

ВАГАНОВ-ВИЛЬКИНС Артур Арнольдович

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН-
ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ, СФОРМИРОВАННЫЕ МЕТОДОМ
ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ
НА АЛЮМИНИИ И ТИТАНЕ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Владивосток – 2015

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

Научный руководитель: доктор химических наук
Руднев Владимир Сергеевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук
Крит Борис Львович
(ФГБОУ ВПО «МАТИ-РГТУ им. К.Э. Циолковского», профессор кафедры)

кандидат химических наук
Терлеева Ольга Петровна
(ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, старший научный сотрудник)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина»

Защита состоится «___» _____ 2015 г. в _____ на заседании диссертационного совета Д 005.020.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук по адресу: г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, ИХ ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке ДВО РАН.

Автореферат разослан «___» _____ 2015 года

Ученый секретарь
диссертационного совета к.х.н.

Ольга Владимировна Бровкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Анодные оксидные покрытия, формируемые на вентильных металлах и сплавах в электролитах действием искровых и микродуговых электрических разрядов (плазменно-электролитическое оксидирование, ПЭО), находят применение как функциональные материалы, в том числе, для защиты от коррозии и механического износа.

Значительный научный и практический интерес представляет разработка способов плазменно-электролитического формирования на поверхности металлов и сплавов полимер-оксидных композиций, в том числе содержащих политетрафторэтилен (ПТФЭ). Вследствие химической инертности, гидрофобных и антифрикционных свойств ПТФЭ введение его в оксидные слои может заметно поднять уровень их практически значимых свойств: гидрофобных; антифрикционных и противокоррозионных.

К настоящему времени разработаны способы получения композиционных ПТФЭ-оксидных покрытий пропиткой предварительно сформированных ПЭО-слоев в ПТФЭ-содержащих суспензиях или электротрибологическим нанесением на их поверхность дисперсных частиц ПТФЭ. С технологической точки зрения актуально развитие одностадийных способов, т.е. формирование композиционных ПТФЭ-оксидных покрытий непосредственно в процессе оксидирования. Такие подходы для ПЭО преимущественно основаны на применении электролитов-суспензий, содержащих дисперсные частицы ПТФЭ. Условия, реализуемые при ПЭО, позволяют вовлекать в процесс формирования анодного оксидного покрытия компоненты электролита, в том числе, введенные в него дисперсные твердые частицы.

В то же время одна из серьезных проблем применения водных электролитов с дисперсными частицами ПТФЭ, требующая решения, – их стабилизация в водном растворе. Для предотвращения агломерации твердых дисперсных частиц и в конечном счете расслаивания электролитов на водную и твердую фазы (частицы) применяют либо интенсивное перемешивание, либо введение в растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ). Однако в случае электролитов с

дисперсными частицами ПТФЭ микронных размеров это мало препятствует расслоению водных электролитов.

По нашему предположению, для стабилизации дисперсных частиц ПТФЭ микронных размеров в водных электролитах перспективно применение силоксан-акрилатной эмульсии. Мицеллы силоксан-акрилатных сополимеров могут за счет гидрофобных (межмолекулярных) взаимодействий закрепиться на поверхности частиц ПТФЭ, обеспечивая их сродство к воде за счет наличия карбоксильных групп в акриловой части сополимера. Применение для ПЭО электролитов с введенными в них дисперсными частицами ПТФЭ и силоксан-акрилатной эмульсией ранее не исследовали.

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

В рамках поставленной цели необходимо было решить следующие **научные задачи**:

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

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

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

- выяснить возможность применения силикатных водных электролитов с силоксан-акрилатной эмульсией для введения в состав ПЭО-покрытий дисперсных неорганических частиц различной природы (на примере дисперсных

частиц графита, карбида титана и оксида алюминия).

Научная новизна

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

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

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

Выявлены закономерности влияния концентрации политетрафторэтилена и эмульсии в электролите на толщину, угол смачивания поверхности покрытий водой. Установлен фазовый и элементный состав покрытий, оценены их стойкость к механическому истиранию, адгезия к металлической основе.

Установленные в работе закономерности позволяют направленно формировать ПТФЭ-оксидные покрытия определенной толщины с заданным составом, строением и свойствами. Они важны для развития одностадийных ПЭО-

способов формирования функциональных композиционных полимер-оксидных покрытий на металлах вентильной группы в сложных водных электролитах суспензиях-эмульсиях (латексных дисперсиях).

Практическая значимость работы

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

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

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

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту научной специальности 02.00.04 - физическая химия в пунктах: 3. "Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирование активных центров на таких поверхностях"; 5. "Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений"; 11. "Физико-химические основы процессов химической технологии".

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

На защиту выносятся:

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

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

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

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

Апробация работы. Основные результаты работы доложены или представлены на российских и международных конференциях и симпозиумах, в том числе: на 2-й Международной школе-семинаре «Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия» (Петрозаводск, 2010); III Международном симпозиуме по сорбции и экстракции (Владивосток, 2010); Всероссийской научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2011); 5-м и 6-м Международном симпозиуме «Химия и химическое образование» (Владиво-

сток, 2011, 2014); VI Всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев 2012» (Санкт-Петербург 2012); XIV Международной научно-технической конференции «Научоемкие технологии-2012» (Тула, 2012); Международной научно-практической конференции «Фундаментальная наука и технологии - перспективные разработки» (Москва, 2013); International Symposium on Anodizing Science and Technology (Sapporo, Japan, 2014); Международной конференции «Новые перспективные материалы и технологии их получения НПМ 2014» (Волгоград, 2014).

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

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

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

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы ее цель и задачи.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором охарактеризован метод плазменно-электролитического оксидирования, выполнен анализ литературных данных по формированию композиционных покрытий на вентильных металлах и сплавах традиционным анодированием, по получению методом ПЭО композиционных полимер-оксидных и графит-оксидных покрытий в электролитах-суспензиях, ПТФЭ-оксидных покрытий в электролитах суспензиях-эмульсиях и сочетанием методов ПЭО и электротрибологического нанесения дисперсного ПТФЭ.

Во второй главе изложено методическое обеспечение эксперимента. Условия формирования ПЭО-покрытий – гальваностатический процесс с эффективной плотностью тока 0.05 А/см^2 в течение 20 мин. В качестве базового использовали водный щелочной силикатный электролит состава $10.6 \text{ г/л Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 2 г/л NaOH , pH 12.

В третьей главе приведены и обсуждаются особенности приготовления водного электролита суспензии-эмульсии с дисперсными частицами ПТФЭ и силоксан-акрилатной эмульсией, применение таких электролитов для формирования композиционных ПТФЭ-оксидных покрытий, исследование их состава, строения, механических и защитных свойств, температурного поведения.

Особенности приготовления водного электролита суспензии-эмульсии с дисперсными частицами политетрафторэтилена. В качестве дисперсного порошка ПТФЭ в работе использован продукт, имеющий зарегистрированный в РФ товарный знак ФОРУМ[®], размер основной фракции частиц ПТФЭ ~1 мкм (рисунок 1а). В работе применили силоксан-акрилатную водную эмульсию марки КЭ 13-36 (содержание твердой фазы 50%, средний размер мицелл 160 нм, вязкая непрозрачная жидкость белого цвета, pH 6-7) производства ООО «Астрохим» (г. Электросталь) (рисунок 1б, в).

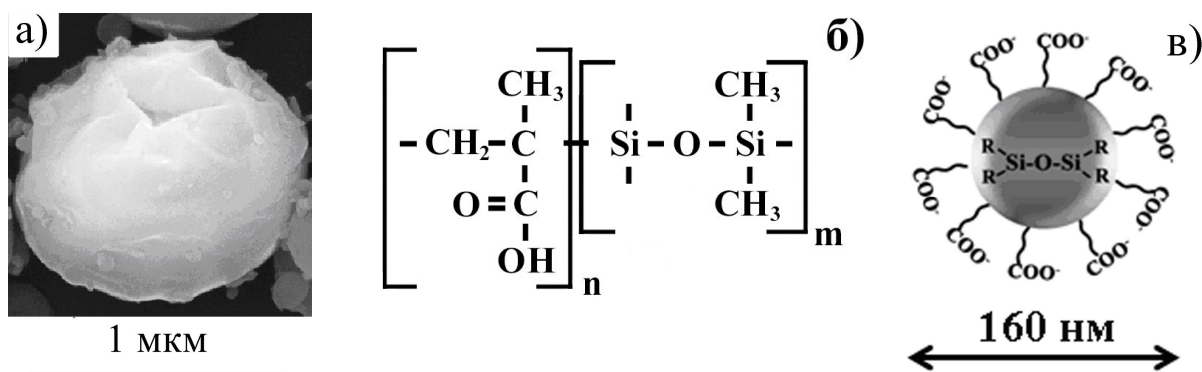


Рисунок 1 - Микрофотография (СЭМ) частицы ПТФЭ (а), структурная формула силоксан-акрилатного сополимера (б) и строение мицеллы эмульсии в воде (в)

По нашему предположению интенсивное перемешивание эмульсии с дисперсным порошком ПТФЭ за счет механических контактов приведет к межмолекулярному взаимодействию гидрофобной части мицелл с поверхностью частиц ПТФЭ. В результате частица может быть либо частично окружена

контактирующими с ней мицеллами силоксан-акрилатной эмульсии, либо полностью окружена пленкой силоксан-акрилатного сополимера (рисунок 2). Это придаст поверхности частицы ПТФЭ гидрофильные свойства, т.е. повысит ее сродство к водной среде. Одновременно поверхность приобретет отрицательный заряд. Эти факторы могут обеспечить взвешенное состояние частиц в водном электролите, и стабильность электролита в целом. Отрицательный заряд частиц важен также для их подвода к аноду и встраивания в растущее анодное покрытие при ПЭО.

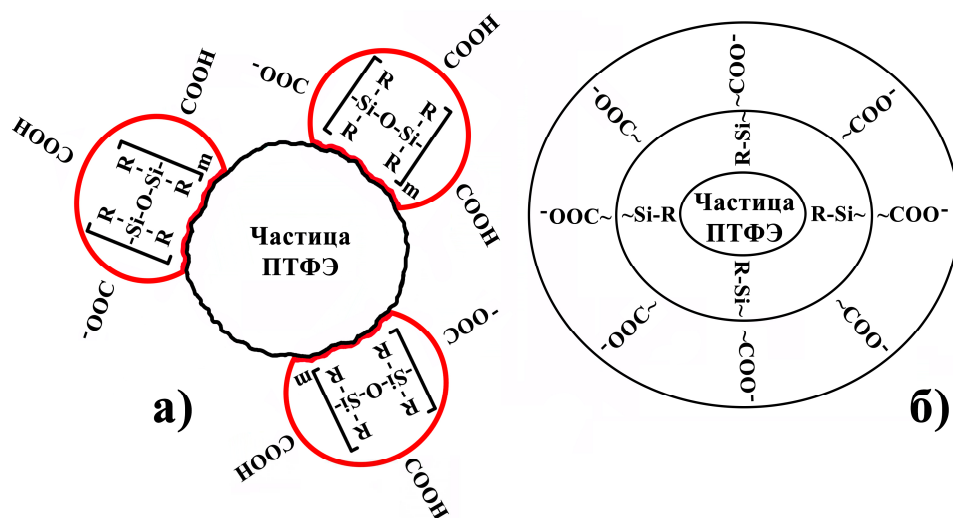


Рисунок 2 - Возможные схемы строения (а, б) дисперсных частиц в электролите

При приготовлении электролитов сначала смешивали заданные количества силоксан-акрилатной эмульсии и порошка ПТФЭ. Смесь тщательно перемешивали в течение не менее 10 мин, а затем вводили в водный базовый электролит. Готовый электролит представлял собой непрозрачную водную суспензию-эмульсию белого цвета. При концентрациях частиц ПТФЭ до 60 г/л полученные электролиты визуально не расслаиваются на водную и твердую (порошок ПТФЭ) фазы в течение более чем 30 дней наблюдения.

Измеренный электрокинетический потенциал (ξ -потенциал) частиц в электролите суспензии-эмульсии равен - 48.3 мВ. Исследование мазка электролита на покровном стекле с помощью сканирующего лазерного конфокального микроскопа показало, что в нем присутствуют как отдельные частицы ПТФЭ размером около 1 мкм, так и агломераты частиц размером до 15 мкм, окруженные пленкой, по-видимому, из мицелл эмульсии.

Таким образом, строение частиц в электролите суспензии-эмульсии примерно соответствует схемам, приведенным на рисунке 2, а применение силоксан-акрилатной эмульсии позволяет получить достаточно стабильный во времени водный электролит с отрицательно заряженными дисперсными частицами ПТФЭ.

Формирование композиционных покрытий. В поисковых экспериментах, поставленных с целью определения возможности формирования ПТФЭ-оксидных покрытий в предлагаемом сложном водном электролите суспензии-эмульсии, оценки состава и строения таких композиций, наличия в них политетрафторэтилена, оксидные слои формировали в гальваностатическом режиме при плотности тока 0.05 А/см^2 в течение 20 минут на образцах из сплавов алюминия АМг5 и титана ВТ1-0. Были получены покрытия с развитой поверхностью (рисунок 3), толщиной 48 ± 6 и 104 ± 10 мкм на сплаве алюминия и титане, соответственно. Толщина покрытий, сформированных при тех же условиях на сплаве алюминия и титане в базовом электролите составляла, соответственно 10 ± 2 и 7 ± 2 мкм. То есть, в изучаемом электролите суспензии-эмульсии рост покрытий происходит преимущественно за счет компонентов электролита.

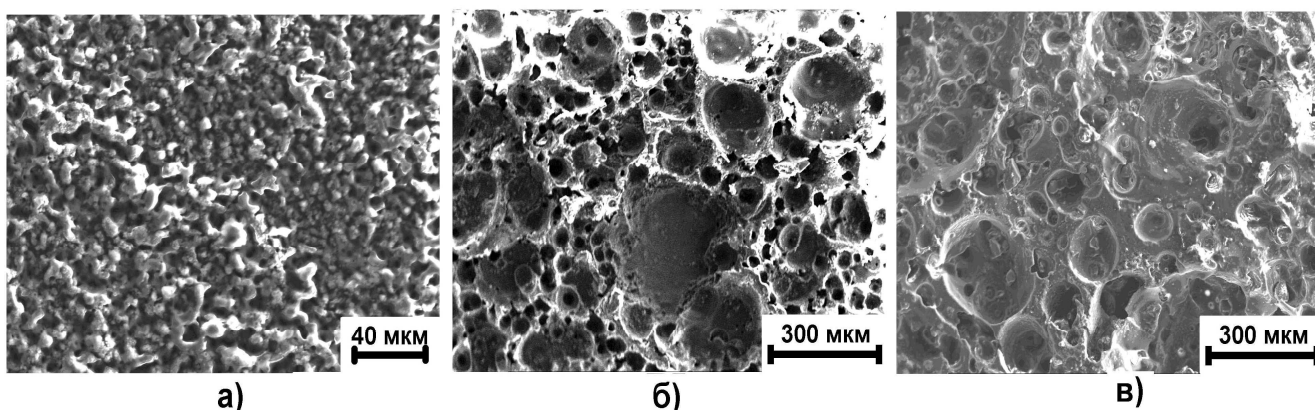


Рисунок 3 - Морфология поверхности покрытий, сформированных на сплаве алюминия АМг5 (а, б) и титане ВТ1-0 (в) в базовом щелочном силикатном электролите $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ (а) и с добавлением 100 мл/л эмульсии + 50 г/л порошка ПТФЭ (б, в)

Согласно данным рентгеноспектрального микрозондового анализа поверхностная часть (до 5 мкм) композиционных покрытий на сплаве алюминия АМг5 содержит, ат. %: 65.1 С, 18.9 О, 15.2 F, 0.1 Al, 0.8 Si. На титане ВТ1-0,

ат. %: 70.2 С, 20.8 О, 8.2 F, 0.1 Ti, 0.6 Si. По данным, полученным с помощью электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения, снабженного энергодисперсионной приставкой, на поверхности покрытий присутствуют сфероподобные частицы (рисунок 4а), содержащие 100 ат.% углерода. По видимому, эти образования - продукт деструкции электрическими разрядами частиц ПТФЭ и/или силоксан-акрилатного сополимера. В порах и трещинах покрытий имеются скопления частиц ПТФЭ (рисунок 4б). В составе валиков, окружающих поры (каналы электрических пробоев), обнаружены частицы, содержащие 100 % кремния (рисунок 4б). Последние могут быть продуктом деструкции как силоксан-акрилатного сополимера, так и силиката натрия в результате действия электрических разрядов. На рентгенограммах покрытий присутствуют рефлексы, соответствующие политетрафторэтилену (рисунок 5).

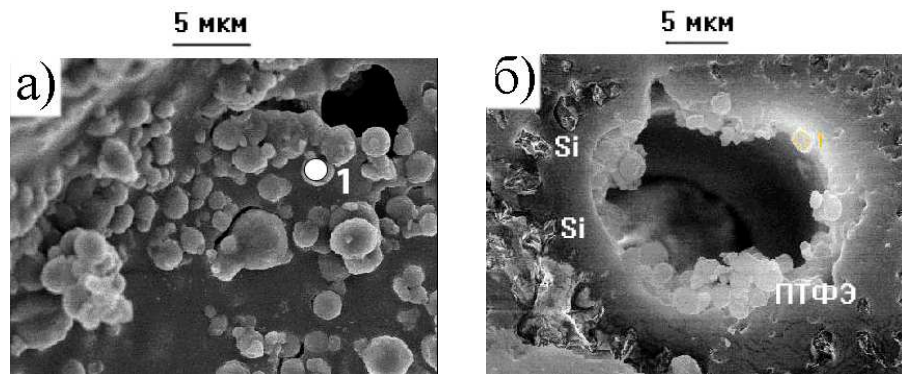


Рисунок 4 - Сфероподобные частицы на поверхности покрытий (а), частицы ПТФЭ в поре и вкрапления кремния в составе валика, окружающего пору (б). Покрытия сформированы на сплаве алюминия АМг5 в электролите $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH} + 100 \text{ мл/л}$ эмульсии + 50 г/л порошка ПТФЭ

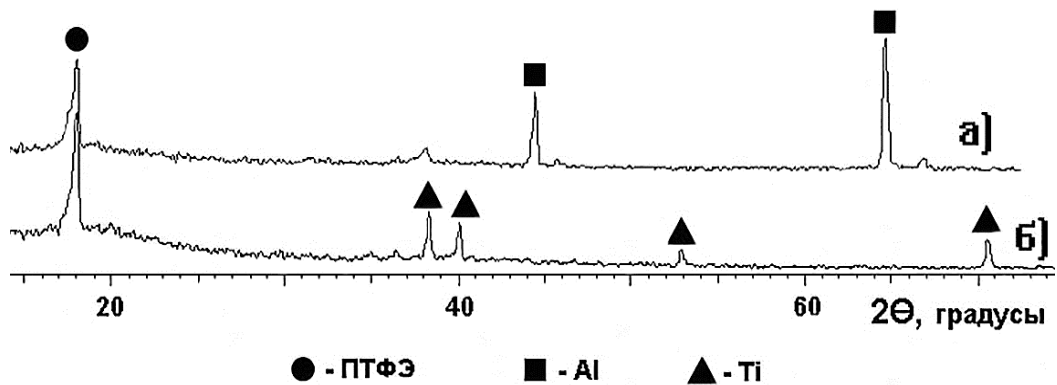


Рисунок 5 - Рентгенограммы покрытий, сформированных на сплаве алюминия АМг5 (а) и титане ВТ1-0 (б) в электролите $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH} + 100 \text{ мл/л}$ эмульсии + 50 г/л порошка ПТФЭ

Таким образом, применение электролита $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ с добавленными силоксан-акрилатной эмульсией и дисперсным порошком ПТФЭ позволяет формировать непосредственно в процессе плазменно-электролитического оксидирования покрытия, поверхностная часть которых содержит продукты деградации ПТФЭ и эмульсии под действием электрических разрядов, частицы ПТФЭ, кремния и углерода.

Влияние концентрации ПТФЭ в электролите на закономерности формирования, толщину и смачивание покрытий водой. С ростом концентрации C порошка ПТФЭ в электролите увеличиваются как длительность безыскрового режима (рисунок 6 до стрелок, указывающих появление искр в прианодной области), так и величины напряжения искрения U_i и напряжения на электродах в данный момент времени оксидирования. То есть, повышение концентрации порошка в электролите увеличивает электрическое сопротивление системы электролит - растущее покрытие. Это может быть следствием экранирования анода слоем дисперсных частиц (образование такого слоя на поверхности анода видно невооруженным глазом).

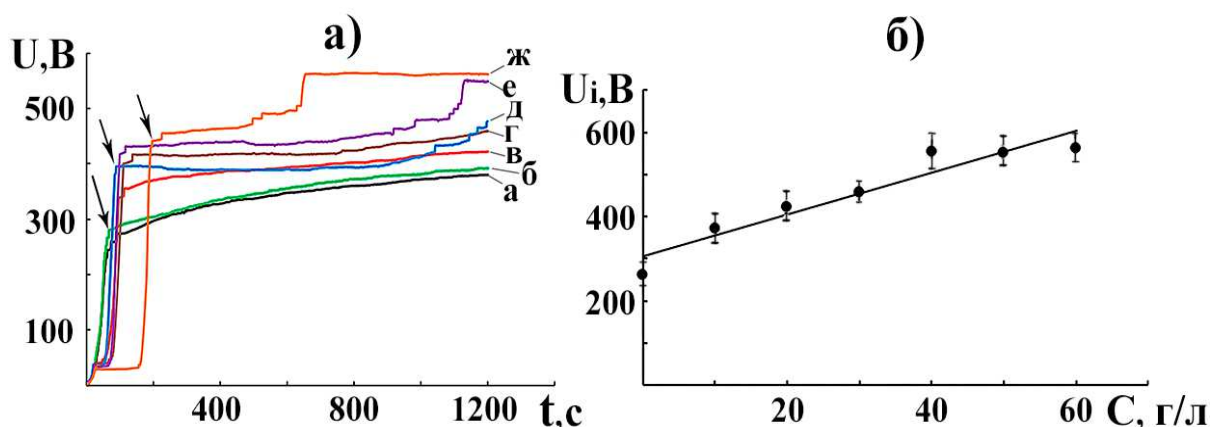


Рисунок 6 - Влияние концентрации порошка ПТФЭ в электролите $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH} + C$ г/л ПТФЭ + 100 мл/л эмульсии на зависимости напряжения на электродах от времени (а) и величину напряжения искрения (б) при ПЭО образцов сплава алюминия АМг5. Концентрация порошка ПТФЭ C , г/л: а - 0; б - 10; в - 20; г - 30; д - 40; е - 50; ж - 60

Зависимость $U_i = f(C)$ описывается выражением (коэффициент корреляции 0.92):

$$U_i = U_{i0} + A \cdot C \quad (1),$$

где $U_{i0} = 262.2$ В, концентрация порошка C в г/л, коэффициент $A = 3.37$ л·В/г.

Увеличение концентрации C порошка ПТФЭ в электролите до 60 г/л приводит к росту толщины h формируемых покрытий, увеличению угла смачивания покрытия водой Θ (рисунок 7). Зависимости $h = f(C)$ и $\Theta = f(C)$ описываются уравнениями (коэффициенты корреляции 0.989 и 0.86, соответственно):

$$h = h_0 \cdot \exp(b \cdot C) \quad (2),$$

$$\Theta = \Theta_0 \cdot \exp(d \cdot C) \quad (3),$$

где $h_0 = 5.5$ мкм, коэффициент $b = 0.046$ л/г, $\Theta_0 = 21.2^\circ$, $d = 0.03$ л/г. Одинаковый вид зависимостей $h = f(C)$ и $\Theta = f(C)$ обусловлен одной причиной - встраиванием в покрытия частиц ПТФЭ, эмульсии, а также продуктов их деструкции электрическими разрядами.

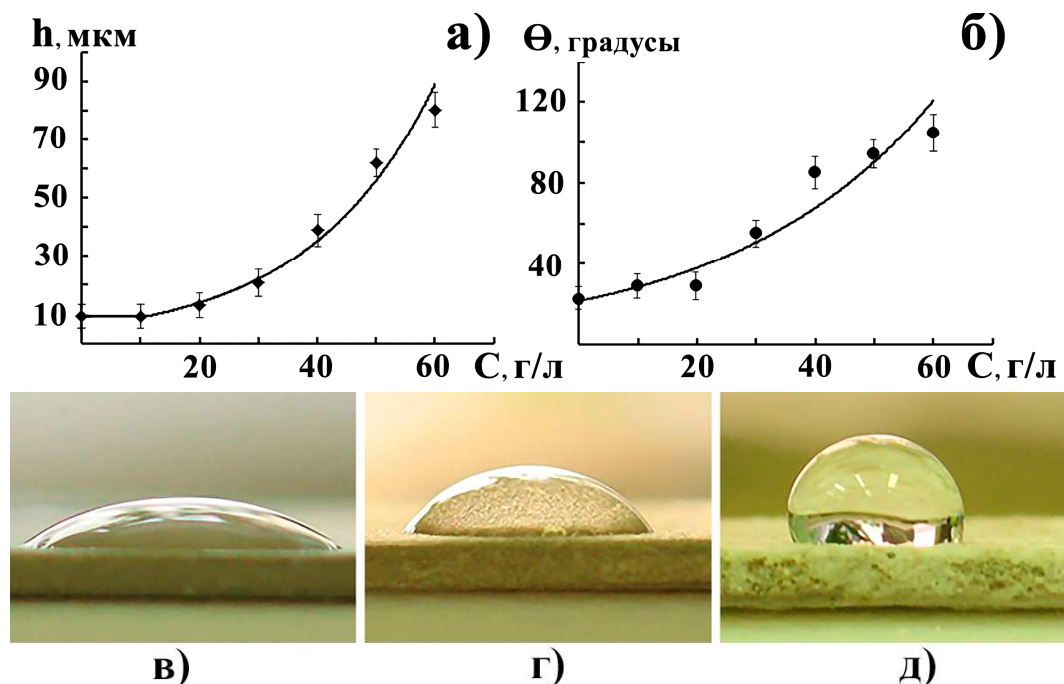


Рисунок 7 - Зависимости толщины формируемых покрытий (а) и угла смачивания их водой (б) от концентрации порошка ПТФЭ. Профиль капли воды на покрытиях (в–д), сформированных при концентрациях порошка, г/л: в -10; г – 30; д – 60. Сплав алюминия АМг5, электролит $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH} + C$ г/л ПТФЭ + 100 мл/л эмульсии

Отметим, что в отсутствии порошка ПТФЭ увеличение в базовом электролите концентрации эмульсии до 100 мл/л в пределах ошибки измерения не влияет на толщину покрытий, незначительно увеличивает угол смачивания покрытий водой (рисунок 8).

Покрyтия, сформированные при концентрации порошка ПТФЭ более 30 г/л, становятся скользкими на ощупь, похожими в этом отношении на фторопласт. Об этом также свидетельствует величина угла смачивания покрытий водой: при содержании порошка ПТФЭ в электролите >50 г/л её значение (рисунок 7) близко к значению для фторопласта (98 - 112° по данным разных работ).

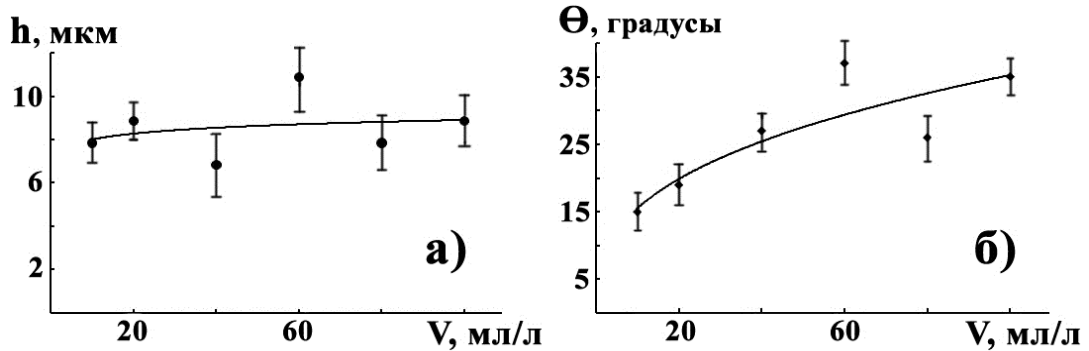


Рисунок 8 - Влияние концентрации эмульсии в электролите на толщину покрытий (а) и величину угла смачивания их водой (б). Электролит $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH} + V$, мл/л эмульсии. Сплав алюминия АМг5

Установленные закономерности позволяют направленно формировать покрытия нужной толщины с заданным гидрофильно-гидрофобным балансом поверхности, изменяя концентрацию порошка ПТФЭ в электролите суспензии-эмульсии.

Состав и строение поверхности композиционных покрытий. По данным рентгеноспектрального анализа все исследуемые покрытия содержат значительные количества углерода (таблица 1).

Таблица 1 - Усредненный элементный состав* покрытий, полученных на сплаве алюминия АМг5 в электролитах серии $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH} + C$ г/л ПТФЭ + 100 мл/л эмульсии

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

* Данные рентгеноспектрального микронзондового анализа (глубина анализируемого слоя до 5 мкм)

Элементный состав покрытий заметно меняется при концентрации порошка ПТФЭ в электролите $C \geq 30$ г/л: в составе покрытий появляется фтор, падает количество кислорода и в следовых количествах обнаруживаются алюминий и кремний. Основной массив покрытия состоит из продуктов деструкции ПТФЭ и эмульсии, а также содержит частицы ПТФЭ. Граничная концентрация порошка ПТФЭ в электролите суспензии-эмульсии 30 г/л, возможно, определяется тем, что до этой концентрации частицы ПТФЭ не полностью экранируют поверхность анода, и это влияет на развитие электрических пробоев и механизм роста покрытий.

На поверхности формируемых покрытий ($C \geq 30$ г/л) имеются светлые и темные участки (рисунок 9).

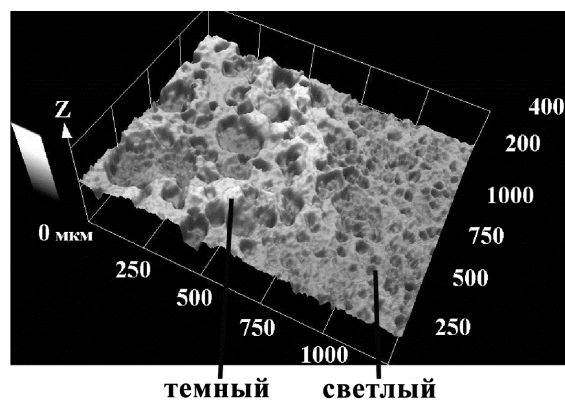


Рисунок 9 - 3D-рельеф поверхности покрытия (сканирующий лазерный конфокальный микроскоп), сформированного на сплаве алюминия АМг5 в электролите $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH} + 60$ г/л ПТФЭ + 100 мл/л эмульсии

Анализ аналогичных участков методом рентгеноспектрального анализа показывает, что в составе темных участков выше содержание углерода и меньше концентрация фтора, то есть больше продуктов деструкции частиц ПТФЭ. Наличие темных участков, как и образование оплавленной ячеистой структуры (рисунок 3б, в), связано, по-видимому, с изменением механизмов встраивания в покрытия частиц ПТФЭ, в том числе продуктов их деструкции и сплавления при смене электрических искровых разрядов более мощными дуговыми. Продуктами деструкции частиц ПТФЭ могут быть сажа и/или другие углеродсодержащие соединения, в том числе короткоцепочечные полимеры и фторполимеры. При деструкции ПТФЭ часть фтора, по-видимому, уходит в раствор в

виде фтор-анионов, о чем свидетельствует понижение величины рН электролита.

Согласно данным рентгеноэлектронной спектроскопии (глубина анализа ~3 нм) поверхность всех исследуемых покрытий содержит заметные количества углерода (таблица 2).

Таблица 2 - Содержание фтора и углерода на поверхности покрытий на сплаве алюминия АМг5 по данным рентгеноэлектронной спектроскопии

Электролит	Общее содержание, ат.%		Содержание в группах, % от общего содержания С			
	Фтор	Углерод	CF ₂	CO ₂	CO	С-С, С-Н
БЭ	-	42.3	-	7.3	14.0	78.6
БЭ +100 мл/л Эм	-	57.2	-	11.7	22.8	65.5
БЭ +100 мл/л + Эм+10 г/л ПТФЭ	2.0	58.2	1.7	10.9	21.1	66.4
БЭ +100 мл/л Эм + 60 г/л ПТФЭ	7.6	58.2	9.0	10.8	14.6	65.5

Примечание: БЭ - базовый электролит Na₂SiO₃+NaOH; Эм - силоксан-акрилатная эмульсия; ПТФЭ - дисперсный порошок политетрафторэтилена

Источником углерода при формировании покрытий в базовом электролите могут служить карбонаты, образующиеся при растворении в щелочном электролите атмосферного углекислого газа. В случае электролитов суспензий-эмульсий наряду с карбонат-ионами источником углерода является эмульсия и ПТФЭ. На поверхности основная масса углерода находится в составе алифатических соединений (связи С-С или С-Н). Отнести присутствующий в покрытиях алифатический углерод к определенным фазам и соединениям на основе имеющихся данных затруднительно.

Таким образом, при концентрации частиц ПТФЭ в электролите ≥ 30 г/л поверхностный слой покрытий преимущественно состоит из сплавленных между собой продуктов деструкции ПТФЭ и эмульсии, а также частиц ПТФЭ.

Состав и строение покрытий по сечению. На поперечном шлифе покрытие неоднородно, присутствуют полости, светлые протяженные участки (рисунок 10а). Данные по определению элементного состава, в зависимости от уда-

ления от алюминиевой основы, приведены на графиках (рисунок 10б). На расстоянии около 10 мкм от алюминиевой основы содержание алюминия падает практически до нуля, при этом концентрация углерода возрастает до 50-70 ат.%, а кислорода до ~20 ат.%. Концентрация фтора постепенно растет, достигая 20-25 ат.% возле границы раздела покрытие/воздух. В толще покрытия в отдельных участках фиксируются алюминий и кремний в концентрации до нескольких процентов.

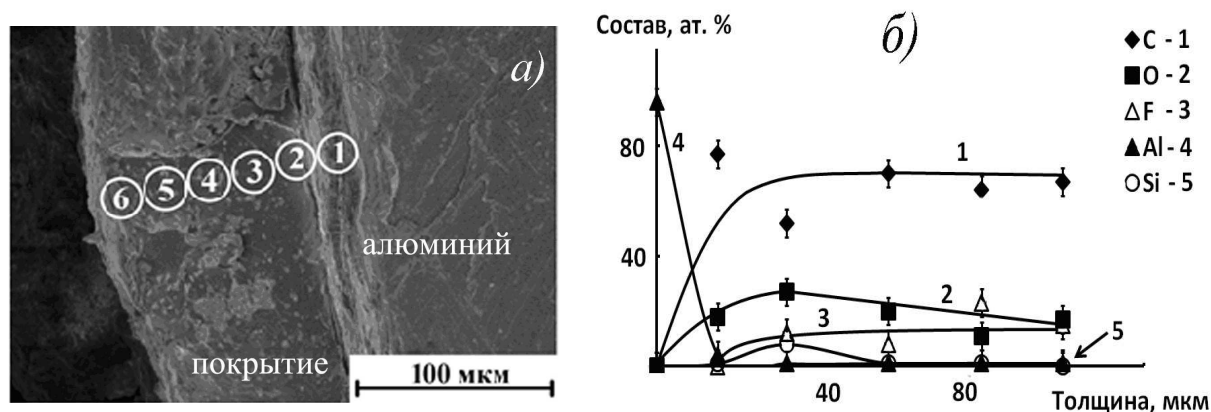


Рисунок 10 - СЭМ-изображение торца проволоки из сплава АМг5 с поперечным сечением покрытия (а), распределение элементов по толщине покрытия (б) по данным энергодисперсионного анализа. Электролит $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH} + 60$ г/л ПТФЭ + 100 мл/л эмульсии, условия формирования покрытий $i=0.05$ А/см², $t = 20$ мин

Внутри каверн, запечатанных в сердцевине покрытий, присутствуют агрегаты дисперсных частиц ПТФЭ размером около 1 мкм (рисунок 11).

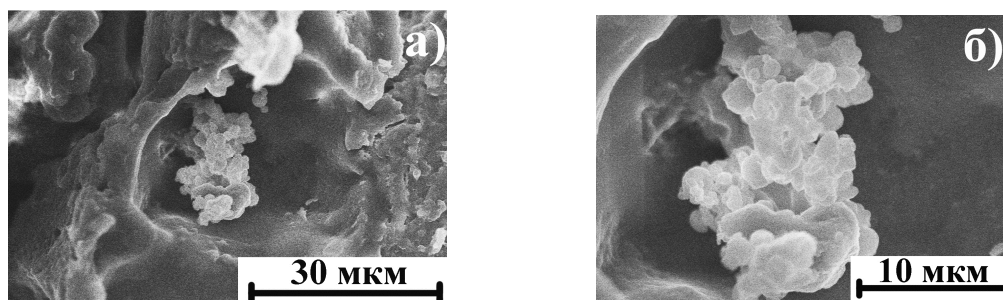


Рисунок 11 - Каверна в сердцевине покрытия с запечатанными дисперсными частицами ПТФЭ (а, б)

Таким образом, элементный состав толщине покрытий, определенный методом энергодисперсионного анализа (рисунок 10б), совпадает с элементным составом, установленным для поверхностного слоя методом микрозондового анализа (таблица1). То есть, на большей части своей толщины формируемые

покрытия довольно однородны по составу и содержат продукты частичной де-струкции и оплавления частиц ПТФЭ и разложения эмульсии, армированных оксидами алюминия и кремния. В области покрытия толщиной около десяти микрон, прилегающего к алюминиевой основе, осуществляется переход от алюминия, через оксид алюминия, к углерод- и ПТФЭ-содержащему слою. В порах и кавернах покрытие содержит агломераты частиц дисперсного ПТФЭ (рисунок 11). Содержание фтора и, соответственно, ПТФЭ возрастает по направлению к границе раздела покрытие/воздух.

Адгезия композиционных покрытий к металлической основе и износостойкость покрытий. Адгезию композиционных покрытий к металлу оценивали по изменению веса образцов после ультразвуковой (УЗ) обработки в воде по методике, описанной в работе [1]. Мощность излучателя составляла 140 Вт, температура воды 25°C, время УЗ обработки - 20 мин, образец с покрытием располагали на расстоянии 3 см от излучателя. Ячейка имела встроенный отражатель УЗ, что позволяло воздействовать на обе стороны образца. Изменение веса образцов не превышало 1%, что согласно [1] свидетельствует о высокой адгезии покрытий к основе, когезии между составляющими покрытия.

Данные по износостойкости покрытий получали с помощью собранной в лаборатории установки, моделирующей торцевое трение. На покрытие опускали контртело, представляющее собой цилиндр диаметром 2.3 мм из быстрорежущей стали Р6М5. Контртело прижимали к образцу давлением 6.3 МПа/м². Под действием электромотора образец с покрытием совершал возвратно-поступательное движение под нагруженным индентором с шагом 1 см 30.7 раз в минуту. Износостойкость покрытий оценивали по времени, прошедшему от начала процесса испытаний до момента резкого уменьшения электрического сопротивления цепи индентор-диэлектрическое покрытие-металл основы.

Как видно из данных таблицы 3, начиная с концентрации порошка ПТФЭ в электролите ≥ 30 г/л, время истирания покрытий, сформированных на сплаве алюминия, возрастает, в то время как скорость истирания уменьшается на несколько порядков величины.

Таблица 3 - Влияние концентрации C порошка ПТФЭ в электролите на толщину h и время t истирания покрытий, сформированных на сплаве алюминия АМг5 в течение 20 мин при плотности тока 0.05 А/см^2

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

Аналогичные результаты получены для композиционных покрытий, сформированных на ряде сплавов алюминия и титана.

Сформированные композиционные покрытия проявляют антифрикционные свойства. По-видимому, при испытании под воздействием перемещающегося по покрытию контртела содержащиеся в верхнем слое покрытия полимеры играют роль твердой смазки, снижая коэффициент трения и обеспечивая повышенную стойкость к механическому истиранию. Полученные ПТФЭ-содержащие покрытия могут быть рекомендованы для нанесения на изделия из сплавов алюминия и сплавов титана, работающие в узлах трения.

Противокоррозионные свойства покрытий оценивали по времени образования питтинга в покрытии, в результате контакта с каплей 3% NaCl при иницировании процесса приложенной разностью потенциалов величиной в 1 или 8 В между каплей и металлом основы (металл поляризован положительно). Результаты представлены в таблице 4. Видно, что защитные характеристики светлых участков на поверхности покрытий выше, чем темных (см. рисунок 9). Этот факт согласуется с тем, что светлые участки заметно менее пористые, чем темные (рисунок 9), содержат меньше продуктов деструкции частиц ПТФЭ.

Время образования питтинга увеличивается с течением времени хранения образца на воздухе. Оно стабилизируется на четвертые сутки хранения. Аналогичный эффект оказывает предварительный часовой прогрев образца на воздухе при 100°C . Поэтому вполне вероятно, что увеличение времени образования питтинга связано в обоих случаях с обезвоживанием покрытий. В целом,

покрытие обладает низкими защитными характеристиками вследствие неудовлетворительной противокоррозионной стойкости темных участков.

Таблица 4 - Влияние выдержки образца на воздухе на время образования питтинга

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

Примечание: * - через полчаса после получения покрытия; ** - через 10 мин после прогрева свежеполученного образца с покрытием

Термическое поведение ПТФЭ-оксидных покрытий. В результате температурной обработки на воздухе ПТФЭ-оксидных покрытий на сплаве алюминия АМг5 первоначально, при температуре 200°C, вследствие перехода полимеров в покрытие в вязко-текучее состояние, заполняются поры и каверны (рисунок 12б). При этом на фоне неизменных толщины, состава, угла смачивания поверхности водой (рисунки 13а-в), резко возрастают противокоррозионные защитные свойства покрытий (рисунок 13г).

Повышение температуры до 400°C приводит к сублимации полимерной части покрытия. В этом случае остается оксидное покрытие толщиной ~10 мкм с островками, состоящими, предположительно, из высокотемпературной фракции ПТФЭ. Полученные данные подтверждают сделанное выше заключение о строении покрытий: между металлом и полимерной частью покрытия имеет место переходной оксидный слой толщиной около 10 мкм, состоящий из оксидов алюминия и кремния. Температурная обработка исследуемых покрытий при 200°C в течение 1 ч позволяет на несколько порядков повысить их стойкость к образованию питтингов, то есть наряду с антифрикционными придать покрытиям противокоррозионные свойства.

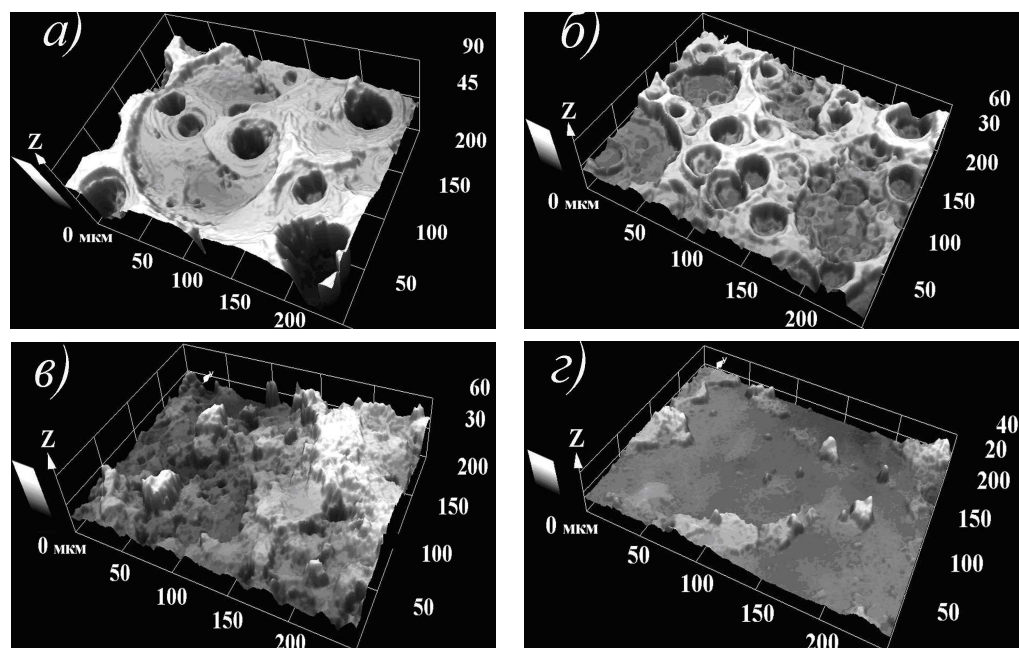


Рисунок 12 - Влияние температуры на морфологию поверхности (а-г) ПТФЭ-оксидных покрытий, сформированных на сплаве алюминия АМг5 в электролите суспензии-эмульсии, содержащем 100 мл/л эмульсии и 40 г/л порошка ПТФЭ. Покрытия отожжены на воздухе в течение 1 ч при температурах, °С: а – 100; б – 200; в – 300 и г – 400

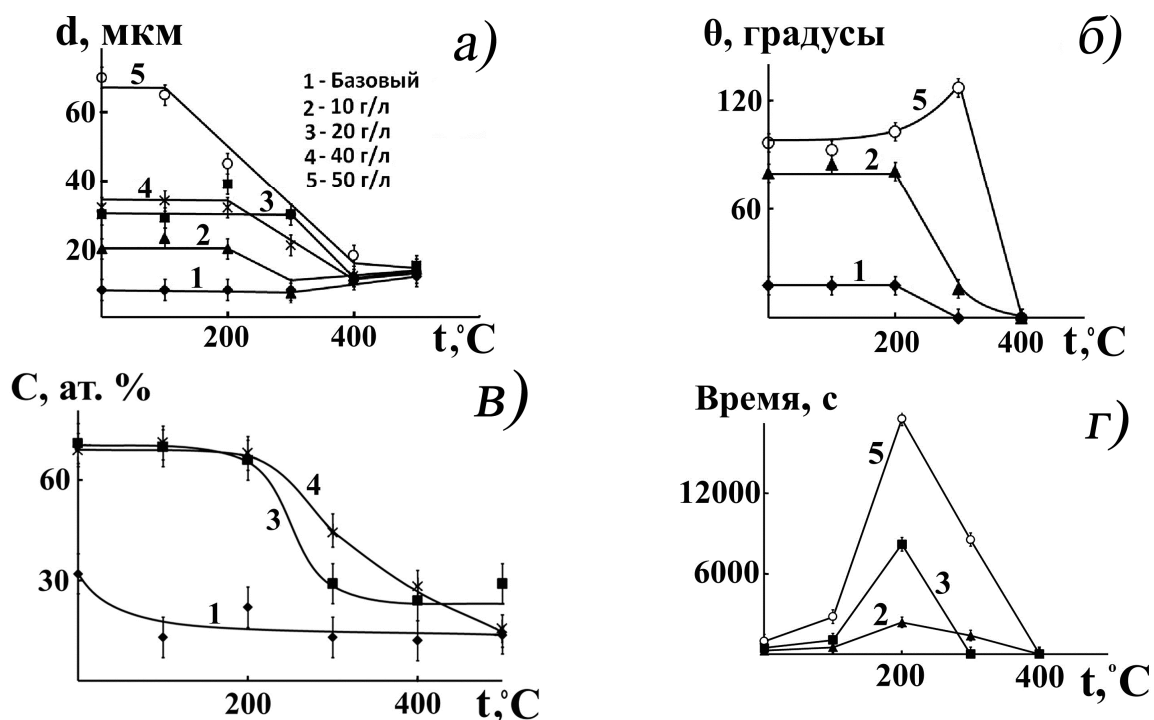


Рисунок 13 - Влияние температурной обработки на толщину покрытий (а), угол смачивания их водой (б), содержание в покрытиях углерода (в), время образования питтинга, активированного разностью потенциалов 1 В, при контакте с раствором 3% NaCl (г). Кривые на рисунках относятся к покрытиям, сформированным на сплаве алюминия АМг5 в базовом электролите (1), в электролите суспензии-эмульсии при содержании порошка ПТФЭ, г/л: 10 (2); 20 (3); 40 (4) и 50 (5)

В главе 4 приведен экспериментальный материал, подтверждающий, что разработанный подход позволяет в одну стадию формировать на алюминии и титане методом ПЭО не только ПТФЭ-оксидные покрытия, но и покрытия на сплаве алюминия АМг5, содержащие графит (рисунок 14) или карбид титана (рисунок 15), на сплаве титана оксид алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рисунок 16).

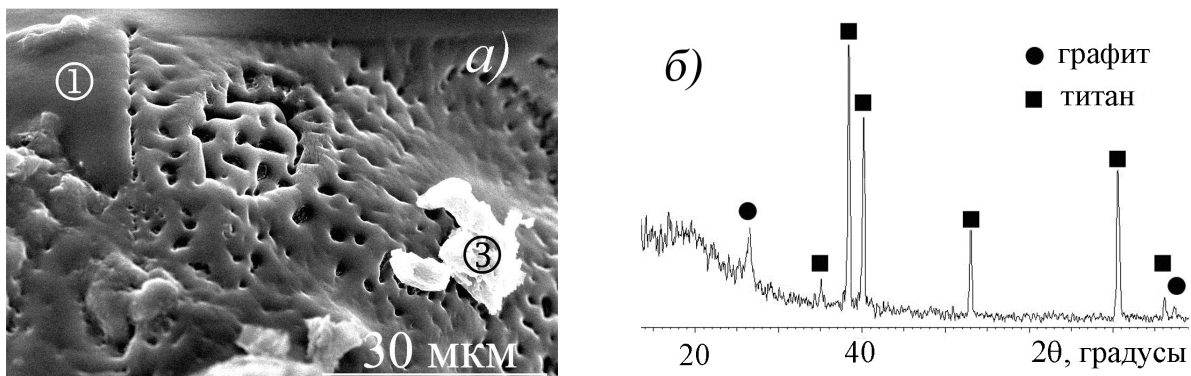


Рисунок 14 - Морфология поверхности (а) и рентгенограмма образца титана VT1-0 с графит-оксидным покрытием (б). Состав частицы 1 (а) – 100% углерода

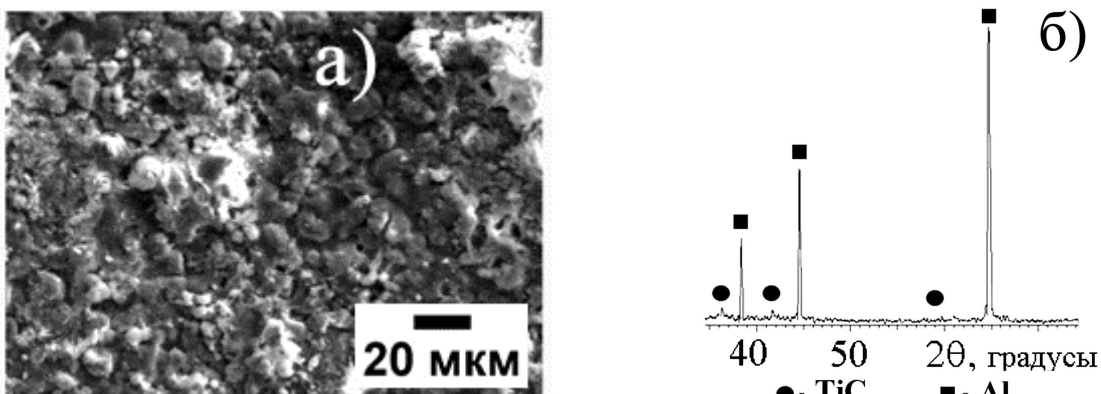


Рисунок 15 - Морфология поверхности (а) и рентгенограмма образца алюминия АМг5 с TiC-оксидным покрытием (б)

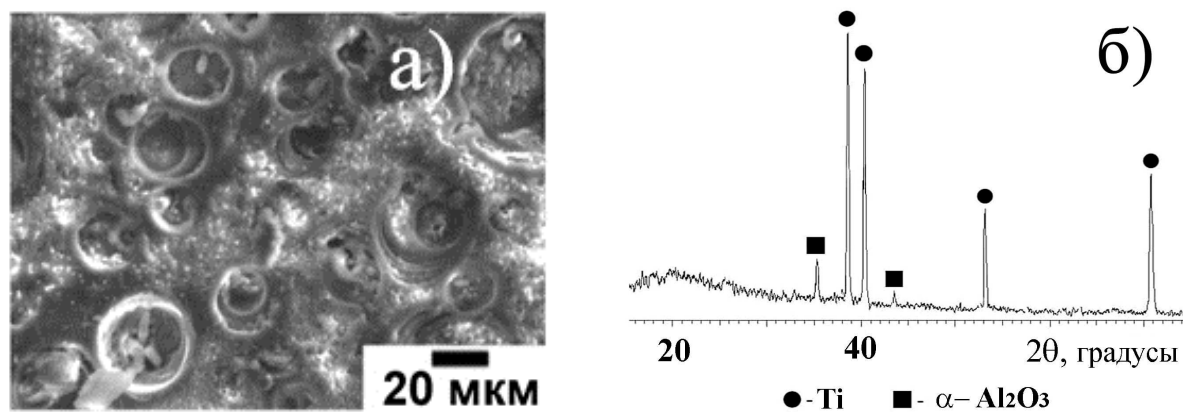


Рисунок 16 - Морфология поверхности (а) и рентгенограмма образца титана VT1-0 с Al_2O_3 -оксидным покрытием (б)

Покрyтия формировали в электролитах 10,6 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 2 г/л NaOH + 100 мл/л силоксан-акрилатной эмульсия + С г/л дисперсных частиц графита, TiC или $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Концентрации частиц (С), их размеры (d) и электрокинетический потенциал (ξ) в электролите составляли: для частиц графита С = 10 г/л, d < 50 мкм, $\xi = -47.5$ мВ; для частиц TiC С = 5 г/л, d в интервале 1.8 – 3.6 мкм, $\xi = -51.7$ мВ; для частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ С = 5 г/л, d в интервале 1 – 4 мкм, величину ξ не измеряли.

Как видно из данных рисунков 14 – 16 в составе покрытий присутствуют частицы порошков в состоянии введения в электролит.

Мы полагаем, что предложенный подход может быть распространен на получение покрытий, содержащих различные полимеры, оксиды, стекла, высокодисперсные металлические частицы, порошковые краски и другие частицы и соединения, способные сорбировать на поверхности мицеллы силоксан-акрилатной эмульсии.

Основные выводы

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

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

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

4. Показано, что дополнительная температурная обработка при 200°C приводит к заполнению пор на поверхности за счет вязко-тягучего состояния полимерной части покрытия и, соответственно, росту противокоррозионных характеристик ПТФЭ-оксидных покрытий на фоне неизменной толщины и постоянного элементного состава. Температурная обработка при 300°C приводит к уменьшению толщины и изменению элементного состава покрытий вследствие возгонки полимерного слоя. После температурной обработки при 400°C остается оксидный слой толщиной ~ 10 мкм с параметрами, характерными для покрытий, формируемых в базовом электролите (без эмульсии и частиц ПТФЭ).

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

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

Цитированная литература

1. Cebollada P.A.R., Garcia-Bordeje E. // Chemical Engineering Journal. - 2009. - V. 149, № 1-3. - P. 447–454.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:***Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК***

1. Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А., Недозоров П.М., Яровая Т.П., Чигринова Н.М. Получение оксидных слоев с политетрафторэтиленом или графитом на сплавах алюминия и титана плазменно-электролитическим оксидированием // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85. – № 8. – С. 1201-1207.
2. Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А., Недозоров П.М., Яровая Т.П., Авраменко В.А., Цветников А.К., Сергиенко В.И. Гибридные политетрафторэтилен оксидные покрытия на алюминии и титане, сформированные методом плазменно-электролитического оксидирования // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2013. – Т. 49. – № 1. – С. 95-103.
3. Руднев В. С., Устинов. А. Ю., Ваганов-Вилькинс А. А., Недозоров П. М., Яровая Т. П. Получение плазменно-электролитическим оксидированием политетрафторэтилен- или графитсодержащих оксидных слоев на алюминии и титане и их строение // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87.– № 6. – С. 1033-1039.
4. Руднев В. С., Ваганов Вилькинс А. А., Цветников А. К., Недозоров П.М., Яровая Т. П., Курявый В. Г., Дмитриева Е.Э., Кириченко Е. А. Некоторые характеристики композитных политетрафторэтилен-оксидных покрытий на алюминиевом сплаве // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2015. – Т. 51. – № 1. – С. 112-126.

Патент

1. Патент РФ №2483144. С1, МПК С25D 11/02, С25D 15/00. Способ получения композитных полимер-оксидных покрытий на вентильных металлах и их сплавах /Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, авторы Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А., Яровая Т.П., Недозоров П.М./ Дата подачи заявки 16.12.2011. Опубликовано 27.05.2013, Бюлл.№ 15.