

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА СПЛАВАХ АЛЮМИНИЯ И ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ ИЛИ ГРАФИТОМ, ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ОКСИДИРОВАНИЕМ

© В.С.Руднев^{1,2}, А.А.Ваганов-Вилькинс¹, П.М.Недозоров¹,
Т.П.Яровая¹, Н.М.Чигринова³

¹Институт химии ДВО РАН, Владивосток

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

³Белорусский национальный технический университет, Минск

Поступило в Редакцию 6 марта 2012 г.

Для одностадийного формирования покрытий, содержащих политетрафторэтилен или графит, предложено применять водный электролит $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ с введенными силоксан-акрилатной эмульсией и дисперсными порошками политетрафторэтилена или графита. Получены данные по фазовому и элементному составу, морфологии поверхности сформированных покрытий. Показано, что введение политетрафторэтилена заметно повышает гидрофобные и износостойкие свойства покрытий.

Введение в оксидные слои, формируемые методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО или микродуговое оксидирование, МДО), политетрафторэтилена (ПТФЭ) или графита приводит к повышению их защитных свойств на сплавах алюминия и титана [1–4]. Полимеры и графит вводят в электролиты [1–3] либо наносят трибологически или осаждением на поверхность предварительно полученных оксидных покрытий [4, 5]. При введении в электролит существует проблема устойчивости однородности водных электролитов. Одним из возможных путей ее решения по аналогии с подходами, применяемыми в темплатном синтезе [6], может быть использование электролитов-эмульсий, в которых дисперсные частички полимеров, графита и иных твердых соединений стабилизированы в мицеллах эмульгаторов.

Цель работы – исследовать закономерности формирования ПЭО покрытий на алюминии и титане из водных электролитов, содержащих в базовом электролите дисперсные частички ПТФЭ или графита, а также силоксан-акрилатную эмульсию.

Полимер-оксидные и графит-оксидные слои формировали на образцах из сплавов алюминия АМг5 и титана ВТ1-0 размером 20×20×0.5 мм. Подготовка образцов перед оксидированием, электрохимическая ячейка, источник тока, методы определения фазового и элементного состава, толщина покрытий аналогичны описанным ранее [7]. Оксидные покрытия получали в гальваностатическом режиме при плотности тока 0.05 А·см⁻² в течение 20 мин. Для приготовления базового электролита использовали дистиллированную воду и коммерческие реактивы марки х.ч.: 10.6 г·л⁻¹ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 2 г·л⁻¹ NaOH. Состав электролита аналогичен описанному в работе [8]. В качестве эмульгатора применяли промышленную силоксан-акрилатную эмульсию марки КЭ 13-36 производства ООО «Астрохим» (Россия) (рис. 1). Применяли разнодисперсный порошок политетрафторэтилена марки «Форум» (Россия), размер основной фракции частиц около 1 мкм. Дисперсные частички графита средними размерами менее 50 мкм получали размолотом графитовых стержней с последующим отсевом более крупных частиц, используя сито с ячейками 50×50 мкм.

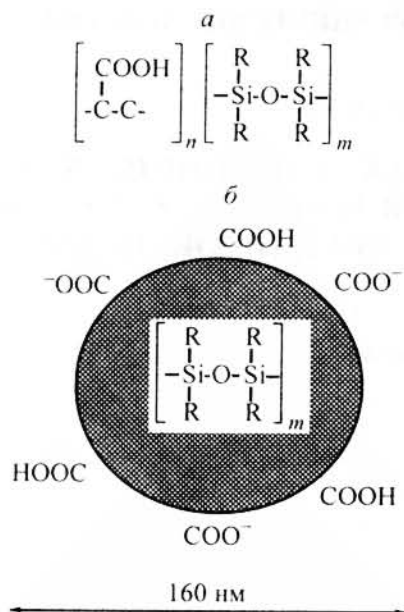


Рис. 1. Структурная формула силоксан-акрилатной эмульсии КЭ 13-36 производства ООО «Астрохим» (*a*) и строение мицеллы эмульсии в воде (*б*).

Рабочие электролиты готовили в два этапа. Первоначально $100 \text{ мл} \cdot \text{л}^{-1}$ силоксан-акрилатной эмульсии смешивали с 50 г порошка ПТФЭ или 10 г графита. Используя магнитную мешалку, в течение не менее 30 мин смесь тщательно перемешивали, обеспечивая полное смачивание частиц порошков эмульсией. Полученные смеси вводили в подготовленный водный раствор базового электролита. Готовый электролит представлял собой сложную эмульсию-суспензию с дисперсной фазой из твердых частиц ПТФЭ или графита, находящихся в «оболочке» силоксан-акрилатной эмульсии, предотвращающей образование крупных агломератов частиц и придающей поверхности отрицательный заряд. Электролиты были стабильны во времени по крайней мере в течение 1 мес наблюдений. Расслаивания эмульсии-суспензии практически не наблюдали. В процессе формирования покрытий электролиты перемешивали механической мешалкой. Образцы с покрытиями промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Снимки поверхности высокого разрешения получали на электронном сканирующем микроскопе HITACHI S-55009 (Япония). Используя приставку к микроскопу для энергодисперсионной спектроскопии Thermo scientific (США), определяли элементный состав как площадок покрытий, так и отдельных «точек» диаметром до 50 нм. Глубина анализа не более 1 мкм.

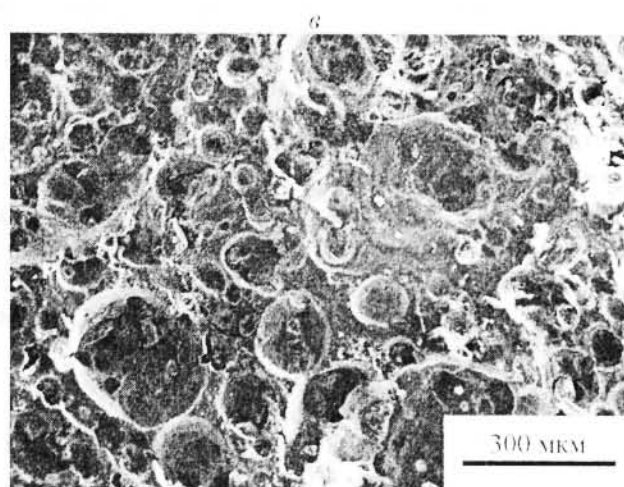
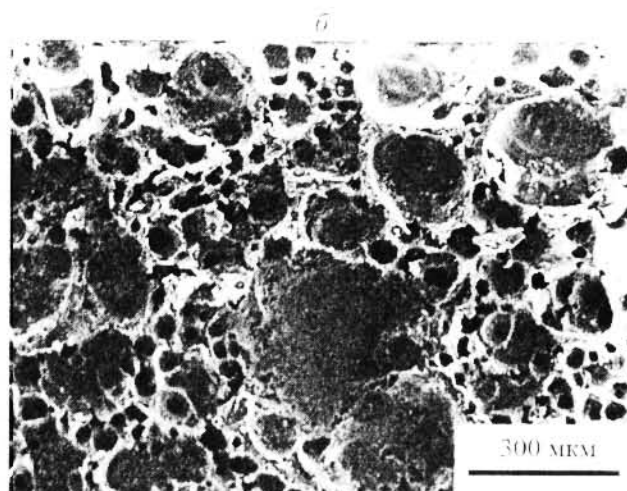
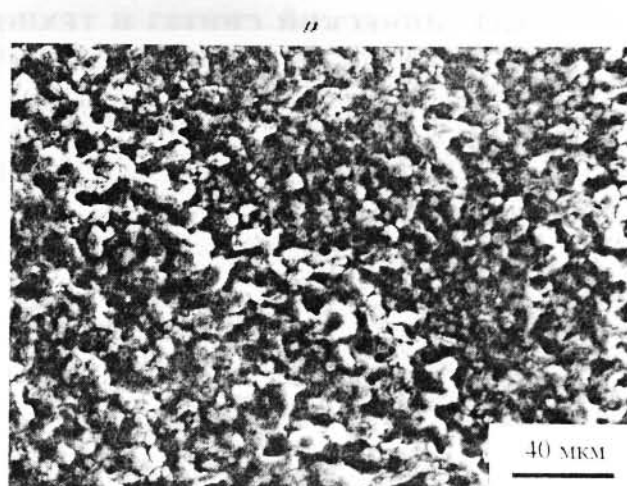


Рис. 2. Морфология поверхности покрытий, сформированных в базовом электролите (*a*) и при добавлении в базовый электролит $100 \text{ мл} \cdot \text{л}^{-1}$ эмульсии + $50 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ порошка ПТФЭ (*б, в*).

a, б – сплав алюминия АМг5; *в* – титан ВТ1-0.

Данные по износостойкости покрытий оценивали с помощью собранной в лаборатории установки, моделирующей торцевое трение [9]. На покрытие опускали контртело (индентор), представляющее собой цилиндр диаметром 2.3 мм из быстрорежущей стали Р6М5. Индентор прижимали к образцу нагрузкой $6.3 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{-2}$. Образец с покрытием под действием электромотора совершал возвратно-поступательное движение под индентором с шагом

1 см 30.7 раза/мин. В момент истирания покрытия электрическое сопротивление контакта индентор/покрытие резко уменьшалось. В этот момент фиксировали время, за которое истерлось покрытие.

Краевой угол контакта покрытие/дистиллированная вода измеряли методом «сидящей» капли [10].

На рис. 2 показано влияние введения в базовый электролит 100 мл^{-1} эмульсии и $50 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ порошка

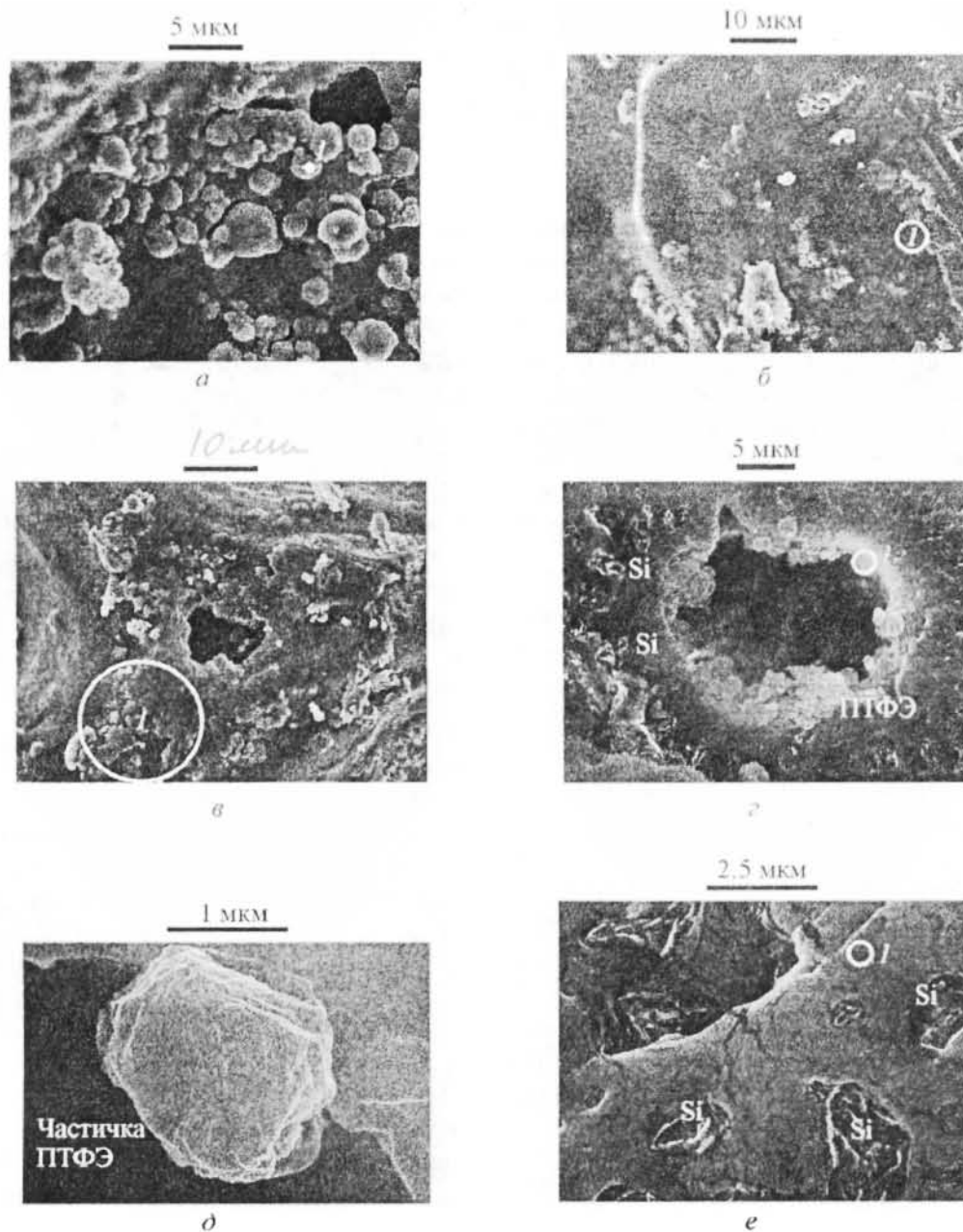


Рис. 3. Морфология поверхности покрытий (а–е) на сплаве алюминия АМг5.

Электролит $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH} + 100 \text{ мл} \cdot \text{л}^{-1}$ эмульсии + $50 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ порошка ПТФЭ; условия формирования: $i=0.05 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, $\tau = 20 \text{ мин}$.

а–в – заполнение поверхности частицами ПТФЭ и продуктами деструкции эмульсии; г, д – частицы ПТФЭ в поре; з, е – включения частиц кремния по периферии пор.

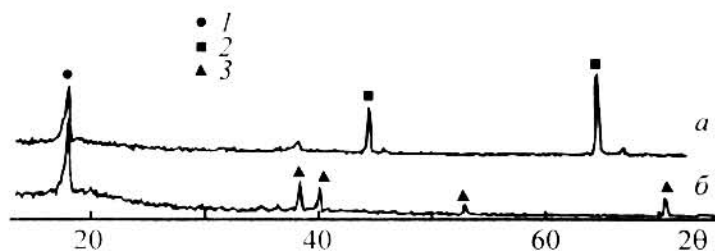


Рис. 4. Рентгенограммы покрытий, сформированных в электролите $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH} + 100 \text{ мл} \cdot \text{л}^{-1}$ эмульсии + $50 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ порошка ПТФЭ.

2θ – угол Брэгга (град); то же для рис. 6.

1 – ПТФЭ, 2 – Al, 3 – Ti, 4 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

a – сплав алюминия АМг5, б – титан ВТ1-0.

ПТФЭ на организацию поверхности формируемых покрытий на сплаве алюминия АМг5 и титана ВТ1-0. Морфология исходного покрытия, полученного в базовом электролите, весьма неоднородна и представляет собой чередующиеся поднятия, впадины, поры (рис. 2, а). Дополнительное введение в электролит эмульсии и порошка ПТФЭ приводит к образованию на поверхности алюминия и титана ячеистой оплавленной структуры (рис. 2, б, в). При этом толщина покрытия на сплаве алюминия $h = 48$ мкм, на титане $h = 104$ мкм.

На рис. 3 показаны участки покрытий, заполненных частицами ПТФЭ и продуктами деструкции эмульсии. На участке рис. 3, а на поверхности видны сферические образования. Состав сферического образования, согласно определению в точке 1 (рис. 3, а) 100 ат% углерода. На рис. 3, б показан достаточно равномерный участок покрытия. Состав, определенный на площадке 1 такого участка, ближе к составу ПТФЭ (ат%): 78.9 С, 21.1 F; на площадке 1, рис. 3, в (ат%): 47.4 С, 28.9 О, 13.8 F, 9.6 Si. Как показывает анализ данных, в порах и трещинах покрытий имеются скопления частиц ПТФЭ (рис. 3, г). Вокруг пор располагаются частицы кремния, по-видимому продукта деструкции эмульсии. На рис. 3, д, е частица ПТФЭ и кремнийсодержащие участки показаны с более высоким увеличением.

Таким образом, состав поверхности достаточно сложен и включает как политетрафторэтилен, так и частицы, состоящие из углерода и кремния, т.е. продуктов термодеструкции и термопревращений компонентов электролита.

Согласно данным рентгеноспектрального микрозондового анализа, выполненного для площадок

размерами 300×200 мкм, полученных в электролите $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} + 50 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ПТФЭ + $100 \text{ мл} \cdot \text{л}^{-1}$ силоксан-акрилатной эмульсии, элементный состав поверхностной части покрытий глубиной около 2–5 мкм следующий (ат%): сплав алюминия АМг5 – 65.1 С, 18.9 О, 15.2 F, 0.1 Al, 0.8 Si; титан ВТ1-0 – 70.2 С, 20.8 О, 8.2 F, 0.1 Ti, 0.6 Si.

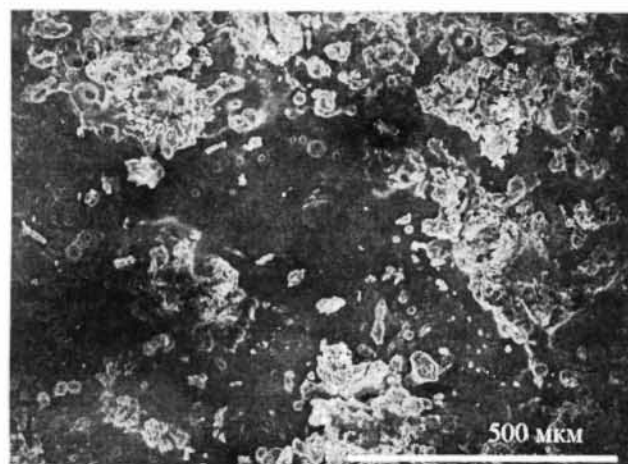
Эти результаты показывают, что поверхностная часть покрытий преимущественно состоит из политетрафторэтилена и продуктов его деструкции электрическими разрядами, так как содержание в ней алюминия, титана и кремния минимально. Встраивание в покрытие ПТФЭ непосредственно подтверждают и данные рентгенофазового анализа (рис. 4). На рентгенограммах покрытий как на алюминии, так и на сплаве титана присутствуют рефлексы, соответствующие политетрафторэтилену. Фаза ПТФЭ в покрытиях определяется рентгенофазовым анализом начиная с концентраций порошка ПТФЭ в электролите $40 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ и выше. Об этом же свидетельствует величина краевого угла смачивания покрытий водой, которая при содержании порошка ПТФЭ в электролите более $50 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ близка к значению для фторопласта, $\theta = 105^\circ$.

Наличие на поверхности и, по-видимому, в глубине покрытий частиц политетрафторэтилена предполагает повышенную износостойкость полученных гибридных покрытий. Действительно, как это видно из данных таблицы, начиная с концентрации порошка ПТФЭ $30 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ и выше время истирания покрытий, в том числе отнесенное к единице их толщины, возрастает на несколько порядков величины.

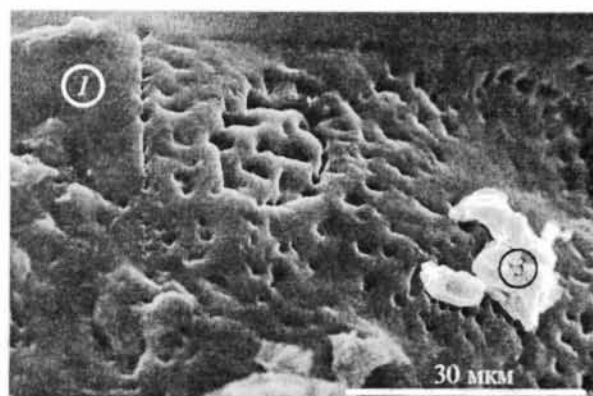
Влияние концентрации порошка ПТФЭ
в электролите на износостойкость покрытий
на сплаве алюминия АМг5

№ покрытия	Концентрация частиц ПТФЭ в электролите, г·л ⁻¹	Время истирания
1	0 (исходное)	~1 с
2	10	~1 с
3	20	~1 с
4	30	137 с
5	40	4 ч 25 мин
6	50	Более 10 ч
7	60	Более 10 ч

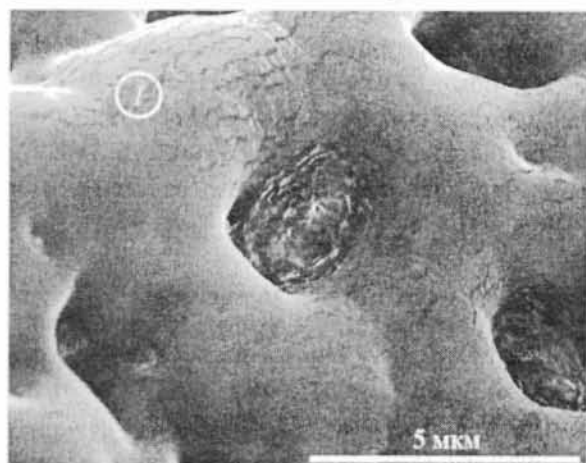
Предложенный подход перспективен для формирования не только износостойких гибридных покрытий с политетрафторэтиленом. Было проверено применение рассматриваемого подхода для формирования покрытий с графитом на титане. Для этого в силикатный электролит вводили эмульсию и 10 г·л⁻¹ дисперсных частиц графита. Были получены покрытия толщиной 56 мкм. На рис. 5 показаны общий вид покрытия и отдельные его участки при различных увеличениях. Поверхность состоит из черных, относительно плотных при выбранном (рис. 5, а) увеличении участков и размещенных на них неоднородных «островковых» структур. В свою очередь черные плотные участки, как это видно при больших увеличениях, состоят из чередующихся пор и поднятий вокруг пор (рис. 5, б, в). Анализ состава поднятий площадки 1 (рис. 5, б, в) показал, что оно нацело состоит из углерода (100



а



б



в



г

Рис. 5. Покрытия, сформированные на титане в силикатном электролите с добавленной эмульсией и 10 г·л⁻¹ порошка дисперсного графита.

а – общий вид покрытий, б–г – отдельные участки покрытий при разных увеличениях.

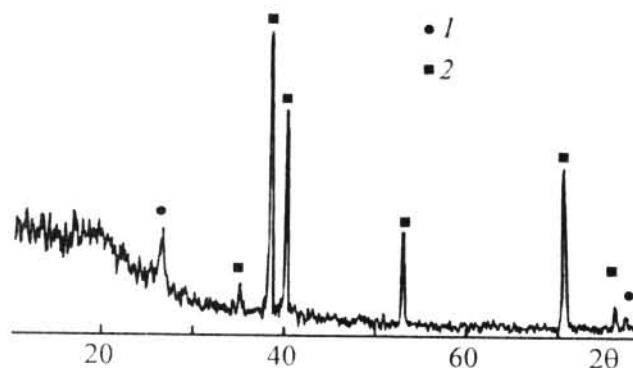


Рис. 6. Рентгенограмма графитсодержащего покрытия на титане.
1 – графит, 2 – титан.

ат% С). Расположенное на черном участке белое образование (рис. 5, б, площадка 3) имеет состав (ат%): 53.5 С, 40.8 О, 5.8 Si. Из рис. 5, в следует, что поры покрытий заполнены материалом (закрыты пробками), состав которого в данной серии экспериментов не определяли.

Элементы островковых образований (рис. 5, з, площадка 1) состоят из 64.7 О, 2.6 Si, 28.6 ат% Ti, т.е. островковые образования являются оксидами титана с примесью оксидов кремния. Рентгенофазовый анализ показывает наличие в покрытиях рефлексов титана и графита (рис. 6).

Таким образом, применение электролитов с силоксан-акрилатной эмульсией и дисперсными порошками политетрафторэтилена или графита позволяет формировать непосредственно в процессе плазменно-электролитического оксидирования покрытия, обогащенные в поверхностной части политетрафторэтиленом или графитом. Введение политетрафторэтилена резко повышает износостойкие свойства покрытий.

Покрытия с графитом могут быть электропроводящими вдоль плоскости, иметь низкий коэффициент трения. Оба типа сформированных покрытий могут обладать защитными свойствами в хлорсодержащих средах.

Предложенный подход перспективен для формирования в одну стадию не только покрытий с графитом, износостойких гибридных покрытий с политетрафторэтиленом и, по-видимому, другими полимерами, но и предположительно, оксидами, стеклами, высокодисперсными металлическими частицами, порошковыми красками и другими частицами и соединениями, способными встраиваться в мицел-

лы силоксан-акрилатной эмульсии. Возможно, развитые в темплатном синтезе подходы [6] могут быть применены для направленного встраивания в покрытия нужных соединений, получения гибридных или композиционных покрытий с нужным составом и определенными свойствами.

Выводы

Введение в силикатный водный электролит силоксан-акрилатной эмульсии и дисперсных порошков политетрафторэтилена или графита позволяет формировать покрытия, поверхностная часть которых практически построена из политетрафторэтилена, графита и продуктов их деструкции и термопревращений.

Исследования частично поддержаны грантами РФФИ и Президиума ДВО РАН.

Авторы признательны Т.А.Кайдаловой и В.Г.Курявому за помощь в определении фазового и элементного состава покрытий, получение электронно-микроскопических снимков поверхности, А.К.Цветникову за предоставление дисперсного порошка ПТФЭ.

Список литературы

- [1] Guo J., Wang L., Wang S.C. et al. // J. Mater. Sci. 2009. V. 44. P. 1998–2006.
- [2] Wang Y.M., Jiang B.L., Lei T.Q., Guo L.X. // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 246. P. 214–218.
- [3] Lv G.-H., Chen H., Gu W.-C. et al. // Current Appl. Phys. 2009. V. 9. N 2. P. 324–328.
- [4] Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Махмудияр Д.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 1. С. 86–94.

- [5] Чигринова Н.М. // Материалы науч. конф. «Проблемы строительства, машиностроения, сельхозинженерии». Варминско-Мазурский ун-т, Ольштын, Республика Польша, 15–16 июня 2004 г. С. 238–242.
- [6] Авраменко В.А., Братская С.Ю., Егорин А.М. и др. // ДАН. 2008. Т. 422. № 5. С. 625–628.
- [7] Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А., Устинов А.Ю., Недозоров П.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 3. С. 277–285.
- [8] Karpuchenko S.A., Shchukin G.L., Belanovich A.L. et al. // J. Appl. Electrochem. 2010. V. 40. P. 365–374.
- [9] Гордиенко П.С., Руднев В.С. Электрохимическое формирование покрытий на алюминии и его сплавах при потенциалах искрения и пробоя. Владивосток: Дальнаука, 1999. 232 с.
- [10] Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 275 с.
-