

На правах рукописи

**СИНЕБРЮХОВ СЕРГЕЙ ЛЕОНИДОВИЧ**

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ  
ПОКРЫТИЯ, СФОРМИРОВАННЫЕ НА МЕТАЛЛАХ И  
СПЛАВАХ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО  
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ**

**02.00.04 – физическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой  
степени доктора химических наук

Владивосток – 2013

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

**Научный консультант:** доктор химических наук, профессор  
**Гнеденков Сергей Васильевич**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
**Кузнецов Юрий Игоревич**  
(ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН),  
заместитель директора по научной работе,

доктор химических наук, профессор  
**Кондрик Николай Борисович**  
(ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет»),  
заведующий кафедрой физической и аналитической химии

доктор химических наук, профессор  
**Ракоч Александр Григорьевич**  
(Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»),  
профессор кафедры защиты материалов и технологии поверхности

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Защита состоится 16 мая 2013 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 005.020.01 при ИХ ДВО РАН по адресу: г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО РАН.

Автореферат разослан

2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета, к.х.н.

О.В. Бровкина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность исследования

Современные тенденции развития науки и техники обуславливают необходимость повышения качества и улучшения функциональных характеристик существующих материалов с целью расширения области их практического использования. Это делает актуальными задачи модификации поверхности различных узлов, деталей машин и механизмов для создания поверхностных гетероструктур, обладающих необходимыми потребительскими, порой уникальными, свойствами. Развитию и модернизации методов поверхностной обработки металлов и сплавов уделяется большое внимание в России и за рубежом, поскольку во многих случаях именно свойства поверхности определяют область использования изделия в целом, его устойчивость к внешнему воздействию.

Метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) – один из наиболее перспективных видов поверхностной обработки металлов и сплавов, получил значительное теоретическое и практическое развитие в последние десятилетия. ПЭО позволяет формировать многофункциональные износо- и коррозионностойкие, диэлектрические и теплостойкие керамикоподобные, а также декоративные покрытия. Результатом действия плазменных микроразрядов является формирование покрытия, состоящего из окисленных форм элементов металла основы и составляющих электролита. Протекание плазмохимических реакций на поверхности обрабатываемого металла с вовлечением компонентов электролита создают благоприятные условия для формирования гетерогенных по составу покрытий, которые могут обладать улучшенными защитными и функциональными свойствами. Более того, получаемые методом плазменного электролитического оксидирования поверхностные слои служат подходящей основой для формирования композиционных покрытий, включающих в свой состав как неорганические, так и органические материалы.

Разработка критериев направленного формирования покрытий на металлах и сплавах с целью придания поверхности определенного качества (анитокоррозионных, антинакипных, гидрофобных, биоинертных, биоактивных свойств) возможна только в случае установления и отслеживания обратной связи между механизмом переноса заряда на фазовых границах раздела металлооксидная гетероструктура/электролит, металлооксидная гетероструктура/газовая среда, и условиями синтеза, составом, физико-химическими свойствами формируемых гетероструктур.

Таким образом, актуальность проводимых исследований обусловлена необходимостью разработки новых и совершенствования существующих материалов, включая гетерооксидные слои и композиционные покрытия, которые существенно расширяют область практического использования функциональных и конструкционных материалов.

Диссертационная работа является результатом исследований, выполняемых в соответствии с плановой тематикой Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии ДВО РАН (номера государственной регистрации тем: 01.200.119568, 01.2.006.11023). Работа выполнялась в рамках федеральной целевой программы Министерства образования и науки РФ «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы по направлению «Проведение научных исследований коллективами научно-образовательных центров в области физической химии, электрохимии, физических методов исследования химических соединений» (ГК № 02.740.11.0261, 02.740.11.0634).

### **Цель и задачи исследования**

Цель работы заключалась в изучении процессов переноса заряда на границах раздела фаз и в объеме материалов, обладающих комплексом практически важных характеристик, во взаимосвязи с условиями их получения, составом и физико-химическими свойствами.

В рамках поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- установить влияние лимитирующих факторов, определяющих перенос заряда через границу раздела покрытие/электролит, на физико-химические свойства и электрохимическое поведение гетерооксидных слоев на поверхности металлов и сплавов, находящихся в коррозионно-активной среде;
- установить влияние нестабильных оксидных компонентов, входящих в состав покрытий, на механизм переноса заряда на границе раздела металлооксидная структура/коррозионно-активная среда, а также области пространственного заряда при поляризации образца;
- на базе полученных результатов о механизме переноса заряда на границе раздела разработать новые способы формирования функциональных покрытий на металлах и сплавах;
- изучить целесообразность использования наноразмерных полимерных и неорганических материалов в процессе формирования композиционных многофункциональных слоев на поверхности конструкционных и функциональных материалов, нуждающихся в дополнительной защите.

В качестве **объектов исследования** были выбраны покрытия на металлах и сплавах, формируемые методом плазменного электролитического оксидирования, а также композиционные покрытия, получаемые на основе ПЭО-слоев. В работе использовались следующие основные **методы исследования**: электрохимические, включая сканирующие зондовые, рентгенофазовый и термогравиметрический анализ, электронный зондовый микроанализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

#### **Научные результаты, выносимые на защиту:**

1. Совокупность экспериментальных данных и теоретических представлений о закономерности протекания электрохимических процессов на поверхности оксидных и композиционных гетероструктур, сформированных на металлах и сплавах с использованием метода плазменного электролитического оксидирования. Установленные закономерности влияния морфологии, химического состава ПЭО-слоев на механизм переноса заряда на фазовых

границах раздела во взаимосвязи с функциональными характеристиками формируемых покрытий.

2. Физико-химические основы формирования с использованием наноразмерных полимерных и неорганических материалов композиционных покрытий на поверхности металлов и сплавов конструкционного и функционального назначения.

3. Принципы направленного формирования биологически инертных и биологически активных ПЭО-слоев на поверхности имплантационных материалов на основе сплавов титана.

**Личный вклад автора.** Все результаты, приведенные в диссертации, получены либо самим автором, либо под его руководством, либо при его непосредственном участии. Личный вклад автора состоит в постановке задач, разработке экспериментальных методик, непосредственном проведении экспериментов, обработке, анализе и обобщении полученных результатов.

**Достоверность результатов работы** обеспечена использованием апробированных методов получения и статистической обработки экспериментальной информации, применением комплекса современного аналитического оборудования, а также совпадением результатов моделирования поведения исследуемых объектов с экспериментальными данными.

**Научная новизна работы:**

- установлены закономерности протекания коррозионных процессов в оксидных гетероструктурах, сформированных на поверхности сплавов методом плазменного электролитического оксидирования и содержащих различные по химической стабильности включения;

- впервые установлена и изучена взаимосвязь между полупроводниковыми свойствами, зонной структурой материала поверхностных оксидных слоев, сформированных методом ПЭО на различных титановых сплавах, и их электрохимическими свойствами; выявлены причины

активации коррозионного процесса в хлоридсодержащих растворах на покрытиях различного состава;

- установлено, что морфологические особенности (пористость, развитость поверхности), определяемые условиями получения оксидных слоев, оказывают существенное влияние на процесс переноса заряда на границе раздела металлооксидная гетероструктура/коррозионно-активная среда, обуславливающий, в свою очередь, электрохимические, в том числе антикоррозионные, свойства покрытий на металлах;

- впервые изучено влияние фракционного состава политетрафторэтилена и его термодинамической стабильности, а также влияние температуры и длительности термообработки полимерсодержащего гетерослоя на морфологическую структуру и электрохимические свойства защитных слоев;

- установлено, что применение биполярного режима ПЭО, проводимого в силикатсодержащих электролитах, обеспечивает формирование на стали Ст3 защитных покрытий, обладающих повышенной твердостью и улучшенными антикоррозионными свойствами по сравнению со слоями, полученными в режиме постоянного тока;

- впервые установлена и научно обоснована зависимость защитных свойств слоев, полученных плазменным электролитическим оксидированием на магниевых сплавах систем: Mg–Zn–Zr, Mg–Al–Zn–Mn, Mg–Zn–Zr–Y и Mg–Zr–Nd, применяемых в настоящее время в авиастроении в качестве конструкционных материалов, от типа легирующих добавок и их количества;

- установлено, что созданные на магниевых сплавах композиционные полимерсодержащие покрытия существенно снижают уровень контактной коррозии (на 5 порядков) и коэффициент трения (на порядок).

### **Практическая значимость работы:**

1. На базе установленных закономерностей переноса заряда на границе раздела гетерогенная структура/электролит разработаны способы формирования композиционных защитных покрытий на поверхности

различных функциональных и конструкционных материалов методом плазменного электролитического оксидирования с использованием наноразмерных полимерных и неорганических материалов. Такие поверхностные слои существенным образом расширяют область практического использования обрабатываемых материалов.

2. Разработаны способы формирования биологически инертных ПЭО-покрытий на поверхности никелида титана для нужд имплантационной хирургии. Такие поверхностные слои существенно снижают диффузию никеля из материала имплантата, а следовательно, защищают организм человека от вредного влияния этого металла. Установлено, что биологически инертные покрытия не снижают эффект памяти формы никелида титана, обеспечивающего уникальные возможности этого имплантационного материала.

3. Разработаны способы формирования биологически активных кальций-фосфатных покрытий на поверхности титановых имплантатов. Испытания покрытий в SBF-растворе, близком по ионному составу плазме человеческой крови, (*in vitro*) и на лабораторных мышах (*in vivo*) продемонстрировали высокую биологическую активность изучаемых поверхностных слоев. Установлено, что биологическая активность поверхностных слоев определяется суперпозицией специфических параметров: химическим составом, в частности, значениями концентраций Ca и P, а также их отношением и морфологическими особенностями (шероховатостью) покрытия.

4. На основании результатов исследования, полученных с использованием электрохимических сканирующих методов анализа, разработан способ формирования на магниевых сплавах композиционного полимерсодержащего покрытия, повышающего в 100 000 раз сопротивление переносу заряда и в десять раз снижающего коэффициент трения поверхности обрабатываемого материала. Такой защитный слой существенным образом снижает вероятность коррозионных и механических повреждений магниевого изделия в процессе эксплуатации.

**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).

**Апробация работы.**

Основные положения и результаты работы представлены и доложены на 35 Международных и Всероссийских симпозиумах и конференциях: International Conference «Extraction of Minerals from Geothermal Brines» (Petropavlovsk-Kamchatsky, 2005); International conference «Physical-chemical foundations of new technologies of 21 century» (Moscow, 2005); International Conference Corrosion (Warsaw, 2005); IV Семинаре ВУЗов Сибири и Дальнего Востока по теплофизике и теплоэнергетике (г. Владивосток, 2005 г.); Втором Международном сибирском семинаре INTERSIBFLUORINE-2006 (Томск, 2006); The Asialink-EAMARNET International Conference on Ship Design, Production and Operation (China, 2007); 21-st International Conference of the Surface Modification Technology (France, 2007); International Conference «Mathematical modeling and computer simulation of material technologies MMT-2008» (Israel, 2008); 2nd International Conference on Marine Structures (Portugal, 2009); Asian Symposium on Advanced Materials «Chemistry of Functional Materials (ASAM)» (2009, 2011); 2nd International Conference Corrosion and Material Protection (Czech Republic, 2010); International Conference «EUROCORR`2010» (Moscow, 2010); Asian school-conference «Physics and technology of nanostructured materials» (Vladivostok, 2011); International Symposium on Marine Engineering (ISME) (Korea, 2009; Japan, 2011); 18th International Corrosion Congress (Australia, 2011); международной конференции «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии», посвященная 110-летию со дня рождения Г.В. Акимова (Москва, 2011); Asian-Pacific Technical Exchange and Advisory Meeting on Marine Structure (TEAM) (Korea, 2006; Korea, 2011; Japan, 2012); World Maritime Technology Conference, WMTC2012 (Saint-

Petersburg, 2012); International Conference of Marine Technology, ICMT2012 (China, 2012); 3-rd International Congress on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter, High Current Electronics and Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (Tomsk, 2012) и других.

### **Публикации**

Основные материалы диссертационной работы опубликованы в 89 научных статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 43 трудах конференций, 16 патентах РФ.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы. Она изложена на 403 страницах машинописного текста, содержит 133 рисунка, 44 таблицы и список литературы из 377 наименований.

### **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 представлены результаты исследования процессов переноса заряда на границе раздела электрод/электролит во взаимосвязи с морфологией, составом, электрохимическими, полупроводниковыми свойствами оксидных структур на поверхности титановых сплавов. Поскольку перенос заряда на границе раздела фаз контролирует интенсивность и характер большинства процессов, происходящих в природе, то модификация поверхности, которая в ряде случаев существенно расширяет область практического использования материалов, может быть также описана в терминах переноса заряда.

Интенсивность электрохимических процессов, протекающих на поверхности металлических электродов, во многом обусловлена строением поверхностного слоя. С целью установления влияния морфологического фактора методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) были

исследованы образцы из технически чистого титана марки ВТ1-0 с различными типами покрытий: 1) естественный оксид, образуемый на поверхности в результате свободного окисления образца на воздухе; 2) термический оксид, полученный окислением на воздухе при температуре 750 °С в течение 3 ч; 3) ПЭО-покрытие, сформированное в водном растворе  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $c = 10$  г/л); 4) ПЭО-покрытие, сформированное в гипофосфит-алюминатном (ГА) электролите, содержащем  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  ( $c = 10$  г/л) и  $\text{NaAlO}_2$  ( $c = 10$  г/л).

На рис. 1 в форме диаграмм Боде (графиков зависимости модуля импеданса  $|Z|$  и фазового угла  $\theta$  от частоты  $f$ ) представлены результаты импедансных исследований системы электролит/гетероструктура. По экспериментальным импедансным спектрам производился расчет параметров оксидных слоев, оценивались изменения в процессе переноса заряда на границе раздела оксидный электрод/электролит, что в целом позволило разделить вклады морфологического фактора, гетерогенности, пористого и беспористого слоев покрытия в суммарный отклик.

В результате сопоставления вида зависимости модуля импеданса и фазового угла от частоты с данными о распределении химического состава по толщине, а также пористости оксидных слоев предложены ЭЭС изучаемых объектов. В соответствии с современными электрохимическими представлениями эквивалентные схемы, используемые для моделирования спектра и расчета параметров структурных элементов, состоят из нескольких *R-CPE*-звеньев, отвечающих за пористый и беспористый слои, а также за гетерогенность по составу беспористого подслоя по толщине. Применение данных схем позволило определить в импедансных спектрах покрытий частотные диапазоны, в которых проявляется влияние морфологии. На основе анализа расчетных данных проведена количественная оценка влияния особенностей строения поверхности на защитные свойства исследуемых покрытий.

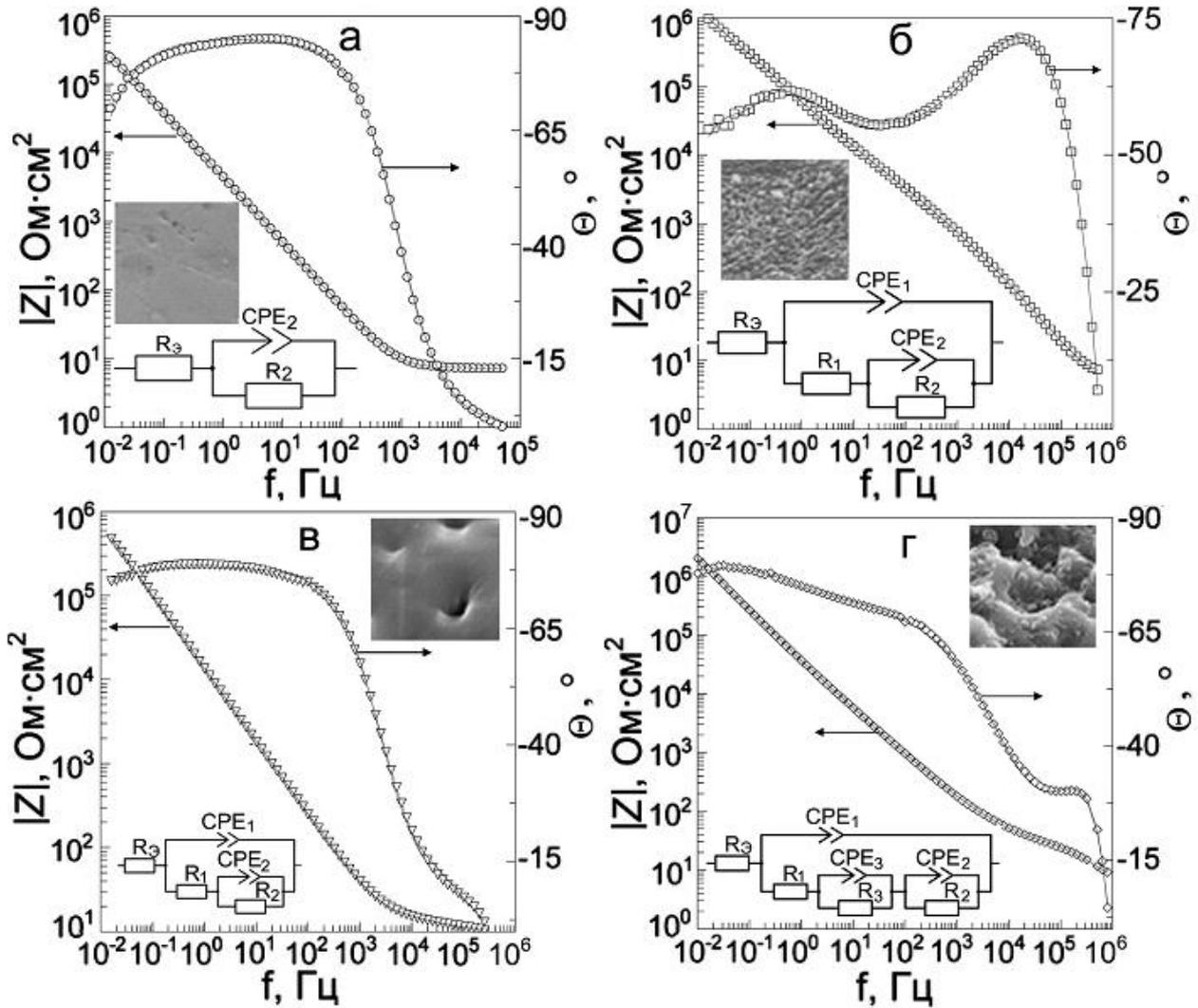


Рис. 1. Диаграммы Боде, полученные в 1 М растворе HCl, для титановых образцов с различными типами покрытий: *a* – естественный оксид; *б* – термический оксид; *в* – ПЭО-покрытие, полученное в фосфатном электролите; *г* – ПЭО-покрытие, полученное в ГА электролите. Символами обозначены экспериментальные данные, линиями – расчетные спектры, согласно ЭЭС; на вставках также приведены СЭМ-изображения поверхности (3 мкм × 3 мкм)

Оксидные слои, образуемые на поверхности титана и его сплавов, обладают полупроводниковыми свойствами, обусловленными присутствием в их составе оксидов титана в различной кристаллографической модификации и обладающих различной степенью дефектности. Область пространственного заряда (ОПЗ), формируемая на границе раздела полупроводниковый электрод (n-тип проводимости)/электролит при положительной поляризации подложки, должна быть принята во внимание при изучении механизма токопереноса и свойств поверхностных слоев на титане, поскольку токи, протекающие в

системе, будут во многих случаях определяться особенностями строения ОПЗ полупроводникового материала.

Исследование оксидных слоев на поверхности титана методом ЭИС при различных постоянноточковых смещениях позволило выявить природу и влияние некоторых процессов и факторов на механизм переноса заряда, реализуемого на границе раздела металлооксидная гетероструктура/электролит. При поляризации в импедансном спектре наблюдается отклик, обусловленный емкостью ОПЗ, подчиняющейся зависимости Мотта-Шоттки (рис. 2, а). Установлено, что высокочастотная область спектра определяется структурой и морфологическими особенностями пористой части покрытий (рис. 2, б). Для моделирования переноса заряда по данным импедансного спектра предложены ЭЭС, принимающие во внимание влияние ОПЗ, особенности структуры и морфологии оксидной пленки, образуемой на поверхности титана. Установлены причины, обуславливающие временные константы, проявляющиеся при положительной поляризации титановой подложки в широком диапазоне частот.

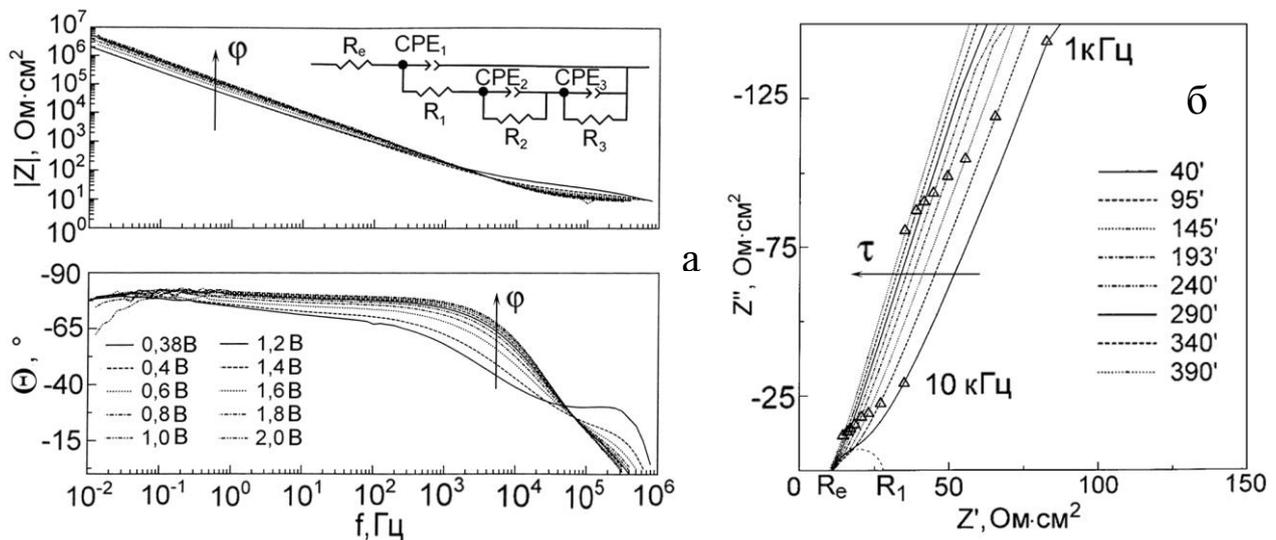


Рис. 2. Диаграмма Бode, на вставке – эквивалентная электрическая схема, (а) и диаграмма Найквиста (б) титанового электрода (находящегося в 1 М растворе HCl) с ПЭО-покрытием, сформированным в многокомпонентном гипофосфитсодержащем электролите. Цифрами на рис. а указаны потенциалы поляризации электрода, а на рис. б – время пребывания образца в электролите в минутах

Для определения особенностей протекания коррозионного процесса в условиях свободной коррозии и установления влияния присутствующих в составе ПЭО-слоя легирующих элементов подложки на интенсивность коррозии были исследованы образцы из титана ВТ1-0 (Ti – 99,3 % масс.) и титановых сплавов ВТ6 (Al – 5,3; V – 3,3; Ti – остальное, % масс.), ВТ20 (Al – 6,5; Zr – 1,7; V – 1,6; Mo – 0,5; Ti – остальное, % масс.) и ОТ4-1 (Al – 2; Mn – 1,2; Ti – остальное, % масс.) с ПЭО-покрытиями, сформированными в фосфатном электролите.

Анализ фазового состава оксидных слоев, определенного методом РФА, показал присутствие только диоксида титана в модификации анатаз. Однако элементный анализ позволил выявить в поверхностных слоях наличие легирующих элементов сплавов, а также элементов электролита.

Методом ЭИС изучено поведение образцов из титановых сплавов как с ПЭО-покрытиями, сформированными в фосфатном электролите, так и с естественной оксидной пленкой в процессе их выдержки в 3 % растворе NaCl в течение 7 суток с ежедневной съемкой спектров при значении стационарного потенциала. На рис. 3 приведены импедансные спектры, иллюстрирующие характерные отличия в коррозионном поведении образцов с ПЭО-покрытиями на поверхности ВТ1-0 и титановых сплавов.

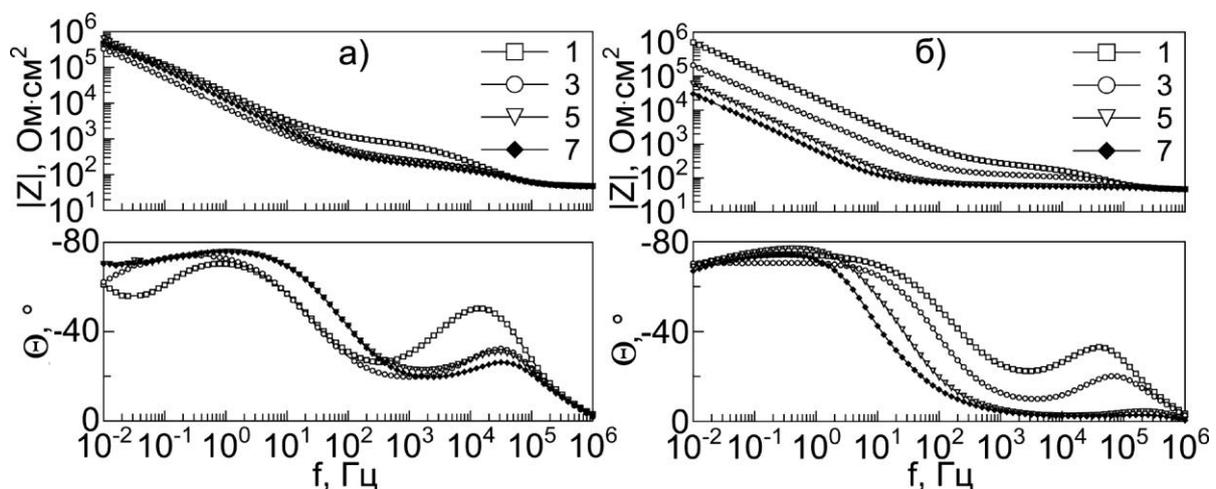


Рис. 3. Изменение импедансных спектров со временем выдержки в 3 % растворе NaCl образцов с ПЭО-покрытием: *а* – из титана ВТ1-0; *б* – из сплава титана ОТ4-1. Цифрами указаны сутки, на которые проводилась съемка спектров

Если для ПЭО-покрытия на ВТ1-0 значения модуля импеданса  $|Z|$ , фиксируемые на частоте  $f = 0,01$  Гц, в результате выдержки в коррозионно-активной среде изменяются в два раза с  $4 \cdot 10^5$  до  $2 \cdot 10^5$  Ом·см<sup>2</sup>, то для покрытий на сплавах титана снижение  $|Z|_{f=0,01}$  составляет десятки раз: за 7 суток  $|Z|_{f=0,01}$  для ВТ6 уменьшился с  $2 \cdot 10^5$  до  $2 \cdot 10^4$  Ом·см<sup>2</sup>, для ВТ20 с  $2 \cdot 10^6$  до  $1 \cdot 10^4$  Ом·см<sup>2</sup>, для ОТ4-1 с  $1 \cdot 10^6$  до  $2 \cdot 10^4$  Ом·см<sup>2</sup>. При этом следует отметить, что временные изменения  $|Z|_{f=0,01}$  для естественного оксида на поверхности как чистого титана, так и его сплавов несоизмеримо меньше (в пределах единиц процентов). Такие различия объясняются, наряду с развитием поверхности, влиянием оксидов легирующих компонентов (преимущественно V, Mn), находящихся в структуре ПЭО-слоя, а именно их меньшей устойчивостью к хлоридсодержащей среде по сравнению с диоксидом титана. Данное предположение сделано в результате анализа элементного состава титановых сплавов и устойчивости оксидов этих элементов в хлоридсодержащих средах, а также сопоставления с расчетными параметрами элементов ЭЭС исследуемых образцов.

В начальный период времени выдержки образцов в коррозионно-активной среде импедансные спектры исследуемых оксидных слоев хорошо описываются в терминах пористый/беспористый слой как для технически чистого титана, так и для титановых сплавов. В процессе выдержки амплитуда пика высокочастотной временной константы (рис. 3) постепенно уменьшается, что дополнительно подтверждает ее связь с пористым слоем, заполняемым в процессе выдержки электролитом и трансформирующимся со временем. Смещение пика временной константы в сторону высоких частот в процессе выдержки в коррозионно-активной среде обусловлено уменьшением  $|Z|$ .

Однако ЭЭС с двумя  $R-CPE$ -цепочками удовлетворительно описывает импедансные спектры для всего периода времени выдержки только для покрытия на ВТ1-0. Для покрытий же на сплавах эта схема применима только в начальный период выдержки. С учетом «несквозного» характера пор и их сложной геометрии временная константа в диапазоне частот от 40 до  $5 \cdot 10^3$  Гц была описана с использованием элемента Варбурга  $W_s$  конечной длины

диффузии (рис. 4), импеданс которого описывается формулой  $Z_{W_S} = \frac{R \tanh(iT\omega)^P}{(iT\omega)^P}$ . Данный элемент обычно используется для описания линейного диффузионного процесса, протекающего в однородном слое конечной длины, например в порах с малым сечением и сложной геометрией. На основании анализа расчетных параметров элементов ЭЭС впервые установлено, что на пятые сутки коррозионного процесса в ЭЭС необходимо включать импеданс Варбурга  $W_S$ , когда сопротивление пористой части слоя  $R_1$  уменьшается в результате протекания процессов растворения приблизительно до  $40 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ .

Таким образом, присутствие коррозионно-активных компонентов в ПЭО-покрытиях оказывает негативное влияние на их антикоррозионные характеристики. При моделировании поведения таких структур необходимо учитывать диффузионные явления в пленке. Как показывают расчеты параметров элементов ЭЭС, необходимость использования  $W_S$  связана с изменением характеристик пористого и беспористого слоев. Увеличение предэкспоненциального множителя  $Y_0$  на 2–3 порядка в  $CPE_2$ , характеризующего беспористый подслой, в течение пяти суток выдержки в электролите в сочетании с тенденцией к снижению сопротивления этого слоя ( $R_2$ ) подтверждает уменьшение толщины беспористого слоя, происходящее в результате растворения химически нестойких компонентов покрытия.

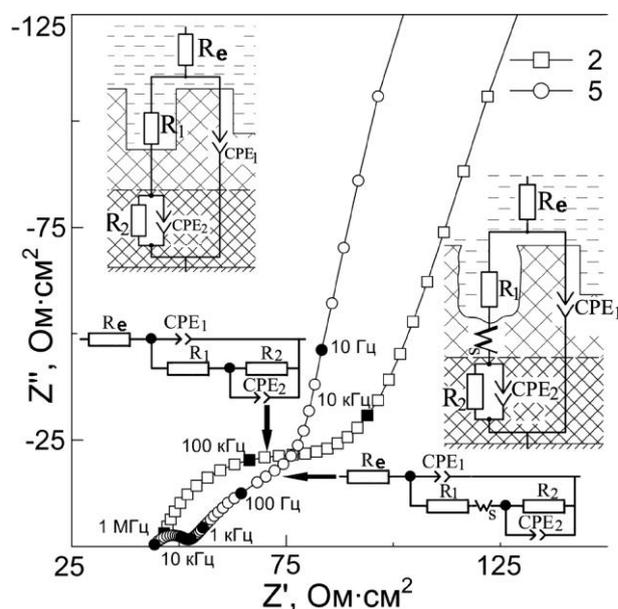


Рис. 4. Импедансный спектр, полученный в 3 % растворе NaCl для покрытия на ОТ4-1: □ – на вторые; ○ – на пятые сутки выдержки в электролите. На вставках приведены ЭЭС, моделирующие экспериментальные импедансные данные

Взаимосвязь состава покрытий и антикоррозионных свойств поверхностных слоев была также отслежена по коррозионному поведению образцов, находящихся в структуре гальванопары титан/сталь, в течение семи суток выдержки в 3% растворе NaCl. Исследование антикоррозионных свойств ПЭО-покрытий, сформированных на титане ВТ1-0 и титановых сплавах ВТ6, ВТ20 и ОТ4-1, проведено в сравнении с необработанными методом ПЭО сплавами. Установлено, что при наличии ПЭО-слоев на поверхности сплавов наблюдается снижение токов контактной коррозии от 5 (сплав ВТ6) до 10 (сплав ОТ4-1) раз по сравнению с незащищенной гальванопарой.

После проведения коррозионных испытаний электролит был исследован на наличие в нем элементов, входящих в состав сплавов и покрытий. Полученные результаты показывают, что покрытие, сформированное на поверхности титана, существенно снижает коррозию стали. Выход ионов железа в раствор (результат коррозионного разрушения) для гальванопар, в структуре которых используются ПЭО-покрытия, существенно замедляется по сравнению с незащищенными образцами. Нестабильность оксидов марганца и ванадия в нейтральных хлоридсодержащих растворах обеспечивает повышение концентрации этих элементов в коррозионном растворе в процессе испытаний образцов с ПЭО-покрытиями.

Таким образом, как и в случае коррозионного процесса, проходящего при потенциалах свободной коррозии, при гальванокоррозии защитные свойства ПЭО-слоя и, следовательно, уровень тока контактной коррозии определяются химической стабильностью оксидных включений, оцениваемой в конкретной агрессивной среде.

Для установления влияния ОПЗ на механизм переноса заряда, а также легирующих и примесных компонентов сплава на электрохимическое поведение гетероструктуры, находящейся при постоянноточковом поляризующем воздействии, были исследованы ПЭО-слои, сформированные на поверхности титановых сплавов ВТ3-1 (Al – 6,0; Cr – 1,5; Mo – 2,5; Ti –

остальное, % масс.), BT20 и OT4-1 (составы приведены выше по тексту) в фосфатном электролите.

Все импедансные спектры исследуемых покрытий демонстрируют ярко выраженную зависимость от потенциала, при котором проводилась их запись. В качестве примера на рис. 5 приведены импедансные спектры для ПЭО-покрытия на сплаве OT4-1, цифрами обозначены значения положительных смещений, при которых проводилась съемка. Увеличение потенциала поляризации приводит к смещению  $\theta(f)$  в среднечастотной области в сторону больших значений (повышение емкостного характера) и к увеличению значений модуля импеданса. Однако состав сплава, оказывающий прямое влияние на состав оксидного ПЭО-слоя,

обуславливает ряд отличительных особенностей в поведении гетероструктуры, что связано с влиянием оксидов легирующих компонентов, находящихся в структуре ПЭО-слоя. Рост анодного потенциала (рис. 6) существенно интенсифицирует процесс растворения нестабильных оксидов (для данного сплава оксида марганца) и вывод продуктов реакции из оксидного слоя, что приводит к развитию поверхности и к уменьшению модуля импеданса (рис. 5).

Процессы на границе раздела полупроводниковый электрод/электролит определяются электрофизическими, в том числе полупроводниковыми,

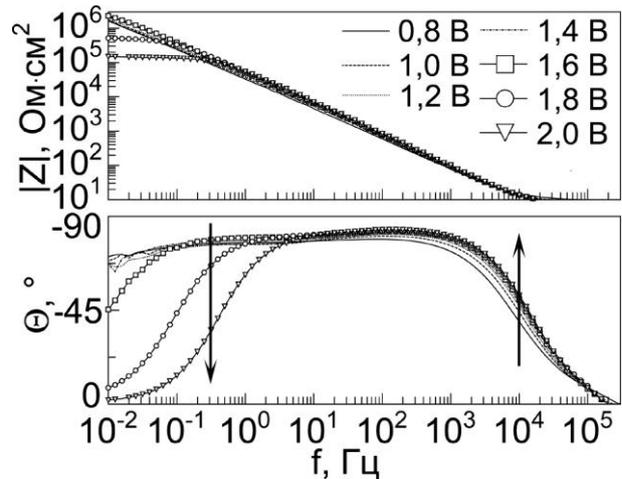


Рис. 5. Диаграммы Боде для ПЭО-покрытия на OT4-1, полученные в 1 М растворе HCl

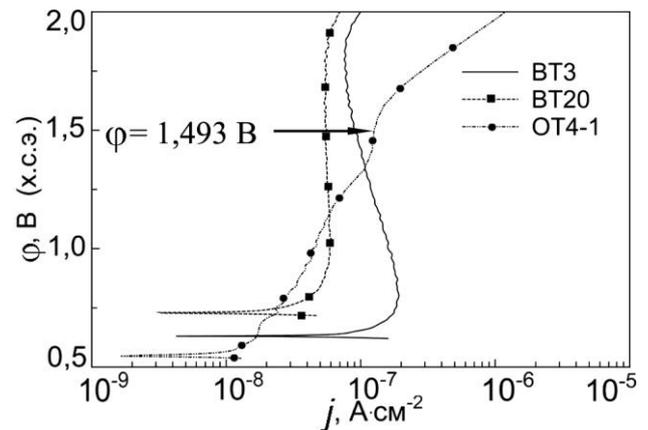


Рис. 6. Поляризационные кривые, полученные для ПЭО-покрытий на сплавах титана в 1 М растворе HCl

свойствами оксидных слоев, характеристики которых могут быть оценены по поведению зависимости квадрата обратной емкости ОПЗ от потенциала, рассчитываемой с использованием уравнения Мотта–Шоттки. Поэтому экспериментальные импедансные спектры исследуемых покрытий были просчитаны с помощью ЭЭС, содержащей три *R-CPE*-цепочки, одна из которых описывает поведение ОПЗ. На основании расчетных данных была построена схематическая энергетическая диаграмма. При анодном смещении на поверхности электрода создается слой, обедненный носителями заряда, и реализуется изгиб зон. Наибольшая величина потенциального барьера для электронов, обеспечивающих анодные реакции, будет для образцов, имеющих наименьшее значение потенциала плоских зон ( $\varphi_{FB}$ ). Следовательно, анодный ток, протекающий в системе, будет иметь в этом случае минимальные значения.

Однако выявленное отличие в значениях  $\varphi_{FB}$  для исследуемых оксидных слоев не может быть единственной причиной, объясняющей обнаруженное экспериментальное различие в электрохимическом поведении изучаемых электродов. Достаточно сказать, что оксиды марганца, ванадия, железа и хрома, находящиеся, согласно данным РФЭС (табл. 1), в композиции поверхностного слоя, существенным образом ускоряют процесс переноса заряда, так как  $V_2O_5$ ,  $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$  и  $Cr_2O_3$  обладают полупроводниковой проводимостью, а оксид хрома(IV) – металлической, а следовательно, в любом количественном сочетании эти соединения будут оказывать существенное влияние на электрохимические свойства гетерооксидной структуры в целом.

Таким образом, можно сделать вывод об определяющем влиянии некоторых нестабильных оксидных компонентов, входящих в состав покрытия, на механизм переноса заряда на границе раздела металлооксидная структура/коррозионно-активная среда, как при потенциалах свободной коррозии, так и при положительной поляризации образца.

Во **второй** главе представлены результаты исследований свойств ПЭО-покрытий, сформированных на сплавах магния систем Mg–Mn–Ce, Mg–Zn–Zr, Mg–Al–Zn–Mn, Mg–Zn–Zr–Y и Mg–Zr–Nd.

С использованием метода сканирующего вибрирующего электрода (SVET – Scanning Vibrating Electrode Technique) изучена кинетика и интенсивность протекания коррозии на локальных гетерогенных участках поверхности различных магниевых сплавов, принадлежащих к системам Mg–Mn–Ce (МА8) и Mg–Zn–Zr–Y (ВМД10). Показано, что даже в слабokonцентрированном растворе хлорида натрия ( $c = 0,3$  мМ) магниевые сплавы подвержены коррозии. На основе взаимодополняющих данных, полученных оптической микроскопией и методом SVET, установлены отличительные особенности развития коррозионного процесса на сплавах МА8 и ВМД10, отличающихся по коррозионной устойчивости. Показано, что характер протекания коррозионного процесса определяется присутствием интерметаллических фаз, входящих в состав исследуемых сплавов.

Таблица 1

Энергии связи, концентрация основных элементов и химический состав поверхностных слоев ПЭО-покрытий

Сплав/хим. состав покрытий	Энергии связи, эВ/содержание элементов, ат. %								
	Ti 2p	Al 2p	P 2p	V 2p	Zr 3d	Mn 2p	O 1s	Fe 2p	Cr 2p
BT20	459,70/ 24,1	75,20/ 21,4	134,60/ 6,3	521,90/ 0,6	183,50/ 0,2	–	531,50/ 47,5	–	–
OT4-1	459,50/ 21,7	74,50/ 8,6	134,00/ 3,6	–	–	642,00/ 3,3	531,50/ 62,9	–	–
BT3-1	459,75/ 21,2	74,75/ 20,6	134,25/ 5,7	–	–	–	531,50/ 49,3	709,8/ 1,1	576–580/ 2,1
Хим. состав оксидных компонент	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	Оксиды	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CrO <sub>2</sub>

С целью защиты магниевых сплавов от коррозии были разработаны способы формирования покрытий методом ПЭО. Подбор условий формирования защитных покрытий (состав электролита и режим ПЭО) осуществлялся на сплаве МА8, содержащем наименьшее число и количество

легирующих элементов. В результате проделанной работы в качестве рабочего был выбран силикатно-фторидный электролит и биполярный режим формирования ПЭО-покрытий, который обладает значительными преимуществами над монополярным, что обусловлено влиянием на состав и структуру формируемых слоев. Так с использованием данных электронного зондового микроанализа (ЭЗМА), установлено, что количество кремния выше в приповерхностных слоях покрытия, а фтор, напротив, преимущественно содержится в беспористом подслое покрытия, обеспечивая тем самым большую коррозионную стойкость ПЭО-слоя.

Показано, что режим оксидирования существенно влияет на морфологию формируемого ПЭО-слоя. Использование биполярного режима поляризации образца позволило по сравнению с монополярным режимом повысить толщину ПЭО-слоя с 8–10 мкм до 16–18 мкм, снизить пористость внешнего слоя покрытия более чем в 3,5 раза и уменьшить дефектность внутреннего подслоя, в значительной степени определяющего антикоррозионные свойства покрытия в целом. Указанные морфологические особенности и повышенное по сравнению с покрытием, сформированным в монополярном режиме, содержание в поверхностном слое ортосиликата магния обуславливают высокие механические свойства ПЭО-покрытия, полученного в биполярном режиме (табл. 2). Его микротвердость ( $H_{\mu}$ ) в 8 раз больше, чем у металла и в 5 раз больше, чем у покрытия, сформированного в монополярном режиме.

Оценка антикоррозионных свойств покрытий, сформированных в различных режимах ПЭО на магниевом сплаве МА8, проведенная с применением методов потенциодинамической поляризации и ЭИС, однозначно свидетельствует о преимуществе биполярного режима над монополярным. По сравнению с материалом подложки происходит облагораживание стационарного электродного потенциала, отмечаются снижение токов коррозии и повышение поляризационного сопротивления на 3 порядка. Моделированием экспериментальных импедансных данных с применением ЭЭС были количественно оценены параметры слоев, формируемых в различных условиях.

Установлено, что в сравнении с монополярным биполярный режим позволяет получать покрытия, сопротивления пористого и беспористого слоев которых увеличиваются в два и в пять раз соответственно.

Таблица 2

Режимы формирования, состав и физико-химические свойства покрытий на сплаве магния МА8

№	Состав электролита, ПЭО-режим формирования покрытия	Фазовый состав покрытия	$d$ , мкм	$H_{\mu}$ , ГПа	$R_{п}$ , Ом·см <sup>2</sup>	$I_{к}$ , А/см <sup>2</sup>	$E_{к}$ , В
1	Без ПЭО-обработки	–	–	0,6±0,1	4,9·10 <sup>2</sup>	5,3·10 <sup>-5</sup>	-1,56
2	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O, 15 г/л; монополярный	MgO	8±1	0,4±0,1	1,1·10 <sup>4</sup>	2,2·10 <sup>-6</sup>	-1,56
3	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O, 15 г/л; NaF, 5 г/л; монополярный	MgO, Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	11±3	0,9±0,4	1,5·10 <sup>5</sup>	1,7·10 <sup>-7</sup>	-1,53
4	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O, 15 г/л; NaF, 5 г/л; биполярный	MgO, Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	16±2	4,6±0,9	3,3·10 <sup>5</sup>	7,8·10 <sup>-8</sup>	-1,50

Примечание:  $d$  – толщина ПЭО-покрытий,  $H_{\mu}$  – микротвердость,  $R_{п}$  – поляризационное сопротивление,  $I_{к}$  – ток коррозии,  $E_{к}$  – потенциал свободной коррозии

Экспериментальные результаты, полученные при плазменном электролитическом оксидировании сплава МА8, были использованы при отработке режимов формирования защитных гетерооксидных покрытий на магниевых сплавах, применяемых в авиации (МА14, МА20 и ВМД10-1) и имеющих более сложный состав и структуру. В табл. 3 приведены основные антикоррозионные и механические характеристики образцов без покрытий и с ПЭО-слоями, сформированными в силикатно-фторидном электролите в двух режимах, отличающихся катодной составляющей: в режиме № 1 она гальваностатически была зафиксирована при значении плотности тока 0,08 А/см<sup>2</sup>, в режиме № 2 – потенциостатически стабилизирована при значении 30 В. Анодная составляющая в обоих режимах изменялась потенциодинамически от 30 до 300 В. Время оксидирования составляло 10 минут.

Анализ полученных данных показал, что улучшение свойств различных сплавов в результате ПЭО происходит неодинаково. Уровень защиты

покрытий, формируемых методом ПЭО, в определенной степени зависит от легирующих элементов сплава. Значения модуля импеданса ( $|Z|_{f=0,01}$ ) и поляризационного сопротивления увеличиваются на 2–5 порядков, на эту же величину снижаются токи коррозии покрытий по сравнению с необработанными методом ПЭО сплавами (табл. 3).

Таблица 3

Влияние режима обработки методом ПЭО на свойства образцов из магниевых сплавов

Сплав/ система	Режим обработки	$ Z _{f=0,01}$ , Ом·см <sup>2</sup>	$E_k$ , В	$I_k$ , А/см <sup>2</sup>	$R_p$ , Ом·см <sup>2</sup>	$H_\mu$ , ГПа	$d$ , мкм	$N_{Me}$ , Н
МА8/ Mg–Mn–Ce	б/п	$8,9 \cdot 10^2$	–1,56	$7,7 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^2$	$0,62 \pm 0,01$	–	–
	№ 1	$5,4 \cdot 10^4$	–1,53	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$9,5 \cdot 10^4$	$2,1 \pm 0,6$	$16 \pm 2$	13,6
МА14/ Mg–Zn–Zr	б/п	$7,7 \cdot 10^2$	–1,50	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^1$	$0,9 \pm 0,2$	–	–
	№ 1	$4,8 \cdot 10^5$	–1,43	$4,9 \cdot 10^{-8}$	$5,3 \cdot 10^5$	$1,9 \pm 0,5$	18,4	11,1
	№ 2	$4,7 \cdot 10^6$	–1,42	$4,1 \cdot 10^{-9}$	$6,4 \cdot 10^6$	$2,9 \pm 0,9$	17,9	16,4
МА20/ Mg–Zn–Zr	б/п	$3,2 \cdot 10^1$	–1,57	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^1$	$0,9 \pm 0,3$	–	–
	№ 1	$5,3 \cdot 10^5$	–1,55	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$5,3 \cdot 10^5$	$2,9 \pm 0,6$	22,2	14,5
	№ 2	$1,3 \cdot 10^6$	–1,48	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$3,8 \cdot 10^6$	$3,0 \pm 0,6$	19,2	16,6
ВМД10-1/ Mg–Zn–Zr–Y	б/п	$2,2 \cdot 10^3$	–1,70	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^3$	$1,1 \pm 0,3$	–	–
	№ 1	$1,7 \cdot 10^5$	–1,63	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^5$	$3,1 \pm 0,8$	26,7	17,4
	№ 2	$1,5 \cdot 10^5$	–1,71	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^5$	$2,8 \pm 1,0$	19,4	18,0

Примечание: б/п – образец без покрытия,  $|Z|_{f=0,01}$  – модуль импеданса на частоте  $f = 0,1$  Гц,  $E_k$  – потенциал свободной коррозии,  $I_k$  – ток коррозии,  $R_p$  – поляризационное сопротивление,  $H_\mu$  – микротвердость,  $d$  – толщина ПЭО-покрытий,  $N_{Me}$  – сила, при которой происходит процарапывание индентером пленки до металла при скретч-тестировании

Детальный анализ данных (табл. 3), полученных комплексом методов, включающих ЭИС, метод поляризационных кривых, а также анализ изображения поперечных шлифов, позволяют говорить о влиянии режима ПЭО на морфологию получаемых покрытий. При использовании режима № 2 формируются слои с меньшей пористостью и развитостью поверхности, а следовательно, с большей плотностью. Очевидное улучшение антикоррозионных свойств пленок, сформированных с применением режима №

2, отмечается для сплавов системы Mg–Zn–Zr (сплавы МА14, МА20). Однако свойства покрытий на сплаве ВМД10-1 (система Mg–Zn–Zr–Y) заметных изменений не претерпевают. Тем не менее, снижение толщины слоев на сплаве ВМД10-1, увеличение их плотности при сохранении порядка значений электрохимических параметров может рассматриваться как положительная динамика в выборе оптимального режима для формирования защитных гетерооксидных покрытий на этом сплаве. Анализ импедансных данных также показал, что с использованием режима № 2 формируются покрытия, имеющие большую толщину беспористого подслоя.

Таким образом, согласно результатам эксперимента, потенциостатический катодный режим поляризации (30 В) позитивнее влияет на свойства образуемых пленок в сравнении с гальваностатическим ( $0,08 \text{ А/см}^2$ ) режимом. Суть такого влияния обусловлена спецификой поляризующего воздействия при различных режимах ПЭО на состояние границы раздела сложная многокомпонентная система магниевого сплава/многокомпонентный электролит.

В связи с этим сплавы, принадлежащие к системам Mg–Zn–Zr, Mg–Al–Zn–Mn, Mg–Zn–Zr–Y и Mg–Zr–Nd, были обработаны в условиях, соответствующих режиму № 2. Несмотря на большее число и количество легирующих компонентов, фазовый состав сформированных покрытий не отличается от состава для покрытий, полученных на модельном сплаве МА8 – все покрытия состоят из оксида и ортосиликата магния. Однако исследования, проведенные с помощью ЭЗМА и РФЭС, позволяют говорить об особенностях химического состава слоев, сформированных на различных сплавах магния.

Анализ данных, полученных методом ЭЗМА, показывает, что не все легирующие элементы, присутствующие в сплавах, входят в состав покрытия. Так, цирконий, содержащийся в сплавах МА14 и ВМД10-1, отсутствует в составе формируемых на них ПЭО-слоев. Методом РФЭС было установлено, что из всех легирующих элементов, присутствующих в исследуемых сплавах, в состав ПЭО-покрытий вошли только иттрий (сплав ВМД10-1) в виде  $\text{YF}_3$  и

цинк (сплавы ВМД10-1, МА14) в виде ZnO и ZnF. Анализ полученных результатов (табл. 3, рис. 7, рис. 8) показывает, что обработка сплавов методом ПЭО снижает ток коррозии исследуемых образцов на 1–5 порядков в зависимости от состава обрабатываемого сплава.

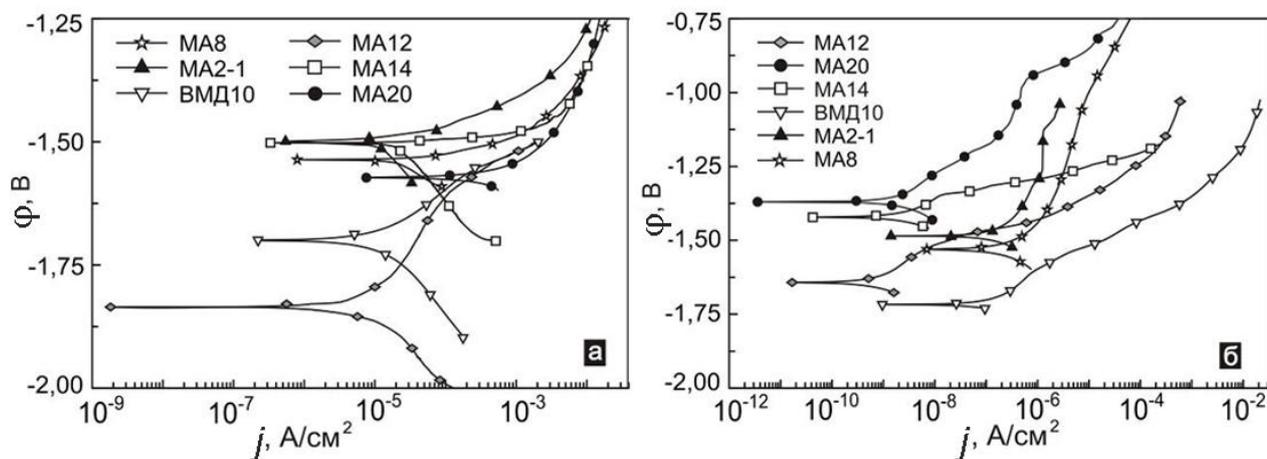


Рис. 7. Поляризационные кривые, полученные в 3 % растворе NaCl, для образцов из различных сплавов магния: *а* – без обработки, *б* – с ПЭО-покрытиями

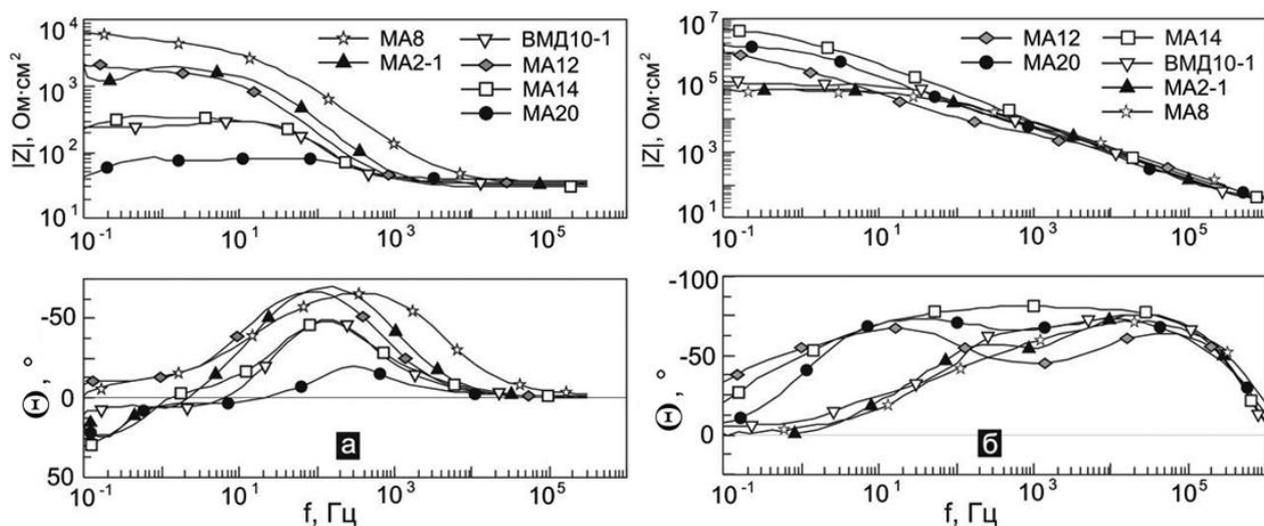


Рис. 8. Диаграммы Боде, полученные в 3 % растворе NaCl, для образцов из различных сплавов магния: *а* – без обработки, *б* – с ПЭО-покрытиями

Установлено, что уровень защитных свойств сплавов, принадлежащих к одной системе, приблизительно одинаков. Из представленных в табл. 3 данных можно выделить системы сплавов, ПЭО-покрытия на которых демонстрируют наиболее высокие антикоррозионные свойства. Так, наилучшими защитными свойствами обладает ПЭО-слой, сформированный на сплаве МА12,

содержащем неодим и цирконий (система сплава Mg–Zr–Nd). К системе, обладающей меньшими защитными свойствами, относятся покрытия на сплавах MA14 и MA20, содержащих цирконий и цинк, затем сплав ВМД10-1, в состав которого входят иттрий, цирконий и кадмий. Обработка сплавов систем Mg–Al–Zn–Mn (MA2-1) и Mg–Mn–Ce (MA8) методом ПЭО повышает их сопротивление коррозии, но в наименьшей степени по сравнению со сплавами других исследуемых систем. Данные электрохимических исследований свидетельствуют о том, что антикоррозионные свойства ПЭО-слоев не определяются электрохимическими свойствами обрабатываемого сплава.

Моделирование экспериментальных импедансных данных с использованием ЭЭС, позволило сделать вывод о том, что электрохимические свойства исследуемых ПЭО-слоев определяются в значительной степени сопротивлением беспористого слоя. Поскольку цирконий образует устойчивые интерметаллиды в магниевых сплавах, то наличие оксида этого металла можно ожидать только в тонких слоях. Учитывая высокие диэлектрические свойства оксида циркония, можно утверждать, что наличие даже небольшой по толщине пленки этого соединения в оксидном слое, прилегающем к металлу, может заметно влиять на антикоррозионные свойства покрытия в целом. Этим и обусловлены наилучшие антикоррозионные свойства ПЭО-слоев, сформированных на сплавах, содержащих цирконий: MA12, MA20, MA14 и ВМД10-1.

Таким образом, исследование свойств покрытий, сформированных методом ПЭО на сплавах магния систем Mg–Zn–Zr, Mg–Al–Zn–Mn, Mg–Zn–Zr–Y и Mg–Zr–Nd, совместно с изучением образцов без ПЭО-обработки показало, что ПЭО-слои в зависимости от марки сплава, на котором они сформированы, снижают уровень токов коррозии от 1 до 5 порядков и увеличивают поляризационное сопротивление от 2 до 5 порядков по сравнению с материалом подложки. Установлено, что химический и фазовый состав обрабатываемого сплава оказывает влияние на морфологию и физико-химические свойства формируемых ПЭО-покрытий, антикоррозионные

свойства которых определяются сопротивлением беспористого подслоя на границе раздела металл/покрытие. Результаты исследований механических свойств полученных покрытий свидетельствуют о снижении коэффициента трения покрытий в 3,5 раза и повышении значений микротвердости относительно необработанных сплавов от 2,5 до 5,8 раз.

С использованием метода локальной электрохимической импедансной спектроскопии исследована динамика развития коррозии в области искусственно созданного дефекта в покрытии, сформированном методом ПЭО на магниевом сплаве МА8, в процессе выдержки образца в коррозионно-активной среде. На основе анализа изменения со временем распределения значений модуля импеданса и фазового угла по поверхности образца и сопоставления полученных результатов с данными оптической микроскопии и лазерной профилометрии сделано заключение о преимущественном развитии коррозионного процесса на границе раздела покрытие/металл.

В **третьей** главе развиты модельные представления о строении границы раздела композиционное полимерсодержащее покрытие/электролит, представлены результаты исследования физико-химических свойств композиционных покрытий, формируемых на металлах и сплавах.

ПЭО-покрытия, обладая хорошей адгезией к подложке и развитой поверхностью, служат подходящей основой для создания композиционных слоев, включающих в свой состав полимерные материалы. В этой связи значительный интерес представляет использование политетрафторэтилена, что обусловлено его химической инертностью, гидрофобностью и связанным с ней комплексом практически важных свойств. На основании экспериментальных результатов, полученных при варьировании фракций ультрадисперсного политетрафторэтилена, используемых для создания композиционного покрытия, режимов последующей термической обработки (ТО), а также количеством наносимых слоев на исходное ПЭО-покрытие, были разработаны способы формирования защитных полимерсодержащих покрытий. По совокупности данных, полученных методами ЭИС, потенциодинамической

поляризации и СЭМ предложены модели строения композиционных покрытий (рис. 9).

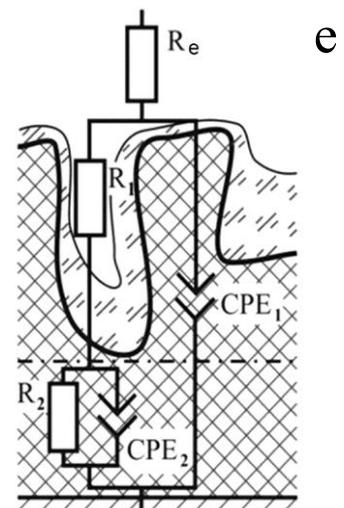
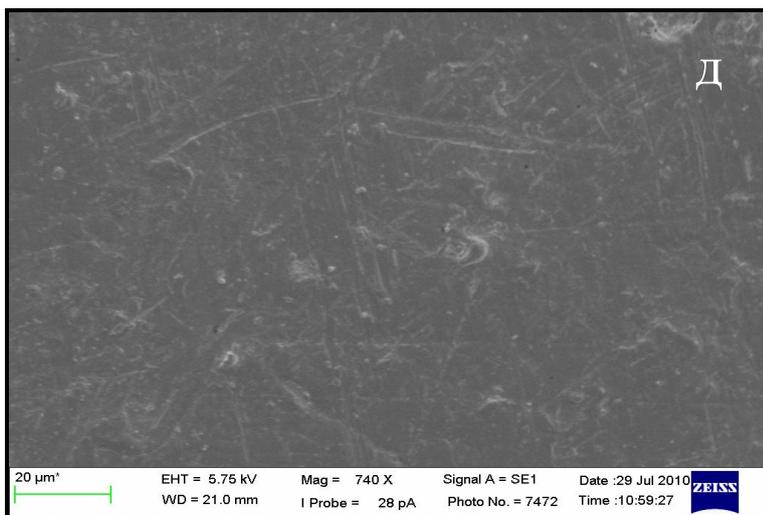
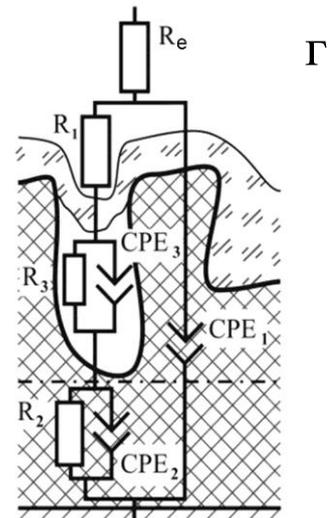
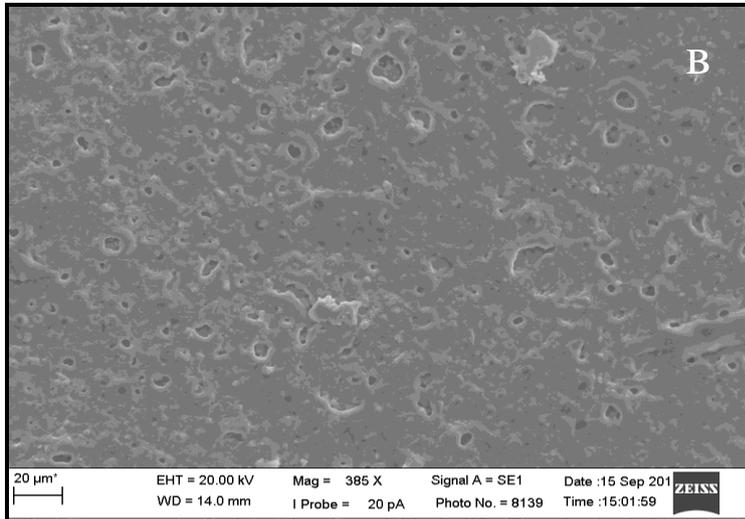
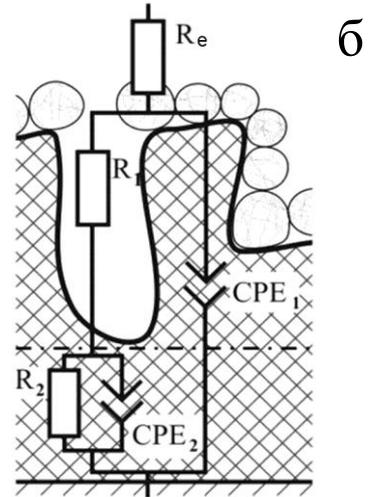
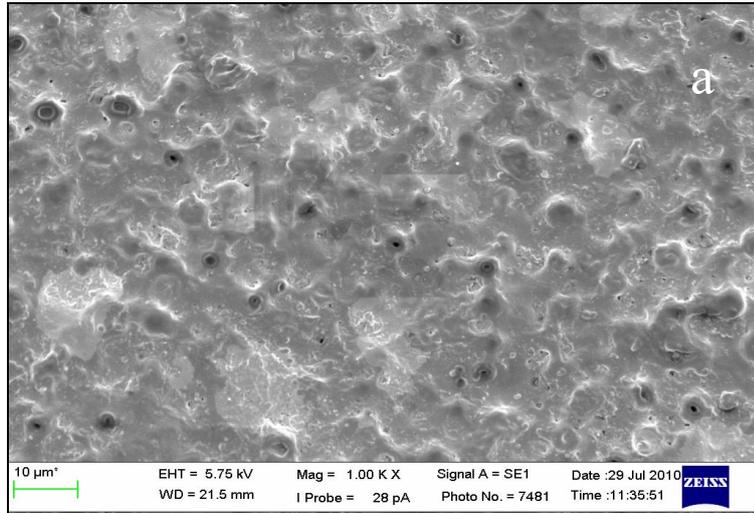


Рис. 9. СЭМ-изображение (а, в, д) поверхности композиционных покрытий и соответствующие ЭЭС (б, г, е), описывающие различные эффекты заполнения пор полимером при ТО

Модифицирование поверхности фторполимерными материалами позволяет придать композиционным покрытиям дополнительные защитные свойства. На основании результатов проведенных исследований было установлено, что такая обработка слоев, сформированных методом плазменного электролитического оксидирования, существенно повышает гидрофобные свойства поверхности. Подобраны режимы нанесения фторполимерных материалов различного фракционного состава на оксидное покрытие. Полимерсодержащее композиционное покрытие, обладает углом смачивания выше, чем у политетрафторэтилена. Режим температурной обработки и выбор фракции УПТФЭ, используемой в составе покрытия, определяют сплошность и рельеф образуемой полимерной пленки на поверхности оксидной структуры и, следовательно, ее гидрофобные свойства. Показано, что с использованием ультрадисперсного политетрафторэтилена усредненного фракционного состава формируются композиционные покрытия, на которых краевой угол достигает значений  $132^\circ$ . Присутствие в составе усредненной фракции компонентов, имеющих различные температуры плавления и сублимации, позволяет наиболее равномерно заполнить поры ПЭО-слоя фторуглеродным полимером, формируя тем самым однородную гидрофобную поверхность.

Натурные испытания на стендовом комплексе «ВОЛК» ФГУП ДВЗ «Звезда» на теплообменнике ПД-10т при использовании морской воды в качестве охлаждающей жидкости показали, что композиционные фторполимерные покрытия, нанесенные на теплопередающую поверхность, значительно снижают накипеобразование. За период работы теплообменника ПД-10т, который составлял 100 часов, на композиционных покрытиях накипи не обнаружено, а на трубах без покрытий толщина отложений достигала 0,53 мм. Отсутствие на теплопередающей поверхности накипи существенно повышает теплопередачу. Тепловой поток через стенку трубы с композиционным покрытием не изменяется во время эксперимента, в то время как через трубу без покрытия снижается в два раза.

Представлены результаты направленного подбора электролитических систем, содержащих наноразмерные порошки, с целью формирования в них методом ПЭО покрытий различного функционального назначения. При этом решалась задача достижения достаточной седиментационной и агрегативной устойчивости водной суспензии, используемой в качестве электролита. В результате направленного подбора режимов предварительной подготовки водных растворов были получены стабильные электролитические системы сложного состава, которые могут быть использованы при обработке металлов и сплавов методом ПЭО для создания защитных покрытий, обладающих комплексом практически востребованных (антикоррозионных, износостойких, механических) свойств. При формировании композиционных покрытий с использованием неорганических наноразмерных порошков установлено, что добавление поверхностно-активного вещества (ПАВ) – додецилсульфата натрия в водный раствор, позволило придать частицам отрицательный заряд, обеспечив перемещение частиц в процессе ПЭО к поверхности обрабатываемого электрода. С целью снижения агрегации наночастиц было использовано ультразвуковое диспергирование в водной среде, а присутствие в электролитической системе анионного ПАВ обеспечило электролитической системе стабильность во времени. В процессе обработки титана методом ПЭО в разработанных электролитических системах, содержащих наноразмерные частицы, удалось получить в покрытиях соединения Al, W, Co.

С использованием наноразмерных частиц кобальта разработаны способы формирования на поверхности титановых сплавов покрытий, магнитные свойства которых определяются состоянием кобальта и его оксидов, образующихся либо в процессе получения самих наночастиц, либо непосредственно в процессе формирования покрытия. Поверхностные слои, получаемые методом плазменного электролитического оксидирования, служат хорошей основой для равномерного распределения частиц кобальта в парамагнитной основе. Это позволило получить значение коэрцитивной силы, равной 514 Э при комнатной температуре и 1024 Э при 2 К (рис. 10). Строение

используемых при формировании покрытия наночастиц, состоящих из ферромагнитного Co, покрытого оксидной антиферромагнитной оболочкой CoO, при нанесении их на ПЭО-слой обуславливает магнитные свойства образца в целом.

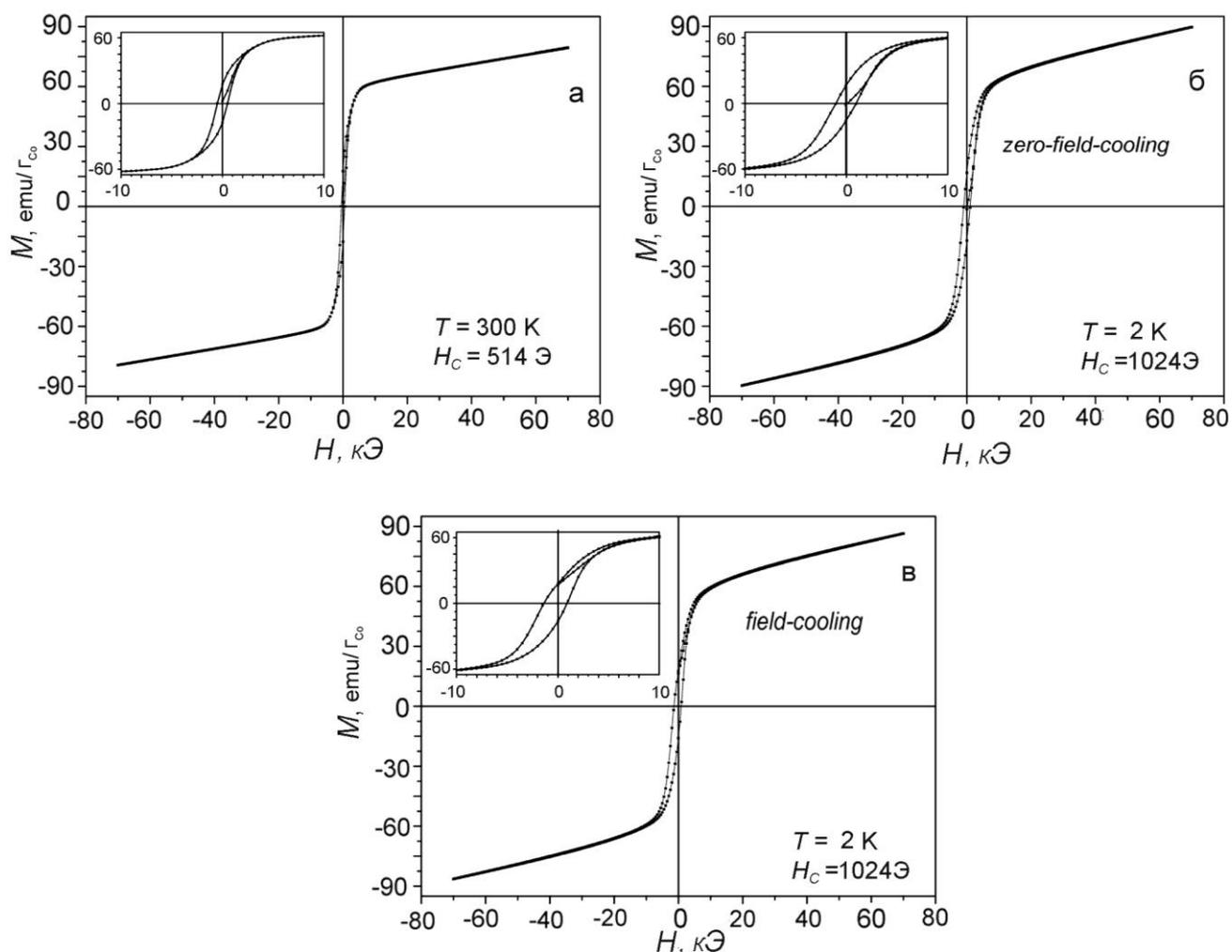


Рис. 10. Полевые зависимости намагниченности образца при температурах  $T = 300$  К (а) и  $T = 2$  К (б, в). На вставке показана область малых полей

Образцы с покрытием, сформированным методом плазменного электролитического оксидирования в электролите, содержащем наночастицы кобальта, показывают более низкие значения намагниченности и коэрцитивной силы. Причиной этого кроме снижения количества внедряемого кобальта, является также окисление металла до  $\text{Co}_2\text{O}_3$ .

Использование наноразмерных органических и неорганических частиц при направленном формировании ПЭО-покрытий обеспечивает ряд преимуществ по сравнению с классическими подходами, что расширяет спектр практического использования обрабатываемых металлов и сплавов. В частности, улучшение электрохимических и трибологических характеристик покрытий чрезвычайно полезно для магниевых сплавов, используемых в настоящее время в авиации и нуждающихся в дополнительной защите, поскольку более широкое практическое применение магниевых сплавов ограничено их низкой устойчивостью к коррозии и износу.

Частицы УПТФЭ наносили на ПЭО-покрытие на магниевом сплаве МА8 трибоэлектрическим методом, после чего сформированный таким образом композиционный слой подвергался ТО при  $t = 260\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. По результатам электрохимических испытаний были сделаны выводы о положительном влиянии наноразмерных материалов на антикоррозионные свойства композиционных ПЭО-слоев. Поляризационные кривые и график зависимости модуля импеданса от частоты (рис. 11, 12), наглядно иллюстрируют улучшение антикоррозионных свойств композиционных слоев по сравнению с другими образцами. Установлено, что пятикратная обработка

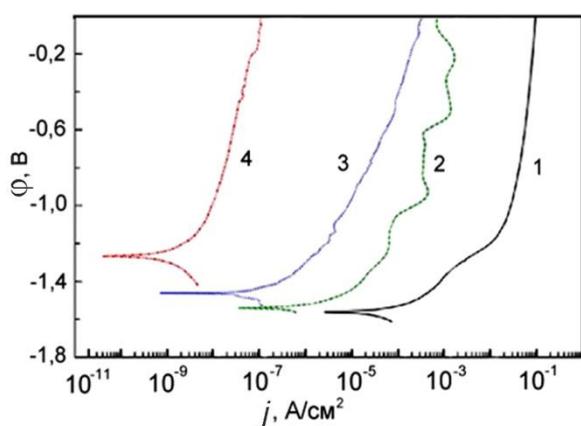


Рис. 11. Поляризационные кривые для образцов из магниевого сплава МА8, полученные в 3 % растворе NaCl. Обозначения образцов в тексте

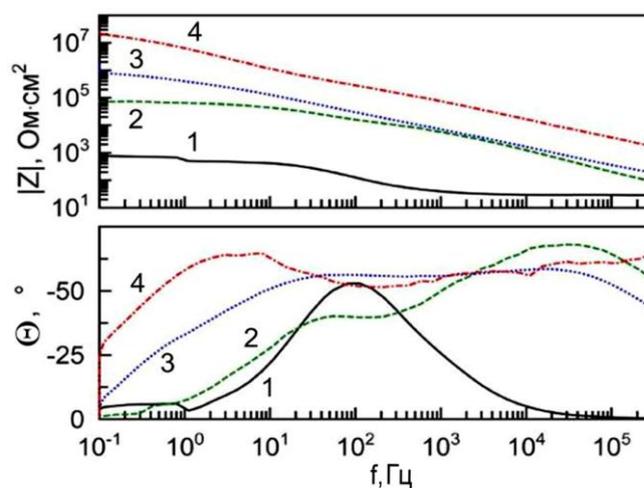


Рис. 12. Диаграмма Бode для образцов из магниевого сплава МА8, полученная в 3 % растворе NaCl. Обозначения образцов в тексте

ПЭО-покрытий с применением УПТФЭ (*кривая 4*) приводит к снижению токов коррозии более чем на 4 порядка и повышению модуля импеданса, измеренного на низких частотах ( $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$ ), на 5 порядков относительно образца без покрытия (*кривая 1*). По сравнению с базовым ПЭО-слоем (*кривая 2*) после пятикратной обработки ток коррозии снижается более чем в 260 раз, а модуль импеданса повышается на 3 порядка. Однократная обработка ПЭО-покрытия УПТФЭ (*кривая 3*) также обеспечивает определенное улучшение антикоррозионных свойств формируемых слоев.

Графики зависимости фазового угла  $\theta$  от частоты (рис. 12, б) отражают изменения в морфологических свойствах, гетерогенности образцов при формировании на их поверхности различных слоев. Изменения, происходящие с пористым и беспористым слоями композиционного ПЭО-покрытия, описываются эквивалентной схемой с двумя *R-CPE*-цепочками, приведенной на рис. 9, е.

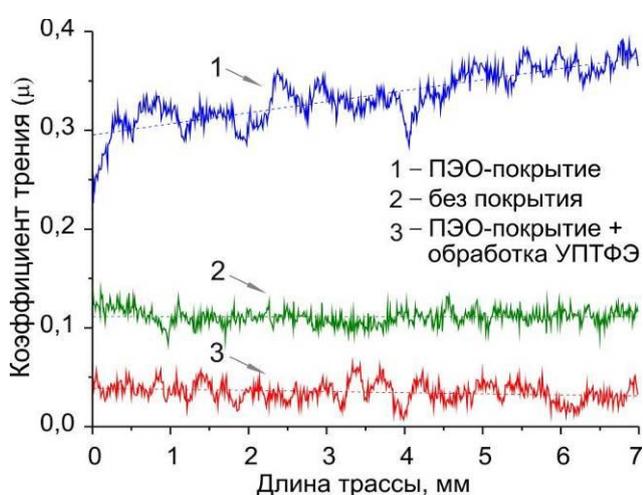


Рис. 13. Зависимость коэффициента трения пары стальной шарик 100Cr6/образец от вида обработки поверхности сплава МА8

Результаты трибологических исследований композиционных покрытий свидетельствуют об их повышенных антифрикционных свойствах (рис. 13). Композиционные слои с тщательно запечатанными порами (рис. 9, е) обеспечивают изделиям из магниевых сплавов не только максимальную антикоррозионную защиту, но и снижение коэффициента трения более чем в 8 раз по сравнению с исходными ПЭО-

слоями. Это способствует значительному повышению защищенности покрытий от механических повреждений. Из анализа вышеприведенных данных можно заключить, что заполнение матрицы, в роли которой выступает ПЭО-покрытие,

полимерным материалом с последующей термической обработкой, позволяет создавать на магниевых сплавах композиционные полимерсодержащие слои, обладающие высокими антикоррозионными и антифрикционными свойствами.

Обработка методом ПЭО магниевых сплавов в электролитах, содержащих наноразмерные порошки кобальта и оксида алюминия, позволила внедрить данные соединения в состав покрытий. Согласно данным, полученным методом энергодисперсионной спектроскопии, содержание наночастиц в покрытиях, сформированных в электролитах с ПАВ, составило для алюминия около 6,5 ат. %, для кобальта – около 1 ат. %. В отсутствие ПАВ, алюминий и кобальт были обнаружены в покрытии на уровне десятых долей процента, что, вероятно, связано только с сорбцией частиц на поверхности.

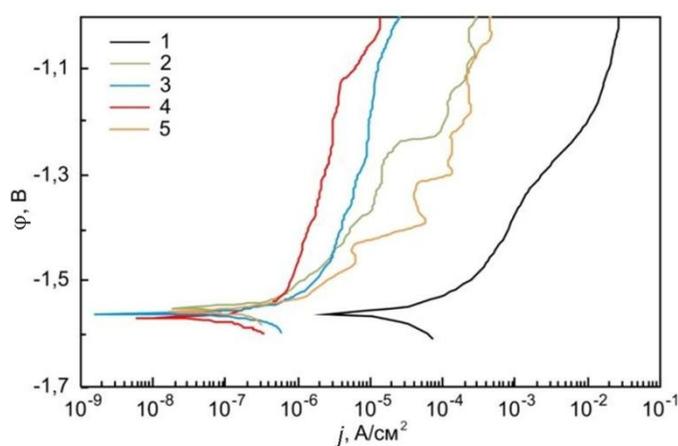


Рис. 14. Поляризационные кривые, полученные в 3 % растворе NaCl, для образцов из магниевых сплава МА8 без ПЭО-обработки (1), с ПЭО-слоями, сформированными в базовом электролите (2), в БЭ с добавлением наночастиц  $Al_2O_3$  (3), в БЭ с  $Al_2O_3$  и ПАВ (4) и ПЭО-слоев, полученных в БЭ с наночастицами Co и ПАВ (5)

моделирования экспериментальных импедансных спектров с помощью ЭЭС. Анализ полученных расчетных значений свидетельствует о том, что ПАВ в электролите обуславливает формирование покрытия с большей толщиной и меньшей пористостью. В соответствии с результатами исследования

Анализ антикоррозионных и механических свойств полученных композиционных покрытий показывает, что формирование ПЭО-слоев в электролите с наночастицами обуславливает более низкие значения токов коррозии по сравнению с ПЭО-слоем, полученным в базовом электролите (БЭ) (рис. 14). Объяснение замеченным различиям в электрохимическом поведении исследуемых поверхностных слоев было дано на основании анализа результатов

микроструктуры покрытий, сформированных в электролите, содержащем ПАВ и диспергированные наночастицы, улучшение защитных свойств ПЭО-слоев следует связывать со снижением их пористости.

Установлено, что фактором, в значительной степени определяющим защитные свойства покрытий, является сопротивление внутреннего беспористого подслоя. Причем, значение сопротивления беспористого подслоя ( $R_2$ ) для покрытий, сформированных в присутствии в электролите ПАВ и наноразмерных соединений, существенно выше по сравнению с  $R_2$  для покрытий, сформированных в отсутствие ПАВ. Также установлено, что влияние наночастиц кобальта на электрохимическое поведение формируемых ПЭО-слоев выражено менее ярко, чем влияние частиц оксида алюминия.

Внедрение наночастиц в состав ПЭО-слоев повышает их механические свойства. Сравнительный анализ структурных особенностей царапин и критических нагрузок при скретч-тестировании свидетельствует об отличительных особенностях механических характеристик покрытий, сформированных в различных условиях. Наибольшей прочностью (из представленных покрытий) обладают слои, содержащие наночастицы кобальта. Значения нагрузки, при которых появляются первые поперечные трещины на этих покрытиях, более чем в 1,5 раза выше аналогичных значений для базового ПЭО-слоя и в 1,5–3 раза выше, чем для покрытий с наноразмерным порошком оксида алюминия. Такой результат может быть объяснен как химической природой взаимодействия наночастиц Со с материалом покрытия, так и более гомогенным распределением в нем наночастиц. Улучшенные механические свойства ПЭО-покрытий, сформированных в электролитических системах с наноразмерными порошками, также могут быть связаны с упрочнением покрытий более твердыми наночастицами, входящими в их состав.

Разработанные электролитические системы, включающие в свой состав наночастицы  $Al_2O_3$  в присутствии поверхностно-активных веществ, способствуют улучшению антикоррозионных характеристик покрытий, как при значениях стационарного потенциала, так и при более высоких потенциалах

анодной поляризации. Применение наночастиц кобальта, существенно не изменяя коррозионное поведение покрытий, положительно влияет на адгезионные характеристики поверхностных слоев. Установлено, что наноразмерные материалы в составе композиционных слоев оказывают положительное влияние на их механические характеристики в целом.

**В четвертой главе** представлены результаты исследований, направленных на формирование биоинертных защитных антикоррозионных покрытий на никелиде титана, используемого в имплантационной хирургии благодаря своим механическим свойствам – эффекту памяти формы и суперэластичности. Проведен поиск составов электролитов и режимов оксидирования с целью формирования на никелиде титана поверхностных композиционных структур, обладающих защитными свойствами (препятствующих выходу никеля в организм). Исследованы физико-химические и механические свойства формируемых покрытий. Для защиты имплантата от коррозионно-активной биологической среды и для лучшей адаптации костных тканей к инородному телу оптимальным вариантом является создание гетерооксидных композиционных биоинертных покрытий.

Проведенные исследования показывают перспективность применения метода ПЭО для формирования на поверхности никелида титана покрытий, улучшающих его морфологическую структуру и электрохимические свойства. Рентгенофазовый анализ покрытий, полученных на аустенитной и мартенситной модификациях никелида титана, не обнаружил различия в их фазовом составе. Установлено, что поверхностные слои состоят в основном из  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  и небольшого количества  $\text{Ni}_3\text{Ti}_3\text{O}$ . В то же время не был обнаружен диоксид титана в составе покрытия.

В результате целенаправленного подбора состава электролитов для ПЭО, режимов оксидирования и условий нанесения УПТФЭ на поверхность ПЭО-слоя разработан способ формирования композиционного покрытия, снижающего токи коррозии на два порядка (табл. 4, образец 6) по сравнению с никелидом титана без покрытия (табл. 4, образец 1). Установлено, что

использование ультрадисперсного политетрафторэтилена в составе композиционного покрытия на данном материале, позволяет повысить его устойчивость в коррозионно-активной среде.

Таблица 4

Коррозионные свойства исследуемых образцов никелида титана с различными покрытиями

№ образца	Режим формирования покрытия	$R_p$ , Ом·см <sup>2</sup>	$I_k$ , А/см <sup>2</sup>	$E_k$ , В
1	Без покрытия	$1,57 \cdot 10^5$	$1,66 \cdot 10^{-7}$	-0,215
2	УПТФЭ (отжиг при 100 °С, 1 ч)	$2,34 \cdot 10^5$	$1,11 \cdot 10^{-7}$	-0,261
3	ПЭО в монополярном режиме, электролит: Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O – 10 г/л, NaAlO <sub>2</sub> – 20 г/л, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 10 г/л	$6,39 \cdot 10^5$	$4,09 \cdot 10^{-8}$	-0,262
4	ПЭО в биполярном режиме, электролит: Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O – 10 г/л, NaAlO <sub>2</sub> – 20 г/л, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 10 г/л	$6,60 \cdot 10^6$	$3,95 \cdot 10^{-9}$	-0,273
5	Как образец № 3 + УПТФЭ	$6,05 \cdot 10^6$	$4,31 \cdot 10^{-9}$	-0,055
6	Как образец № 4 + УПТФЭ	$9,11 \cdot 10^6$	$3,67 \cdot 10^{-9}$	-0,082

В результате проведенных исследований механических свойств покрытий и области сплава вблизи покрытия установлено отсутствие отрицательного воздействия ПЭО на механические характеристики никелида титана. Средние значения микротвердости и модуля упругости, рассчитанные из экспериментальных данных (для никелида титана в аустенитной и мартенситной модификациях:  $H_{\mu}^a = 2,6 \pm 0,1$  ГПа,  $H_{\mu}^m = 2,0 \pm 0,1$  ГПа,  $E^a = 64 \pm 2$  ГПа,  $E^m = 57 \pm 2$  ГПа; для покрытия:  $H_{\mu}^c = 1,6 \pm 0,2$  ГПа,  $E^c = 30 \pm 2$  ГПа), указывают на то, что покрытие имеет меньшие значения микротвердости и модуля упругости по сравнению с подложкой. Это является определенным преимуществом полученного покрытия, поскольку данные значения расположены ближе к значениям естественной костной ткани.

С использованием метода скретч-тестирования установлена критическая нагрузка, при которой происходит проникновение индентора до металла.

Величина нагрузки составляет  $50 \pm 2$  Н, что свидетельствует о высоких адгезионных свойствах покрытия.

Поскольку никелид титана обладает эффектом памяти формы, который используется при фиксации имплантата в кости, научный и практический интерес представляет исследование влияния поверхностной обработки никелида титана на температуру его фазовых переходов. В качестве образцов были использованы два сплава никелида титана, отличающиеся химическим и фазовым составом: образец ТН-1 ( $Ti_{50}Ni_{50}$  аустенитное состояние при комнатной температуре) и образец ТН-2 ( $Ti_{56,5}Ni_{43,5}$  мартенситное состояние при комнатной температуре). Для исследования влияния поверхностной обработки никелида титана на условия фазового перехода использовали методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и дифференциального термического анализа (ДТА). Установлено, что для обоих образцов никелида титана, ТН-1 и ТН-2, покрытие на их поверхности не приводит к исчезновению фазового перехода. Для никелида титана ТН-1 (аустенит) фиксируется лишь незначительное смещение в меньшую сторону температуры фазового перехода. Для образца ТН-2, находящегося при комнатной температуре в мартенситном состоянии, поведение фазовых переходов при температурном воздействии претерпевает большие изменения. Нанесение покрытия смещает температуру перехода мартенсит/аустенит и аустенит/мартенсит соответственно на  $16$  °С и  $6$  °С в область меньших температур по сравнению с образцом без покрытия.

**В пятой главе** приведены результаты исследований, направленных на разработку способов формирования на поверхности титановых сплавов биологически активных покрытий с целью повышения биосовместимости титановых имплантатов. Установлено, что наиболее перспективным способом является нанесение на поверхность сплава кальций-фосфатных соединений, среди которых гидроксиапатит наиболее предпочтителен. Являясь естественным компонентом кости, он хорошо сочетается с мягкими тканями и мускулами без создания промежуточного слоя модифицированной ткани.

Результаты исследований по установлению влияния состава электролита и условий поляризации (монополярный, биполярный режимы ПЭО) на фазовый, элементный составы покрытий, а также отношение Ca/P в сформированных на титане ВТ1-0 поверхностных оксидных слоях приведены в табл. 5.

Таблица 5

Условия формирования, фазовый и элементный состав кальций-фосфатных ПЭО-покрытий на титане ВТ1-0

№ п/п	Тип обработки, режим формирования покрытия, состав электролита при ПЭО, г/л	Фазовый состав покрытия	Элементный состав, ат. %					
			Na	P	Ca	Ti	O	Ca/P
1	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O, 30; Ca <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, 30; биполярный	TiO <sub>2</sub> (рутил, анатаз)	1,4	4,9	2,5	24,4	66,8	0,51
2	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O, 30; Ca <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, 30; монополярный гальванодинамический	TiO <sub>2</sub> (рутил, анатаз)	0,4	6,8	5,1	21,8	65,9	0,75
3	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O, 30; Ca <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, 30; биполярный	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> , CaHPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O, Ca(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O, Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , CaO·2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,7	15,2	21,3	0,5	61,3	1,40
4	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O, 25; Ca <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, 50; биполярный	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> , Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,6	8,9	17,2	2,6	70,7	1,93
4	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O, 30; Ca <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, 30; монополярный, гальваностатический	TiO <sub>2</sub> (рутил, анатаз), CaHPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> Ti(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,7	15,9	2,8	10,1	69,5	0,18

Согласно данным эксперимента важным фактором, определяющим синтез гидроксиапатита в поверхностном слое, является характер поляризации при ПЭО. Только в биполярном режиме в электролите, содержащем двузамещенный фосфат натрия, был получен Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> в составе покрытия. Вероятно, при биполярном режиме обработки титана переполаризация электрода приводит к последовательному насыщению

приэлектродного пространства ионами кальция и фосфата (при катодной поляризации приповерхностные слои электролита насыщаются ионами  $\text{Ca}^{2+}$ , при анодной – ионами  $\text{HPO}_4^{2-}$ ), которые, взаимодействуя образуют молекулы кальций-фосфатных соединений:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Кроме того, в биполярном режиме плазменно-электролитической обработки в состав плазмы вовлекается большое количество элементов электролита, что обеспечивает на поверхности имплантата более интенсивный электрохимический синтез кальций-фосфатных соединений.

В результате проведенных исследований установлена перспективность формируемых на титане ВТ1-0 методом ПЭО поверхностных слоев, содержащих гидроксиапатит и фосфаты кальция и обладающих приемлемой для практического использования морфологической структурой. Полученные данные о фазовом, элементном составе, морфологии исследуемых слоев позволяют предполагать возможность их практического применения в медицине. Формируемые покрытия, благодаря своему составу, близкому к минеральному составу костной ткани и наличию системы развитых пор, способствуют остеогенезу.

Результаты исследования механических свойств формируемых в цитратсодержащем и ацетатсодержащем электролитах на поверхности титана кальцийфосфатных покрытий показывают, что такие слои имеют более близкие к естественной костной ткани механические характеристики по сравнению с подложкой, что также является их важным достоинством. Кальций-фосфатное покрытие может выполнять функции демпфера, минимизируя вероятность отслоения кости от имплантата при деформационных нагрузках.

Для оценки биологической активности образцов с ПЭО-покрытиями использовали выдержку исследуемых образцов в искусственной среде, имитирующей плазму крови человека (Simulated Body Fluid – SBF). Образцы помещались в модельную среду при постоянной температуре  $37 \pm 0,5$  °C и выдерживались в ней в течение 30 суток. После выдержки покрытий в

насыщенном по ионам  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  SBF-растворе происходит минерализация и осаждение кристаллов гидроксиапатита на активных центрах поверхности (рис. 15). Поверхность образца выравнивается, и происходит формирование чешуйчатой структуры гидроксиапатита, присутствие которого подтверждается методами рентгенофазового анализа и энергодисперсионной спектроскопии.

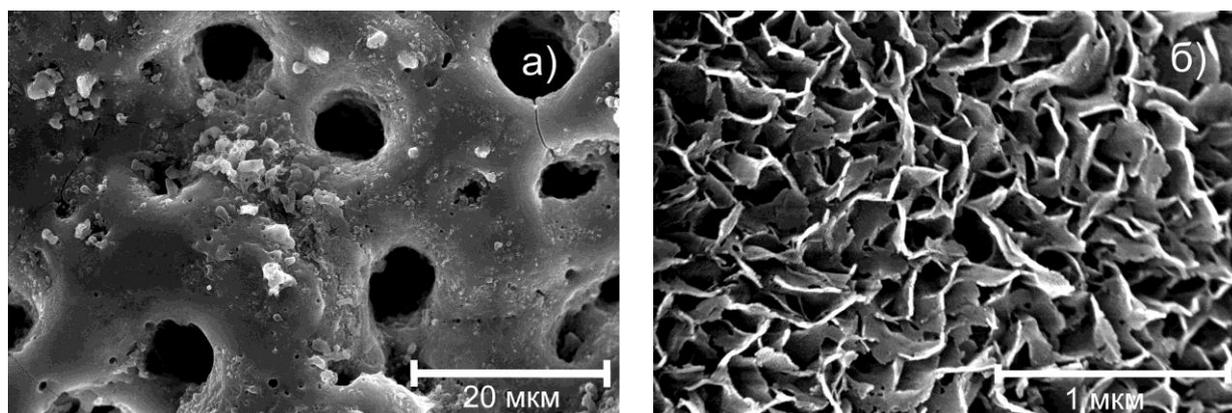


Рис. 15. СЭМ-изображение поверхности образца титана VT1-0 с покрытием, полученным в цитрат-/ацетатсодержащем электролите: *a* – до и *б* – после выдержки в SBF-растворе в течение 30 суток

Для дальнейшего более глубокого исследования биоактивности полученных ПЭО-покрытий были проведены эксперименты в условиях *in vivo*. Титановые имплантаты с покрытиями непосредственно вживлялись в организм лабораторных мышей. В проведенном эксперименте костный мозг служил источником мультипотентных мезенхимальных стромальных клеток (ММСК) и ростовых факторов.

Результаты исследований показали, что подкожная имплантация не вызвала побочных эффектов, связанных с воспалительными и аллергическими явлениями. Было установлено, что для возникновения остеоиндуктивных свойств в покрытии необходимо наличие соединений фосфора и кальция в определенном количественном соотношении. Однако, судя по результатам эксперимента, этот фактор является не единственным значимым параметром. Одним из важных условий также является шероховатость кальций-фосфатного слоя и абсолютная концентрация Ca и P в покрытии. В диссертации

разработаны способы формирования на поверхности титановых имплантатов биологически активных покрытий, существенно ускоряющих рост костной ткани. Результаты тестов (рис. 16) показали, что на образцах с покрытием за время эксперимента в течение 45 суток происходит образование костной ткани толщиной около 50 мкм. За этот же период времени на образцах без покрытия рост костной ткани не наблюдался.

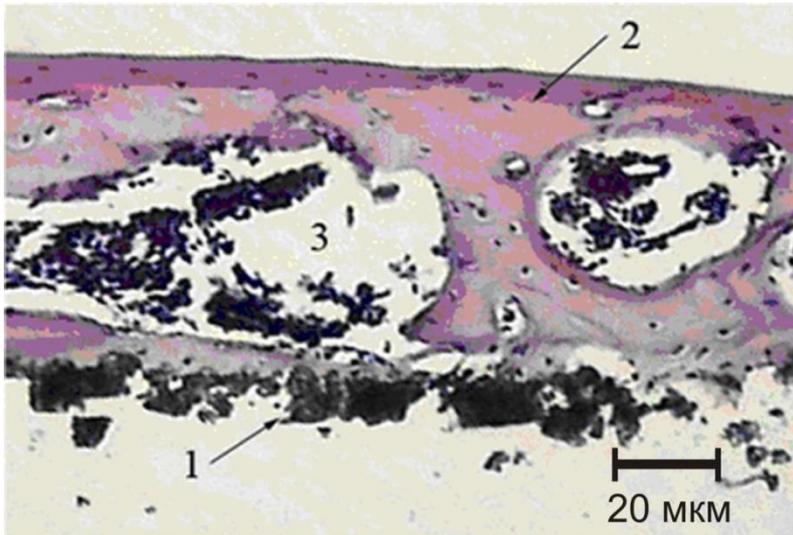


Рис. 16. Морфологическая структура тканевых пластинок, выросших на кальций-фосфатных покрытиях в тесте эктопического костеобразования у мышей. Фрагменты кальций-фосфатного покрытия – (1), костная пластинка – (2), лакуны, заполненные красным костным мозгом – (3)

В результате проведенных экспериментов *in vivo* установлено, что биологическая активность поверхностных слоев определяется суперпозицией специфических параметров: химическим составом, в частности, значениями концентраций Са и Р, а также их отношением и морфологическими особенностями (шероховатостью) кальций-фосфатного покрытия на поверхности титановых имплантатов.

Одним из перспективных направлений развития материаловедения для нужд имплантационной хирургии является создание биodeградируемых имплантатов для лечения сложных переломов. Магниеые сплавы благодаря биосовместимости и механическим свойствам (плотность и модуль Юнга сопоставимы с величинами этих параметров для кортикальной кости), могут быть использованы в качестве биodeградируемых имплантатов. Однако основным фактором, сдерживающим использование магниевых сплавов, является их чрезвычайно высокая коррозионная активность в

хлоридсодержащих средах, что приводит к преждевременной потере механической прочности имплантата до момента восстановления костной ткани.

В результате проведенных исследований показано, что на сплаве магния МА8 в растворе электролита, содержащем глицерофосфат кальция, в биполярном режиме ПЭО получены защитные покрытия, содержащие гидроксипатит, при отношении  $Ca/P = 1,61$ , что близко к показателю костной ткани. Данные покрытия обладают развитой пористой поверхностью и существенно снижают скорость коррозии магниевых сплавов, что позволяет рассматривать их как перспективные покрытия для биорезорбируемых медицинских имплантатов.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые установлены закономерности протекания коррозионных процессов в сформированных на поверхности сплавов оксидных ПЭО-гетероструктурах, содержащих различные по химической стабильности включения. При наличии химически нестабильных соединений в химически стабильной матрице покрытия коррозионный процесс на начальной и последующих стадиях не может быть описан одним механизмом. Прохождение коррозии на дне пор, их углубление, отведение продуктов коррозии из реакционной зоны обуславливает появление в эквивалентной схеме, описывающей коррозионный процесс, импеданса Варбурга конечной длины диффузии ( $Ws$ ).

2. Доказано, что присутствие в составе ПЭО-слоев оксидных включений, таких как  $MnO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$  и  $CrO_2$ , существенным образом активизирует коррозионный процесс в хлоридсодержащих растворах. Присутствие в коррозионностабильной матрице оксидного покрытия данных соединений, обладающих либо полупроводниковой, либо, как оксид  $Cr(IV)$ , металлической проводимостью, а также их растворение существенно сказываются на

механизме переноса заряда, реализуемого на границе раздела гетерооксидный слой/электролит.

3. На базе полученных экспериментальных результатов о механизме переноса заряда на границе раздела гетерогенная структура/электролит разработаны способы формирования композиционных защитных покрытий на поверхности различных функциональных и конструкционных материалов методом плазменного электролитического оксидирования с использованием наноразмерных полимерных и неорганических материалов. Такие поверхностные слои существенным образом расширяют область практического использования обрабатываемых материалов.

4. Разработаны способы формирования биологически инертных ПЭО-покрытий на поверхности никелида титана для нужд имплантационной хирургии. Такие поверхностные слои существенно снижают диффузию никеля из материала имплантата, а следовательно, защищают организм человека от вредного влияния этого металла. Установлено, что биологически инертные покрытия не снижают эффект памяти формы никелида титана, обеспечивающего уникальные возможности этого имплантационного материала.

5. Разработаны способы формирования биологически активных кальций-фосфатных покрытий на поверхности титановых имплантатов. Испытания покрытий в искусственном SBF-растворе, имитирующем плазму человеческой крови, (*in vitro*) и на лабораторных мышах (*in vivo*) продемонстрировали высокую биологическую активность изучаемых поверхностных слоев. Установлено, что биологическая активность поверхностных слоев в экспериментах определяется суперпозицией специфических параметров: химическим составом, в частности, значениями концентраций Са и Р, а также их отношением и морфологическими особенностями (шероховатостью) покрытия.

6. Установлено, что морфологические особенности (пористость, развитость поверхности), определяемые условиями получения оксидных слоев,

оказывают существенное влияние на процесс переноса заряда на границе раздела металлооксидная гетероструктура/коррозионно-активная среда, обуславливающий, в свою очередь, электрохимические, в том числе антикоррозионные, свойства покрытий на металлах. Высокочастотная область импедансного спектра в значительной степени определяется морфологией пористой части покрытий.

7. Изучено влияние области пространственного заряда на процесс переноса заряда на границе раздела ПЭО-слой/хлоридсодержащий электролит при поляризации. Впервые в импедансном спектре выделен частотный диапазон, обусловленный областью пространственного заряда, подчиняющийся зависимости Мотта–Шоттки.

8. Показано, что применение биполярного режима ПЭО, проводимого в силикатсодержащих электролитах, обеспечивает формирование на стали Ст3 защитных покрытий, обладающих повышенной твердостью и улучшенными антикоррозионными свойствами по сравнению со слоями, полученными в режиме постоянного тока.

9. Впервые изучено влияние фракционного состава политетрафторэтилена и его термодинамической стабильности, а также влияние температуры и длительности термообработки полимерсодержащего гетерослоя на морфологическую структуру и электрохимические свойства защитных слоев; предложены и аргументированно обоснованы эквивалентные электрические схемы композиционных слоев, сформированных в различных условиях.

10. На основании результатов исследования, полученных с использованием электрохимических сканирующих методов анализа, разработан способ формирования на магниевых сплавах композиционного полимерсодержащего покрытия, повышающего в 100 000 раз сопротивление переноса заряда и в десять раз снижающего коэффициент трения поверхности обрабатываемого материала. Такой защитный слой существенным образом

снижает вероятность коррозионных и механических повреждений магниевого изделия в процессе эксплуатации.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи из перечня ВАК:

1. Sidorova M.V., Sinebrukhov S.L., Khisanfova O.A., Gnedekov S.V. Effect of PEO-modes on the electrochemical and mechanical properties of coatings on MA8 magnesium alloy // *Physics Procedia*. – 2012. – Vol. 23. – P. 90–93.
2. Gnedekov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedekov S.V. Microscale morphology and properties of the PEO-coating surface // *Physics Procedia*. – 2012. – V. 23. – P. 98–101.
3. Gnedekov S.V., Sinebryukhov S.L., Tkachenko I.A., Mashtalyar D.V., Ustinov A.Yu., Samokhin A.V., Tsvetkov Yu.V. Magnetic Properties of Surface Layers Formed on Titanium by Plasma Electrolytic Oxidation // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2012. – Vol. 3, N 2. – P. 151–156.
4. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Егоркин В.С., Маштальяр Д.В., Емельяненко А.М., Алпысбаева Д.А., Бойнович Л.Б. Особенности протекания электрохимических процессов при контакте растворов хлорида натрия с поверхностью супергидрофобных покрытий на титане // *Электрохимия*. – 2012. – Т. 48, № 3. – С. 369–379.
5. Синебрюхов С.Л., Сидорова М.В., Егоркин В.С., Недозоров П.М., Устинов А.Ю., Волкова Е.Ф., Гнеденков С.В. Защитные оксидные покрытия на магниевых сплавах систем Mg–Mn–Ce, Mg–Zn–Zr, Mg–Al–Zn–Mn, Mg–Zn–Zr–Y и Mg–Zr–Nd // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2012. – Т. 48, № 6. – С. 579–588.
6. Voinovich L.B., Gnedekov S.V., Alpysbaeva D.A., Egorkin V.S., Emelyanenko A.M., Sinebryukhov S.L., Zaretskaya A.K. Corrosion resistance of composite coatings on low-carbon steel containing hydrophobic and superhydrophobic layers in combination with oxide sublayers // *Corrosion Science*. – 2012. – Vol. 55. – P. 238–245.
7. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Завидная А.Г., Егоркин В.С., Пузь А.В., Сергиенко В.И. Формирование биосовместимых антикоррозионных покрытий на резорбируемых имплантатах методом плазменного электролитического оксидирования // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2012. – № 10. – С. 38–43.
8. Гнеденков С.В., Шаркеев Ю.П., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Легостаева Е.В., Завидная А.Г., Пузь А.В., Хлусов И.А. Функциональные покрытия для имплантационных материалов (обзор) // *Тихоокеанский медицинский журнал*. – 2012. – № 1. – С. 12–19.
9. Gnedekov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Mashtalyar D.V., Alpysbaeva D.A., Voinovich L.B. Wetting and electrochemical properties of hydrophobic and superhydrophobic coatings on titanium // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2011. – Vol. 383. – P. 61–66.
10. Минаев А.Н., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Маштальяр Д.В., Сидорова М.В., Цветков Ю.А., Самохин А.В. Наноразмерные материалы в плазменно-

электролитическом формировании композиционных защитных покрытий // Вестник РФФИ. – 2011. – № 1(69). – С. 81–90.

11. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л. Механизм коррозионных процессов на границе раздела гетерооксидная структура/электролит // Коррозия: материалы, защита. – 2011. – № 2. – С. 11–19.
12. Минаев А.Н., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Маштальяр Д.В., Сидорова М.В., Цветков Ю.А., Самохин А.В. Композиционные покрытия, формируемые плазменным электролитическим оксидированием // Коррозия: материалы, защита. – 2011. – № 3. – С. 1–10.
13. Gnedenkov S.V., Scharkeev Yu.P., Sinebryukhov S.L., Khrisanfova O.A., Legostaeva E.V., Zavidnaya A.G., Puz' A.V., Khlusov I.A. Formation and Properties of Bioactive Surface Layers on Titanium // Inorganic Materials: Applied Research. – 2011. – Vol. 2, N 5. – P. 474–481.
14. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Ткаченко И.А., Маштальяр Д.В., Устинов А.Ю., Самохин А.В., Цветков Ю.В. Магнитные свойства поверхностных слоев, формируемых на титане методом плазменного электролитического оксидирования // Перспективные материалы. – 2011. – № 5. – С. 55–61.
15. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Buznik V.M., Emel'yanenko A.M., Boinovich L.B. Hydrophobic Properties of Composite Fluoropolymer Coatings on Titanium // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2011. – Vol. 47, N 1. – P. 93–101.
16. Minaev A.N., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Sidorova M.V., Tsvetkov Yu.V., and Samokhin A.V. Composite Coatings Formed by Plasma Electrolytic Oxidation // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2011. – V. 47, № 7. – P. 840–849.
17. Sinebryukhov S.L., Gnedenkov A.S., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. PEO-coating/substrate interface investigation by localised electrochemical impedance spectroscopy // Surface & Coatings Technology. – 2010 – Vol. 205, I. 6. – P. 1697–1701.
18. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., В.С. Егоркин, Маштальяр Д.В., Сидорова М.В., Гнеденков А.С., Ерохин А.Л. Защитные покрытия на сплаве магния МА8 // Коррозия: материалы, защита. – 2010. – № 12. – С. 18–29.
19. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Tsvetnikov A.K., Minaev A.N. Effect of Conditions of Treatment with Superdispersed Polytetrafluoroethylene on Properties of Composite Coatings // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2010. – Vol. 46, N 7. – P. 823–827.
20. Gnedenkov S.V., Khrisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Nistratova M.V., Yerokhin A., Matthews A. PEO coatings obtained on an Mg–Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicate-containing electrolytes // Surface & Coatings Technology. – 2010. – Vol. 204. – P. 2316–2322.
21. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L. Composite polymer containing coatings on the surface of metals and alloy // Composite Interfaces. – 2009. – Vol. 16. – P. 387–405.
22. Sinebryukhov S.L., Gnedenkov A.S., Khrisanfova O.A., Gnedenkov S.V. The Influence of Plasma Electrolytic Oxidation on the Mechanical Characteristics of the NiTi Alloys // Surface Engineering. – 2009. – Vol. 25, I. 8. – P. 565–569.
23. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Маштальяр Д.В., Цветников А.К., Минаев А.Н. Влияние условий обработки ультрадисперсным политетрафторэтиленом на

- свойства композиционных покрытий // Коррозия: материалы, защита. – 2009. – № 7. – С. 32–36.
24. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Маштальер Д.В., Гнеденков С.В. Исследование поверхностных гетерослоев методом локальной электрохимической импедансной спектроскопии // Химическая физика и мезоскопия. – 2009. – Т. 11, № 3. – С. 345–352.
25. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Завидная А.Г., Синебрюхов С.Л., Егоркин В.С., Устинов А.Ю. Силикатные защитные покрытия на стали // Коррозия: материалы и защита. – 2009. – №11. – С. 26–32.
26. Gnedenkov S.V., Khrisanfova O.A., Sinebryukhov S.L., Puz' A.V., Gnedenkov A.S. Composite Protective Coatings on Nitinol Surface // Materials and Manufacturing Processes. – 2008. – Vol. 23. – P. 879–883.
27. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Синебрюхов С.Л., Нистратова М.В., Пузь А.В. Формирование на титане поверхностных слоев, содержащих гидроксиапатит // Коррозия: материалы, защита. – 2008. – № 8. – С. 24–30.
28. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Tsvetnikov A. K., Minaev A.N. Composite Polymer-Containing Protective Layers on Titanium // Protection of Metals. – 2008. – Vol. 44, № 7. – С. 704–709.
29. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Синебрюхов С.Л., Пузь А.В., Гнеденков А.С. Композиционные защитные покрытия на поверхности никелида титана // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – №2. – С.20–25.
30. Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В., Егоркин В.С., Чередниченко А.И. Влияние примесей в оксидной гетероструктуре на механизм переноса заряда // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 3. – С. 21–28.
31. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Синебрюхов С.Л., Пузь А.В. Композиционные защитные покрытия на поверхности стали // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 11. – С. 27–33.
32. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Tsvetnikov A.K., Minaev A.N. Charge Transfer at the Antiscale Composite Layer-Electrolyte Interface // Protection of Metals. – 2007. – Vol. 43, N 7. – С. 667–673.
33. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Скоробогатова Т.М., Егоркин В.С. Особенности поведения защитных покрытий на сплавах титана. II. Контактная коррозия в растворе хлорида натрия // Коррозия: материалы, защита. 2006. – № 7. – С. 34–37.
34. Гнеденков С.В., Сергиенко В.И., Синебрюхов С.Л. Электрохимическое импедансное моделирование фазовой границы металлооксидная гетероструктура/электролит. Обзор // Электрохимия. – 2006. – Т. 42. – № 3. – С. 1–16.
35. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л. Электрохимическая импедансная спектроскопия оксидных слоев на поверхности титана // Электрохимия, – 2005. – № 8, Т. 41. – С. 979–987.
36. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Скоробогатова Т.М., Егоркин В.С. Особенности поведения защитных покрытий на сплавах титана. I. Свободная коррозия в растворе хлорида натрия // Коррозия: материалы, защита. – 2005. – № 10. – С. 19–25.
37. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Курявый В.Г., Егоркин В.С. Морфология оксидных слоев на титане // Коррозия: материалы, защита. – 2005. – № 12. – С. 16–23.

38. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л. Структура и морфологические особенности слоев, сформированных на поверхности титана // Коррозия: материалы, защита. – 2004. – № 2. – С. 2–8.
39. Гнеденков С.В., Вовна В.И., Гордиенко П.С., Синебрюхов С.Л., Чередниченко А.И., Щукарев А.В. Химический состав антифрикционных покрытий, полученных методом микродугового оксидирования на сплаве титана ВТ16 // Защита металлов. – 2001. – Т. 37, № 2. – С. 192–196.
40. Gnedenkov S.V., Khrisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebrukhov S.L., Gordienko P.S., Iwatsubo S., Matsui A. Composition and adhesion of protective coatings on aluminum // Surface & Coatings Technology. – 2001. – Vol. 145. – P. 146–151.
41. Gnedenkov S.V., Gordienko P.S., Sinebrukhov S.L., Khrisanphova O.A., Skorobogatova T.M. Anticorrosive, antiscaling MAO-coatings on the surface of titanium alloys in the sea water // Corrosion. – 2000. – № 1(56). – P. 24–31.
42. Gnedenkov S.V., Khrisanphova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebrukhov S.L., Kovryanov A.N., Skorobogatova T.M. Production of hard and heat-resistant coatings on aluminium using a plasma micro-discharge // Surface & Coatings Technology. – 2000. – № 1(123). – P. 24–28.
43. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Скоробогатова Т.М., Гордиенко П.С. Свойства покрытий на титане, полученных методом микродугового оксидирования в гипофосфит-алюминатном электролите // Электрохимия. – 1998. – Т. 34, № 9. – С. 1046–1051.
44. Вовна В.И., Гнеденков С.В., Гордиенко П.С., Кузнецов М.В., Синебрюхов С.Л., Чередниченко А.И., Хрисанфова О.А. Рентгеноэлектронное исследование поверхностных слоев на титане, полученных методом микродугового оксидирования // Электрохимия. – 1998. – Т. 34, № 10. – С. 1208–1211.
45. Гнеденков С.В., Гордиенко П.С., Лысенко Л.В., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Скоробогатова Т.М., Минаев А.Н., Блинные О.В. Влияние покрытий, сформированных на титане методом микродугового оксидирования, на интенсивность процесса солеотложения // Физика и химия обработки материалов. – 1997. – № 2. – С. 65–69.
46. Гордиенко П.С., Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Корякова М.Д., Синебрюхов С.Л., Скоробогатова Т.М. Поведение в морской воде покрытий на титане, сформированных методом микродугового оксидирования в электролитах различного состава // Физика и химия обработки материалов. – 1995. – № 3. – С. 77–83.
47. Гордиенко П.С., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Скоробогатова Т.М. Электрохимические, полупроводниковые свойства МДО-покрытий на титане // Электрохимия. – 1993. – № 8, Т. 29. – С. 1008–1012.

#### Патенты:

48. Гнеденков С.В., Коваль С.Я., Чижиков Р.Г., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В. Устройство для плазменно-электролитического оксидирования металлов и сплавов: пат. 2441108 Рос. Федерация. № 2011100274/02; заявл. 11.01.11; опубл. 27.01.12, Бюл. № 3.
49. Гнеденков С.В., Коваль С.Я., Чижиков Р.Г., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В. Способ плазменно-электролитического оксидирования металлов и сплавов: пат.

- 2440445 Рос. Федерация. № 2010122183/02; заявл. 31.05.10; опубл. 20.01.12, Бюл. № 2.
50. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Завидная А.Г., Синебрюхов С.Л., Пузь А.В., Егоркин В.С. Способ получения антикоррозионных кальцийсодержащих покрытий на сплавах магния: пат. 2445409 Рос. Федерация. № 2011110211/02; заявл. 17.03.11; опубл. 20.03.12, Бюл. № 8.
51. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Завидная А.Г., Синебрюхов С.Л., Егоркин В.С., Герасименко А.В. Способ получения антикоррозионных покрытий на стали: пат. 2392360 Рос. Федерация. № 2009108878/02; заявл. 10.03.09; опубл. 20.06.10, Бюл. № 17.
52. Гнеденков С.В., Минаев А.Н., Машталяр Д.В., Синебрюхов С.Л., Кудрявцев А.О. Установка для исследования накипеобразования: пат. 2306560 Рос. Федерация. № 2006122911/04; заявл. 27.06.06; опубл. 20.09.07, Бюл. № 26
53. Гнеденков С.В., Минаев А. Н., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Мялов С.В. Установка для исследования накипеобразования: пат. 102117 Рос. Федерация. № 2010138141/15; заявл. 14.09.10; опубл. 10.02.11, Бюл. № 4.
54. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Синебрюхов С.Л., Цветников А.К., Пузь А.В., Гнеденков А.С. Способ получения биосовместимых фторполимерных покрытий на изделиях из нитинола: пат. 2316357 Рос. Федерация. № 2006131389/15; заявл. 31.08.06; опубл. 10.02.08, Бюл. № 4.
55. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Синебрюхов С.Л., Пузь А.В. Способ получения защитных покрытий на изделиях из нитинола: пат. 2319797 Рос. Федерация. № 2006129478/02; заявл. 14.08.06; опубл. 20.03.08, Бюл. № 8.
56. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Синебрюхов С.Л., Пузь А.В., Сидорова М.В. Способ нанесения кальций-фосфатного покрытия на имплантаты из титана и его сплавов: пат. 2348744 Рос. Федерация. № 2007126453/02; заявл. 11.07.07; опубл. 10.03.09, Бюл. № 7.
57. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Завидная А.Г., Синебрюхов С.Л., Егоркин В.С., Нистратова М.В. Способ получения защитных покрытий на сплавах магния: пат. 2357016 Рос. Федерация. № 2008118371/02; заявл.08.05.08; опубл. 27.05.09, Бюл. № 15.
58. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Синебрюхов С.Л., Пузь А.В., Машталяр Д.В., Цветников А.К. Способ получения защитных покрытий на стали: пат. 2353716 Рос. Федерация. № 2007139570; заявл. 24.10.07; опубл. 27.04.09, Бюл. № 12.
59. Гнеденков С.В., Гордиенко П.С., Хрисанфова О.А., Коврянов А.Н., Руднев В.С., Яровая Т.П., Синебрюхов С.Л., Цветников А.К., Минаев А.Н., Лысенко Л.В., Бузник В.М. Способ получения композиционных покрытий на алюминии и его сплавах: пат. 2068037 Рос. Федерация. № 93053781/02; заявл. 29.11.93; опубл. 20.10.96, Бюл. № 29.
60. Гордиенко П.С., Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Вострикова Н.Г., Синебрюхов С.Л., Коркош С.В., Хромушкин К.Д. Способ получения антифрикционных покрытий на сплавах титана, содержащих молибден: пат. 2065896 Рос. Федерация. № 92016199; заявл. 23.12.92; опубл. 27.08.96, Бюл. № 24
61. Гнеденков С.В., Гордиенко П.С., Хрисанфова О.А., Синебрюхов С.Л., Скоробогатова Т.М., Салдин В.И., Минаев А.Н., Лысенко Л.В. Электролит для микродугового оксидирования титана и его сплавов: пат. 2075872 Рос. Федерация. № 94028190; заявл. 27.07.94; опубл. 20.03.97, Бюл. № 8.