

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ХИМИИ
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ВЯЛЫЙ ИГОРЬ ЕВГЕНЬЕВИЧ

**ГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА СПЛАВАХ
АЛЮМИНИЯ И МАГНИЯ, ФОРМИРУЕМЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ПЛАЗМЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ**

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук Егоркин В.С.

Владивосток – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 ФОРМИРОВАНИЕ ГИДРОФОБНЫХ И СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ КАК СПОСОБ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ МАГНИЕВЫХ И АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ	11
1.1 Актуальность исследования смачиваемости ГФ и СГФ поверхностей и механизма коррозионной защиты композиционных покрытий, формируемых на базе ПЭО-слоев.....	12
1.2 Актуальность использования магниевых и алюминиевых сплавов	15
1.3 Гидрофобность и супергидрофобность материалов и покрытий.....	16
1.4 Методы формирования и особенности исследования гидрофобных и супергидрофобных слоев на магниевых и алюминиевых сплавах	17
1.5 Плазменное электролитическое оксидирование и создание промежуточного слоя для формирования гидрофобных и супергидрофобных покрытий.....	31
1.5.1 Особенности метода плазменного электролитического оксидирования .	31
1.5.2 Влияние разных факторов на состав и свойства ПЭО-покрытий	34
1.5.3 Влияние поляризующего сигнала на свойства ПЭО-покрытий на алюминиевых сплавах.....	37
1.6 Анализ литературных данных и постановка цели исследования.....	53
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	55
2.1 Характеристика используемых материалов	55
2.1.1 Подготовка образцов.....	55
2.1.2 Изготовление металлографических шлифов	55
2.1.3 Подготовка электролитов	56
2.2 Формирование покрытий.....	56
2.2.1 Установка ПЭО.....	56
2.2.2 Формирование композиционных ГФ и СГФ покрытий	59
2.3 Методы исследования поверхности	60
2.3.1 Исследование состава и морфологии покрытий	60
2.3.2 Исследование пористости и шероховатости покрытий	61

2.3.3 Электрохимические исследования	61
2.3.4 Определение микротвердости и упругопластических свойств оксидных слоев.....	63
2.3.5 Исследование адгезионных характеристик покрытий	64
2.3.6 Трибологические испытания.....	64
2.3.7 Измерение смачиваемости образцов	65
ГЛАВА 3 ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ПЭО И ОСАЖДЕНИЕМ ГИДРОФОБНОГО АГЕНТА	68
3.1 Эффект нанесения ГФ агента на базовый ПЭО-слой, сформированный на сплаве алюминия АМгЗ	69
3.2 Исследование композиционных покрытий, сформированных на ПЭО-слоях, предварительно обработанных кипячением.....	76
3.3 Влияние обработки ГФ агентом на гидрофобные и защитные свойства покрытий, сформированных на сплаве магния МА8	83
ГЛАВА 4 ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОРОТКОИМПУЛЬСНОГО СИГНАЛА.....	95
4.1 Влияние коэффициента заполнения сигнала на энергозатраты процессов формирования и толщину ПЭО-покрытий.....	95
4.2 Влияние коэффициента заполнения поляризующего сигнала на смачиваемость и морфологию формируемых покрытий	98
4.3 Элементный и фазовый состав гетерооксидных покрытий.....	102
4.4 Влияние коэффициента заполнения поляризующего сигнала на механические свойства покрытий	111
4.5 Влияние коэффициента заполнения на электрохимические свойства покрытий	121
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	127
Список литературы	129

ВВЕДЕНИЕ

Алюминиевые и магниевые сплавы в качестве конструкционных и функциональных материалов являются одними из наиболее востребованных в различных областях промышленности, например, таких как автомобильная, аэрокосмическая, электронная и др. [1]. Вместе с тем два существенных недостатка этих материалов, а именно низкое сопротивление коррозии и износу, существенно ограничивают область их практического использования [1, 2]. При определенных условиях эксплуатации сплавов требуется их дополнительная и надежная защита. Высокая скорость коррозии алюминиевых и магниевых сплавов вследствие образования гальванических пар из-за разности потенциалов присутствующих в сплаве вторичных фаз или посторонних включений значительно снижает срок службы функциональных и конструкционных элементов и приводит к необходимости их ремонта или замены [1].

Для решения этих проблем многими исследователями и научными группами за последние десятилетия были предприняты попытки улучшить механические и антикоррозионные свойства поверхностных слоев изделий из алюминиевых и магниевых сплавов.

Одним из способов, позволяющих значительно повысить механические и коррозионные характеристики обрабатываемых изделий, является создание на их поверхности покрытий путем плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) [1–10]. Метод ПЭО, активно развиваемый в работах, проводимых в Институте химии ДВО РАН, обеспечивает формирование многофункциональных слоев для защиты металлов и сплавов от воздействия внешней агрессивной среды. В настоящее время метод успешно использован для защиты сплавов алюминия [1, 9, 11–18], титана [10, 19–22], магния [3, 6, 7, 23–28] и даже стали [4, 5]. ПЭО-слои образуются в результате протекания плазменных микрозарядов на границе раздела обрабатываемого материала с электролитом и состоят из окисленных форм элементов металла/сплава и компонентов электролита [7, 21].

Литературные данные свидетельствуют о том, что модификация поверхности коррозионно-активных легких сплавов, придающая им гидрофобные свойства, значительно увеличивает их коррозионную защиту [10, 20]. Высокая адгезия ПЭО-слоев к металлической подложке [12, 13], хорошие антикоррозионные свойства [29, 30] и развитая поверхность делают такие слои перспективным объектом для модификации [31], в том числе путем создания композиционных покрытий за счет импрегнирования пористой части покрытий гидрофобными агентами и наночастицами [17, 23, 32, 33]. Формирование гидрофобных (ГФ) и супергидрофобных (СГФ) покрытий, изучение их электрохимического поведения представляют собой важные этапы создания противокоррозионной защиты материалов, эффективной не только в атмосферных условиях, но и в агрессивной среде.

Разработка перспективных способов формирования на поверхности алюминиевых и магниевых сплавов композиционных гидрофобных и супергидрофобных покрытий, обладающих высокими антикоррозионными свойствами, позволит значительно расширить область практического использования этих материалов в разных отраслях промышленности.

Актуальность темы исследования обусловлена необходимостью разработки новых перспективных материалов и методов модификации поверхности алюминиевых и магниевых сплавов с целью создания многофункциональных антикоррозионных, антифрикционных покрытий, способных расширить область практического применения этих важных для промышленного использования функциональных и конструкционных материалов. Данное направление исследований является приоритетным в развитии современной мировой науки о материалах.

Степень разработанности темы исследования. Исходя из анализа литературных данных, можно сделать вывод о том, что, несмотря на многообразие способов формирования гидрофобных и супергидрофобных поверхностных слоёв на магниевых и алюминиевых сплавах, разработанные

подходы не обеспечивают долговременной защиты от коррозии, а также от механических повреждений.

В литературе недостаточно полно освещены исследования свойств покрытий, сформированных на алюминиевом сплаве с использованием поляризационного сигнала с малой длительностью импульсов тока. В частности, остается открытым вопрос о влиянии коэффициента заполнения поляризующего сигнала на формирование ПЭО-покрытий с использованием источников тока, генерирующих импульсы длительностью менее 10 мкс.

Цель данной диссертационной работы заключается в разработке способов формирования на сплавах алюминия и магния композиционных ГФ и СГФ покрытий, обладающих высокими антикоррозионными свойствами и в изучении характера и особенностей их взаимодействия с хлоридсодержащей средой, а также в исследовании влияния применяемых режимов поляризации с использованием прямоугольных импульсов длительностью 5 мкс на свойства формируемых гетерооксидных структур для создания оптимальных ПЭО-покрытий для последующей гидрофобизирующей их обработки.

Для достижения этой цели необходимо решить ряд задач:

1. Разработать устойчивые электролитические системы, обеспечивающие образование на сплавах алюминия и магния покрытий с высокими противокоррозионными характеристиками.

2. Разработать режимы формирования ПЭО-слоев как основы для создания гидрофобных покрытий на сплавах алюминия АМг3 и магния МА8.

3. Установить взаимосвязь между условиями формирования и химическим составом, морфологией, электрохимическими и механическими свойствами композиционных покрытий на сплавах алюминия и магния.

Научная новизна

1. Разработаны способы формирования антикоррозионных гидрофобных и супергидрофобных композиционных покрытий на поверхности алюминиевых и магниевых сплавов, включающие в себя ПЭО-обработку с последующей модификацией гидрофобным материалом.

2. Впервые отработаны условия подготовки ПЭО-слоев на алюминиевых и магниевых сплавах для последующей модификации покрытий гидрофобным агентом и исследована морфология, коррозионные, электрохимические свойства, смачиваемость формируемых композиционных покрытий.

3. Изучено влияние формы и частоты поляризующего сигнала, используемого при плазменном электролитическом оксидировании, на свойства получаемых покрытий на сплаве алюминия АМГЗ в электролитах, содержащих органические ($C_4H_4O_6K_2 \cdot 0,5H_2O$) и неорганические (NaF , $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$) компоненты.

4. Установлена взаимосвязь между значением коэффициента заполнения поляризующего сигнала, используемого при плазменном электролитическом формировании покрытий на сплаве алюминия АМГЗ, и электрохимическими и механическими свойствами получаемых слоев.

Теоретическая и практическая значимость

Полученные в ходе выполнения диссертационной работы научные результаты расширяют теоретические представления о возможностях формирования защитных антикоррозионных ГФ и СГФ покрытий на поверхности металлов и сплавов.

Разработаны и оптимизированы режимы создания базового ПЭО-слоя для последующей модификации гидрофобным агентом, практически значимые способы формирования на основе ПЭО-слоя композиционных ГФ и СГФ покрытий на магниевых и алюминиевых сплавах, существенным образом (до 7 порядков величины) снижающие плотность тока коррозии в хлоридсодержащей среде.

Формируемые ПЭО-покрытия перспективны для промышленного использования и могут расширить область применения алюминиевых и магниевых сплавов в аэрокосмической, автомобильной и других отраслях промышленности за счет значительного увеличения степени защиты изделий от коррозии, путем повышения гидрофобности и создания приемлемых для практики механических свойств поверхностных слоев.

Разработан способ формирования ПЭО-покрытий в биполярном режиме при длительности поляризующего сигнала 5 мкс, обеспечивающий необходимое для промышленного использования улучшение коррозионных и механических свойства ПЭО-покрытий.

Методология и методы исследования. В диссертационной работе использовались различные методы и методики исследования поверхности, в том числе рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная и оптическая микроскопия, электронно-зондовый микроанализ, метод потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии, методы адгезионных и трибологических испытаний, измерения углов смачивания.

Основные положения, выносимые на защиту:

– способы формирования на сплавах алюминия АМгЗ и магния МА8, с использованием метода плазменного электролитического оксидирования и раствора гидрофобного агента, защитных антикоррозионных покрытий, обладающих высокими ГФ и СГФ свойствами и стабильностью;

– результаты исследования влияния морфологии и состава слоев, получаемых плазменным электролитическим оксидированием, на защитные характеристики формируемых ГФ и СГФ покрытий на магниевом и алюминиевом сплавах;

– установленная взаимосвязь формы поляризующего сигнала ПЭО с морфологией и защитными свойствами формируемых покрытий.

Апробация работы

Общее содержание диссертации и основные экспериментальные результаты были представлены на следующих научных, научно-технических конференциях: «Флот России» (Владивосток, Россия, 2013); Second Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (ASCO-NANOMAT, Vladivostok, Russia, 2013); X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (ИМЕТ РАН, Москва, Россия, 2013); VI Международная научная конференция «Современные методы в теоретической и

экспериментальной электрохимии» (Иваново, Россия, 2014); XV International Conference on Surface Forces (Verbilki, Moscow region, Russia, 2014); Conference & Exhibition «Science and Applications of Thin Films» (Izmir, Turkey, 2014); Third Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (ASCO-NANOMAT, Vladivostok, Russia, 2015); The European Corrosion Congress (Eurocorr 2015, Graz, Austria, 2015); IX научная сессия-конкурс молодых ученых Института химии ДВО РАН, посвященная 100-летию чл.-корр. АН СССР Ю.В. Гагаринского (Владивосток, Россия, 2015); 5th International Conference «Electrochemical and plasma electrolytic modification of metal surfaces» (Kostroma, Russia, 2016); 10th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy (Тоха, Spain, 2016); III международная конференция «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии» (Москва, Россия, 2016); International Conference on Metamaterials and Nanophotonics (METANANO, Vladivostok, Russia, 2017); Fourth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (ASCO-NANOMAT, Vladivostok, Russia, 2018); The Tenth International Conference on Materials Technologies and Modeling (ММТ-2018, Ariel, Israel, 2018); XX международная научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, Россия, 2019); VIII международная конференция «Наноматериалы и технологии» (Улан-Удэ, Россия, 2019); Asian Symposium on Advanced Materials (ASAM-7, Beijing, China, 2019); XI Научная сессия-конкурс молодых ученых Института химии ДВО РАН (Владивосток, Россия, 2019); Fifth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (ASCO-NANOMAT, Vladivostok, Russia, 2020).

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 33 печатных работы, в том числе 11 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 20 материалов конференций и 2 патента РФ.

Личный вклад автора. Соискатель проанализировал литературные данные по теме исследования, провел основную часть экспериментов, обработал и проанализировал полученные экспериментальные данные, участвовал в

обсуждении полученных результатов и написании научных статей, выступал с докладами на конференциях. Часть экспериментальных исследований проведена при участии сотрудников Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии ДВО РАН.

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

Соответствие паспорту научной специализации. Диссертация соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия в пунктах: 5 (Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений) и 11 (Физико-химические основы химической технологии).

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Диссертационная работа изложена на 149 страницах машинописного текста, содержит 16 таблиц, 59 рисунков. Список литературы включает 202 наименования.

ГЛАВА 1 ФОРМИРОВАНИЕ ГИДРОФОБНЫХ И СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ КАК СПОСОБ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ МАГНИЕВЫХ И АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

В настоящее время в автомобильной, судостроительной, аэрокосмической и других отраслях промышленности одной из наиболее важных и приоритетных задач является создание эффективных методов защиты от коррозии магниевых и алюминиевых сплавов. Из широко используемых способов решения данной проблемы можно выделить катодную защиту, создание защитных и барьерных слоев (лаки/краски, оксидные и металлические покрытия). Однако эффективная защита таких материалов обеспечивается лишь при хранении и эксплуатации в мягких коррозионно-активных условиях.

Оксидные покрытия, формируемые методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО), или микродугового оксидирования (МДО), обладают наилучшими адгезионными характеристиками в сравнении с наносимыми лакокрасочными или металлическими слоями. Их защитные свойства определяются толщиной, пористостью и составом получаемого оксидного слоя. Данные параметры поверхностных слоев можно варьировать условиями оксидирования и компонентами используемого электролита.

Проведенные в работе [34] исследования показали, что пористость ПЭО-покрытий может достигать 20 % и более. Незначительные микродефекты поверхностных слоев сильно снижают их защитные свойства. При контакте поверхности с жидкой коррозионной средой активные компоненты проникают через поры и микродефекты к металлической подложке, вызывая ее разрушение. В работе [35] показано, что имеющийся в ПЭО-слое дефект микронного размера, контактирующий с хлоридсодержащим раствором, неизбежно вызывает разрушение металла, причем коррозионный процесс протекает на границе раздела покрытие/металл.

ПЭО-слои на сплавах магния и алюминия в условиях постоянного контакта с коррозионно-активными растворами должны рассматриваться не как достаточный и единственно эффективный способ антикоррозионной защиты, а как основа для формирования композиционного слоя, позволяющего в максимальной степени изолировать поверхность изделия от контакта с коррозионно-активной средой [31]. Обеспечение надежной защиты на границе раздела твердое тело/жидкая среда представляет большой интерес для многих отраслей промышленности. В этой связи одним из подходов для повышения коррозионной стойкости магниевых и алюминиевых сплавов является формирование защитных покрытий, обладающих гидрофобными свойствами, что позволяет, кроме создания дополнительного барьерного слоя, снизить площадь контакта материала с коррозионно-активной средой. Результаты исследований электрохимических свойств и особенностей формирования защитных слоев подобного типа для защиты таких материалов, как магний [36–39], медь [40, 41], цинк [42–44], алюминий [30, 45, 46] и сталь [4, 5, 47, 48], свидетельствуют о существенном изменении морфологии поверхности и ингибировании коррозионных процессов.

1.1 Актуальность исследования смачиваемости ГФ и СГФ поверхностей и механизма коррозионной защиты композиционных покрытий, формируемых на базе ПЭО-слоев

Согласно литературным данным, исследование супергидрофобных материалов и поверхностей с начала 2000-х годов и по настоящее время имеет почти линейную зависимость между публикациями и цитированиями. В 2015 году по данной тематике было ежемесячно опубликовано более 100 статей, в 2020 – около 200 статей.

Популярность супергидрофобных покрытий можно объяснить их многочисленными практическими применениями, например, прозрачные самоочищающиеся покрытия; противообрастающие; антиобледенительные;

антикоррозионные; супергидрофобный текстиль (ткань); контролируемый перенос жидкости; и т.п.

В настоящее время возрастает число публикаций, посвященных особенностям смачиваемости гидрофобных и супергидрофобных поверхностей, созданию новых ГФ агентов, подбору условий для получения слоев с изменяющимися в зависимости от внешних условий гидрофильными или гидрофобными свойствами [49–57].

В работах [23, 58] описан состав дисперсии, содержащей наночастицы SiO_2 , и метод ее нанесения при формировании СГФ слоев на низкоуглеродистой стали, титане и магнии. На поверхности магниевых и алюминиевых сплавов ГФ агент наносили на гетерооксидные покрытия, полученные методом ПЭО [59]. ПЭО-слои характеризуются высокой адгезией к подложке, увеличенными в сравнении со сплавом, микротвердостью и антикоррозионными свойствами [60].

В то же время проводятся углубленные исследования с целью выяснения влияния самоорганизующихся монослоев (СМ) на металлах и оксидных покрытиях на морфологию поверхности [33, 61–64]. СМ представляют собой упорядоченные молекулы с химически активными группами, образующие при адсорбции связь с поверхностью подложки и взаимодействуя между собой, осуществляющие сборку монослоя, например, тиолы (R-S-H) и дисульфиды (R-S-S-R'). Описано формирование наноразмерных слоев путем хемосорбции алкантиолов на золото, серебро или медь [62, 63]; получение слоев на гидратированной поверхности в результате гидролиза алкилхлорсиланов и фтороксисиланов по механизму сшивания боковых ковалентных связей (двумерной полимеризации) [33, 50]; формирование самоорганизующихся монослоев путем физической и химической адсорбции карбоновых, фосфоновых, докозановой или гидроксамовой кислот [64, 65]. Анализ и сравнение поведения различных гидрофобных веществ, осаждаемых на плоскую алюминиевую поверхность, контактирующую со льдом и водой, представлены в работе [64]. Авторы [23, 33, 37, 39, 41, 56, 66–68] наносили гидрофобные агенты с различной химической структурой на текстурированные с многомодальным

рельефом поверхности, что позволило достичь супергидрофобных свойств у обрабатываемых материалов. Однако отмечено [50], что нет исследований, посвященных сравнению стабильности СГФ покрытий, сформированных на подложке с одинаковой морфологией, но с использованием разных гидрофобных агентов. От результатов таких исследований зависит выбор оптимального ГФ агента при формировании долговечных СГФ поверхностей для определенных условий эксплуатации.

На рисунке 1.1 показан механизм коррозионной защиты ГФ и СГФ покрытий на базе ПЭО-слоев, сформированных на алюминиевом сплаве 5754 (АМг3). Для сравнения протекания коррозионного процесса при разных типах покрытия представлена эквивалентная электрическая схема (ЭЭС) для ПЭО-покрытия. Переход от гидрофобных к супергидрофобным свойствам обеспечивается образованием на поверхности агрегатов наночастиц SiO_2 , что приводит к созданию мультимодальной шероховатости.

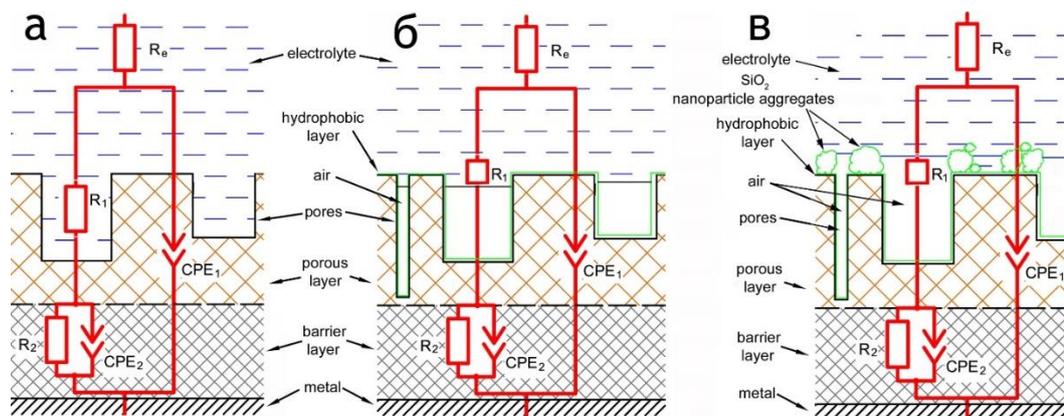


Рисунок 1.1 – Графическое представление границы раздела электролит/покрытие и эквивалентная электрическая схема, используемая для установки экспериментальных данных импеданса для образцов алюминиевого сплава с покрытиями: базовым ПЭО-покрытием (а), гидрофобным (б) и супергидрофобным (в)

Обработка поверхности гидрофобным агентом, который проникает в поры композиционного слоя, приводит к снижению поверхностной энергии. Таким

образом, при контакте с жидкой коррозионной средой образуется трехфазная граница раздела покрытие/воздух/электролит, что обеспечивает значительное повышение антикоррозионных свойств.

1.2 Актуальность использования магниевых и алюминиевых сплавов

Магний и магниевые сплавы имеют положительные характеристики, такие как низкая плотность, высокая удельная прочность, высокая демпфирующая способность и др. [69]. Значительно расширяется использование магниевых сплавов в телекоммуникации, аэрокосмической и автомобильной промышленности [70, 71]. Однако магниевые сплавы подвержены коррозионному разрушению, особенно во влажном воздухе, сернистой и морской атмосфере, что делает актуальной разработку эффективных способов повышения их коррозионной стойкости [72, 73].

Алюминий и его сплавы, например принадлежащие системе Al–Mg–Mn–Si, в агрессивных условиях эксплуатации обладают хорошей коррозионной стойкостью [74–76], поэтому широко применяются в судостроении, автомобильной и морской промышленности, авиационной и космической технике, строительстве и других областях. При этом отмечается [76–80], что в случае длительного контакта поверхности алюминиевых сплавов с хлоридсодержащей средой, например морской водой или в пищевой, целлюлозно-бумажной промышленности, производстве природного газа и др., внутренних защитных ресурсов металла/сплава может быть недостаточно.

Наибольшее разрушение сплавов обычно связано не с равномерной, а с точечной, в том числе и межкристаллитной коррозией. Вследствие этого поверхность алюминиевых и магниевых сплавов необходимо дополнительно защищать от прямого контакта с агрессивной средой. Одним из решений данной проблемы может быть создание ГФ и СГФ покрытий.

1.3 Гидрофобность и супергидрофобность материалов и покрытий

Гидрофобными принято считать материалы, у которых угол смачивания водой и водными растворами превышает 90° . Особенностью таких материалов является неустойчивость тонких смачивающих водных слоев на их поверхности. Гидрофобные свойства определяются не столько природой материалов, сколько структурой монослоя толщиной в несколько нанометров на их поверхности. Физико-химические процессы, происходящие на создаваемых наноразмерных рельефах, требуют глубокого анализа для понимания каким именно образом материалы или покрытия приобретают гидрофобные свойства [57]. Вследствие этого большинство существующих исследований были сосредоточены на сравнительном анализе гидрофобных характеристик поверхностей, получаемых разными методами, способствующими конструированию многомодальной шероховатости и уменьшению поверхностной энергии разных неорганических материалов, металлов и их сплавов [57, 81, 82].

Супергидрофобные материалы имеют высокий угол смачивания ($>150^\circ$) и малый угол скатывания ($<10^\circ$) капли жидкости при наклоне поверхности материала к горизонту [57, 83]. Другой значимой характеристикой, позволяющей оценить смачиваемость покрытия, является гистерезис контактного угла, определяемый как разница между углами натекания и оттекания капли воды, которая расширяется или сжимается на поверхности [84]. СГФ материалы прежде всего характеризуются высокими антикоррозионными свойствами, поскольку в этом случае минимальна площадь контакта материала с агрессивной средой. В случае оксидных покрытий, например, на магниевых и алюминиевых сплавах, шероховатость поверхности и малая открытая пористость ПЭО-слоев служат основой для формирования многомодальной поверхности, способствует удержанию воздуха на границе раздела твердое тело/жидкая среда и позволяет добиться высоких электроизолирующих свойств покрытия [17, 23, 85, 86]. Супергидрофобная поверхность, согласно модели Касси [87], способна физически изолировать материал от агрессивной среды [38, 88]. Исследования,

проводимые научной группой под руководством академика РАН Бойнович Л.Б., показали высокую защиту от коррозии гидрофобных поверхностей, однако отмечается [4, 85], что деградация слоя гидрофобного агента происходит достаточно быстро при контакте с водной средой, разными загрязнениями и при механическом воздействии. Повышение срока службы ГФ и СГФ слоев на данный момент является актуальной и чрезвычайно сложной задачей.

В этой связи продолжается разработка новых методов формирования механически прочных, электроизоляционных, обладающих многомодальной поверхностью покрытий на магниевых и алюминиевых сплавах.

1.4 Методы формирования и особенности исследования гидрофобных и супергидрофобных слоев на магниевых и алюминиевых сплавах

В статье [66] рассматриваются покрытия с введенным в них ингибитором коррозии, позволяющие при разрушении защитного слоя высвобождая ингибитор, подавлять коррозионный процесс и обеспечивать самовосстановление защитных функций покрытия [89]. Авторы [67, 90] подчеркивают большую надежность гидрофобных слоев, способных восстановить множественные поврежденные участки при эксплуатации. По мнению авторов, такие покрытия могут быть получены путем распыления на целевые поверхности полиэлектролитных комплексов: полиаллиламин гидрохлорида (C_3H_8ClN) – сульфированного полиэфира эфир кетона (ПАХ-СПЭЭК), полиакриловой кислоты (ПАК), соли лития перфтороктансульфоновой кислоты (ПФОС) и 1Н,1Н,2Н,2Н-перфтороктилтриэтоксисилана (ПФЭС) [90].

Данный метод значительно упрощает формирование СГФ слоев и, что еще более важно, позволяет восстановить свойства таких покрытий при повторном распылении ПФЭС, что дает возможность многократного использования.

Новым эталоном в области защитных покрытий считается создание поверхностных слоев, обладающих двойными – ингибирующими и супергидрофобными – свойствами [66]. В указанной работе сформированы поверхностные слои на магниевом сплаве AZ31В с использованием соединений

Cr^{+3} , которые обладали высокими антикоррозионными свойствами и обеспечивают эффект самовосстановления. Способ модификации поверхности заключался в погружении образцов магниевого сплава в гальваническую ванну с раствором хлорида Холина ($\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ClNO}$) и этиленгликоля $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ в молярном соотношении 1:2. Далее в раствор добавляли 0,3 М $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0,05 М $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$. Затем сформированные супергидрофобные покрытия выдерживали в растворе этанола и 0,01 М стеариновой кислоты в течение 120 мин при комнатной температуре. В завершение образцы промывали деионизированной водой и затем сушили в потоке азота [66].

В работе [91] отмечается, что главную роль в эффекте самовосстановления вышеописанных супергидрофобных покрытий играет CrO_3 . На рисунке 1.2 показан механизм самовосстановления СГФ покрытий, характеризующиеся трехфазной границей жидкость/воздух/твердое тело при испытаниях в 3,5 % растворе NaCl .

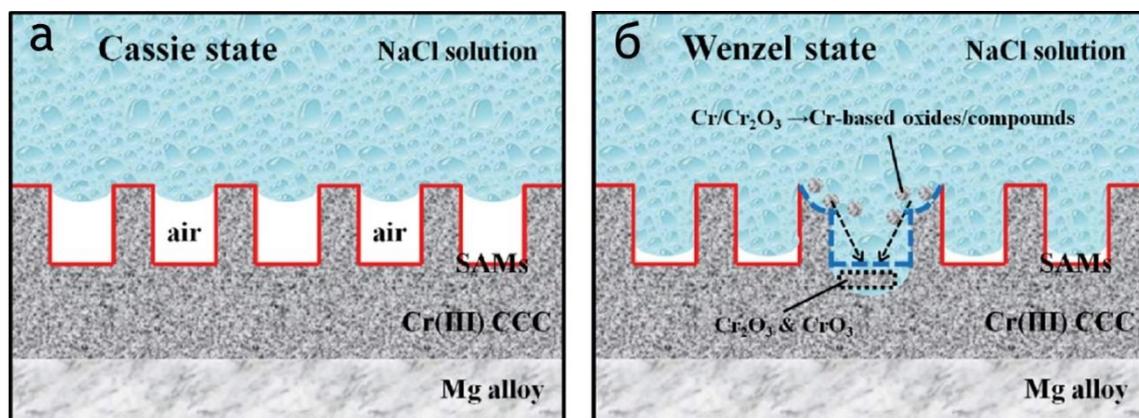


Рисунок 1.2 – Схема трехфазной границы раздела жидкость/воздух/твердое тело и механизм самовосстановления при переходе из состояния Касси (а) в состояние Венцеля (б) для СГФ покрытия в 3,5 % растворе NaCl .

Новообразованная поверхность на границе раздела твердое тело/жидкость с осажденными соединениями на основе хрома отмечена синей штриховой линией [66]

Красная линия представляет самоорганизующийся монослой (СМ) на сформированной поверхности, находящейся в состоянии Касси (рисунок 1.2 а). При появлении дефектов (рисунок 1.2 б) граница раздела переходит в состояние Венцеля, при котором начинается самовосстановление дефектов СМ/покрытия.

Такие покрытия в основном состоят из Cr и Cr_2O_3 , которые нерастворимы при нейтральном рН. Например, в 3,5 % водном растворе NaCl [92] они обеспечивают состояние Касси, при этом жидкость стремится вытеснить воздушные пузыри, захваченные в карманах СМ после помещения образца в солевой раствор (рисунок 1.3).

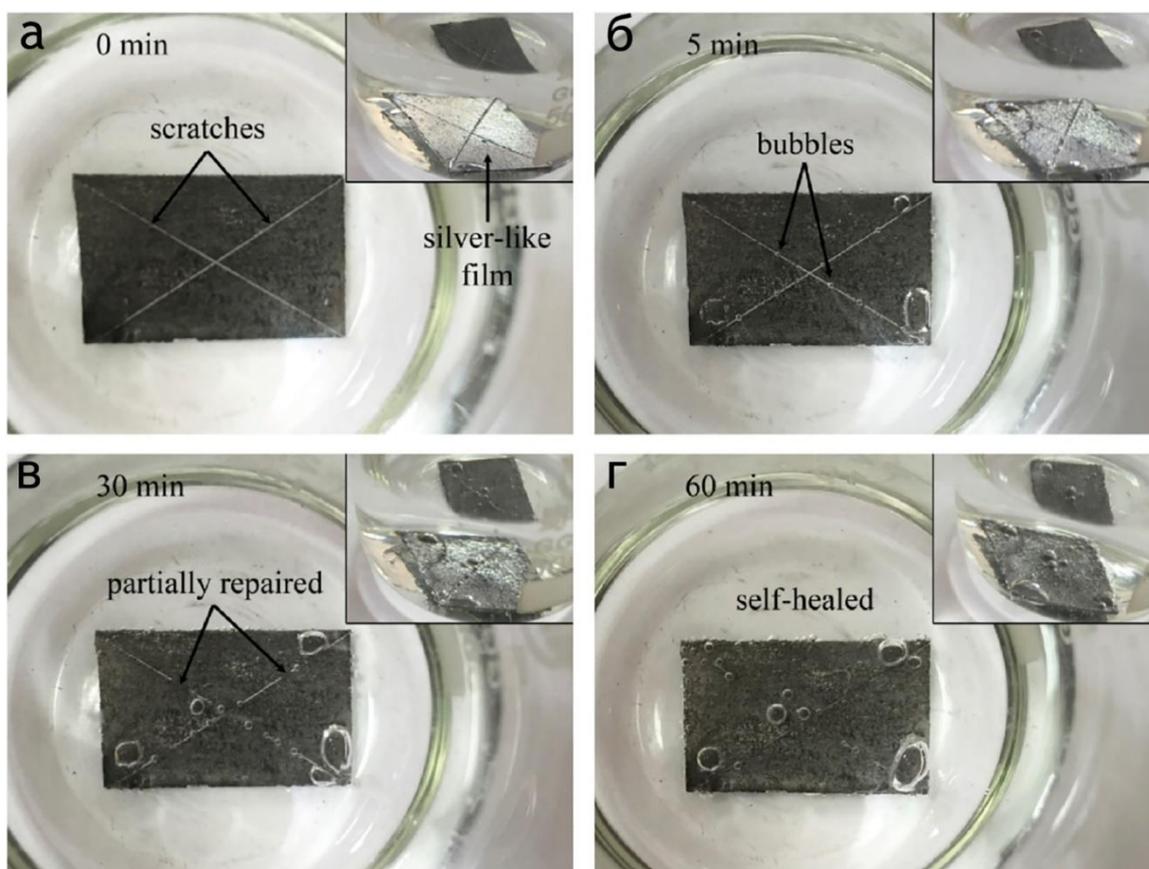


Рисунок 1.3 – Фотографии образца с царапинами на поверхности в 3,5 % водного раствора NaCl в исходном состоянии (а) и с выдержкой: 5 мин (б), 30 мин (в) и 60 мин (г). Вставки представляют собой соответствующие виды образцов сбоку [66]

При внешних воздействиях переход из состояния Касси в состояние Венцеля происходит при некоторых дефектах поверхности СМ/покрытие, например царапинах, где жидкость может непосредственно проникать до границы раздела покрытие/подложка [93]

Однако в коррозионной среде в данных покрытиях хром, входящий в состав самоорганизующегося монослоя, окисляется кислородом до высшей степени, а оксиды или соединения на основе Cr будут осаждаться в виде продуктов коррозии в месте дефекта на границе раздела твердое тело/жидкость, восстанавливая тем самым защитные свойства покрытия (рисунок 1.3 г) [94]. Таким образом, данные слои изолируют покрытие от коррозионной среды, которое в свою очередь обеспечивает защиту подложки.

Через 30 мин выдержки в растворе NaCl большая часть водорода выделяющегося при коррозии магния абсорбируется в виде пузырей на поверхности вблизи царапин, что обеспечивает частичное экранирование (рисунок 1.3 в). Увеличение выдержки примерно до 60 мин приводит в полному залечиванию царапин (рисунок 1.3 г). Повторное окунание данных образцов после сушки в раствор NaCl показало, что покрытия способны сохранять гидрофобные свойства даже после 60 мин пребывания в коррозионном растворе. При более длительной выдержке данных образцов в 3,5 % растворе NaCl, как выявило исследование гидрофобных свойств, угол смачивания начинает постепенно снижаться [66].

Как утверждают авторы работы [66], гидрофобные свойства полностью исчезли после 7 ч выдержки в коррозионном растворе. Это должно быть связано с проникновением в пористую структуру агрессивной среды, которая выдавливает захваченный воздух. Также СМ на поверхности образца постепенно теряет необходимую для обеспечения гидрофобности шероховатость, что критично для самовосстановления покрытия. Тем не менее было показано хорошее совмещение данных функций у покрытий при запечатывании искусственно сделанных дефектов, которые успешно ликвидируются в течение достаточно длительного времени контакта с коррозионной средой.

В статье [85] подчеркивается, что современные технологии изготовления СГФ покрытий должны быть направлены на уменьшение поверхностной энергии материала путем нанесения гидрофобных агентов, которые, формируя многомодальную шероховатость поверхностного слоя, повышают угол смачивания [57, 81, 82]. Для изготовления двух типов поверхностей (рисунок 1.4) на алюминиевой подложке сплава АМг3 авторы [68, 85] используют систему с высокочастотным лазером Argent-M (Россия) с последующей хемосорбцией фтороксисилана.

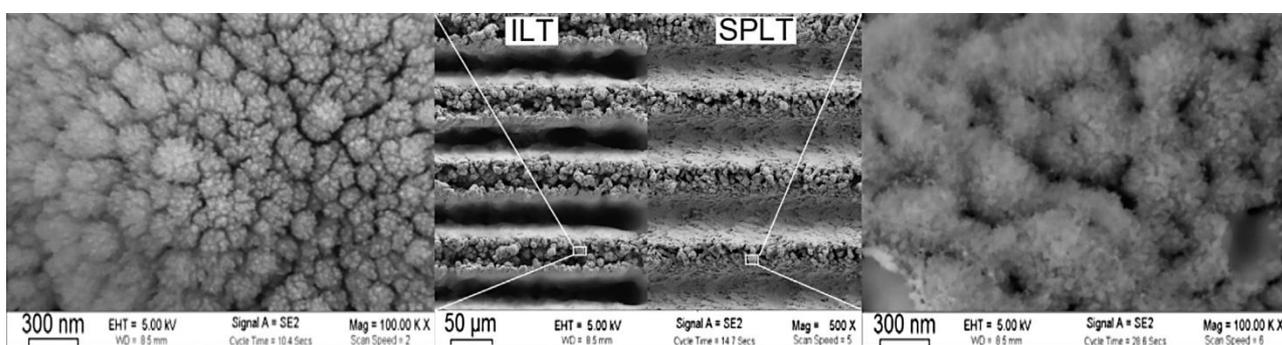
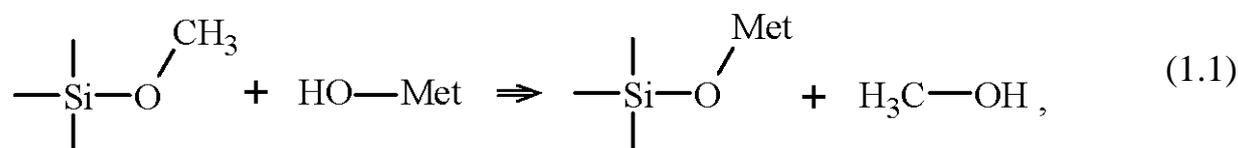


Рисунок 1.4 – СЭМ-изображения, иллюстрирующие разницу между текстурами, полученными с помощью разных режимов лазерной обработки: в середине слева – поверхность после интенсивной лазерной обработки, справа – после однократного прохода лазера [85]

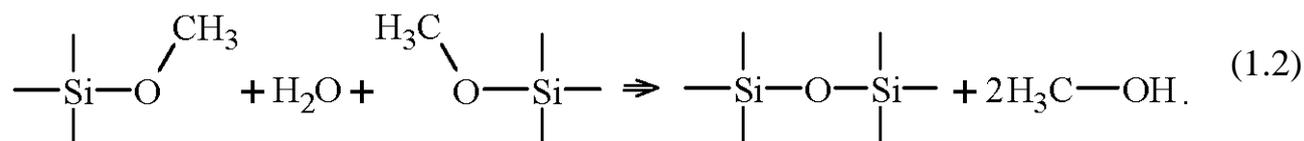
Основное различие между образцами заключалось в режимах лазерного текстурирования: в первом режиме осуществляли один проход лазером по алюминиевой подложке при линейной скорости 50 мм/с с длительностью импульса 50 нс, частотой повторения 20 кГц и пиковой мощностью 0,95 МДж, а во втором – десять проходов с вышеописанными параметрами. Воздействие лазерной обработки в обоих режимах на структуру и морфологию поверхности состоит в том, что в плазме, которая соприкасается с образцом, происходит мгновенное расплавление и окисление алюминия с последующим резким застыванием этой смеси, что создает на поверхности множество наночастиц и их агломератов – образуется многомодальный рельеф. Проверка смачиваемости

образцов показала, что после лазерной обработки у обоих типов покрытий проявляются супергидрофобные свойства. Для обеспечения высокой химической стабильности готовых покрытий применяли дополнительную обработку ультрафиолетовым (УФ) излучением в среде озона в течение 90 мин, направленную на увеличение количества поверхностно-активных центров (гидроксильных групп) для улучшения хемосорбции фтороксисилана. После этого образцы погружали на два часа в 1 % раствор триметоксифтороксисилана $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ в декане, с последующей сушкой до 60 мин в печи при 130 °С. Время предварительной обработки должно быть оптимально подобрано для обогащения поверхности существенным количеством хемосорбционных участков, на которых будет происходить сшивание молекул гидрофобного агента с текстурированной лазером поверхностью с многомодальной шероховатостью. Данный процесс реализуется с помощью реакции (1.1):



где Met обозначает любой металл, поверхность которого подверглась обработке гидрофобным агентом.

Химическое взаимодействие внутри адсорбционного слоя обеспечивается силоксановыми связями, образующимися в ходе реакции метоксильных групп соседних молекул в процессе гидролитической поликонденсации (реакция 1.2) на воздухе (в присутствии паров воды) [95]:



В работах [75–78, 96] отмечается, что для алюминиевых сплавов наиболее характерна локальная коррозия, которая протекает в несколько этапов. Сначала происходит адсорбция анионов I^- , Br^- , Cl^- на оксидной пленке алюминиевого сплава, которые реагируют с ионами в кристаллической решетке данной пленки

или сформировавшимся гидроксидом алюминия во влажной среде. Далее происходит миграция агрессивного аниона через оксидную пленку к металлической подложке и прямая атака металла с удалением катионов, что приводит к разрушениям в наиболее уязвимых местах поверхности. Следовательно, ограничения в кинетике любой из указанных стадий будет приводить к ингибированию коррозии в целом. При этом анализ защитных свойств СГФ слоев на различных металлах указывает на разнообразие механизмов защиты от коррозии (рисунок 1.5).

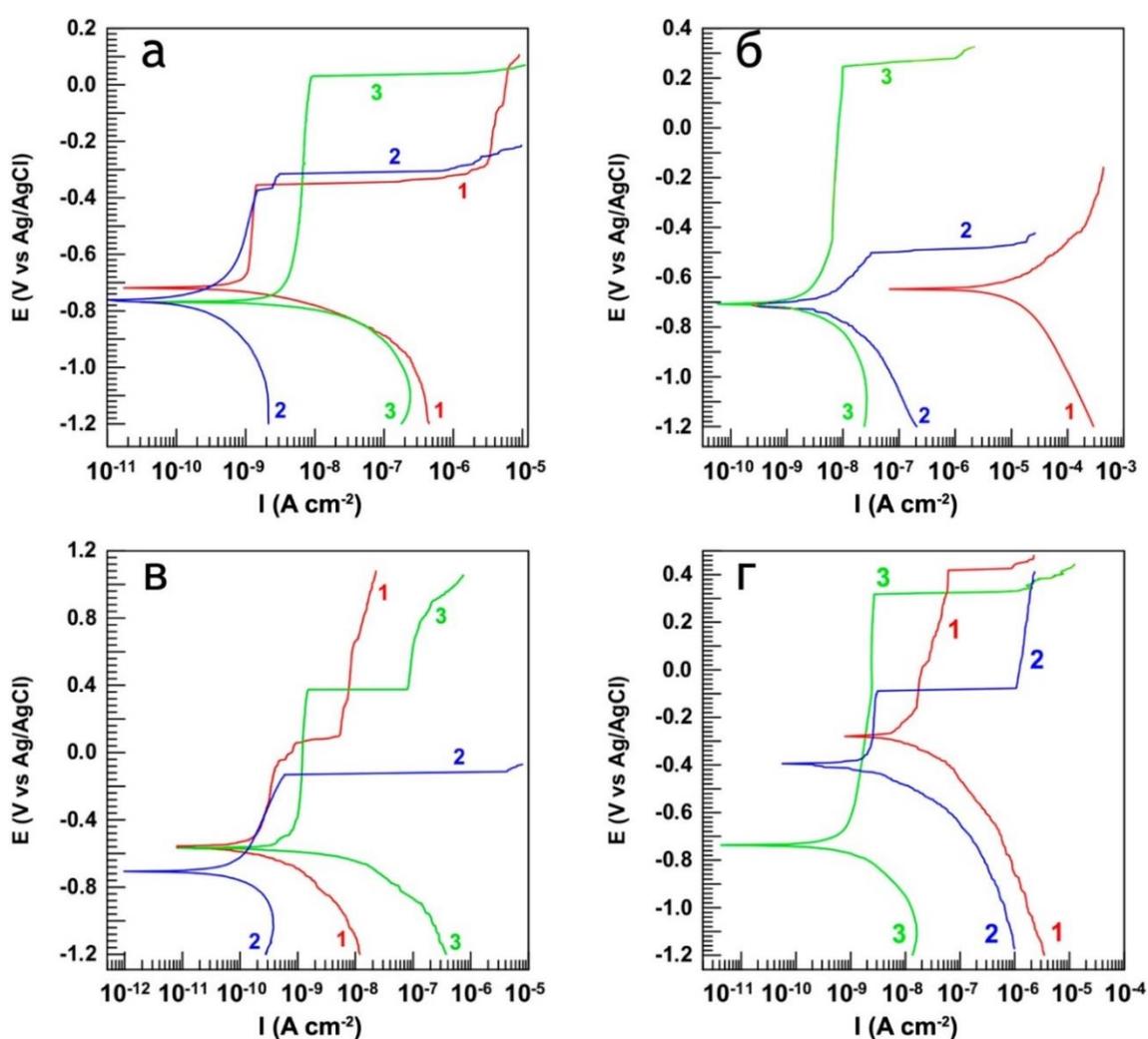


Рисунок 1.5 – Потенциодинамические кривые, снятые для образцов, полученных путем однократного прохода лазера (а, б) и интенсивной лазерной обработки (в, г) в 3 М растворах: KCl (линии 1), KBr (линии 2) и KI (линии 3) в течение 2 ч (а, в) и 10 дней (б, г) [85]

Среди наиболее важных выделяют следующие: обеспечение трехфазной границы раздела, отделяющей поверхность от коррозионной среды, подавление адсорбции агрессивных ионов и создание барьерного слоя на поверхности металла [85]. Для исследования процессов коррозионного разрушения обоих типов покрытий в работе [85] были проведены электрохимические исследования в 3 М растворах галогенидов калия (рисунок 1.5), результаты которых показали, что поверхность образцов в основном подверглась разрушению на локальных участках [74–77].

Анализ электрохимических данных для всех представленных СГФ покрытий показал, что различие токов коррозии не превышает одного порядка, что может говорить о схожести процессов коррозии у различных галоидных ионов при коротком времени контакта. Достаточно низкие токи для обоих слоев через 2 ч контакта с коррозионными растворами указывают на очень низкую коррозионную активность. Долгосрочный же контакт защитных покрытий с агрессивной средой раскрывает специфичность влияния ионов и показывает разницу в защитных свойствах образцов сплава алюминия АМгЗ. Авторы [85] отмечают, что ток коррозии увеличивается в ряду $I^- < Br^- < Cl^-$ у обоих защитных покрытий и полностью соответствует гидрофобной активности слоев и скорости гидролиза фтороксисилана. В работах [97, 98] предполагается, что коррозионное воздействие анионов зависит от их размера и заряда, а в [85] отмечается ключевая роль этих факторов в особенностях проявления агрессивности различных ионов. Высказано предположение, что галогенид-ионы с малыми размерами мигрируют в оксидном слое через дефекты на поверхности значительно активней, чем анионы большего размера [85]. Авторы [97, 98] также указывают на склонность галогенидных анионов образовывать гидратную оболочку, которая облегчает их проникновение в оксидный слой с высокими водоотталкивающими свойствами. Это согласуется с экспериментальными данными Л.Б. Бойнович и др. [85], полученными при длительном воздействии коррозионных растворов на образцы. В работе установлено, что ионы наименьшего радиуса (вне зависимости от наличия

гидратной оболочки) обуславливают самую высокую коррозионную активность среди других галоидных анионов. На рисунке 1.6 продемонстрировано различие морфологии сформированных при интенсивной лазерной обработке слоев, контактирующих с 3 М растворами KCl и KBr в течение 60 дней.

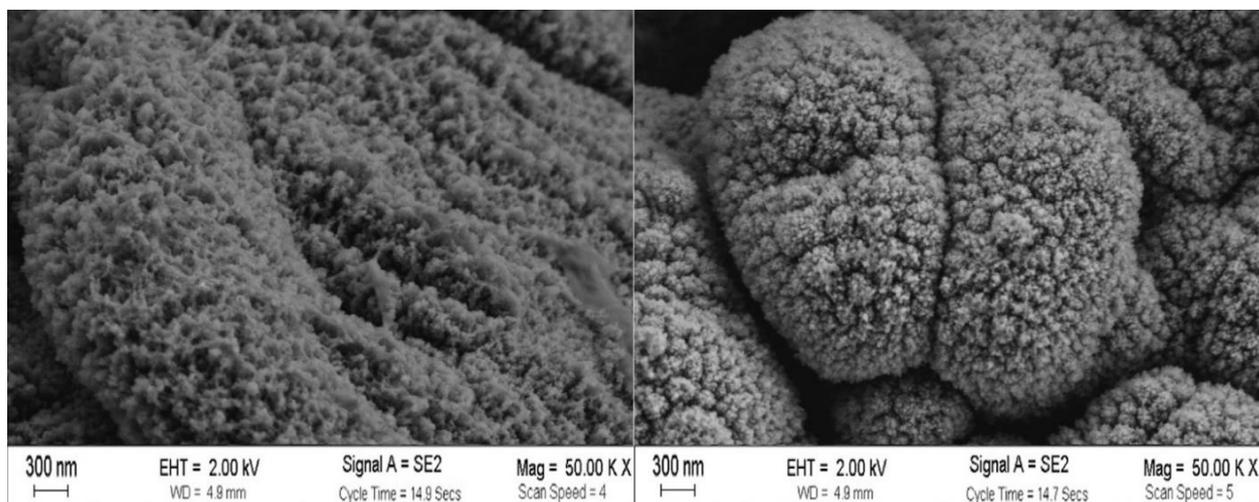


Рисунок 1.6 – СЭМ-изображения поверхности образца со сформированным при интенсивной лазерной обработке покрытием после контакта с 3 М растворами KCl (слева) и KBr (справа) в течение 60 дней [85]

Более рыхлая структура поверхности защитного покрытия, подвергшегося контакту с раствором KCl, указывает на более высокую скорость растворения алюминия в сравнении с покрытием в растворе KBr.

Электрохимические исследования свойств сформированных покрытий, контактировавших с 3 М водными растворами KCl, KBr и KI в течение 60 дней, показали, что многомодальность гидрофобного слоя и стабильность входящих в него молекул являются одними из определяющих свойств для защиты от коррозии [85]. Два типа покрытий различались по фазовому составу и гидрофобной активности. Более мощный режим лазерной обработки слоев второго типа позволил увеличить у них толщину оксидной пленки и образовать высокотемпературные фазы оксида алюминия. Вследствие этого данные покрытия проявили большую и долгосрочную стабильность антикоррозионной

защиты, в отличие от заметного ухудшения защитных свойств слоев, полученных разовым проходом лазера [85].

Одним из перспективных способов получения защитных покрытий на поверхности магния, алюминия и их сплавов является метод плазменного электролитического оксидирования [99–104], называемый многими авторами [41, 105–111] микродуговым оксидированием. В диссертационной работе будем использоваться только первое название.

Формируемые данным методом ПЭО-слои характеризуются высокой адгезией к подложке [112–114], увеличенной в сравнении с подложкой микротвердостью [11, 12, 115, 116] и коррозионной стойкостью [99, 117–121].

При этом, как отмечено в литературе, противокоррозионная защита обрабатываемых металлов и сплавов может быть существенно повышена путем создания ГФ и СГФ покрытий [32, 57, 122]. Хорошая адгезия ПЭО-слоев к металлической подложке, антикоррозионные свойства и развитая поверхность делают такие слои перспективным объектом для модификации [123], в том числе с использованием полимерных материалов [105, 124] и гидрофобных агентов [125, 126].

Один из основных способов создания ГФ или СГФ слоев на поверхности обрабатываемого материала заключается в формировании (микро/наноразмерного) рельефа на металлической подложке и нацеленного на уменьшение поверхностной энергии [125]. Силу адгезии [31, 36], значения шероховатости [58] и антикоррозионные свойства [30, 127, 128] поверхностных слоев можно регулировать методами плазменного электролитического оксидирования [12, 24, 129–131] или анодирования [132] за счет формирования оксидных пленок, которые обрабатываются затем полимерными материалами, такими как полистирол и полипропилен [131].

Нанесением полимерного слоя [124] и химическим травлением металлической подложки [133], можно получить многомодальную шероховатость с низкой поверхностной энергией оксидных покрытий. Для повышения коррозионной стойкости магниевого сплава NZ30K (Mg–Nd–Zn–Zr)

в работе [123] формировали супергидрофобное покрытие комбинацией ПЭО и последующей обработки коллоидным раствором тетраэтоксисилана (ТЭС) и метилтриэтоксисилана (МТЭС). ПЭО-покрытие с высокой пористостью служило промежуточным слоем и обеспечивало высокую адгезию между супергидрофобной пленкой и подложкой. Золь-гель метод при различных молярных отношениях ТЭС/ C_2H_5OH и МТЭС/ТЭС позволяет существенно влиять на морфологию и водоотталкивающие свойства поверхности. Наибольшим углом смачивания, равным 151° , обладали покрытия, полученные при молярных соотношениях ТЭС/ C_2H_5OH и МТЭС/ТЭС соответственно 1/30 и 1/2. Механизм достижения супергидрофобного состояния, по мнению авторов [123] обусловлен сочетанием шероховатости поверхности и присоединением к ней гидрофобных метильных групп, что эффективно уменьшает поверхность прямого контакта с жидкостью.

В работе [134] с целью улучшения коррозионных свойств на магниевом сплаве AZ31 формировали СГФ покрытия в два этапа: ПЭО и нанесение гидрофобного агента. На рисунке 1.7 показан механизм формирования гидрофобного слоя в течение 5 часов, которые авторы назвали Н-ПЭО-покрытием. Метод ПЭО использовали для получения подходящей микропористой поверхности (рисунок 1.7 а), которую обеспечивал внешний слой.

После оксидирования образцы погружали в этанольный раствор стеариновой кислоты. Вследствие низкой поверхностной энергии данный раствор легко проникал через пористой слой внутрь покрытия, где в результате химических реакций осаждался осадок из оксидов или гидроксидов, способствующих самосборке гидрофобного монослоя (рисунок 1.7 б, в). Авторы подчеркивали, что молекулы стеариновой кислоты присоединяются к поверхности, по данным эллипсометрии, под углом наклона $27,78^\circ$ [134]. В результате пористая часть оксидного слоя хорошо уплотняется, что значительно улучшает коррозионную стойкость покрытий. Для повышения гидрофобных свойств ПЭО-слоев авторы выдерживали образцы в растворе стеариновой

кислоты в течение 10 ч, чем достигли значение максимального угла смачивания, равного $151,5^\circ$.

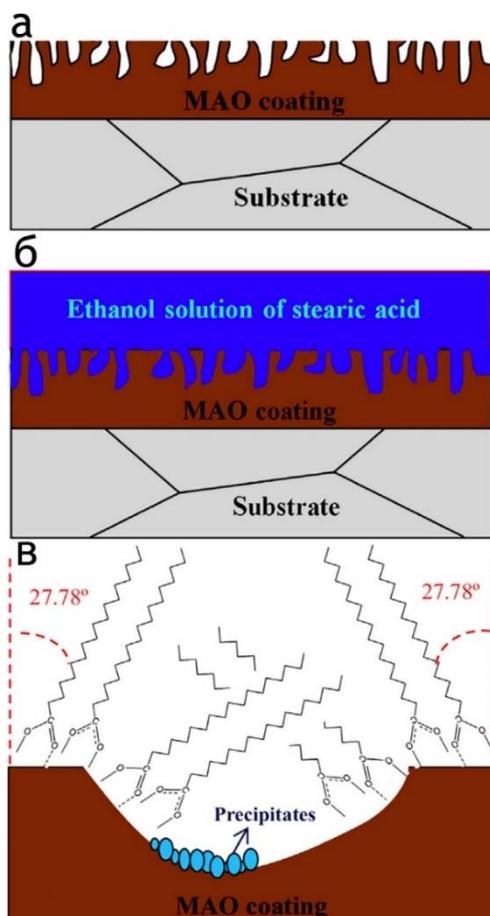


Рисунок 1.7 – Схематическое изображение образования Н-ПЭО-покрытия на магниевом сплаве AZ31 после 5 ч гидрофобной обработки ПЭО-слоя в этанольном растворе стеариновой кислоты: (а) образование ПЭО-покрытия, (б) гидрофобная модификация ПЭО-покрытия и (в) увеличенная микропора образованного Н-ПЭО-покрытия [134]

Авторы [126] для сравнения механизмов и срока действия защиты от коррозии магниевом сплава AZ91 исследовали покрытия, полученные следующими способами: гидрофобизирующей обработкой исходного магниевом сплава (рисунок 1.8 а), формированием ПЭО-покрытия (рисунок 1.8 б) и нанесением ГФ агента для создания композиционного слоя на базе ПЭО-покрытия (рисунок 1.8 в).

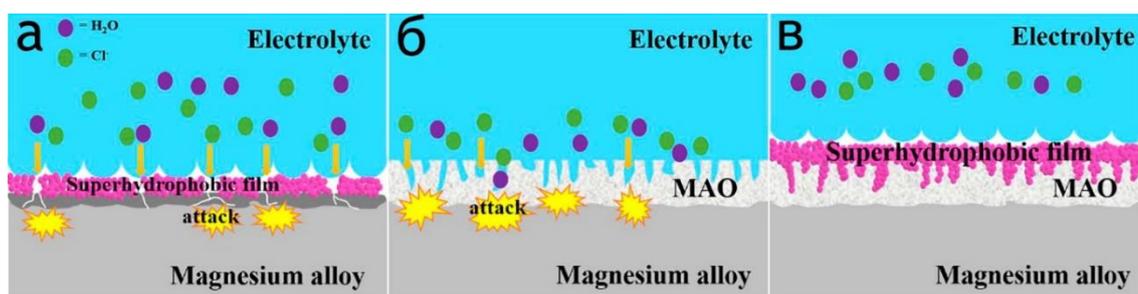


Рисунок 1.8 – Схематическое представление механизмов обеспечения защиты от коррозии для магниевого сплава с гидрофобной обработкой (а), ПЭО-слоя (б) и композиционного покрытия на базе ПЭО-слоя, обработанного гидрофобным агентом (в) [126]

Для создания супергидрофобных поверхностей на исходном магниевом сплаве и с предварительной ПЭО-обработкой, авторы применяли 1-3 цикла поочередного окунания образцов в растворы фитиновой кислоты ($C_6H_{18}O_{24}P_6$) и нитрата церия ($Ce(NO_3)_3$). После этого образцы промывали деионизированной водой и сушили при $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Завершающую обработку магниевых образцов осуществляли окунанием в 1 % раствор этанола с 1Н, 1Н, 2Н, 2Н-перфтордецилтриэтоксисиланом (FAS) на 1 ч, а затем сушили при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч [126].

В результате проведенных исследований авторы подчеркивают, что в отличие от исходного магниевого сплава, на базе ПЭО-покрытий формируются более качественные СГФ слои на поверхности с контактным углом 159° . С одной стороны, ПЭО-слой не только обладает более шероховатой поверхностью, в сравнении с магниевым сплавом, вследствие чего упрощается процесс формирования СГФ слоя, но и может защитить магниевую подложку от эрозии. С другой стороны, ГФ агентом можно полностью заполнить дефекты и поры в ПЭО-покрытии, увеличив тем самым его гидрофобность и защитные антикоррозионные свойства поверхностного слоя. В связи с этим, авторы [126] указывают на важность сочетания плазменного электролитического оксидирования и супергидрофобной обработки для повышения коррозионной стойкости магниевого сплава AZ91. Однако результаты проведенных

электрохимических испытаний СГФ покрытий с трехкратной сборкой (рисунок 1.9) позволяют заключить, что для заполнения всех дефектов и пор у ПЭО-покрытия требуется многостадийная обработка с переменным окунанием в растворы $C_6H_{18}O_{24}P_6$ и $Ce(NO_3)_3$ с последующей сушкой, что, в свою очередь, значительно усложняет и увеличивает по времени процесс сборки СГФ поверхности.

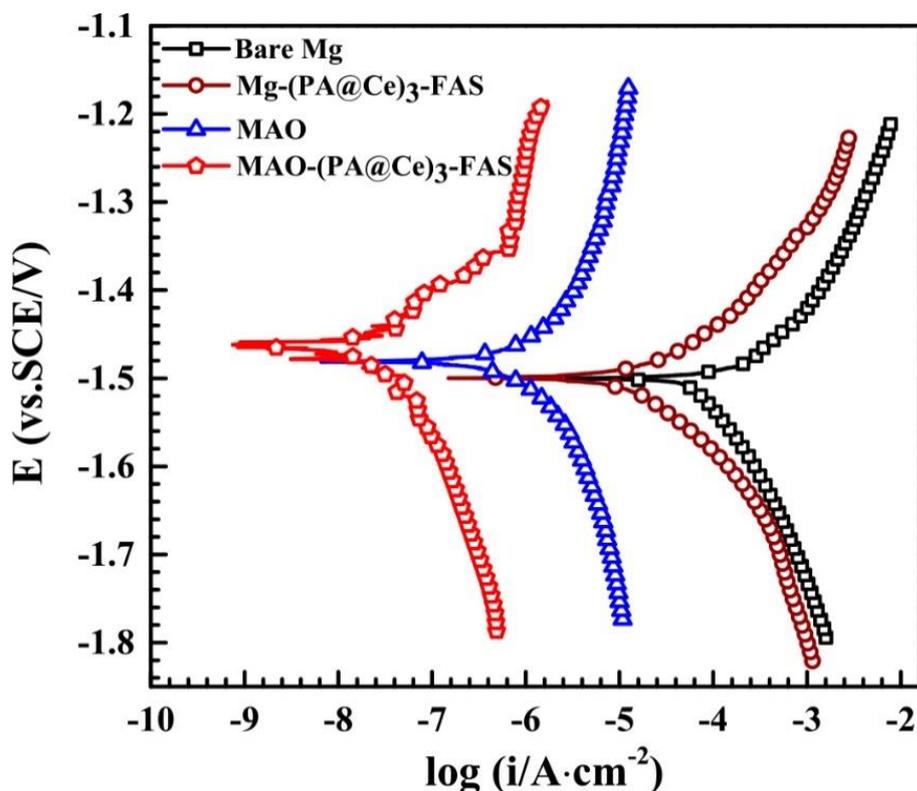


Рисунок 1.9 – Поляризационные кривые образцов после 72 ч погружения в 3,5 % раствор NaCl [126]

Анализ литературы показал, что формирование ГФ и СГФ покрытий на магниевых и алюминиевых сплавах и исследование их электрохимического поведения крайне важны для разработки антикоррозионных покрытий, характеризующихся надежными защитными свойствами не только в атмосферных условиях, но и в агрессивных водных средах [17].

1.5 Плазменное электролитическое оксидирование и создание промежуточного слоя для формирования гидрофобных и супергидрофобных покрытий

1.5.1 Особенности метода плазменного электролитического оксидирования

В настоящее время метод плазменного электролитического оксидирования является широко развитым и используемым в промышленности методом формирования гетерооксидных покрытий на разных металлах и сплавах. Однако все большее внимание уделяется созданию оборудования и систем управления установкой ПЭО, позволяющих формировать покрытия с наименьшими энергозатратами. Использование транзисторных источников тока (ИТ) для плазменного электролитического оксидирования, благодаря широким возможностям более точного регулирования формы поляризующего сигнала, позволяет значительно увеличить мощность единичного микрозаряда при сокращении длительности его воздействия за счет уменьшения коэффициента заполнения (D). Это позволяет по нашим данным снизить электропотребление в 1,5–2 раза, а также значительно уменьшить пористость оксидных слоев и формировать высокотемпературные фазы оксидов, что обычно приводит к повышению защитных свойств ПЭО-покрытий.

В тоже время, интенсивно развиваются электролитические системы для ПЭО, позволяющие значительно расширить функциональность и увеличить защитные свойства формируемых покрытий. Существенное развитие получили методы формирования ПЭО-слоев, служащих основой для создания композиционных покрытий, обладающих гидрофобными и супергидрофобными свойствами. Такие покрытия должны обладать определенными химическим составом и параметрами шероховатости достаточными для модифицирования поверхностного слоя гидрофобными агентами, понижающими поверхностную энергию и создающими многомодальность поверхности [135].

В настоящее время известно, что в основе плазменного электролитического оксидирования лежит процесс анодного окисления

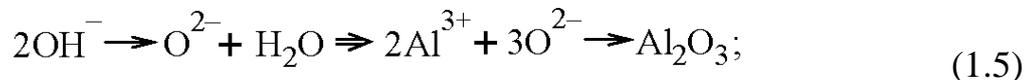
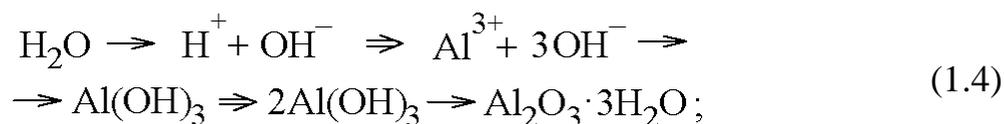
(аноодирования) металлов. Анодные оксидные пленки (АОП) на алюминии и его сплавах, формируемые в умеренно растворяющих оксид электролитах, состоят из барьерного – беспористого слоя, непосредственно прилегающего к металлу, и наружного пористого слоя [136].

Для роста барьерного слоя на алюминии необходимо, чтобы положительно заряженный ион Al^{3+} мог двигаться по направлению к внешней поверхности, т.е. к электролиту, через уже образовавшийся слой оксида, где он встречается ионы OH^- и O^{2-} , что приводит к образованию Al_2O_3 по реакциям (1.3–1.7):

1) на аноде:



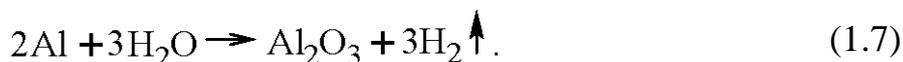
2) в электролите и АОП:



3) на катоде:



Суммарная реакция:

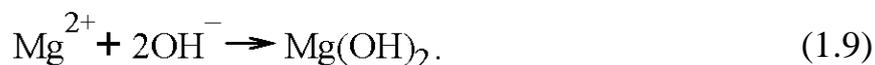


Анодные пленки, получаемые в электролитах, умеренно их растворяющих (растворы серной, щавелевой, хромовой, фосфорной, малоновой, сульфаминовой кислот, их смесей и др.), состоят из тонкого (до 0,3 мкм) барьерного слоя, формирующегося в начальный период (до 15 с).

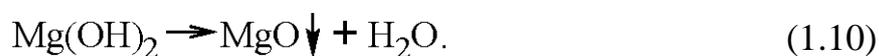
В случае магниевых сплавов, формирование оксидного слоя проходит по аналогичному механизму. В течение всего оксидирования происходит анодное растворение магниевой подложки, в результате чего возникают положительно заряженные ионы Mg^{2+} в соответствии с реакцией (1.8) [130, 137]:



которые вступают в реакцию (1.9) соединения с продуктами диссоциации воды, в результате чего образуется гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



За счет энергии от сигнала источника тока, выделяющейся в виде тепла при электрическом разряде на поверхности оксидируемого магниевом сплава, практически сразу происходит дегидратация $\text{Mg}(\text{OH})_2$ с образованием оксида магния [130, 138]:



Данная реакция (1.10) требует высокой температуры, которая достигается во время процесса разряда на аноде и зависит от заданных параметров тока и напряжения, а также полярности режима источника тока при ПЭО [139].

Режимы плазменного электролитического оксидирования более разнообразны и сложны, чем в случае анодирования. Их можно классифицировать: по току (постоянный, переменный, их наложение); по полярности подающегося напряжения (анодная, катодная, биполярная); по изменению электрических параметров (гальваностатическое, гальванодинамическое, потенциостатическое, потенциодинамическое, режим постоянной мощности, режим падающей мощности и т. д.); по характеру разряда (искровой, дуговой); по режиму управления (ручной, полуавтоматический, автоматический) [13].

ПЭО-покрытия формируются на вентильных металлах [140–142] при повышенных значениях напряжения и плотности тока по сравнению с традиционным способом анодирования [141, 142]. В таких условиях на аноде в канале пробоя реализуются высокая температура до 10 000 К [143, 144] и давление до 100 МПа [145], интенсивный электронный и ионный перенос при критических значениях напряженности электрического поля (до $\sim 10^6 - 10^7$ В/см).

1.5.2 Влияние разных факторов на состав и свойства ПЭО-покрытий

Как было показано исследованиями разных научных групп [1, 21, 58, 140, 146], на процесс формирования, химический состав и свойства оксидного слоя при плазменном электролитическом оксидировании решающее влияние оказывают внешние (электрические и временные параметры режима ПЭО, концентрация компонентов, состав и температура электролита) и внутренние факторы (фазовый состав и термообработка, а также шероховатость поверхности оксидируемого сплава).

Электрические параметры ПЭО включают напряжение, частоту и форму импульсов, соотношения катодного к анодному току и плотности токов, величина которых может быть пропорциональна скорости формирования ПЭО-покрытия на обрабатываемых изделиях [136].

При анодно-катодном (биполярном) режиме оксидирования алюминиевых и магниевых сплавов, соотношение катодного к анодному току (I_k/I_a), а также длительность оксидирования являются одними из основных факторов, влияющих на толщину, элементный и фазовый состав, пористость и антикоррозионные свойства, микротвердость и износостойкость, адгезионные и другие свойства формируемых ПЭО-покрытий.

На алюминиевом сплаве Д16 в силикатно-щелочном электролите толщина ПЭО-покрытия при $I_k/I_a < 1$ составляет 100–150 мкм, в то время как при $I_k/I_a = 1–1,2$ она может достигать 400 мкм [141]. Однако данная закономерность выполняется не для каждого алюминиевого или магниевого сплава и в значительной степени зависит от состава как оксидируемого изделия, так и электролита. Поэтому, такое увеличение I_k/I_a может играть как положительную, так и отрицательную роль, увеличивая или уменьшая толщину покрытия, сформированного за одинаковое время, при аналогичной пористости [136].

Также, на толщину и структуру оксидных слоев влияние оказывают скорость увеличения или уменьшения поляризующего сигнала, конечное и максимальное напряжение формирования, вследствие зависимости количества микрозарядов, их температуры и мощности от величины напряжения [136]. Это

в свою очередь, приводит к изменению фазового состава ПЭО-покрытий в процессе их формирования, например, при высоком напряжении формирования покрытий на алюминиевых сплавах возможно образование стабильных высокотемпературных фаз оксида алюминия (корунда). На предельную величину напряжения формирования влияет температура, состав электролита и оксидируемого сплава, плотность тока, коэффициент заполнения сигнала источника тока [136].

Состав оксидируемого сплава может влиять на длительность плазменного разряда и как следствие, на продуктивность роста, а также состав и структуру ПЭО-слоев [136]. При ПЭО алюминиевых и магниевых сплавов важно учитывать их состав при выборе как компонентов электролита, так и режима оксидирования. Например, в случае алюминиевых сплавов с медью целесообразно уменьшить концентрацию Na_2SiO_3 в силикатно-щелочном электролите, а кремнийсодержащие сплавы хорошо оксидируются в силикатном электролите в режимах при повышенных плотностях тока [136].

Поверхность исходной подложки, особенно в случае магниевых сплавов, не требует особой подготовки, за исключением обезжиривания и не оказывает существенного влияния на процесс формирования покрытий [136]. Тем не менее, термообработка исходной поверхности для оксидирования может влиять на адгезию ПЭО-покрытий. При прокатке или штамповке изделий из алюминиевых и магниевых сплавов, в металле могут появиться остаточные напряжения, которые будут снижать адгезионные свойства и способствовать отслаиванию с большей толщиной ПЭО-слоев от металлической основы [136].

На физико-химические свойства ПЭО-покрытий существенное влияние оказывают микроразряды, локально переплавляющие поверхность формирующегося оксидного слоя на обрабатываемых металлах и их сплавах. В зависимости от условий прохождения микроразрядов, формирование покрытия можно разделить на: плазмохимическое (образование из окружающей среды микроразряда разных радикалов, возбужденных молекул и атомов и активация между ними химических реакций), термическое (термолиз химических

соединений, гидролиз компонентов электролита с диффузией его продуктов в образующийся материал ПЭО-покрытия, локальное переправление материала с полиморфными фазовыми превращениями и фазовой перекристаллизацией) и гидродинамическое, возникающее в виде гидроудара из-за резких перепадов температуры и давления в микропорах покрытия, вследствие быстрого протекания микроразрядов. Каждый из вышеуказанных вкладов связан друг с другом, однако, может в разной степени оказывать влияние на процесс формирования ПЭО-слоя.

Интенсивность воздействия микроразрядов на электролит можно определить степенью термолитиза воды, проходящего по реакции (1.11)



и зависящего от температуры: 0,034 % от общего количества воды – при 1015 °С; 0,74 % – при 1711 °С; 8,6 % – при 2215 °С; 11,1 % – при 2483 °С [148, 149].

В процессе ПЭО было замечено, что в результате термической диссоциации воды происходит газовыделение в значительно большем объеме, чем согласно закону Фарадея. Следовательно, в отличие от электролиза, для электрохимических реакций, активирующихся при возникновении электрического разряда, законы Фарадея мало применимы [136].

Термическое воздействие микроразрядов на ПЭО-слой [136] – способствует формированию кристаллических модификаций гидроксида алюминия: гиббсит ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$) и байерит ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$) или бемит (AlOOH) [149, 150].

Влияние температуры на трансформацию кристаллических фаз гидроксидов и оксидов алюминия при ПЭО представлены на рисунке 1.10.

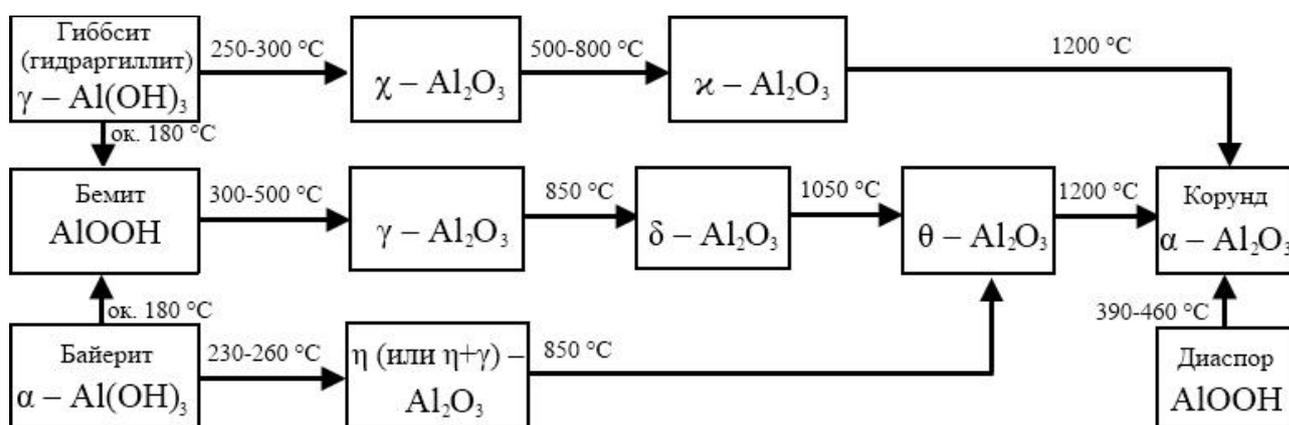


Рисунок 1.10 – Схема возможных полиморфных переходов Al_2O_3 [147]

Анализ представленной схемы показывает, что полученный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) [151], который относится к единственной стабильной кристаллической модификацией оксида алюминия, способствует значительному увеличению микротвердости [115, 152–156], адгезионных [113, 114, 155, 157] и трибологических свойств ПЭО-покрытий [152, 158–161].

1.5.3 Влияние поляризующего сигнала на свойства ПЭО-покрытий на алюминиевых сплавах

Анализ опубликованных данных указывает на существенное влияние формы и частоты поляризующего сигнала на качество формируемого покрытия [58]. Под электрическим импульсом понимают отклонение напряжения или тока от некоторого постоянного уровня (в частности, от нулевого), наблюдаемое в течение времени меньшего или сравнимого с длительностью переходных процессов [162, 163].

Импульсы, повторяющиеся через разные промежутки времени, образуют периодическую последовательность. Промежуток времени между началом двух соседних однополярных импульсов называют периодом повторения (следования) импульсов. Он выражается в единицах времени. Величину, обратную периоду повторения, называют частотой повторения (следования) импульсов.

Часть периода T занимает пауза – отрезок времени между окончанием и началом двух соседних импульсов (формула 1.12):

$$t = T - t_{\text{и}}, \quad (1.12)$$

где $t_{\text{и}}$ – время следующего импульса.

Отношение длительности импульса (t) к периоду повторения называют коэффициентом заполнения (D) и вычисляют по формуле 1.13:

$$D = t / T. \quad (1.13)$$

Коэффициент заполнения (duty cycle) – безразмерная величина меньше или равна единице (встречается в основном в зарубежной научной литературе).

Величину, обратную коэффициенту заполнения, вычисляют по формуле 1.14 и называют скважностью импульсов:

$$S = 1/D = T/t. \quad (1.14)$$

Скважность тоже безразмерная величина, которая больше или равна единице (встречается в основном в отечественной научной литературе) [162, 163].

В области исследования ПЭО научными группами под руководством П.С. Гордиенко [164–167], В.С. Руднева [164], А.Г. Ракоча [168–170], В.И. Черненко [171], И.В. Сумина и А.В. Эпельфельда [136, 172] и других ученых в качестве характеристики плазменных пробоев указывается частота, а также длительность единичных разрядов, время «жизни разряда» [165] или время достижения емкости разряда [165].

Влияние же параметров поляризующего сигнала при частоте от 50 Гц до 3 кГц на условия формирования оксидных слоев и в результате на качество формируемых ПЭО-покрытий исследовано достаточно полно [1, 3, 12, 26, 146, 173–176].

Авторы [177] исследовали влияние импульсных напряжений при D в анодной от 45 до 55 % и в катодной фазах – от 20 до 30 %, анализируя электрические характеристики импульсного биполярного ПЭО-режима с

использованием эквивалентных электрических схем, описывающих переходные процессы на нескольких стадиях роста оксидных покрытий (рисунок 1.11).

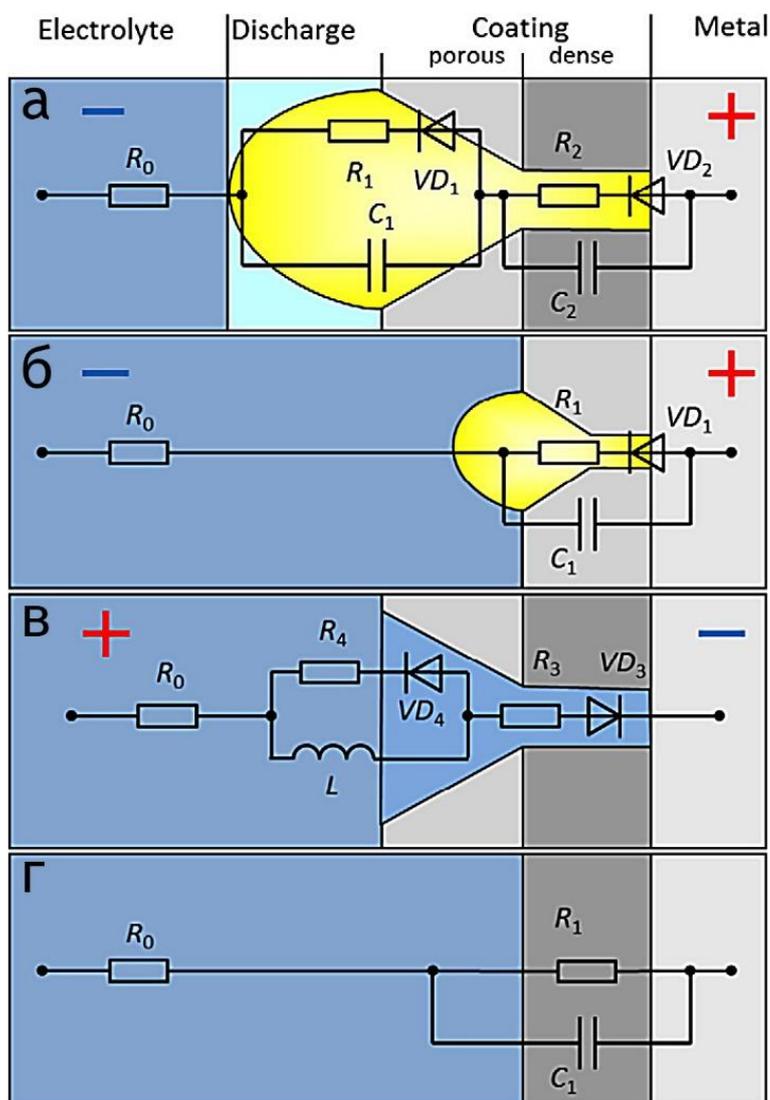


Рисунок 1.11 – Физическая интерпретация ЭЭС: анодная поляризация для более высокого положительного напряжения (а), анодная поляризация для более низкого положительного напряжения, катодная поляризация для более высоко отрицательного напряжения (в), обе поляризации для более низких положительных и отрицательных напряжений (г) [177]

Таким образом, удалось связать увеличение анодного и катодного напряжений с добавлением RC -контуров в расчетную ЭЭС. Подъем обоих напряжений увеличивает интенсивность свечения микроразрядов, которые

способствуют росту ПЭО-слоя, изменяют его морфологию, в том числе поперечного сечения, анализ которого необходим для правильного моделирования покрытия [177].

Самый мягкий режим искрения наблюдается на начальной стадии ПЭО (рисунок 1.11 г), где на поверхности обрабатываемого металла или его сплава формируется наиболее тонкое покрытие. В этом случае ЭЭС включает только один RC -контур. При низком анодном и высоком катодном напряжениях, способствующих протеканию следующей стадии мягкого искрения (рисунок 1.11 б), в ЭЭС разделяют анодную и катодную части, вследствие того, что у разнополярных составляющих сигнала направления движения электрического заряда противоположны друг другу. При этом, цепь с RC -контуром представляет анодную составляющую сигнала, формирующего более тонкое пористое однослойное покрытие, а цепь с RL -контуром - описывает катодный отклик (рисунок 1.11 в) [177].

Завершающую стадию ПЭО (рисунок 1.11 а, в) при более высоких анодном и катодном напряжениях, обеспечивающих интенсивное искрение, моделируют более сложной ЭЭС. Она включает анодную цепь (рисунок 1.11 а) с двумя последовательно соединенными RC -контурами, соответствующими внешнему пористому и внутреннему беспористому подслоям сформированного покрытия и катодную цепь (рисунок 1.11 в), содержащую индуктивность, предположительно возникающую из-за выделения водорода и / или адсорбции промежуточных продуктов реакции.

Также авторы [177] подчеркивают, что моделирование процесса формирования с использованием соответствующего количества элементов ЭЭС, позволяет оценить толщину и свойства ПЭО-покрытия в течение их формирования.

Авторами [146] для формирования ПЭО-покрытий использовалась поляризация сигналом от источника тока с длительностью анодного и катодного импульсов 0,2 и 0,3 мс соответственно (рисунок 1.12 а) и вторым сигналом при тех же длительностях анодного и катодного импульсов как у первого, но с

наложением высокочастотной составляющей со значением до 2 кГц (рисунок 1.12 б). Это позволило значительно улучшить фазовый состав, морфологию, толщину и химический состав ПЭО-покрытий. Также был изучен механизм роста и поведение антикоррозионных свойств керамикоподобных покрытий на сплаве алюминия АА2024.

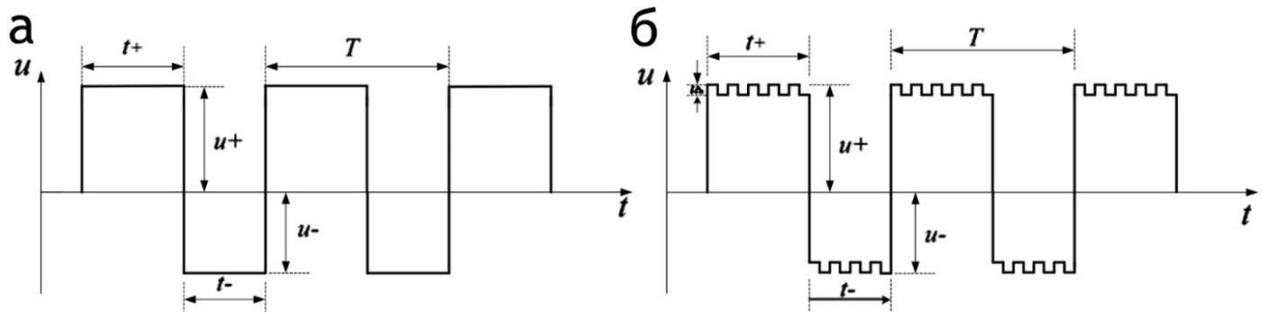


Рисунок 1.12 – Осциллограммы импульсного сигнала прямоугольной формы (а) и с наложением высокочастотной составляющей (б) [146]

СЭМ-изображения поперечных шлифов демонстрируют отсутствие сквозных пор у оксидных слоев (рисунок 1.13 а, б), сформированных в биполярном режиме со сложной прямоугольной формой сигнала ИТ [146]. РФА-спектры и данные энергодисперсного анализа свидетельствуют об идентичности элементного состава двух покрытий (рисунок 1.13 в, г).

Однако поверхностный слой, сформированный с использованием поляризующего сигнала с наложением высокочастотной составляющей на низкочастотную, содержит $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рисунок 1.13 в), о чем свидетельствует большая твердость, в сравнении с покрытиями, в фазовом составе которых обнаружен только $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рисунок 1.13 г).

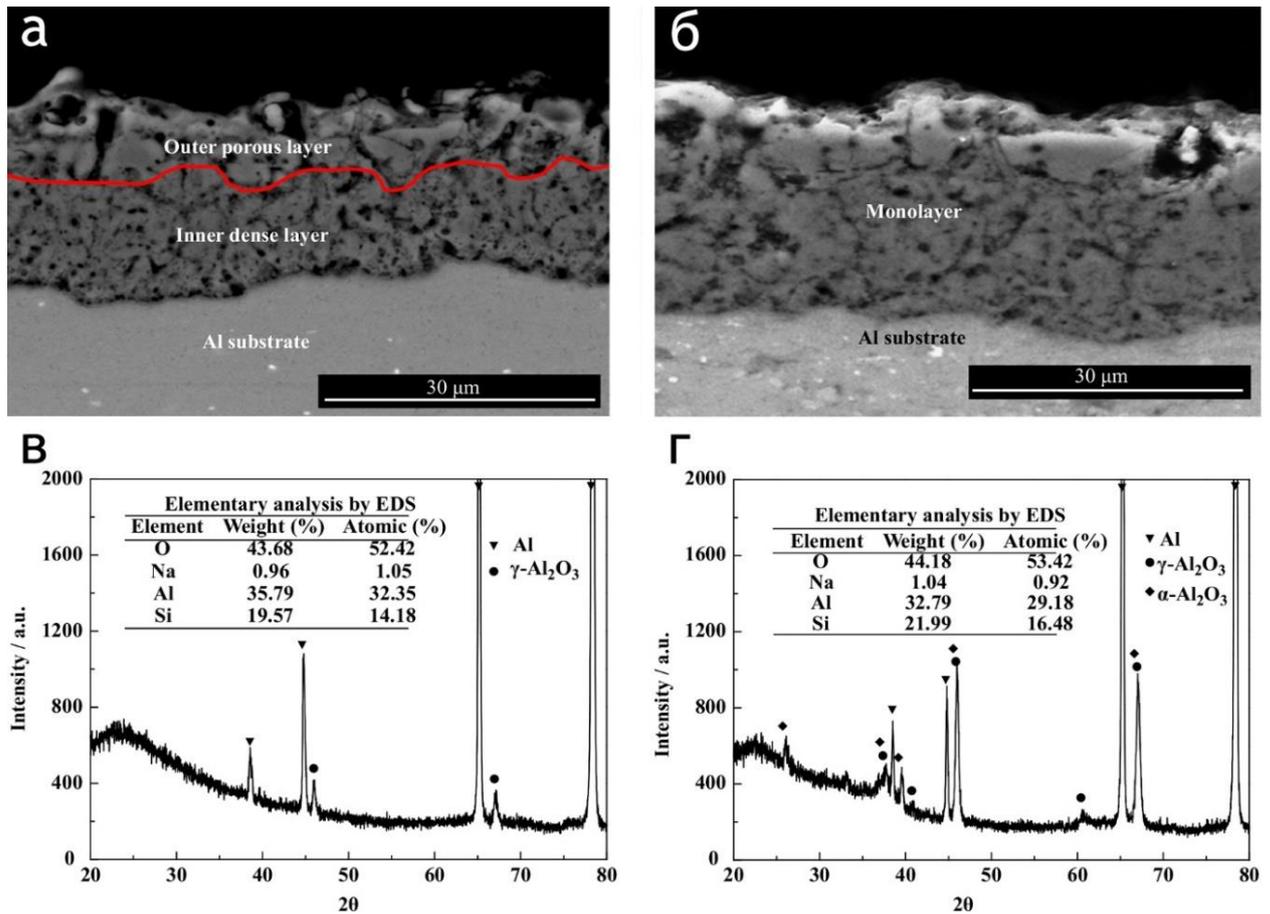


Рисунок 1.13 – СЭМ-изображения поперечных шлифов и РФА-спектры с данными энергодисперсного анализа ПЭО-покрытий, сформированных с использованием импульсного сигнала прямоугольной формы (а, в) и с наложением высокочастотной составляющей (б, г) [146]

Диаграммы Боде, снятые в 3,5 % NaCl на образцах из алюминиевого сплава, показывают значение модуля импеданса $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}} = 1,97 \cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ для ПЭО-покрытий, полученных с использованием сигнала, содержащего высокочастотную составляющую, (рисунок 1.14 б), что почти на 3 порядка выше, чем у покрытий, полученных с помощью сигнала простой прямоугольной формы (рисунок 1.14 а).

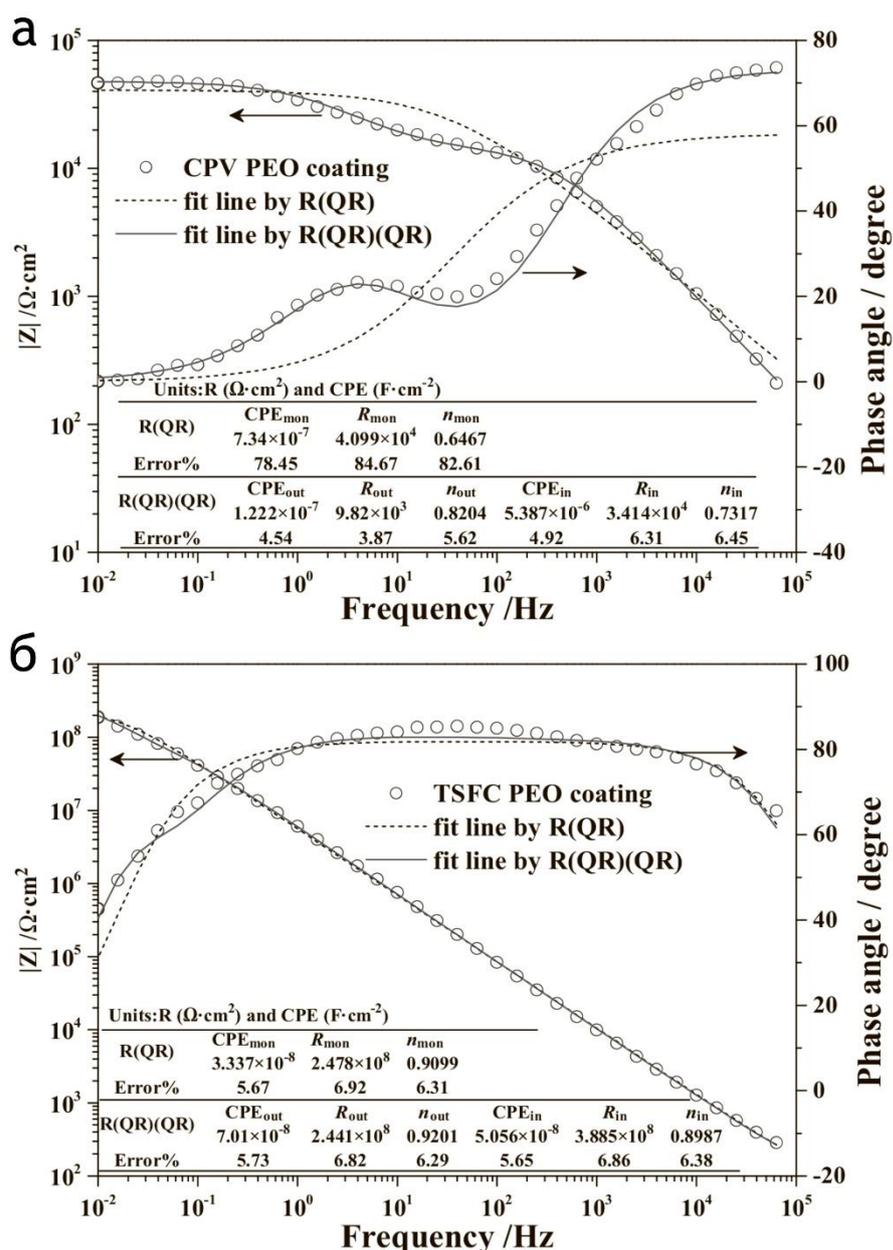


Рисунок 1.14 – Диаграммы Боде, снятые в 3,5 % NaCl, для ПЭО-покрытий, сформированных с использованием импульсного сигнала прямоугольной формы (а) и с наложением высокочастотной составляющей (б) [146]

Значение фазового угла, близко к -90° , в широком диапазоне частот для покрытий, сформированных сигналом сложной прямоугольной формы (рисунок 1.14 б), является косвенным свидетельством того, что ПЭО-покрытие обладает практически полностью изолирующим слоем с хорошими характеристиками емкости и высоким сопротивлением [146].

Выполненная авторами [173] ПЭО-обработка сплава алюминия AA7075 с использованием импульсного ИТ при $D = 20\%$ и 80% и частоте поляризующего сигнала 50 Гц и 1 кГц показала, что оксидирование при 1 кГц и $D = 20\%$ формирует более гладкое ($R_a = 0,51\text{ мкм}$) и более толстое ($14\text{--}16\text{ мкм}$) защитное покрытие, в сравнении с поверхностным слоем, полученным при $D = 80\%$ и 50 Гц . Однако в отличие от работы [146], рентгенофазовый анализ (рисунок 1.15) в составе покрытий, сформированных как при разной частоте (50 Гц и 1 кГц), так и коэффициенте заполнения (20% и 80%), не определил стабильную высокотемпературную фазу $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что можно объяснить недостаточной температурой плазмы в каналах разряда для обеспечения полиморфных переходов метастабильных форм Al_2O_3 при формировании ПЭО-слоев.

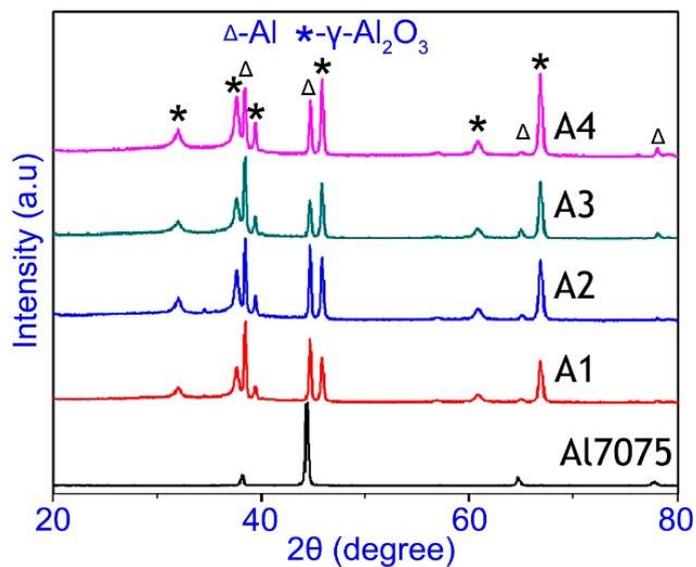


Рисунок 1.15 – Рентгенофазовые спектры для сплава Al7075 без покрытия и ПЭО-слоев, полученных при частоте 50 Гц и $D = 20\%$ (A1), 80% (A2) и при частоте 1 кГц и $D = 20\%$ (A3), 80% (A4) [173]

Авторы [178], основываясь на анализе данных оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС), выявили значительное понижение температуры плазмы микрозарядов (до 3100 К) при увеличении частоты сигнала источника тока от 50 до 500 Гц (рисунок 1.16).

Это объясняется тем, что при частоте сигнала 500 Гц, повторение подачи энергии от источника тока происходит каждые 0,4 мс, что в 10 раз меньше, чем при частоте 50 Гц (цикл подачи энергии равен 4 мс). В результате, происходит снижение суммарной энергии, что в свою очередь, уменьшает мощность и количество микроразрядов и увеличивает интенсивность охлаждения электролитом материала покрытия после гашения электрического разряда [178].

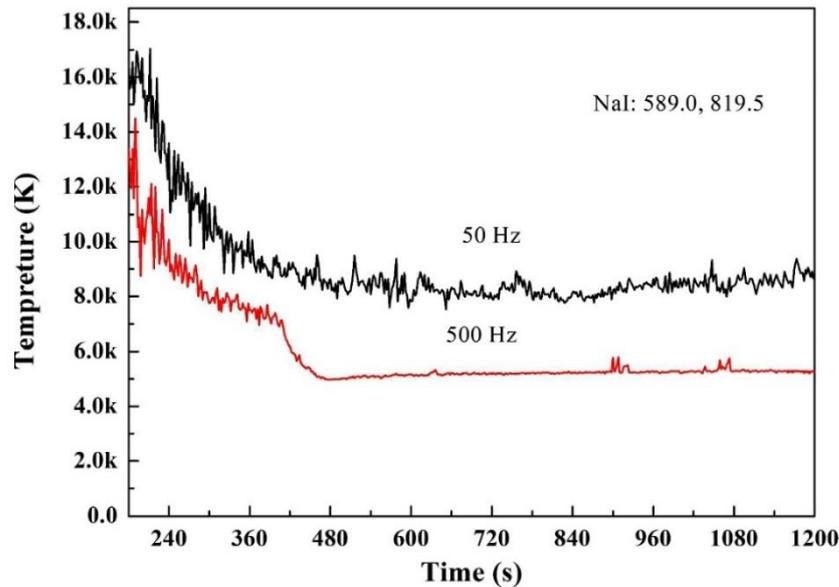


Рисунок 1.16 – Зависимости температуры плазмы микроразряда от времени ПЭО по линиям NaI и отношениям Na 589,0 нм/Li 670,8 нм для покрытий, полученных на магний-литиевом сплаве при сигнале с частотой 50 и 500 Гц [178]

В связи с этим, данные ПЭО-слои обладают низкими пористостью и шероховатостью и как следствие, высокими антикоррозионными свойствами. Однако увеличение частоты поляризующего сигнала, согласно результатам рентгенофазового анализа, приводит к уменьшению содержания кристаллического $Mg_3(PO_4)_2$ в составе ПЭО-покрытий. Рисунок 1.17 демонстрирует, что дифрактограммы для покрытий, сформированных при частоте 60 и 80 Гц, имеют значительно ниже интенсивность пиков кристаллической фазы $Mg_3(PO_4)_2$, по сравнению с поверхностными слоями,

полученными при частоте 50 Гц, а оксидный слой, полученный при частоте 100 Гц содержит только $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ в аморфном состоянии [178].

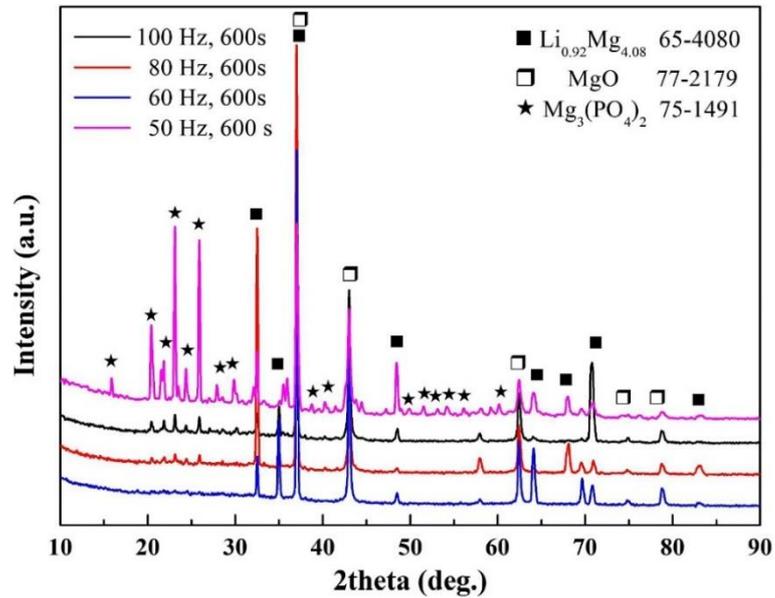


Рисунок 1.17 – Дифрактограммы для ПЭО-покрытий, сформированных на магний-литиевом сплаве при сигнале с частотой 50, 60, 80 и 100 Гц [178]

Следовательно, увеличение частоты сигнала от источника тока и в тоже время высокая интенсивность и скорость охлаждения области разрядного канала, после затухания разряда, не позволяют осуществить в полной мере переход соединений, входящих в состав покрытия, из аморфного состояния в высокотемпературное кристаллическое. Как было отмечено авторами научных статей [115, 152–156] (рассмотренных в разделе 1.5.2), для формирования оксидных покрытий, обладающих значительной микротвердостью, высокими адгезионными и трибологическими свойствами, необходимо обеспечить образование в ПЭО-слое кристаллической структуры высокотемпературных фаз оксида обрабатываемого металла или соединений при включении продуктов диссоциации компонентов электролита, которые, как правило, обладают значительно большей твердостью, чем низкотемпературные или находящиеся в аморфном состоянии фазы оксида металлов, подвергнутых ПЭО-обработке.

У сформированного ПЭО-покрытия при частоте 1 кГц и $D = 20\%$ на образце АЗ (рисунок 1.18) авторы [173] с использованием метода скретч-тестирования определили значение критической нагрузки, при которой индентор доходит до металлической подложки, равное 28,1 Н. При испытании полученного ПЭО-слоя при $D = 80\%$ значение критической нагрузки достигло меньшего значения, равное 24,9 Н, что связано с микротрещинами в ПЭО-слое, возникающие в результате протекания на поверхности чрезмерно мощных микроарядов, в сравнении с искрением в режиме оксидирования при $D = 20\%$.

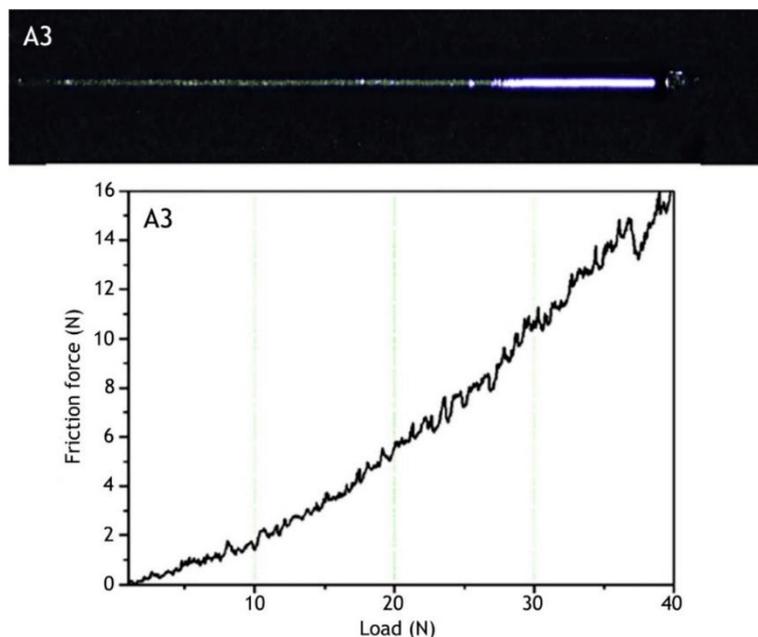


Рисунок 1.18 – Оптическая микрофотография и график зависимости силы трения от возрастающей нагрузки при проверке устойчивости к царапинам ПЭО-покрытий, полученных при частоте 1 кГц и $D = 20\%$ [173]

В этой связи можно предположить, что содержание твердых фаз в составе ПЭО-покрытий влияет в значительной степени на их микротвердость и износостойкость. Адгезия оксидного слоя к металлической подложке, как отмечается в работе [157] зависит от толщины и структуры ПЭО-покрытия.

Оксидные слои, которые выдержали большие критические нагрузки, были сформированы при более высокой частоте и обладали большей толщиной и плотностью, чем полученные при низкой частоте сигнала от источника тока.

Кроме того, меньший коэффициент заполнения поляризующего сигнала (20 %) позволил значительно снизить пористость и образование микротрещин на поверхности ПЭО-слоев, в сравнении с покрытиями, полученные при $D = 80 \%$. Это дополнительно увеличило критическую нагрузку у покрытия на образце А3 [173].

Зависимость потенциала свободной коррозии от времени нахождения образцов в 3,5 % растворе NaCl в течение 4 часов показало для всех ПЭО-покрытий более высокий потенциал, чем для сплава алюминия AA7075 без покрытия (рисунок 1.19).

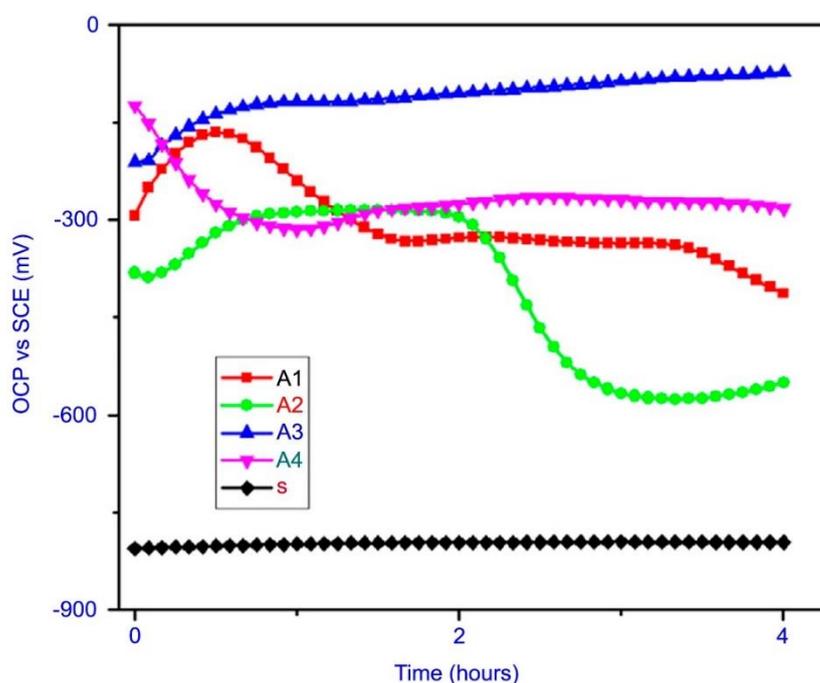


Рисунок 1.19 – Зависимости электродного потенциала в течение 4 ч, снятые в 3,5 % растворе NaCl для алюминиевого сплава AA7075 без покрытия (s) и с ПЭО-слоями, полученными при частоте 50 Гц и $D 20 \%$ (A1), $D 80 \%$ (A2) и 1 кГц и $D 20 \%$ (A3), $D 80 \%$ (A4) [173]

Изменение потенциала во времени может быть связано с наличием дефектов и пор в покрытиях, которые выступают в качестве активных центров коррозии. Однако стабильность потенциала для всех ПЭО-слоев после длительной выдержки в коррозионной среде и более высокие значения по

сравнению с образцом без покрытия указывают на стабильность продуктов коррозии для всех покрытий.

Наибольшими потенциалами коррозии обладают оксидные слои, полученные с использованием частоты сигнала 1 кГц. Однако при высокой частоте и коэффициенте заполнения сигнала, равном 80 %, в процессе формирования чрезмерное температурное воздействие мощных электрических пробоев по всей поверхности, приводило к образованию в покрытии микротрещин и пор большего размера, снижающих антикоррозионные свойства образцов, в сравнении с ПЭО-слоями, сформированными при частоте 1 кГц и $D = 20$ %. В этой связи, оксидный слой, сформированный при 1 кГц и $D = 20$ % (А3), продемонстрировал наибольший потенциал питтингообразования (-72 мВ) и большее поляризационное сопротивление ($R_{\text{п}} = 31$ кОм·см²) в сравнении с защитными покрытиями образцов А1 (-413 мВ и $20,5$ кОм·см²), А2 (-550 мВ и $12,5$ кОм·см²), А4 (-282 мВ и $27,2$ кОм·см²), а также алюминиевой подложкой (-800 мВ и $3,9$ кОм·см²) [173].

ПЭО-покрытия на сплаве алюминия АА6061 в работе [1] были сформированы с использованием источника постоянного тока, генерирующий импульсный однополярный сигнал с прямоугольной формой, который применяется на различных частотах от 50 Гц до 2 кГц и разных коэффициентах заполнения от 80 % до 10 %.

Анализ кривых напряжения на рисунке 1.20 показывает, что при коэффициенте заполнения 20 % во всем применяемом диапазоне частот сигнала (50 Гц-2 кГц), увеличение напряжение выше, чем при $D = 80$ %. Влияние коэффициента заполнения сигнала на уровень максимального напряжения авторы [1] также проверили при одной частоте сигнала 1 кГц и разных коэффициентах заполнения, равных 10, 20, 50 и 80 %.

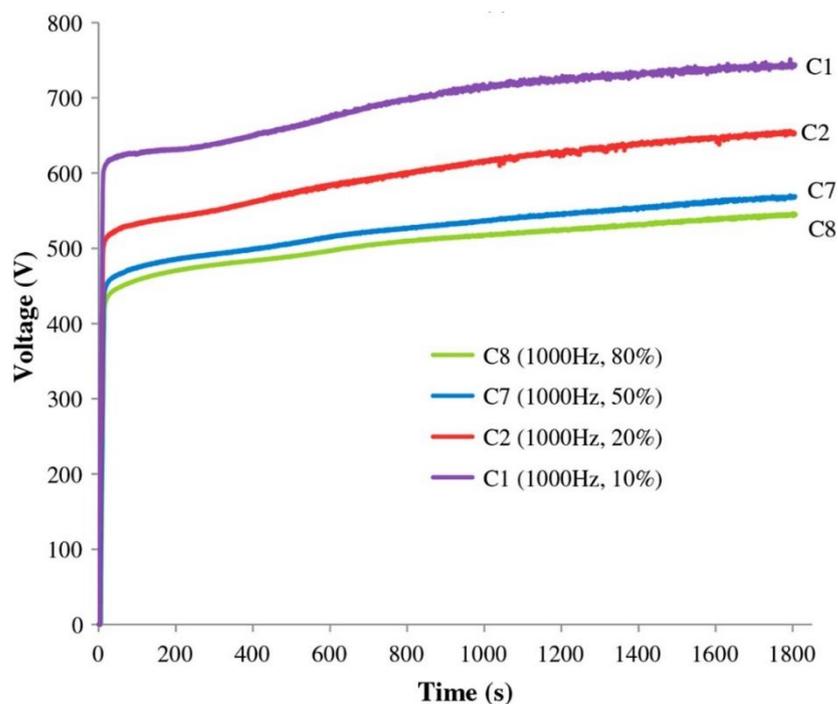


Рисунок 1.20 – Зависимость напряжения от времени оксидирования при коэффициентах заполнения от 10 % до 80 % при частоте 1 кГц [1]

При коэффициенте заполнения 80 % напряжение возникновения микрозарядов составляло 424 В, а максимальное напряжение – 532 В. Снижение D до 10 % увеличило соответствующие величины напряжений до 594 и 759 В, что в свою очередь, облегчало электрические пробои оксидного слоя и обеспечивало равномерное распределение микрозарядов по оксидируемой поверхности образцов (рисунок 1.21).

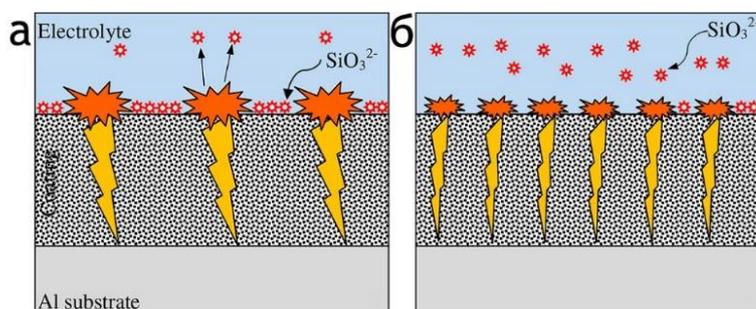


Рисунок 1.21 – Схематические диаграммы, показывающие влияние характеристик микрозаряда на распределение кремния на поверхности образцов с ПЭО-покрытием, формируемым с большим (а) и меньшим (б) коэффициентом заполнения [1]

Поэтому увеличение пространственной плотности искрения при низком D в большей степени способствовало равномерному распределению элементов, входящих в состав ПЭО-покрытий, по его поверхности [1].

Данный вывод подтверждается анализом ЭДС-карт распределения алюминия и кремния по поверхности ПЭО-покрытий, полученных при частоте равной 2 кГц и коэффициентах заполнения 20 % и 80 % поляризующего сигнала (рисунке 1.22).

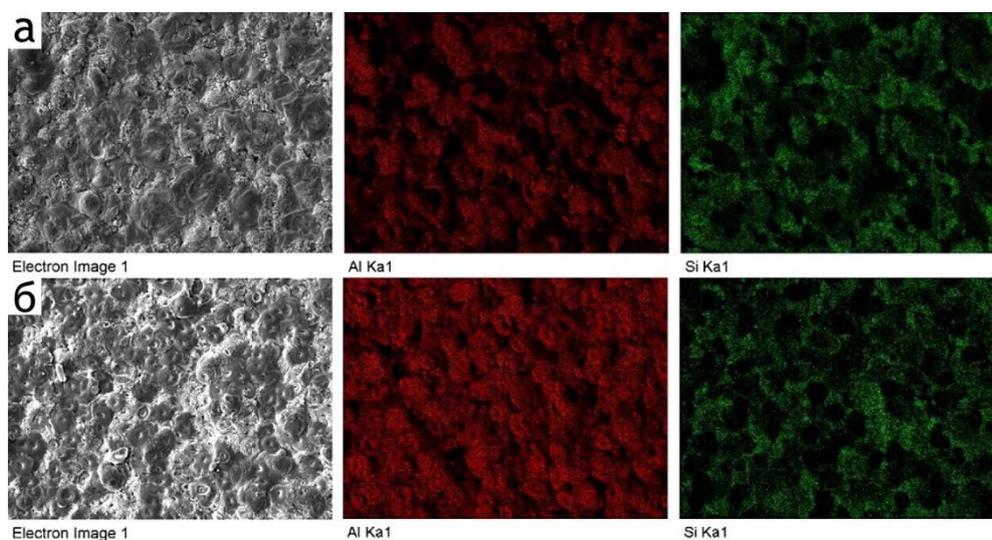


Рисунок 1.22 – Распределение элементов по поверхности образцов с ПЭО-покрытиями, сформированными при частоте равной 2 кГц и коэффициентах заполнения сигнала 80 % (а) и 20 % (б) [1]

Более низкий коэффициент заполнения поляризующего сигнала (20 %), согласно представленному картированию (рисунок 1.22 б), способствовал как более равномерному распределению кремния, так и большей концентрации алюминия на поверхности ПЭО-слоев, чем при $D = 80$ % (рисунок 1.22 а). В тоже время, концентрация кремния незначительно увеличивается при высоком коэффициенте заполнения. Следовательно, в сравнении с $D = 80$ %, при $D = 20$ % интенсивность микрозарядов значительно меньше, что, по мнению авторов [1], приводит к большему вкладу продуктов окисления алюминиевой подложки в состав ПЭО-слоев, чем компонентов из электролита.

В работе [174] были определены оптимальные параметры режима ПЭО для магниевого сплава AJ62, при которых удалось сформировать плотные оксидные слои и достичь общей толщины покрытия 110 мкм. Авторы пришли к выводу, что темпы роста внешних и внутренних слоев оксида зависят от параметров оксидирования. Образование оксидной пленки на поверхности магниевого сплава AJ62 является результатом комбинации трех процессов: 1) разрядные процессы, в результате которых подложка расплавляется, выходит через каналы и быстро охлаждается на границе раздела поверхность/электролит, 2) частичное разрушение наружного слоя из-за сильных разрядов и 3) процесс диффузии. Авторы [3, 27] использовали комбинацию моно- и биполярных режимов в одном процессе для достижения значительного улучшения качества покрытия. По их мнению, катодная составляющая в данном случае восстанавливает повреждения оксидного слоя, образуемые в результате протекания анодного тока. В работе [146] сообщается, что в процессе ПЭО с использованием модуляции формы импульса происходит образование более компактного и плотного покрытия с более высокой коррозионной стойкостью. Интересные результаты получены в работе [12], где оксидирование проводили с использованием биполярного сигнала прямоугольной формы при $D = 50\%$ и частоте 50 Гц с предварительным анодированием в серной и фосфорной кислотах. Результаты исследования показали положительное влияние стадии анодирования на энергетическую эффективность контролируемого процесса ПЭО алюминиевых сплавов (AA1050, AA6082 и A356). Анодные пленки позволили снизить потребление энергии до 57 % на формирование ПЭО-покрытий и твердость их увеличилась на 35–40 % по сравнению с оксидными слоями, полученными на подложке без предварительного анодирования.

Как отмечено в [3, 21, 27, 174], коэффициент заполнения поляризующего сигнала существенно влияет на морфологию, химический состав и распределение химических элементов по поверхности сформированных покрытий. Прямоугольная форма импульсов по сравнению с формой усеченной синусоиды [21] при оксидировании технически чистого титана обеспечивает

снижение общего потребления энергии в процессе плазменного электролитического оксидирования в 2 раза и более высокую плотность оксидных слоев, вследствие чего сформированные при этом покрытия обладают значительно увеличенной коррозионной стойкостью [21].

Исследования влияния коэффициента заполнения короткоимпульсного поляризующего сигнала на морфологию, химический состав и защитные свойства формируемых оксидных покрытий начались недавно, поэтому обнаружено небольшое количество публикаций, авторы которых использовали источник тока (ИТ), позволяющий создавать сигнал с частотой до 3 кГц [175]. Существует предположение, что использование ИТ, создающего поляризующий сигнал с длительностью импульса до 5 мкс (200 кГц) позволит значительно снизить пористость покрытий и улучшить их защитные, в том числе антикоррозионные свойства. Дополнительным преимуществом использования короткоимпульсного ИТ называют возможность увеличения мощности микрозаряда при сокращении длительности его воздействия. Это позволит формировать высокотемпературные фазы оксидов, что обычно приводит к повышению защитных свойств покрытия [177].

Следовательно, частота и коэффициент заполнения поляризующего сигнала существенно влияют (наряду с природой обрабатываемого сплава и химическим составом электролита) на свойства ПЭО-покрытий. Общее наблюдение заключается в том, что уменьшение длительности импульса может положительно влиять на свойства покрытий.

1.6 Анализ литературных данных и постановка цели исследования

Исходя из анализа литературных данных, можно сделать вывод о том, что, несмотря на многообразие способов формирования гидрофобных и супергидрофобных поверхностей на магниевых и алюминиевых сплавах, данные подходы и методы не обеспечивают стабильный эффект гидрофобности сформированных покрытий, а также долговременной их защиты от коррозии и механических повреждений.

Проведенный литературный поиск выявил большое количество исследований, посвященных влиянию различной конфигурации поляризующего сигнала на формирование и свойства ПЭО-покрытий. Однако остается открытым вопрос о влиянии коэффициента заполнения поляризующего сигнала на формирование ПЭО-покрытий с использованием источников тока, генерирующих импульсы длительностью менее 10 мкс.

В связи с вышеизложенным представляется целесообразным исследование механизма формирования защитных гидрофобных и супергидрофобных покрытий с использованием метода плазменного электролитического оксидирования на сплавах магния и алюминия, что позволит значительно увеличить антикоррозионные и механические свойства обрабатываемых материалов.

Для достижения указанной цели необходимо:

- Разработать устойчивые электролитические системы, обеспечивающие образование покрытий с высокими коррозионными характеристиками.
- Разработать режимы формирования защитных гидрофобных покрытий на сплавах магния и алюминия.
- Установить взаимосвязь между условиями формирования покрытий при использовании поляризующих импульсов длительностью менее 10 мкс и рентгенофазовым, химическим составом, морфологией, электрохимическими и механическими свойствами поверхностных слоев на металлах и сплавах.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика используемых материалов

2.1.1 Подготовка образцов

В работе использовали образцы, представляющие собой прямоугольные пластины из сплава алюминия АМг3, принадлежащего системе Al–Mg–Mn–Si (масс. %: Mg 3,2–3,8; Si 0,5–0,8; Mn 0,3–0,6; Fe 0,5; Zn 0,20; Cu 0,10; Ti 0,10; Al – остальное) и магниевого сплава МА8 системы Mg–Mn–Ce (масс. %: Mn 1,5–2,5; Ce 0,15–0,35; Mg – остальное). Предварительная подготовка заключалась в механической обработке наждачной бумагой различной зернистости до 15 мкм и промывке деионизированной водой. Затем промывали этиловым спиртом высокой чистоты и сушили теплым воздухом.

2.1.2 Изготовление металлографических шлифов

Для изготовления металлографических шлифов применяли холодную заливку при помощи импрегнатора Erovac (Германия) с использованием акриловой смолы ViaFix. Также шлифы изготавливали с применением горячего прессования под давлением 270 МПа и температуре 180 °С с применением акриловых полимерных смол на приборе Metapress-M (Metkon, Турция). Прецизионную резку полученных изделий осуществляли диском с алмазным напылением на отрезном станке Micracut 125 (Metkon, Турция), с постоянной подачей охлаждающей жидкости. Применение прецизионной резки позволяет исключить стадию шлифовки образцов с применением шлифовальной бумаги различной степени зернистости и перейти сразу к стадии полировки. Полировку производили на станке Gripo 1V с автоматической головкой Forcimat (Metkon, Турция), с помощью которой можно поддерживать постоянное давление на образец в течение процесса шлифовки / полировки. Полировку образцов проводили на диске MD-Largo с использованием 9 мкм алмазной суспензии, а затем на MD-Mol и MD-Nap дисках с использованием 3 и 1 мкм алмазных суспензий соответственно.

2.1.3 Подготовка электролитов

Формирование ПЭО-слоев на сплаве алюминия АМг3 для последующего нанесения на их поверхность ГФ агента проводили в тартратсодержащем электролите: 0,6 г/л NaF, 20 г/л $C_4H_4O_6K_2 \cdot 0,5H_2O$.

Формирование ПЭО-слоев на сплаве магния МА8 для последующего нанесения на их поверхность гидрофобного агента проводили в электролите, содержащем 5 г/л NaF и 15 г/л $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ [179].

Основываясь на положительных результатах ранее проведенных исследований [26, 152] для формирования ПЭО-покрытий в различных режимах с использованием короткоимпульсного источника тока на алюминиевом сплаве АМг3 был выбран электролит, содержащий: 0,6 г/л NaF, 5 г/л $C_4H_4O_6K_2 \cdot 0,5H_2O$, 10 г/л $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, 10 г/л $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ и 10 г/л $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ [30].

2.2 Формирование покрытий

2.2.1 Установка ПЭО

Для проведения плазменного электролитического оксидирования использовали два ИТ: транзисторный [21], обеспечивающий подачу на обрабатываемый образец поляризующих импульсов длительностью 5 мкс и управление паузами между ними для достижения требуемых значений коэффициента заполнения, и тиристорный реверсивный агрегат ТЕР4–100/460Н–2–2УХЛ4 номинальной мощностью 100 кВт, способный стабильно подавать на обрабатываемый образец импульсы с длительностью 3,3 мс.

Запись амплитудных значений тока и напряжения, регистрируемых электронными датчиками установки ПЭО, и определение параметров отдельных импульсов осуществляли с интервалом 0,5 мкс с помощью программного обеспечения автоматизированной системы управления и контроля ПЭО (рисунок 2.1). Для анализа формы и длительности импульсов использовали программное обеспечение PowerGraph (ООО «ДИСофт», Россия).

Представленная программой форма импульса позволяет с большой точностью рассчитать энергию, затраченную на формирование ПЭО-покрытий.

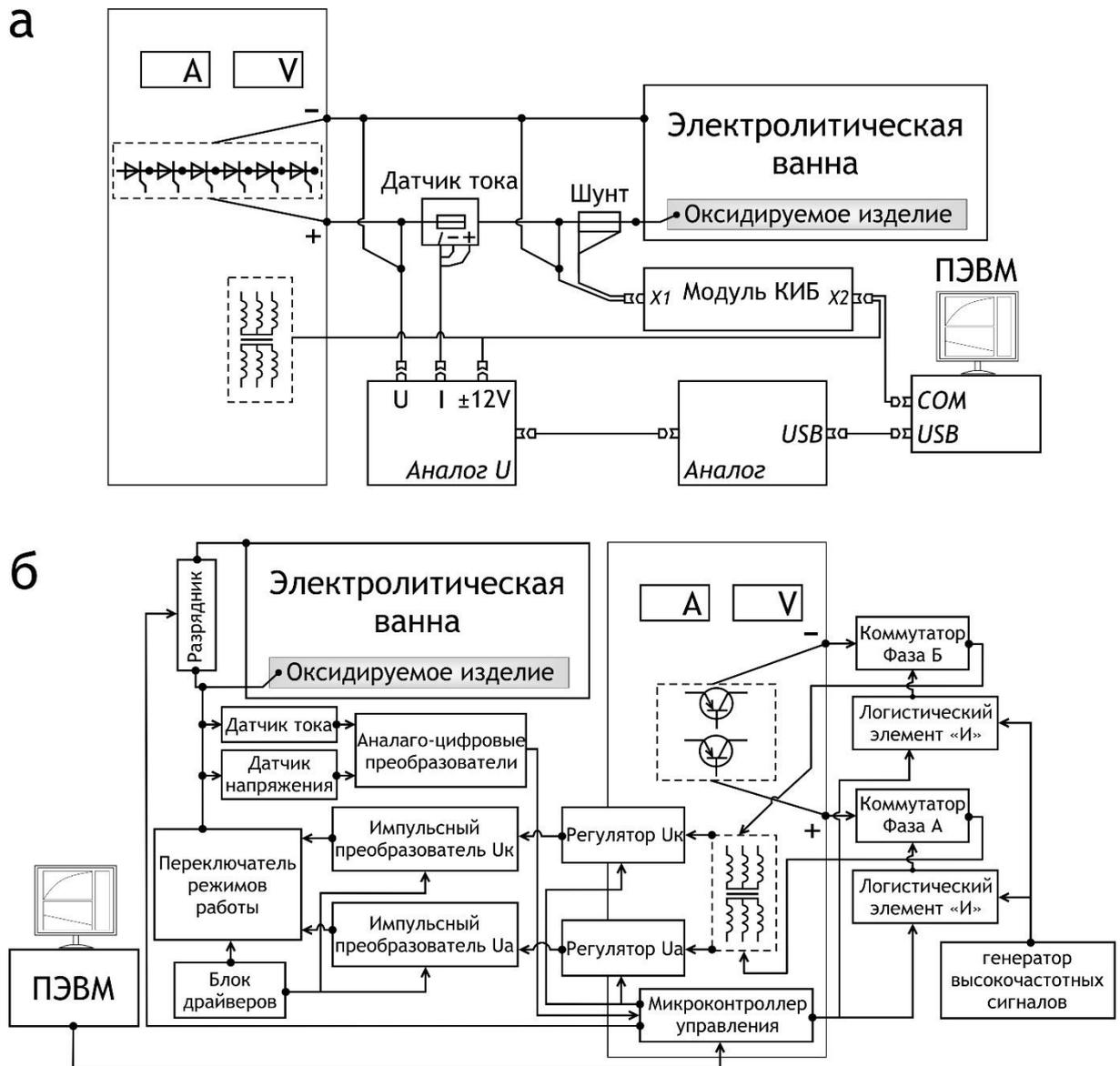


Рисунок 2.1 – Принципиальные схемы установок для проведения плазменного электролитического оксидирования, включающих тиристорный (а) и транзисторный (б) источники тока

Управление процессом ПЭО и измерение электрических параметров осуществлялись автоматизированной системой управления и контроля (АСУиК). АСУиК представляет собой программно-аппаратную систему, предназначенную для сопряжения компьютера с тиристорным и транзисторным

источниками тока посредством контрольно-измерительного блока, датчиков и программного обеспечения. АСУиК обеспечивает возможность задания и контроля параметров технологического процесса, ведения базы данных экспериментов (и их расширенных протоколов), создания отчетов.

Электролитическая ячейка (рисунок 2.2) представляла собой сосуд из химически стойкого пластика или нержавеющей стали, снабженный механической или магнитной мешалкой и термометром. Температуру электролита поддерживали в заданном интервале с помощью холодильника из нержавеющей стали (используемого также в качестве противоэлектрода) с водяным охлаждением.

Во время процесса оксидирования заданную температуру электролита поддерживали с помощью ChillerSmart H150-3000 (LabTech Group, Великобритания).

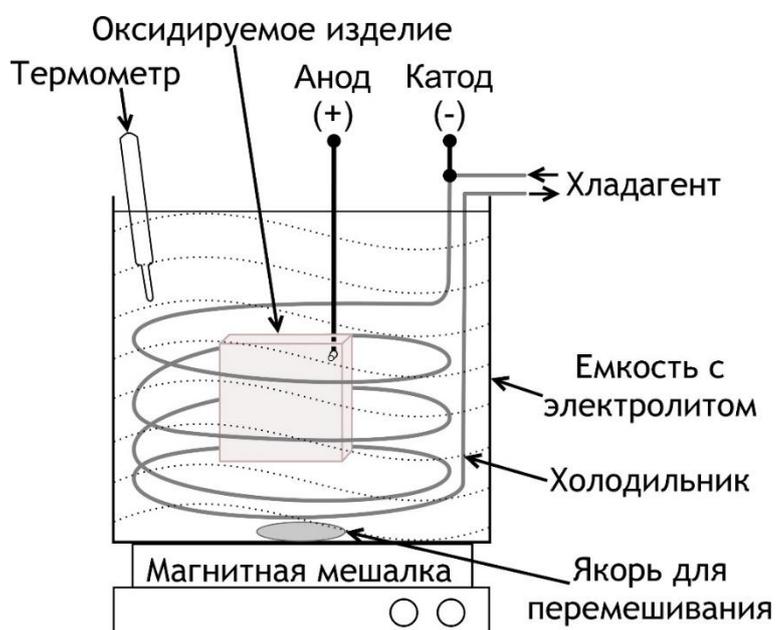


Рисунок 2.2 – Схема электролитической ячейки

Установки с данными источниками тока позволяют проводить обработку образцов в условиях как анодной (монополярной), так и анодно-катодной (биполярной) поляризации при возможности изменения амплитуды и длительности анодного и катодного сигналов.

2.2.2 Формирование композиционных ГФ и СГФ покрытий

ПЭО-покрытие на сплаве алюминия АМгЗ, в дальнейшем служащее слоем для нанесения гидрофобного агента, формировалось в монополярном гальваностатическом режиме в течение 150 с. Оксидирование образцов из сплава магния МА8 проводили в биполярном режиме в течение 600 с. В анодной составляющей напряжение увеличивалось от 30 до 300 В со скоростью 0,45 В/с, катодная компонента была потенциостатически зафиксирована на значении 30 В. Отношение длительности анодного периода поляризации к катодному было равно 1. Частота поляризующих импульсов составляла 300 Гц.

Дальнейшие процедуры заключались в увеличении числа хемосорбционно-активных центров на поверхности ПЭО-покрытия [6], поскольку достижение гидрофобного и супергидрофобного состояния поверхностного слоя обусловлено определенным уровнем концентрации ОН-групп на поверхности, определяющих интенсивность хемосорбции гидрофобного агента метокси- $\{3-[(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8\text{-пентадекафтороктил)окси}]пропил\}$ -силана (MAF). Следовательно, кипячение в течение 60 мин покрытий на алюминиевом сплаве в бидистиллированной воде и ПЭО-слоев на магниевом сплаве МА8 в растворе $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ в течение 15 мин, должно улучшить хемосорбцию за счет увеличения концентрации ОН-групп, то есть за счет повышения поверхностной плотности хемосорбционно-активных мест.

Для оценки влияния условий осаждения ГФ агента на поверхность предварительно сформированного ПЭО-покрытия, образцы сплава алюминия АМгЗ были разделены на две группы. Образцы в первой группе не подвергались дополнительной обработке, а во второй группе перед формированием СГФ слоя были обработаны кипячением в бидистиллированной воде в течение 60 мин.

Перед обработкой ГФ агентом, кипяченые и без кипячения образцы алюминиевого и магниевых сплавов помещали в камеру ProCleaner (BioForce, США) на 50 мин, в которой их обрабатывали УФ-излучением в среде озона [181],

что обеспечивало очистку поверхности и увеличение числа хемосорбционно-активных центров.

Гидрофобное покрытие было образовано в результате осаждения гидрофобного слоя из раствора МАФ в безводном декане на поверхность ПЭО-покрытия, предварительно обработанного УФ-излучением. Образец погружали в 2 % раствор гидрофобного агента в 99 % декане на 2 ч, после чего промывали один раз в ультразвуковой ванне в 99,9 % этиловом спирте и три раза в дистиллированной воде в течение 5 мин (рисунок 3.1).

Супергидрофобные композиционные покрытия формировали на предварительно обработанных УФ-излучением поверхностях ПЭО-покрытий путем их обработки в дисперсии, содержащей гидрофобный агент, наночастицы SiO_2 в декане. Гидрофобный агент уменьшает свободную энергию поверхности материала и обеспечивает химическую связь между наночастицами в агрегатах, а также между наночастицами и ПЭО-слоем за счет трех реакционноспособных концевых группы $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$.

2.3 Методы исследования поверхности

2.3.1 Исследование состава и морфологии покрытий

Для исследования состава покрытий образцы после ПЭО подвергались комплексному исследованию методами рентгенофазового, рентгенофлуоресцентного и энергодисперсионного анализа.

Рентгенофазовый анализ (РФА) поверхностных слоев проводили с помощью автоматического рентгеновского дифрактометра D8 Advance с CuK_α -излучением (Bruker, Германия). При съемке использовалась классическая фокусировка по геометрии Брегга-Брентано в интервале углов 2θ от 10° до 80° с шагом сканирования $0,02^\circ$ и временем экспозиции 1 с в каждой точке.

Для проведения исследований методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) поверхностных слоев использовалась система сверхвысокого вакуума с полусферическим энергоанализатором PNOIBOS-150, источником He (I)/He (II) - излучения и рентгеновским монохроматором (SPECS,

Германия). Измерения проводились при давлении $5 \cdot 10^{-7}$ Па с использованием источника Mg K α с энергией 1253,6 эВ. Ионный источник использовался для травления поверхности образцов в течение 5 мин. пучком Ar⁺ с энергией 5000 эВ в режиме сканирования. В результате проведения данной процедуры удалялось примерно 30 нм поверхностного слоя. Ошибка определения энергий связи составляла менее 0,1 эВ, а относительной интенсивности пиков у РФЭС-спектрах не превышала 5 %.

Микрофотографии поверхности образцов получены на электронном микроскопе Zeiss EVO 40 (Carl Zeiss Group, Германия). Поперечные сечения ПЭО-покрытий исследованы на Zeiss Gemini Sigma 300 VP (Carl Zeiss Group, Германия) при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Элементный состав покрытий был исследован при помощи энергодисперсионных анализаторов INCA x-act (Oxford Instruments, США) и X-MAX^N 80 (Oxford Instruments plc, Великобритания). Управление и обработку ЭДС-данных осуществляли с использованием систем микроанализа INCA Energy SEM и Aztec 3.0 Sp2.

2.3.2 Исследование пористости и шероховатости покрытий

Пористость ПЭО-покрытий определяли при анализе СЭМ-изображений поверхности, а также поперечных сечений исследуемых покрытий с использованием программного обеспечения ImageJ 1.50v (National Institutes of Health, США).

Шероховатость поверхности измеряли при помощи профилометра MetekSurtronic 25, по 5 участкам поверхности. Полученные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения TalyProfileLite.

2.3.3 Электрохимические исследования

Электрохимические свойства образцов исследовали методами потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии. Измерения проводили в трехэлектродной ячейке, подключенной

к установке VersaSTAT MC (Ametek, PAR, США) под управлением программного обеспечения VersaSTUDIO. В качестве электролита применяли 3 % водный раствор NaCl. Электродом сравнения служил каломельный электрод сравнения, заполненный насыщенным раствором KCl. Рабочая площадь образца составляла 1 см². Для достижения электрохимического равновесия образцы предварительно выдерживали в электролите в течение 60 мин.

Потенциодинамические измерения выполняли со скоростью развертки 1 мВ/с. Анализ поляризационных кривых производился в программе CorrView (Scribner Associates Inc., США). Коррозионные характеристики покрытий рассчитывали из поляризационных кривых с использованием алгоритма Левенберга–Марквардта, позволяющего с наименьшей погрешностью описать экспериментальные данные в области тафелевской зависимости уравнением

$$I = j_k \left(10^{\frac{E-E_k}{\beta_a}} + 10^{\frac{E-E_k}{\beta_c}} \right), \quad (2.1)$$

определяя значения потенциала коррозии E_k , плотности тока коррозии j_k и углов наклона катодного и анодного участков поляризационной кривой β_a и β_c . Используя последние значения по формуле (2.2) рассчитывали коэффициент Штерна-Гири (B):

$$B = \beta_a \beta_c / 2,3(\beta_a + \beta_c). \quad (2.2)$$

Значение поляризационного сопротивления (R_p) определялось как обратная величина по наклону зависимости I от E , записанной при потенциодинамической поляризации в диапазоне потенциалов $E_k \pm 0,015$ В при скорости развертки 0,167 мВ/с, в отдельном эксперименте.

При проведении импедансных измерений использовался синусоидальный сигнал амплитудой 10 мВ. Спектр записывался при значении потенциала свободной коррозии в диапазоне частот от 1 МГц до 0,01 Гц, с логарифмической разверткой 7 и 10 точек на декаду. Обработка экспериментальных импедансных спектров и расчет параметров элементов эквивалентных электрических схем, моделирующих механизм переноса заряда на границе раздела электрод/электролит производились с использованием программы ZView

(Scribner Associates Inc., США). При моделировании электрохимического поведения образцов, вследствие высокой неоднородности ПЭО-слоев, использовали элемент *CPE* вместо идеальной емкости. Импеданс элемента *CPE* рассчитывался по формуле (2.3):

$$Z_{CPE} = 1/[Q(\omega j)^n], \quad (2.3)$$

где ω – угловая частота ($\omega = 2\pi f$), j – мнимая единица, n и Q – экспоненциальный коэффициент и независимая от частоты константа соответственно. Когда $n = 0$ и 1 , физический смысл Q становится классическим элементом проводимости ($1/R$) и емкости (C) соответственно. Значения Q_1 и Q_2 пропорциональны толщине покрытия и толщине внутреннего беспористого подслоя, находящегося в непосредственной близости с подложкой, соответственно.

2.3.4 Определение микротвердости и упругопластических свойств оксидных слоев

Значения механических характеристик (микротвердость, модуль Юнга) материала покрытий определяли с помощью динамического ультрамикротвердомера (Dynamic Ultra Micro Hardness Tester DUN–W201, Shimadzu, Япония). Расчет параметров и сравнительный анализ упругопластических свойств покрытий проводили с помощью программного обеспечения Shimadzu DUN analysis Application v. 2.10.

В качестве индентора использовалась трехгранная алмазная пирамида Берковича с углом при вершине 115° . Формула (2.4) для определения микротвердости (H):

$$H = \frac{\alpha \times L}{d^2}, \quad (2.4)$$

где L – прилагаемое усилие (мН), d – глубина проникновения индентора в образец (мкм), α – константа, зависящая от формы индентора. Для пирамиды Берковича $\alpha = 37,838$.

2.3.5 Исследование адгезионных характеристик покрытий

Адгезионные характеристики покрытий оценивали с помощью установки Revetest-RST (CSM Instruments, Швейцария). Исследование адгезии царапанием проводили на закрепленных образцах путем определения критических нагрузок, характеризующих разрушение исследуемого материала под воздействием алмазного индентора, представляющего собой конический наконечник (типа Роквелла) с радиусом закругления 200 мкм. В процессе испытаний осуществлялась регистрация силы трения, коэффициента трения и глубины проникновения индентора, а также при помощи установленного у основания индентора 150 кГц пьезоэлектрического преобразователя SE 150-M (Dunegan Engineering Company) очень точно фиксировались колебания (акустическая эмиссия (АЭ)), возникающие от разрушения материала. Диапазон частот канала АЭ составлял от 100 кГц до 1 МГц, что позволяло не улавливать окружающие шумы или механические колебания скретч-тестера.

Путем сопоставления фотографий царапины и фиксируемых параметров были определены критические нагрузки, при которых появлялись следующие следы разрушения: Lc_2 – отслоение (появление шевронных трещин) на треке царапины ПЭО-покрытия от металлической подложки, Lc_3 – процарапывание ПЭО-покрытия до металла [182].

2.3.6 Трибологические испытания

Трибологические испытания проводили на автоматизированной машине трения Tribometer (CSM Instruments, Швейцария) по схеме испытания «шар–диск». В качестве контртела был выбран шар диаметром 10 мм из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд). Все исследования проводились в режиме сухого трения на воздухе при температуре 25 °С и нагрузке 10 Н, линейная скорость вращения была равна 50 мм/с. Площадь поперечного сечения дорожки износа после трибологических испытаний оценивали с помощью прецизионного контактного профилометра MetekSurtronic 25.

2.3.7 Измерение смачиваемости образцов

Смачиваемость для различных видов покрытий исследовали на приборе DSA100 (KRÜSS, Германия). Для оценки смачивающих свойств локализованной области на твердой поверхности использовали метод сидячей капли. В качестве рабочей среды служил 3 % раствор хлорида натрия. Объем капли составлял 6–10 мкл. На каждом образце измерения проводили по 5 точкам, после чего рассчитывали среднее значение и погрешность. Для расчета угла смачивания использовали метод Юнга–Лапласа, учитывающий гравитационное искажение контура капли жидкости под действием собственного веса [23, 183]. В соответствии с уравнением Юнга (2.5), существует взаимосвязь между краевым углом θ_0 , поверхностным натяжением жидкости σ_l , межфазным натяжением σ_{sl} между жидкостью и твердым телом и свободной энергией твердой поверхности σ_s :

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cos \theta_0. \quad (2.5)$$

В соответствии с уравнением Юнга–Лапласа (2.6) в случае отличной от шара поверхности жидкости, существует взаимосвязь между радиусами кривизны r_1 и r_2 , поверхностным натяжением σ и давлением Лапласа p :

$$p = \sigma(1/r_1 + 1/r_2). \quad (2.6)$$

У сидячей капли, находящейся под действием силы тяжести, радиус кривизны зависит от гидростатического давления и веса жидкости. В то же время изменение радиусов кривизны поверхности зависит и от объема капли. С помощью метода Юнга–Лапласа, который моделирует форму покоящейся капли, параметры системы уравнений рассчитываются с помощью численного анализа. Для измерения угла смачивания находится точка пересечения моделируемого контура с базовой линией (трехфазная точка).

Еще одной важной характеристикой гидрофобных и супергидрофобных поверхностей, вследствие их высокой неоднородности и многомодальной шероховатости, является гистерезис контактного угла на границе раздела твердое тело/жидкость (рисунок 2.3 а).

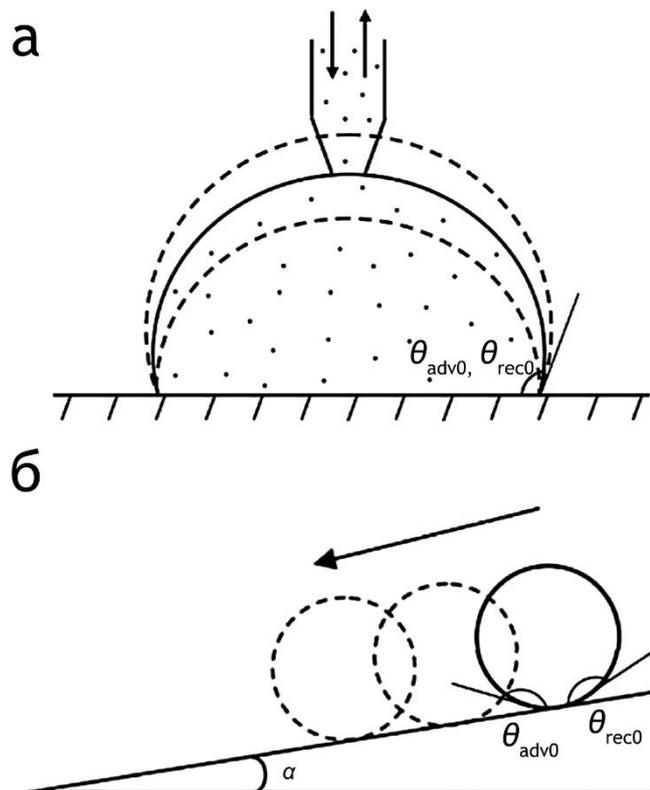


Рисунок 2.3 – Поведение формы капли при добавлении или удалении жидкости, контактирующей с шероховатой поверхностью (изменяющиеся углы натекания (θ_{adv0}) и оттеkania (θ_{rec0}) жидкой фазы) (а) и профиль наклонной поверхности (капля скатывается под углом наклона α) (б) [184]

Отмечено, что увеличение статического контактного угла до значений супергидрофобной поверхности (приближающихся к 180°) приведет к уменьшению гистерезиса [184].

В случае составной границы раздела твердое тело/жидкая среда и жидкость/воздух применяется уравнение Касси–Бакстера (2.7), описывающее зависимость контактного угла (θ_0) от коэффициента шероховатости поверхности (R_f) [185].

$$\cos \theta = R_f \cos \theta_0 - f_{LA} (R_f \cos \theta_0 + 1) \quad (2.7)$$

Исходя из формулы (2.7), разность косинусов углов натекания (θ_{adv0}) и оттеkania (θ_{rec0}) связана с разницей косинусов для номинально гладкой поверхности, поскольку:

$$\cos\theta_{\text{adv}} - \cos\theta_{\text{rec}} = R_f(1 - f_{\text{LA}})(\cos\theta_{\text{adv}0} - \cos\theta_{\text{rec}0}) + H_r. \quad (2.8)$$

Первое слагаемое в правой части уравнения (2.8), которое соответствует внутреннему гистерезису краевого угла гладкой поверхности, пропорционально доле площади контакта на границе раздела твердое тело/жидкость. Второе слагаемое H_r выражает эффект шероховатости поверхности, который равен общему периметру неровности на единицу площади [186]. Анализ формул (2.7) и (2.8) показывает, что увеличение $f_{\text{LA}} \rightarrow 1$ приводит к увеличению контактного угла ($\cos\theta \rightarrow -1$, $\theta \rightarrow \pi$) и уменьшению гистерезиса контактного угла ($\cos\theta_{\text{adv}} - \cos\theta_{\text{rec}} \rightarrow 0$). Когда же контактный угол большой ($\cos\theta \approx (-1 + (\pi - \theta)^2 / 2)$, $\sin\theta \approx \theta - \pi$) и гистерезис контактного угла мал ($\theta_{\text{adv}} \approx \theta \approx \theta_{\text{rec}}$), будет наблюдаться предельный случай очень малой доли контакта твердого тела с жидкостью под каплей [187].

На практике гистерезис угла контакта (или динамический угол контакта) может быть рассчитан с использованием разницы между углами натекания ($\theta_{\text{adv}0}$) и оттекания ($\theta_{\text{rec}0}$) капли на исследуемой поверхности [188].

Как правило, малый гистерезис контактного угла обуславливает очень низкий угол скатывания – угол, на который поверхность может быть наклонена для скатывания капель воды (рисунок 2.3 б) [187, 189–191]. Также отмечено, что в случае многомодального рельефа поверхности значения угла скатывания будут хорошо коррелировать со значениями гистерезиса контактного угла [186].

В этой связи для определения динамического контактного угла на исследуемых ПЭО, ГФ и СГФ покрытиях использовали метод наклона рабочего стола с закрепленным на нем исследуемым образцом. При помощи микрошприца с тефлоновой иглой аккуратно сажали каплю объемом 10 мкл, после чего под программным управлением проводили наклон приборного стола со скоростью 0,5 %/с. Во время наклона отслеживали положения и форму капли при помощи оптических фотографий, сделанных в процессе наклона с частотой кадра 0,1 с. По снимку, на котором фиксировали начало скатывания капли, определяли соответствующий угол наклона поверхности. На каждом покрытии измерения

проводили на 5 разных участках площади образцов, далее рассчитывали среднее значение и погрешность.

ГЛАВА 3 ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ПЭО И ОСАЖДЕНИЕМ ГИДРОФОБНОГО АГЕНТА

ПЭО-покрытие на сплаве алюминия АМг3, в дальнейшем служащее базовым слоем для нанесения гидрофобного агента, формировалось в монополярном гальваностатическом режиме при плотности тока $1,45 \text{ А/см}^2$ в течение 150 с. Частота поляризующих импульсов составляла 300 Гц, коэффициент заполнения равен 50 %. Процесс оксидирования завершали при амплитудном напряжении 330 В [17]. Схематическое представление процесса формирования ГФ и СГФ покрытий представлено на рисунке 3.1.

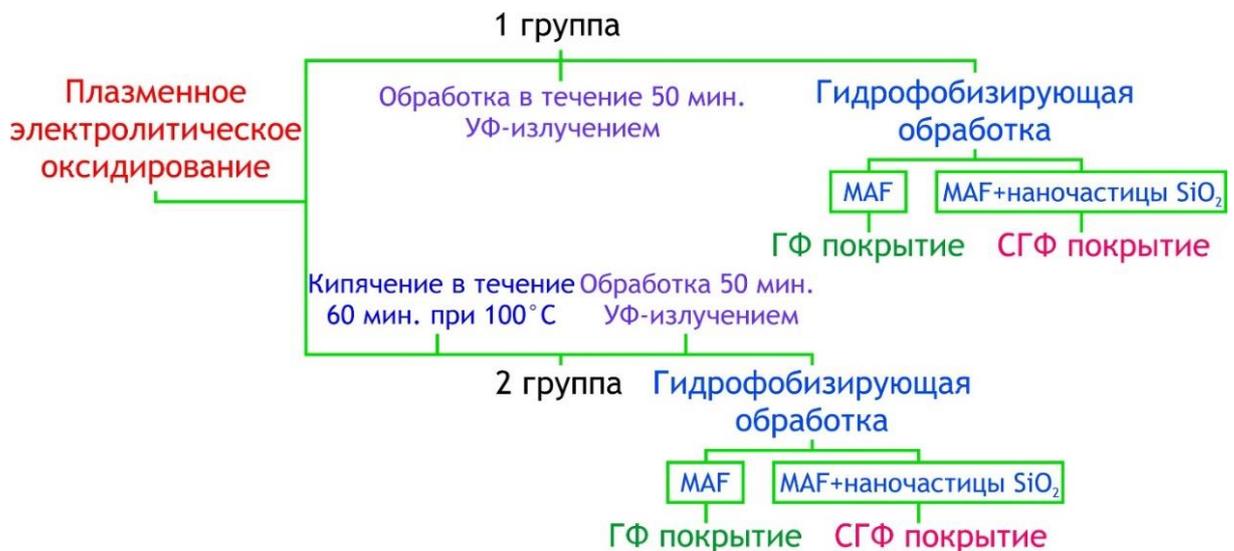


Рисунок 3.1 – Схема формирования ГФ и СГФ слоев на сплаве алюминия АМг3

Гидрофобное покрытие было образовано в результате осаждения гидрофобного слоя на поверхность ПЭО-покрытия, предварительно обработанного УФ-излучением. Супергидрофобные композиционные покрытия формировали на предварительно обработанных УФ-излучением поверхностях ПЭО-покрытий путем их обработки в дисперсии, содержащей гидрофобный агент, наночастицы SiO_2 в декане [59].

3.1 Эффект нанесения ГФ агента на базовый ПЭО-слой, сформированный на сплаве алюминия АМгЗ

Исследование смачиваемости покрытий первой группы образцов (без кипячения в бидистиллированной воде) показало, что исходные ПЭО-слои гидрофильны, угол смачивания равен $(46 \pm 3)^\circ$ (таблица 3.1). Образцы с ГФ покрытием на ПЭО-слоях, обработанных УФ-излучением в среде озона, характеризуются углом смачивания $(160 \pm 7)^\circ$ [17].

Величины угла смачивания на обработанных УФ-излучением в среде озона образцах превышают значения, полученные для специально подготовленных поверхностей стекла – 158° [192] и стали – 160° [193]. Подобные значения контактного угла соответствуют супергидрофобному состоянию (поверхность считается супергидрофобной, когда контактный угол превышает 150° , а угол скатывания меньше 10°). Однако угол скатывания для такого покрытия равен $18 \pm 9^\circ$, что говорит о неоднородной многомодальной шероховатости такого покрытия. Участки поверхности с менее выраженной иерархической структурой по шероховатости, выполняют роль якоря, удерживающего каплю при наклоне. Вместе с тем, следует отметить, что в случае же со сталью достижение значения контактного угла в 98° уже обеспечило ингибирование коррозии до 97 % [194].

Таблица 3.1 – Параметры смачиваемости покрытий

Образец	Угол смачивания, °	Угол скатывания, °
ПЭО-покрытие	46 ± 3	> 90
ГФ покрытие	160 ± 7	18 ± 9
СГФ покрытие	165 ± 3	8 ± 3

Также на супергидрофобность покрытий, полученных нанесением ГФ агента с наночастицами SiO_2 , указывает снижение более чем в 2 раза угла скатывания $(8 \pm 3)^\circ$ по сравнению с ГФ покрытиями $(18 \pm 9)^\circ$ (таблица 3.1).

Следовательно, такое покрытие полностью соответствует по характеристикам супергидрофобному слою.

Анализ СЭМ-изображений поверхности и поперечных шлифов покрытий первой группы образцов (рисунок 3.2) позволяет заключить, что формируемые СГФ слои копируют макрорельеф базового ПЭО-слоя, значительные различия проявляются лишь на микро- и наноуровнях [17].

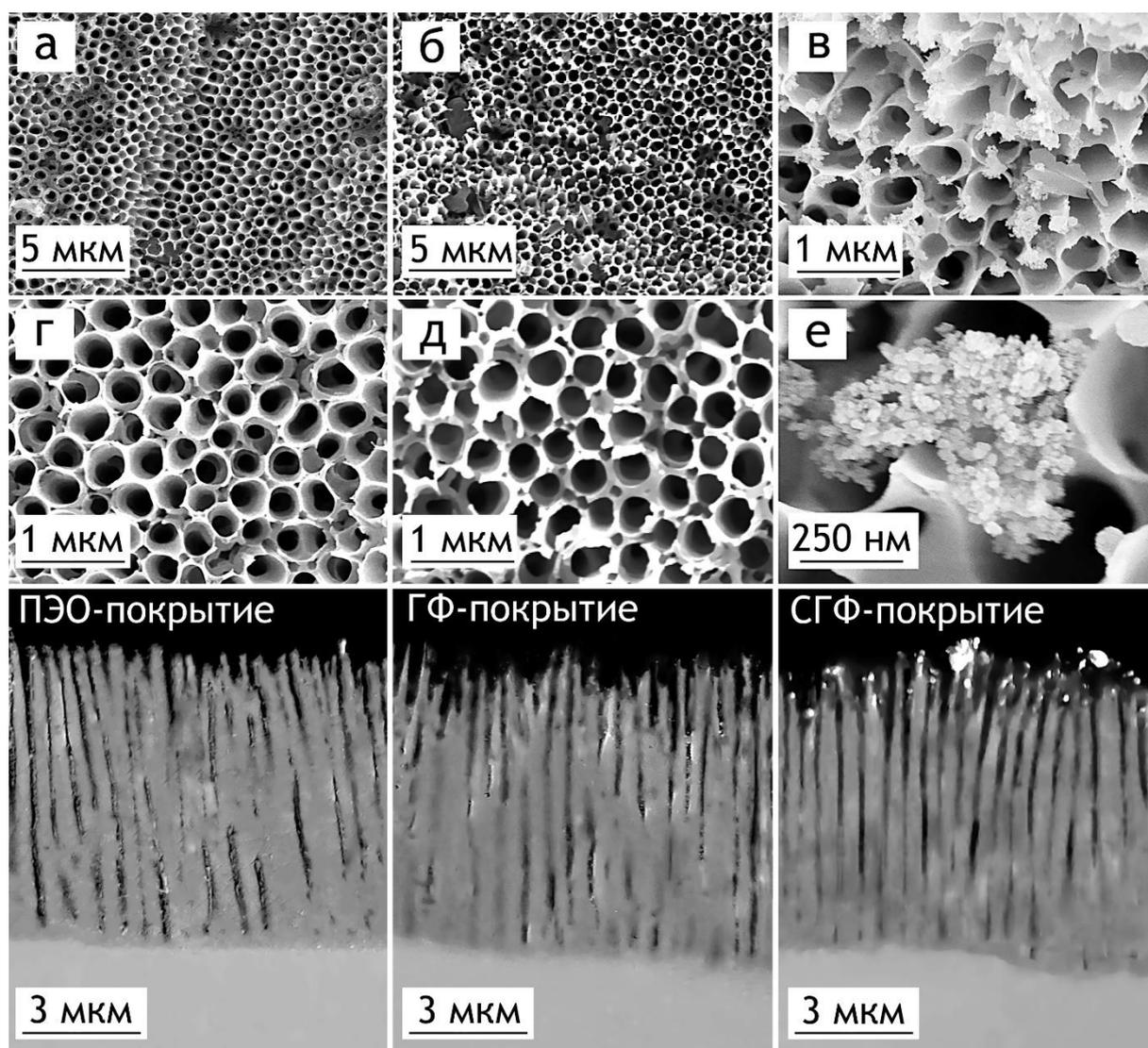


Рисунок 3.2 – СЭМ-изображения поверхности и поперечных шлифов покрытий на алюминиевом сплаве АМг3: а, г – ПЭО-покрытие, б, д – ГФ покрытие, в, е – СГФ покрытие

ПЭО-слои состоят из микротрубок, сформированных на подложке сплава алюминия АМгЗ. Такая структура характерна для слоев, образованных в тартратсодержащих электролитах на ранних стадиях ПЭО-процесса. Очевидно, что обработка МАФ не может вызывать видимых изменений в морфологии, так как толщина гидрофобного агента – около одного монослоя [195].

Процесс самоорганизации наночастиц в дисперсии, содержащей наноразмерные частицы диоксида кремния, гидрофобный агент и нелетучую обезвоженную дисперсионную среду, приводит к осаждению и агрегации наночастиц диоксида кремния, формируя многомодальную шероховатость (рисунок 3.2 в, е) [17, 59].

Многомодальный рельеф поверхности, включающий агрегаты наночастиц, формируемых на поверхности микротрубок, обеспечил более равномерное распределение значение контактного угла по поверхности и значительное уменьшение угла скатывания у покрытия, образованного при обработке базового слоя гидрофобным агентом с наночастицами SiO_2 [17].

Наличие большего количества кремния, определенного методом энергодисперсионного анализа (таблица 3.2), в составе СГФ покрытия подтверждает предположение о происхождении и характере этих агрегатов [17].

Таблица 3.2 – Элементный состав ПЭО-покрытия, ГФ и СГФ слоев

Образец	Содержание элементов, масс. %					
	С	О	F	Al	Si	К
ПЭО-покрытие	$8,3 \pm 1,7$	$48,9 \pm 0,9$	$3,4 \pm 0,7$	$38,4 \pm 0,3$	$0,3 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$
ГФ покрытие	$14,2 \pm 3,6$	$29,7 \pm 1,6$	$13,4 \pm 1,1$	$39,6 \pm 0,5$	$2,5 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,1$
СГФ покрытие	$29,7 \pm 1,6$	$17,8 \pm 0,9$	$13,4 \pm 0,7$	$28,4 \pm 0,6$	$10,7 \pm 0,4$	–

Примечание. Прочерк означает отсутствие данное химического элемента в составе покрытий.

Поляризационные кривые для образцов из алюминиевого сплава АМГ3 без покрытия, с ПЭО-покрытием, с ГФ и СГФ покрытиями показаны на рисунке 3.3. Значение плотности тока коррозии, рассчитанное по экспериментальным данным для образца с СГФ покрытием, составляет $4,6 \cdot 10^{-14}$ А/см², что на более чем 7 порядков меньше, чем для образца без покрытия ($6,1 \cdot 10^{-7}$ А/см²), на 2 порядка меньше, чем для ГФ покрытия ($4,8 \cdot 10^{-12}$ А/см²), а также практически на 4 порядка ниже, чем для базового ПЭО-слоя ($3,5 \cdot 10^{-10}$ А/см²) (таблица 3.3) [17, 55].

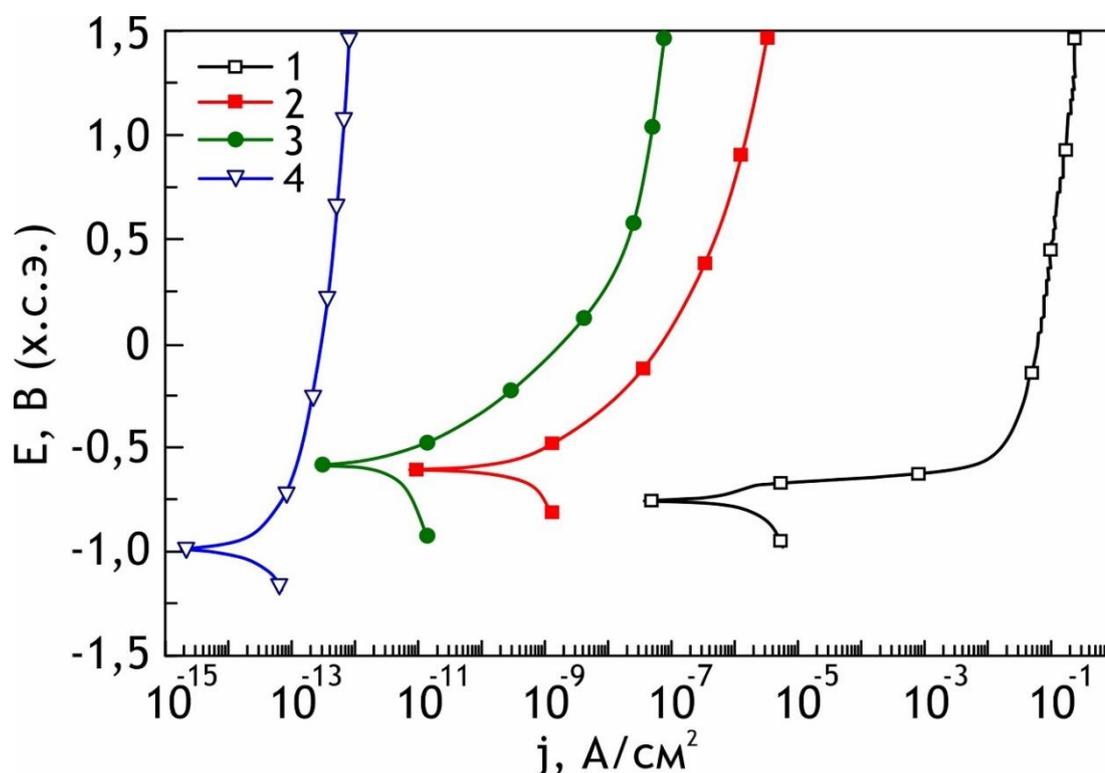


Рисунок 3.3 – Поляризационные кривые для образцов из алюминиевого сплава со следующими слоями: 2 – ПЭО-покрытие, 3 – ГФ покрытие, образованное путем нанесения монослоя гидрофобного агента поверх ПЭО-покрытия, 4 – СГФ покрытие, сформированное путем агрегации наночастиц SiO₂
Примечание. Кривая 1 для образца без покрытия приведена для сравнения.

Коэффициенты Штерна-Гири (B) рассчитанные по углам наклона β_a и β_k тафельских кривых для СГФ покрытий имеют наибольшее значение 145,6 мВ, в сравнении с ГФ слоем (110,0 мВ), ПЭО-покрытием (58,4 мВ) и образцом без покрытия (17,5 мВ) (таблица 3.3). Это указывает на увеличение стабильности

антикоррозионных свойств образцов после ПЭО-обработки и нанесения суспензии гидрофобного агента с наночастицами SiO_2 [56].

Таблица 3.3 – Электрохимические параметры образцов из алюминиевого сплава АМгЗ

Образец	E_k , В (х.с.э.)	V , мВ	j_k , А/см ²	R_{Π} , Ом·см ²
Без покрытия	-0,76	17,5	$6,1 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^4$
ПЭО-покрытие	-0,61	58,4	$3,5 \cdot 10^{-10}$	$1,7 \cdot 10^8$
ГФ покрытие	-0,60	110,0	$4,8 \cdot 10^{-12}$	$2,2 \cdot 10^{10}$
СГФ покрытие	-0,99	145,6	$4,6 \cdot 10^{-14}$	$3,1 \cdot 10^{12}$

Экспериментальные результаты, представленные в таблице 3.3, свидетельствуют о повышении защитных свойств образцов с гидрофобными и супергидрофобными покрытиями в сравнении с образцами без покрытия и с базовым ПЭО-слоем. Образец с нанокompозитным супергидрофобным покрытием, сформированным осаждением наночастиц диоксида кремния, обладает более высоким значением поляризационного сопротивления ($R_{\Pi} = 3,1 \cdot 10^{12}$ Ом·см²) по сравнению с образцами без покрытия ($R_{\Pi} = 2,9 \cdot 10^4$ Ом·см²) и с ПЭО-покрытием ($R_{\Pi} = 1,7 \cdot 10^8$ Ом·см²). В соответствии с увеличением значений поляризационного сопротивления уменьшается плотность тока коррозии. Такие изменения в значениях j_k и R_{Π} вызваны различным строением границы раздела покрытие/электролит, где сопротивление защитного слоя определяется не характером прямого его взаимодействия с солевым раствором, как в образцах без покрытия, а трехфазной границей раздела (воздухом, находящимся в порах покрытия, и слоями гидрофобного агента, которые являются хорошими электрическими изоляторами). У СГФ покрытия барьерные свойства максимальны среди исследованных слоев из-за его многомодальной текстурированной поверхности. Согласно результатам работы [86], площадь прямого контакта СГФ покрытия с агрессивной средой, рассчитанная с

использованием уравнения Касси-Бакстера, составляет не более 3 % от общей площади образца, погруженного в хлоридсодержащую жидкость. Устойчивое состояние газа в неровностях многомодальной поверхности, препятствующее образованию смачивающей пленки между газовой прослойкой и развитой поверхностью покрытия, обеспечивает высокие антикоррозионные свойства СГФ покрытия [86].

Графики зависимости модуля импеданса от частоты (рисунок 3.4 а) подтверждают выводы, основанные на анализе поляризационных кривых.

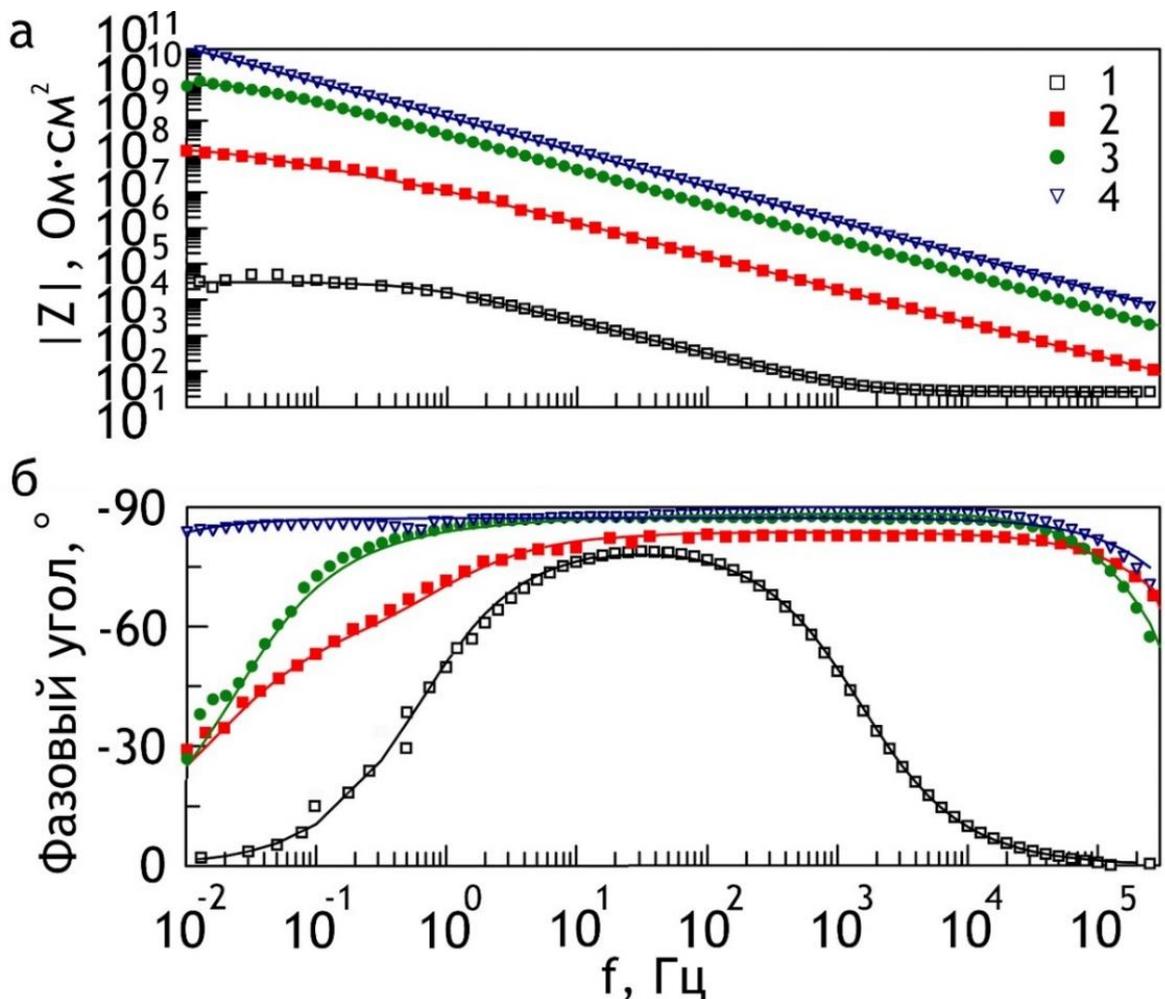


Рисунок 3.4 – Зависимости модуля импеданса (а) и фазового угла (б) от частоты для образцов: 1 – без покрытия, 2 – ПЭО-покрытие, 3 – ГФ покрытие, 4 – СГФ покрытие

Примечание. Символы обозначают экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные кривые.

Спектр образца с ПЭО-покрытием (рисунок 3.4 б, кривая 2) моделировали с использованием ЭЭС с двумя цепями R - CPE в исследуемом диапазоне частот от 10^6 до $0,01$ Гц, отражающих поведение пористой и беспористой частей оксидного слоя. При этом, значения фазового угла близки к -90° , что указывает на емкостной характер покрытия в целом. Модуль импеданса на низкой частоте для образца равен $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}=1,4 \cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ (таблица 3.4), что характеризует ПЭО-покрытие как слой, обладающий высокими защитными свойствами [55, 56].

Выбор ЭЭС с двумя цепями R - CPE определяется физическим смыслом составляющих элементов. Для ГФ покрытия (рисунок 3.4 б, кривая 3) и СГФ покрытия (рисунок 3.4 б, кривая 4) элемент CPE_1 моделирует геометрическую емкость композитного слоя в целом. Элемент R_1 , параллельный CPE_1 , отвечает за электрическое сопротивление ионному току в порах. Параллельная цепочка CPE_2 - R_2 используется для описания процесса переноса заряда в беспористом внутреннем подслое покрытия, включая слой гидрофобного агента на стенках и дне пор [17].

Таблица 3.4 – Рассчитанные параметры элементов эквивалентной схемы для образцов с ПЭО-покрытиями, ГФ и СГФ слоями

Образец	CPE_1		R_1 , Ом·см ²	CPE_2		R_2 , Ом·см ²	$ Z _{f=0,01}$, Ом·см ²
	Q_1 , Ом ⁻¹ ·см ⁻² ·с ⁿ	n		Q_2 , Ом ⁻¹ ·см ⁻² ·с ⁿ	n		
Без покрытия				$0,9 \cdot 10^{-6}$	0,91	$3,1 \cdot 10^4$	$2,9 \cdot 10^4$
ПЭО-покрытие	$1,5 \cdot 10^{-8}$	0,93	$3,5 \cdot 10^7$	$1,7 \cdot 10^{-8}$	0,70	$1,7 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^8$
ГФ покрытие	$3,4 \cdot 10^{-10}$	0,99	$5,7 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	0,73	$1,4 \cdot 10^{10}$	$9,2 \cdot 10^9$
СГФ покрытие	$1,3 \cdot 10^{-10}$	0,98	$9,7 \cdot 10^{11}$	$7,3 \cdot 10^{-10}$	0,97	$5,9 \cdot 10^{11}$	$1,1 \cdot 10^{11}$

Примечание. Эти параметры были использованы для построения расчетных кривых (сплошные линии на рисунке 3.4).

Сравнение значений Q_1 для ГФ ($3,4 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$) и СГФ покрытия ($1,3 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$), принимая во внимание близость элемента CPE_1 к емкости,

приводит к выводу, что СГФ слои толще, чем гидрофобные, вследствие ввода агрегатов наночастиц, которые способствуют образованию воздушной прослойки на границе раздела жидкость/твердое тело. Значения R_2 позволяют предположить, что не только гидрофобный агент, но и наночастицы могут осаждаться на дне пор, что приводит к увеличению сопротивления барьерного слоя (таблица 3.4) [55, 56].

Значения модуля импеданса, измеренные на низкой частоте ($|Z|_f = 0,01$ Гц), для образца с СГФ покрытием равны $1,1 \cdot 10^{11}$ Ом·см², т.е. в 12 раз выше, чем для образца с ГФ покрытием ($9,2 \cdot 10^9$ Ом·см²), и более чем на 6 порядков выше, чем для незащищенной металлической подложки ($2,9 \cdot 10^4$ Ом·см²) (таблица 3.4). Следовательно, проведение гидрофобизирующей обработки активированной УФ-излучением поверхности микротрубок, формирует монослой ГФ агента с включением агломератов наночастиц SiO₂. Такое строение покрытия способствует при контакте с водной средой формированию границы раздела, на которой присутствуют закрепленные на неровностях пузырьки воздуха. В тоже время, нельзя исключать вытеснение захваченного воздуха при длительном контакте поверхности с жидкой фазой и ее проникновение внутрь микротрубок. Тогда коррозионная защита ГФ и СГФ покрытий будет значительно зависеть от барьерных параметров беспористого слоя ПЭО-покрытия. В этом случае возникает необходимость в дополнительной герметизации микротрубок методом, позволяющим сформировать плотный изолирующий слой, без повреждения структуры оксидного покрытия. Данный подход может быть реализован кипячением в воде [59].

3.2 Исследование композиционных покрытий, сформированных на ПЭО-слоях, предварительно обработанных кипячением

Ко второй группе образцов относятся те, которые после формирования ПЭО-покрытия в гальваностатическом режиме в течение 2,5 мин дополнительно подвергнуты кипячению в бидистиллированной воде в течение 60 мин и 50 мин обработке УФ-излучением в среде озона. Завершающую гидрофобизирующую

обработку поверхности образцов проводили с использованием МАФ, что позволило получить гидрофобную поверхность. Осаждением смачивающей пленки аэрозоля из суспензии наночастиц диоксида кремния в декане формируются СГФ слои [59].

Влияние обработки кипячением и УФ-излучением в среде озона на внешний вид ГФ и СГФ слоев второй группы образцов представлено на рисунке 3.5. СЭМ-изображения данных покрытий демонстрируют, что их поверхности значительно различаются с исходным ПЭО-слоем (рисунок 3.2 а, г), т.е. имеют более многомодальный рельеф, но не обладают однородной структурой поверхности (рисунок 3.5 в).

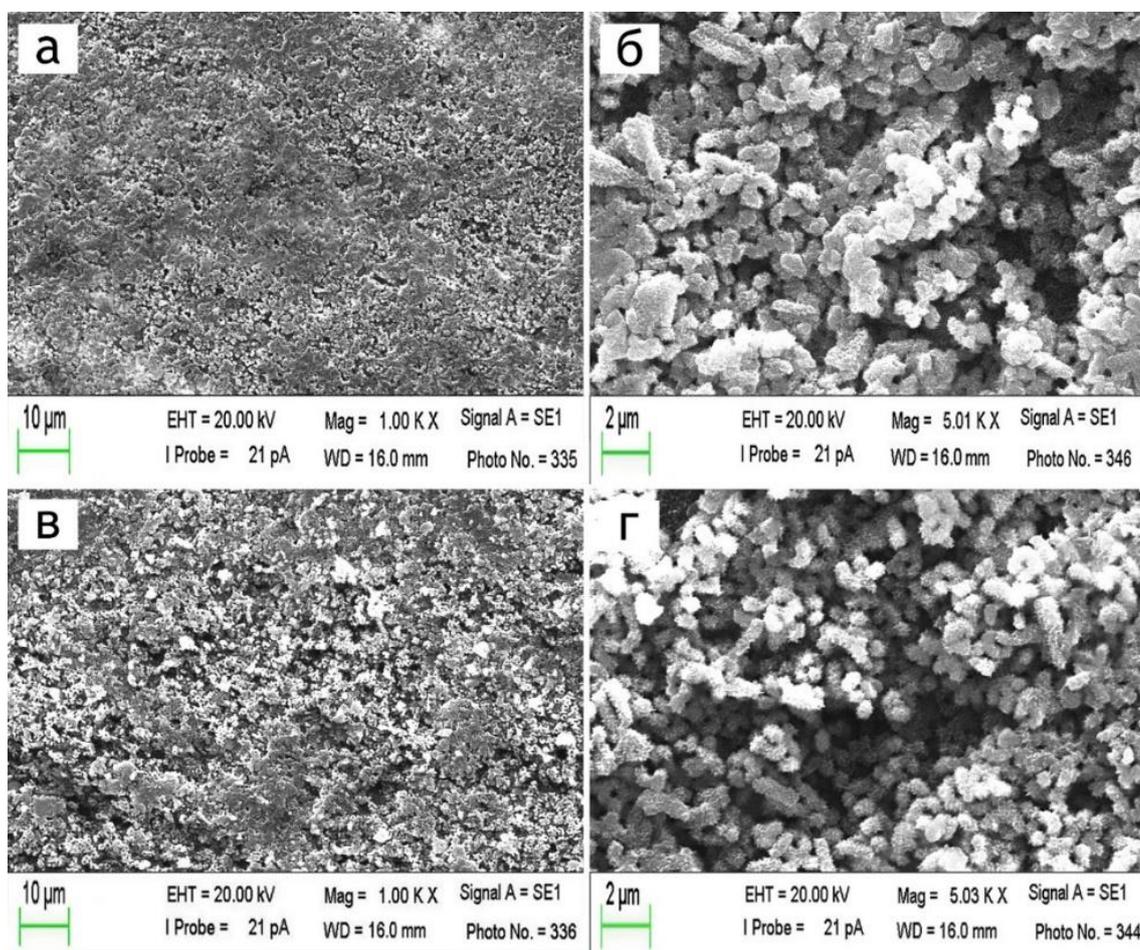


Рисунок 3.5 – СЭМ-изображения поверхности образцов с гидрофобным (а, б) и супергидрофобным (в, г) покрытиями на ПЭО-слое, подвергнутом кипячению, а затем обработанном УФ-излучением в среде озона

В тоже время, так как ГФ агент осаждается на поверхность образца толщиной в один монослой, наблюдаемые различия морфологии СГФ покрытий образцов первой (рисунок 3.2 в, е) от второй группы, (рисунок 3.5 в, г), произошли в результате предварительного кипячения [59].

Представленные в таблице 3.5 результаты измерения параметров смачиваемости показывают, что ПЭО-покрытие после обработки кипячением в бидистиллированной воде в течение 60 мин, обладает более низким контактным углом (36 ± 3)°, чем перед кипячением (таблица 3.1). Однако после обработки УФ-излучением в среде озона и нанесения ГФ агента увеличенное количество гидроксильных групп в процессе кипячения ПЭО-покрытий способствует более плотному осаждению ГФ агента, что в свою очередь обеспечивает увеличение угла смачивания до (162 ± 2) ° и снижение угла скатывания до (14 ± 2) °. Осаждение ГФ агента с наночастицами SiO₂ еще больше увеличило контактный угол (166 ± 3) ° и уменьшило угол скатывания (12 ± 3) ° за счет формирования многомодального рельефа поверхности.

Таблица 3.5 – Параметры смачиваемости ГФ и СГФ покрытий, сформированных на ПЭО-слое, подвергнутом кипячению и обработке УФ-излучением в среде озона

Образец	Угол смачивания, °	Угол скатывания, °
ПЭО-покрытие	36 ± 3	> 90
ГФ покрытие	162 ± 2	14 ± 2
СГФ покрытие	166 ± 3	12 ± 3

Таким образом, слои, сформированные на поверхности ПЭО-покрытий, подвергнутых кипячению и обработке в ГФ агенте с наночастицами SiO₂, супергидрофобны, они обладают значениями угла смачивания, сопоставимыми со значениями для первой группы образцов (таблица 3.1) Тем не менее, угол скатывания для них выше 10°. Вероятно, на СГФ слое, скатывающаяся капля, попадая на участки с неоднородной шероховатостью (рисунок 3.5 в),

затормаживается [125, 196] и, как следствие, увеличивается угол наклона образца, при котором происходит сдвиг капли от места посадки (таблица 3.5).

Методом рентгенофазового анализа (рисунок 3.6) установлено, что исходные ПЭО-покрытия состоят из γ - Al_2O_3 , образующегося при температурах ниже $500\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 1.11).

После проведения кипячения согласно РФА-спектра образца № 2 обнаруженные пики указывают на наличие сверху слоя, состоящего из гиббсита ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

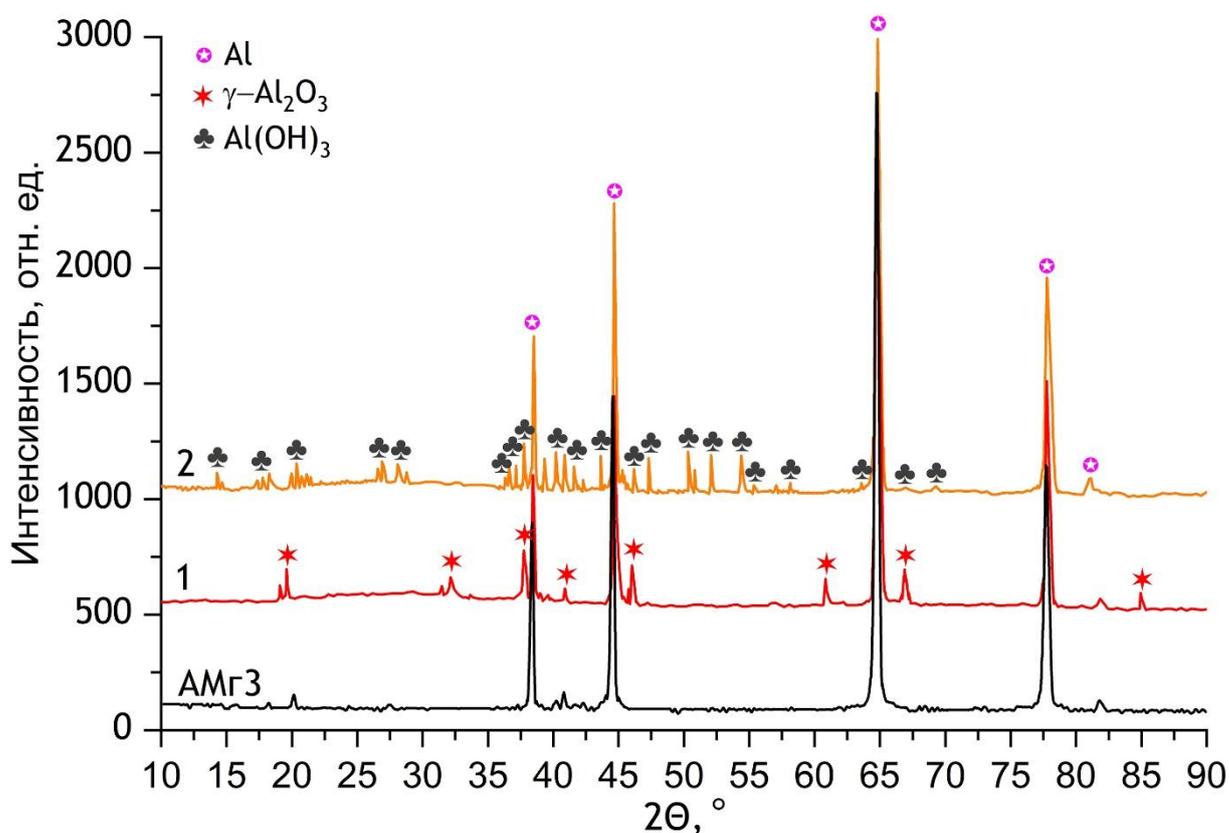


Рисунок 3.6 – Рентгеновские дифрактограммы для исходного ПЭО-покрытия (1) и подвергнутого 60 мин кипячению ПЭО-слоя (2)

Примечание. Спектр для образца без покрытия (AlMg3).

Результаты электрохимических исследований покрытий второй группы образцов представлены в виде диаграмм Боде на рисунке 3.7 и таблице 3.6. Спектр образца с ПЭО-покрытием, подвергнутого кипячению (рисунок 3.7 б, кривая 2) аналогичен исходному ПЭО-слою в исследуемом диапазоне частот

(10^6 – 10^{-2}) Гц (рисунок 3.4 а, б, кривая 2), что свидетельствует о том, что строение покрытий после кипячения не претерпевает значительных изменений. Значение модуля импеданса (таблица 3.6) для данного покрытия осталось на том же уровне, что и исходного покрытия ($|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}} = 1,4 \cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$) [59].

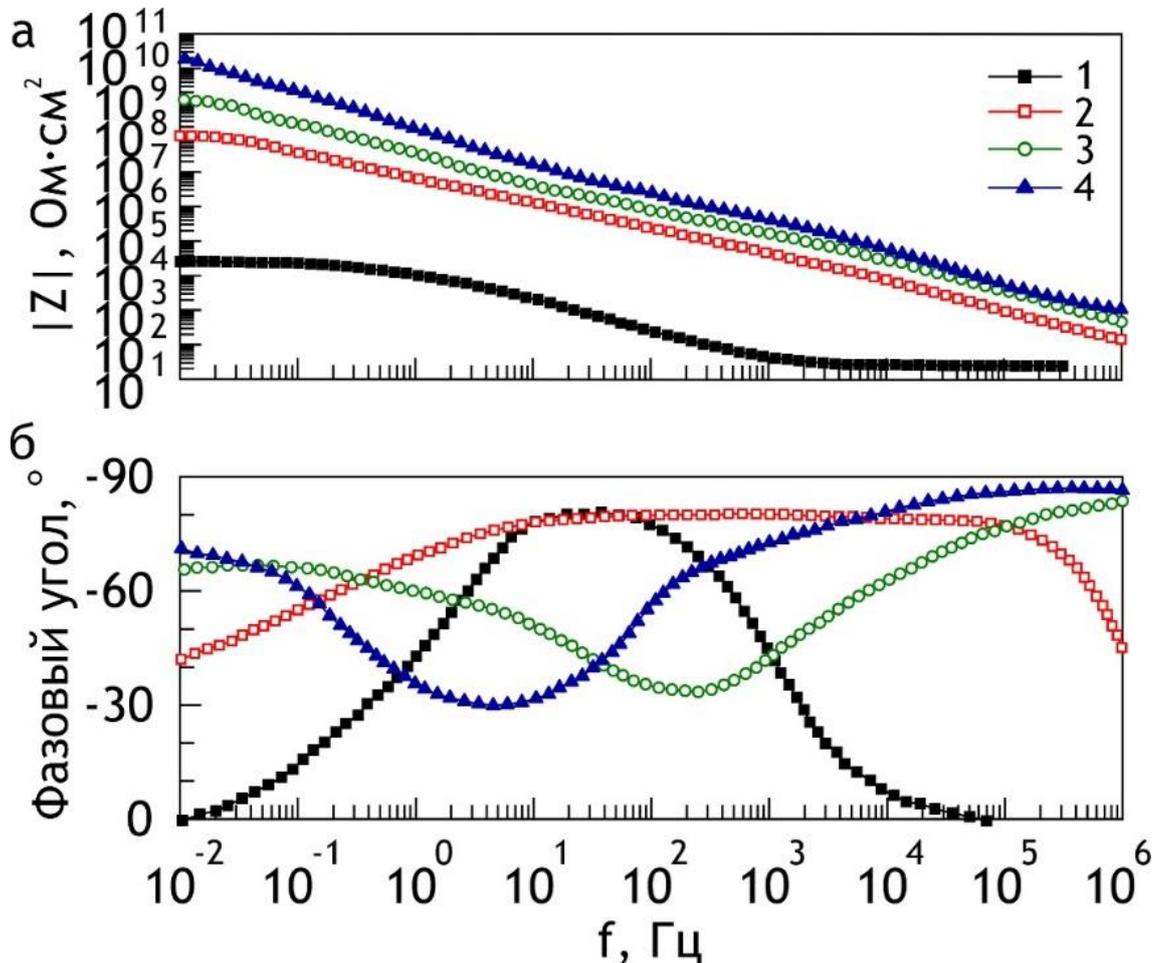


Рисунок 3.7 – Зависимость модуля импеданса (а) и фазового угла (б) от частоты, полученные в 3 % растворе NaCl, для образцов: без покрытия (1), с ПЭО-покрытием после кипячения (2), с ГФ покрытием (3) и с СГФ покрытием (4) на ПЭО-слое, подвергнутом кипячению, а затем обработанном УФ-излучением в среде озона

Плотность тока коррозии у образца с поверхностным слоем после кипячения уменьшилась более чем в 1,5 раза ($j_k = 1,9 \cdot 10^{-10} \text{ А/см}^2$), в сравнении с исходным ПЭО-слоем ($j_k = 3,5 \cdot 10^{-10} \text{ А/см}^2$) (таблица 3.3) и более чем на 4 порядка в сравнении с незащищенным сплавом алюминия ($j_k = 6,7 \cdot 10^{-7} \text{ А/см}^2$). Это

свидетельствует о запечатывании микротрубок образующимся гидроксидом алюминия (рисунок 3.6) и, как следствие, улучшении коррозионных свойств ПЭО-покрытия. Импедансный спектр для образца с ГФ покрытием на ПЭО-слое, подвергнутом кипячению и обработанном УФ-излучением в среде озона, демонстрирует значение модуля импеданса $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}} = 1,2 \cdot 10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$.

Спектр СГФ покрытия на ПЭО-слое, подвергнутом кипячению и обработанном УФ-излучением в среде озона показал значение модуля импеданса на низкой частоте $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}} = 1,9 \cdot 10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ (рисунок 3.7, таблица 3.6) [59].

Таблица 3.6 – Электрохимические параметры образцов без покрытия, с ПЭО-слоем после кипячения, с нанесенным ГФ агента и гидрофобного агента с наночастицами SiO_2 на ПЭО-покрытия, предварительно обработанные кипячением и УФ-излучением в среде озона

Образец	$E_k, \text{ В (х.с.э.)}$	$j_k, \text{ А/см}^2$	$ Z _{f=0,01 \text{ Гц}}, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$
Без покрытия	-0,76	$6,7 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^4$
ПЭО-покрытие	-0,64	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^8$
ГФ покрытие	-0,59	$7,9 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^9$
СГФ покрытие	-0,33	$5,2 \cdot 10^{-12}$	$1,9 \cdot 10^{10}$

Значения краевого угла для покрытий второй группы лежат в том же диапазоне, что и для первой группы образцов, а значения модуля импеданса на частоте 10^6 Гц также не достигают значения сопротивления электролита, что свидетельствует о многомодальности шероховатости сформированных покрытий. Тем не менее значения фазового угла на высоких частотах для покрытий второй группы составляют -80° по сравнению с более емкостными значениями в -90° для первой группы. Наличие двух временных констант в спектре данного типа покрытий свидетельствует о наличии пористой и

беспористой частей, сформированных на подвергнутых кипячению ПЭО-покрытиях ГФ и СГФ слоев [59].

Сравнение морфологии данных покрытий (рисунок 3.5 в, г) и исходных образцов (рисунок 3.2 в, е) позволяет сделать предположение, что незакрытые микротрубки с осажденным ГФ агентом и наночастицами SiO_2 способны намного дольше сохранять пузыри воздуха, чем микротрубки, закрытые непроницаемым слоем гидроксида алюминия, формируемого при кипячении. На поверхности образцов с ГФ и СГФ покрытиями, полученными на ПЭО-слоях после кипячения, наблюдаются неоднородности (рисунок 3.5 а, в), которые увеличивают площадь контакта с коррозионным раствором и, как следствие, обуславливают снижение сопротивления, в сравнении с не подвергнутыми кипячению образцами (таблица 3.4, таблица 3.6).

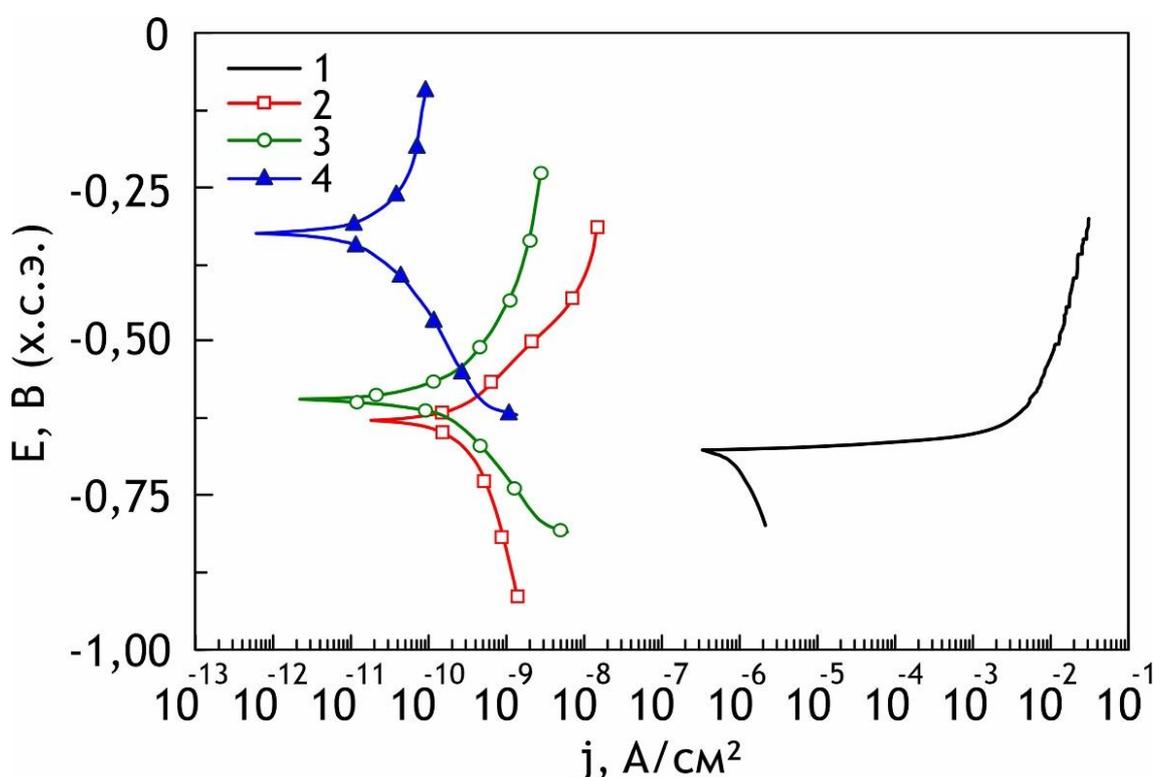


Рисунок 3.8 – Поляризационные кривые, полученные в 3 % растворе NaCl, для образцов: без покрытия (1), с ПЭО-покрытием после кипячения (2), с ГФ покрытием (3) и с СГФ покрытием (4) на ПЭО-слое, подвергнутом кипячению, а затем обработанном УФ-излучением в среде озона

Следовательно, в условиях потенциодинамической поляризации ГФ и СГФ покрытия первой группы демонстрируют большую устойчивость в сравнении с покрытиями второй группы (рисунок 3.8, таблица 3.6): значение плотности тока коррозии для образцов с ГФ и СГФ покрытиями, полученными без предварительного кипячения, снижается на более чем 1,5 и 2 порядка, соответственно, в сравнении с образцами, полученными на ПЭО-слое после кипячения [59].

3.3 Влияние обработки ГФ агентом на гидрофобные и защитные свойства покрытий, сформированных на сплаве магния МА8

Исходные ПЭО-покрытия на сплаве магния МА8 гидрофильны, угол смачивания составляет $(46 \pm 3)^\circ$. Поскольку гидрофобное и супергидрофобное состояния поверхности достигаются хемосорбцией гидрофобного агента на поверхностные ОН-группы, исходные ПЭО-покрытия подвергались предварительному кипячению в растворе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ в течение 15 мин для увеличения поверхностной плотности хемосорбционно-активных центров. Увеличение плотности поверхностных гидроксильных групп в процессе кипячения косвенно подтверждается падением угла смачивания покрытия до значения $(22 \pm 7)^\circ$ после выполнения данной операции [23].

Гидрофобизирующую обработку поверхности выполняли двумя способами. При первом, для получения гидрофобного покрытия образец погружался на 2 ч в 2 % раствор гидрофобного агента, находящегося в 99 % декане, с последующей промывкой в ультразвуковой ванне однократно 99,9 % этиловым спиртом и трехкратно – дистиллированной водой в течение 5 мин. В результате хемосорбции гидрофобного агента на ПЭО-слое образовывалось гидрофобное покрытие. Угол смачивания образца возрастал до $(131 \pm 2)^\circ$. При втором способе обработки супергидрофобные покрытия, характеризующиеся углом смачивания $(166 \pm 3)^\circ$ и углом скатывания $(5 \pm 3)^\circ$, формировались при комнатной температуре путем осаждения смачивающей пленки суспензии наночастиц SiO_2 в декане на ПЭО-слой, как описано в работах [57, 135]. В последнем случае

используемый гидрофобный агент выполняет две функции. Во-первых, он снижает поверхностную энергию материала. Во-вторых, имея 3 реакционно-активные концевые группы, он обеспечивает химическую связь между наночастицами в агрегатах и между наночастицами и ПЭО-слоем. Типичные СЭМ-изображения покрытий представлены на рисунке 3.9 [23].

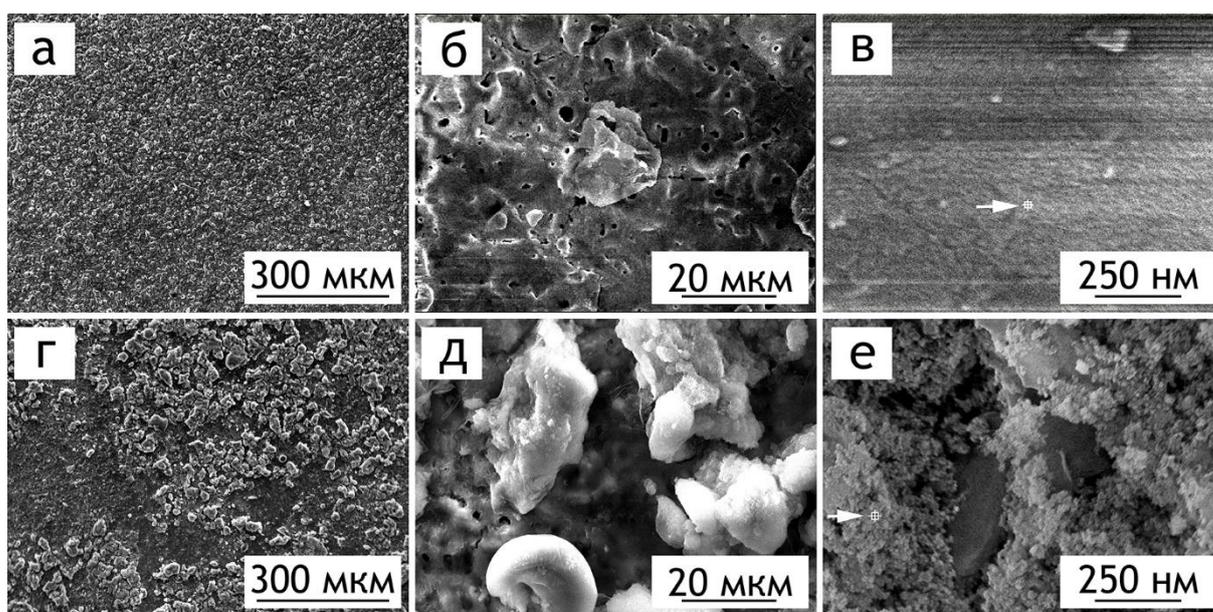


Рисунок 3.9 – СЭМ-изображения образцов из сплава МА8 с ГФ покрытием (а, б, в) и СГФ покрытием (г, д, е). Стрелками указаны участки поверхности, в которых проводился элементный анализ

Толщина гидрофобного покрытия составляла один монослой, в то время как толщина супергидрофобного нанокompозитного покрытия не превышала 1–3 мкм. Многомодальная шероховатость поверхности, обусловленная агрегацией наночастиц SiO_2 (рисунок 3.9 г, д, е), и низкая поверхностная энергия обеспечивали гетерогенный режим смачивания супергидрофобных покрытий, в то время как гидрофобные покрытия при длительном контакте с электролитом характеризуются гомогенным режимом смачивания.

На поверхности супергидрофобного нанокompозитного покрытия были обнаружены глобулы, обладающие развитой поверхностью. На рисунке 3.10. представлен участок поверхности, в котором проводился элементный анализ.

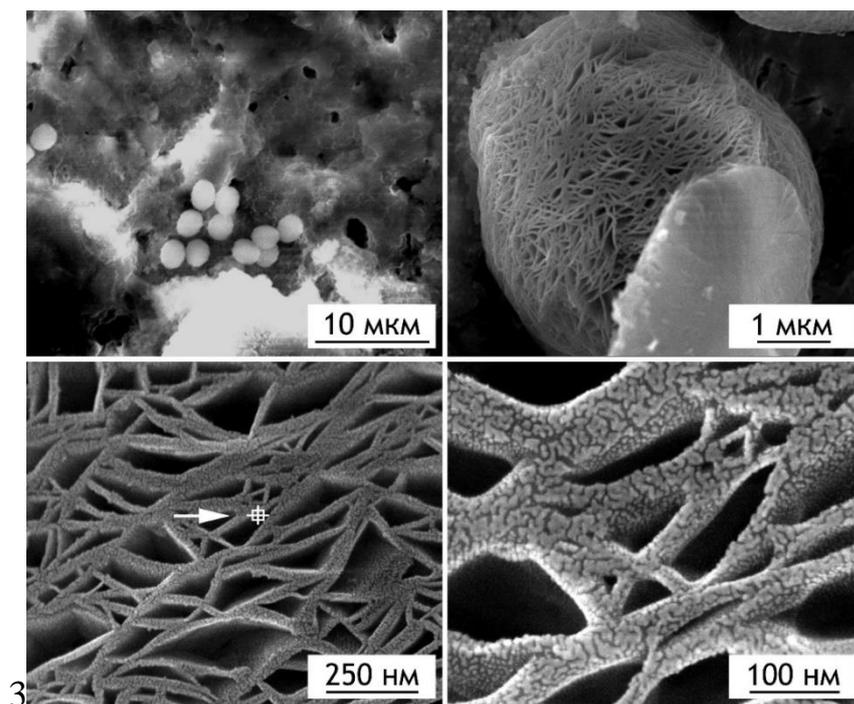


Рисунок 3.10 – Расположение глобул в СГФ покрытия и их увеличенные изображения с отмеченным участком поверхности, в котором проводился элементный анализ

Таблица 3.7 – Содержание элементов на различных участках поверхности образцов

Образец	Содержание элементов, ат. %					
	C	O	F	Na	Mg	Si
ГФ покрытие (рисунок 3.9 в)	17,9	52,5	3,9	1,2	15,7	8,8
СГФ покрытие (рисунок 3.9 е)	41,7	23,0	20,6	0,2	2,9	11,6
Глобула на поверхности СГФ покрытия (рисунок 3.10)	17,7	51,9	7,1	–	22,5	0,8

Примечание. Прочерк означает отсутствие данное химического элемента в составе покрытий.

ЭДС-анализ составов покрытия и глобул (таблица 3.7) показал, что они содержат гидроксиды и гидрофториды магния, диоксид кремния, гидрофобный агент и остатки дисперсионной среды в виде капиллярных

мостиков низколетучего декана в порах, а также соединения, входящие, согласно [24], в состав ПЭО-слоя: MgO , MgF_2 , Mg_2SiO_4 , Na_2SiO_3 .

Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм Бode на рисунке 3.11, демонстрируют существенно более высокие антикоррозионные свойства образцов с гидрофобным (рисунок 3.11 а, кривая 3) и супергидрофобным (рисунок 3.11 а, кривая 4) слоями на поверхности по сравнению с образцом без покрытия и образцом с ПЭО-покрытием [23].

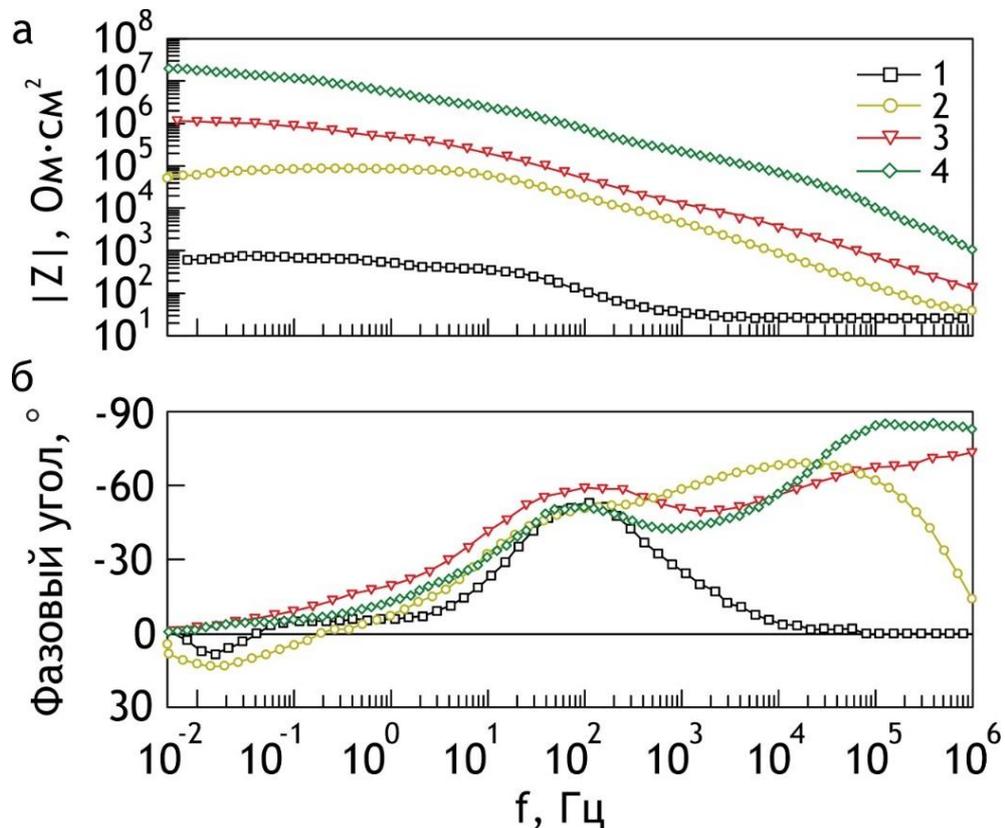


Рисунок 3.11 – Зависимости модуля импеданса (а) и фазового угла (б) от частоты для образцов из сплава МА8 без покрытия (1), с ПЭО-покрытием (2), гидрофобным (3) и супергидрофобным нанокompозитным (4) покрытиями

Значение модуля импеданса на низких частотах ($|Z|_{f=0,005 \text{ Гц}}$), характеризующее коррозионные свойства материалов, в начальный период выдержки образцов в хлоридсодержащей среде достигает для ГФ покрытия $1,4 \cdot 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ и для СГФ покрытия – $2,5 \cdot 10^7 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ (таблица 3.8), что более чем в 20 и в 400 раз соответственно выше сопротивления базового ПЭО-слоя.

Таблица 3.8 – Основные коррозионные характеристики образцов магниевого сплава МА8 без покрытия, с ПЭО-слоем, с ГФ и СГФ композиционными слоями

Образец	E_k , В (х.с.э.)	j_k , А/см ²	R_p , Ом·см ²	$ Z /f = 0,005$ Гц, Ом·см ²
Без покрытия	-1,57	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^3$	$7,2 \cdot 10^2$
ПЭО-покрытие	-1,54	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$6,0 \cdot 10^4$	$6,2 \cdot 10^4$
ГФ покрытие	-1,39	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^6$
СГФ покрытие	-1,21	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^7$

Следует отметить, что зависимость фазового угла от частоты f для образцов с покрытиями, в отличие от незащищенного сплава, обладает двумя ярко выраженными перегибами. При этом наличие на поверхности ГФ и СГФ слоев не изменяет положения перегиба в области частот 10–100 Гц, обусловленного наличием беспористого подслоя в ПЭО-покрытии.

Положение высокочастотной временной константы, ответственной за морфологические особенности строения поверхностного слоя, смещается в область более высоких частот. Перегиб на кривой фазового угла для данной временной константы находится для образца с СГФ покрытием на значении – 85°, что свидетельствует о высоких диэлектрических свойствах покрытия. Данное смещение обусловлено наличием воздушных включений между покрытием и слоем электролита. Отметим, что на зависимости модуля импеданса от частоты кривые 3, 4 на рисунке 3.11 в области высоких частот ($\geq 10^5$ Гц) не выходят на плато, соответствующее уровню сопротивления электролита. Это также обусловлено строением границы раздела покрытие/электролит (в частности многомодальностью поверхности и наличием воздушных включений между покрытием и слоем электролита для СГФ покрытий и плотным монослоем гидрофобного агента с высокими электроизоляционными свойствами для ГФ покрытий) [23].

Результаты изучения коррозионного поведения образцов в 3 % растворе NaCl методом потенциодинамической поляризации (рисунок 3.12) подтверждают выводы, сделанные на основе импедансных измерений [23].

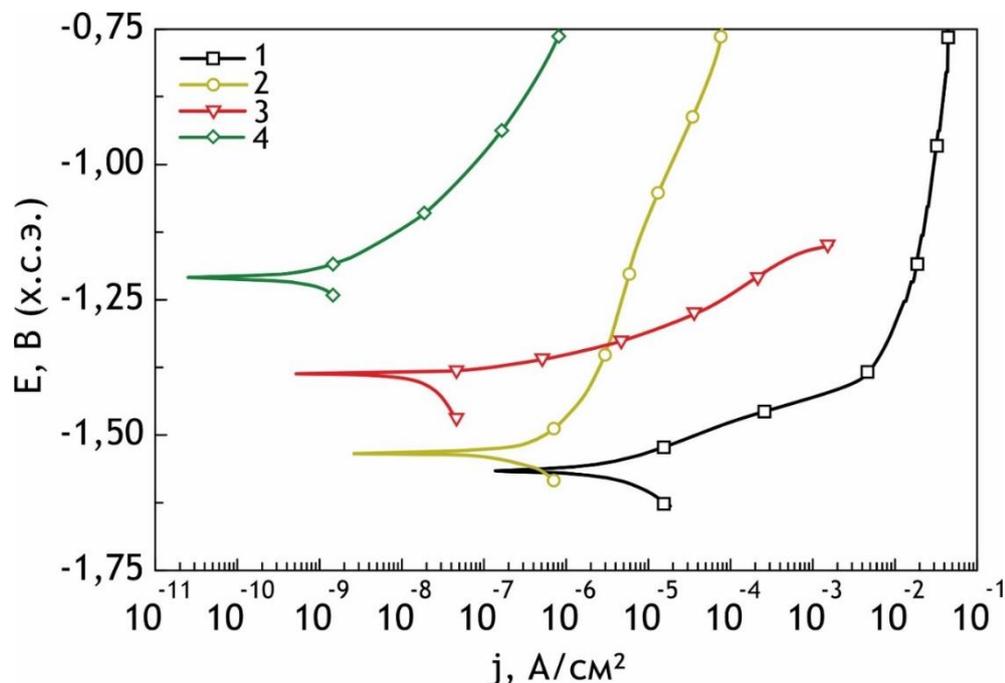


Рисунок 3.12 – Поляризационные кривые, снятые в 3 % растворе NaCl, для образцов из сплава МА8 без покрытия (1), с ПЭО-покрытием (2), с ГФ (3) и СГФ (4) покрытиями

Плотность тока коррозии магниевого сплава МА8 ($j_k = 6,6 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$) значительно снижается при обработке ПЭО-слоя гидрофобным агентом с наночастицами SiO_2 ($j_k = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ A/cm}^2$). В результате нанесения гидрофобного агента без наночастиц SiO_2 на ПЭО-слой формируется ГФ покрытие, ток коррозии для которого на порядок выше ($j_k = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$), чем для образца с СГФ покрытием, но почти на 1,5 порядка ниже, в сравнении с незащищенной магниевой подложкой. Рассчитанные с использованием метода Штерна–Гири и представленные в таблице 3.8 параметры поляризационного сопротивления образцов с гидрофобным и супергидрофобным слоями на поверхности существенно выше ($R_{\text{п}} = 1,6 \cdot 10^6$ и $1,8 \cdot 10^7 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ соответственно), чем у образца с ПЭО-покрытием ($R_{\text{п}} = 6,0 \cdot 10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$). Проведенный анализ поляризационных

кривых показал, что гидрофобизирующая обработка исходных ПЭО-покрытий приводит к облагораживанию значений потенциала коррозии (таблица 3.8) относительно базового ПЭО-слоя ($-1,54$ В) [23].

В условиях выдержки в хлоридсодержащем растворе импедансные спектры образцов с гидрофобным (рисунок 3.13) и супергидрофобным (рисунок 3.14) покрытиями подвергаются существенным трансформациям, отражающим изменения защитных свойств образцов – снижение значений модуля импеданса на зависимостях $|Z|(f)$ – при взаимодействии покрытий с раствором электролита.

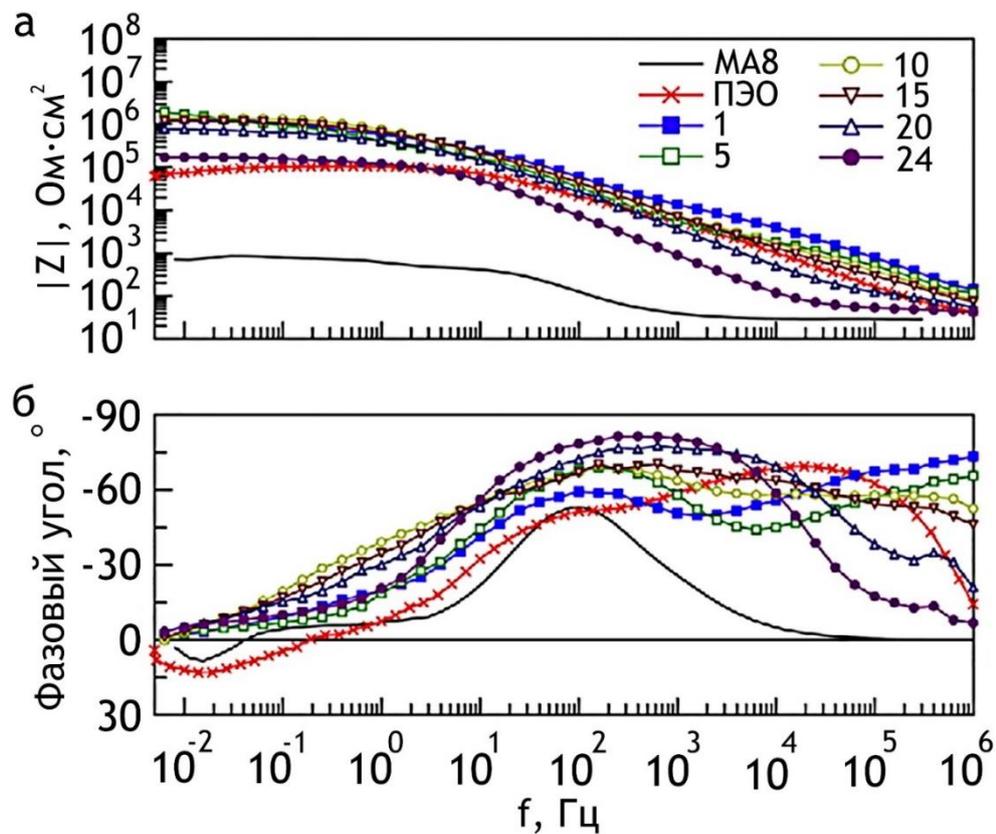


Рисунок 3.13 – Зависимости модуля импеданса (а) и фазового угла (б) от частоты для образцов из сплава МА8 с гидрофобным композиционным покрытием. Для сравнения приведены спектры образцов из сплава МА8 без покрытия и с ПЭО-покрытием после 24 ч выдержки. Цифры обозначают длительность выдержки (ч) в 3 % растворе NaCl

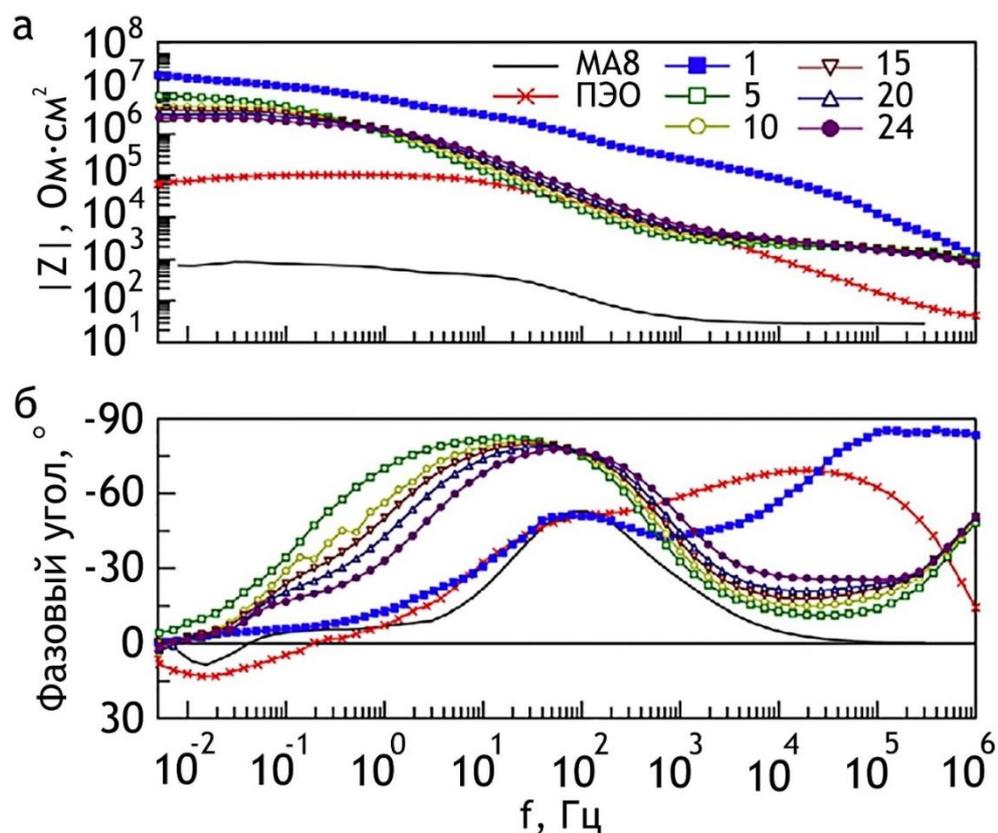


Рисунок 3.14 – Зависимости модуля импеданса (а) и фазового угла (б) от частоты, полученные после 24 ч выдержки в 3 % растворе NaCl, для образцов из сплава МА8 с супергидрофобным нанокompозитным покрытием. Для сравнения приведены спектры образцов из сплава МА8 без покрытия и с ПЭО-покрытием после 24 ч выдержки. Цифры обозначают количество часов выдержки в 3 % растворе NaCl

Для сравнительного исследования деградации защитных свойств покрытий при непрерывном контакте с раствором хлоридсодержащего электролита прослеживали эволюцию параметров сидячей капли и электрохимических характеристик покрытий (рисунок 3.15) [23].

Ранее было показано, что анализ скорости снижения значений угла смачивания со временем может рассматриваться как снижение защитных свойств, происходящее при контакте тестовой жидкости с металлом [4, 86, 135].

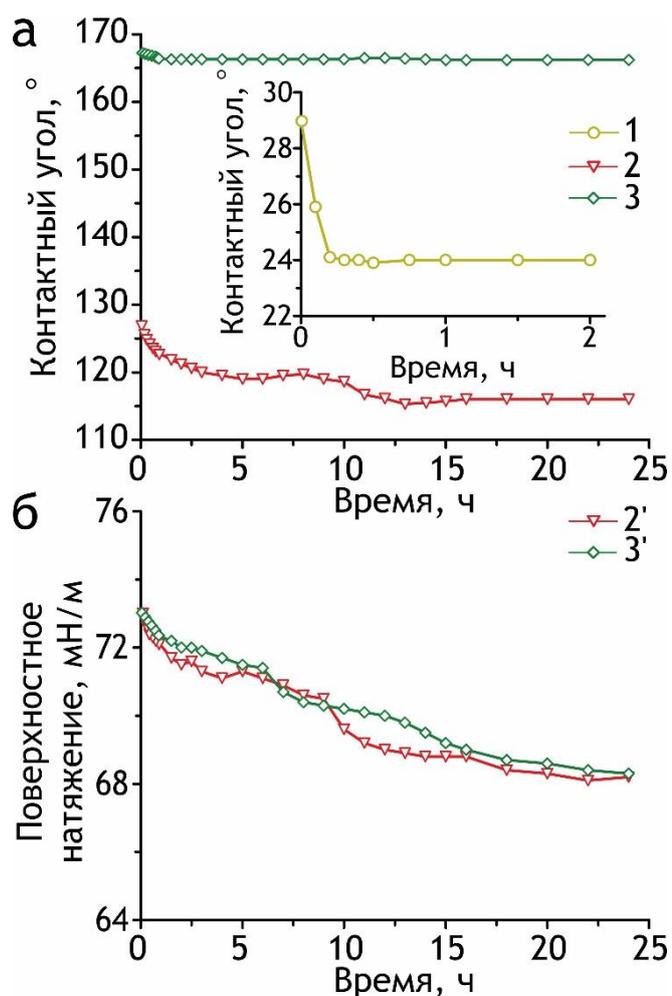


Рисунок 3.15 – Эволюция контактного угла (а) и поверхностного натяжения на границе жидкость/пар (б) на исходных ПЭО-покрытиях (1), гидрофобных (2 и 2') и супергидрофобных покрытиях (3 и 3') в зависимости от времени контакта с раствором NaCl

Данные по эволюции углов смачивания со временем однозначно указывают на существенное замедление коррозионного процесса после нанесения гидрофобного слоя (рисунок 3.15 а, кривая 2) на образец с ПЭО-покрытием (рисунок 3.15 а, кривая 1). Наиболее значительное ингибирование коррозионного процесса происходит на образцах с супергидрофобным покрытием (рисунок 3.15 а, кривая 3). Эволюция поверхностного натяжения для ГФ и СГФ покрытий (рисунок 3.15 б) показывает незначительное снижение (около 5 мН/м) в течение 24 часов контакта с агрессивной средой, что указывает на высокую стабильность осажденного монослоя ГФ агента для обоих

композиционных покрытий. Для СГФ слоя уменьшение поверхностного натяжения происходит более плавно, в сравнении с ГФ покрытием, что косвенно указывает на большую стабильность гидрофобных свойств у СГФ покрытия, так как их поверхность обладает многомодальной шероховатостью и, как следствие, демонстрирует более высокий угол смачивания (166 ± 3)° [23].

Такие выводы по защитному действию ГФ и СГФ покрытий согласуются с тенденцией изменения во времени модуля импеданса (рисунок 3.16) для образцов, находившихся в длительном контакте (25 часов) с 3 % раствором NaCl.

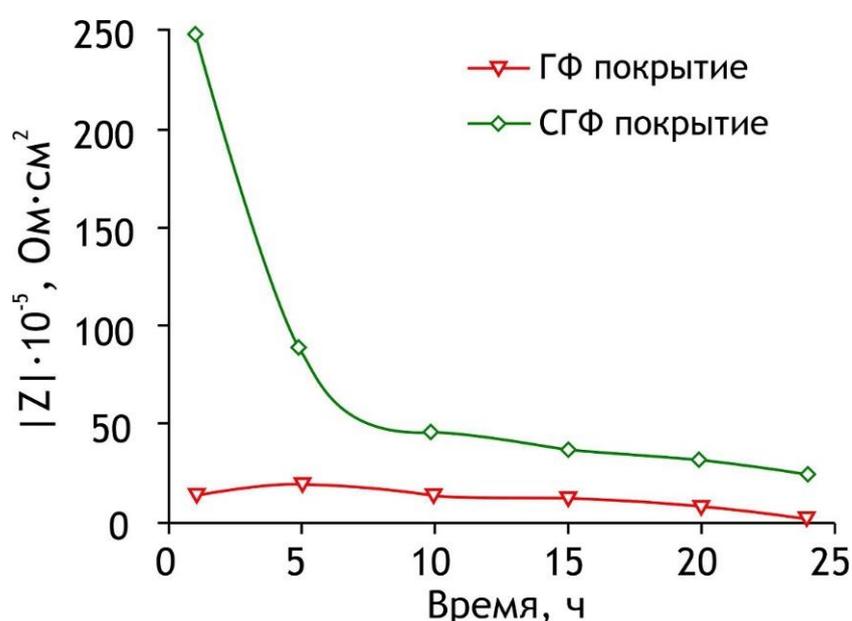


Рисунок 3.16 – Изменение значений модуля импеданса для образца из сплава МА8 с ГФ покрытием и СГФ покрытием в условиях 24 ч выдержки в 3 % растворе NaCl

Как следует из рисунка 3.16, в начальный период контакта гидрофобного покрытия с раствором значение сопротивления увеличивается, а в последующем плавно снижается. Для супергидрофобного композитного покрытия, наоборот, импеданс уменьшается почти в 3 раза за первые 5 ч выдержки, после чего скорость спада снижается. Такое различие в поведении защитных слоев при контакте с солевым раствором может быть объяснено характером взаимодействия компонентов покрытия с молекулами воды.

Как было показано ранее [32], при взаимодействии с молекулами воды оксиметильные группы гидрофобного агента, не образовавшие силоксановую связь с группами соседних молекул при адсорбции, преобразуются в концевые гидроксильные группы. В свою очередь, гидратация этих концевых групп из водного раствора приводит к набуханию ГФ слоя. В результате происходит увеличение его объема и экранирование малых дефектов покрытия, что вызывает некоторое увеличение модуля импеданса. В то же время длительный контакт с водной средой приводит к гидролизу связи Me-O-Si между гидрофобным агентом и материалом покрытия и десорбции гидрофобного агента [33]. Такой механизм взаимодействия с водной средой хорошо согласуется с данными по эволюции значений поверхностного натяжения во времени. Этот параметр уменьшается в результате инициированной гидролизом десорбции молекул гидрофобного агента с границы раздела покрытие/водный раствор и их перехода на границу раздела раствор/воздух. Снижение концентрации гидрофобного агента на поверхности ГФ и СГФ покрытий способствует образованию дефектов в покрытии и увеличению поверхностной энергии. Следствием этого процесса для покрытий обоих типов является усиление массопереноса через покрытие, что и находит отражение в постепенном снижении электрического сопротивления (рисунок 3.16) [23].

Интенсивное снижение модуля импеданса в первые 5 ч выдержки супергидрофобного покрытия в 3 % растворе хлорида натрия обусловлено, по-видимому, образованием смачивающей пленки на некоторых участках поверхности покрытия, приводящей к увеличению доли смоченной площади. В дальнейшем, как и в случае с гидрофобными покрытиями, гидролиз Me-O-Si связи приводит к десорбции наиболее слабо связанных с покрытием молекул гидрофобного агента, образованию дефектов в покрытии и снижению электрического сопротивления. Однако, как следует из данных по долговременной эволюции поверхностного натяжения, из-за малой доли смоченной площади покрытия и очень низкой доли молекул агента, слабо

связанных с покрытием (и потому удаляющихся в результате гидролиза), значения электрохимических параметров стабилизируются.

Это обеспечивает долговременные защитные свойства супергидрофобного покрытия. Сравнение значений модуля импеданса для систем с ПЭО-покрытием, а также с ГФ и СГФ покрытиями после 24 ч выдержки в коррозионно-активной среде показывает, что СГФ покрытие сохраняет как более высокие изоляционные характеристики ($|Z|_{f=0,005 \text{ Гц}} = 2,4 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$) по сравнению с ГФ покрытием ($|Z|_{f=0,005 \text{ Гц}} = 1,7 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$), так менее выраженную тенденцию к спаду значений импеданса во времени.

Заключающий анализ полученных результатов позволил сделать вывод, что из исследованных покрытий наилучшими антикоррозионными свойствами обладают супергидрофобные слои, сформированные на поверхности магниевого сплава с использованием ПЭО. На основе данных, полученных методами импедансной спектроскопии, потенциодинамической поляризации, а также результатов анализа эволюции во времени углов смачивания и поверхностного натяжения на границе раздела жидкость/покрытие в зависимости от времени контакта с раствором установлены причины, обуславливающие электрохимические свойства супергидрофобных, гидрофобных покрытий и исходных ПЭО-слоев. Малая доля смачивающей пленки на поверхности супергидрофобного покрытия в коррозионно-активной среде и очень низкая доля молекул гидрофобного агента, слабо связанного с материалом покрытия, обеспечивают высокие антикоррозионные свойства СГФ слоев и значительную их стабильность при эксплуатации в хлоридсодержащей коррозионно-активной среде [23].

Таким образом, общая тенденция для алюминиевого и магниевого сплавов заключается в возможности получения покрытий с высокими и стабильными барьерными свойствами, сохраняющимися при длительной выдержке в коррозионной среде, вследствие гидрофобизирующей обработки поверхности предварительно сформированных ПЭО-покрытий.

ГЛАВА 4 ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОРОТКОИМПУЛЬСНОГО СИГНАЛА

Как было показано в главе 3 на гидрофобные свойства материала влияет морфологическая структура поверхностного слоя: его шероховатость, многомодальность, пористость, устойчивость трехфазной границы раздела во времени. Ряд авторов считают [20, 33, 57, 125, 129, 133, 134], что химический состав покрытия также влияет на его гидрофобность.

В данной диссертационной работе предпринята попытка изменения вышеперечисленных параметров покрытия с использованием короткоимпульсной поляризации при ПЭО (длительность импульсов 5 мкс). При этом исследовалось влияние коэффициента заполнения сигнала на электрохимические, механические и гидрофобные свойства получаемых поверхностных слоёв.

4.1 Влияние коэффициента заполнения сигнала на энергозатраты процессов формирования и толщину ПЭО-покрытий

Как следует из анализа литературного обзора, коэффициент заполнения поляризующего сигнала существенно влияет на морфологию, химический состав формируемых покрытий и, следовательно, на их функциональные свойства. Уменьшение длительности импульса может улучшать параметры покрытий, а также снижать энергозатраты на проведение ПЭО. Следовательно, целесообразно развивать данный подход, в частности, совершенствовать режимы поляризации ПЭО, используя короткоимпульсные ИТ.

В научной литературе нами не обнаружено обоснованных данных о свойствах покрытий, формируемых на алюминиевом сплаве с использованием поляризационного сигнала с малой длительностью импульсов тока. Следовательно, проводимые при выполнении диссертационной работ исследования предполагают в первую очередь изучение особенностей

формирования покрытий при использовании импульсов прямоугольной формы с длительностью до 5 мкс и исследование влияния поляризующего сигнала на физическо-химические свойства формирующихся ПЭО-слоев.

Одним из вопросов, рассмотренных в диссертации, является исследование влияния формы и коэффициента заполнения поляризующего сигнала на характер процесса оксидирования и потребление количества электричества (Q), рассчитываемое интегрированием мгновенных значений тока и напряжения по времени.

В этой связи, был разработан режим ПЭО [15, 176, 197], параметры которого и основные характеристики формируемых ПЭО-слоев на образцах из сплава алюминия АМг3 представлены в таблице 4.1. Для формирования оксидных слоев использовали биполярный режим с длительностью обработки 30 и 60 мин.

Таблица 4.1 – Условия проведения процесса, толщина и пористость ПЭО-слоев

Образец	Время ПЭО, мин	D	Q , Кл	Толщина ПЭО-слоя, мкм	Пористость, %	
					Поверхность	Поперечный шлиф
1	30	0,06	108 ± 3	$3,6 \pm 0,4$	2,88	11,13
2		0,12	137 ± 5	$4,6 \pm 0,4$	2,19	9,64
3		0,21	176 ± 2	$5,3 \pm 0,3$	0,85	6,95
4	60	0,06	192 ± 8	$5,8 \pm 1,6$	1,49	8,38
5		0,12	275 ± 3	$8,2 \pm 1,6$	1,39	7,52
6		0,21	351 ± 4	$11,6 \pm 1,9$	0,79	6,03

В анодный период напряжение увеличивали потенциодинамически от 30 до 360 В со скоростью 65 В/мин. После этого скорость роста напряжения снижали до 2,5 или 1,1 В/мин до достижения конечного напряжения 420 В и общего времени оксидирования 30 и 60 мин соответственно. В катодный период

в обоих случаях реализовывали гальваностатический режим при плотности тока $0,1 \text{ A/cm}^2$ [176, 197].

Анализ экспериментальных данных, представленных в таблице 4.1, свидетельствует о том, что при увеличении коэффициента заполнения с $0,06$ (рисунок 4.1 а) до $0,12$ (рисунок 4.1 б) количество электричества, затраченного на проведение оксидирования в течение 30 мин , возросло в $1,27$ раза, а при увеличении коэффициента заполнения до $0,21$ (рисунок 4.1 в) – в $1,63$ раза. При оксидировании в течение 60 мин повышение D до $0,12$ вызывало возрастание Q в $1,43$ раза, а до $0,21$ – в $1,83$ раза.

Кроме того, при повышении D росла толщина формируемых в биполярном режиме покрытий и уменьшалась их пористость. Увеличение времени процесса оксидирования в 2 раза (60 мин) приводило к соответствующему двукратному росту толщины покрытий (таблица 4.1) [197].

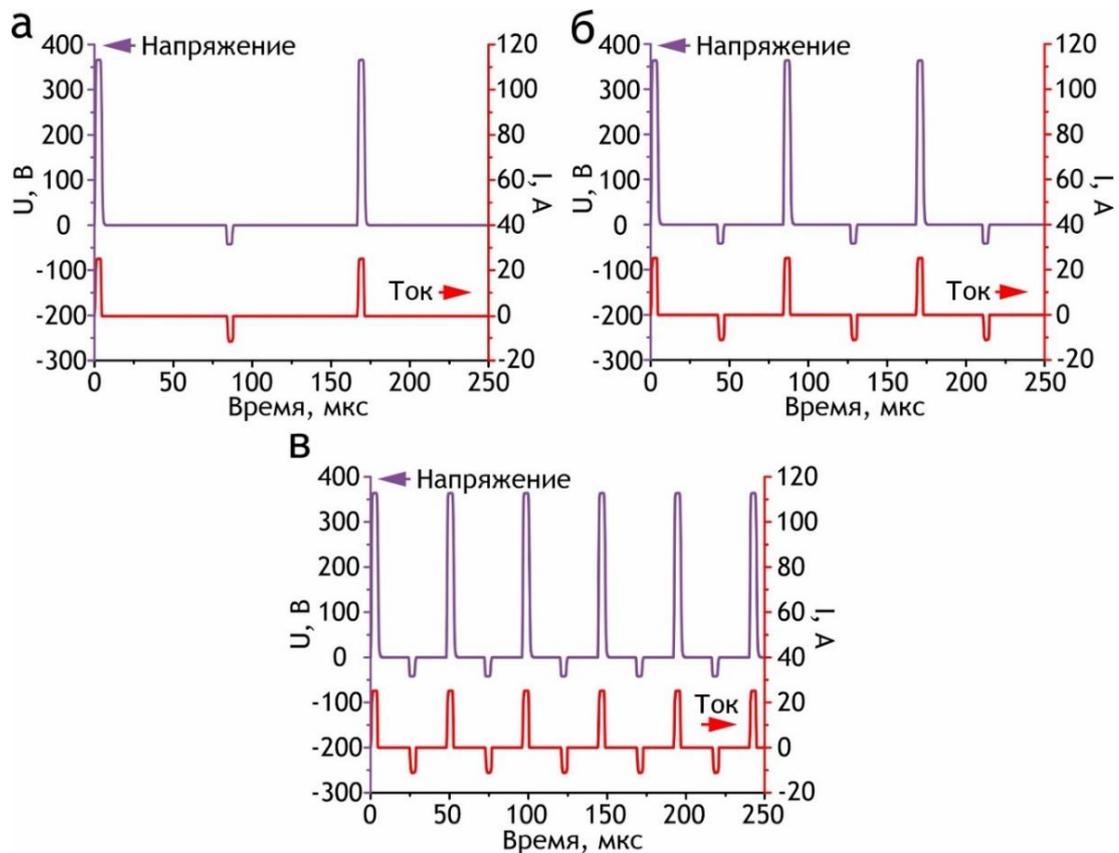


Рисунок 4.1 – Форма импульсов поляризующего сигнала при $D = 0,06$ (а), $0,12$ (б) и $0,21$ (в)

Для обеспечения необходимых значений коэффициента заполнения D (рисунок 4.1) паузы между импульсами установили равными 19 мкс ($D = 0,21$), 37 мкс ($D = 0,12$) и 78 мкс ($D = 0,06$). Частота следования импульса таким образом составила 20,8; 11,9 и 6,0 кГц соответственно [46, 197].

4.2 Влияние коэффициента заполнения поляризующего сигнала на смачиваемость и морфологию формируемых покрытий

Исследование смачиваемости поверхностных слоев на алюминиевом сплаве АМГ3 показало, что применение короткоимпульсной поляризации позволяет формировать ПЭО-покрытия с более высокими гидрофобными свойствами (таблица 4.2), в сравнении с оксидными слоями, полученными с использованием низкочастотного поляризующего сигнала (49°) (таблица 3.1).

Таблица 4.2 – Параметры смачиваемости поверхностных слоев, полученных на образцах алюминиевого сплава АМГ3 за 30 и 60 мин при $D=0,06$ (№ 1 и 3), 0,12 (№ 2 и 4) и 0,21 (№ 3 и 6) соответственно

Образец	Угол смачивания, °	Угол скатывания, °
1	99 ± 3	> 90
2	107 ± 2	
3	113 ± 3	
4	114 ± 2	
5	118 ± 2	
6	123 ± 3	

Представленные в таблице 4.2 результаты измерения гидрофобных свойств покрытий показывают, что угол смачивания при увеличении с 30 до 60 мин длительности ПЭО и от 0,06 до 0,21 коэффициента заполнения, увеличивается от $(99 \pm 3)^\circ$ до $(123 \pm 3)^\circ$. Обладание высокими значениями гидрофобности (рисунок 4.2) можно объяснить тем, что короткоимпульсный

сигнал значительно уменьшает пористость ПЭО-покрытия (таблица 4.1) за счет меньшей длительности высокотемпературного воздействия на оксидный слой, в сравнении с низкочастотным оксидированием. В тоже время, с увеличением коэффициента заполнения мощность микроразрядов повышается, что увеличивает интенсивность плавления оксидного слоя и включения в его состав продуктов диссоциации компонентов электролита. Следовательно, наблюдаемое увеличение угла смачивания при увеличении D и времени оксидирования, можно объяснить увеличением мощности режима формирования, при котором происходило более интенсивное изменение состава и структуры ПЭО-слоев.

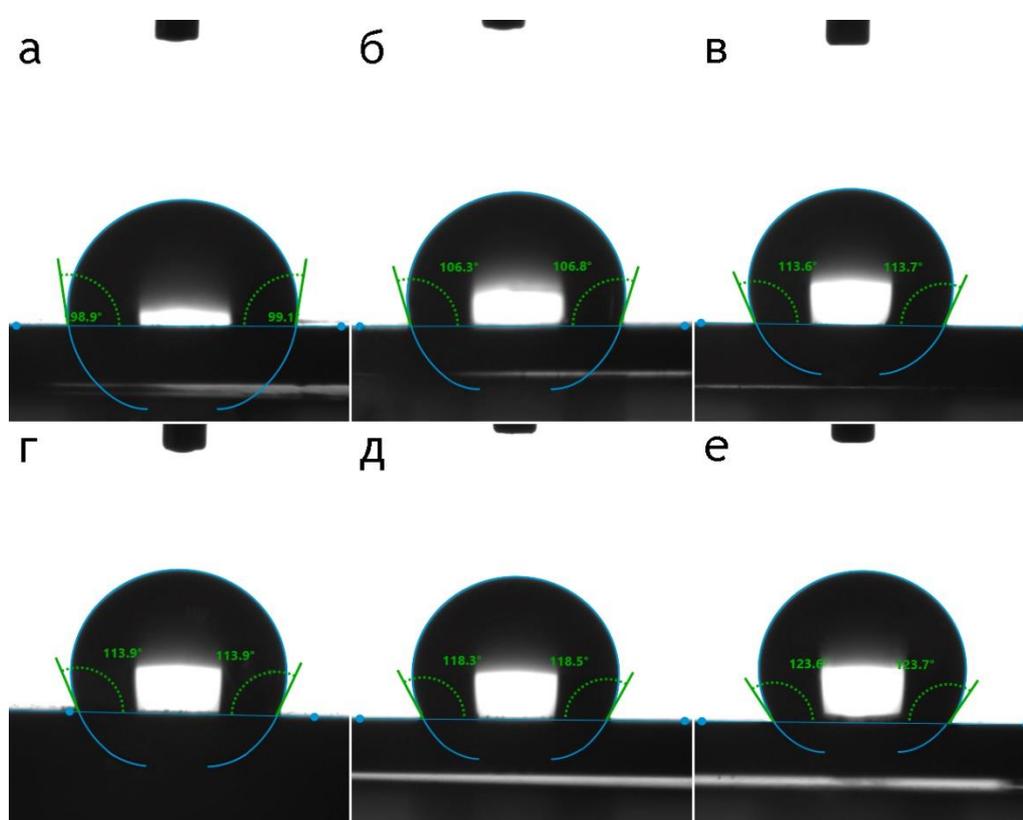


Рисунок 4.2 – Рассчитанные значения углов смачивания и фотографии посаженных капель 3 % раствора NaCl на поверхность ПЭО-покрытий, сформированных за 30 и 60 мин соответственно: при $D = 0,06$ (а и г), $D = 0,12$ (б и д), $D = 0,21$ (в и е)

Анализ СЭМ-изображений показывает, что диаметр пор оксидных пленок, сформированных за 30 и 60 мин, изменяется в диапазоне 0,5–5 мкм (рисунок 4.3).

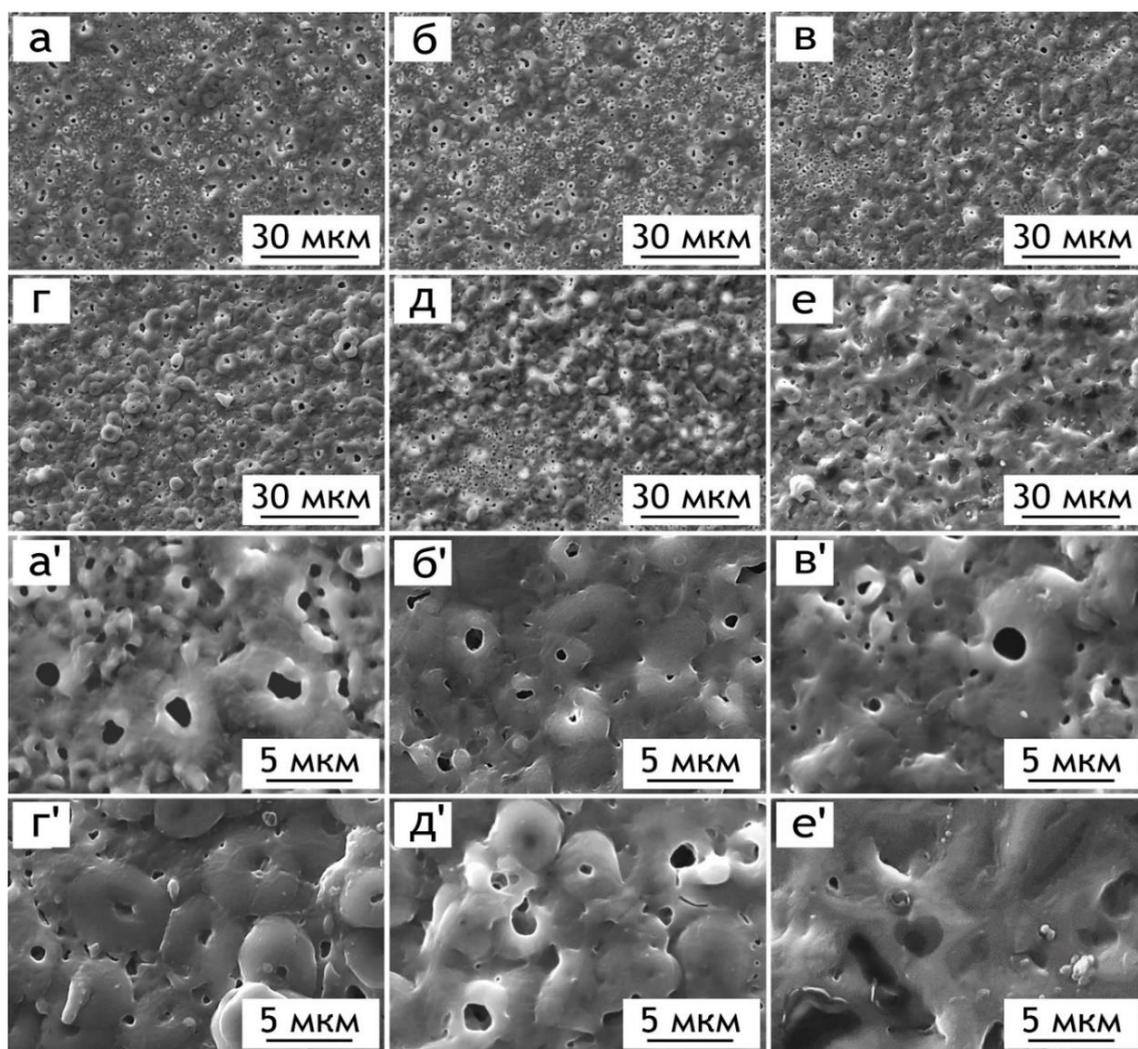


Рисунок 4.3 – СЭМ-изображения (а-е – $\times 1000$, а'-е' – $\times 5000$) ПЭО-покрытий, сформированных за 30 мин при $D = 0,06$ (а и а'); $0,12$ (б и б'); $0,21$ (в и в') и за 60 мин при $D = 0,06$ (г и г'); $0,12$ (д и д'); $0,21$ (е и е')

СЭМ-фотографии (рисунок 4.3) свидетельствуют о равномерном распределении пор по поверхности. Увеличение времени процесса ПЭО до 60 минут (рисунок 4.3 г и г'–е и е'), позволяет снизить пористость, по сравнению с пленками, сформированными за 30 минут (рисунок 4.3 а и а'–в и в') [176, 197].

Анализ СЭМ-изображений показал, что при $D = 0,06$ оксидированные в течение 30 мин (рисунок 4.3 а и а') покрытия обладают наибольшим количеством пор с диаметром 2–5 мкм и видимой пористостью, равной 2,88 %, а при увеличении времени оксидирования до 60 мин их пористость практически в 2 раза меньше (1,49 %) (рисунок 4.3 г и г'). Анализ СЭМ-изображений оксидных

слоев, сформированных при бóльших коэффициентах заполнения ($D = 0,12$), показал аналогичное снижение видимой пористости с 2,19 % (рисунок 4.3 б и б') до 1,39 % (рисунок 4.3 д и д'). Дальнейшее увеличение коэффициента заполнения до 0,21 способствует уменьшению пористости пленок, сформированных за 30 и 60 минут оксидирования до 0,85 % и до 0,79 %, соответственно (рисунок 4.3 в и в', е и е') [176, 197].

Оценка пористости по СЭМ-изображениям поперечных шлифов покрытий (рисунок 4.4, таблица 4.1), подтвердила, что ПЭО-слой образца № 1, сформированный при $D = 0,06$ в течение 30 мин, имеет наибольшую пористость – 11,13 % [46, 197].

Но, в отличие от пористости, определенной по фотографиям поверхности, увеличение времени оксидирования до 60 мин для $D = 0,06$ и 0,12 приводит к меньшему снижению значений пористости (в 1,33 и 1,28 раза) (таблица 4.1). В тоже время, увеличение времени оксидирования с 30 до 60 мин при $D = 0,21$ уменьшило пористость в 1,15 раза – с 6,95 до 6,05 %. Анализ данных таблицы 4.1 и рисунка 4.4 позволяет сделать вывод, что увеличение толщины и уменьшение пористости находятся в прямой зависимости от характеристик поляризующего сигнала [197].

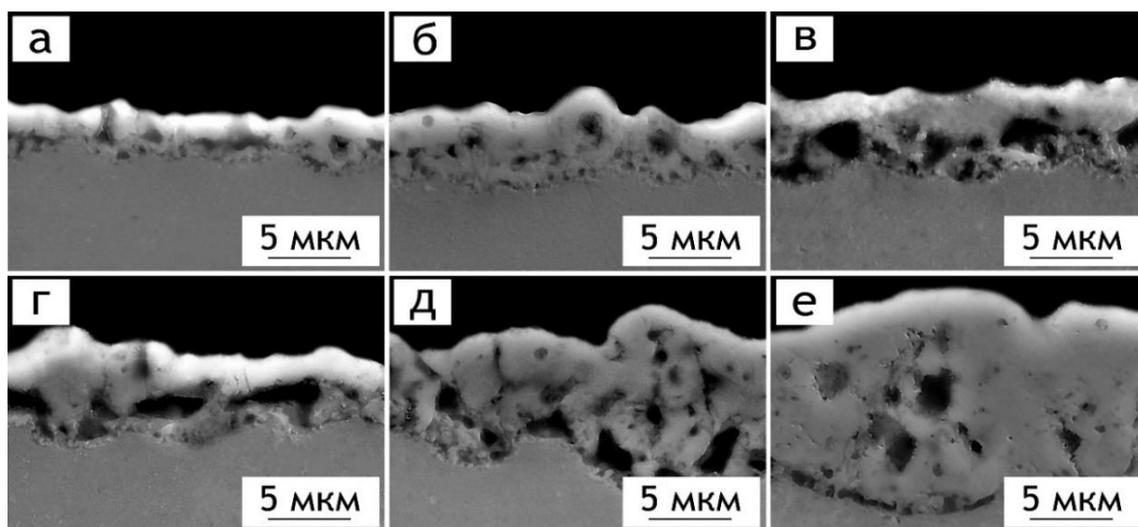


Рисунок 4.4 – СЭМ-изображения поперечных шлифов ПЭО-покрытий, сформированных за 30 и 60 мин соответственно: при $D = 0,06$ (а и г), $D = 0,12$ (б и д), $D = 0,21$ (в и е)

На фотографиях рисунка 4.3 нет видимых микротрещин, которые могут быть вызваны появлением механических напряжений в покрытии, возникающих во время быстрого затвердевания расплавленного оксида, находящегося в контакте с электролитом. На рисунке 4.4 можно видеть, что все покрытия прочно связаны с подложкой, трещин или каких-либо заметных разрывов в покрытии не обнаружено. Все слои плотные и однородные без видимых открытых пор или дефектов. Очевидно, что с увеличением частоты поляризующего сигнала рельеф покрытий трансформируется из пустот и структур блинов, видимых на рисунке 4.3, в более гладкую поверхность с оплавленными краями пор. Поры, представленные в оксидных слоях, образовались в результате плазменных микрозарядов, стимулировавших плавление материала покрытия и выделение газа в месте плазменных каналов. Согласно таблице 4.1 меньшее количество электричества, затрачиваемое на процесс оксидирования, обеспечивает образование более пористых покрытий. Предположительно, энергия, выделяющаяся в микрозарядах при более низких значениях частоты поляризующего сигнала и малых значениях D , недостаточна для расплавления материала покрытия, расположенного в непосредственной близости от плазменного канала, с последующим заполнением пустот расплавом.

Общая тенденция заключается в том, что с увеличением коэффициента заполнения площадь усредненной поры уменьшается, а распределение пор по размерам становится более равномерным [197].

4.3 Элементный и фазовый состав гетерооксидных покрытий

Для определения элементного состава ПЭО-покрытий, полученных на поверхности каждого из исследованных образцов, проведено от 7 до 10 измерений, статистически обработанные результаты приведены в таблице 4.3.

Различий в элементном составе (Al, Mo, Na, Mg, O, C, P) в исследуемых покрытиях не выявлено. На рисунке 4.5 представлен типичный ЭДС-спектр образца № 6 (таблица 4.3) [15, 176].

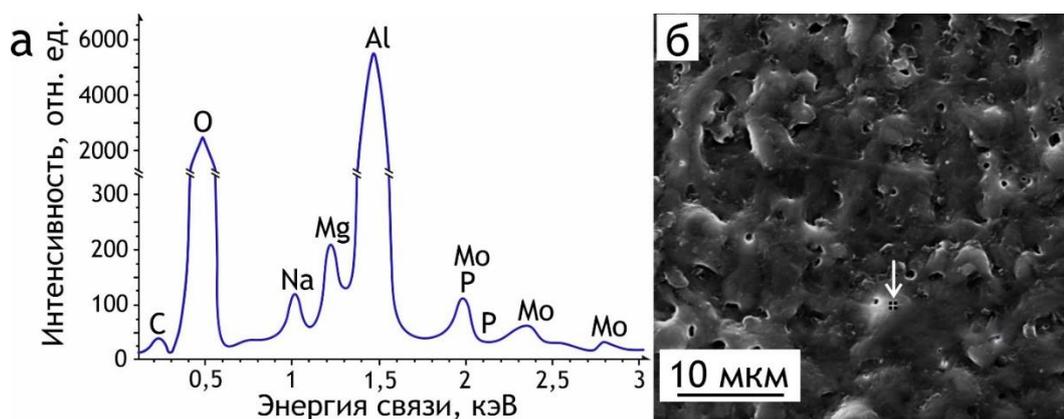


Рисунок 4.5 – ЭДС-спектр (а) и СЭМ-изображение (б) поверхности образца № 6 с ПЭО-слоем, сформированным за 60 мин при $D = 0,21$

Примечание. Стрелкой указана область в которой был записан ЭДС-спектр.

Из анализа данных, представленных в таблице 4.3, можно сделать вывод, что основными элементами состава ПЭО-слоев являются кислород (50,1–59,3 ат. %), алюминий (23,7–28,2 ат. %) и углерод (11,8–23,9 ат. %) [176, 197].

Таблица 4.3 – Элементный состав ПЭО-покрытий

Образец	Время ПЭО, мин	D	Содержание элементов, ат. %						
			Al	Mo	Na	Mg	O	C	P
1	30	0,06	27,2	0,3	0,4	0,5	59,3	11,8	0,5
2		0,12	28,2	0,3	0,3	0,5	58,1	12,2	0,4
3		0,21	27,8	0,3	0,8	0,4	57,5	12,8	0,4
4	60	0,06	26,6	0,4	0,5	0,4	58,6	12,9	0,6
5		0,12	27,8	0,5	0,5	0,5	55,2	15,1	0,4
6		0,21	23,7	1,1	0,5	0,4	50,1	23,9	0,3

В значительно меньших концентрациях в составе покрытий присутствуют фосфор (до 0,6 ат. %), натрий (до 0,8 ат. %) и магний (до 0,5 ат. %). Концентрация молибдена не превышает 0,3 ат. % у покрытий, сформированных за 30 мин оксидирования. Повышение D с 0,06 до 0,21 и времени ПЭО до 60 мин

увеличивает концентрацию молибдена с 0,4 до 1,1 ат. % [176, 197].

Для идентификации фаз, которые могут присутствовать в покрытии в аморфном или мелкокристаллическом состоянии, была проведена термообработка образцов при 600 °С в воздушной атмосфере. Термообработка дала возможность установить многокомпонентный характер исследуемых слоев.

На рисунке 4.6 представлены РФА-спектры ПЭО-покрытий, подвергнутых термообработке, и для сравнения спектр образца № 6 до термообработки, характерный для всех покрытий [15, 46, 197].

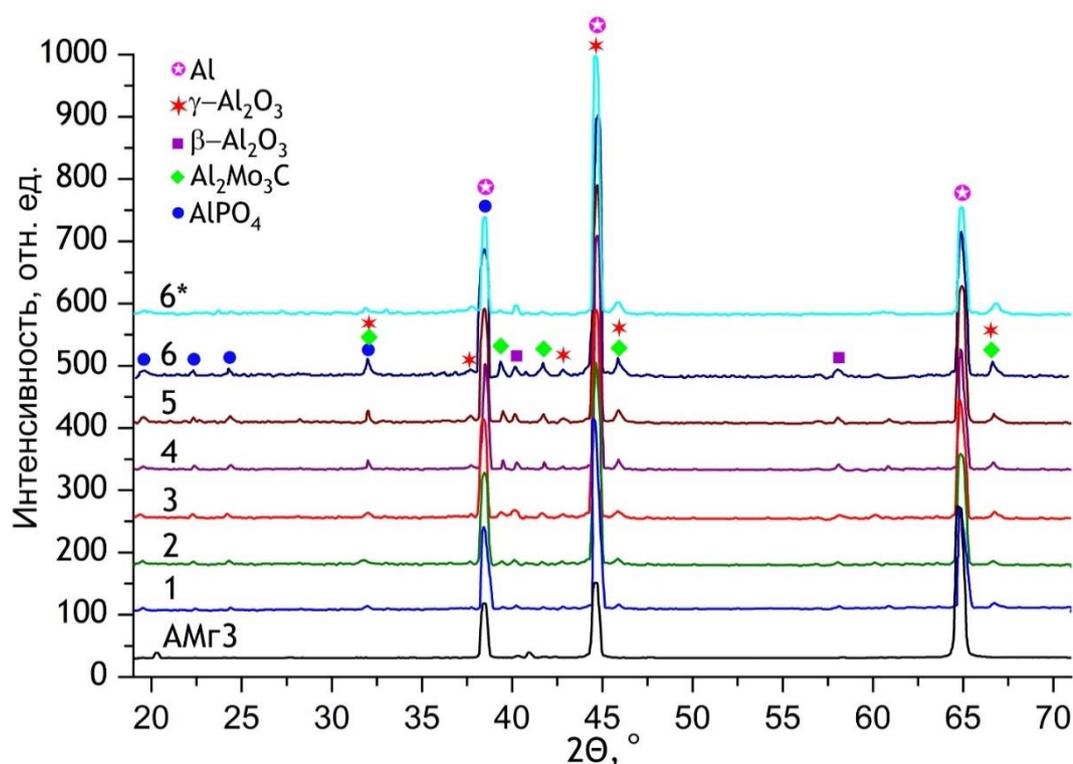


Рисунок 4.6 – Рентгеновские дифрактограммы для полученных за 30 мин (а) и 60 мин (б) ПЭО-слоев при $D = 0,06$ (1, 4); $0,12$ (2, 5); $0,21$ (3, 6)

Примечание. Спектры для образца без покрытия (АМГ3) и образца без термообработки (6*) представлены для сравнения.

Металлический алюминий на дифрактограммах представлен пиками $2\theta = 38,5^\circ$, $44,8^\circ$, $65,0^\circ$ и фиксируется в анализируемом образце как компонент подложки в силу прохождения рентгеновского излучения через ПЭО-слой до алюминиевой подложки. Большинство обнаруженных в РФА-спектрах пиков

(19,6°, 32,1°, 37,8°, 42,9°, 44,6°, 46,0°, 67,0°) свидетельствуют о присутствии γ - Al_2O_3 в качестве основного компонента в исследуемых ПЭО-слоях (рисунок 4.6).

Также в составе покрытий обнаружены β -модификация оксида алюминия (β - Al_2O_3) ($2\theta = 40,1^\circ$ и $58,1^\circ$), фосфат алюминия (AlPO_4) ($2\theta = 19,6^\circ, 22,3^\circ, 24,2^\circ, 32,1^\circ, 38,5^\circ$) и карбид молибдена и алюминия ($\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{C}$) ($2\theta = 32,1^\circ, 39,5^\circ, 41,9^\circ, 46,0^\circ, 66,9^\circ$), которые образовались в результате плазмохимических реакций с участием алюминиевой подложки и компонентов электролита [176, 197].

Анализ данных элементного и рентгенофазового анализа позволяет сделать вывод о том, что при увеличении коэффициента заполнения поляризующего сигнала и времени оксидирования концентрации молибдена и углерода в покрытии увеличиваются (таблица 4.3), а интенсивность пиков $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{C}$ значительно возрастает (рисунок 4.6).

Подтверждением вышеизложенного являются результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Согласно таблице 4.4, к основным элементам поверхностного слоя можно отнести Al, O, и C (рисунок 4.7) [197].

Таблица 4.4 – Значения энергии связи (эВ), содержание элементов [] (ат. %) и возможные соединения Mo и Al в оксидном слое, сформированном при $D = 0,21$ и времени оксидирования 60 мин

Образец	F 1s	O 1s	C 1s	Mo 3d			P 2p	Si 2p	Al 2p	
				MoO ₃	MoO ₂	MoC _x			Al ₂ O ₃	AlC _x
Исходный	685,7	531,3	285,0	232,8	–	–	134,0	102,7	74,8	–
	[1,9]	[46,9]	[21,2]	[2,5]			[5,2]	[0,9]	[21,4]	
После Ag ⁺ травления	685,2	532,2	289,0	231,9	230,0	228,6	134,1	–	75,4	73,1
	[0,9]	[53,7]	[4,8]	[1,0]	[0,8]	[0,4]	[5,0]		[31,6]	[1,8]

Примечание. Прочерк означает отсутствие в составе покрытия данных химических элементов или состоящих из них соединений.

Анализ РФЭС-спектра после 5 мин Ag⁺ травления ПЭО-слоя, сформированного в течение 60 мин и при коэффициенте заполнения 0,21

(рисунок 4.7 а), показал, что покрытие содержит молибден и алюминий в различном окисленном состоянии (MoO_2 , MoO_3 и Al_2O_3 соответственно) и углеродсодержащих соединениях (MoC_x и AlC_x соответственно).

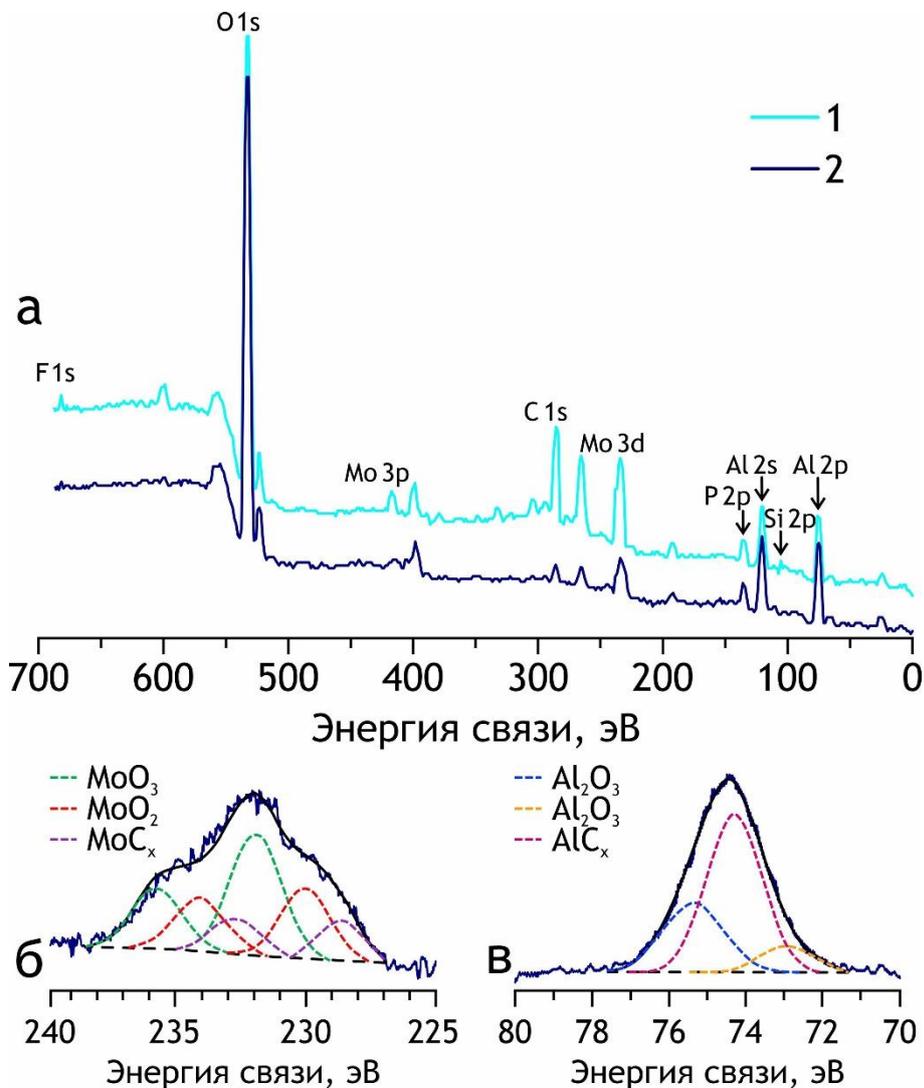


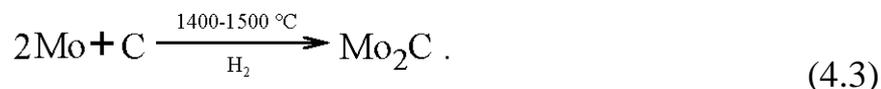
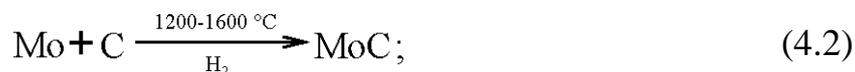
Рисунок 4.7 – РФЭС-спектры (а) до (1) и после (2) Ar^+ травления поверхности образца № 6, предварительно термообработанного при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в воздушной атмосфере; спектры высокого разрешения Mo 3d (б) и Al 2P (в)

Обнаруженные пики, соответствующие карбидам молибдена (рисунок 4.7 б) и алюминия (рисунок 4.7 в), концентрация которых не превышала 0,4 и 1,8 ат. % соответственно (таблица 4.4), подтверждают результаты рентгенофазового анализа (рисунок 4.6), что в свою очередь, доказывает присутствие в поверхностном слое в виде смеси карбидов алюминия и молибдена ($\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{C}$) [197].

Известно, что при плазменном электролитическом окислении температура в разрядных каналах может достигать 10 000–20 000 К [60, 198]. Термолиз воды, приводящий к образованию водорода, а следовательно, преимущественно восстановительной атмосферы (реакция 1.4), интенсифицируется при температурах, превышающих 3000 К [199]. Помимо термолиза также существенную роль играет электролиз, реализуемый при ПЭО. В катодной фазе биполярного (анодно-катодного) режима в приэлектродном слое образуется водород согласно электрохимической реакции:



В восстановительной атмосфере водорода возможно формирование карбидов молибдена. С учетом того, что углерод в составе покрытий присутствует в значительных количествах (таблица 4.3), нельзя исключать вероятность формирования Mo_2C и MoC согласно реакциям (4.2) и (4.3):



Вместе с реакциями (4.2) и (4.3), возможно образование карбида алюминия [200] на границе металл/покрытие, согласно реакции (4.4):



Поскольку метод рентгенофазового анализа имеет достаточно низкий порог чувствительности (10 %), а содержание молибдена в покрытии, по данным энергодисперсионного рентгеновского анализа, не превышает 2 % (таблица 4.3), пики Mo_2C , MoC и Al_4C_3 не были обнаружены на рентгенограммах исследуемых покрытий. В то же время нельзя исключать образование карбидов в рентгеноаморфном состоянии [176, 197].

ЭДС-карты распределения элементов по поперечному сечению ПЭО-слоя (рисунки 4.8 и 4.9) показывают полную картину нахождения элементов в исследуемых покрытиях [197].

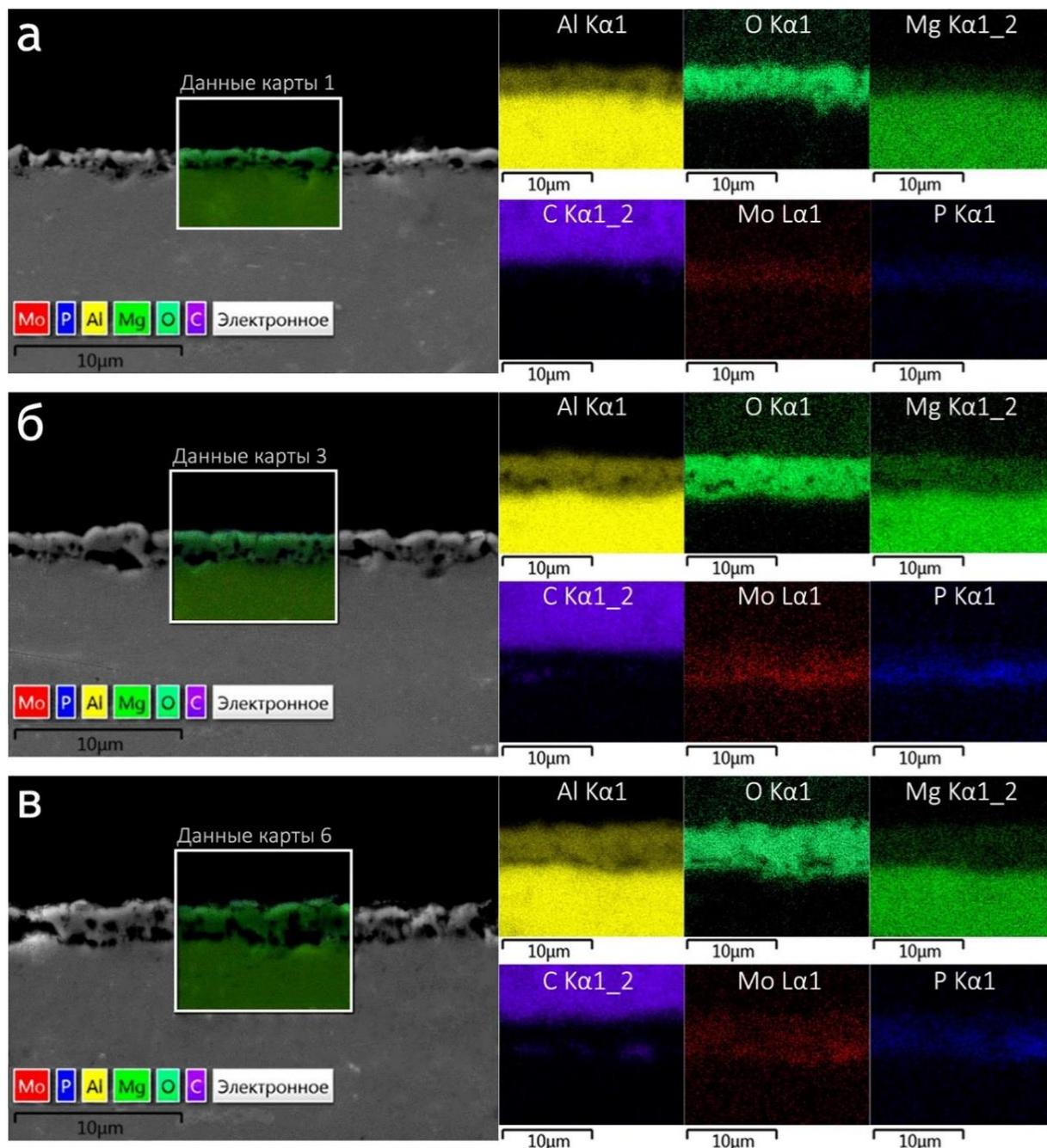


Рисунок 4.8 – СЭМ-изображение и данные картирования по участкам поперечного шлифа для образцов с ПЭО-покрытиями, сформированными окислением в течение 30 мин при $D = 0,06$ (а), $0,12$ (б) и $0,21$ (в)

Очевидное содержание углерода вблизи подложки невелико, в то время как молибден преимущественно распределен в глубоких слоях ПЭО-слоя. Такое распределение элементов может объяснить невысокое содержание карбидов молибдена в составе покрытия [197].

На СЭМ-изображениях наблюдаются внутренние полости в покрытии вблизи подложки. Можно предположить, что это связано с большим содержанием карбидов, твердость которых значительно выше, чем β - и γ - Al_2O_3 [197].

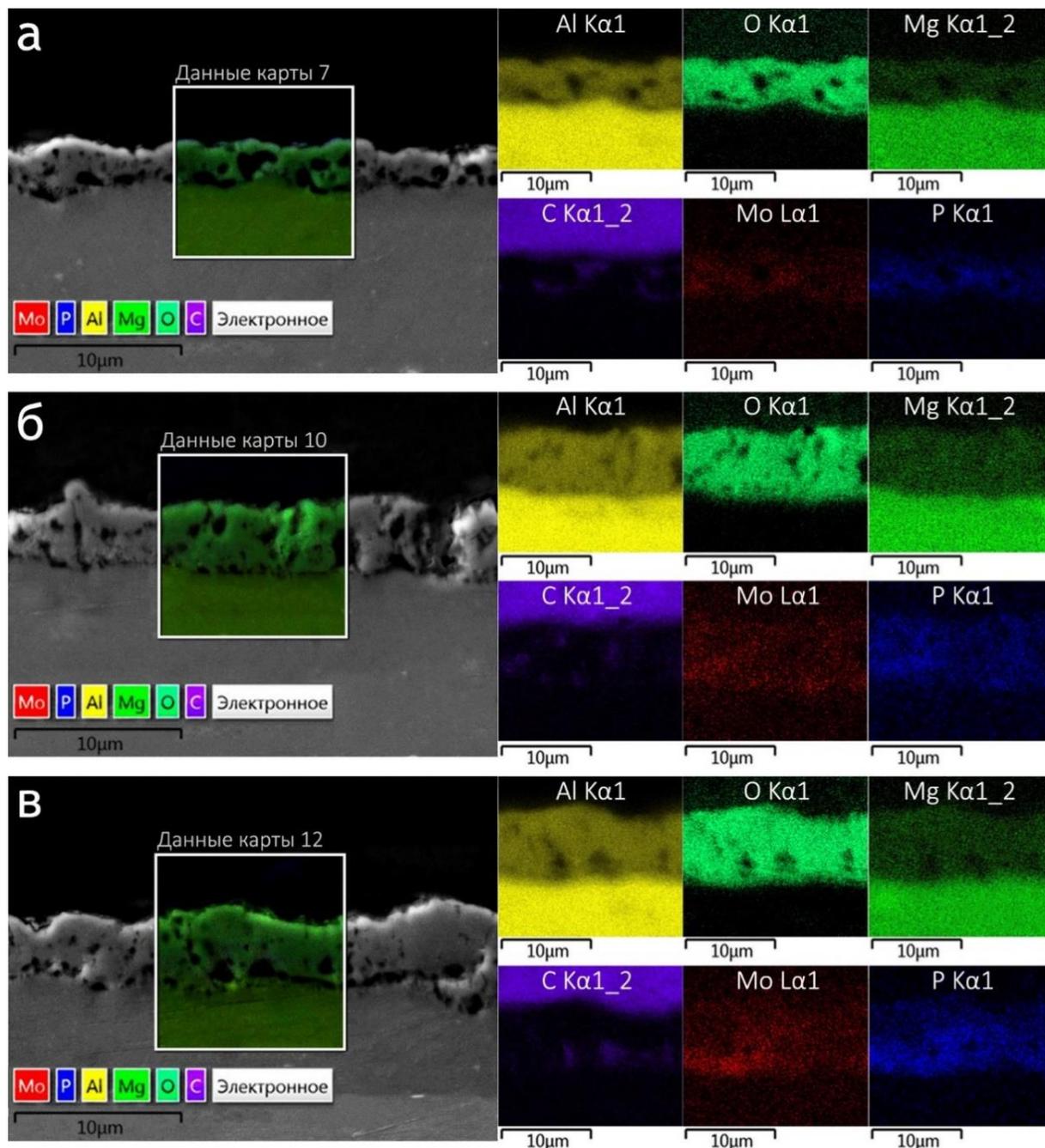


Рисунок 4.9 – СЭМ-изображение и данные картирования по участкам поперечного шлифа для образцов с ПЭО-покрытиями, сформированными оксидированием в течение 60 мин при $D = 0,06$ (а), $0,12$ (б) и $0,21$ (в)

Картирование элементов, сделанное при большем увеличении для покрытия с наибольшей толщиной (образец № 6), позволило сопоставить распределение углерода и молибдена вблизи беспористого подслоя (рисунок 4.10) и на основании этого подтвердить, что карбиды алюминия и молибдена, определенные с помощью рентгенофазового анализа, присутствуют в составе покрытия преимущественно на границе металл/покрытие [197].

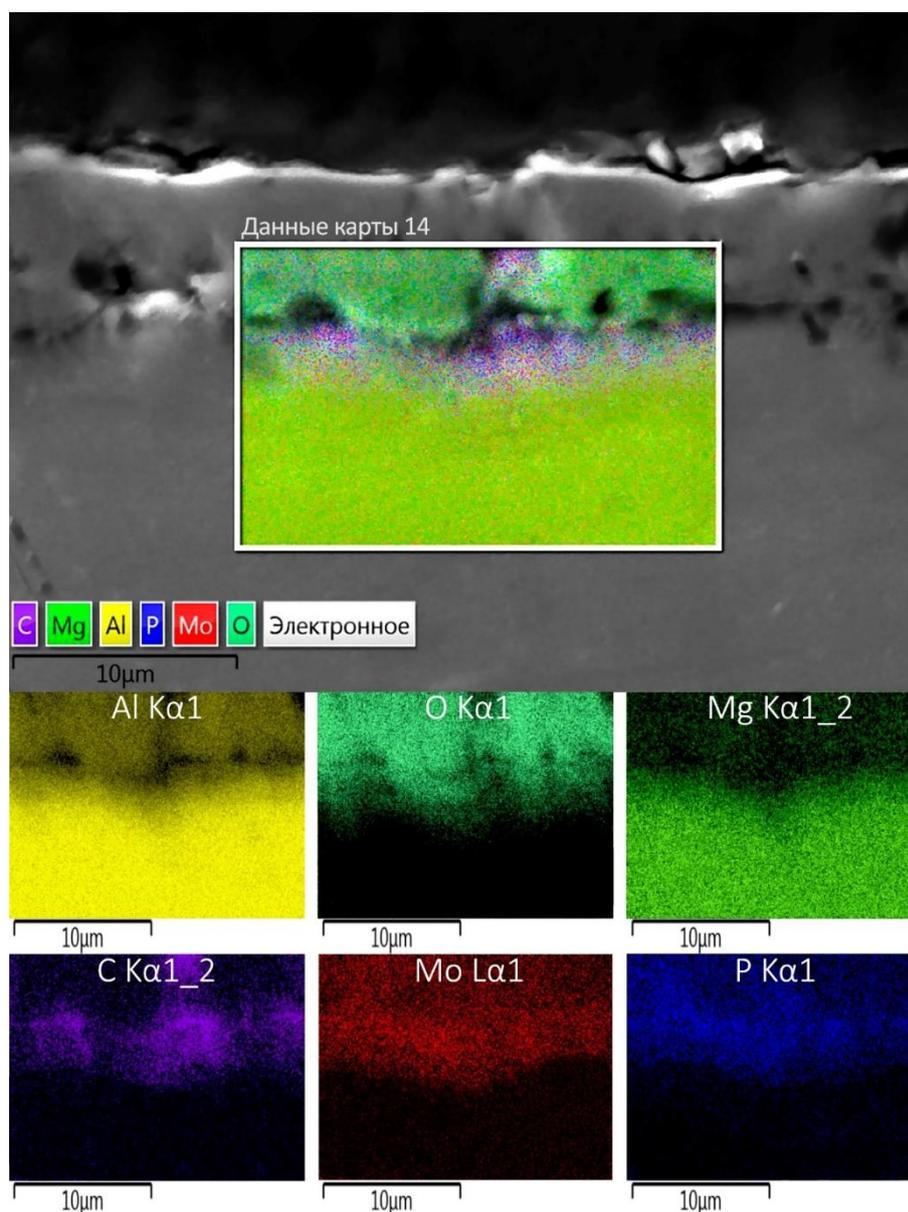


Рисунок 4.10 – СЭМ-изображение и распределение элементов по поперечному сечению образца с ПЭО-покрытием, сформированным за 60 мин при $D = 0,21$ (образец № 6)

4.4 Влияние коэффициента заполнения поляризующего сигнала на механические свойства покрытий

Исследование механических свойств ПЭО-покрытий, сформированные при разном времени оксидирования и коэффициенте заполнения, проводили методом динамической микротвердометрии при максимальной нагрузке 300 мН по пяти разным точкам для каждого образца. Анализ представленных на рисунке 4.11 результатов показывает, что глубина проникновения индентора при максимальной нагрузке для образца без покрытия достигла почти 9 мкм, тогда как глубина погружения в образец с наибольшей толщиной ПЭО-слоя при той же нагрузке в 3 раза меньше (рисунок. 4.11 кривая 6). Наблюдается уменьшение глубины проникновения индентора в оксидные слои с увеличением времени оксидирования и коэффициента заполнения [176, 197].

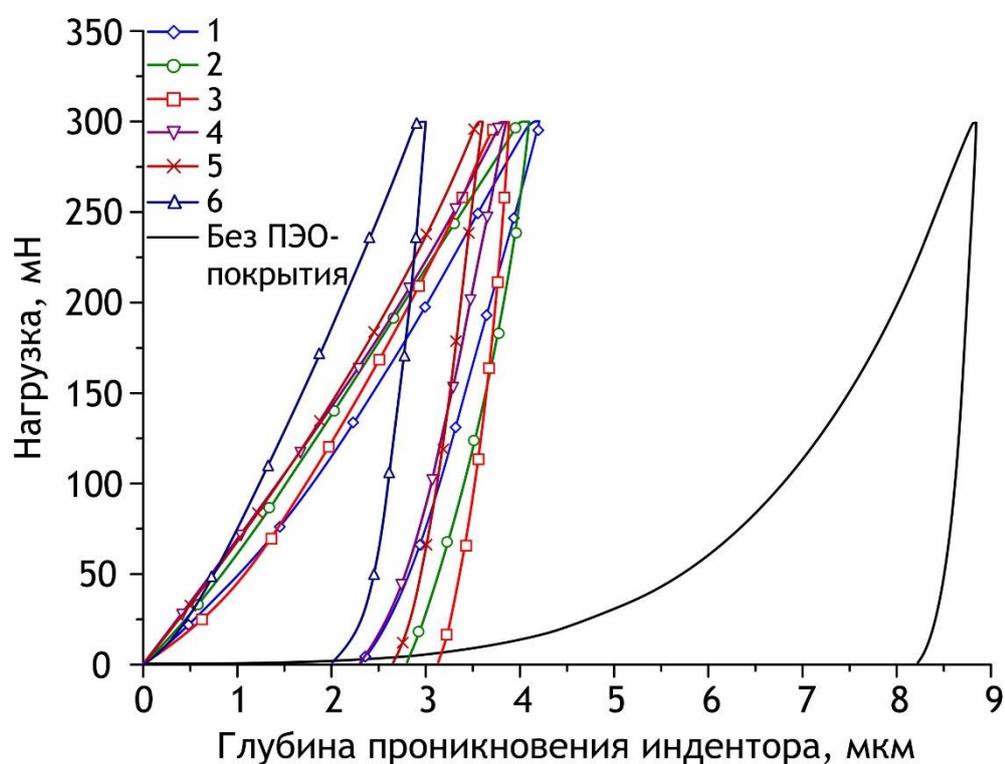


Рисунок 4.11 – Нагрузочно-разгрузочные динамические зависимости изменения глубины проникновения индентора от прилагаемой нагрузки для образцов без покрытия и с ПЭО-слоями, сформированными за 30 мин (1–3) и 60 мин 4–6) при D , равном: 0,06 (1, 4); 0,12 (2, 5) и 0,21 (3, 6)

В сравнении с образцом без покрытия для всех исследуемых образцов с ПЭО-покрытиями наблюдается значительное увеличение прочностных характеристик.

Поскольку твердость карбидов молибдена находится в диапазоне 14,7–15,0 ГПа [201], присутствием MoC, Mo₂C и Al₂Mo₃C в составе покрытия можно объяснить наблюдаемую корреляцию роста значений микротвердости поверхностных слоев с увеличением коэффициента заполнения поляризирующего сигнала и времени оксидирования (таблица 4.5) [197].

Таблица 4.5 – Микротвердость и модуль упругости покрытий на сплаве алюминия АМг3

Образец	Время ПЭО, мин	Коэффициент заполнения	Универсальная микротвердость, ГПа	Модуль Юнга, ГПа
1	30	0,06	1,5 ± 0,1	64 ± 5
2		0,12	2,5 ± 0,3	68 ± 7
3		0,21	3,1 ± 0,4	94 ± 5
4	60	0,06	3,3 ± 0,8	102 ± 9
5		0,12	3,7 ± 1,5	113 ± 29
6		0,21	5,4 ± 0,6	129 ± 28
Без покрытия			0,9 ± 0,1	62 ± 6

Наилучшими показателями микротвердости и упругопластических свойств среди исследованных оксидных слоев обладает покрытие, сформированное за 60 мин при коэффициенте заполнения 0,21, для которого измеренные значения (таблица 4.5) превышают в 5,7 раза микротвердость и в 2,1 раза модуль упругости металлической подложки (рисунок 4.11) [18].

Для исследования износостойкости ПЭО-покрытий, сформированных при разном времени оксидирования и коэффициенте заполнения, проводили трибологические испытания при нагрузке 10 Н.

Согласно представленным на рисунке 4.12 зависимостям коэффициента трения μ от количества оборотов и данным трибологических испытаний (таблица 4.6), в процессе трения наблюдается постепенный износ покрытий с появлением канавки от прохождения корундового шара. В конце процесса происходит подрыв внутреннего слоя покрытия до металла (рисунок 4.12), что сопровождается резким скачком коэффициента трения [197].

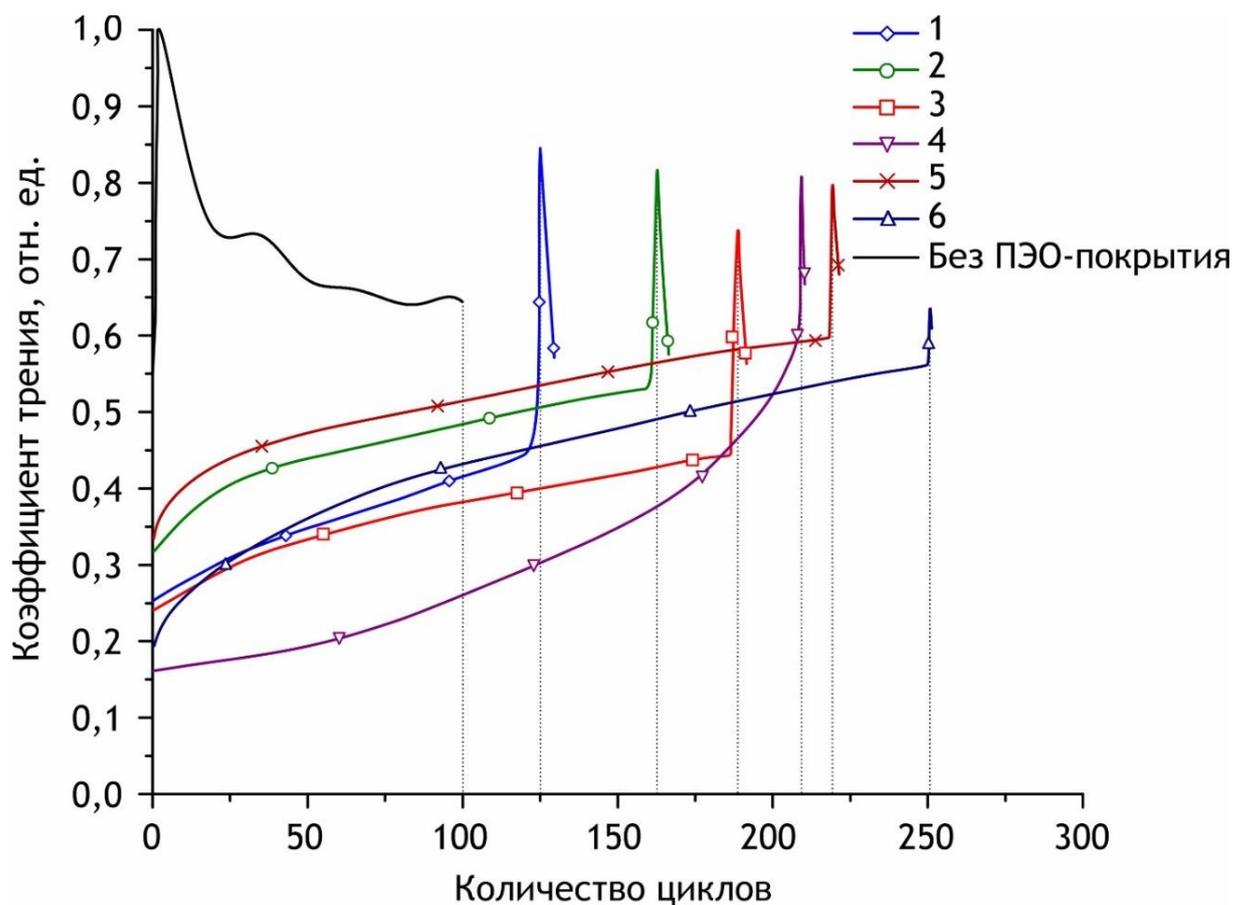


Рисунок 4.12 – Результаты трибологических испытаний ПЭО-покрытий, сформированных за 30 мин (1–3) и 60 мин (4–6) при D , равном: 0,06 (1, 4); 0,12 (2, 5) и 0,21 (3, 6)

Анализ зависимости μ от количества оборотов показывает, что ПЭО-покрытия, формируемые при бóльших коэффициентах заполнения и времени оксидирования, выдерживают в 1,3–1,5 раза больше циклов истирания до металла, чем покрытия, сформированные при меньшем времени оксидирования и меньшем значении D (рисунок 4.12, таблица 4.6). Для всех образцов с ПЭО-

покрытиями наблюдается достаточно плавный подъем коэффициента трения, что косвенно указывает на их высокую плотность, способствующую равномерному износу. Наименьшими значениями μ в начале трибологического испытания (0,16 и 0,19) характеризуются оксидные слои, сформированные при 60 мин оксидирования и коэффициентах заполнения 0,12 и 0,21 соответственно.

При этом, наибольший износ зафиксирован ($3,54 \cdot 10^{-3}$ мм³/(Н·м)) для образца с покрытием, полученным в течение 30 мин при $D = 0,06$ (таблица 4.6) [197].

Таблица 4.6 – Характеристики шероховатости поверхности, износа, количества циклов и значения критических нагрузок L_{c2} и L_{c3} для оксидных слоев

Образец	R_a , мкм	Износ, мм ³ /(Н·м)	Количество циклов*	L_{c2} , Н	L_{c3} , Н
1	0,31	$3,54 \cdot 10^{-3}$	126	$4,9 \pm 0,3$	$5,9 \pm 0,2$
2	0,32	$3,51 \cdot 10^{-3}$	164	$5,1 \pm 0,1$	$6,0 \pm 0,1$
3	0,33	$3,45 \cdot 10^{-3}$	190	$5,4 \pm 0,4$	$6,3 \pm 0,3$
4	0,33	$3,29 \cdot 10^{-3}$	209	$5,3 \pm 0,2$	$6,5 \pm 0,4$
5	0,36	$3,28 \cdot 10^{-3}$	220	$6,3 \pm 0,4$	$6,8 \pm 0,6$
6	0,39	$3,09 \cdot 10^{-3}$	252	$7,8 \pm 0,3$	$9,2 \pm 0,2$
Без покрытия	0,09	—			

Примечание. Фиксация количества циклов производилась при достижении контролем металлической подложки.

Согласно данным скретч-тестирования, представленных в таблице 4.6 в виде значений критических нагрузок L_{c2} и L_{c3} , наблюдается схожее поведение с испытаниями методами твердометрии и трибометрии. Значения параметра шероховатости R_a для покрытий не превышают 0,40 мкм, что характеризует оксидные слои как достаточно гладкие. Для иллюстрации характера разрушения данного покрытия на рисунке 4.13 показано СЭМ-изображение участка трека износа [18].

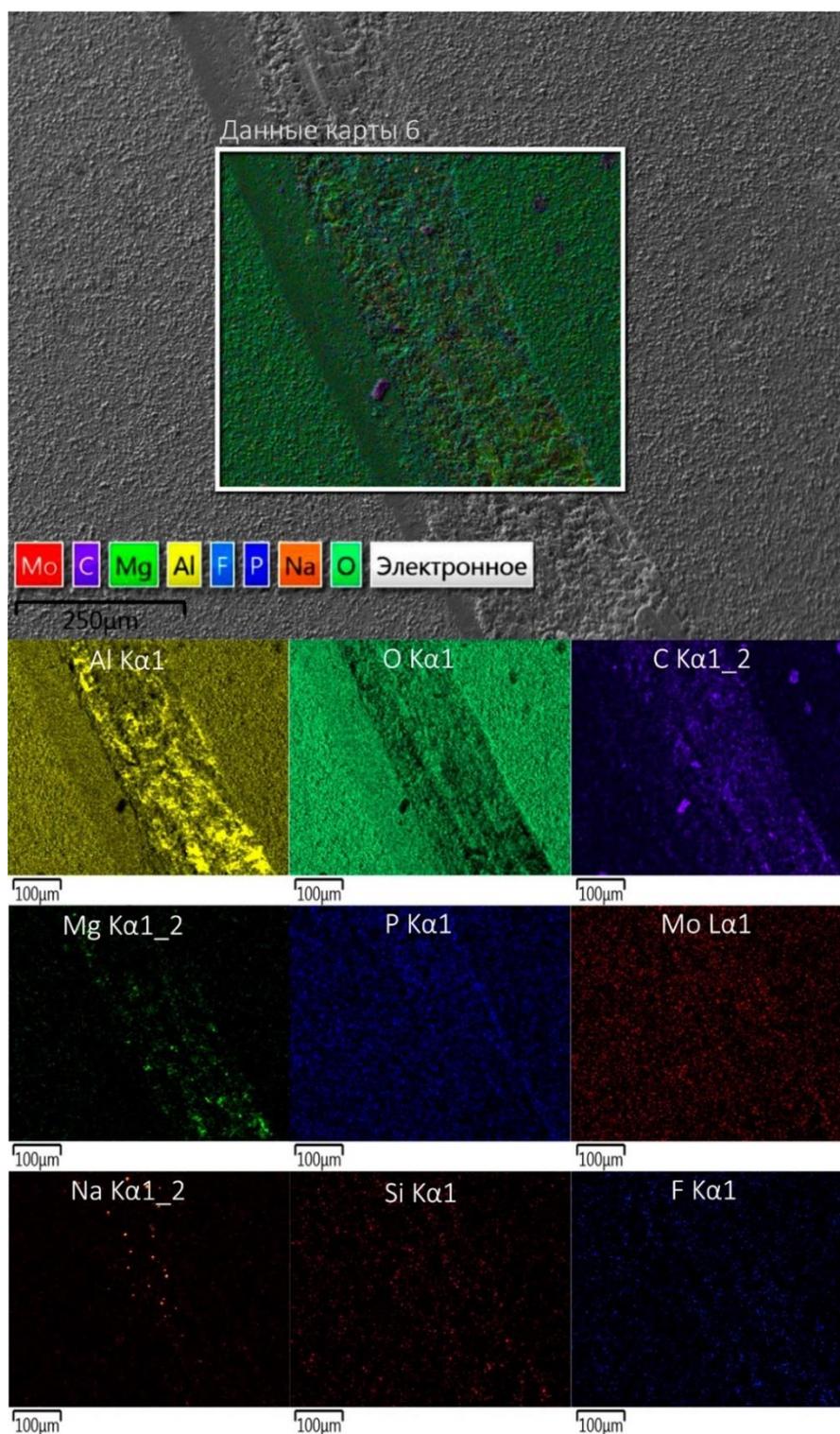


Рисунок 4.13 – СЭМ-изображение и распределение элементов по поверхности ПЭО-покрытия, сформированного в течение 30 мин при D , равном 0,06, после проведения трибологических испытаний

Анализ СЭМ-изображения показывает, что ширина трека не превышает 280 мкм. Картирование распределения элементов по треку износа выявило, что

разрушение до подложки происходит неравномерно. Данные по распределению алюминия находятся в соответствии с СЭМ-изображениями поперечных шлифов покрытий, из которых следует гетерогенность химического состава покрытия по толщине. Распределение алюминия свидетельствует о присутствии как металла, так и микрополос нестертного оксидного слоя. Распределение кислорода, фосфора, кремния и фтора подтверждает, что не изношенные до подложки участки следа от шара являются фрагментами ПЭО-слоя. Также в беспористой части прилегающих к подложке слоях покрытия содержание углерода и молибдена выше, чем в поверхностном слое. Вследствие значительной разницы по твердости карбидов и основного компонента ПЭО-слоя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), при износе происходит выкрашивание и вынос более мягкого материала, что подтверждается картиной распределения натрия, магния и фтора [18].

На рисунке 4.14 представлены СЭМ-изображение и распределение элементов по поверхности образца после проведения трибологических испытаний на ПЭО-слое, сформированном при 60 мин. ПЭО и $D = 0,21$.

Исследование трибологических свойств показало, что повышение коэффициента заполнения и времени оксидирования приводит к снижению износа ($3,09 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^3/(\text{Н м})$) [18, 197].

Содержание молибдена и углерода у этого ПЭО-покрытия, по данным ЭДС-анализа, значительно выше, чем у покрытий, формируемых при меньших значениях коэффициента заполнения и времени оксидирования. В исследуемой области (рисунок 4.14) молибден распределен равномернее по поверхности, что косвенно подтверждает более высокий уровень внедрения компонентов электролита в покрытие при повышении коэффициента заполнения поляризирующего сигнала.

Расположение частиц, присутствующих на треке износа, практически полностью совпадает с участками высокой интенсивности углерода, что может свидетельствовать о кластерном характере формирования твердых фаз в покрытии [18].

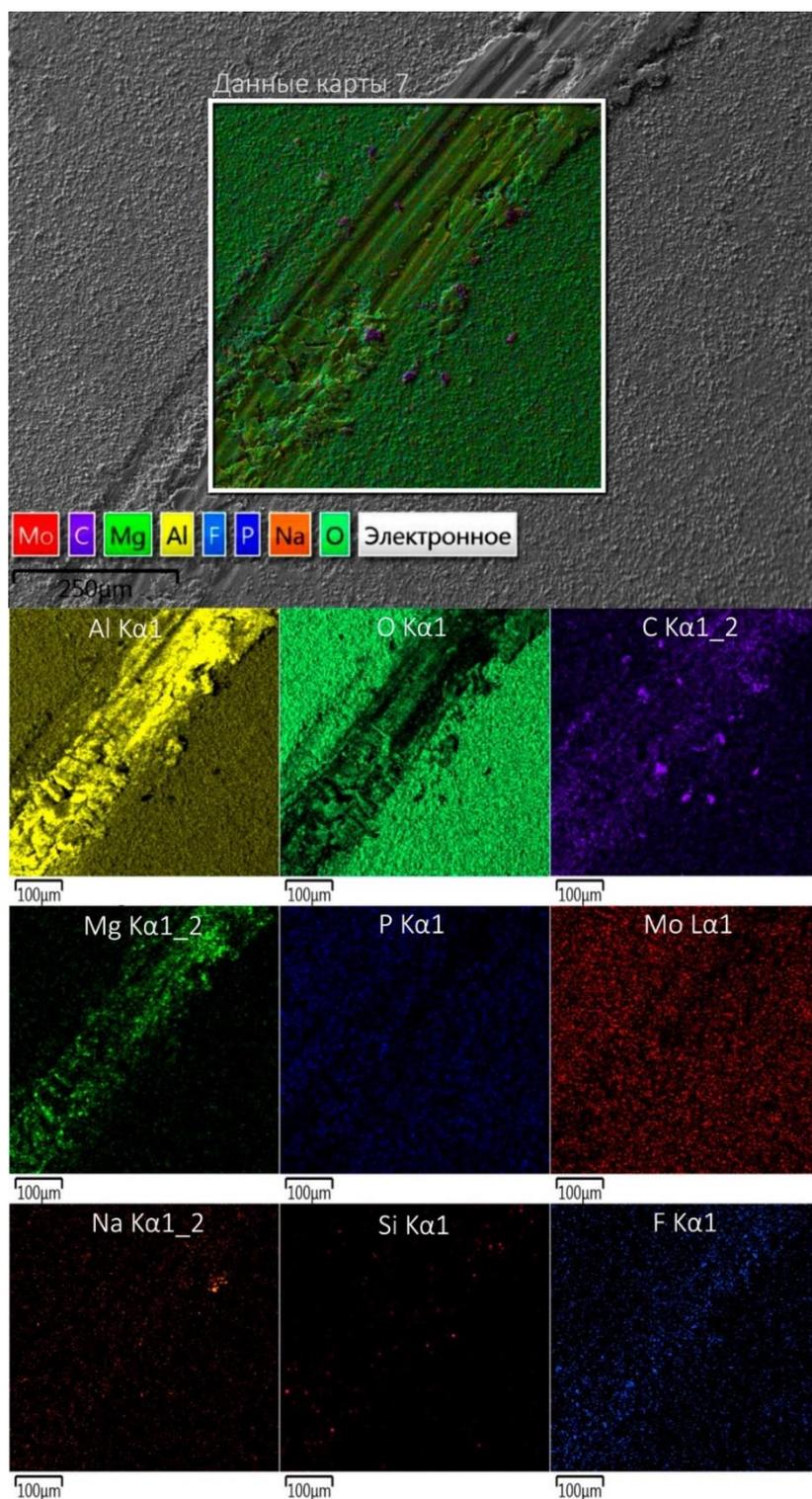


Рисунок 4.14 – СЭМ-изображение и распределение элементов по поверхности ПЭО-покрытия, сформированного в течение 60 мин при D , равном 0,21, после трибологических испытаний

Увеличение количества энергии, затраченной на рост покрытия, приводит к формированию более толстых ПЭО-слоев. Покрытия повышенной толщины

(таблица 4.1, образцы 4–6) лучше проходят испытания на износостойкость (таблица 4.6), в отличие от более тонких покрытий (таблица 4.1, образцы 1–3). Кроме того, такой фактор, как однородность покрытия (шероховатость, пористость, химический состав) влияет на трибологическое поведение и определяет коэффициент трения исследуемых слоев. А продукты абразивного износа могут выступать в роли сухой смазки, улучшая таким образом общие трибологические характеристики [18, 197].

Согласно результатам скретч-тестирования, значения нагрузки, при которой покрытие начинает отслаиваться от металлической подложки исследуемых образцов (L_{c2}), варьирует от 4,9 до 7,8 Н, а нагрузка, необходимая для истирания покрытия до металла (L_{c3}) - от 5,9 до 9,2 Н (рисунок 4.15) [15, 197].

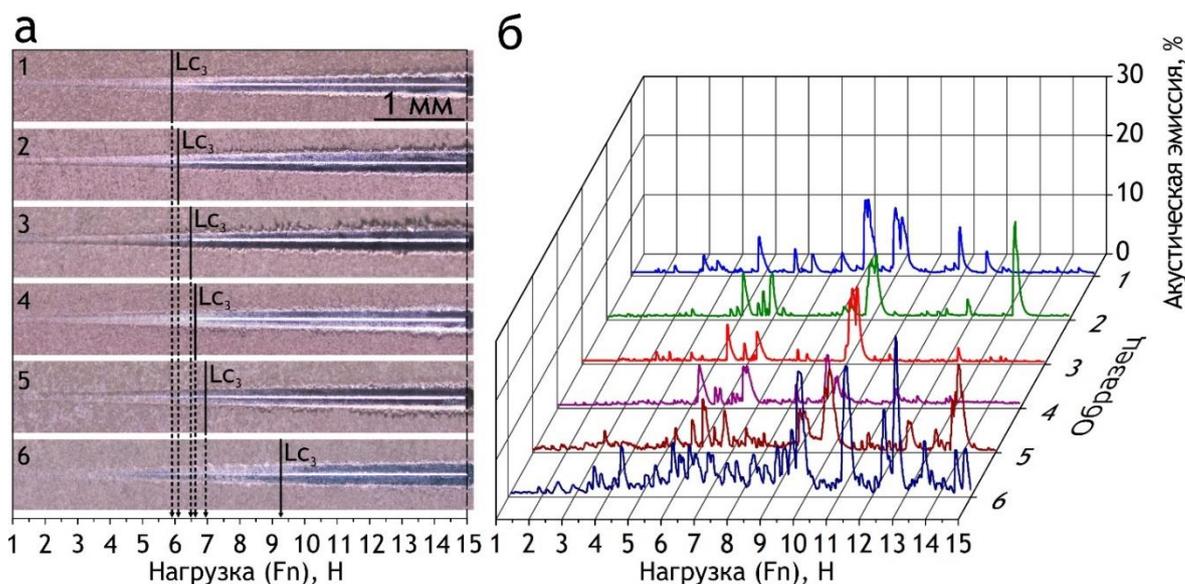


Рисунок 4.15 – Оптические фотографии царапин на поверхности ПЭО-покрытий и данные акустической эмиссии для образцов № 1–6

Данные акустической эмиссии в соответствии с химическим составом (таблица 4.3) отражают вклад хрупкого разрушения твердых фаз в покрытии в процессе воздействия индентора [197].

Для более детального изучения механизма разрушения поверхности покрытий во время скретч-тестирования на рисунке 4.16 приведены СЭМ-изображения царапины для образца № 6. Выбор образца связан с тем, что при

царапани интенсивность шумов и количество пиков акустической эмиссии у него были более значительными (рисунок 4.15 кривая 6), чем у других образцов (рисунок 4.15 кривые 1–5).

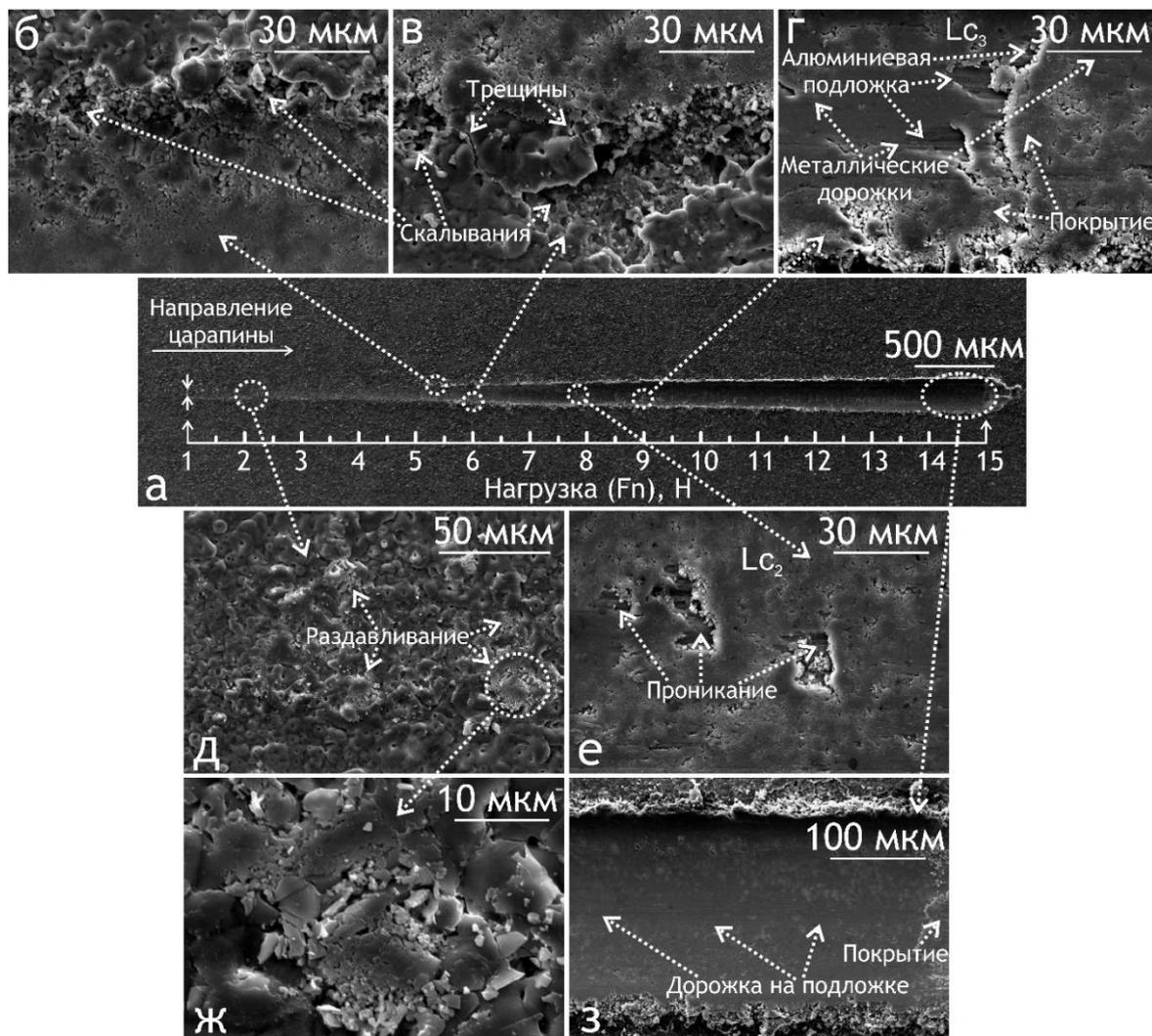


Рисунок 4.16 – Данные скретч-тестирования и СЭМ-изображения участков царапины на поверхности ПЭО-покрытия, сформированного в течение 60 мин при $D = 0,21$. Нагружение образца производили в диапазоне нагрузок 1–15 Н со скоростью 8,4 Н/мин

Кроме того, этот образец характеризуется более высокими значениями микротвердости, модуля упругости и параметра шероховатости R_a ($5,4 \pm 0,6$ ГПа, 129 ± 28 ГПа и 0,39 соответственно) по сравнению с другими исследуемыми ПЭО-слоями (таблицы 4.6 и 4.7) [197].

После увеличения нагрузки более чем на 2 Н можно наблюдать разрушение вершин ПЭО-слоя после прохождения индентора (рисунок 4.16 д, ж). На рисунке 4.15 показано, что при этой нагрузке интенсивность акустического шума составляла 2 %, однако оптические изображения не показали явного повреждения оксидного слоя[197].

С использованием сканирующего электронного микроскопа были найдены микротрещины и скопления мелких частиц продуктов износа оксидного слоя.

Это указывает на то, что во время испытания покрытие начало рассыпаться, а не отслаиваться от внутреннего подслоя, что происходит при испытании мягких слоев. Увеличение нагрузки до 5,5 Н вызывает появление первых следов сколов по сторонам дорожки (рисунок 4.16 б, в). А затем появляются трещины между сколами покрытия (рисунок 4.16 в), что, в свою очередь, приводит к сдвигу покрытия. Исследуемые покрытия не имеют дефектов в середине царапины, наблюдается только постепенный износ поверхностного слоя. Следует также отметить, что отсутствие радиальных трещин свидетельствует о высоких упругопластических свойствах поверхностных слоев, а также о том, что покрытие обладает достаточно высокой плотностью и твердостью. Кроме того, распределение твердых фаз в верхнем слое является довольно равномерным.

Первые трещины в средней части царапины (Lc_2) наблюдались при нагрузке 8 Н. При этом не было никаких существенных дефектов в ПЭО-слое, а также радиальных трещин. При прохождении индентора через области с меньшей твердостью происходит более интенсивный износ материала, что приводит к появлению небольших дефектов на поверхности [197].

После увеличения нагрузки до 9 Н можно наблюдать первые признаки истирания покрытия до материала подложки. Следовательно, нагрузка достигла критического значения – Lc_3 (рисунок 4.16 г). На этом участке появляется металлическая дорожка, которая прерывается участками оставшегося покрытия. При дальнейшем увеличении нагрузки индентор внедряется глубже в образец, что увеличивает износ металла, и в середине царапины после прохождения

индентора появляется однородный след, оставленный индентором на подложке (рисунок 4.16 з) [197].

Полученные данные по механическим свойствам и поведению при износе покрытий обусловлены их морфологией и химическим составом. Улучшение защитных свойств наблюдается при увеличении D и времени оксидирования, что приводит к увеличению толщины (таблица 4.1) и появлению твердых фаз, таких как карбиды молибдена и карбид алюминия молибдена, имеющих высокую твердость. Следовательно, более толстые покрытия лучше выдержали испытание на износ, в сравнении с тонкими поверхностными слоями. Многие факторы, такие как однородность покрытия (шероховатость, пористость, химический состав) и толщина, влияют на трибологические характеристики и определяют коэффициент трения исследуемых образцов. Иногда для более толстых покрытий продукты абразивного износа могут служить в качестве сухой смазки, улучшающей общие трибологические характеристики [152]. Данные скретч-тестирования также подтверждают хорошее сцепление покрытия с подложкой [197].

4.5 Влияние коэффициента заполнения на электрохимические свойства покрытий

Анализ электрохимических параметров ПЭО-покрытий (рисунок 4.17, рисунок 4.18, таблица 4.7) указывает на то, что все покрытия обладают существенно более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с материалом подложки [197, 202]. Барьерные свойства и надежность ингибирования процесса коррозии у исследуемых ПЭО-слоев значительно увеличиваются с увеличением количества электричества, пропускаемого через образец, в связи с чем наблюдается формирование более плотных (пористость по поперечному шлифу ~6 %) и с большей толщиной ($11,6 \pm 1,9$ мкм) защитных покрытий (таблица 4.1). Сравнение потенциодинамических кривых свидетельствует о том, что среди сформированных в исследуемом диапазоне D и времени ПЭО защитных слоев, наибольшее снижение плотности тока коррозии

(до $2,4 \cdot 10^{-10}$ А/см²) наблюдается у покрытий, сформированных при коэффициенте заполнения 0,21 и времени формирования 60 мин [15, 197, 202].

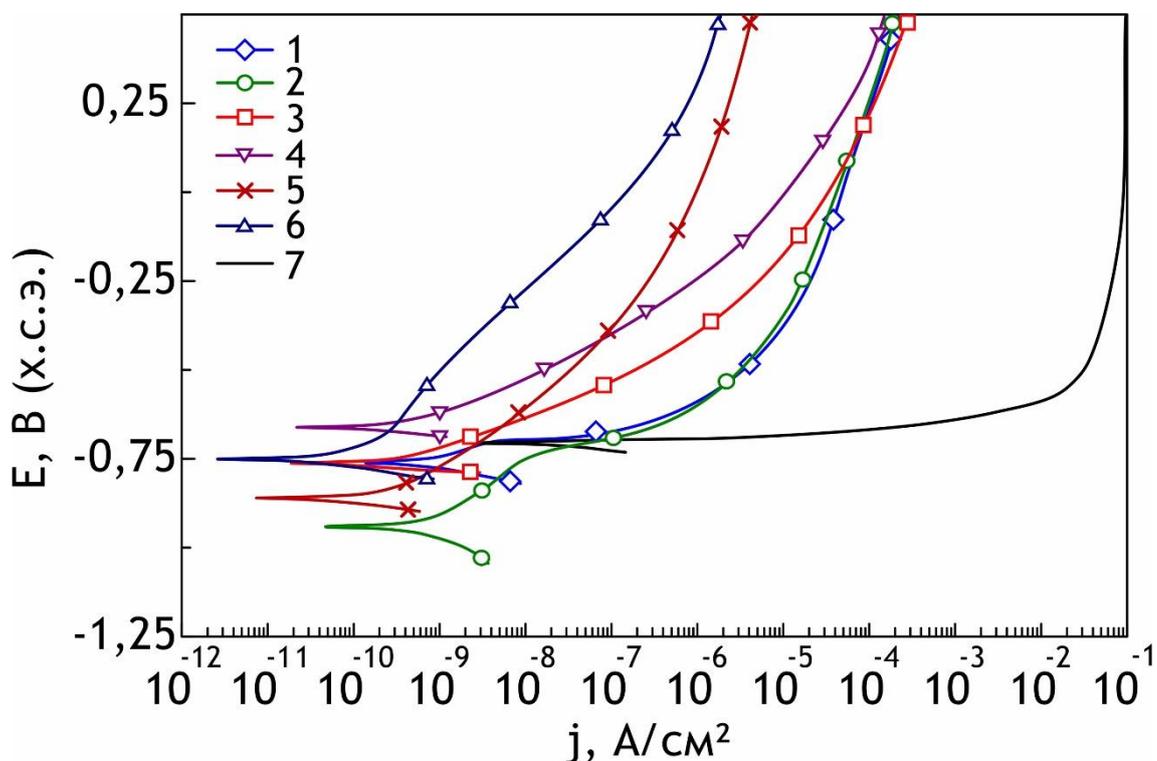


Рисунок 4.17 – Поляризационные кривые, снятые в 3 % NaCl для образцов 1–6 (номера образцов указаны в таблице 4.7), 7–образец без покрытия

Таблица 4.7 – Электрохимические параметры защитных ПЭО-слоев

Образец	Время ПЭО, мин	D	E_k , В (х.с.э.)	j_k , А/см ²	R_p , Ом·см ²	$ Z/f \rightarrow 0 \text{ Гц}, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$
1	30	0,06	-0,76	$9,0 \cdot 10^{-10}$	$3,0 \cdot 10^7$	$2,9 \cdot 10^7$
2		0,12	-0,93	$7,8 \cdot 10^{-10}$	$3,4 \cdot 10^7$	$3,3 \cdot 10^7$
3		0,21	-0,76	$5,6 \cdot 10^{-10}$	$4,5 \cdot 10^7$	$4,6 \cdot 10^7$
4	60	0,06	-0,66	$8,0 \cdot 10^{-10}$	$3,1 \cdot 10^7$	$3,2 \cdot 10^7$
5		0,12	-0,86	$4,0 \cdot 10^{-10}$	$6,6 \cdot 10^7$	$6,5 \cdot 10^7$
6		0,21	-0,75	$2,4 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^8$
7	Без ПЭО-покрытия		-0,71	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$

Несмотря на то, что ПЭО-слои, формируемые в течение 30 мин оксидирования при коэффициентах заполнения 0,06 и 0,12, характеризуются наименьшим потенциалом пробоя, они, тем не менее, при потенциалах поляризации выше $-0,6$ В (х.с.э.) показывают плотность тока ниже значения $2 \cdot 10^{-5}$ А/см², т.е. на три порядка меньше, чем для образца без покрытия. Более толстые и менее пористые покрытия (пористость по поперечному шлифу ~6 и 7,5 %) (таблица 4.1), формируемые при оксидировании в течение 60 мин при коэффициентах заполнения 0,12 и 0,21 соответственно, обладают лучшими барьерными свойствами [197].

Анализ спектров, полученных методом электрохимической импедансной спектроскопии (рисунок 4.18), с учетом рассчитанных параметров элементов эквивалентной электрической схемы, описывающей поведение ПЭО-покрытий, (таблица 4.8) показывает, что все защитные слои имеют значительно лучшие антикоррозионные свойства, чем материал подложки. Импедансные спектры для ПЭО-покрытий представлены экспериментальными данными (символы на диаграмме) и расчетными спектрами (сплошные линии). Для сплава алюминия АМг3 без покрытия импедансные спектры представлены только расчетными данными для сравнения электрохимических параметров с ПЭО-слоями.

Зависимость модуля импеданса от частоты подтверждает выводы, сделанные на основе анализа поляризационных кривых, и отражает изменения свойств образцов после образования ПЭО-покрытий на алюминиевом сплаве. Значения модуля импеданса, измеренные на низкой частоте ($|Z|_{f \rightarrow 0}$ Гц) для всех образцов с покрытиями, по крайней мере на 2 порядка выше, чем для образца без покрытия ($1,5 \cdot 10^5$ Ом·см²) (таблица 4.7).

Значения модуля импеданса для образцов с ПЭО-покрытиями увеличиваются во всем исследованном диапазоне частот, что указывает на более высокую коррозионную стабильность и защитные свойства ПЭО-слоев по сравнению с материалом подложки. Общая тенденция для образцов, обработанных методом ПЭО в течение 30 и 60 мин заключается в том, что с увеличением коэффициента заполнения барьерные свойства увеличиваются [46, 197].

Зависимость фазового угла от частоты f на диаграмме Боде для образцов с покрытиями явно демонстрирует как минимум две постоянные времени, которые можно отнести к внутреннему барьерному (беспористому) и внешнему пористому слоям покрытия [23, 46].

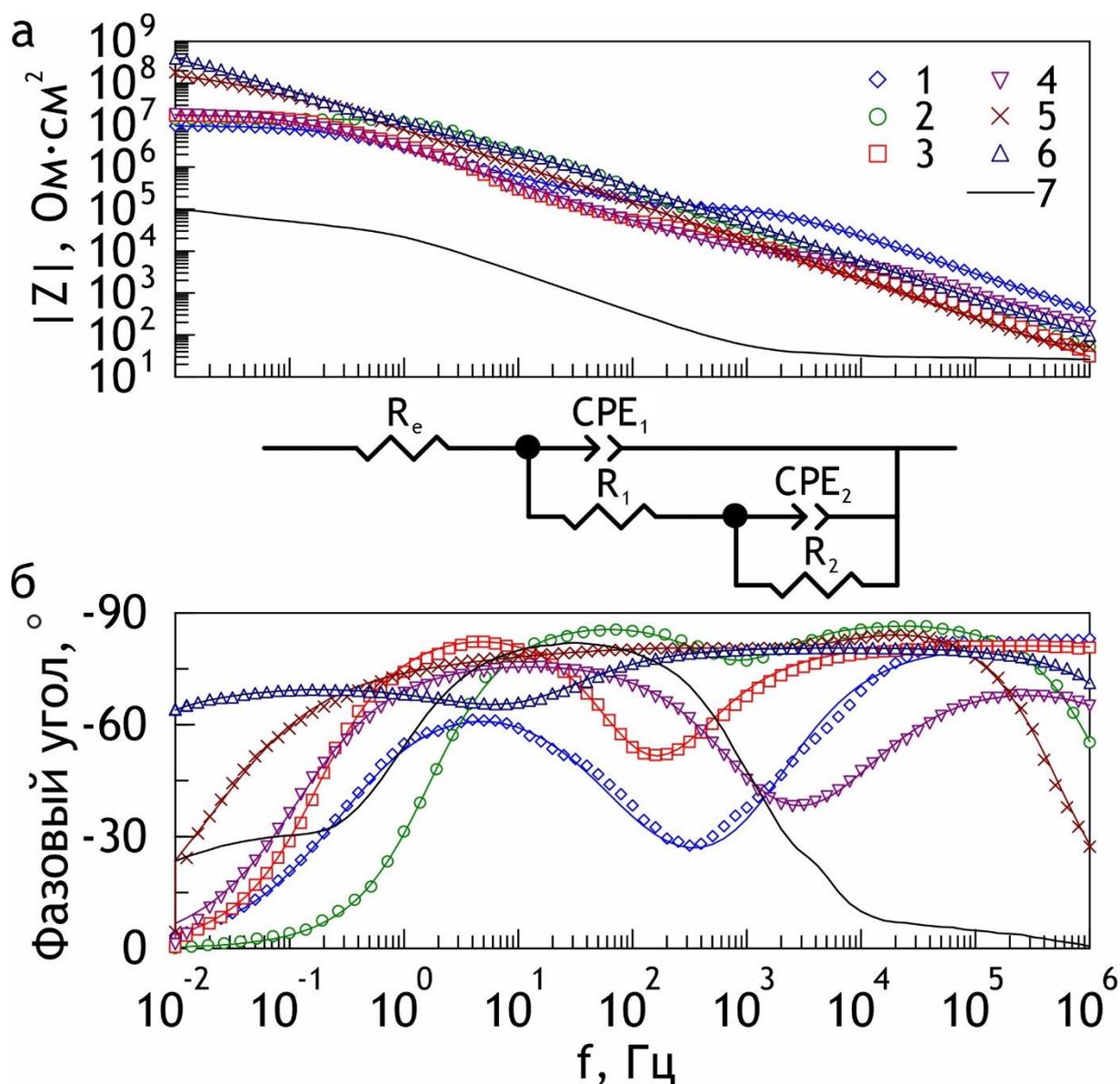


Рисунок 4.18 – Диаграмма Боде (зависимость модуля импеданса (а) и фазового угла (б) от частоты) для образцов 1–6 (номера образцов согласно таблице 4.7), 7–образец без покрытия. Среда – 3 % раствор NaCl

Высокочастотная постоянная времени лежит в диапазоне 10^3 – 10^6 Гц, а низкочастотная – 1 – 10^3 Гц. Стоит отметить, что четкое разделение постоянных

времени характерно для покрытий, полученных только при $D = 0,06$ (образцы № 1 и 4). С увеличением коэффициента заполнения и времени оксидирования происходит перекрытие частей спектра, ответственных за временные константы, что обусловлено увеличением значений сопротивления и толщины пористого и беспористого слоёв (рисунок 4.18 б, кривые 1–6). Это согласуется с выводами, сделанными на основании морфологических исследований, подтверждающих образование более толстых и менее пористых покрытий (таблица 4.1). Анализ экспериментальных данных показывает, что уровень барьерных свойств ПЭО-покрытий сильно зависит от пористости (как поверхностной, так и объемной, т.е. определенной по поверхности и поперечному сечению покрытия соответственно) и толщины оксидных слоев. Поэтому образец № 6 с покрытием, имеющим самую большую толщину ($11,6 \pm 1,9$ мкм) и самую низкую поверхностную и объемную пористость (0,79 % и 6,03 % соответственно) среди исследуемых, характеризуется самым высоким уровнем антикоррозионных свойств со значением модуля импеданса $|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}} = 1,1 \cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ [197].

Таблица 4.8 – Рассчитанные параметры элементов эквивалентной схемы для образцов с ПЭО-покрытиями

Образец	CPE_1		$R_1,$ Ом см ²	CPE_2		$R_2,$ Ом см ²
	$Q_1,$ Ом см ⁻² с ⁿ	n		$Q_2,$ Ом см ⁻² с ⁿ	n	
1	$1,9 \cdot 10^{-9}$	0,91	$1,2 \cdot 10^5$	$6,5 \cdot 10^{-8}$	0,79	$9,8 \cdot 10^6$
2	$5,0 \cdot 10^{-9}$	0,98	$1,1 \cdot 10^5$	$2,1 \cdot 10^{-9}$	0,99	$1,4 \cdot 10^7$
3	$2,4 \cdot 10^{-8}$	0,91	$6,7 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	0,99	$1,7 \cdot 10^7$
4	$2,0 \cdot 10^{-8}$	0,81	$9,5 \cdot 10^3$	$5,4 \cdot 10^{-8}$	0,88	$1,8 \cdot 10^7$
5	$7,5 \cdot 10^{-9}$	0,99	$2,0 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	0,77	$1,9 \cdot 10^8$
6	$8,5 \cdot 10^{-9}$	0,90	$3,8 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	0,73	$3,7 \cdot 10^9$

Примечание. Эти параметры были использованы для построения расчетных кривых (сплошные линии на рисунке 4.18).

Анализ данных, представленных в таблице 4.8, подтверждает выводы о более высоких барьерных свойствах образцов с оксидными слоями, образованными при увеличении коэффициента заполнения и времени ПЭО. Для всех образцов с ростом D от 0,06 к 0,21 и времени оксидирования от 30 до 60 мин величина Q_1 показывает тенденцию к снижению. Это свидетельствует об увеличении толщины покрытия у исследуемых образцов. Поведение R_1 и R_2 (сопротивление пористого и беспористого подслоев покрытия соответственно) также является четким отражением снижения пористости наряду с увеличением толщины. Более высокие значения электрического сопротивления ($R_2 = 3,7 \cdot 10^9$ Ом см²) и минимальные значения величины ($Q_2 = 1,3 \cdot 10^{-8}$ Ом см⁻² сⁿ), отвечающей за толщину беспористого подслоя, соответствуют образцу № 6 (таблица 4.8) [197].

Таким образом, в результате проведенных исследований в биполярных режимах ПЭО с использованием микросекундных импульсов тока поляризующего сигнала на сплаве алюминия АМг3 в тартратсодержащем электролите установлена взаимосвязь между условиями поляризации образца и составом, морфологией и свойствами формируемых покрытий. Увеличение коэффициента заполнения поляризующего сигнала и времени оксидирования обеспечивает повышение защитных свойств и улучшение морфологической структуры у формируемых покрытиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены закономерности формирования гибридных гидрофобных покрытий на металлах и сплавах с использованием метода плазменного электролитического оксидирования и гидрофобного агента; предложен способ формирования на алюминиевом сплаве АМг3 защитного покрытия, заключающийся в обработке дисперсией наноразмерных частиц диоксида кремния в гидрофобном агенте предварительно сформированного ПЭО-слоя, включающего в свой состав микротрубки. Сформированное покрытие обладает супергидрофобными свойствами (значение контактного угла равно $165 \pm 3^\circ$, угла скатывания – $8 \pm 3^\circ$) и снижает плотность тока коррозии в 3 % NaCl более чем на 7 порядков величины по сравнению с материалом без покрытия.

2. Разработан способ формирования антикоррозионных защитных покрытий на магниевом сплаве МА8, заключающийся в формировании базового ПЭО-слоя с последующим кипячением в жидком стекле с целью увеличения хемосорбционно-активных центров, обеспечивающих на поверхности материала химическую связь с гидрофобным агентом. Композиционное супергидрофобное покрытие обеспечивает снижение плотности тока коррозии обрабатываемого материала более чем на 3 порядка по сравнению с магниевым сплавом без покрытия.

3. Установлены причины, обуславливающие высокие антикоррозионные свойства формируемых на магниевом и алюминиевом сплавах композиционных покрытий. Многоуровневый рельеф поверхности, образуемый базовым барьерным ПЭО-слоем и наночастицами диоксида кремния, а также низкая поверхностная энергия химически связанного гидрофобного агента обеспечивают формирование трехфазной границы раздела между покрытием с захваченными на его неровностях воздушными пузырьками и коррозионно-активной средой, в результате чего площадь контакта материала покрытия с агрессивной хлоридсодержащей средой существенно снижается. В сочетании с низкой долей молекул гидрофобного агента, слабо связанных с материалом

покрытия, эти факторы обеспечивают значительную стабильность супергидрофобных покрытий при эксплуатации в хлоридсодержащей коррозионно-активной среде.

4. Разработана устойчивая электролитическая система, содержащая органические ($C_4H_4O_6K_2 \cdot 0,5 \cdot H_2O$) и неорганические (NaF , $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$) компоненты, обеспечивающая формирование на алюминиевом сплаве АМгЗ методом плазменного электролитического оксидирования покрытий с высокими антикоррозионными и механическими характеристиками. Формируемые ПЭО-покрытия уменьшают плотность тока коррозии на 3 порядка величины в сравнении с незащищенным сплавом алюминия. Присутствие в электролите молибдата натрия, а также применяемые режимы поляризации, обеспечивают образование в покрытиях карбида молибдена и алюминия (Al_2Mo_3C), повышая микротвердость в 2,5–3 раза, по сравнению с материалом подложки.

5. Разработаны режимы формирования базовых ПЭО-слоев на алюминиевом сплаве АМгЗ с использованием микросекундных импульсов тока поляризующего сигнала. Применение разработанных режимов позволяет в зависимости от используемого коэффициента заполнения в широком диапазоне регулировать пористость формируемых ПЭО-покрытий (поверхностная пористость может меняться в 3,5 раза), что в свою очередь, увеличивает антикоррозионные свойства ПЭО-слоев (увеличение значений поляризационного сопротивления на 2,5–3 порядка при соответствующем уменьшении плотности тока коррозии). Применение короткоимпульсного поляризующего сигнала обеспечило в более широком диапазоне управление морфологией, структурой и химическим составом, что, в свою очередь, значительно увеличило гидрофобные свойства ПЭО-покрытий (угол смачивания увеличился от 99 до 123°).

Список литературы

1. Dehnavi V., Luan B.L., Shoesmith D.W., Liu X.Y., Rohani S. Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behavior // *Surf. Coat. Technol.* 2013. Vol. 226. P. 100–107.
2. Mashtalyar D.V., Sinebryukhov S.L., Imshinetskiy I.M., Gnedenkov A.S., Nadaraia K.V., Ustinov A.Y., Gnedenkov S. V. Hard wearproof PEO-coatings formed on Mg alloy using TiN nanoparticles // *Appl. Surf. Sci.* 2020. Vol. 503. 144062.
3. Hussein R.O., Northwood D.O., Nie X. The influence of pulse timing and current mode on the microstructure and corrosion behaviour of a plasma electrolytic oxidation (PEO) coated AM60B magnesium alloy // *J. Alloys Compd.* 2012. Vol. 541. P. 41–48.
4. Boinovich L.B., Gnedenkov 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 // *Corros. Sci.* 2012. Vol. 55. P. 238–245.
5. Pezzato L., Brunelli K., Dolcet P., Dabalà M. Plasma electrolytic oxidation coating produced on 39NiCrMo3 steel // *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 307. P. 73–80.
6. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Pashinin A.S., Gnedenkov S. V., Egorkin V.S., Sinebryukhov S.L. Mg alloy treatment for superhydrophobic anticorrosion coating formation // *Surf. Innov.* 2013. Vol. 1. P. 162–172.
7. Gao Y., Yerokhin A., Matthews A. Effect of current mode on PEO treatment of magnesium in Ca- and P-containing electrolyte and resulting coatings // *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 316. P. 558–567.
8. Saji V.S. Superhydrophobic surfaces and coatings by electrochemical anodic oxidation and plasma electrolytic oxidation // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020. Vol. 283. 102245.
9. Sopchenski L., Robert J., Touzin M., Tricoteaux A., Olivier M. Improvement of

- wear and corrosion protection of PEO on AA2024 via sol-gel sealing // *Surf. Coat. Technol.* 2021. Vol. 417. 127195.
10. Легостаева Е.В., Шаркеев Ю.П., Комарова Е.Г., Гнеденков С.В., Егоркин В.С., Синебрюхов С.Л., Лямина Г.В., Хлусов И.А. Микродуговые кальцийфосфатные покрытия на поверхности наноструктурированного титана: морфология, физико-механические и электрохимические свойства // *Материаловедение.* 2013. № 4. С. 48–56.
 11. Stojadinovic S., Vasilic R., Belca I., Petkovic M., Kasalica B., Nedic Z., Zekovic L. Characterization of the plasma electrolytic oxidation of aluminium in sodium tungstate // *Corros. Sci.* 2010. Vol. 52. P. 3258–3265.
 12. Matykina E., Arrabal R., Pardo A., Mohedano M., Mingo B., Rodríguez I., González J. Energy-efficient PEO process of aluminium alloys // *Mater. Lett.* 2014. Vol. 127. P. 13–16.
 13. Саакян Л.С., Ефремов А.П., Эпельфельд А.В., Харитонов Б.В., Людин В.Б. Влияние режимов микродугового оксидирования на защитные свойства формируемых покрытий // *Защита-92.* 1992. № 2. С. 225–227.
 14. Egorkin V.S., Sinebryukhov S.L., Vyaliy I.E., Gnedenkov S.V. Evaluation of electrochemical properties of the PEO-coatings treated with hydrophobic agentsolution on aluminium alloy // *Solid State Phenomena.* 2016. Vol. 245. P. 116–120.
 15. Egorkin V., Vyaliy I., Sinebryukhov S., Gnedenkov S. Duty Cycle of the polarizing signal influence on morphology and properties of the PEO-coating on aluminium alloy // *Solid State Phenomena.* 2016. Vol. 245. P. 121–129.
 16. Wang D., Liu X., Wu Y., Han H., Yang Z., Su Y., Zhang X., Wu G., Shen D. Evolution process of the plasma electrolytic oxidation (PEO) coating formed on aluminum in an alkaline sodium hexametaphosphate ((NaPO₃)₆) electrolyte // *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 798. P. 129–143.
 17. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Vyaliy I.E. Wettability and electrochemical properties of the highly hydrophobic coatings on PEO-pretreated aluminum alloy // *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 307. P. 1241–1248.

18. Егоркин В.С., Вялый И.Е., Синебрюхов С.Л., Минаев А.Н., Гнеденков С.В. Морфологические особенности и механические свойства покрытий, формируемых плазменным электролитическим оксидированием на сплаве алюминия АМгЗ // Вестник инженерной школы ДВФУ. 2018. № 4. С. 31–40.
19. Zhang X., Lv Y., Fu S., Wu Y., Lu X., Yang L., Liu H., Dong Z. Synthesis, microstructure, anti-corrosion property and biological performances of Mn-incorporated Ca-P/TiO₂ composite coating fabricated via micro-arc oxidation // Mater. Sci. Eng., C. 2020. Vol. 117. 111321.
20. 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. № 48. С. 369–379.
21. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Puz' A.M., Gnedenkov A.S., Vyaliy I.E., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S. Plasma electrolytic oxidation coatings on titanium formed with microsecond current pulses // Solid. State Phenom. 2014. Vol. 213. P. 149–153.
22. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Imshinetskiy I.M., Belov E.A., Filonina V.S., Suchkov S.N., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Composite coatings formed on Ti by PEO and fluoropolymer treatment // Appl. Surf. Sci. 2021. Vol. 536. 147976.
23. Gnedenkov S.V., Egorkin V.S., Sinebryukhov S.L., Vyaliy I.E., Pashinin A.S., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Formation and electrochemical properties of the superhydrophobic nanocomposite coating on PEO pretreated Mg–Mn–Ce magnesium alloy // Surf. Coat. Technol. 2013. Vol. 232. P. 240–246.
24. Sinebryukhov S.L., Sidorova M.V., Egorkin V.S., Nedorozov P.M., Ustinov A.Y., Volkova E.F., Gnedenkov S.V. Protective oxide coatings on Mg-Mn-Ce, Mg-Zn-Zr, Mg-Al-Zn-Mn, Mg-Zn-Zr-Y, and Mg-Zr-Nd magnesium-based alloys // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2012. Vol. 48. P. 678–687.
25. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Vyaliy I.E., Emelyanenko

- A.M., Boinovich L.B. Protective properties of the nanocomposite coatings on Mg alloy // *Solid State Phenomena*. 2014. Vol. 213. P. 176–179.
26. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Sidorova M.V., Gnedenkov A.S. Composite polymer-containing protective coatings on magnesium alloy MA8 // *Corros. Sci.* 2014. Vol. 85. P. 52–59.
 27. Hussein R.O., Zhang P., Nie X., Xia Y., Northwood D.O. The effect of current mode and discharge type on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloy AJ62 // *Surf. Coat. Technol.* 2011. Vol. 206. P. 1990–1997.
 28. Shang W., Wu F., Jiang S., Wen Y., Peng N., Jiang J. Effect of hydrophobicity on the corrosion resistance of microarc oxidation/self-assembly/nickel composite coatings on magnesium alloys // *J. Mol. Liq.* 2021. Vol. 330. 115606.
 29. Pillai A.M., Ghosh R., Dey A., Prajwal K., Rajendra A., Sharma A.K., Sampath S. Crystalline and amorphous PEO based ceramic coatings on AA6061: Nanoindentation and corrosion studies // *Ceram. Inter.* 2021. Vol. 47. P. 14707–14716.
 30. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Vyalyi I.E., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Ryabov D.K., Buznik V.M. Formation and properties of composite coatings on aluminum alloys // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 62. P. 1–11.
 31. Гнеденков С.В., Егоркин В.С., Синебрюхов С.Л., Вялый И.Е., Пашинин А.С., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Супергидрофобные композиционные покрытия на поверхности магниевого сплава // *Вестник ДВО РАН*. 2013. № 5. С. 3–12.
 32. Boinovich L.B. Superhydrophobic coatings – a new class of polyfunctional materials // *Herald Russ. Acad. Sci.* 2013. Vol. 83. P. 10–22.
 33. Boinovich L., Emelyanenko A. A wetting experiment as a tool to study the physicochemical processes accompanying the contact of hydrophobic and superhydrophobic materials with aqueous media // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2012. Vol. 179–182. P. 133–141.
 34. Curran J.A., Clyne T.W. Porosity in plasma electrolytic oxide coatings // *Acta*

- Mater. 2006. Vol. 54. P. 1985–1993.
35. Sinebryukhov S.L., Gnedenkov A.S., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. PEO-coating/substrate interface investigation by localised electrochemical impedance spectroscopy // Surf. Coat. Technol. 2010. Vol. 205. P. 1697–1701.
 36. Синебрюхов С.Л., Сидорова М.В., Егоркин В.С., Недозоров П.М., Устинов А.Ю., Гнеденков С.В. Антикоррозионные, антифрикционные покрытия на магниевых сплавах для авиации // Вестник ДВО РАН. 2011. № 5. С. 95–105.
 37. Ou J., Hu W., Xue M., Wang F., Li W. One-step solution immersion process to fabricate superhydrophobic surfaces on light alloys // ACS Appl. Mater. Inter. 2013. Vol. 5. P. 9867–9871.
 38. Ou J., Hu W., Xue M., Wang F., Li W. Superhydrophobic surfaces on light alloy substrates fabricated by a versatile process and their corrosion protection // ACS Appl. Mater. Inter. 2013. Vol. 5. P. 3101–3107.
 39. Song J., Lu Y., Huang S., Liu X., Wu L., Xu W. A simple immersion approach for fabricating superhydrophobic Mg alloy surfaces // Appl. Surf. Sci. 2013. Vol. 266. P. 445–450.
 40. Liu T., Chen S., Cheng S., Tian J., Chang X., Yin Y. Corrosion behavior of superhydrophobic surface on copper in seawater // Electrochim. Acta. 2007. Vol. 52. P. 8003–8007.
 41. Rao A.V., Latthe S.S., Mahadik S.A., Kappenstein C. Mechanically stable and corrosion resistant superhydrophobic sol-gel coatings on copper substrate // Appl. Surf. Sci. 2011. Vol. 257. P. 5772–5776.
 42. Zaki N. Trivalent chrome conversion coating for zinc and zinc alloys // Met. Finish. 2002. Vol. 100. P. 492–501.
 43. Liu H., Szunerits S., Xu W., Boukherroub R. Preparation of superhydrophobic coatings on zinc as effective corrosion barriers // ACS Appl. Mater. Inter. 2009. Vol. 1. P. 1150–1153.
 44. Qiu R., Zhang D., Wang P. Superhydrophobic-carbon fibre growth on a zinc surface for corrosion inhibition // Corros. Sci. 2013. Vol. 66. P. 350–359.
 45. Song J., Xu W., Liu X., Lu Y., Wei Z., Wu L. Ultrafast fabrication of rough

- structures required by superhydrophobic surfaces on Al substrates using an immersion method // *Chem. Eng. J.* 2012. Vol. 211–212. P. 143–152.
46. Егоркин В.С., Вялый И.Е., Синябрюхов С.Л., Минаев А.Н., Гнеденков С.В. Состав и барьерные свойства плазменно-электролитических защитных покрытий на алюминиевых сплавах, применяемых в морской технике // *Вестник инженерной школы ДВФУ.* 2019. № 1. С. 65–74.
 47. Yu D., Tian J., Dai J., Wang X. Corrosion resistance of three-layer superhydrophobic composite coating on carbon steel in seawater // *Electrochim. Acta.* 2013. Vol. 97. P. 409–419.
 48. Yu S.R., Liu J.A., Diao W., Li W. Preparation of a bionic microtexture on X52 pipeline steels and its superhydrophobic behavior // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 585. P. 689–695.
 49. Wasserman S.R., Tao Y.T., Whitesides G.M. Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkyltrichlorosilanes on silicon substrates // *Langmuir.* 1989. Vol. 5. P. 1074–1087.
 50. Fontaine P., Goldmann M., Rondelez F. Influence of headgroup cross-linking on chain packing in Langmuir monolayers of n-alkyltrialkoxysilanes // *Langmuir.* 1999. Vol. 15. P. 1348–1352.
 51. Liu Y., Liu J., Li S., Wang Y., Han Z., Ren L. One-step method for fabrication of biomimetic superhydrophobic surface on aluminum alloy // *Colloids Surf., A.* 2015. Vol. 466. P. 125–131.
 52. Heinonen S., Huttunen-Saarivirta E., Nikkanen J.P., Raulio M., Priha O., Laakso J., Storgårds E., Levänen E. Antibacterial properties and chemical stability of superhydrophobic silver-containing surface produced by sol-gel route // *Colloids Surf., A.* 2014. Vol. 453. P. 149–161.
 53. Emelyanenko A.M., Shagieva F.M., Domantovsky A.G., Boinovich L.B. Nanosecond laser micro- and nanotexturing for the design of a superhydrophobic coating robust against long-term contact with water, cavitation, and abrasion // *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 332. P. 513–517.
 54. Farrow M.R., Camp P.J., Dowding P.J., Lewtas K. The effects of surface

- curvature on the adsorption of surfactants at the solid-liquid interface // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. Vol. 15. P. 11653–11660.
55. Гнеденков С.В., Егоркин В., Синебрюхов С.Л., Вялый И.Е. Электрохимические свойства ПЭО-покрытий на алюминиевом сплаве, обработанных раствором гидрофобного агента // *Цветные металлы.* 2015. № 8. С. 55–60.
56. Egorkin V., Vyaliy I., Sinebryukhov S., Gnedenkov S. Evaluation of electrochemical properties of the PEO-coatings treated with hydrophobic agent solution on aluminium alloy // *Solid State Phenomena.* 2016. Vol. 245. P. 116–120.
57. Voinovich L., Emelyanenko A. Principles of design of superhydrophobic coatings by deposition from dispersions // *Langmuir.* 2009. Vol. 25. P. 2907–2912.
58. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Сергиенко В.И. Композиционные многофункциональные покрытия на металлах и сплавах, формируемые плазменных электролитическим оксидированием. Владивосток: Дальнаука, 2013. 460 с.
59. Гнеденков С.В., Егоркин В.С., Синебрюхов С.Л., Вялый И.Е., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Супергидрофобные защитные покрытия на сплаве алюминия // *Вестник ДВО РАН.* 2014. № 2. С. 52–61.
60. Hussein R.O., Nie X., Northwood D.O. A spectroscopic and microstructural study of oxide coatings produced on a Ti–6Al–4V alloy by plasma electrolytic oxidation // *Mater. Chem. Phys.* 2012. Vol. 134. P. 484–492.
61. Folkers J.P., Gorman C.B., Laibinis P.E., Buchholz S., Whitesides G.M., Nuzzo R.G. Self-assembled monolayers of long-chain hydroxamic acids on the native oxides of metals // *Langmuir.* 1995. Vol. 11. P. 813–824.
62. Walczak M.M., Chung C., Stole S.M., Widrig C.A., Porter M.D. Structure and interfacial properties of spontaneously adsorbed n-alkanethiolate monolayers on evaporated silver surfaces // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. Vol. 113. P. 2370–2378.
63. Laibinis P.E., Whitesides G.M., Allara D.L., Tao Y.T., Parikh A.N., Nuzzo R.G. Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled

- monolayers of normal-alkanethiols on the coinage metal-surfaces, Cu, Ag, Au // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. Vol. 113. P. 7152–7167.
64. Kulinich S.A., Honda M., Zhu A.L., Rozhin A.G., Du X.W. The icephobic performance of alkyl-grafted aluminum surfaces // *Soft matter*. 2015. Vol. 11. P. 856–861.
 65. Zerjav G., Milosev I. Carboxylic acids as corrosion inhibitors for Cu, Zn and brasses in simulated urban rain // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2014. Vol. 9. P. 2696–2715.
 66. Zhang J., Gu C.D., Tong Y., Yan W. T.J. A Smart superhydrophobic coating on AZ31B magnesium alloy with self-healing effect // *Adv. Mater. Interfaces*. 2016. Vol. 3. P. 1500694–1500702.
 67. Li Y., Li L., Sun J. Bioinspired self-healing superhydrophobic coatings // *Angew. Chem.* 2010. Vol. 122. P. 6265–6269.
 68. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Modestov A.D., Domantovsky A.G., Emelyanenko K.A. Synergistic effect of superhydrophobicity and oxidized layers on corrosion resistance of aluminum alloy surface textured by nanosecond laser treatment // *ACS Appl. Mater. Inter.* 2015. Vol. 7. P. 19500–19508.
 69. Mordike B.L., Ebert T. Magnesium Properties-applications-potential // *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* 2001. Vol. 302. P. 37–45.
 70. Hirsch J., Al-Samman T. Superior light metals by texture engineering: Optimized aluminum and magnesium alloys for automotive applications // *Acta Mater.* 2013. Vol. 61. P. 818–843.
 71. Scintilla L.D., Tricarico L. Experimental investigation on fiber and CO₂ inert gas fusion cutting of AZ31 magnesium alloy sheets // *Opt. Laser Technol.* 2013. Vol. 46. P. 42–52.
 72. Udhayan R., Bhatt D.P. On the corrosion behaviour of magnesium and its alloys using electrochemical techniques // *J. Power Sources*. 1996. Vol. 63. P. 103–107.
 73. Keiner K.U. Magnesium alloys and their applications. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GMBH, 2000. 798 p.
 74. Davis J.R. Corrosion of aluminum and aluminum alloys. ASM International,

1999. P. 63–64.
75. Tomashov N.D. Theory of corrosion and protection of metals. The macmillan company, New York, 1966. 672 p.
 76. Vargel C., Jacques M., Schmidt M.P. Corrosion of aluminium, aluminium and its alloys. Elsevier. 2004. 113–146 p.
 77. Szklarska-Smialowska Z. Pitting corrosion of aluminum // *Corros. Sci.* 1999. Vol. 41. P. 1743–1767.
 78. Foley R.T. Localized corrosion of aluminum alloys – A review // *Corrosion.* 1986. Vol. 42. P. 277–288.
 79. Melchers R.E. Time dependent development of aluminium pitting corrosion // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2015. Vol. 2015. P. 1–10.
 80. Soltis J. Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials - Review // *Corros. Sci.* 2015. Vol. 90. P. 5–22.
 81. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications // *Rus. Chem. Rev.* 2008. Vol. 77. P. 583–600.
 82. Xia F., Jiang L. Bio-inspired, smart, multiscale interfacial materials // *Adv. Mater.* 2008. Vol. 20. P. 2842–2858.
 83. Nishimoto S., Bhushan B. Bioinspired self-cleaning surfaces with superhydrophobicity, superoleophobicity, and superhydrophilicity // *RSC Adv.* 2013. Vol. 3. P. 671–690.
 84. Huang X., Tepylo N., Pommier-Budinger V., Budinger M., Bonaccorso E., Villedieu P., Bennani L. A survey of icephobic coatings and their potential use in a hybrid coating/active ice protection system for aerospace applications // *Prog. Aerosp. Sci.* 2019. Vol. 105. P. 74–97.
 85. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Modestov A.D., Domantovsky A.G., Shiryayev A.A., Emelyanenko K.A., Dvoretzkaya O.V., Ganne A.A. Corrosion behavior of superhydrophobic aluminum alloy in concentrated potassium halide solutions: When the specific anion effect is manifested // *Corros. Sci.* 2016. Vol. 112. P. 517–527.

86. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Mashtalyar D.V., Alpysbaeva D.A., Boinovich L.B. Wetting and electrochemical properties of hydrophobic and superhydrophobic coatings on titanium // *Colloids Surf., A*. 2011. Vol. 383. P. 61–66.
87. Cassie A.B.D. Contact angles // *Discuss. Faraday Soc.* 1948. Vol. 3. P. 11–16.
88. Montemor M.F. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances // *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 258. P. 17–37.
89. Kendig M., Hon M., Warren L. «Smart» corrosion inhibiting coatings // *Prog. Org. Coat.* 2003. Vol. 47. P. 183–189.
90. Li Y., Chen S., Wu M., Sun J. All spraying processes for the fabrication of robust, self-healing, superhydrophobic coatings // *Adv. Mater.* 2014. Vol. 26. P. 3344–3348.
91. Gray J.E.E., Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys - a critical review // *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 336. P. 88–113.
92. Rai D., Sass B.M., Moore D.A. Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of chromium(III) hydroxide // *Inorg. Chem.* 1987. Vol. 26. P. 345–349.
93. Tuvshindorj U., Yildirim A., Ozturk F.E., Bayindir M. Robust cassie state of wetting in transparent superhydrophobic coatings // *ACS Appl. Mater. Inter.* 2014. Vol. 6. P. 9680–9688.
94. Kotaś J., Stasicka Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation // *Environ. Pollut.* 2000. Vol. 107. P. 263–283.
95. Evsyukova N.V., Myshkovskii A.M., Polukhina L.M., Serenko O.A., Muzafarov A.M. Effect of wear factors on lyophobic properties of fabric modified by a fluorosilane // *Fibre Chem.* 2011. Vol. 43. P. 134–137.
96. Burstein G.T., Liu C., Souto R.M., Vines S.P. Origins of pitting corrosion // *Corros. Eng. Sci. Technol.* 2004. Vol. 39. P. 25–30.
97. Trompette J.L. Implications of the kosmotrope/chaotrope nature of the anion on the breakdown of passivity of iron by halides // *Corros. Sci.* 2014. Vol. 82. P. 108–114.
98. Trompette J.L., Massot L., Arurault L., Fontorbes S. Influence of the anion specificity on the anodic polarization of titanium // *Corros. Sci.* 2011. Vol. 53. P.

- 1262–1268.
99. Arun S., Sooraj P.N., Hariprasad S., Arunnellaiappan T., Rameshbabu N. Fabrication of superhydrophobic coating on PEO treated zirconium samples and its corrosion resistance // *Mater. Today: Proc.* 2020. Vol. 27. P. 2056–2060.
 100. López-Ortega A., Areitioaurtena O., Alves S.A., Goitandia A.M., Elexpe I., Arana J.L., Bayón R. Development of a superhydrophobic and bactericide organic topcoat to be applied on thermally sprayed aluminum coatings in offshore submerged components // *Prog. Org. Coat.* 2019. Vol. 137. 105376.
 101. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Protective composite coatings formed on mg alloy surface by PEO using organofluorine materials // *J. Mater. Sci. Technol.* 2017. Vol. 33. P. 661–667.
 102. Chen G., Wang Y., Zou Y., Jia D., Zhou Y. A fractal-patterned coating on titanium alloy for stable passive heat dissipation and robust superhydrophobicity // *Chem. Eng. J.* 2019. Vol. 374. P. 231–241.
 103. Qiu Z., Sun J., Wang R., Zhang Y., Wu X. Magnet-induced fabrication of a superhydrophobic surface on ZK60 magnesium alloy // *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 286. P. 246–250.
 104. Arunnellaiappan T., Arun S., Hariprasad S., Gowtham S., Ravisankar B., Rama Krishna L., Rameshbabu N. Fabrication of corrosion resistant hydrophobic ceramic nanocomposite coatings on PEO treated AA7075 // *Ceram. Inter.* 2018. Vol. 44. P. 874–884.
 105. Hou W., Kang Z. Preparation of duplex film through microarc oxidation coloring and polymer plating on Mg-Li alloy and its corrosion resistance // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. Vol. 8. P. 5613–5620.
 106. Al Bosta M.M.S., Ma K.-J. Suggested mechanism for the MAO ceramic coating on aluminium substrates using bipolar current mode in the alkaline silicate electrolytes // *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 308. P. 121–138.
 107. Wen L., Wang Y., Jin Y., Sun D. Design and characterization of SMAT-MAO composite coating and its influence on the fatigue property of 2024 al alloy // *Rare Met. Mater. Eng.* 2014. Vol. 43. P. 1582–1587.

108. Tillous K., Toll-Duchanoy T., Bauer-Grosse E., Hericher L., Geandier G. Microstructure and phase composition of microarc oxidation surface layers formed on aluminium and its alloys 2214-T6 and 7050-T74 // *Surf. Coat. Technol.* 2009. Vol. 203. P. 2969–2973.
109. Dai W., Li C., He D., Jia D., Zhang Y., Tan Z. Influence of duty cycle on fatigue life of AA2024 with thin coating fabricated by micro-arc oxidation // *Surf. Coat. Technol.* 2019. Vol. 360. P. 347–357.
110. Bayati M.R., Zargar H.R., Molaei R., Golestani-Fard F., Zanganeh N., Kajbafvala A. MAO-synthesized Al₂O₃-supported V₂O₅ nano-porous catalysts: Growth, characterization, and photoactivity // *Appl. Surf. Sci.* 2010. Vol. 256. P. 3806–3811.
111. Sankara Narayanan T.S.N., Park I.S., Lee M.H. Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges // *Prog. Mater Sci.* 2014. Vol. 60. P. 1–71.
112. Toulabifard A., Hakimizad A., Di Franco F., Raeissi K., Santamaria M. Synergistic effect of W incorporation and pulsed current mode on wear and tribocorrosion resistance of coatings grown by plasma electrolytic oxidation on 7075 Al alloy // *Materials Research Express.* 2019. Vol. 6. P. 106502.
113. Cheng Y. liang, Cao J. hui, Mao M. ke, Peng Z. mei, Skeldon P., Thompson G.E. High growth rate, wear resistant coatings on an Al-Cu-Li alloy by plasma electrolytic oxidation in concentrated aluminate electrolytes // *Surf. Coat. Technol.* 2015. Vol. 269. P. 74–82.
114. Wheeler J.M., Curran J.A., Shrestha S. Microstructure and multi-scale mechanical behavior of hard anodized and plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on aluminum alloy 5052 // *Surf. Coat. Technol.* 2012. Vol. 207. P. 480–488.
115. Huang H., Qiu J., Sun M., Liu W., Wei X., Sakai E., Ito K. A hard coating with MAO/AAO double layers prepared on aluminum in etidronic acid by DC oxidation // *Surf. Coat. Technol.* 2019. Vol. 360. P. 307–317.

116. Venugopal A., Srinath J., Rama Krishna L., Ramesh Narayanan P., Sharma S.C., Venkitakrishnan P.V. Corrosion and nanomechanical behaviors of plasma electrolytic oxidation coated AA7020-T6 aluminum alloy // *Mater. Sci. Eng., A*. 2016. Vol. 660. P. 39–46.
117. Liu Z., Sun Q., Song Y., Yang J., Chen X., Wang X., Jiang Z. Enhancing the shear strength and oxidation resistance of aluminum-chromium phosphate heat-dissipating coatings by the introduction of a micro arc oxidation transition layer // *Surf. Coat. Technol.* 2018. Vol. 356. P. 56–63.
118. Zhang Y., Blawert C., Tang S., Hu J., Mohedano M., Zheludkevich M.L., Kainer K.U. Influence of surface pre-treatment on the deposition and corrosion properties of hydrophobic coatings on a magnesium alloy // *Corros. Sci.* 2016. Vol. 112. P. 483–494.
119. Mengesha G.A., Chu J.P., Lou B.-S., Lee J.-W. Effects of processing parameters on the corrosion performance of plasma electrolytic oxidation grown oxide on commercially pure aluminum // *Metals*. 2020. Vol. 10. 394.
120. Aliramezani R., Raeissi K., Santamaria M., Hakimizad A. Characterization and properties of PEO coatings on 7075 Al alloy grown in alkaline silicate electrolyte containing KMnO_4 additive // *Surf. Coat. Technol.* 2017. Vol. 329. P. 250–261.
121. Bouali A.C., Straumal E.A., Serdechnova M., Wieland D.C.F., Starykevich M., Blawert C., Hammel J.U., Lermontov S.A., Ferreira M.G.S., Zheludkevich M.L. Layered double hydroxide based active corrosion protective sealing of plasma electrolytic oxidation/sol-gel composite coating on AA2024 // *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 494. P. 829–840.
122. Barkhudarov P.M., Shah P.B., Watkins E.B., Doshi D.A., Brinker C.J., Majewski J. Corrosion inhibition using superhydrophobic films // *Corros. Sci.* 2008. Vol. 50. P. 897–902.
123. Wang S., Guo X., Xie Y., Liu L., Yang H., Zhu R., Gong J., Peng L., Ding W. Preparation of superhydrophobic silica film on Mg-Nd-Zn-Zr magnesium alloy with enhanced corrosion resistance by combining micro-arc oxidation and sol-gel method // *Surf. Coat. Technol.* 2012. Vol. 213. P. 192–201.

124. Kang Z., Lai X., Wang F., Long Y., Li Y. Preparation of super-hydrophobic duplex-treated film on surface of Mg–Mn–Ce magnesium alloy and its corrosion resistance // *Chin. J. Nonferr. Met.* 2011. Vol. 21. P. 283–289.
125. Barati Darband G., Aliofkhazraei M., Khorsand S., Sokhanvar S., Kaboli A. Science and engineering of superhydrophobic surfaces: Review of corrosion resistance, chemical and mechanical stability // *Arab. J. Chem.* 2020. Vol. 13. P. 1763-1802.
126. Jiang D., Zhou H., Wan S., Cai G.-Y., Dong Z.-H. Fabrication of superhydrophobic coating on magnesium alloy with improved corrosion resistance by combining micro-arc oxidation and cyclic assembly // *Surf. Coat. Technol.* 2018. Vol. 339. P. 155–166.
127. Arrabal R., Matykina E., Hashimoto T., Skeldon P., Thompson G.E. Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys // *Surf. Coat. Technol.* 2009. Vol. 203. P. 2207–2220.
128. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Егоркин В.С., Сидорова М.В., Гнеденков А.С. Композиционные полимерсодержащие покрытия, сформированные на магниевом сплаве МА8 // *Вестник ДВО РАН.* 2012. № 5. С. 14–22.
129. Farhadi S.S., Aliofkhazraei M., Barati Darband G., Abolhasani A., Sabour Rouhaghdam A. Wettability and corrosion behavior of chemically modified plasma electrolytic oxidation nanocomposite coating // *J. Mater. Eng. Perform.* 2017. Vol. 26. P. 4797–4806.
130. Barati Darband G., Aliofkhazraei M., Hamghalam P., Valizade N. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications // *J. Magnesium Alloys.* 2017. Vol. 5. P. 74–132.
131. Liu W., Luo Y., Sun L., Wu R., Jiang H., Liu Y. Fabrication of the superhydrophobic surface on aluminum alloy by anodizing and polymeric coating // *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 264. P. 872–878.
132. Song G.-L., Shi Z. Corrosion mechanism and evaluation of anodized magnesium alloys // *Corros. Sci.* 2014. Vol. 85. P. 126–140.

133. Huang Y., Sarkar D., Chen X.-G. Fabrication of corrosion resistance micro-nanostructured superhydrophobic anodized aluminum in a one-step electrodeposition process // *Metals*. 2016. Vol. 6. P. 1–8.
134. Cui X., Lin X., Liu C., Yang R., Zheng X., Gong M. Fabrication and corrosion resistance of a hydrophobic micro-arc oxidation coating on AZ31 Mg alloy // *Corros. Sci.* 2015. Vol. 90. P. 402–412.
135. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Pashinin A.S. Analysis of long-term durability of superhydrophobic properties under continuous contact with water // *ACS Appl. Mater. Inter.* 2010. Vol. 2. P. 1754–1758.
136. Суминов И.В., Белкин А.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. Под общей редакцией И.В. Суминова в 2-х томах. Том II. М.: Техносфера, 2011. 512 с.
137. An L., Ma Y., Liu Y., Sun L., Wang S., Wang Z. Effects of additives, voltage and their interactions on PEO coatings formed on magnesium alloys // *Surf. Coat. Technol.* 2018. Vol. 354. P. 226–235.
138. Zhang P., Nie X., Northwood D.O. Influence of coating thickness on the galvanic corrosion properties of Mg oxide in an engine coolant // *Surf. Coat. Technol.* 2009. Vol. 203. P. 3271–3277.
139. Hussein R.O. Plasma process control for improved PEO coatings on magnesium alloys. Electronic theses and dissertations. 2015. 5523.
140. Малышев В.Н., Булычев С.И., Марков Г.А., Федоров В.А., Петросянц А.А., Кудинов В.В., Шоршоров М.Х. Физико-механические характеристики и износостойкость покрытий, нанесенных методом микродугового оксидирования // *Физика и химия обработки материалов*. 1985. № 1. С. 82–87.
141. Марков Г.А., Терлеева О.И., Шуленко Е.К. Микродуговые и дуговые методы нанесения защитных покрытий // *Сб. тр. Моск. ин-та нефтехимической и газовой промышленности им. М.М. Губкина*. 1985. С. 54–64.
142. Верник С., Пиннер Р. Химическая и электролитическая обработка

- алюминия и его сплавов. Л.: Судпромгиз, 1960. 387 с.
143. Томашов Н.Д., Тюкина Н.Н., Заливалов Ф.П. Толстослойное анодирование алюминия и его сплавов. М.: Машиностроение, 1968. 155 с.
 144. Наугольных К.А., Рой Н.А. Электрические разряды в воде. М.: Наука, 1971. 155 с.
 145. Krysmann W., Kurze P., Dittrich K.H., Schneider H.G. Process characteristics and parameters of anodic oxidation by spark discharge (ANOF) // *Crystal. Res. and Technol.* 1984. Vol. 19. P. 973–979.
 146. Du K., Guo X., Guo Q., Wang F., Tian Y. A monolayer PEO coating on 2024 Al alloy by transient self-feedback control mode // *Mater. Lett.* 2013. Vol. 91. P. 45–49.
 147. Химическая энциклопедия. Т. 1. М: Советская энциклопедия, 1988. 623 с.
 148. Баковец В.В., Поляков О.В., Долговесова И.П. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов. Новосибирск: Наука, 1991. 168 с.
 149. Garcia-Guinea J., Rubio J., Correcher V., Valle-Fuentes F.J. Luminescence of α - Al_2O_3 and α - AlOOH natural mixtures // *Radiat. Meas.* 2001. Vol. 33. P. 653–658.
 150. Wefers K., Misra C. Oxides and hydroxides of aluminum // *Alcoa Technical Paper*. Pittsburgh: Alcoa Research Laboratories, 1987. Vol. 19. 92 p.
 151. Lamouri S., Hamidouche M., Bouaouadja N., Belhouchet H., Garnier V., Fantozzi G., Trelkat J.F. Control of the γ -alumina to α -alumina phase transformation for an optimized alumina densification // *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio.* 2017. Vol. 56. P. 47–54.
 152. Yürektürk Y., Muhaffel F., Baydo M. Characterization of micro arc oxidized 6082 aluminum alloy in an electrolyte containing carbon nanotubes // *Surf. Coat. Technol.* 2015. Vol. 269. P. 83–90.
 153. Бикбулатов И.К., Блинков О.Г., Гинзбург Э.С. Использование уплотнений в опоре бурового шарошечного долота с керамическим МДО-покрытием рабочих поверхностей // *Строительство нефтяных и газовых скважин на*

- суше и на море. 2007. № 8. С. 24–26.
154. Malayoglu U., Tekin K.C., Malayoglu U., Shrestha S. An investigation into the mechanical and tribological properties of plasma electrolytic oxidation and hard-anodized coatings on 6082 aluminum alloy // *Mater. Sci. Eng., A*. 2011. Vol. 528. P. 7451–7460.
 155. Liu S., Zeng J. Application of thermally activated red mud in surface treatment of 5005 aluminum alloy // *Prog. Org. Coat.* 2019. Vol. 133. P. 276–288.
 156. Sabatini G., Ceschini L., Martini C., Williams J.A., Hutchings I.M. Improving sliding and abrasive wear behaviour of cast A356 and wrought AA7075 aluminium alloys by plasma electrolytic oxidation // *Mater. Des.* 2010. Vol. 31. P. 816–828.
 157. Sharifi H., Aliofkhazraei M., Darband G.B., Shrestha S. A review on adhesion strength of PEO coatings by scratch test method // *Surf. Rev. Lett.* 2018. Vol. 25. P. 183–215.
 158. Sieber M., Simchen F., Morgenstern R., Scharf I., Lampke T. Plasma electrolytic oxidation of high-strength aluminium alloys—substrate effect on wear and corrosion performance // *Metals*. 2018. Vol. 8. 356.
 159. Sieber M., Mehner T., Dietrich D., Alisch G., Nickel D., Meyer D., Scharf I., Lampke T. Wear-resistant coatings on aluminium produced by plasma anodising – A correlation of wear properties, microstructure, phase composition and distribution // *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 240. P. 96–102.
 160. Malyshev V.N. Modification of friction knots work surfaces on the basis of microarc oxidation method // *International Journal of Scientific Research in Science, Engineering and Technology*. 2016. Vol. 2. P. 464–480.
 161. Yang X., Chen L., Jin X., Du J., Xue W. Influence of temperature on tribological properties of microarc oxidation coating on 7075 aluminium alloy at 25 °C – 300 °C // *Ceram. Inter.* 2019. Vol. 45. P. 12312–12318.
 162. Хоровиц П., Хилл У. Искусство схемотехники. М.: Мир, 1993. 413 с.
 163. Бабад-Захряпин А.А., Кузнецов Г.Д. Химико-термическая обработка в тлеющем разряде. М.: Атомиздат, 1975. 176 с.

164. Гордиенко П.С., Руднев В.С., Минаев А.Н. Электрохимическое формирование покрытий на алюминии и его сплавах при потенциалах искрения и пробоя. Владивосток: Дальнаука, 1999. 232 с.
165. Гордиенко П.С. Образование покрытий на аноднополяризованных электродах в водных электролитах при потенциалах искрения и пробоя. Владивосток: Дальнаука, 1996. 216 с.
166. Гордиенко П.С., Гнеденков С.В. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов. Владивосток: Дальнаука, 1997. 186 с.
167. Gordienko P.S., Vasilenko O.S., Panin E.S., Bulanova S.B., Dostovalov D.V., Zhirnov A.D., Korkosh S.V. Formation of coatings on valvular metals and alloys in electrolytes with capacitive energy control at micro-arcwise oxidation // *Prot. Met+*. 2006. Vol. 42. P. 459–464.
168. Ракоч А.Г., Дуб А.В., Бардин И.В., Жаринов П.М., Щедрина И.И., Ковалев В.Л. Влияние катодной составляющей тока на кинетику роста микродуговых покрытий на поверхности алюминиевых сплавов // *Коррозия: материалы, защита*. 2008. № 11. С. 30–34.
169. Ракоч А.Г., Дуб А.В., Гладкова А.А. Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. М.: Изд-во ООО «Старая Басманная», 2012. 495 с.
170. Shchedrina I., Rakoch A.G., Henrion G., Martin J. Non-destructive methods to control the properties of MAO coatings on the surface of 2024 aluminium alloy // *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 238. P. 27–44.
171. Chernenko V.I., Snezhko L.A., Papanova I.I., Litovchenko K.I. Theory and technology of anodic processes at high voltage. Kiev: Naukova Dumka, 1995. 120 p.
172. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). М.: ЭКОМЕТ, 2005. 368 с.
173. Arunnellaiappan T., Kishore Babu N., Rama Krishna L., Rameshbabu N. Influence of frequency and duty cycle on microstructure of plasma electrolytic

- oxidized AA7075 and the correlation to its corrosion behavior // *Surf. Coat. Technol.* 2015. Vol. 280. P. 136–147.
174. Hussein R.O., Nie X., Northwood D.O. An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing // *Electrochim. Acta.* 2013. Vol. 112. P. 111–119.
175. Gu Y., Bandopadhyay S., Chen C., Guo Y., Ning C. Effect of oxidation time on the corrosion behavior of micro-arc oxidation produced AZ31 magnesium alloys in simulated body fluid // *J. Alloys Compd.* 2012. Vol. 543. P. 109–117.
176. Егоркин В., Вялый И.Е., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Формирование твёрдых, износостойких ПЭО-покрытий на сплаве алюминия АМГ3 // *Вестник ДВО РАН.* 2015. № 4. С. 53–61.
177. Fatkullin A.R., Parfenov E. V., Yerokhin A., Lazarev D.M., Matthews A. Effect of positive and negative pulse voltages on surface properties and equivalent circuit of the plasma electrolytic oxidation process // *Surf. Coat. Technol.* 2015. Vol. 284. P. 427–437.
178. Yao Z., Xia Q., Wei H., Li D., Sun Q., Jiang Z. Study on coating growth characteristics during the electrolytic oxidation of a magnesium–lithium alloy by optical emission spectroscopy analysis // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. P. 68806–68814.
179. 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 // *Surf. Coat. Technol.* 2010. Vol. 204. P. 2316–2322.
180. Egorkin V.S., Vyaliy I.E., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V., Bouzник V.M. Effect of polarizing signal duty cycle on the composition, morphology, and protective properties of PEO coatings on AMg3 aluminum alloy // *Inorganic Materials.* 2016. Vol. 52. P. 405–411.
181. Aria A.I. ndra., Gharib M. Dry oxidation and vacuum annealing treatments for tuning the wetting properties of carbon nanotube arrays // *J. Visualized Exp.* 2013. Vol. 74. P. 1–9.

182. Randall N.X. The current state-of-the-art in scratch testing of coated systems // *Surf. Coat. Technol.* 2019. Vol. 380. 125092.
183. Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Application of dynamic thresholding of video images for measuring the interfacial tension of liquids and contact angles // *Instrum. Exp. Tech.* 2002. Vol. 45. P. 44–49.
184. Bhushan B., Jung Y.C. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction // *Prog. Mater Sci.* 2011. Vol. 56. P. 1–108.
185. Cassie A.B.D., Baxter S. Wettability of porous surfaces // *Trans. Faraday Soc.* 1944. Vol. 40. P. 546.
186. Bhushan B., Nosonovsky M., Chae Jung Y. Towards optimization of patterned superhydrophobic surfaces // *J. R. Soc. Interface.* 2007. Vol. 4. P. 643–648.
187. Michael N., Bhushan B. Hierarchical roughness makes superhydrophobic states stable // *Microelectron. Eng.* 2007. Vol. 84. P. 382–386.
188. Nguyen-Tri P., Tran H.N., Plamondon C.O., Tuduri L., Vo D.V.N., Nanda S., Mishra A., Chao H.P., Bajpai A.K. Recent progress in the preparation, properties and applications of superhydrophobic nano-based coatings and surfaces: A review // *Prog. Org. Coat.* 2019. Vol. 132. P. 235–256.
189. Extrand C.W. Model for contact angles and hysteresis on rough and ultraphobic surfaces // *Langmuir.* 2002. Vol. 18. P. 7991–7999.
190. Jung Y.C., Bhushan B. Wetting transition of water droplets on superhydrophobic patterned surfaces // *Scr. Mater.* 2007. Vol. 57. P. 1057–1060.
191. Bhushan B., Jung Y.C. Wetting, adhesion and friction of superhydrophobic and hydrophilic leaves and fabricated micro/nanopatterned surfaces // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2008. Vol. 20. P. 225010–225034.
192. Shang Q.Q., Wang M.Y., Liu H., Lijing G., Guomin X. Facile fabrication of water repellent coatings from vinyl functionalized SiO₂ spheres // *J. Coating. Tech. Res.* 2013. Vol. 10. P. 465–473.
193. Tuberquia J.C., Nizamidin N., Harl R.R., Albert J., Hunter J., Rogers B.R., Jennings G.K. Surface-initiated polymerization of superhydrophobic

- polymethylene // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132. P. 5725–5734.
194. Zhou C., Lu X., Xin Z., Liu J., Zhang Y. Hydrophobic benzoxazine-cured epoxy coatings for corrosion protection // *Prog. Org. Coat.* 2013. Vol. 76. P. 1178–1183.
195. Malinovschi V., Marin A., Moga S., Negrea D. Preparation and characterization of anticorrosive layers deposited by micro-arc oxidation on low carbon steel // *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 253. P. 194–198.
196. Patankar N.A. Hysteresis with regard to cassie and wenzel states on superhydrophobic surfaces // *Langmuir.* 2010. Vol. 26. P. 7498–7503.
197. Egorkin V.S., Gnednikov S.V., Sinebryukhov S.L., Vyaliy I.E., Gnednikov A.S., Chizhikov R.G. Increasing thickness and protective properties of PEO-coatings on aluminum alloy // *Surf. Coat. Technol.* 2018. Vol. 334. P. 29–42.
198. Наугольных К.А., Рой Н.А. Электролитические разряды в воде. М.: Наука, 1971. 155 с.
199. Locke B.R., Thagard S.M. Analysis of Chemical Reactions in Gliding-Arc Reactors With Water Spray Into Flowing Oxygen // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2009. Vol. 37. P. 494–501.
200. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 2000. 480 с.
201. Самсонов Г.В., Уманский Я.С. Твердые соединения тугоплавких металлов. М.: Металлургиздат, 1957. 398 с.
202. Egorkin V.S., Vyaliy I.E., Gnednikov A.S., Izotov N. V., Tolkanov D.K., Runov A.K., Minaev A.N., Sinebryukhov S.L., Gnednikov S.V. Influence of formation conditions on corrosion behavior of PEO-coatings during salt-spray test // *Solid State Phenomena.* 2020. Vol. 312. P. 319–324.