

**Надараиа Константинэ Вахтангович**

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

02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Владивосток – 2017

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

**Научный руководитель:** кандидат технических наук  
**Машталяр Дмитрий Валерьевич**  
(ИХ ДВО РАН, старший научный сотрудник отдела электрохимических систем и процессов модификации поверхности)

**Официальные оппоненты:** член-корреспондент РАН,  
доктор химических наук  
**Иванов Владимир Константинович**  
(ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, директор)

доктор физико-математических наук  
**Вознесенский Сергей Серафимович**  
(ФГБУН Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, зав. лабораторией физических методов мониторинга природных и техногенных объектов)

**Ведущая организация:** ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург

Защита состоится «28» декабря 2017 г. в «10:00» часов на заседании диссертационного совета Д 005.020.01 при Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук по адресу: г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, ИХ ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО РАН.

Автореферат разослан «20» ноября 2017 г.

Автореферат размещен на сайте ВАК РФ «27» октября 2017 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета к.х.н.

e-mail: brovkina@ich.dvo.ru.

О.В. Бровкина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

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

Среди современных эффективных методов формирования защитных покрытий можно выделить плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО). Полученные данным методом покрытия на поверхности металлов вентильной группы (титан, магний и др.) и их сплавов повышают защитные свойства материала, такие как коррозионная стойкость, износостойкость, термостабильность. ПЭО-покрытия имеют развитую структуру поверхности, что позволяет использовать их как основу для создания композиционных покрытий (КП), к примеру, нанесением на шероховатую оксидную

поверхность различных полимеров. Такие покрытия в большей степени повышают защитные характеристики по сравнению с исходными (базовыми) ПЭО-слоями. Также метод ПЭО перспективен для восстановления защитных слоев на деталях и изделиях в тех местах, где целостность покрытия была нарушена. При этом восстанавливаемые защитные слои могут быть первоначально сформированы не только посредством ПЭО, но и другими методами. Для изделий судоремонта практически важна разработка процесса восстановления защитных свойств покрытий, полученных термическим оксидированием (ТО), на изделиях из титана, бывших в эксплуатации.

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

#### Степень разработанности темы исследования

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

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

Целью исследования является разработка и научное обоснование способов формирования защитных коррозионностойких и антифрикционных композиционных

покрытий на магниевом сплаве и восстановления защитных свойств покрытий на изделиях из титановых сплавов, бывших в эксплуатации, путем модификации поверхности с использованием ПЭО и фторполимерной дисперсии.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

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

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

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

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

Научная новизна

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

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

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

Теоретическая значимость работы. Полученные результаты расширяют теоретические представления о возможностях модификации поверхности с

использованием метода ПЭО и фторполимерных дисперсий, а также о взаимосвязи свойств покрытий с их строением, составом и морфологией.

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

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

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

Основные положения, выносимые на защиту:

- обоснование влияния модификации поверхности ПЭО-покрытия на сплавах титана и магния различными фторорганическими материалами (ультрадисперсным политетрафторэтиленом и раствором теломеров ТФЭ) на морфологию, электрохимические, механические и гидрофобные свойства поверхности, а также на механизм переноса заряда на границе раздела композиционный слой / электролит;
- способ восстановления на поверхности титана ВТ1-0 защитных покрытий на изделиях, бывших в эксплуатации;
- способ формирования композиционных защитных покрытий на магниевом сплаве с использованием фторорганических материалов: УПТФЭ и раствора теломеров ТФЭ;

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

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

Основные экспериментальные результаты диссертации, научные подходы, обобщения и выводы были представлены на всероссийских и международных научных и научно-технических конференциях, в том числе: XI Российская (с международным участием) ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, Россия, 2014); 24th–26th International Ocean and Polar Engineering Conference (ISOPE 2014 – ISOPE 2016, Busan, Korea, 2014; Kona, Hawaii, USA, 2015; Rhodes, Greece, 2016); IX и X научные сессии-конкурсы молодых ученых Института химии ДВО РАН (Владивосток, Россия, 2015, 2017); 29th International Conference on Surface Modification Technologies (SMT 29, Copenhagen, Denmark, 2015); 3rd Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (ASCO-NANOMAT 2015, Vladivostok, Russia, 2015); European Corrosion Congress (EUROCORR 2015, EUROCORR 2017, Graz, Austria, 2015, Prague, Czech Republic, 2017); International Scientific Conference «Modern Technologies and the Development of Polytechnic Education» (POLYTECH-2015, POLYTECH-2016, Vladivostok, Russia, 2015, 2016); II Международная конференция, посвященная 115-летию со дня рождения чл.-корр. АН СССР Г.В. Акимова «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии» (Москва, Россия, 2016); 2nd International Conference on Advances in Functional Materials (AFM-2016, Jeju, South Korea, 2016); XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, Россия, 2016); 3rd International Scientific Conference «Polar Mechanics» (Vladivostok, Russia, 2016); International Conference on Metamaterials and Nanophotonics (METANANO-2017, Vladivostok, Russia, 2017).

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

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

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

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

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована ее цель, указана степень разработанности темы исследования. Отражены задачи исследования, отмечены научная новизна, практическая и теоретическая значимость диссертации, представлены методология и методы исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен литературный обзор, в котором дается описание коррозионных и трибологических свойств магниевых и титановых сплавов, а также приводятся современные способы защиты данных материалов от коррозии и износа. Анализ современного состояния способов защиты сплавов титана и магния от негативного воздействия агрессивных сред свидетельствует о разнообразии методов и наличии недостатков у каждого из них. Согласно приведенным литературным данным, наиболее универсальным и технологически перспективным подходом к созданию защиты от разрушающих факторов является формирование на поверхности металлов

покрытий различными методами. При этом относительная дешевизна и экологическая безопасность, отсутствие особых требований к предварительной подготовке поверхности, короткое время формирования, а также возможность многократного нанесения и ремонтпригодность покрытия позволяют выделить плазменное электролитическое оксидирование как один из наиболее перспективных методов создания поверхностных слоев.

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

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

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

**Во второй главе** дано развернутое описание применяемого в рамках диссертационной работы экспериментального оборудования, определены объекты и методы исследования, в частности методы формирования базовых ТО-покрытий и ПЭО-покрытий, а также композиционных полимерсодержащих слоев с применением УПТФЭ и теломеров ТФЭ на поверхности магниевого сплава МА8 и титана ВТ1-0. Описан

комплекс научного оборудования для анализа состава, морфологических, электрохимических и трибологических характеристик, смачиваемости формируемых покрытий.

**В третьей главе** представлены результаты исследований по формированию композиционных защитных полимерсодержащих покрытий на магниевом сплаве МА8 методом ПЭО с применением суспензии УПТФЭ, а также раствора теломеров ТФЭ.

С использованием метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) установлено, что однократная (КП-1х) обработка УПТФЭ базового ПЭО-покрытия на магниевом сплаве МА8 не приводит к существенному выравниванию рельефа поверхности формируемого композиционного покрытия и образованию сплошной пленки (рисунок 1а). В случае же четырехкратного (КП-4х) нанесения полимера формируется однородное по морфологической структуре покрытие без видимых дефектов на поверхности (рисунок 1б).

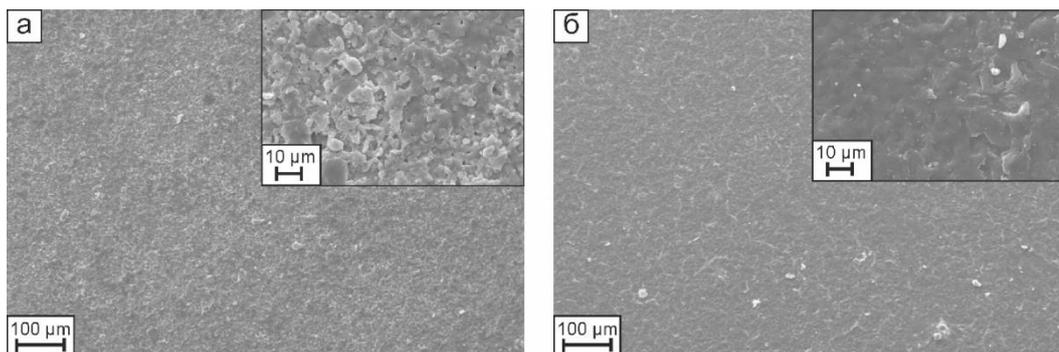


Рисунок 1 – СЭМ-изображение композиционных покрытий, полученных на магниевом сплаве МА8, с однократным (а) и четырехкратным (б) нанесением ультрадисперсного политетрафторэтилена

Коррозионные характеристики, такие как плотность тока коррозии  $I_c$ , поляризационное сопротивление  $R_p$  и коррозионный потенциал  $E_c$ , для образцов из магниевом сплава с покрытиями и без покрытия представлены в таблице 1. Установлено, что для образца с однократной обработкой УПТФЭ плотность тока коррозии снижается на 2 порядка в сравнении с базовым ПЭО-покрытием. Образцы с четырехкратной обработкой УПТФЭ обладают наиболее высокими защитными характеристиками. Для данных образцов плотность тока коррозии снизилась более чем на 3 порядка в сравнении с ПЭО-слоем. Подобное улучшение защитных свойств связано

с запечатыванием пор и блокированием дефектов ПЭО-покрытия полимером, а также с образованием равномерного ПТФЭ-слоя на поверхности образца (рисунок 1б).

Таблица 1 – Коррозионные характеристики, износ и смачиваемость образцов с различными видами поверхностной обработки

Вид покрытия	$E_c$ , В	$I_c$ , А/см <sup>2</sup>	$R_p$ , Ом·см <sup>2</sup>	Износ, мм <sup>3</sup> /(Н·м)	Контактный угол, °
Без покрытия	-1,61	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$0,7 \cdot 10^3$	$(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$38 \pm 1$
ПЭО-покрытие	-1,51	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^5$	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$49 \pm 2$
КП-1х	-1,47	$2,8 \cdot 10^{-9}$	$9,2 \cdot 10^6$	$(5,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$138 \pm 1$
КП-4х	-0,95	$5,4 \cdot 10^{-11}$	$1,7 \cdot 10^9$	$(7,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$	$140 \pm 1$

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

Влияние нанесения фторполимера на ПЭО-слой с последующей термической обработкой на состояние границы раздела композиционный слой / электролит оценивали с использованием метода электрохимической импедансной спектроскопии. На рисунке 2 представлены импедансные спектры в виде диаграмм Боде (рисунок 2а, б) и Найквиста (рисунок 2в).

Диаграмма Найквиста для образца без покрытия имеет вид полуокружности в области высоких и средних частот, характеризующей емкостной характер зависимости, и полуокружности в низкочастотной области с положительными значениями  $Z''$ , обусловленной индуктивным характером зависимости (рисунок 2в, вставка). Наличие емкостной части связано как с сопротивлением переносу заряда, так и с емкостью двойного электрического слоя на границе раздела электрод / электролит. Индуктивный характер зависимости на низких частотах является следствием коррозионного процесса и адсорбции промежуточных продуктов, образующихся в ходе питтинговой коррозии. Согласно результатам проведенного электрохимического моделирования, спектр для образца без покрытия может быть описан с применением упрощенной электрической эквивалентной схемы (ЭЭС) с одной  $R_2$ - $CPE_2$ -цепочкой (рисунок 3а), где  $R_2$  – это сопротивление переносу заряда, а  $CPE_2$  – емкость двойного электрического слоя.

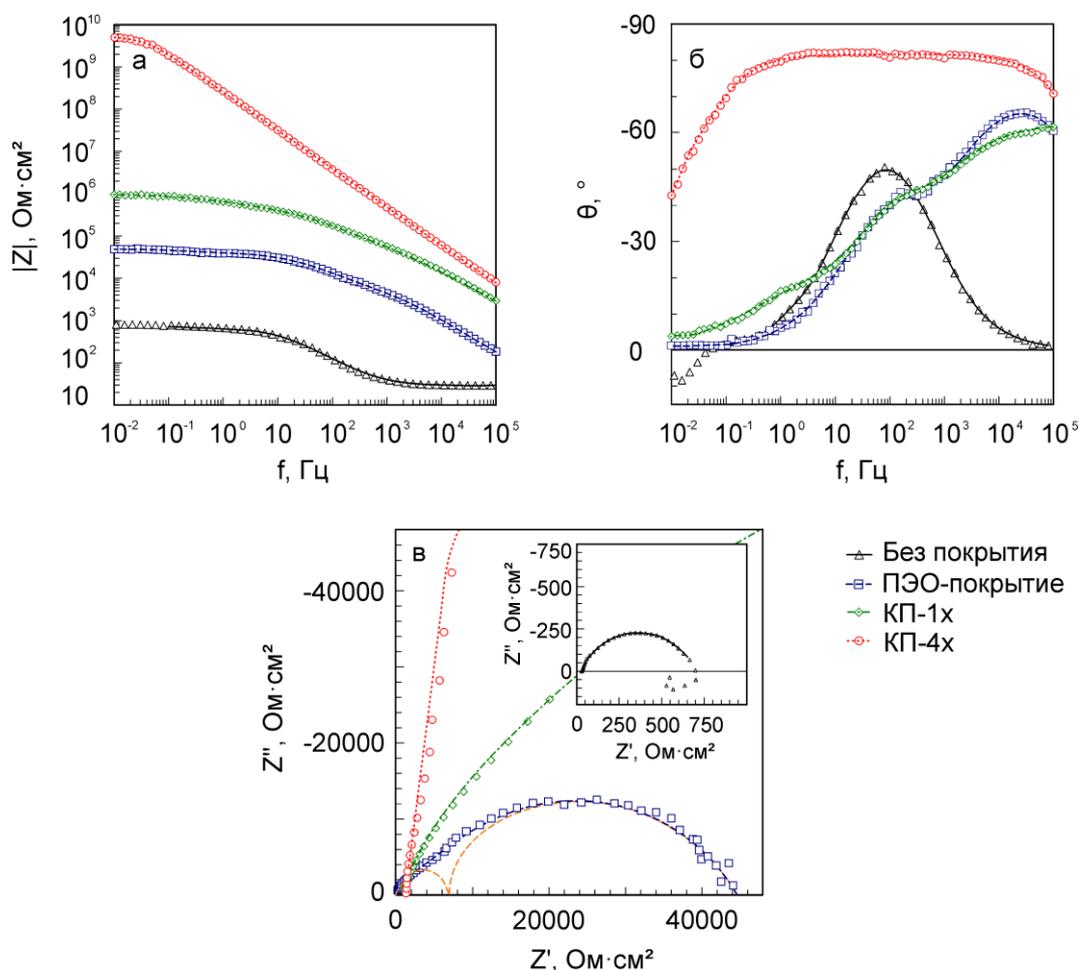


Рисунок 2 – Диаграмма Боде – изменение модуля импеданса  $|Z|$  (а) и фазового угла  $\theta$  (б) от частоты  $f$  – и диаграмма Найквиста (в) для образцов после различной поверхностной обработки (на вставке представлен спектр для образца из магниевого сплава МА8 без покрытия). Символами обозначены экспериментальные данные, линией – теоретические кривые, рассчитанные в соответствии с предложенными моделями

Спектр для образца с базовым ПЭО-покрытием имеет две временные константы (рисунок 2б). Первая, с минимумом фазового угла  $-70^\circ$ , расположенная около  $3 \cdot 10^4$  Гц, характеризует геометрическую емкость всего покрытия. Менее выраженная вторая временная константа является следствием наличия беспористого подслоя. Диаграмма Найквиста для ПЭО-покрытия имеет вид двух полуокружностей, расположенных в области высоких и средних частот (на рисунке 2в штриховой линией оранжевого цвета представлена суперпозиция положения этих полуокружностей). Обе полуокружности описывают зависимости емкостного характера и также связаны со структурой ПЭО-покрытий. Так, полуокружность, расположенная в области высоких частот, является следствием наличия у ПЭО-покрытий внешней пористой части, в то время как вторая,

на средних частотах, характеризует тонкий беспористый подслоя. Подобный спектр описывается с применением двух- $R-CPE$ -цепочечной ЭЭС, представленной на рисунке 3б. В этой ЭЭС элемент  $R_1-CPE_1$  описывает пористую, а элемент  $R_2-CPE_2$  – беспористую части ПЭО-покрытия.

Количественные параметры, характеризующие композиционные слои, сформированные в результате обработки УПТФЭ базового ПЭО-покрытия, были рассчитаны с применением ЭЭС с тремя  $R-CPE$ -цепочками (рисунок 3в). Наличие третьей временной константы связано с запечатыванием пор базового ПЭО-покрытия полимером.

Высокие значения модуля импеданса на низких частотах  $|Z|_{f \rightarrow 0} \text{ Гц}$  свидетельствуют о высоких защитных характеристиках композиционных полимерсодержащих покрытий.

Очевидно, что все вышеперечисленные свойства композиционных слоев являются следствием запечатывания полимером пор и дефектов в базовом ПЭО-покрытии.

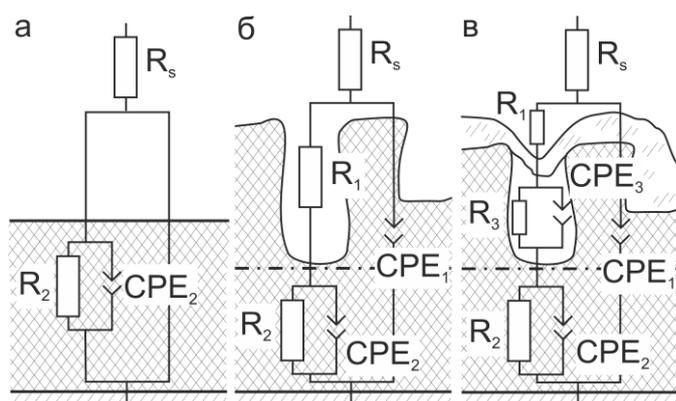


Рисунок 3 – Модели структуры покрытий и соответствующие им эквивалентные электрические схемы, применяемые для расчета импедансных данных: одно- $R-CPE$ -цепочечная (а), двух- $R-CPE$ -цепочечная (б), трех- $R-CPE$ -цепочечная (в)

Для исследования устойчивости покрытий к воздействию атмосферной коррозии были проведены дополнительно трехлетние натурные испытания в условиях влажного морского климата на территории коррозионной станции ИХ ДВО РАН. В результате этих исследований на поверхности образца с ПЭО-покрытием обнаружено большое количество поврежденных участков (рисунок 4а). В течение трех лет атмосферных воздействий хлоридсодержащая среда проникала через микродефекты под слой ПЭО-покрытия, что привело к протеканию коррозионного процесса под ПЭО-слоем. На поверхности композиционного покрытия с четырехкратным нанесением фторполимера не было обнаружено каких-либо дефектов (рисунок 4б) в течение всего времени испытаний.

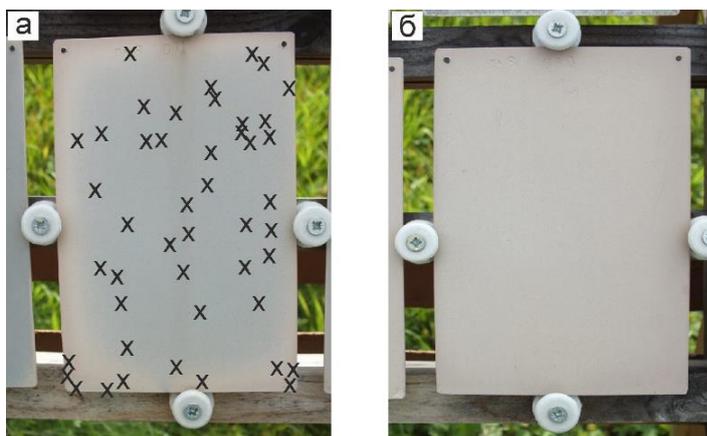


Рисунок 4 – Поверхность образцов после натуральных испытаний на устойчивость к атмосферной коррозии: а – ПЭО-покрытия, б – КП-4х. Символом X обозначены зоны локальной коррозии на поверхности ПЭО-покрытия

Антифрикционные свойства формируемых защитных слоев были исследованы методами трибометрии. Данные свидетельствуют о значительном влиянии фторполимера, присутствующего в составе композиционного покрытия, на износ образцов. Формирование полимерсодержащих слоев на поверхности магниевого сплава позволяет снизить износ покрытия для КП-1х и КП-4х на 2 и 4 порядка соответственно в сравнении с базовым ПЭО-покрытием (таблица 1).

Результаты оценки смачиваемости поверхности образцов без покрытия и с различными видами покрытий (таблица 1) показали, что внедрение в состав базового ПЭО-слоя УПТФЭ увеличивает значения контактного угла (КУ) в сравнении с необработанным магниевым сплавом и ПЭО-покрытием более чем в 3 и 2 раза соответственно (таблица 1). Подобное уменьшение смачиваемости обусловлено присутствием на поверхности покрытия политетрафторэтилена, обладающего гидрофобными свойствами, и морфологией (многоуровневой шероховатостью) самих композиционных слоев.

В качестве фторорганического материала для формирования полимерсодержащих покрытий в работе использовался также теломерный раствор ТФЭ. Влияние кратности нанесения полимера из раствора теломеров ТФЭ на поверхность ПЭО-покрытия, а также температуры обработки на электрохимические свойства формируемых гетероструктур оценивали по состоянию границы раздела композиционный слой (ПЭО-слой + фторполимер) / электролит методами поляризационных кривых и электрохимической импедансной спектроскопии. Полученные данные (таблица 2) свидетельствуют о положительном влиянии фторполимера на защитные свойства создаваемых слоев. После каждого нанесения наблюдается повышение коррозионных характеристик образцов. Трехкратное (КП-3х) нанесение полимера снижает плотность тока свободной коррозии  $I_c$  более чем на 2 порядка по сравнению с исходным ПЭО-

слоем и приводит к облагораживанию потенциала свободной коррозии (таблица 2). Минимальное значение плотности тока свободной коррозии  $I_C$  получено для покрытий с КП-3х, подвергнутых термической обработке при температуре 250 °С.

Таблица 2 – Коррозионные характеристики образцов с различными видами поверхностной обработки

Вид покрытия	$E_C$ , В	$I_C$ , А/см <sup>2</sup>	$R_p$ , Ом·см <sup>2</sup>	$ Z _{f \rightarrow 0} \Gamma_{ц}$ , Ом·см <sup>2</sup>
Без покрытия	-1,61	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$0,7 \cdot 10^3$	$0,8 \cdot 10^3$
Базовое ПЭО-покрытие	-1,48	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^5$	$4,3 \cdot 10^4$
Температура обработки 250 °С				
КП-1х	-1,51	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^7$
КП-2х	-1,37	$4,1 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^7$	$4,5 \cdot 10^7$
КП-3х	-0,39	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$4,6 \cdot 10^7$	$5,1 \cdot 10^7$
Температура обработки 275 °С				
КП-1х	-1,48	$5,9 \cdot 10^{-8}$	$8,7 \cdot 10^5$	$9,6 \cdot 10^5$
КП-2х	-1,31	$8,6 \cdot 10^{-9}$	$6,8 \cdot 10^6$	$3,6 \cdot 10^6$
КП-3х	-0,70	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$3,2 \cdot 10^7$	$2,9 \cdot 10^7$
Температура обработки 300 °С				
КП-1х	-1,40	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^5$	$2,9 \cdot 10^4$
КП-2х	-1,47	$8,9 \cdot 10^{-8}$	$6,6 \cdot 10^5$	$4,0 \cdot 10^5$
КП-3х	-1,35	$5,8 \cdot 10^{-9}$	$4,5 \cdot 10^7$	$2,8 \cdot 10^7$

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

В результате проведенных исследований установлено, что при многостадийном нанесении фторполимера с последующей термообработкой происходит увеличение модуля импеданса  $|Z|_{f \rightarrow 0} \Gamma_{ц}$  до значений  $10^7$  Ом·см<sup>2</sup>, т.е. почти на 3 порядка по сравнению с базовым ПЭО-покрытием (таблица 2). Это связано с заполнением пор покрытия расплавленным полимером и равномерным распределением полимера по поверхности под воздействием температуры. На основе полученных экспериментальных данных (таблица 2) значение температуры 250 °С было выбрано как оптимальное.

Данные по оценке износостойкости композиционных покрытий приведены в таблице 3. Выявлено, что внедрение фторполимера в состав покрытия снижает его износ как минимум на порядок. Увеличение кратности нанесения уменьшает износ, а

повышение температуры обработки производит обратное действие. Максимальное (более чем на 3 порядка) снижение износа получено при трехкратном нанесении теломера ТФЭ и последующей температурной обработке при 250 °С (таблица 3). Наличие фторполимера, выполняющего роль сухой смазки в зоне контакта, вне зависимости от кратности нанесения позволяет увеличить количество циклов нагружения, за которое происходит истирание композиционного слоя, как минимум в 2 раза.

Таблица 3 – Износостойкость и смачиваемость образцов с различными видами поверхностной обработки

Вид покрытия	Износ, мм <sup>3</sup> /(Н·м)	Контактный угол, °	Угол скатывания, °
Без покрытия	$(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$38 \pm 1$	–*
ПЭО-покрытие	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$49 \pm 2$	–
Температура обработки 250 °С			
КП-1х	$(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$143 \pm 2$	–
КП-2х	$(9,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$162 \pm 2$	$23,0 \pm 1,0$
КП-3х	$(5,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$168 \pm 3$	$19,0 \pm 0,9$
Температура обработки 275 °С			
КП-1х	$(3,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$156 \pm 2$	$12,0 \pm 0,6$
КП-2х	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$169 \pm 3$	$10,0 \pm 0,4$
КП-3х	$(9,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$171 \pm 3$	$6,7 \pm 0,3$
Температура обработки 300 °С			
КП-1х	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$141 \pm 2$	–
КП-2х	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$146 \pm 2$	–
КП-3х	$(6,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$164 \pm 2$	$7,0 \pm 0,4$

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

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

Исследование гидрофобных свойств поверхности образцов (таблица 3) показало, что с увеличением кратности нанесения фторполимера увеличивается контактный угол. Известно, что значения КУ, превышающие 150°, свидетельствуют о вероятной супергидрофобности поверхности. Следует отметить, что термическая обработка при 275 °С приводит к формированию КП, характеризующихся значениями КУ более 150°

независимо от кратности нанесения. Значение контактного угла свыше  $150^\circ$  поверхность КП-1х имела только при температуре  $275^\circ\text{C}$ , КП-2х – при  $275$  и  $250^\circ\text{C}$ , КП-3х – при трех температурах термической обработки.

Самый высокий показатель КУ –  $171^\circ$  – отмечен у КП, полученного трехкратным нанесением фторполимера и последующей термообработкой при  $275^\circ\text{C}$ . Для композиционных покрытий со значениями КУ выше  $150^\circ$  был также измерен угол скатывания (УС). Как видно из таблицы 3, УС только для КП-3х, полученных при  $275^\circ\text{C}$  и  $300^\circ\text{C}$ , имеет значения меньше  $10^\circ$ , что подтверждает супергидрофобные свойства данных покрытий. Для КП-1х и КП-2х даже при больших контактных углах, превышающих  $150^\circ$ , на большей части исследуемой поверхности были получены значения УС выше  $10^\circ$  (таблица 3). По-видимому, на отдельных участках таких покрытий присутствуют элементы морфологической гетерогенности, которые существенно увеличивают значение УС в случае, если капля контактирует с подобным элементом. Этим можно объяснить сочетание значений КУ и УС, превышающих  $150^\circ$  и  $10^\circ$  соответственно. Установлено, что наличие на поверхности композиционного покрытия фторполимера, имеющего низкую поверхностную энергию, и многомодальная шероховатость поверхности (рисунок 5) обеспечивают высокую гидрофобность образцов.

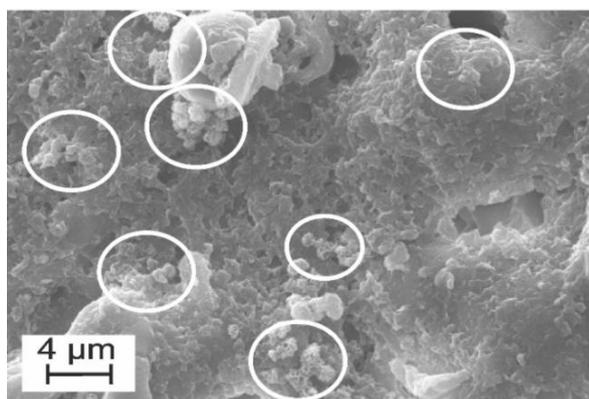


Рисунок 5 – СЭМ-изображение поверхности композиционных покрытий. Отмечены области с многомодальной шероховатостью

Таким образом, композиционные покрытия, сформированные с применением раствора теломеров ТФЭ, обладают более низкими антикоррозионными характеристиками и износостойкостью в сравнении с полимерсодержащими слоями, полученными с использованием суспензии УПТФЭ, однако обладают более высокими гидрофобными свойствами (таблицы 1, 2, 3).

**В четвертой главе** представлены данные о разработке способа восстановления защитных характеристик покрытий на бывших в эксплуатации изделиях из титана с использованием плазменного электролитического оксидирования.

С целью моделирования износа поверхностного слоя до металла в процессе эксплуатации на покрытие, сформированное методом ТО, наносился дефект. Внешний вид ТО-покрытия до и после нанесения дефекта представлен на рисунках 6а и 6б соответственно. В результате обработки ТО-покрытия с дефектом методом ПЭО (рисунок 6в) визуально наблюдается восстановление защитного поверхностного слоя. В месте нанесенного дефекта образуется покрытие серого цвета с развитой морфологией, характерной для ПЭО-слоев.

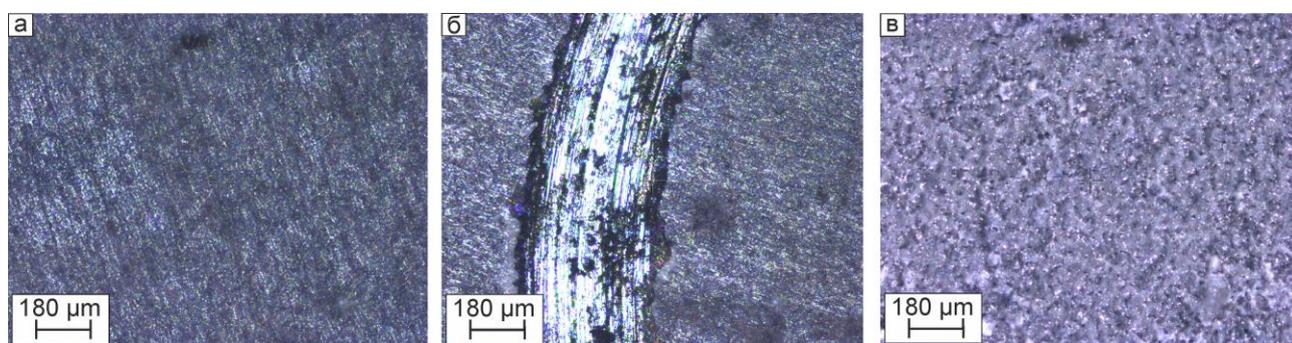


Рисунок 6 – Оптические изображения ТО-покрытия до нанесения дефекта (а), после нанесения дефекта (б) и после обработки ПЭО (в)

Согласно анализу данных, полученных методом потенциодинамической поляризации (таблица 4), ТО-покрытие незначительно увеличивает поляризационное сопротивление  $R_p$  и несущественно снижает плотность тока коррозии  $I_c$  в сравнении с образцом без покрытия. После нанесения дефекта на поверхность ТО-покрытия происходит заметное снижение антикоррозионных характеристик защитного слоя, связанное с нарушением его сплошности. При этом значения поляризационного сопротивления  $R_p$  и плотности тока коррозии  $I_c$  приближаются к значениям данных параметров у образца без покрытия (таблица 4).

Таблица 4 – Коррозионные характеристики образцов с различными видами поверхностной обработки

Вид покрытия	$E_c$ , В	$I_c$ , А/см <sup>2</sup>	$R_p$ , Ом·см <sup>2</sup>	$ Z _{f \rightarrow 0}$ Гц, Ом·см <sup>2</sup>
Без покрытия	-0,34	$7,0 \cdot 10^{-9}$	$3,4 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^5$
ТО-покрытие	-0,17	$6,7 \cdot 10^{-9}$	$4,6 \cdot 10^6$	$9,7 \cdot 10^5$

Продолжение таблицы 4

ТО-покрытие с дефектом	-0,22	$7,8 \cdot 10^{-9}$	$3,7 \cdot 10^6$	$4,3 \cdot 10^5$
ТО+ПЭО-покрытие	-0,15	$4,7 \cdot 10^{-9}$	$7,3 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^6$

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

Последующая модификация покрытия методом ПЭО позволяет увеличить значения  $R_p$  и снизить  $I_C$  в 1,4 раза в сравнении с ТО-покрытием, что, в свою очередь, существенно снижает интенсивность гальванической коррозии при контакте титана в коррозионной среде с другими металлами. Таким образом, переработка термически полученного оксида на поверхности титана методом плазменного электролитического оксидирования не только восстанавливает, но и повышает антикоррозионные свойства защитного слоя.

Нанесение на поверхность металла слоя термического оксида повышает величину модуля импеданса на низких частотах  $|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$  более чем в 5 раз, однако нарушение целостности ТО-покрытия снижает ее более чем в 2 раза (таблица 4). Последующая обработка ТО-покрытия с дефектом методом ПЭО позволяет не только восстановить защитные характеристики поверхностного слоя, но и улучшить их (для ТО+ПЭО-покрытия величина модуля импеданса достигает значений  $1,1 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ) (таблица 4).

В таблице 5 представлены значения основных параметров микротвердости и упругопластических свойств металла без покрытия, ТО-покрытия и ПЭО-покрытия, сформированного на образце после термического оксидирования и создания на его поверхности дефекта.

Таблица 5 – Микротвердость, упругопластические свойства и износ образцов с различными видами поверхностной обработки

Параметр	Без покрытия	Тип покрытия	
		ТО-покрытие	ТО+ПЭО-покрытие
Глубина проникновения индентора, мкм	$2,39 \pm 0,10$	$1,76 \pm 0,07$	$2,22 \pm 0,09$
Микротвердость, ГПа	$2,0 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,1$
Модуль Юнга, ГПа	$107 \pm 4$	$127 \pm 6$	$103 \pm 5$
Износ, $\text{мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$	–	$(2,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$(1,00 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$

На основе этих данных можно говорить о некотором снижении микротвердости и модуля Юнга у ТО+ПЭО-покрытий по сравнению с покрытиями, полученными термическим оксидированием. В первую очередь это связано с уменьшением после процесса ПЭО доли наиболее твердой фазы  $TiO_2$  – рутила – и появлением анатазной фазы в составе покрытия. Однако глубина проникновения индентора после модификации слоя термического оксида методом ПЭО меняется незначительно – на 0,46 мкм (таблица 5). В сравнении же с материалом без покрытия формируемое ПЭО-покрытие обладает большей микротвердостью, на что указывает и меньшая глубина проникновения индентора (таблица 5).

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

Анализ данных об износостойкости формируемых покрытий свидетельствует о снижении износостойкости ТО+ПЭО-покрытий в сравнении с покрытиями, полученными методом ТО (таблица 5). Как и в случае с микротвердостью, подобные различия обусловлены фазовым составом и морфологией формируемых поверхностных слоев.

Проведенные исследования в целом продемонстрировали эффективность применения метода ПЭО для восстановления защитных свойств ТО-покрытий на изделиях, бывших в эксплуатации. Вместе с тем формируемые ПЭО-слои, обладающие наилучшими среди исследованных на титане слоев антикоррозионными характеристиками, показали в сравнении с ТО-покрытиями снижение износостойкости. Учитывая возможности пористой развитой поверхностной структуры ПЭО-покрытий, с целью повышения защитных характеристик слоя на образцах с ПЭО-покрытиями был сформирован композиционный слой с помощью одно- (КП-1х), дву- (КП-2х) и трехкратного (КП-3х) нанесения УПТФЭ.

При однократном нанесении фторполимера коррозионные характеристики меняются незначительно (таблица 6) в сравнении с ТО+ПЭО-покрытием. Это связано с малым количеством покрытых полимером участков на поверхности ПЭО-слоя и, как следствие, наличием незаполненных пор в композиционном слое при однократной обработке УПТФЭ. При двукратном нанесении плотность тока коррозии  $I_C$  существенно

снижается, а поляризационное сопротивление  $R_p$  повышается более чем в 3 раза в сравнении с ТО+ПЭО-покрытием, не обработанным полимером (таблица 6). Дальнейшее увеличение кратности нанесения не приводит к пропорциональному повышению защитных характеристик. Для образца с КП-3х плотность тока коррозии  $I_c$  ниже, а поляризационное сопротивление  $R_p$  выше в 3,5–4,8 раза в сравнении с образцом с ТО+ПЭО-покрытием (таблица 6), а в сравнении с образцом без покрытия значение плотности тока коррозии уменьшилось в 5 раз.

Значения  $|Z|_{f \rightarrow 0} \Gamma_{ц}$  (таблица 6) согласуются с данными потенциодинамической поляризации. С повышением кратности нанесения фторполимерного материала повышаются защитные свойства композиционных слоев. При этом разница в защитных характеристиках между КП-2х и КП-3х невелика.

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

Трехкратное нанесение УТПФЭ (таблица 6) снижает износ композиционного слоя более чем в 3 раза в сравнении с ТО-покрытием и более чем на порядок в сравнении с базовым ТО+ПЭО-покрытием. Это связано с тем, что слои полимера за счет собственного низкого коэффициента трения позволяют снизить нагрузку на образец, тем самым предотвращая разрушение покрытия.

Таблица 6 – Коррозионные характеристики и износ образцов с различными покрытиями

Вид покрытия	$E_c$ , В	$I_c$ , А/см <sup>2</sup>	$R_p$ , Ом·см <sup>2</sup>	$ Z _{f \rightarrow 0} \Gamma_{ц}$ , Ом·см <sup>2</sup>	Износ, мм <sup>3</sup> /(Н·м)
Без покрытия	-0,34	$7,0 \cdot 10^{-9}$	$3,4 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^5$	–
ТО-покрытие	-0,17	$6,7 \cdot 10^{-9}$	$4,6 \cdot 10^6$	$9,7 \cdot 10^5$	$(2,92 \pm 0,11) \cdot 10^{-4}$
ТО+ПЭО-покрытие	-0,15	$4,7 \cdot 10^{-9}$	$7,3 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^6$	$(1,00 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$
КП-1х	-0,02	$3,9 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^7$	$2,8 \cdot 10^6$	$(2,03 \pm 0,12) \cdot 10^{-4}$
КП-2х	0,05	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$3,3 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^7$	$(1,84 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$
КП-3х	0,05	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$3,5 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^7$	$(9,61 \pm 0,32) \cdot 10^{-5}$

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

В результате проведенных экспериментов методом ПЭО были успешно восстановлены защитные свойства ТО-покрытия на образцах из титана марки ВТ1-0, целостность которого была нарушена в ходе эксплуатации. Дальнейшее формирование на образцах с ПЭО-слоем композиционных покрытий снижает токи коррозии в 3 раза в сравнении с ПЭО-покрытием и повышает износостойкость в 3 раза в сравнении с ТО-покрытием.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

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

базовым ПЭО-покрытием  $((1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м}))$ . Определены стадии истирания поверхностного слоя в зависимости от вида его обработки.

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

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

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

***Статьи, опубликованные в изданиях, рекомендованных ВАК:***

1. Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Nadaraia K.V. Formation of the composite coatings as a method of restoration of titanium products after exploitation // Non-ferrous Metals. 2017. V. 1. P. 38–43.

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

3. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Vyalyi I.E., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Ryabov D.K., Buznik V.M. Formation and properties of

composite coatings on aluminum alloys // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2017. V. 62, N 1. P. 1–11.

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

5. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Minaev A.N., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Gnedenkov A.S., Nadaraia K.V. Multifunctional composite coatings on metals and alloys for marine applications // Proceedings of the Twenty-sixth (2016) International Ocean and Polar Engineering Conference. Rhodes, Greece, 2016. P. 291–297.

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

7. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Маштальяр 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.

8. Надараиа К.В. Электрохимические свойства композиционных покрытий, полученных на титановых изделиях, бывших в эксплуатации // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. 2016. № 6. С. 35–43.

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

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

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

12. Gnedenkov S., Sinebryukhov S., Minaev A., Mashtalyar D., Egorkin V., Gnedenkov A., Nadaraia K. Application of plasma electrolytic oxidation for repair of details of marine technique // Proceedings of the Twenty-fifth (2015) International Ocean and Polar Engineering Conference. Kona, Hawaii Big Island, USA, 2015. P. 38–43.

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

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

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

***Патенты:***

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

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