм, разработан способ формирования композиционных полимерсодержащих слоев на магниевых сплавах МА8, МА14 и МА20 с использованием плазменного электролитического оксидирования, последующего внедрения в состав ПЭО-покрытия ультрадисперсного политетрафторэтилена из суспензии методом окунания (dip-coating method) и завершающей термической обработки. Условия внедрения, степень и характер заполнения пор покрытия полимером обуславливают величину защитных параметров формируемых слоев. Композиционные покрытия снижают токи коррозии в 1 000 раз ($I_c = 5,4 \cdot 10^{-11}$ А/см²) в сравнении с базовым ПЭО-покрытием ($I_c = 2,5 \cdot 10^{-7}$ А/см²) и в 1 000 000 раз – в сравнении с металлом без покрытия ($I_c = 5,3 \cdot 10^{-5}$ А/см²). Внедрение фторполимера в пористую поверхностную часть ПЭО-покрытия снижает износ более чем в 1000 раз в сравнении с базовым: $(7,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$ против $(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ мм³/(Н·м).

3. Установлена взаимосвязь между условиями получения и физико-химическими свойствами композиционных полимерсодержащих покрытий, формируемых на магниевом сплаве МА8 с использованием плазменного электролитического оксидирования и теломерных дисперсий в различных растворителях. Обоснован выбор вида растворителя, кратности нанесения, температуры последующей обработки образцов с целью формирования композиционных покрытий с защитными многофункциональными свойствами. Композиционные покрытия, полученные с применением теломерных растворов ТФЭ в различных растворителях, снижают токи коррозии в 100, а износ в

1 000 раз в сравнении с базовым ПЭО-покрытием: $I_C = 1,7 \cdot 10^{-9}$ и $2,4 \cdot 10^{-7}$ А/см²; $P = (7,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$ и $(5,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$ мм³/(Н·м) соответственно.

4. Изучены закономерности формирования, разработан способ получения композиционных полимерсодержащих слоев электрофоретическим нанесением ультрадисперсного политетрафторэтилена на базовое ПЭО-покрытие. Подобраны концентрация дисперсной системы и время осаждения с целью создания композиционных покрытий с запечатыванием полимером пористой части ПЭО-слоя, обеспечивающим высокие антикоррозионные, антифрикционные защитные свойства магниевых сплавов. Полученные покрытия снижают ток коррозии в 1 000 и износ в 15 раз по сравнению с базовым ПЭО-покрытием: $I_C = 1,0 \cdot 10^{-10}$ и $1,1 \cdot 10^{-7}$ А/см²; $P = (7,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$ и $(4,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н·м) соответственно. Повышение износо- и коррозионной стойкости магниевых сплавов при одновременном упрощении способа нанесения полимерсодержащего покрытия расширяет область их применения.

5. Установлены особенности формирования композиционных полимерсодержащих слоев на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования с последующим внедрением в состав ПЭО-покрытия ультрадисперсного политетрафторэтилена из суспензии методом распыления с дальнейшей термической обработкой. Разработанный способ, благодаря высокой степени контролируемости процесса обработки поверхности, обеспечивает высокие защитные характеристики образуемых композиционных слоев. Полученные покрытия снижают ток коррозии в 10 000 раз и износ в 28 раз по сравнению с базовым ПЭО-покрытием: $I_C = 3,4 \cdot 10^{-11}$ и $2,5 \cdot 10^{-7}$ А/см², $P = 6,1 \cdot 10^{-5}$ и $1,7 \cdot 10^{-3}$ мм³/(Н·м) соответственно. Наличие полимера в составе композиционного покрытия позволяет более чем на 32 % в сравнении с базовым ПЭО-покрытием увеличить значения нагрузки, при которой происходит истирание покрытия до подложки.

6. Разработан способ формирования композиционных слоев на магниевом сплаве МА8 с использованием плазменного электролитического оксидирования с последующим внедрением в состав ПЭО-покрытия фторпарафинов различного фракционного состава. Использование данного типа фторорганического материала в качестве компоненты композиционного покрытия обеспечивает возможность применения низкотемпературной (ниже 200 °С) обработки, позволяющей устранить отрицательное влияние нагрева на механические свойства обрабатываемого материала. Полученные композиционные покрытия снижают ток коррозии в 100 и износ в 10 раз по сравнению с

базовым ПЭО-покрытием: $I_C = 3,8 \cdot 10^{-9}$ и $2,5 \cdot 10^{-7}$ А/см², $P = 8,2 \cdot 10^{-5}$ и $1,7 \cdot 10^{-3}$ мм³/(Н·м) соответственно.

7. Разработаны способы формирования композиционных покрытий методом плазменного электролитического оксидирования в дисперсных электролитах, содержащих неорганические наноматериалы (оксид циркония, оксид кремния, композит на их основе и нитрид титана). Установлена и изучена взаимосвязь между условиями получения, химическим составом, физико-химическими и механическими свойствами нанокомпозитов, внедряемых в покрытие, и свойствами образуемых многофункциональных слоев. Показано, что наилучшими эксплуатационными характеристиками обладают покрытия, сформированные в электролитах с концентрацией частиц 2–3 г/л. Наибольшую защиту от коррозии продемонстрировали покрытия, полученные с использованием наночастиц оксида циркония: плотность тока коррозии понижается в 2 раза ($I_C = 5,8 \cdot 10^{-8}$ А/см²) по сравнению с ПЭО-покрытием, сформированным в электролите без наночастиц ($I_C = 1,1 \cdot 10^{-7}$ А/см²). Установлено, что использование наночастиц нитрида титана позволяет повысить механические характеристики композиционных слоев. Микротвердость и износостойкость покрытий с наночастицами нитрида титана по сравнению с ПЭО-покрытием, сформированным в базовом электролите, увеличивается более чем в 2 раза: $H_\mu = (4,2 \pm 0,5)$ и $(2,1 \pm 0,3)$ ГПа; $P = (1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ и $(4,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н·м) соответственно.

8. Установлено, что формируемые на магниевых сплавах композиционные кальций-фосфатные покрытия с контролируемой пористостью существенно снижают скорость коррозии, оставаясь биологически активными, стимулируя формирование в физиологическом растворе гидроксиапатита на поверхности покрытия. Показано, что наличие биоактивных ПЭО-слоев на магниевых и титановых имплантатах обеспечивает благоприятный клеточный отклик. Показана перспективность применения магниевых имплантатов с композиционным биоактивным покрытием и титановых имплантатов с кальций-фосфатным покрытием для ускорения консолидации перелома. Композиционные покрытия на магниевых имплантатах обеспечивают значительный прирост костной ткани и отсутствие воспалительной неадаптивной реакции кортикального слоя кости. В этой связи композиционные покрытия на магниевых имплантатах представляют большой интерес для современной персонализированной медицины в разработке новых материалов и технологий изготовления из них изделий.

9. Разработаны и оптимизированы режимы комплексной обработки с

использованием плазменного электролитического оксидирования и последующей обработкой в водной суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена изделий из титана ВТ1-0 и сплавов ЗМ и 19 с термическим оксидом на поверхности для восстановления защитных характеристик покрытия, целостность которого была нарушена в ходе эксплуатации. Установлено, что формирование композиционных полимерсодержащих покрытий с применением УПТФЭ на титане ВТ1-0 обеспечивает снижение плотности тока коррозии в 3 раза по сравнению с покрытием, полученным последовательно проведенными низкотемпературным и плазменным электролитическим оксидированием: $I_c = 1,4 \cdot 10^{-9}$ и $4,7 \cdot 10^{-9}$ А/см², а также снижает износ на ВТ1-0 в 3 раза ($(9,61 \pm 0,32) \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н·м)), на сплавах ЗМ в 10 раз ($(3,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н·м)) и 19 – в 4 раза ($(6,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н·м)) в сравнении с НТО-покрытием: $(2,92 \pm 0,11) \cdot 10^{-4}$, $(3,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ и $(2,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ мм³/(Н·м) соответственно. Формируемые поверхностные слои обладают антифрикционными свойствами. Технология восстановления защитных свойств покрытия, целостность которого была нарушена в ходе эксплуатации, внедрена на АО «Дальневосточный завод "Звезда"».

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Монографии

1. Биологическая безопасность дальневосточных морей Российской Федерации: материалы Целевой комплексной программы ориентированных фундаментальных научных исследований Дальневосточного отделения РАН на 2007–2012 гг. / отв. ред. А.В. Адрианов. Гл. 2. Проблемы биологических инвазий; разработка технологий мониторинга и защиты от обрастания судов и гидротехнических сооружений; организация системы контроля балластных вод. Защитные покрытия на металлах и сплавах для морской техники / С.В. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов, **Д.В. Машталяр**, В.И. Сергиенко. Владивосток: Дальнаука, 2014. С. 270–308.

2. Адаменко Н.А., Бузник В.М., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., **Машталяр Д.В.** и др. Фторполимерные материалы. Томск: Изд-во НТЛ, 2017. 600 с.

3. Plekhova N.G., Lyapun I.N., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., **Mashtalyar D.V.** The role of dendritic cells in bone loss and repair // Dendritic Cells. 2018. Chapter 5. P. 79–99.

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК

4. **Mashtalyar D.V.**, Imshinetskiy I.M., Gnedenkov A.S., Nadaraia K.V., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Hard wearproof PEO-coatings formed on Mg alloy using TiN nanoparticles // Applied Surface Science. 2020. Vol. 767. 144062.

5. **Машталяр Д.В.**, Имшинецкий И.М., Надараиа К.В., Синебрюхов С.Л., Самохин А.В., Цветков Ю.В., Гнеденков С.В. Внедрение композиционных частиц оксидов циркония-кремния в ПЭО-покрытия на магниевом сплаве МА8 // Химическая технология. 2019. № 13. С. 588–592.
6. Надараиа К.В., **Машталяр Д.В.**, Имшинецкий И.М., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Композиционные покрытия, формируемые сочетанием плазменного электролитического оксидирования и распыления фторполимера: состав, морфология и электрохимические свойства // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. 2019. № 6. С. 43–57.
7. **Mashtalyar D.V.**, Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Imshinetskiy I.M., Gnedenkov A.S., Bouzник V.M. Composite coatings formed using plasma electrolytic oxidation and fluoroparaffin materials // Journal of Alloys and Compounds. 2018. Vol. 767. P. 353–360.
8. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., **Mashtalyar D.V.**, Nadaraia K.V., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P., Buznik V.M. Composite coatings formed on the PEO-layers with the use of solutions of tetrafluoroethylene telomers // Surface and Coatings Technology. 2018. Vol. 346. P. 53–62.
9. Plekhova N.G., Nevzorova V.A., Kabalyk M.A., Ugay L.V., Kostiv R.E., Maistrovskaya Yu.V., Gnedenkov S.V., Sinebyrukhev S.L., **Mashtalyar D.V.**, Gnedenkov A.S. The effect of the modified coatings titanium implants on the morphofunctional state of tissues adjacent to area of the bone regeneration // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2018. Vol. 9(6). P. 609–615.
10. Imshinetskiy I.M., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., **Mashtalyar D.V.**, Samokhin A.V., Tsvetkov Y.V. Incorporation of composite zirconia-silica nanoparticles into PEO-coatings on magnesium alloys // Defect and Diffusion Forum. 2018. Vol. 386. P. 321–325.
11. Nadaraia K.V., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., **Mashtalyar D.V.** Protective Coatings Formed by PEO and Fluorine-Containing Compound // Defect and Diffusion Forum. 2018. Vol. 386. P. 343–348.
12. Имшинецкий И.М., **Машталяр Д.В.**, Пузь А.В., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Электрохимические и механические характеристики покрытий, сформированных методом плазменного электролитического оксидирования на сплаве магния МА8 в электролитах, содержащих наночастицы TiN // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2018. Т. 15, № 2. С. 229–237.
13. Имшинецкий И.М., **Машталяр Д.В.**, Минаев А.Н., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Плазменное электролитическое оксидирование магниевом сплава МА8 в электролитах, содержащих наночастицы TiN // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2018. Т. 15, № 2. С. 273–282.

14. Костив Р.Е., Кабалык М.А., Невзорова В.А., Майстровская Ю.В., Погорелый М.А., Маслянецв Е.В., **Машталяр Д.В.**, Кочеткова Е.А. Рентгеноморфологическая характеристика области консолидации перелома трубчатой кости в условиях экспериментального остеопороза при использовании модифицированных имплантатов // Вестник современной клинической медицины. 2018. Т. 11, № 4. С. 140–149.

15. **Машталяр Д.В.**, Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Имшинецкий И.М., Бузник В.М. Формирование композиционных покрытий плазменным электролитическим окислением с использованием фторпарафинов // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. 2018. № 5. С. 25–32.

16. **Mashtalyar D.V.**, Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Imshinetskiy I.M., Puz A.V. Plasma electrolytic oxidation of the magnesium alloy MA8 in electrolytes containing TiN nanoparticles // Journal of Materials Science and Technology. 2017. Vol. 33, Iss. 5. P. 461–468.

17. **Mashtalyar D.V.**, Nadaraia K.V., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Protective composite coatings formed on Mg alloy surface by PEO using organofluorine materials // Journal of Materials Science and Technology. 2017. Vol. 33, Iss. 7. P. 661–667.

18. **Mashtalyar D.V.**, Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Nadaraia K.V. Formation of the composite coatings as a method of restoration of titanium products after exploitation // Non-ferrous Metals. 2017. Vol. 42, Iss. 1. P. 8–11.

19. **Машталяр Д.В.**, Имшинецкий И.М., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л. Покрытия, формируемые на сплаве магния MA8 методом плазменного электролитического окисления в дисперсных электролитах с наночастицами нитрида титана // Цветные металлы. 2017. № 1. С. 70–76.

20. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., **Машталяр Д.В.**, Надараиа К.В. Формирование композиционных покрытий методом плазменного электролитического окисления с применением теломерного раствора тетрафторэтилена в пентафторхлорбензоле // Цветные металлы. 2017. № 12. С. 65–70.

21. **Машталяр Д.В.**, Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Надараиа К.В., Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куш П.П., Бузник В.М. Полимерсодержащие покрытия, формируемые методом ПЭО с применением теломерных дисперсий // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. 2017. № 6. С. 57–67.

22. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., **Машталяр Д.В.**, Надараиа К.В., Минаев А.Н. Формирование защитных композиционных покрытий на магниевом сплаве с применением водной суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. 2016. № 6. С. 77–82.

23. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., **Mashtalyar D.V.**, Nadaraia K.V., Gnedenkov A.S., Bouzник V. M. Composite fluoropolymer coatings on the MA8 magnesium alloy surface // Corrosion Science. 2016. Vol. 111. P. 175–185.

24. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Пузь А.В., **Машталяр Д.В.**, Завидная А.Г., Подгорбунский А.Б. Антикоррозионные композиционные покрытия на биodeградируемых Mg-сплавах. Электрохимические исследования // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61. № 2. С. 145–152. [Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Puz' A.V., **Mashtalyar D.V.**, Zavidnaya, A.G., Podgorbunsky, A.B. Anticorrosion composite coatings on biodegradable Mg alloys: Electrochemical studies // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2016. Vol. 61 (2). P. 135–141].

25. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Пузь А.В., **Машталяр Д.В.**, Опра Д.П. Антикоррозионные композиционные покрытия на биodeградируемых Mg-сплавах. Ч. 2 – *In vitro* исследования // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61, № 4. С. 445–449. [Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Puz' A.V., **Mashtalyar D.V.**, Opra D.P. Corrosion-resistant composite coatings on biodegradable magnesium alloys: *In vitro* studies // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2016. Vol. 61 (4). P. 424–428].

26. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Puz A.V., **Mashtalyar D.V.**, Plekhova N.G. Composite calcium phosphate coatings on Mg alloy for medicine // Solid State Phenomena. 2016. Vol. 245. P. 159–165.

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

28. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., **Машталяр Д.В.**, Надараиа К.В., Кирюхин Д.П., Бузник В.М., Кичигина Г.А., Куш П.П. Композиционные покрытия, формируемые с использованием плазменного электролитического оксидирования и теломерных растворов тетрафторэтилена // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60, № 8. С. 1075–1087. [Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., **Mashtalyar D.V.**, Nadaraia K.V., Kiryukhin D.P., Buznik V.M., Kichigina G.A., Kushch P.P. Composite coatings formed by plasma electrolytic oxidation and using telomeric tetrafluoroethylene solutions // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2015. Vol. 60 (8). P. 975–986].

29. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Пузь А.В., **Машталяр Д.В.** Формирование композиционных защитных кальций-фосфатных покрытий на резорбируемых Mg-сплавах // Цветные металлы. 2015. № 10 (874). С. 77–84.

30. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., **Машталяр Д.В.**, Надараиа К.В. Формирование защитных композиционных покрытий на магниевом сплаве с использованием метода плазменного электролитического оксидирования и теломерного раствора // Цветные металлы 2015. № 9 (873). С. 78–82.

31. Минаев А.Н., Надараиа К.В., Портнова О.С., Гнеденков С.В., Егоркин В.С., **Машталяр Д.В.**, Синебрюхов С.Л. Восстановление деталей судового энергетического

оборудования из титановых сплавов с ранее нанесенным термическим покрытием // Морские интеллектуальные технологии. 2015. Т. 1, № 3 (29). С. 81–87.

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

33. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Zavidnaya A.G., Egorkin V.S., Puz' A.V., **Mashtalyar D.V.**, Sergienko V.I., Yerokhin A.L., Matthews A. Composite hydroxyapatite-PTFE coatings on Mg-Mn-Ce alloy for resorbable implant applications via a Plasma Electrolytic Oxidation-based route // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2014. Vol. 45, Iss. 6. P. 3104–3109.

Материалы конференций, индексируемые WoS и/или Scopus

34. Imshinetsky I.M., **Mashtalyar D.V.**, Nadaraia K.V., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Polymer-containing layers formed by PEO and spray-coating method // Materials Today: Proceedings. 2019. Vol. 11. P. 50–154.

35. **Mashtalyar D.V.**, Imshinetsky I.M., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Characterization of PEO-coatings on the MA8 magnesium alloy formed in electrolyte containing ZrO₂/SiO₂ nanoparticles // Materials Today: Proceedings. 2019. Vol. 11. P. 134–138.

36. Imshinetskiy I.M., **Mashtalyar D.V.**, Nadaraia K.V., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Fluoropolymer-containing layer formed on MA8 magnesium alloy // Materials Today: Proceedings. 2019. № 19. P. 1887–1890.

37. Nadaraia K.V., **Mashtalyar D.V.**, Imshinetskiy I.M., Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Minaev A.N., Gnedenkov S.V. Properties of composite coatings formed by treatment of PEO-layers with fluoroparaffins // Journal of Physics: Conference Series. 2018. Vol. 1092. P. 012050.

38. Nadaraia K.V., **Mashtalyar D.V.**, Egorkin V.S., Vyaliy I.E., Imshinetskiy I.M., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Corrosion properties of composite coatings on AMg3 alloy surface // Journal of Physics: Conference Series. 2018. Vol. 1092. P. 012095.

39. Gnedenkov, S.V. Sinebryukhov, S.L. **Mashtalyar D.V.**, Nadaraia K.V., Kiryukhin D.P. Composite polymer containing coatings formed on the PEO pretreated magnesium alloy as protection against corrosion and wear // Proceedings of the International Offshore and Polar Engineering Conference. 2018. Vol. 2018. P. 316–320.

40. Nadaraia K.V., **Mashtalyar D.V.**, Egorkin V.S., Vyaliy I.E., Imshinetskiy I.M., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Corrosion properties of composite coatings on AMg3 alloy surface // Journal of Physics: Conference Series. 2018. Vol. 1092. P. 012095.

41. Minaev A.N., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V., **Mashtalyar D.V.**, Nadaraia K.V., Chizhikov R.G. Application of nanostructured multifunctional protective coatings in the

industrial enterprise (Far Eastern Plant "Zvezda") // AIP Conference Proceedings. 2017. Vol. 1874. Iss. 040032. P. 1–4.

42. **Mashtalyar D.V.**, Nadaraia K.V., Gnedenkov S.V. Multifunctional polymer-containing coatings on magnesium alloys // MATEC Web of Conferences. 2017. Vol. 129, Iss. 02034.

43. **Mashtalyar D.V.**, Imshinetsky I.M., Sinebryukhov S.L. Formation and properties of composite nanostructured PEO-coatings on metals and alloys // MATEC Web of Conferences. 2017. Vol. 129, Iss. 02033. P. 1–4.

44. Nadaraia K.V., **Mashtalyar D.V.**, Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Formation of protective composite coatings with the use of SPTFE suspensions // AIP Conference Proceedings. 2017. Vol. 1874, Iss. 040033. 4 p.

45. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., **Mashtalyar D.V.**, Imshinetskiy I.M., Gnedenkov A.S., Minaev A.N. Composite polymer-containing coatings on Mg alloys perspective for industry and implant surgery // AIP Conference Proceedings. 2017. Vol. 1874, Iss. 020002. 4 p.

46. Imshinetsky I.M., **Mashtalyar D.V.**, Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Mechanical properties of PEO-coatings on the surface of magnesium alloy MA8 modified by TiN nanoparticles // AIP Conference Proceedings. 2017. Vol. 1874, Iss. 040012. 4 p.

47. **Mashtalyar D.V.**, Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Nadaraia K.V., Kiryukhin D.P., Kushch P.P., Kichigina G.A., Buznik V.M. Formation of protective composite coatings with the use of solution of TFE telomers // AIP Conference Proceedings. 2017. Vol. 1874. Iss. 040028. 4 p.

48. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Minaev A.N., **Mashtalyar D.V.**, Egorkin V.S., Gnedenkov A.S., Nadaraia K.V. Multifunctional composite coatings on metals and alloys for marine applications // Proceedings of the International Offshore and Polar Engineering Conference. 2016. Vol. 2016. P. 291–297.

49. Gnedenkov S., Sinebryukhov S., Minaev A., **Mashtalyar D.**, Egorkin V., Gnedenkov A., Nadaraia K. Application of Plasma Electrolytic Oxidation for repair of details of marine technique // Proceedings of the Twenty-fifth International Ocean and Polar Engineering Conference ISOPE 2015. Kona, Hawaii, USA, 2015. P. 38–43.

50. Minaev A.N., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., **Mashtalyar D.V.**, Egorkin V.S., Gnedenkov A.S., Nadaraia K.V. Functional Plasma Electrolytic Oxidation Coatings for Offshore Structures // Proceedings of the Twenty-fourth International Ocean and Polar Engineering Conference ISOPE 2014. Busan, Korea, 2014. P. 418–422.

Патенты

51. Патент РФ 2714009. Способ восстановления поврежденных покрытий на титановых изделиях / Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., **Машталяр Д.В.**, Егоркин В.С., Надараиа К.В., Имшинецкий И.М., Вялый И.Е. № 2019123894. заявл. 23.07.2019. опубли. 11.02.2020, Бюл. № 5.

52. Патент РФ 2704344. Способ формирования композиционных покрытий на магнии / Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., **Машгальер Д.В.**, Надараиа К.В., Имшинецкий И.М., Цветников А.К., Кирюхин Д.П., Бузник В.М. № 2019109236; заявл. 29.03.2019; опубл. 28.10.2019, Бюл. № 31.

53. Патент РФ 2478738. Способ получения магнитоактивных покрытий на титане и его сплавах / Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., **Машгальер Д.В.**, Ткаченко И.А., Самохин А.В., Цветков Ю.В. № 2012109071/02; заявл. 11.03.2012; опубл. 10.04.2013, Бюл. № 10.

54. Патент РФ 2614917. Способ получения защитных композиционных покрытий на сплаве магния / Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., **Машгальер Д.В.**, Надараиа К.В., Гнеденков А.С., Бузник В.М., Куц П.П., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П. № 2016104276; заявл. 09.02.2016; опубл. 20.03.2017, Бюл. № 10.

55. Патент РФ 2534123. Способ получения защитных покрытий на вентильных металлах и их сплавах / Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., **Машгальер Д.В.**, Завидная А.Г., Хрисанфова О.А., Бузник В.М., Цветников А.К., Гнеденков А.С., Надараиа К.В. № 2013133207/05; заявл. 16.07.2013; опубл. 27.11.2014, Бюл. № 33.