

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.653.1:620.197

НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТНЫХ
ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН-ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ
НА СПЛАВЕ АЛЮМИНИЯ

© 2015 г. В. С. Руднев^{а, б}, А. А. Ваганов-Вилькинс^а, А. К. Цветников^а, П. М. Недозоров^а,
Т. П. Яровая^а, В. Г. Курявый^а, Е. Э. Дмитриева^а, Е. А. Кириченко^б

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук, 690022, г. Владивосток, пр-т 100 лет Владивостока, 159

^бДальневосточный федеральный университет, 690950, г. Владивосток, ул., Суханова, 8

^бФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт материаловедения Хабаровского научного
центра Дальневосточного отделения Российской академии наук, 680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153

E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 02.07.2014 г.

Приведены результаты исследований распределения элементов по сечению, морфологии, адгезии и противокоррозионных свойств ПТФЭ-оксидных слоев, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования в электролите $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ со стабилизированными силоксан-акрилатной эмульсией дисперсными частицами ПТФЭ. Покрытия имеют не традиционное для ПЭО-слоев строение. Основной массив покрытия, толщиной до 80 мкм состоит из политетрафторэтилена и продуктов деструкции как частиц ПТФЭ, так и эмульсии. Переходной слой между металлом и полимерным покрытием имеет толщину ~10 мкм, содержит оксиды алюминия и кремния. Потеря веса образца после ультразвуковых воздействий в воде составляет ~1%, что говорит об удовлетворительной адгезии покрытия к металлу и когезии между фрагментами покрытия. Покрытия имеют развитую поверхность с порами размерами в десятки мкм. После отжига на воздухе при температуре 200°C поры заполняются полимером, при этом резко возрастают противокоррозионные характеристики покрытий. В результате отжига при температуре 400°C полимерное покрытие возгоняется, сохраняется переходной оксидный слой толщиной ~10–15 мкм.

DOI: 10.7868/S0044185615010131

1. ВВЕДЕНИЕ

Композитные покрытия, нанесенные различными методами и содержащие органическую и неорганическую фазы, например, полимер-оксидные или графит-оксидные покрытия на металлах, привлекают внимание с различных точек зрения [1–13]. Это могут быть покрытия антифрикционные, с низким коэффициентом трения [1–3], защитные, с повышенными микротвердостью, износ- и коррозионной стойкостью [1, 3–9], гидрофильные [11], гидрофобные [12], супергидрофильные или супергидрофобные [13], защищающие от солеотложения при повышенных температурах в минерализованной воде (солеотложение на теплообменниках) [12].

В последние годы для получения покрытий на металлах, в том числе композиционных, различного состава и функционального назначения широко применяют электрохимическое окисление и осаждение в условиях действия электрических искровых или микродуговых разрядов на границе раздела металл/электролит [14–16]. В научной литературе метод называют плазменно-электролитическим оксидированием или осаждением (ПЭО), микродуговым или микроплазменным оксидированием

(МДО), анодно-искровым электролизом. Далее по тексту мы будем использовать терминологию плазменно-электролитическое оксидирование или ПЭО. Процесс проводят либо при анодной, либо при смешанной анодно-катодной, либо катодной поляризации изделия. Практически важная особенность обработки – формирование на поверхности металла или сплава не только оксидного слоя из компонентов основы, но и внедрение в растущий оксид компонентов электролита с их термопревращениями, в том числе образованием соответствующих оксидов, участием в высокотемпературных взаимодействиях в зонах прилегающих к каналам искровых или дуговых электрических разрядов [14–16]. С технологической точки зрения к положительным особенностям метода можно отнести следующее: формирование покрытий проводят при температуре раствора не более 100°C; метод позволяет обрабатывать высокопрофильные изделия; хорошую адгезию между металлической основой и нанесенным покрытием; относительную простоту технологического оборудования и короткое время обработки (не более нескольких часов).

Во многих случаях композитные покрытия формируют в несколько приемов, комбинируя

различные способы, в том числе с ПЭО. Так, например, в работе [7] для получения коррозионно-стойких композиционных слоев на сплаве магния, его предварительно оксидировали методом ПЭО, получая пористое оксидное покрытие. После чего поры покрытия наполняли ингибитором коррозии, с последующей герметизацией пор золь-гель методом. В работе [12] на ПЭО покрытие, предварительно сформированное на титане, слой дисперсных частиц политетрафторэтилена (ПТФЭ) размерами около или менее 1 мкм наносили трибологически (механическим натиранием), что придавало поверхности гидрофобные качества и заметно повышало защитные характеристики сформированного композиционного покрытия [12, 16]. Авторы полагают, что трибологическое нанесение частиц ПТФЭ приводит к запечатыванию пор и трещин покрытий своеобразными “пробками” из частиц ПТФЭ. Это заключение подтверждает факт повышения защитных характеристик при прогреве полученных гибридных покрытий до температур текучести дисперсного ПТФЭ (около 100–260 °С для различных, использованных в работе фракций) [12, 16]. В работе [5] для повышения противокоррозионной стойкости покрытий на сплаве магния после ПЭО, в том числе в электролитах с наночастицами TiO_2 , ZrO_2 или Al_2O_3 , для запечатывания пор и трещин на покрытие дополнительно осаждали силаны (octyltrimethoxysilane и 1,2-bis triethoxysilylletane).

Безусловно, формирование композиционных покрытий в одну стадию технологически более приемлемо, чем многостадийная обработка. Исследованиям по разработке одностадийных подходов с применением метода ПЭО уделяется заметное внимание [1, 2, 6, 17–21]. В ряде работ показано, что введение в электролиты дисперсных частиц графита, в том числе с ПАВ, за счет внедрения графита, не только уменьшает коэффициент трения и, соответственно, повышает износостойкость, но и увеличивает коррозионную стойкость формируемых на вентильных металлах ПЭО покрытий [1, 2]. В работе [6] исследовано влияние добавления в электролит дисперсных глинистых частиц с относительно низкой температурой плавления на процесс образования и строение ПЭО-покрытий на сплаве магния. Показано, что в результате спекания глинистых частиц с оксидным слоем кардинально меняется микроструктура последнего.

Актуальна разработка подходов нанесения защитных покрытий на поверхность изделий из железа, низкоуглеродистой стали, нержавеющей стали [17–21]. Один из исследуемых подходов ПЭО – пропускание через электрод токов значительной величины, которые приводят к обильному газовыделению в приэлектродной области, разогреву металла, вскипанию на его поверхности электролита и образованию вокруг электрода паргазовой прослойки и ее электрическим пробо-

ям. При этом покрытие формируется за счет компонентов электролита. Массоперенос из электролита осуществляется действием электрических искровых или дуговых разрядов. В работе [20] показано, что добавление в базовый водный электролит $\text{NaAlO}_2 + \text{NaOH}$ порошка полиэтилена марки ПЭНД 273-83, за счет экранирования части поверхности электрода полимером, резко снижает начальную плотность тока при потенциодинамическом формировании ПЭО-покрытий на низкоуглеродистой стали. Причем при малых временах формирования покрытия состоят преимущественно из частиц полимера, арматурованных оксидно-гидрооксидными соединениями алюминия. Например, при формировании в течение 1 мин получены покрытия толщиной 20 мкм, состав которых по данным микросондового анализа ат. %: 79.9С; 2.9Al и 17.8O. С ростом времени обработки содержание полимера (или углерода) в покрытии снижается. Так после 30 мин формирования состав покрытия толщиной 104 мкм, ат. %: 25.6С; 16.5Al и 57.4O.

Одна из проблем применения водных электролитов с дисперсными частицами органической природы, например, полимерами или графитом при ПЭО – их стабилизация в растворе. Нами, в работах [22–25], для стабилизации в водном электролите дисперсных частиц ПТФЭ размерами около 1 мкм или графита размерами около 70 мкм предложено применять электролиты эмульсии-суспензии. В этих случаях навеску дисперсного ПТФЭ или графита тщательно перемешивали с необходимым объемом силоксан-акрилатной эмульсии марки КЭ 13-36, производства ООО “Астрохим” (Россия). При этом, как мы предполагаем, мицеллы эмульсии адсорбировались на дисперсные частицы (обволакивали дисперсные частицы), улучшая их смачивание водой и придавая поверхности отрицательный заряд. При введении смеси в водный базовый электролит, содержащий $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$, образовывалась стойкая, не расслаивающаяся месяцами водная суспензия, в которой и проводили ПЭО. На рис. 1 приведена схема строения дисперсной частицы в электролите и схема формирования покрытий.

В случае применения электролитов с дисперсными частицами ПТФЭ закономерности образования, толщина, внешний вид, морфология поверхности, элементный и фазовый составы покрытий, их смачиваемость водой и время механического истирания под нагрузкой зависели от количество введенного в электролит порошка ПТФЭ (применяли электролиты, содержащие 100 мл/л эмульсии с содержанием частиц ПТФЭ от 10 до 60 г/л) [22–25]. Все исследуемые покрытия содержали значительные количества углерода. Например, при содержании в электролите порошка ПТФЭ 40 г/л образованные в течение 20 мин покрытия толщиной ~40 мкм по данным микросондового анализа (глубина анализа 2–5 мкм) содержат, ат. %: 69.9С; 24.5O; 1F; 1.5Al;

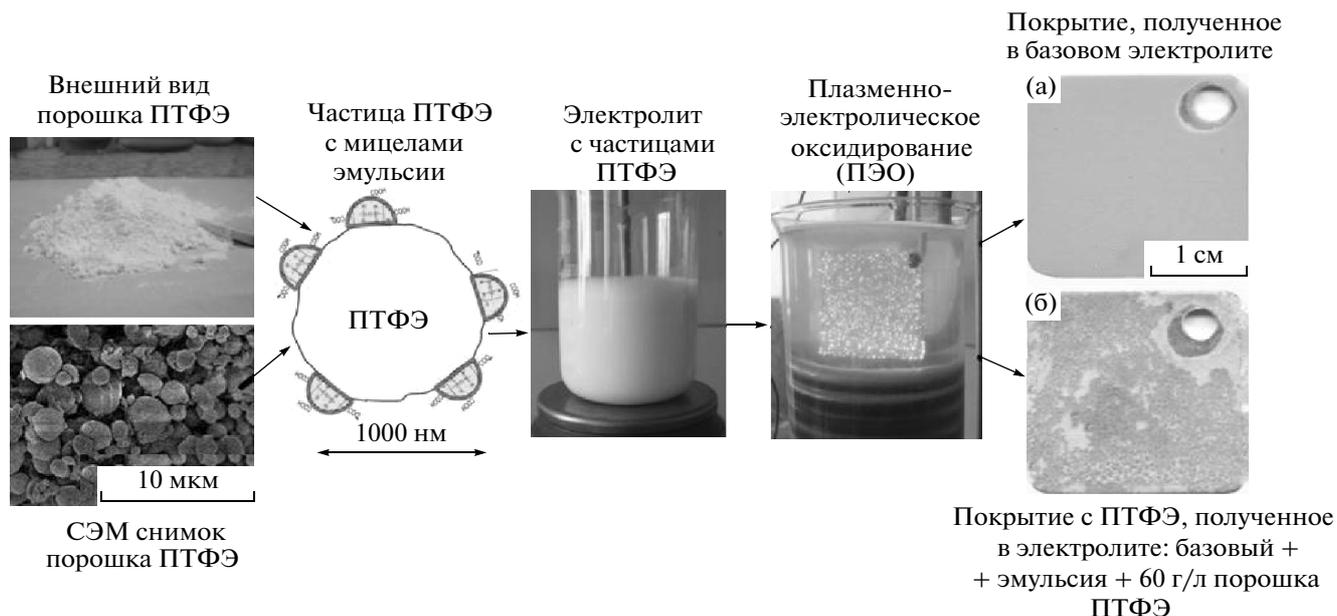


Рис. 1. Схема приготовления электролита суспензии-эмульсии с частицами ПТФЭ и формирования композиционных покрытий с ПТФЭ и продуктами его деструкции.

2.9Si. Когда концентрация порошка составляла 60 г/л были сформированы покрытия толщиной ~80 мкм состава ат. %: 58.1C; 12O; 29.2F; 0Al; 0.6Si. То есть, поверхностная часть покрытий (2–5 мкм) состоит преимущественно из компонентов электролита, а именно ПТФЭ и продуктов деструкции ПТФЭ и эмульсии электрическими разрядами. При концентрациях частиц ПТФЭ в электролите более 30 г/л на рентгенограммах покрытий присутствуют рефлексы, соответствующие ПТФЭ. При этом на поверхности имеются участки светлой и темной окраски, рис. 1б). Наличие в покрытиях ПТФЭ и продуктов его деструкции резко (на несколько порядков величины) повышает время механического истирания покрытий под нагрузкой, придает поверхности гидрофобные свойства. В целом, данные по содержанию в поверхностной части покрытий углерода, алюминия и кислорода коррелируют с составом поверхностной части покрытий, сформированных в работах [20, 21] на низкоуглеродистой стали в электролите с дисперсными частицами полиэтилена.

Уже после публикации работы [22] и отправки в печать работ [23–25] нам стало известно, что идея применения акрилатной эмульсии для стабилизации в электролите для ПЭО дисперсных частиц ПТФЭ была высказана и проверена в работе [26]. В работе не сообщается о размере использованных частиц ПТФЭ. Базовый электролит, как и в нашем случае, содержал $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$. Для формирования покрытий на сплаве алюминия применяли биполярный пульсирующий ток постоянной эффективной плотности 4.5 А/дм². Применение электролита с ПТФЭ частицами приводило к изменению морфологии поверхности, закрытию

пор. Согласно данным рентгеноэлектронной спектроскопии в составе покрытий фиксируется пик F1s с энергией связи 690 эВ, соответствующей группе CF_2 , т.е. покрытие содержит ПТФЭ. Согласно данным потенциодинамических измерений в 3% NaCl базовое покрытие и покрытие с ПТФЭ имеют примерно одинаковые потенциалы коррозии (-1.60 ± 0.007 без и -1.56 ± 0.004 В с ПТФЭ). Однако для покрытий с ПТФЭ токи коррозии были на порядок величины меньше, чем для покрытия, сформированного в базовом электролите ($2.508 \pm 0.04 \times 10^{-6}$ без и $2.141 \pm 0.03 \times 10^{-7}$ А/дм² с ПТФЭ). Измеренный коэффициент трения для базового покрытия составлял величину ~0.55, тогда как для покрытия с ПТФЭ ~0.15.

Таким образом, по данным наших исследований [22–25], работы [26] применение электролитов суспензий-эмульсий с частицами ПТФЭ позволяет вводить в покрытия политетрафторэтилен. При этом покрытия приобретают гидрофобные, антифрикционные и износостойкие свойства. Согласно данным [26] улучшаются защитные характеристики покрытий в хлорсодержащих средах. Подход перспективен для получения композиционных ПТФЭ-оксидных слоев на поверхности вентильных металлов. Однако многие характеристики покрытий с ПТФЭ и продуктами его деструкции мало изучены. Например, кинетика роста покрытий, их поперечное строение, защитные характеристики, влияние температурных воздействий на свойства и состав покрытий. Решению этих задач и посвящена настоящая работа.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Композиционные слои формировали на образцах из алюминия АМг5, размером $20 \times 20 \times 0.5$ мм. Предварительная подготовка образцов включала их механическое шлифование с последующим химическим полированием в смеси кислот $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 = 4 : 2 : 1$ при $90\text{--}100^\circ\text{C}$.

Для приготовления базового электролита использовали дистиллированную воду и коммерческие реактивы марки “хч”: 10.6 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 2 г/л NaOH . В качестве эмульгатора применяли промышленную силоксан-акрилатную эмульсию марки КЭ 13-36, производства ООО “Астрохим” (Россия). Использовали разнодисперсный порошок политетрафторэтилена марки “Форум” (Россия), размер основной фракции частичек ~ 1 мкм.

Рабочий электролит готовили в два этапа. Первоначально, 100 мл силоксан-акрилатной эмульсии смешивали с нужным количеством порошка ПТФЭ. Смесь тщательно перемешивали, обеспечивая полное смачивание частиц порошка ПТФЭ силоксан-акрилатной эмульсией. Полученную смесь соединяли с базовым щелочным электролитом. Готовый электролит представлял собой сложную эмульсию-суспензию с дисперсной фазой из твердых частичек ПТФЭ, находящихся в “оболочке” силоксан-акрилатной эмульсии, придающей поверхности частичек отрицательный заряд и предотвращающей образование их агломератов. Электролит стабилен во времени, по крайней мере, в течение месячного срока наблюдений, расслаивания эмульсии-суспензии практически не наблюдали.

Электрохимическую обработку алюминиевых 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/см². Образцы с покрытиями промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Толщину пленок измеряли с помощью толщиномеров “ВТ-201” (Россия). Отжиг образцов при заданных температурах проводили в муфельной печи на воздухе в течение 1 ч.

Элементный состав и снимки поверхностного слоя покрытий получали на электронном рентгено-спектральном 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 300×200 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.

Краевой угол контакта покрытие/дистиллированная вода измеряли методом “сидящей” капли. При этом образец с покрытием размещали на оптическом столике с возможностью юстировки положения образца. На образец наносили пипеткой каплю дистиллированной воды. Фотосъемку капли, нанесенной на поверхность покрытия, производили цифровым фотоаппаратом Canon PowerShot G6. Фотоизображение переносили на персональный компьютер и с помощью графического редактора измеряли угол смачивания. На каждый образец с покрытием наносили 4 капли, углы смачивания измеряли с разных сторон профиля капли, результаты измерений усредняли.

Адгезию покрытий оценивали по изменению веса образцов после ультразвукового (УЗ) воздействия в воде по методике, описанной в [27, 28]. Мощность излучателя составляла 140 Вт, температура воды 25°C , время воздействия 20 мин. Предварительно взвешенный образец с покрытием располагали на расстоянии примерно 3 см от излучателя. Ячейка имела встроенный отражатель, что позволяло воздействовать на обе стороны образца. После ультразвукового воздействия образцы подсушивали при 90°C на воздухе и взвешивали. Измерения проводили на сериях из 3 образцов, результаты измерений усредняли.

Для определения коррозионной стойкости покрытий измеряли время образования питтинга при иницировании процесса воздействием разницы потенциалов ($U = 1$ В и $U = 8$ В), приложенной к границе раздела 3% водный раствор NaCl /покрытие, рис. 2. Для этого шприц с металлической иглой наполняли 3% раствором NaCl . Иглу соединяли с минусом источника тока. Плюс источника тока через амперметр подключали к зачищенному металлу образца. Посредством винта из шприца выдавливали каплю 3% раствора NaCl до соприкосновения с покрытием. Секундомером измеряли промежуток времени от момента касания капли раствора покрытия до резкого возрастания тока через образец.

Трехмерные изображения поверхности, а также данные о ее шероховатости получали на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе LEXT OLS3100 (Япония).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Структура и морфология покрытий. Для формирования однотипных по внешнему виду и толщине покрытий требуется проработка электролита суспензии-эмульсии с частицами ПТФЭ. Например, в свежеприготовленном электролите, содержащем 10 г/л порошка ПТФЭ на первом, обработанном в течение 20 мин, образце формируется относительно гладкое однородное коричневатого оттенка покрытие толщиной 9 ± 2 мкм, подобное приведенному на рис. 1а). На последующих образцах за это же время образуются покрытия, состоящие из белых и темных участков, аналогичные приведенному на рис. 1б). Увеличивается толщина покрытий. В этих случаях, за время с начала обработки около 2 мин поверхность образцов выглядит светлой (покрывается белым слоем). Впоследствии, на покрытии белого цвета начинают расти темные (коричневатого оттенка) участки. Увеличивая время обработки можно всю поверхность перевести в “темное” состояние. Однако такой переход занимает достаточно длительное время и, в зависимости от концентрации порошка ПТФЭ в электролите, размеров образца, может занять время до 50 мин и выше.

Светлые и темные участки отличаются морфологией поверхности, рис. 3в, г). Светлые участки имеют заметно менее развитую поверхность и меньшие размеры пор. Результаты, полученные на конфокальном лазерном микроскопе, рис. 3д), подтверждают данные электронно-сканирующей микроскопии.

Согласно данным конфокальной лазерной микроскопии темные участки возвышаются над светлыми, рис. 3д). Перепад высот между участками для изучаемого покрытия достигает 35 мкм. Отметим, что средняя толщина покрытий, измеренная вихретоковым толщиномером в данном случае (базовый электролит + 100 мл/л эмульсии + 60 г/л порошка ПТФЭ) равна 80 ± 10 мкм [23].

В табл. 1 представлены данные, полученные микрозондовым анализом по элементному составу темных и светлых участков на поверхности. Элементный состав определяли в каждом случае для 5 случайно выбранных участков размерами 300×200 мкм и затем усредняли. Отметим, что для этого метода, в зависимости от изучаемого материала, глубина анализа составляет от 2 до 5 мкм.

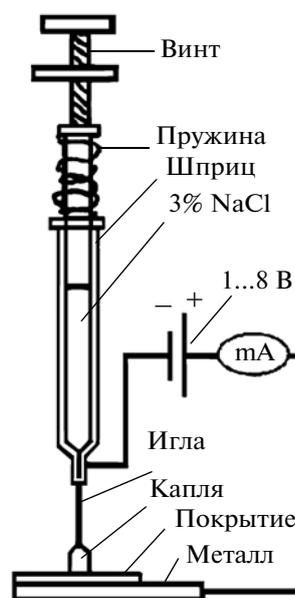


Рис. 2. Схема измерения времени образования питтинга, инициированного приложенной разницей потенциалов в 1 или 8 В. Металл основы поляризован положительно.

Из данных табл. 1 следует, что при получении покрытий в базовом электролите с эмульсией, но без добавления дисперсного ПТФЭ, покрытия, наряду с оксидами металлов, входящих в сплав алюминия (Al, Mg), содержат как соединения на основе элементов компонентов базового раствора (Na, Si), так и эмульсии (углерод). Причем, согласно полученным ранее данным, добавление в базовый электролит эмульсии незначительно влияет на толщину покрытий (8 ± 2 мкм в обоих случаях [23]). Введение наряду с эмульсией в базовый электролит дисперсного порошка ПТФЭ, увеличивает толщину до нескольких десятков мкм и коренным образом изменяет состав поверхности, табл. 1. В составе темных и светлых участков отсутствуют алюминий, магний, натрий. Заметно уменьшается концентрация кремния и кислорода. Вместе с тем резко увеличивается содержание углерода, в составе покрытий появляется фтор. Все эти факты говорят о том, что в этих случаях поверхностная часть покрытий содержит в основном политетрафторэтилен и, поскольку содержание углерода превышает стехиометрическое для

Таблица 1. Элементный состав покрытий, сформированных в электролите базовый + 100 мл/л эмульсии и при добавке в этот электролит 60 г/л дисперсного порошка ПТФЭ

Концентрация порошка ПТФЭ, г/л	Элементный состав, ат. %						
	Al	O	Mg	Na	C	F	Si
0	12.4 ± 0.1	38.2 ± 1.1	0.8 ± 0.06	0.4 ± 0.03	44.6 ± 2.0	—	3.6 ± 0.3
60, светлый участок	—	12.1 ± 1.1	—	—	58.1 ± 2.1	29.2 ± 1.8	0.6 ± 0.07
60, темный участок	—	16.8 ± 1.2	—	—	63.6 ± 1.3	18.9 ± 1.9	0.7 ± 0.14

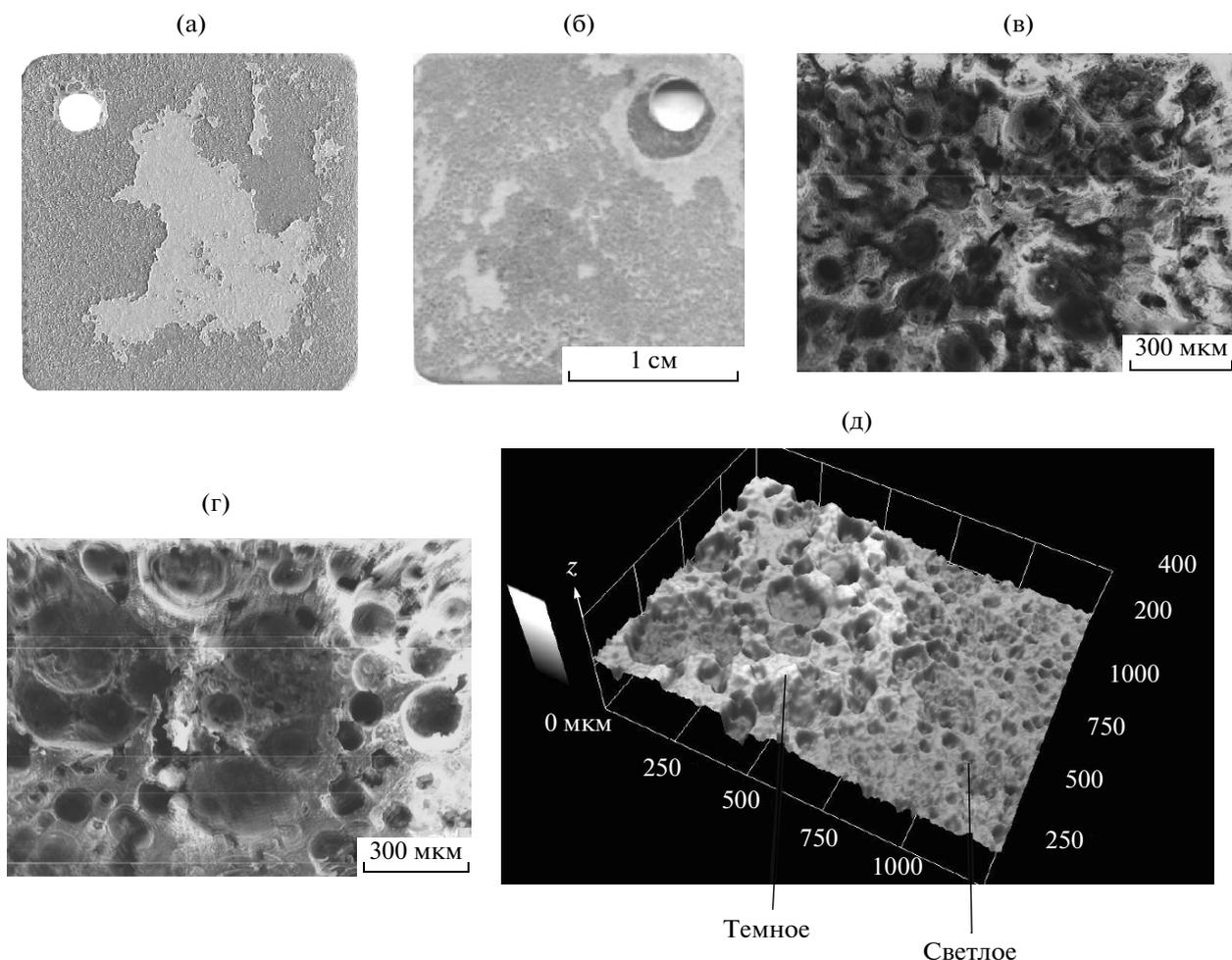


Рис. 3. Внешний вид покрытий, образованных в течение 20 мин в базовом электролите + 100 мл/л эмульсии + 10 г/л порошка ПТФЭ (а) или 60 г/л (б). Морфология поверхности “светлого” (в) и “темного” (г) участков на поверхности покрытий, сформированных при содержании в электролите 60 г/л порошка ПТФЭ. Перепад высоты между “светлым” и “темным” участком покрытия (д).

политетрафторэтилена, продукты деструкции электрическими разрядами как дисперсных частиц ПТФЭ, так и эмульсии. Отметим, что согласно литературным данным температура в каналах электрических пробоев может достигать от нескольких сотен до нескольких тысяч градусов [14–16]. Соответственно, будут разогреваться прилегающие к каналам пробоя участки покрытия. Разогрев может приводить как к частичной сублимации ПТФЭ, так и его размягчению, переходу в вязко-текучее состояние, сплавлению частиц. Полной возгонки не происходит вследствие короткого времени действия электрических разрядов ($\sim 10^{-3}$ – 10^{-5} с [29]) и быстрого последующего остывания разогретых областей ввиду их небольшой толщины и отводу тепла в металл и электролит, имеющий комнатную температуру. Продуктами деструкции частиц ПТФЭ может быть сажа или другие углеродсодержащие образования и соединения, в том числе короткоцепочечные полимеры. Согласно данным [30], дисперсный ПТФЭ торговой марки “Форум” содержит

компоненты с числом атомов углерода от C_5 до C_{70} , большая часть из которых представляет собой насыщенные и ненасыщенные фторуглероды.

Как видно из данных табл. 1, возвышающиеся над светлыми темные участки содержат на треть меньше фтора. То есть, содержание в них политетрафторэтилена меньше. Они в большей степени состоят из углеродного материала, чем светлые. Одновременно эти участки характеризуются более грубым рельефом, большими выемками из массива покрытия, рис. 3. Очевидно, темные участки образовались вследствие реализации в этих местах мощных электрических разрядов, например, микродуговых и в большей степени содержат продукты деструкции ПТФЭ и эмульсии. Это заключение согласуется с фактом заполнения всей поверхности темными участками при увеличении времени формирования покрытий.

3.2. Поперечное строение покрытий. Согласно данным табл. 1 поверхностный слой формируемых покрытий состоит преимущественно из по-

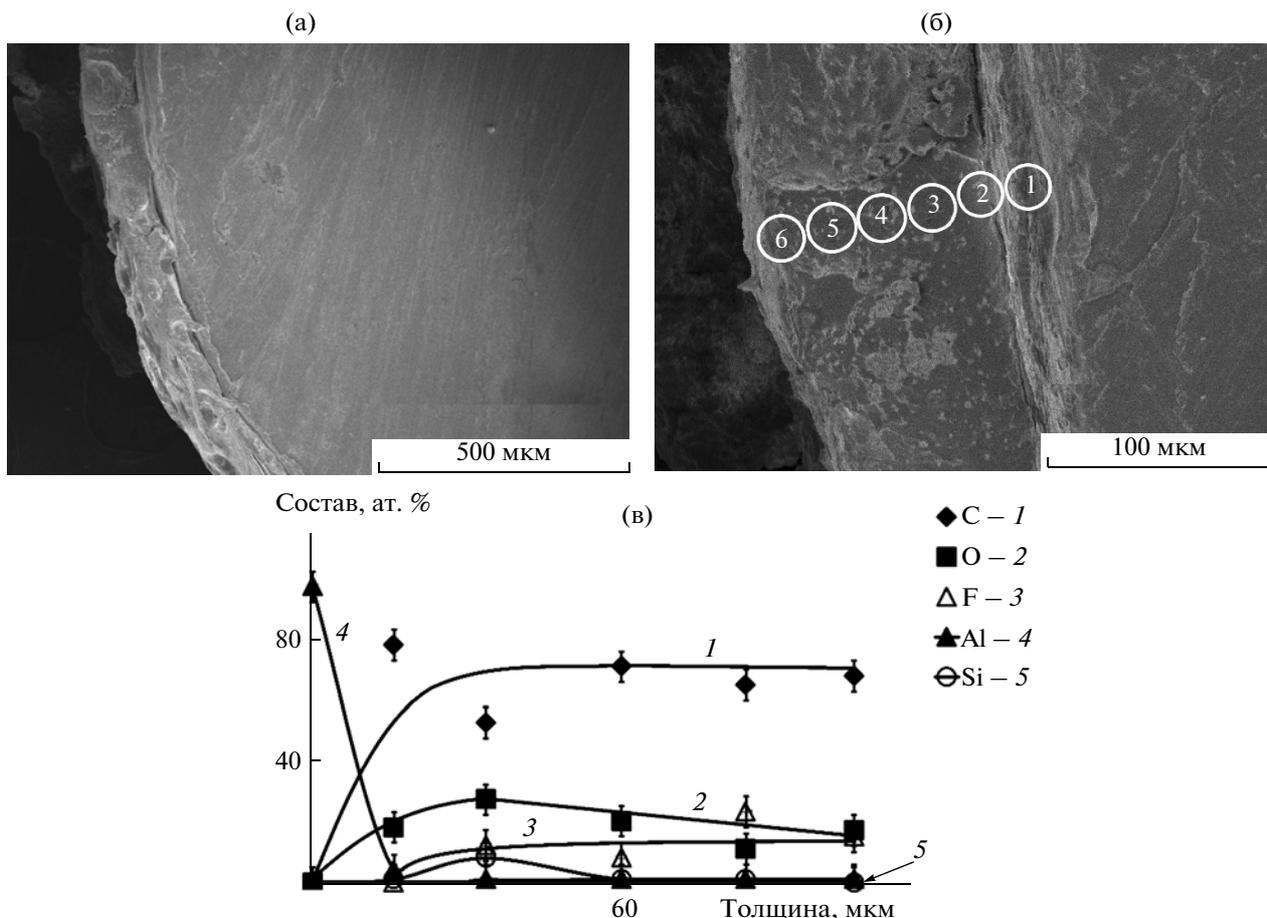


Рис. 4. Торце проволоки со сломом покрытия (а), выбранный участок поперечного сечения покрытия для определения распределения по толщине элементного состава (б), распределение основных элементов по толщине покрытий (в).

литетрафторэтилена и продуктов высокотемпературных воздействий на частицы ПТФЭ и эмульсию. Представляет значительный интерес выяснить строение формируемых покрытий по их сечению. Поскольку в составе покрытий много углерода обычные методы приготовления шлифов с использованием набора наждачных бумаг и углеродсодержащих паст в этом случае малопригодны в виду трудности интерпретации данных по содержанию углерода. Вследствие этого были применены следующие подходы. В первом случае тщательно плоскопараллельно фрезеровали торце алюминиевой проволоки. Затем на торце наносили каплю суперклея, стараясь, чтобы она не затекла на боковую поверхность проволоки и строго соответствовала диаметру торца. После полимеризации капли клея проволоку оксидировали электролите с 60 г/л частиц ПТФЭ. Затем застывшую каплю поддевали острым инструментом и отрывали от проволоки. На снимке 4а видна часть торцевой поверхности проволоки и окружающий его по периметру поперечный слом покрытия. С помощью микроскопа определяли участки, на которых наиболее четко

видны границы раздела торца и покрытия, рис. 4б, которые и исследовали.

Во втором случае делали механический срез системы покрытие/сплав алюминия остро заточенным режущим инструментом, рис. 5а.

В обоих случаях толщина поперечных разрезов покрытий составляет около 100 мкм, что близко к величине, определенной с помощью вихретокового толщиномера 80 ± 10 мкм [23]. Видно, что на поперечном срезе покрытие неоднородно. На рис. 4а, 5а в толще покрытий видны каверны, светлые протяженные участки. Из участков разной окраски построен и срез покрытия на выбранном для определения изменения по толщине элементного состава участке покрытия, рис. 4б.

Данные по определению элементного состава, в зависимости от удаления от алюминиевой основы, приведены на графиках рис. 4в и 5б. В обоих случаях видно, что содержание алюминия падает практически до нуля на расстоянии около 10 мкм от алюминиевой основы. На этом же промежутке возрастают концентрации углерода до 50–70 ат. % и кислорода примерно до 20 ат. %. Содержание фтора в обоих случаях постепенно нарастает к

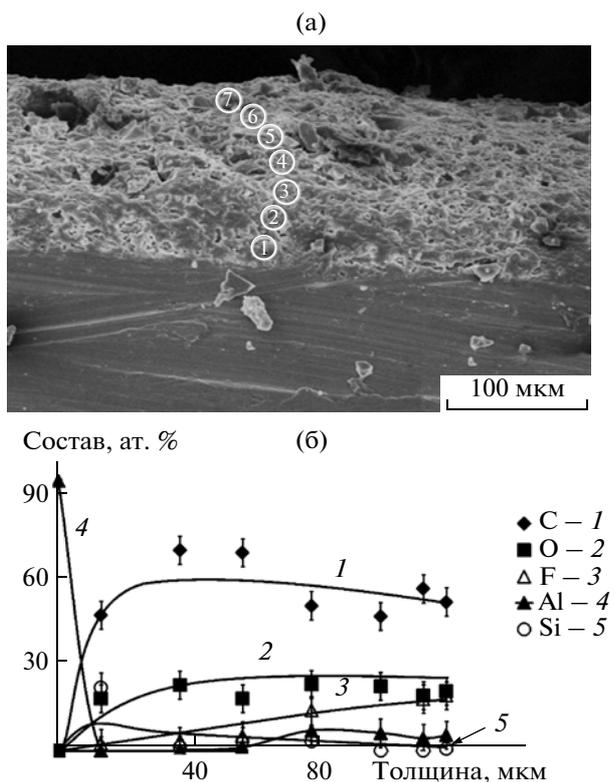


Рис. 5. ЭСМ-изображение поперечного среза покрытия на алюминии (а), распределение основных элементов по поперечному срезу покрытия (б).

границе раздела покрытие/воздух, достигая величин 20–25 ат. %. В толще покрытия в отдельных точках фиксируется алюминий и кремний в концентрации до нескольких процентов.

Исследование срезов при больших увеличениях, рис. 6, показало, что внутри каверн, запечатанных в сердцевине покрытий, имеются агломераты дисперсных частиц размером около 1 мкм. Согласно

данным энергодисперсионного анализа они содержат, ат. %: 51С; 45F и 4О. Учитывая, что при анализе, вследствие глубины проникновения зондирующего луча, может затрагиваться основной массив покрытия, с большой долей вероятности дисперсные частицы – это захваченные из электролита частицы политетрафторэтилена. Отметим, что в работе [23] аналогичные агломераты наблюдали в устьях пор, которые выходят на поверхность покрытий.

Элементный состав толщ покрытия, определенный с помощью энергодисперсионной приставки сканирующего электронного микроскопа рис. 4в и 5б, практически совпадает с элементным составом, определенным для поверхностного слоя толщиной 2–5 мкм методом микрозондового анализа, табл. 1. То есть, на большей части своей толщины состав формируемых покрытий достаточно однороден – это продукты частичной сублимации, деструкции и оплавления эмульсии и частиц ПТФЭ, по-видимому, арматурованных оксидами алюминия и кремния. В прилегающей к алюминиевой основе области пленке толщиной около десяти мкм осуществляется плавный переход от алюминия, через оксид алюминия к углерод- и ПТФЭ-содержащему слою. В порах и кавернах покрытие содержит агломераты частиц дисперсного ПТФЭ, рис. 6. Причем согласно данным элементного анализа по поперечному срезу покрытия, содержание фтора и соответственно ПТФЭ нарастает к границе раздела покрытие/воздух, рис. 4в и 5б.

Согласно выполненным ранее измерениям методом рентгеноэлектронной спектроскопии [24] на поверхности покрытий (анализировали состав слоя около 3 нм), сформированных в базовом электролите + 100 мл/л эмульсии + 60 г/л частиц ПТФЭ имеется около 9% (от общего содержания углерода) групп CF_2 , окисленный углерод 10.8% CO_2 и 14.6% CO . Основной массив поверхностного слоя покрытия состоит из алифатического углерода 65.5% (свя-

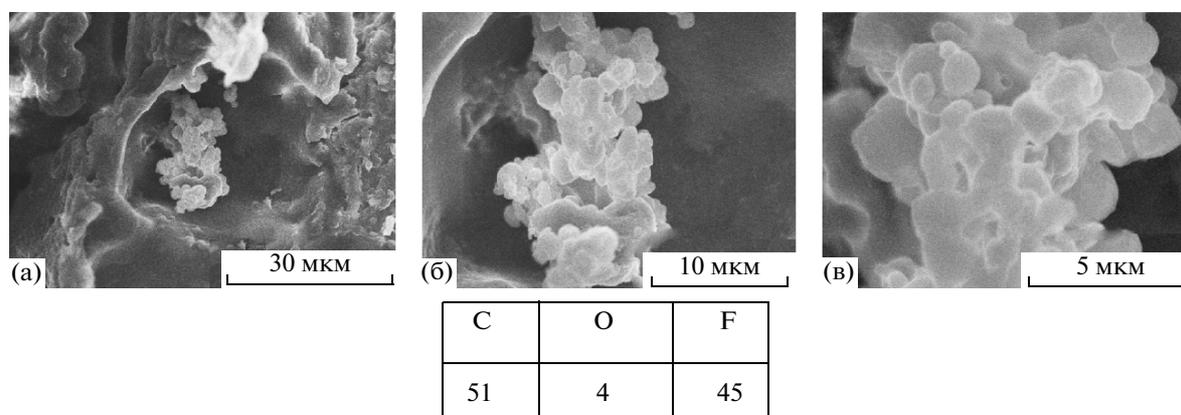


Рис. 6. Каверна в сердцевине покрытия (а), запечатанные в каверне дисперсные частицы (б, в) и определенный с помощью энергодисперсионной приставки к сканирующему электронному микроскопу элементный (ат. %) состав дисперсных частиц в каверне.

Таблица 2. Влияние строения поверхности и выдержки образца на воздухе на время образования питтинга, при иницировании его образования приложенной разницей потенциалов в 1 и 8 В. Покрытия сформированы в электролите 10.6 г/л Na₂SiO₃ + 2 г/л NaOH + 100 мл/л силоксановой эмульсии + 10 г/л ПТФЭ в течение 20 мин

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

Примечание: * – примерно через полчаса после получения покрытия; ** – примерно через 10 мин после отжига свежеполученного образца с покрытием.

зи СС или СН). Обнаружены следы деструкции политетрафторэтилена в виде групп CF.

3.3. Адгезия покрытий к алюминиевой основе. Как следует из предыдущего материала, состав формируемых покрытий резко отличен от оксидного состава традиционных ПЭО-покрытий на вентильных металлах. Полученные в электролите-суспензии покрытия практически состоят из соединений углерода и политетрафторэтилена. Тем не менее, покрытия имеют удовлетворительную адгезию к сплаву алюминия. Они не отстают от основы при изгибании образцов, не задираются при длительном воздействии на покрытие движущегося под нагрузкой по поверхности торца из быстрорежущей стали при испытаниях на истирание [23]. Об этом же свидетельствуют результаты испытаний адгезии покрытий к основе методом воздействия на них ультразвука, рис. 7. По данным публикаций [27, 28], в которых описано применение этого метода тестирования адгезии оксидных покрытий на металлах, основные потери массы образцов после УЗ обработки (100 Вт, в течение 10 мин) достигают 1.5–2.0 мас. %. В нашем случае изменение веса образцов после 20 мин воздействия не превышает 1%, что свидетельствует об относительно хорошей адгезии покрытий к металлу основы, когезии между фрагментами покрытий. Внешний вид покрытий практически не изменился, как и их толщина. Если предположить, что при ультразвуковых воздействиях отрывается только некоторые фрагменты покрытия, то, согласно полученным данным и результатам взвешивания в том числе образцов до ПЭО и с покрытиями, сформированными в электролитах “базовый + эмульсия + порошок ПТФЭ”, потеря веса покрытий после ультразвуковых воздействий составляет от 5 до 29%. Таким образом, покрытия имеют достаточно хорошую когезию между фрагментами покрытия.

3.4. Противокоррозионные свойства покрытий. Защитные характеристики покрытий оценивали на основе измерения времени образования питтинга в покрытии в результате контакта с каплей 3% NaCl

при иницировании процесса приложенной между каплей и металлом основы разницей потенциалов величиной в 1 или 8 В, табл. 2. Данные, полученные при разных приложенных потенциалах, согласуются между собой в плане тенденций изменения. Из данных табл. 2 видно, что защитные характеристики светлых участков выше, чем темных. Этот факт согласуется с тем, что светлые участки заметно менее пористые, чем темные, рис. 3, и содержат больше политетрафторэтилена, табл. 1. С другой стороны из данных табл. 2 следует, что время образования питтинга зависит от времени хранения образца на воздухе. Оно стабилизируется на четвертые сутки хранения. Разброс данных по времени питтингообразования для образцов выдержанных на воздухе более 4 сут, по-видимому, связан с тем, что капля испытательного раствора контактирует случайным образом как с плотными участками, так и большими выемками, имеющихся на поверхности, рис. 3. Аналогичный эффект на время образования питтинга оказывает предварительный часовой прогрев образца на воздухе при 100°C. Поэтому вполне ве-



Рис. 7. Изменение веса образцов под воздействием ультразвука. Покрытия сформированы: 1 – в базовом электролите; 2 – в базовом электролите + 100 мл/л эмульсии; 3 – в базовом электролите + 100 мл/л эмульсии + 20 г/л порошка ПТФЭ; 4 – в базовом электролите + 100 мл/л эмульсии + 40 г/л порошка ПТФЭ.

Таблица 3. Время образования питтинга для покрытий, сформированных в базовом электролите 10.6 г/л Na_2SiO_3 + + 2 г/л NaOH , при добавлении в базовый электролит 100 мл/л силиоксан-акрилатной эмульсии, а затем и различных количеств порошка ПТФЭ. Покрытия сформированы в течение 20 мин

Электролит	Время образования питтинга t , с						
	Испытание покрытия	Светлый участок				Темный участок	
		$U = 1 \text{ В}$	$t/h, \text{ с/мкм}$	$U = 8 \text{ В}$	$t/h, \text{ с/мкм}$	$U = 1 \text{ В}$	$U = 8 \text{ В}$
Базовый	А	—	—	—	—	~1	~1
	Б	—	—	—	—	~1	~1
+ эмульсия	А	70	7	11	1.1	—	—
	Б	253	25.3	49	4.9	—	—
+10 г/л	А	38	3.8	8	0.8	~1	~1
	Б	300	30.0	54	5.4	~1	~1
+20 г/л	А	138	10.6	60	4.6	7	~1
	Б	453	34.8	80	6.2	105	~1
+30 г/л	А	270	12.3	87	4.0	1	~1
	Б	423	19.2	209	9.5	200	162
+40 г/л	А	50	1.3	3	0.1	~1	~1
	Б	721	18.0	144	3.6	~1	~1
+50 г/л	А	72	1.1	32	0.5	132	18
	Б	953	14.7	274	4.2	312	36

Примечание: А – примерно через полчаса после формирования покрытия; Б – после выдержки на воздухе в течение 5 сут. Приведено время питтингообразования для разности потенциалов 1 и 8 В. $t/h, \text{ с/мкм}$ – время питтингообразования, отнесенное к единице толщины покрытия. Данные по толщине покрытий взяты из работы [23].

роятно, что повышение времени образования питтинга связано в обоих случаях с определенным “осушением” покрытий от воды, уплотнением покрытия. При этом покрытие в целом обладает низкими защитными характеристиками вследствие неудовлетворительной противокоррозионной стойкостью темных участков.

Как видно из данных табл. 2, прогрев покрытия при температуре 100°C заметно увеличивает время образования питтинга как для светлых, так и темных участков, по отношению к покрытиям выдержанным 4 и более суток на воздухе. По-видимому, эффект связан не только с испарением воды, но, по аналогии с результатами полученными в работах [12, 16], и с частичным растеканием, уплотнением частиц ПТФЭ в порах покрытий, образованием своеобразных пробок, закрывающих поры. Ниже этот вывод будет экспериментально подтвержден.

Из данных табл. 3 следует, что введение в базовый электролит сначала эмульсии, а затем и порошка ПТФЭ увеличивает защитные свойства светлых участков покрытий. Причем, чем выше концентрация порошка, т.е. чем больше средняя толщина покрытий, тем больше время питтингообразования. Толщина покрытий с ростом концентрации порошка ПТФЭ увеличивается от ~10 до ~80 мкм [23]. Отнесение времени питтингообразования к толщине покрытий, т.е. расчет величины t/h , табл. 3, показывает, что наиболее плотные покрытия сформированы при концентрациях порошка ПТФЭ 20–30 г/л.

Отметим, что с ростом концентрации в электролите порошка ПТФЭ повышаются защитные свой-

ства и темных участков, по-видимому, из-за увеличения содержания в них ПТФЭ, в том числе частичного закрытия пор частицами ПТФЭ. Присутствие частиц ПТФЭ в порах покрытий при его высоких концентрациях в электролите суспензии-эмульсии показано в [23] и в настоящей работе.

3.5. Изменение морфологии, толщины, состава, гидрофобно-гидрофильных и защитных свойств покрытий после температурных воздействий. На рис. 8 показано изменение морфологии поверхности покрытий после их часового отжига на воздухе при температурах 100, 200, 300 и 400°C . Снимки получали с помощью лазерного конфокального микроскопа на случайно выбранных местах поверхности покрытий. Видно, что на поверхности исходных (рис. 8а) и отожженных при 100°C покрытий (рис. 8б) присутствуют заполненные оплавленным материалом кратеры диаметром до 150 мкм и хаотично расположенные глубокие выемки, возможно расположенные глубокие выемки, возможно поры, диаметром до нескольких десятков мкм. Из рис. 8 в) следует, что после отжига при 200°C почти все кратеры и поры заполнены, закрыты пробками. После отжига при 300°C (рис. 8г) на поверхности нет видимых кратеров и пор. После отжига при 400°C (рис. 8д) поверхность, при использованном увеличении, выглядит почти ровной, с отдельными выступающими “островками”.

Похожим образом ведут себя толщина (рис. 9а), шероховатость (рис. 9б), краевой угол смачивания поверхности водой (рис. 9в) и элементный состав (рис. 10) ПТФЭ-оксидных покрытий.

Толщина, исходного покрытия, сформированного в базовом электролите (рис. 9а, кривая 1) остается в пределах ошибки измерений постоян-

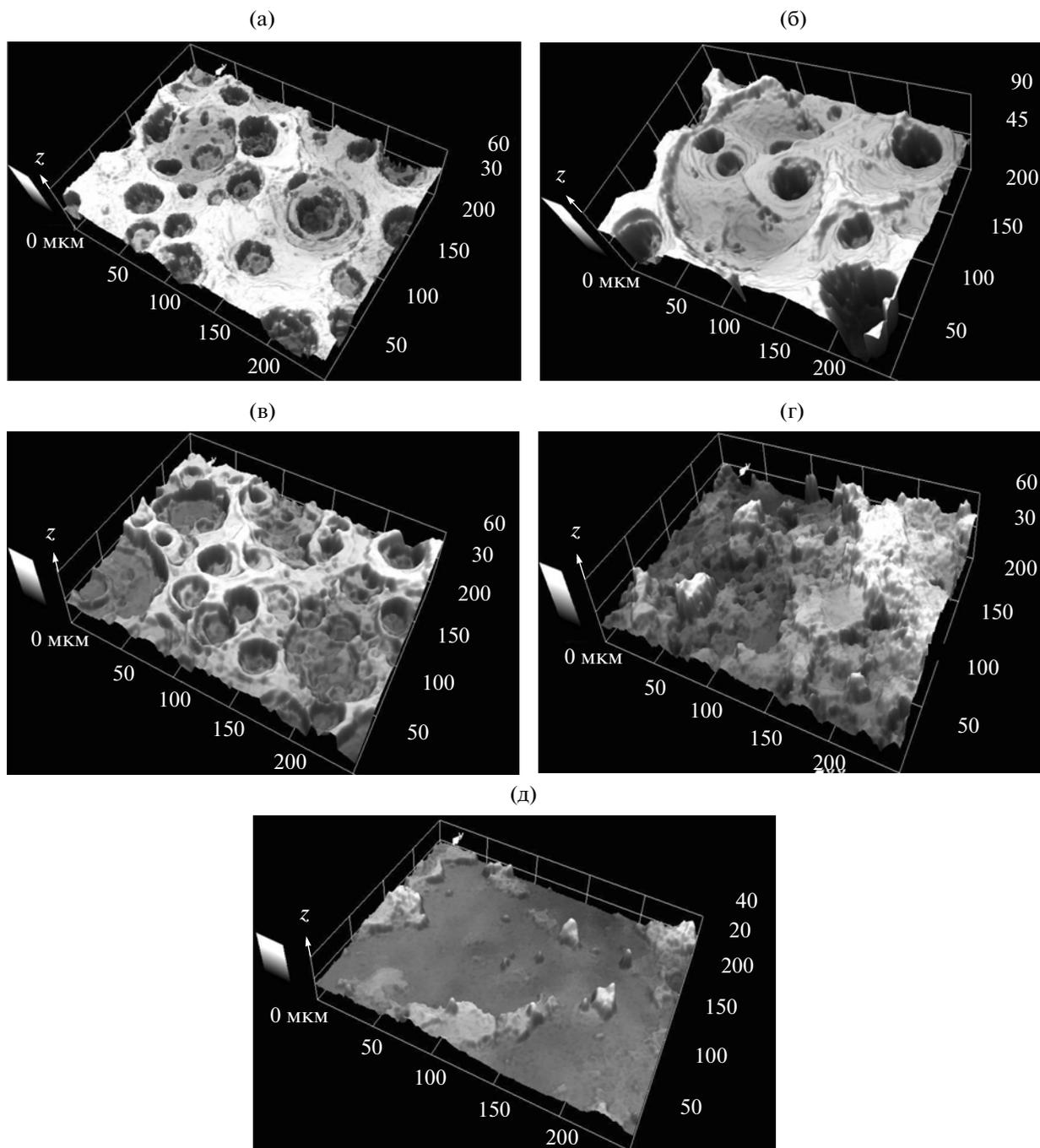


Рис. 8. Влияние температурных воздействий на морфологию поверхности ПТФЭ-оксидных покрытий. Температура отжига на воздухе, °С: а – исходно полученное покрытие; б – 100; в – 200; г – 300 и д – 400. Покрытие сформировали в электролите “базовый” + 100 мл/л эмульсии + 40 г/л порошка ПТФЭ.

ной. Наблюдается ее тенденция к увеличению при температуре выше 400°С. Последнее связано с началом проникновения кислорода по порам и трещинам к алюминиевой основе и ее термическому окислению [31]. Толщины ПТФЭ-оксидных покрытий устойчивы к температурным воздействиям до температур 100–200°С. При более высоких температурах толщина быстро уменьшается, достигая величин характерных для покры-

тий, сформированных в базовом электролите, т.е. ~10–15 мкм. Аналогично фактор шероховатости ПТФЭ-оксидных покрытий, начинает уменьшаться при температурах отжига выше 100–200°С, постепенно достигая величин, характерных для исходного покрытия, рис. 9 б). Краевой угол смачивания с ростом температуры отжига возрастает, достигая максимальных значений для покрытий, отожженных при температуре 300°С, рис. 9в). То

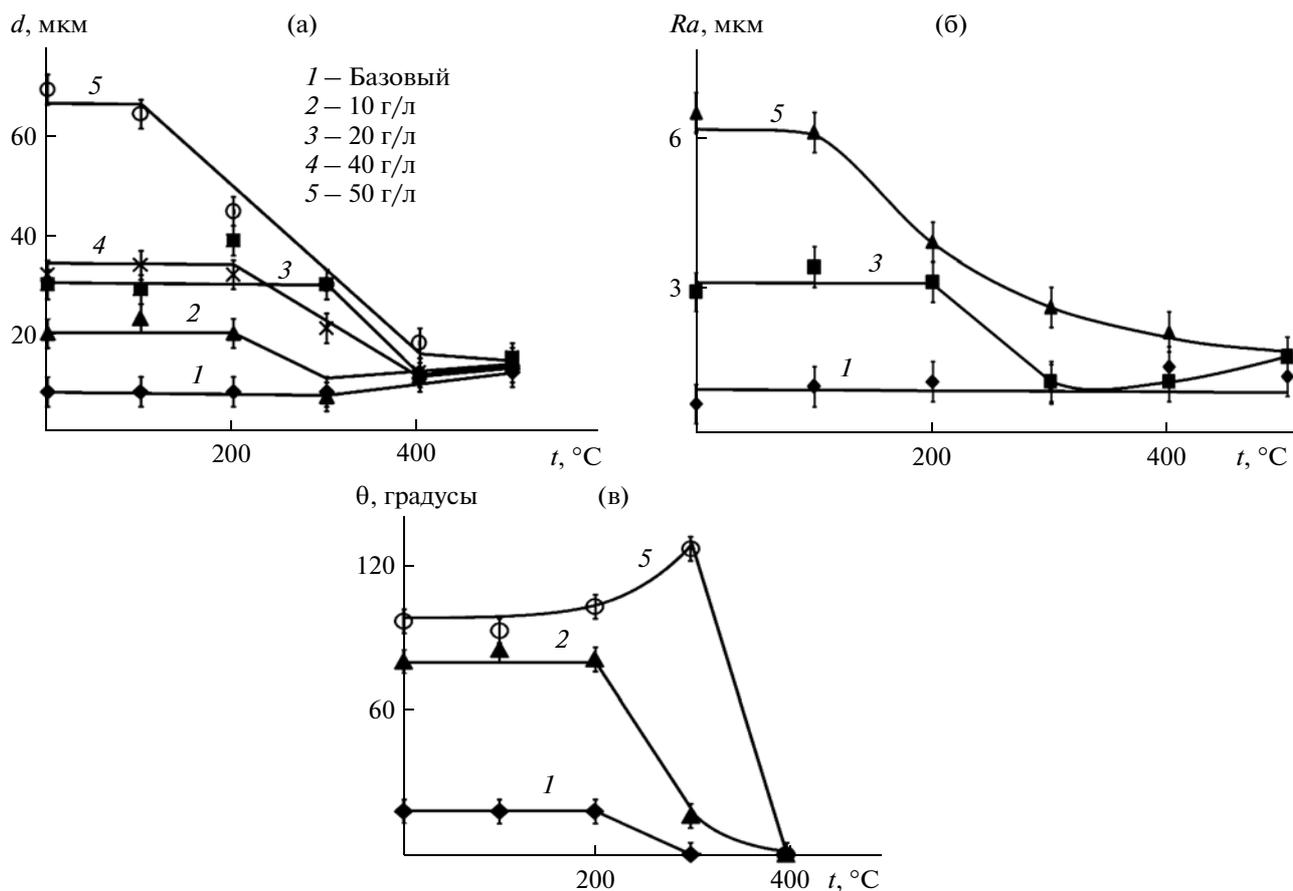


Рис. 9. Температурное поведение толщины (а), фактора шероховатости поверхности Ra (б) политетрафторэтилен-оксидных покрытий, краевого угла смачивания водой темных участков поверхности (в). Покрытия сформированы в электролитах: 1 – базовый ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$); 2–5 – базовый + эмульсия + X , г/л частиц ПТФЭ. X равно 2 – 10; 3 – 20; 4 – 40; 5 – 50.

есть, при температурах, когда на поверхности покрытий нет видимых пор и кратеров, а полимерное покрытие заметно сублимирует, рис. 8г). При температуре отжига 400°C его величина совпадает с характерной для исходного покрытия.

Похожим образом меняется элементный состав покрытий, определяемый на глубину 2–5 мкм микрондовым рентгеноспектральным анализом, рис. 10. Содержание в покрытиях углерода, алюминия и кислорода стабильно до температуры отжига 200°C , а затем меняется, достигая величин характерных для исходного, полученного в базовом электролите покрытия.

Из данных по температурному поведению морфологии поверхности, толщины, шероховатости, гидрофильно-гидрофобного баланса, элементного состава ПТФЭ-оксидных покрытий следует, что до температуры $100\text{--}200^\circ\text{C}$ их параметры стабильны. При температурах отжига превышающих 200°C полимерное покрытие переходит в вязко-текучее состояние, постепенно растекаясь по поверхности. Последнее хорошо видно на рис. 8в), поры и кратеры покрытия заполнены

полимером. После отжига при температуре 300°C на поверхности они не наблюдаются. Однако при температурах выше 200°C , наряду с частичным растеканием, наблюдается и сублимирование (возгонка) полимерной и углеродсодержащей части покрытия. Это видно из данных по уменьшению толщины и шероховатости покрытий (рис. 9а, б), характеру изменения содержания в покрытиях основных элементов, в том числе углерода и фтора (рис. 10). По всем исследованным характеристикам при температуре отжига 400°C полимерная, углеродсодержащая часть покрытия сублимирует, остается покрытие-основа, толщиной около 10–15 мкм, с параметрами характерными для покрытия, сформированного в базовом электролите.

Установленные факты по влиянию температурных воздействий на исследуемые характеристики ПТФЭ-оксидных покрытий хорошо согласуются с закономерностями, установленными для композиционных покрытий с трибологически нанесенным на поверхность ПЭО-покрытия слоем разноразмерных частиц ПТФЭ [12, 16]. В этих работах установлено, что в зависимости от фракции порошка

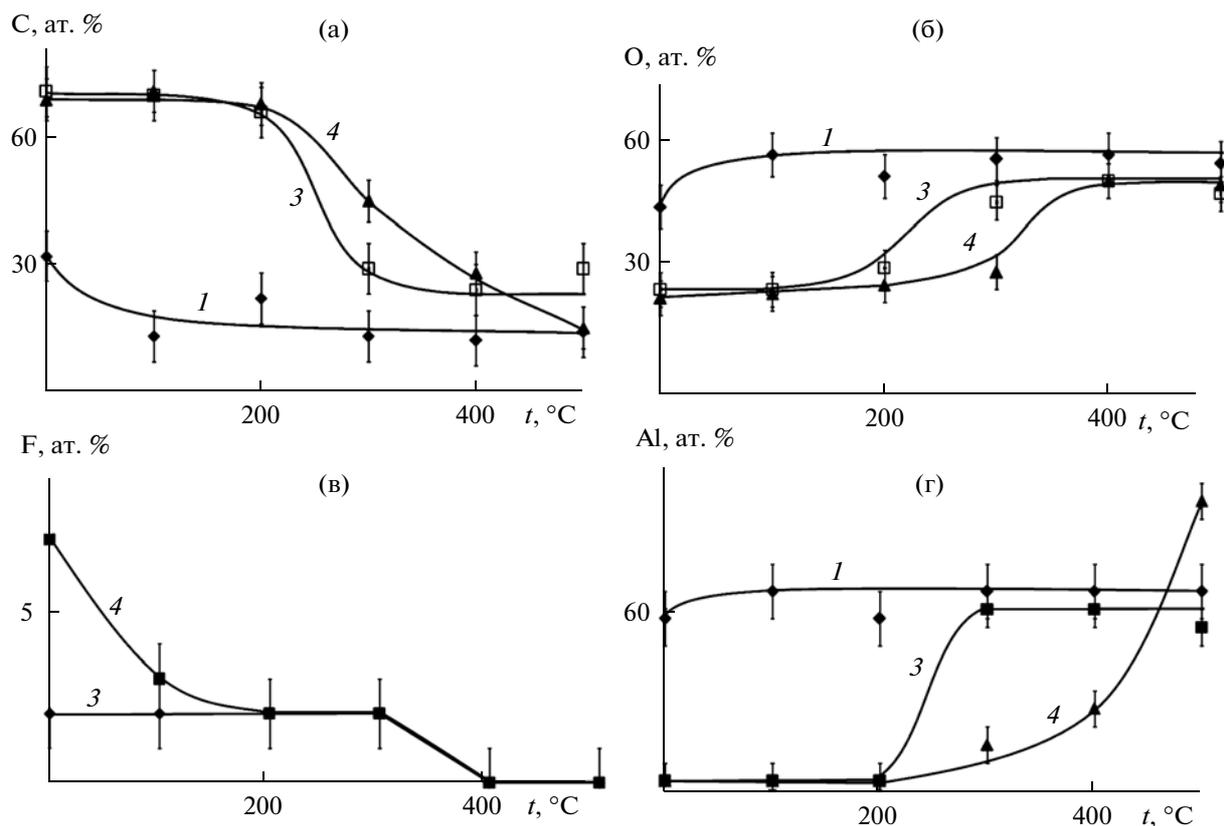


Рис. 10. Изменение элементного состава покрытий после их отжига. (а) – изменение содержания углерода; (б) – изменение содержания кислорода; (в) – изменение содержания фтора; (г) – изменение содержания алюминия. Обозначения кривых, как на рис. 9.

при температурах 100–250°C он размягчается, приобретает способность к растеканию, что проявляется в закупорке пор, трещин и увеличению противокоррозионных характеристик покрытий.

В исследуемых ПТФЭ-оксидных покрытиях также закупоривание пор и кратеров, вследствие растекания полимерной части покрытия, приводит к повышению противокоррозионных свойств, рис. 11. Аналогичные закономерности, как на рис. 11, установлены и при иницировании питтингообразования приложение к системе капля испытательного раствора/металл основы разницы потенциалов в 8 В. Максимальными защитными характеристиками обладают покрытия, отожженные при 200°C, т.е. когда толщина, состав и другие параметры покрытий меняются еще незначительно, но растекающийся полимер уже заполнил поры и кратеры, рис. 8в).

ДИСКУССИЯ

Таким образом, предложенный нами в работах [22–25] подход применения электролитов суспензий-эмульсий с применением силоксан-акрилатной эмульсии позволяет получать стабильные не расслаивающиеся, по крайней мере, в течение месяца, водные электролиты с дисперсными частица-

ми ПТФЭ или графита. Формируемые в электролитах суспензиях-эмульсиях с частицами ПТФЭ методом ПЭО покрытия на сплаве алюминия коренным образом отличаются по строению от традиционных оксидных покрытий. Если последние построены преимущественно из оксидов металлов, то полученные нами покрытия имеют слоистое строение. В области контакта с металлом имеется покрытие близкое по составу и толщине к оксидному, формируемому в базовом электролите, в нашем случае, электролите состава $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$. Выше располагается слой, содержащий в основном углерод, кислород и фтор, рис. 4 и 5. То есть в процессе ПЭО дисперсный порошок ПТФЭ преобразовался в компактное конденсированное образование, возможно, в результате спекания и частичной полимеризации. Агломераты дисперсных частиц ПТФЭ остались в порах и кавернах, как выходящих наружу, так и запечатанных в толще этого слоя.

Наружная поверхность углеродсодержащего слоя, при выбранных условиях формирования, состоит из участков разной окраски: светлых и темных. Эти участки отличаются морфологией, коррозионными характеристиками, составом. Так как темные участки имеют более дефектную, покрытую порами и кавернами поверхность они

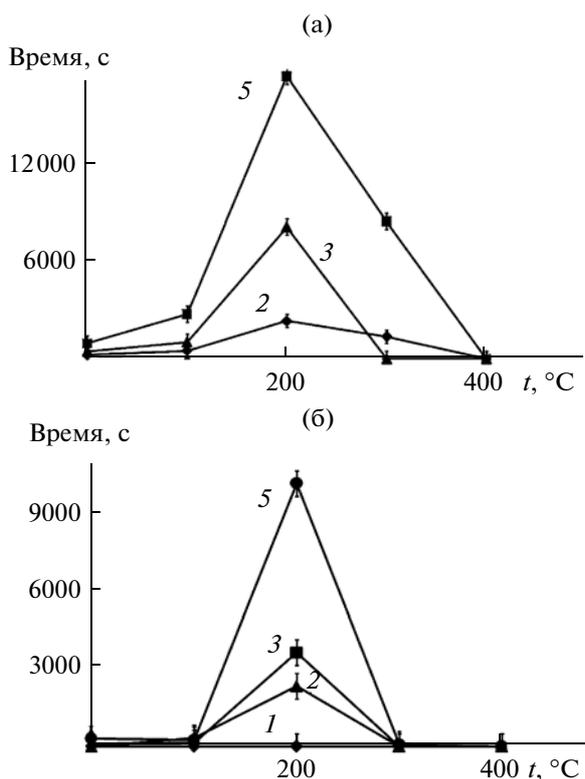


Рис. 11. Влияние температуры отжига на время питтингообразования, инициированное приложением разности потенциалов в 1 В. а) — для светлых участков и б) — для темных участков покрытия. Обозначения кривых, как на рис. 9.

характеризуются неудовлетворительными коррозионными свойствами. Вследствие этого и исходные покрытия в целом обладают низкими защитными свойствами в хлорсодержащих средах. Поскольку темные участки образуются на поверхности светлых, содержат крупные каверны и поры можно предположить, что они формируются под действием более мощных, чем искровые, дуговых разрядов, перерабатывающих светлые участки. Установленные факты позволяют предположить, что при уменьшении времени формирования покрытий, или плотности тока формирования, по-видимому, могут быть получены покрытия, состоящие только из светлых участков, с улучшенными противокоррозионными характеристиками. С этих точек зрения представляется полезным изучить закономерности формирования ПТФЭ-оксидных покрытий и при разных формах тока, например, при применении биполярного анодно-катодного тока разной частоты следования импульсов. Выяснение этих вопросов — предмет дальнейших исследований.

Между тем, уже сформированные в одну стадию методом ПЭО в изучаемых электролитах ПТФЭ-оксидные покрытия по некоторым характеристикам близки к нанесенному на металл поли-

тетрафторэтилену и обеспечивают значительное время механического истирания покрытия под нагрузкой, водоотталкивающие свойства (гидрофобность) [23]. Учитывая эти свойства, полученные покрытия и предложенный подход могут быть предложены для практического применения.

Как следует из полученных результатов, защитные характеристики и морфология поверхности покрытий могут быть значительно изменены при их отжиге при температуре 200°C. Причина — приобретение частицами ПТФЭ вязко-тягучих свойств, способности к растеканию и заполнению композиционных покрытий, полученных комбинированием методов ПЭО и последующего трибологического нанесения на поверхность оксидных ПЭО покрытий дисперсного ПТФЭ [12, 16].

Согласно полученным данным по элементному составу сформированных слоев, фазовому составу, они содержат ПТФЭ. По всей видимости, основной объем покрытия состоит из ПТФЭ и продуктов его частичной сублимации и деструкции, как и продуктов сублимации и деструкции силоксан-акрилатной эмульсии. Так как при температурах 200°C наблюдается растекание, а выше 300°C происходит интенсивное испарение (сублимация) углерод и фторсодержащего слоя, то, по-видимому, он построен преимущественно из полимеров. Результаты по температурному поведению сформированных углерод и фторсодержащих покрытий согласуются с имеющимися данными по температурному поведению дисперсного ПТФЭ “Форум”. По данным хроматографического анализа дисперсный ПТФЭ “Форум” содержит компоненты с числом атомов от C₅ до C₇₀, в том числе насыщенные и ненасыщенные фторуглероды [30]. Причем, для фракций дисперсного ПТФЭ “Форум” характерен при нагревании не пиролиз, а возгонка [32]. Среди компонентов дисперсного ПТФЭ “Форум” выделены следующие фракции возгонки: до 70°C, 70–100, 100–150, 150–200, до 220 и до 310°C [30]. Во фракции возгонки с 70–200°C представлены в основном легкие ПТФЭ от C₄ до C₁₂, с 220°C наиболее интенсивным компонентом возгонки является фторуглерод C₁₆. Фракции с температурой возгонки до 310°C представляют собой набор тяжелых фторуглеводородов [30]. По-видимому, данные особенности возгонки определяют и температурное поведение конденсированного покрытия. Так как количество определяемого в толще покрытия и на его поверхности углерода заметно превышает содержание фтора, возможно, наряду с ПТФЭ, слой содержит и другие полимеры, образовавшиеся под действием электрических разрядов при проведении ПЭО.

Вследствие сублимации внешнего углерод- и фторсодержащего слоя исследуемые покрытия могут служить только до температур ~250°C. Но при их нагреве до этих температур они будут толь-

ко улучшать трибологические и защитные характеристики.

Отметим, что предложенный подход позволяет стабилизировать электролиты не только с ПТФЭ, но и графитом и, по-видимому, с другими дисперсными частицами органической и неорганической природы, вводя их, при проведении ПЭО в таких электролитах, в состав покрытий.

Выводы:

1. Показано, что формируемые на сплаве алюминия в электролитах суспензиях-эмульсиях с дисперсными частицами ПТФЭ и силоксан-акрилатной эмульсией одностадийным методом ПЭО покрытия имеют слоистое строение. Прилегающий к металлу слой является переходным от оксида Al_2O_3 к полимерному. Толщина полимерного слоя зависит как от условий образования, так и концентрации частиц ПТФЭ в электролите.

2. Получены покрытия, поверхность которых состоит из участков, отличающихся составом, толщиной, наличием и размерами пор и каверн, стойкостью к питтингообразованию в хлорсодержащих средах.

3. Установлено, что при отжиге на воздухе при температурах $200^\circ C$ полимеры, образующие внешнюю часть покрытия переходят в вязко-текучее состояние, заполняет поры и каверны, что резко повышает защитные характеристики покрытий.

4. При отжиге на воздухе при температурах $400^\circ C$ вся полимерная часть покрытия сублимирует. Остается тонкий оксидный слой с параметрами характерными для формируемого в базовом электролите (без эмульсии и частиц ПТФЭ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mu M., Zhou Xj., Xiao Q.* // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. № 22. P. 8570–8576.
2. *Wu Xh., Qin W., Guo Y., Xie Zy.* // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 254. № 20. P. 6395–6399.
3. *Martini C., Ceschini L., Tarterini F., et al.* // Wear. 2010. V. 269. № 11–12. P. 747–756.
4. *Fuks S.L., Devyaterikova, S.V., Khitrin S.V.* // Rus. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. № 6. P. 848–852.
5. *Mandelli A., Bestetti M., Da Forno A., et al.* // Surf. Coating. Techn. 2011. V. 205. № 19. P. 4459–4465.
6. *Blawert C., Sah S.P., Liang J., et al.* // Surf. Coating. Techn. 2012. V. 213. № P. 48–58.
7. *Lamaka, S.V., Knoernschild, G., Snihirova D.V., et al.* // Electrochem. Acta. 2009. V. 55. № 1. P. 131–141.
8. *Lee K. M., Ko Y.G., Shin D.H.* // Current Appl. Phys. 2011. № 4. P. S55–S59.
9. *Ly, G.H., Chen H., Gu W.C., et al.* // Current Appl. Phys. 2009. V. 9. № 2. P. 324–328.
10. *Bryuzgin E.V., Takahashi K., Navrotsky A V., et al.* // Prot. Metal. Phys. Chem. Surf. 2012. V. 48. № 2. P. 184–190.
11. *Xu Q., Yang Y., Wang X., et al.* // J. Membrane Sci. 2012. V. 415. P. 435–443.
12. *Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., et al.* // Prot. Met. 2008. V. 44. № 7. P. 704–709.
13. *Drelich J., Chibowski E., Meng D.D., Terpilowski K.* // Soft Matter. 2011. V. 7. № 21. P. 9804–9828.
14. *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.
15. *Ракоч А.Г., Дуб А.В., Гладкова А.А.* Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая нанотехнология. М.: Изд-во “Старая Басманная”, 2012. 496 с.
16. *Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Сергиенко В.И.* Композиционные многофункциональные покрытия на металлах и сплавах, формируемые плазменным электролитическим оксидированием. Владивосток: Дальнаука, 2013. 460 с
17. *Gruss L.L., McNeil W.* // Electrochem. Technol. 1963. V. 1. № 9–10. P. 283.
18. *Саакян Л.С., Ефремов А.П., Эпельфельд А.В. и др.* // Физ.-хим. механика материалов. 1987. № 6. С. 88–90.
19. *Wang Y., Jiang Z., Liu X., Yao Z.* // Applied Surface Science. 2009. V. 255. P. 8836–8840.
20. *Карпушенков С.А., Кулак А.И., Шукин Г.Л., Беланович А.Л.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 4. С. 387–392.
21. *Karpushenkov S.A., Shchukin G.L., Belanovich A.L., et al.* // J. Appl. Electrochem. 2010. V. 40. P. 365–374.
22. *Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А., Недозоров П.М., и др.* // Ж. прикл. химии. 2012. Т. 85. № 8. С. 1201–1207.
23. *Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А., Недозоров П.М., и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 1. С. 95–103.
24. *Руднев В.С., Устинов. А.Ю., Ваганов-Вилькинс А.А., и др.* // Ж. физ. химии. 2013. Т. 87. № 6. С. 1033–1039.
25. Патент РФ № 2483144 Способ получения композитных полимер-оксидных покрытий на вентиляльных металлах и их сплавах / Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А., Яровая Т.П., Недозоров П.М. / Оpub. 27.05.2013, Бюлл. № 15.
26. *Wang W., Lin C., Tang Z.G.* // J. Technol. (National Taiwan Univer. Sci. Techn.), 2010. V. 10. P. 65–67.
27. *Banus E.D., Ulla M.A., Miry E.E., et al.* // Applied Catal. A: General. 2011. V. 393. P. 9–16.
28. *Cebollada P.A.R., Bordejé E.G.* // Chem. Eng. J. 2009. V. 149. P. 447–454.
29. *Гордиенко П.С., Руднев В.С.* Электрохимическое формирование покрытий на алюминии и его сплавах при потенциалах искрения и пробоя. Владивосток: Дальнаука, 1999. 233 с.
30. *Павлов А.Д., Суховерхов С.В., Цветников А.К.* // Вестник ДВО РАН. 2011. № 5. С. 72–75.
31. *Лысенко А.Е., Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А.* // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 3. С. 25–29.
32. *Павлов А.Д., Суховерхов С.В., Цветников А.К.* // Вестник ДВО РАН. 2013. № 5. С. 39–43.