

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ,
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ, ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ

УДК:544.653.1:620.197

ГИБРИДНЫЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН-ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ
НА АЛЮМИНИИ И ТИТАНЕ, СФОРМИРОВАННЫЕ МЕТОДОМ
ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ¹

© 2013 г. В. С. Руднев^{1,2}, А. А. Ваганов-Вилькинс¹, П. М. Недозоров¹, Т. П. Яровая¹,
В. А. Авраменко^{1,2}, А. К. Цветников¹, В. И. Сергиенко^{1,2}

¹Учреждение российской академии наук Институт химии ДВО РАН,
пр-т 100 лет Владивостока, 159, г. Владивосток, 690022, Россия

²Дальневосточный федеральный университет,
690950, г. Владивосток, ул., Суханова, 8, ДВФУ

E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 20.02.2012 г.

Изучены закономерности формирования методом плазменно-электролитического оксидирования покрытий на алюминии и титане из водного электролита $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ с введенными силикатно-акрилатной эмульсией и дисперсными частичками политетрафторэтилена. Получены покрытия в поверхностной части, состоящие практически из политетрафторэтилена и продуктов деструкции, как политетрафторэтилена, так и эмульсии. Краевой угол смачивания таких покрытий водой достигает 105° . Наличие политетрафторэтилена на несколько порядков величины увеличивает время механического истирания покрытий. Получены данные по влиянию концентрации политетрафторэтилена в электролите на состав и толщину покрытий, строение поверхности покрытий на микроуровне.

DOI: 10.7868/S0044185613010099

ВВЕДЕНИЕ

Анодные оксидные покрытия, формируемые на вентильных металлах и сплавах методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) находят применение как функциональные материалы, в том числе, для защиты изделий от коррозии и механического износа [1–3]. В этом методе применяют напряжения и электролиты, которые приводят к развитию ансамбля электрических искровых или дуговых (“плазменных”) разрядов в прианодной области. Повышенные плотности электрического тока в каналах пробоев сопровождаются локальным испарением электролита, образованием парогазового пузырька, осаждением на поверхность и термолизом, из-за повышенных температур, электролитического осадка. Такие условия обработки позволяют вовлекать в процесс формирования оксидного слоя компоненты электролита, преимущественно отрицательно заряженные, что дает возможность формировать многокомпонентные поверхностные структуры.

Особый интерес, для получения функциональных покрытий на поверхности металлов, представляет разработка подходов формирования методом

ПЭО гибридных полимер-оксидных систем [4–8]. Введение полимеров в оксидные слои позволяет заметно поднять уровень их практически значимых свойств: гидрофобных; антифрикционных; износостойких; коррозионностойких; препятствующих солеотложению на поверхности.

К настоящему времени достаточно подробно изучены процессы трибологического нанесения разноразмерного порошка политетрафторэтилена (ПТФЭ) на поверхность оксидных слоев, сформированных методом ПЭО на алюминии, титане или магнии [4, 5]. Принципиальная возможность формирования гибридных полимер-оксидных ПЭО-покрытий при введении в раствор электролитов частичек низкомолекулярного полиэтилена или ПАВ и наноразмерных частичек ПТФЭ показана авторами [6–8].

Безусловно, одностадийное ПЭО-формирование гибридных полимер-оксидных покрытий является технологически более приемлемым, чем дополнительное нанесение полимеров различными методами на предварительно сформированное ПЭО-покрытие. Однако детали механизма образования гибридных полимер-оксидных покрытий непосредственно в ходе ПЭО, их состав и строение еще недостаточно изучены.

¹ Статья посвящена авторами 70-летию юбилею академика А.Ю.Цивадзе.

В настоящее время заметный интерес проявляют к получению поверхностных наноструктурированных систем определенного состава и назначения путем капсулирования (иммобилизации) и стабилизации нужных наноразмерных соединений, например, оксидов металлов в мицеллах эмульсий с последующим нанесением эмульсии на нужную подложку и высокотемпературным отжигом [9, 10]. При этом материал мицелл подвергается термодеструкции, а содержащиеся в мицеллах устойчивые к примененным температурам наноразмерные оксиды (или другие нужные наноразмерные вещества, или, например, соли металлов, образующие при отжиге нужные оксиды) располагаются на подложке в определенной, заданной строением и концентрацией мицелл, геометрии (“темплатный синтез”) [10].

Представляет интерес изучить особенности применения электролитов-эмульсий для одностадийного ПЭО-формирования гибридных полимер-оксидных покрытий, их состав и характеристики. Цель настоящей работы – исследовать закономерности формирования ПЭО покрытий на алюминии и титане из водных электролитов, содержащих в базовом электролите дисперсные частички ПТФЭ и силикатно-акрилатную эмульсию.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Полимер-оксидные слои формировали на образцах из сплавов алюминия АМг5, Д16, А7, АМцМ и титана ВТ1-0, ОТ4-0 размером $20 \times 20 \times 0.5$ мм. Предварительная подготовка образцов включала их механическое шлифование с последующим химическим полированием в смесях кислот $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 = 4 : 2 : 1$ при 90–100°C для сплава алюминия, $\text{HF} : \text{HNO}_3 = 1 : 3$ при 80–90°C для сплава титана.

Для приготовления электролита использовали дистиллированную воду и коммерческие реактивы марки “х.ч.”: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; NaOH . В качестве эмульгатора применяли промышленную силоксан-акрилатную эмульсию марки КЭ 13–36, производства ООО “Астрохим” (Россия) (рис. 1а). Эмульсия – вязкая непрозрачная жидкость белого цвета с величиной pH 6–7. Использовали разнодисперсный порошок политетрафторэтилена марки “Форум” (Россия), размер основной фракции частичек ~1 мкм (рис. 1в).

Рабочий электролит готовили в два этапа. Первоначально, заданный объем силоксан-акрилатной эмульсии смешивали с нужным количеством порошка ПТФЭ. Используя магнитную мешалку в течение не менее 30 мин, смесь тщательно перемешивали, обеспечивая полное смачивание частиц порошка ПТФЭ силоксан-акрилатной

эмульсией. В полученную смесь вводили подготовленный водный раствор щелочного электролита. Готовый электролит представлял собой сложную эмульсию-суспензию с дисперсной фазой из твердых частичек ПТФЭ, находящихся в “оболочке” силоксан-акрилатной эмульсии, рис. 1, предотвращающей образование крупных агломератов частичек и придающей поверхности частичек отрицательный заряд. Электролит стабилен во времени, по крайней мере, в течение месячного срока наблюдений, расслаивания эмульсии–суспензии практически не наблюдали.

Электрохимическую обработку алюминиевых или титановых образцов выполняли в электролите, помещенном в стакан из термостойкого стекла. Противоелектрод – полая спираль из сплава никеля, через которую пропускали холодную водопроводную воду с целью охлаждения раствора. Температура раствора в процессе обработки не превышала 30°C. Источник тока – управляемый компьютером тиристорный агрегат “ТЕР-4/460Н” (Россия), работающий в однополярном режиме. Электролит перемешивали механической мешалкой. Анодные покрытия получали в течение 20 мин при эффективной плотности тока 0.05 А/см^2 . Образцы с покрытиями промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Элементный состав и снимки поверхностного слоя покрытий получали на электронном рентгеноспектральном микроанализаторе JXA-8100 Electron Probe Microanalyzer (Япония). Величину содержания того или иного элемента определяли как среднее значение из пяти измерений, полученных в разных местах пленок при сканировании площадок образцов размерами $300 \times 200 \text{ мкм}$.

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 ~1 мкм.

Фазовый состав определяли на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) с вращением образца в CuK_α -излучении. Для анализа рентгенограмм использовалась поисковая программа EVA с банком данных PDF-2.

Толщину пленок измеряли с помощью толщиномеров “ВТ-201” (Россия) на не менее чем восьми участках покрытия с обеих сторон образца.

Краевой угол контакта покрытие/дистиллированная вода измеряли методом “сидящей” капли [11]. Для измерений образец с покрытием размещали на оптическом столике с возможностью юстировки положения образца. На образец наноси-

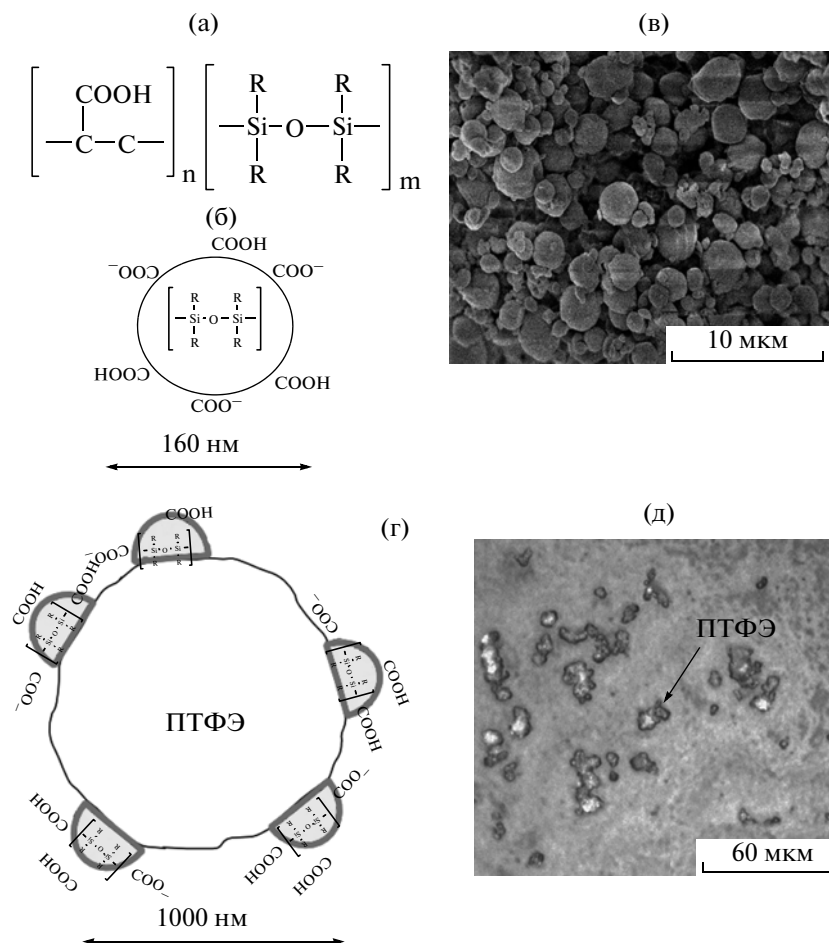


Рис. 1. Структурная формула силоксан-акрилатной эмульсии КЭ 13-36 производства ООО «Астрохим» (а) и строение мицеллы эмульсии в воде (б). Микрофотография порошка ПТФЭ (в). Возможная схема строения дисперсной частицы в электролите (г), агломераты и отдельные частицы ПТФЭ в электролите (д).

ли пипеткой каплю дистиллированной воды. Фото съемку капли, нанесенной на поверхность покрытия, производили цифровым фотоаппаратом Canon Power Shot G6 в режиме микросъемки. Фотоизображение переносили на персональный компьютер. Угол смачивания измеряли используя графический редактор. Для увеличения точности измерения размеры изображения капли на экране монитора увеличивали в несколько раз. На каждый образец с покрытием наносили 4 капли, угол смачивания измеряли с обеих сторон профиля каждой капли.

Из данных серий не менее 8 измерений рассчитывали среднее значение толщины и краевых углов смачивания, среднюю квадратичную погрешность и доверительный интервал измерений при доверительной вероятности 90%. Расчетные доверительные интервалы приведены в таблицах и на рисунках.

Данные по износостойкости покрытий получали с помощью собранной в лаборатории установки, моделирующей торцевое трение [2]. На

покрытие опускали контртело (индентор), представляющее собой цилиндр диаметром 2.3 мм из быстрорежущей стали Р6М5. Индентор прижимали к образцу нагрузкой 6.3 МПа/м². Образец с покрытием, под действием электромотора, совершал возвратно-поступательное движение под нагруженным индентором с шагом 1 см 30.7 раз/мин. В момент истирания покрытия электрическое сопротивление контакта индентор/покрытие резко уменьшалось. В этот момент фиксировали время, за которое истерлось покрытие.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для установления формы нахождения частиц ПТФЭ в электролите нанесли мазок раствора на покровное стекло. Под лазерным оптическим микроскопом видно (рис. 1д), что в мазке находятся как отдельные частички ПТФЭ, размерами около 1 мкм, так и агломераты частичек размерами около 15 мкм, окруженные пленкой эмульсии.

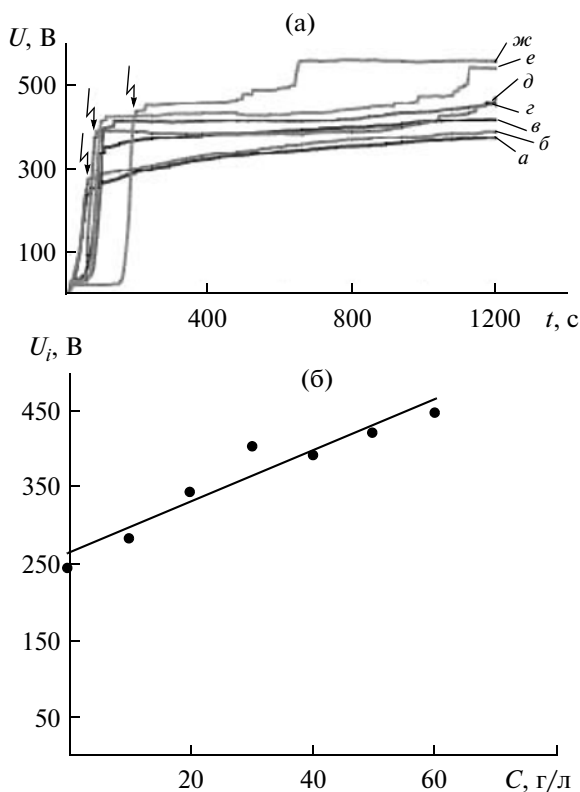


Рис. 2. Зависимости напряжения на электродах от времени ПЭО (а) для образцов алюминия АМг 5, обрабатываемых в электролите 10.6 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 2$ г/л $\text{NaOH} + C$, г/л ПТФЭ + 100 мл/л эмульсии с различной концентрацией порошка ПТФЭ C , г/л: а – 0; б – 10; в – 20; г – 30; д – 40; е – 50; жс – 60. Влияние концентрации порошка ПТФЭ в электролите на величину напряжения искрения (б). Плотность тока $i = 0.05 \text{ А/см}^2$, длительность обработки 20 мин.

Таким образом, строение мицелл в растворе примерно соответствует схеме, приведенной на рис. 1г.

На рис. 2 представлены данные по изменению поведения зависимостей напряжения на электродах от времени ведения ПЭО сплава алюминия АМг5 в электролите $10.6 \text{ г/л } \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 2 \text{ г/л } \text{NaOH} + x \text{ г/л ПТФЭ} + 100 \text{ мл/л эмульсии}$ в зависимости от концентрации порошка ПТФЭ в растворе. Концентрацию порошка изменяли от 10 до 60 г/л на фоне неизменного объема эмульсии. Видно, что с ростом концентрации порошка увеличиваются как длительность безыскрового режима (на рис. 2а) до стрелок, указывающих появление искр), так и величина напряжения искрения U_i и величина напряжения на электродах при данном времени оксидирования. Причем, как показывает анализ данных, зависимость $U_i = f(C)$ является линейной, рис. 2б), и хорошо, коэффициент корреляции 0.92, описывается выражением:

$$U_i = U_i^0 + AC, \quad (1)$$

где $U_i^0 = 262.2 \text{ В}$, концентрация порошка C в г/л, коэффициент $A = 3.37 \text{ л} \cdot \text{В/г}$. Другими словами, повышение концентрации порошка в электролите увеличивает электрическое сопротивление системы электролит – растущее покрытие. При этом визуально видно, что анод покрывается “шубой” дисперсных частичек. По-видимому, увеличение электрического сопротивления связано как с экранированием анода слоем дисперсных частичек, так может быть и следствием изменения электропроводности электролита при увеличении в нем числа дисперсных частичек.

В процессе ПЭО, на поверхности электролита образуется “шапка” пены. Нельзя исключить, что на электрическом сопротивлении системы сказывается некоторое снижение концентрации солей в электролите вследствие их частичного концентрирования в пенных пленках.

Увеличение концентрации порошка ПТФЭ в электролите приводит к росту толщины формируемых покрытий (рис. 3а), изменению их внешнего вида (рис. 3в–д). Анализ результатов показывает, что изменение толщины покрытия h , мкм с увеличением концентрации порошка ПТФЭ в покрытиях C , г/л с хорошим приближением, коэффициент корреляции 0.989, описывается экспоненциальной зависимостью:

$$h = h_0 \exp(bC), \quad (2)$$

где $h_0 = 5.5 \text{ мкм}$, коэффициент $b = 0.046 \text{ л/г}$, концентрация порошка ПТФЭ C в г/л. То есть, повышение концентрации мицелл с частичками ПТФЭ в электролите вызывает экспоненциальный рост толщины покрытия, по-видимому, из-за возрастающего встраивания в покрытия частичек ПТФЭ и продуктов их деструкции под действием электрических разрядов. Физический смысл коэффициента b на данный момент не ясен.

Сформированные при концентрации порошка ПТФЭ более 30 г/л покрытия по визуальным ощущениям становятся “скользкими”, похожими в этом отношении на фторопласт. Об этом свидетельствует величина краевого угла смачивания покрытий водой, которая при содержании порошка ПТФЭ в электролите более 50 г/л близка к значению для фторопласта, $\Theta = 105^\circ$, рис. 3. При этом величина угла смачивания на интервале $22-105^\circ$, также как и толщина покрытий, является экспоненциальной функцией концентрации порошка ПТФЭ в электролите:

$$\Theta = \Theta_0 \exp(dC), \quad (3)$$

где Θ в градусах, $\Theta_0 = 21.2^\circ$, $d = 0.03 \text{ л/г}$, C в г/л. Практически одинаковый вид зависимостей $h = f(C)$ и $\Theta = f(C)$ связан с тем, что их изменение определяется одной причиной – встраиванием в покрытия частиц ПТФЭ, эмульсии, а также продуктов их деструкции электрическими разрядами.

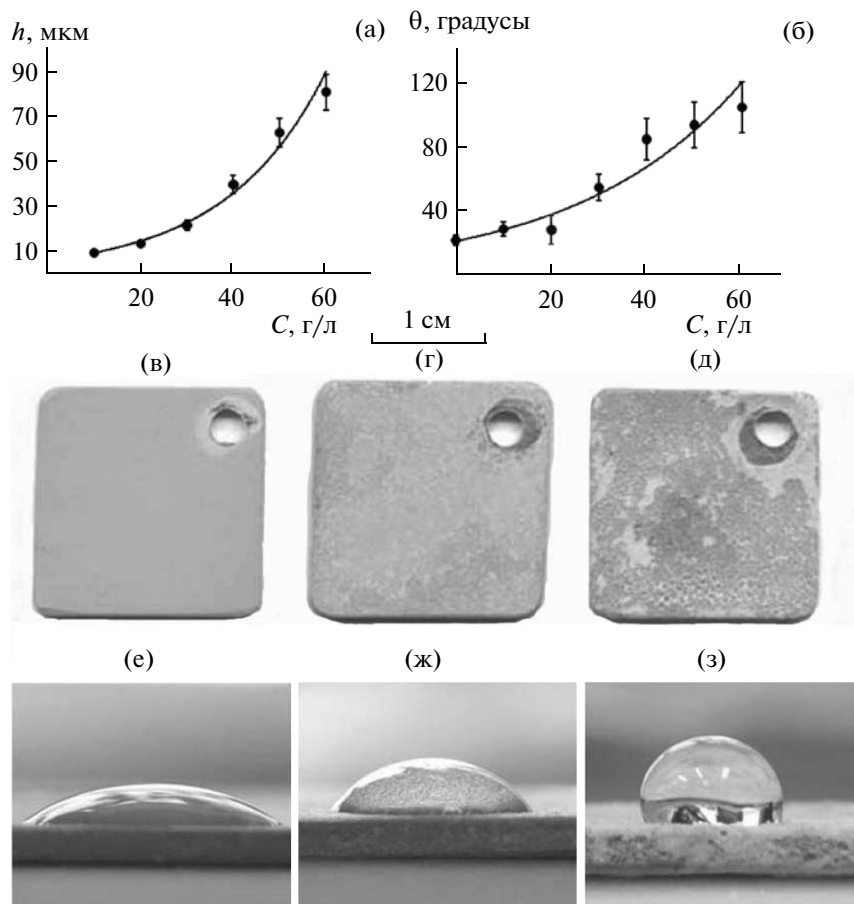


Рис. 3. Зависимости толщины формируемых покрытий (а) и краевого угла смачивания их водой (б) от концентрации порошка ПТФЭ в электролите. Внешний вид покрытий (в–д) и профиль капли воды на покрытиях (е–ж), сформированных при концентрациях порошка, г/л: (в) – 0; (г, ж) – 30; (д) – 50; (е) – 10; (з) – 60. Электролит и условия формирования, как для рис. 2.

Встраивание в покрытие ПТФЭ прямо подтверждают данные рентгенофазового анализа, рис. 4. На рентгенограммах, как для покрытий на сплаве алюминия, так и на сплаве титана присутствуют рефлексы, соответствующие политетрафторэтилену. Причем, при наличии в растворе только 100 мл/л эмульсии, в отсутствие порошка ПТФЭ, рентгенограммы полученных покрытий подобны покрытиям, сформированным в базовом силикатном электролите (рис. 4а и 4б). Фаза ПТФЭ в покрытиях фиксируется рентгенофазовым анализом, начиная с концентрации порошка ПТФЭ в электролите 40 г/л и выше (табл. 1).

Согласно данным рентгеноспектрального микронного анализа, табл. 2, элементный состав покрытий, как и другие исследуемые параметры, рис. 2–4, заметно меняется при увеличении концентрации порошка ПТФЭ в электролите (≥ 30 г/л). Все исследуемые покрытия содержат значительные количества углерода. При концентрациях в электролите порошка ПТФЭ 10–20 г/л

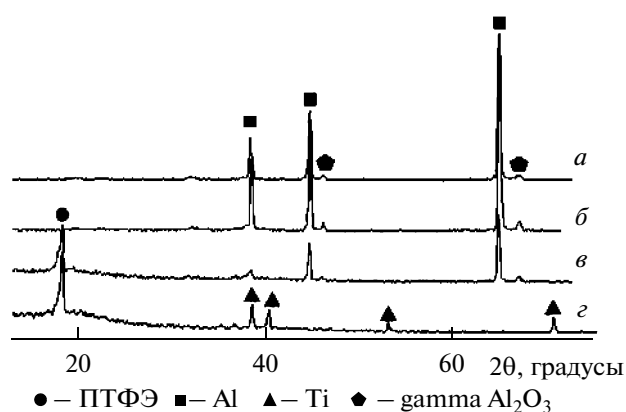


Рис. 4. Рентгенограммы покрытий, сформированных в электролите $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ при плотности тока 0.05 A/cm^2 в течение 20 мин. Сплав АМг 5: (а) исходный электролит; (б) в электролит добавлено 100 мл/л силоксан-акрилатной эмульсии; (в) в электролит введено 100 мл/л эмульсии + 50 г/л порошка ПТФЭ. (г) сплав титана ВТ1-0, электролит как в случае (в).

Таблица 1. Наличие рефлексов ПТФЭ на рентгенограммах покрытий, сформированных на сплаве АМг5 в электролите 10.6 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 2 г/л NaOH + С г/л ПТФЭ + 100 мл/л эмульсии

С, г/л	0	10	20	30	40	50	60
Наличие рефлексов ПТФЭ	нет	нет	нет	нет	да	да	да

Примечание: покрытие сформировано в течение 20 мин, плотность тока формирования 0.05 А/см²

Таблица 2. Элементный состав (ат. %) покрытий, полученных на сплаве алюминия АМг5 в электролите с разной концентрацией порошка ПТФЭ по данным рентгеноспектрального (микронзондового) анализа

ПТФЭ	С	О	F	Al	Si
10 г/л	54.9	34.7	—	8.1	1.6
20 г/л	44.5	39.4	—	9.3	5.7
30 г/л	53.9	34.5	1	5.1	4.8
40 г/л	69.9	24.5	1	1.5	2.9
50 г/л	65.1	18.9	15.2	0.1	0.8
60 г/л	58.1	12	29.2	—	0.6

Примечание: сплав АМг5, электролит и условия формирования, как и в табл. 1.

содержание углерода составляет 44–55 ат. %. При увеличении до 30–60 г/л концентрация углерода становится выше и находится в пределах 54–70 ат. %. Аналогично, при концентрации порошка ПТФЭ до 30 г/л содержание в покрытиях кислорода 35–39, алюминия 8–9, кремния 2–6 ат. %, тогда как при более высоких концентрациях порошка количество кислорода постепенно уменьшается от 35 до 12, алюминия от 5 до 0, кремния от 5 до 0.5 ат. %. Одновременно при концентрациях порошка ≥ 30 г/л в покрытиях фиксируется фтор. Его содержание постепенно увеличивается от 1 до 30 ат. %. Эти результаты указывают, что при концентрациях порошка ПТФЭ в электролите более 30 г/л, в анализируемой микронзондовым методом поверхностной части покрытий, увеличивается содержание политетрафторэтилена или продуктов его деструкции под действием электрических пробойных явлений. При концентрации порошка 60 г/л поверхностная часть покрытий преимущественно состоит из политетрафторэтилена и продуктов его распада, при этом содержание в ней алюминия и кремния минимально.

Наряду с изменением толщины, состава, гидрофобности поверхности рост концентрации порошка ПТФЭ в электролите приводит к заметным изменениям морфологии поверхности формируемого покрытия, рис. 5. Морфология исходного покрытия, полученного в электролите без добавления эмульсии и порошка – чередующиеся поднятия, впадины, поры, рис. 5а). При введении эмульсии наблюдается увеличение размеров поверхностных образований, то есть как размеров поднятий, так и промежутков между ними, рис. 5б). Механизм действия эмульсии, добавленной в водный раствор электролита, на строение поверхности покрытий, по-видимому, подобен механизму действия анионоактивных ПАВ [12]. В этом случае также наблюдается рост размеров поверхностных образований и промежутков между ними. Дополнительное введение в электролит порошка ПТФЭ приводит первоначально, при концентрациях порошка 10–30 г/л к укрупнению поверхностных образований, рис. 5в и 5г), а при концентрациях 50 г/л и более к образованию ячеистой оплавленной структуры, рис. 5д и 5е). Так как при концентрации порошка более 30 г/л все контролируемые параметры указывают на значительное встраивание в покрытия ПТФЭ, то образование в этом случае на поверхности глобулярной структуры, рис. 5г, связано, вероятно, с осаждением на поверхность агрегатов частиц ПТФЭ, например, подобных приведенным на рис. 1д. Образование ячеистой оплавленной структуры при концентрации частиц ПТФЭ 50 г/л и более вызвано, по видимому, развитием при этих условиях мощных электрических разрядов (микродуг), возможно сплавляющих частички ПТФЭ, приводящих к их частичной деструкции. Из данных рис. 2а видно, что при таких концентрациях порошка наблюдаются наиболее высокие значения напряжения формирования и, следовательно, реализуются наиболее мощные электрические разряды.

Достаточно необычно строение поверхности и состав характерных образований на поверхности покрытий, сформированных в электролитах-эмульсиях содержащих 50–60 г/л порошка ПТФЭ. Из данных рис. 6 видно, что поверхность заполнена частичками ПТФЭ, они наполняют дефекты (трещины), (рис. 6а), поры, (рис. 6б, в, г). Характерные размеры частичек ПТФЭ около 1–3 мкм. То есть, агломераты частичек, содержащиеся в электролите, рис. 1д), под действием электрических разрядов распадаются до отдельных частичек.

Как следует из данных таблицы 2, много углерода содержит и поверхность покрытий в целом. Согласно данным таблицы 2 среднее по поверхности содержание фтора в покрытиях заметно меньше чем углерода (определены как средние

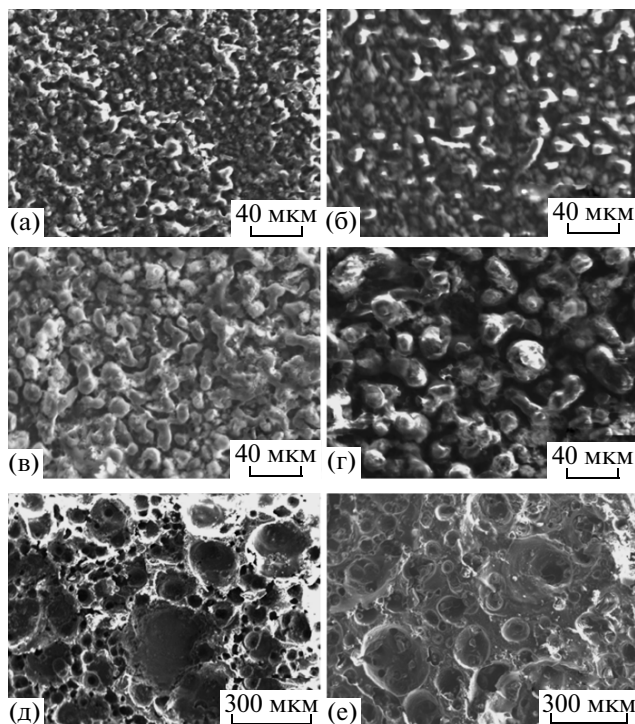


Рис.5. Влияние состава электролита на морфологию поверхности покрытий, сформированных на сплаве алюминия АМг5 (а–д) и титана ВТ1-0 (е) при плотности тока 0.05 А/см^2 в течение 20 мин. Электролит: (а) исходный $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$; (б) в электролит добавлено 100 мл/л силоксан-акрилатной эмульсии; (в) 100 мл/л эмульсии + 10 г/л порошка ПТФЭ; (г) 100 мл/л эмульсии + 30 г/л порошка; (д) и (е) 100 мл/л эмульсии + 50 г/л порошка.

значения при сканировании пяти площадок $300 \times 200 \text{ мкм}$ в разных местах покрытий). Это означает, что определенное количество частичек ПТФЭ подвергается разрушению электрическими разрядами и часть фтора уходит в раствор виде фтор-ионов. Возможно, что наблюдаемые частички в порах и трещинах в большей степени состоят из углерода, чем вводимые в раствор частички ПТФЭ. Между тем, на поверхности покрытий наблюдаются образования и участки состав которых соответствует наличию в них политетрафторэтилена. Так определение состава отдельной частички на поверхности и рядом находящегося массива покрытия в “точке” радиусом около 1 мкм (рис. 7) дало результаты, соответствующие или близкие составу политетрафторэтилена, ат. %:

частичка (рис. 7а), площадка 1	34.6 С,	65.4 F;
покрытие (рис. 7б), площадка 1	36.7 С, 3.7 О,	53.4 F, 5.4 Si.

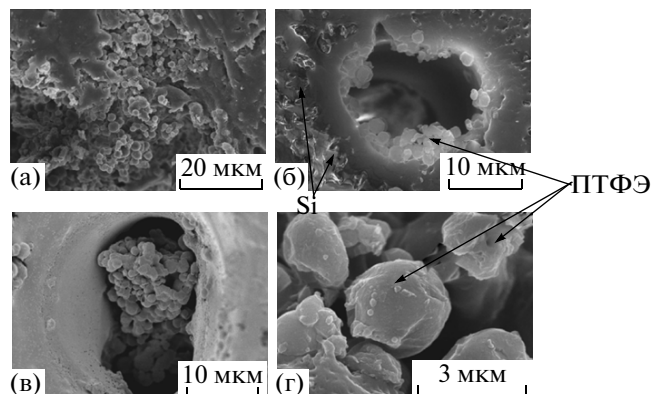


Рис. 6. Морфология поверхности покрытий на сплаве алюминия АМг5. Заполнение поверхности частицами ПТФЭ (а–г) и продуктами разрушения эмульсии (б). Электролит $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH} + 100 \text{ мл/л}$ эмульсии + 50 г/л порошка ПТФЭ. Условия формирования: $i = 0.05 \text{ А/см}^2$; $t = 20 \text{ мин}$.

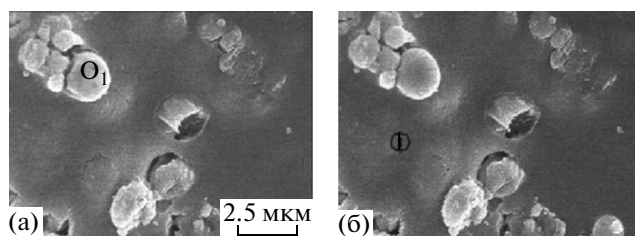


Рис. 7. Элементный состав частички (а) и поверхности (б), измеренные в “точке” (площадки 1). Покрытие на сплаве алюминия АМг5. Электролит $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH} + 100 \text{ мл/л}$ эмульсии + 50 г/л порошка ПТФЭ. Условия формирования: $i = 0.05 \text{ А/см}^2$; $t = 20 \text{ мин}$.

Другими словами, состав поверхностного слоя покрытий неоднороден. Имеются участки по составу близкие к политетрафторэтилену и участки обогащенные углеродом. Установление форм нахождения углерода в покрытиях требует дополнительных исследований.

Кроме обогащенных углеродом участков, участков с составом близким к ПТФЭ и частичек ПТФЭ на поверхности присутствуют вкрапления кремния, размерами около 1 мкм (рис. 6б). Такие вкрапления располагаются примерно по окружности вокруг пор — каналов электрических пробоев. Это обстоятельство позволяет предположить, что вкрапления являются продуктами разрушения силоксан-акрилатной эмульсии в окрестностях искровых электрических разрядов.

Таким образом, при содержании в электролите частичек ПТФЭ более чем 30 г/л поверхность покрытий, согласно всем выполненным измерениям, практически полностью покрыта политетрафторэтиленом и продуктами разрушения полимера и силоксан-акрилатной эмульсии.

Таблица 3. Влияние концентрации порошка ПТФЭ в электролите на износостойкость покрытий на сплаве алюминия АМг5

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

Примечание: Электролит и условия формирования, как и для табл. 1.

Наличие на поверхности и, по-видимому, в глубине покрытий частиц политетрафторэтилена предполагает повышенную износостойкость, полученных гибридных покрытий. Действительно, как видно из данных таблицы 3, начиная с концентрации порошка ПТФЭ 30 г/л и выше, время истирания покрытий, в том числе отнесенное к единице их толщины, возрастает на несколько порядков величины.

Данный подход, как показывает эксперимент, может быть применен для формирования насыщенных политетрафторэтиленом износостойких покрытий на различных сплавах алюминия и титана, таблица 4. При этом состав анализируемой микронзондом поверхностной части покрытий, как на титане, так и на алюминии приблизительно одинаков. Отличительная особенность — на титановых образцах, при одинаковых условиях

формирования, скорость нарастания толщины покрытий в 2–3 раза выше, чем на алюминиевых.

Чтобы выяснить роль эмульсии исследовали влияние ее концентрации в электролите в отсутствии частичек ПТФЭ на параметры формируемых покрытий, рис. 8. Увеличение в базовом электролите концентрации эмульсии до 100 мл/л в пределах ошибки измерения не влияет на толщину покрытий (рис. 8а), слабо изменяет краевой угол смачивания покрытий водой (рис. 8б), не оказывает влияние на износостойкость и фазовый состав покрытий (рис. 4). Но введение в электролит эмульсии влияет на морфологию поверхности (рис. 5б) и элементный состав покрытий (рис. 6б).

Таким образом, капсулируя частицы ПТФЭ средним размером около 1 мкм в мицеллы, образованные в водном силикатном электролите силоксан-акрилатной эмульсией методом плазменно-электролитического оксидирования на сплавах алюминия и сплавах титана, можно формировать покрытия в поверхностной части состоящие практически из политетрафторэтилена и продуктов деструкции как политетрафторэтилена, так и эмульсии. Краевой угол смачивания таких покрытий водой достигает 90–105°. Наличие политетрафторэтилена резко, на несколько порядков величины, увеличивает время истирания покрытий. Предложенный подход перспективен для формирования не только износостойких гибридных покрытий с политетрафторэтиленом, и, по-видимому, с другими полимерами, но и предположительно оксидами, стеклами, высокодисперсными металлическими частицами, графитом и другими частицами и соединениями, способными встраиваться в мицеллы силоксан-акрилатной эмульсии. В том числе, по-видимому, могут

Таблица 4. Элементный состав поверхностной части, толщина, смачиваемость водой и время истирания покрытий, сформированных на разных сплавах алюминия и титана

Сплав	Элементный состав, ат. %						h, мкм	θ, градусы	Время истирания покрытий, часы
	С	О	F	Al	Si	Ti			
АМг5	65.	18.9	15.2	0.1	0.8	—	48 ± 3	90 ± 5	>10
А7	72.4	22.4	4.1	0.2	0.8	—	38 ± 7	85 ± 5	»
АМцМ	69.6	18.9	10.8	0.1	0.7	—	87 ± 10	95 ± 5	»
Д16	67.5	17.7	11.7	0.6	0.6	—	71 ± 7	104 ± 7	»
ОТ4-0	70.9	20.7	7.6	—	0.6	0.1	157 ± 15	93 ± 4	»
ВТ1-0	70.2	20.8	8.2	—	0.6	0.1	146 ± 13	104 ± 6	»

Примечание: электролит 10.6 г/л Na₂SiO₃ · 5H₂O + 2 г/л NaOH + 50 г/л ПТФЭ + 100 мл/л эмульсии, параметры формирования, как в табл. 1.

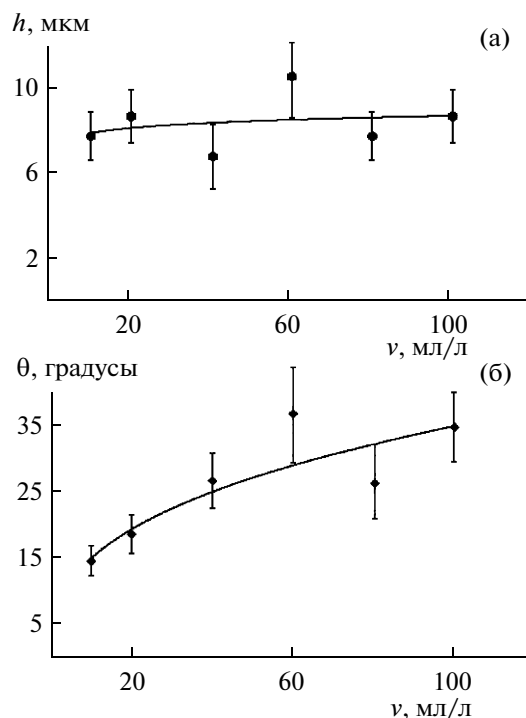


Рис. 8. Влияние количества эмульсии в электролите на толщину покрытий (а) и величину краевого угла смачивания их водой (б). Электролит $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH} + V$, мл/л эмульсии. Сплав алюминия АМг5. Условия формирования: $i = 0.05 \text{ А/см}^2$; $t = 20$ мин.

быть применены подходы развитые в темплатном синтезе для направленного встраивания в покрытия нужных соединений.

Авторы признательны к.х.н. Т.А. Кайдаловой и к.х.н. В.Г. Курявому за помощь в определении фазового и элементного составов покрытий, полу-

чение электронномикроскопических снимков поверхности.

Исследования частично поддержаны грантами РФФИ и Президиума ДВО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баковец В.В., Поляков О.В., Долговесова И.П. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов. Новосибирск: Наука, 1991. 168 с.
2. Гордиенко П.С., Руднев В.С. Электрохимическое формирование покрытий на алюминии и его сплавах при потенциалах искрения и пробоя. Владивосток: Дальнаука, 1999. 232 с.
3. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б. и др. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). М.: ЭКОМЕТ, 2005. 368 с.
4. Гнеденков С.В., Синябрюхов С.Л., Машталар Д.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 1. С. 86.
5. Гнеденков С.В., Синябрюхов С.Л., Хрисанфова О.А. и др. // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 12. С. 18.
6. Карпушенко С.А., Кулаг А.И., Щукин Г.Л., Беланович А.Л. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 4. С. 387.
7. Karpuchenko S.A., Shchukin G.L., Belanovich A.L. et al. // J. Appl. Electrochem. 2010. V.40. P. 365.
8. Guo J., Wang L., Wang S.C. et al. // J. Mater. Sci. 2009. V. 44. P. 1998.
9. Imhof A., Pine D.J. // Nature. 1997. V. 389. P. 948.
10. Авраменко В.А., Братская С.Ю., Егорин А.М. и др. // Докл. АН. 2008. Т. 422. № 5. С. 625.
11. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. С. 275.
12. Васильева М.С., Руднев В.С., Коротенко И.А., Недозоров П.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 1. С. 87.