

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИИ И ТИТАНЕ, СФОРМИРОВАННЫХ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ С СИЛОКСАН-АКРИЛАТОМ И ЧАСТИЦАМИ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ, БОРА И АЛЮМИНИЯ

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

¹ Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток

² Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

Поступило в Редакцию 30 марта 2018 г.

Показана перспектива применения водных электролитов суспензий-эмульсий, содержащих силикат натрия, силоксан-акрилатную эмульсию и дисперсные частицы оксидов для направленного получения методом плазменно-электролитического оксидирования покрытий мультикомпонентного состава на титане и алюминии. Изучены процессы формирования, состав и строение покрытий в электролитах с дисперсными частицами размерами 1–4 мкм V_2O_5 , B_2O_3 или Al_2O_3 . Среднее содержание металлов и неметаллов дисперсных частиц в поверхностной части покрытий составляет ~1–2 ат%. Покрытия имеют развитую морфологию поверхности, содержат в поверхностной части до 50–73 ат% углерода.

Для формирования на поверхности вентильных металлов и сплавов (Al, Ti, Zr, Mg, Nb и др.) оксидных слоев нужного химического состава, строения и функционального назначения широко изучают возможности метода плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) [1–4]. Искровые и микродуговые электрические разряды, реализуемые в этом методе на границе раздела электрод|электролит, позволяют встраивать в растущее анодное оксидное покрытие компоненты электролита. В частности, исследуют применение для этих целей электролитов-суспензий: водных растворов солей с добавленными в них дисперсными частицами металлов и неметаллов, в том числе оксидов, полимеров, нанотрубок и др. [4–8]. В общем случае частицы могут быть либо включены в состав покрытий в неизменном состоянии, либо вступать при расплавлении или деградациии электрическими разрядами в высокотемпературные взаимодействия с компонентами матрицы. Встроенные дисперсные частицы или образованные на их основе соединения значительно расширяют диапазон характеристик и возможных областей применения ПЭО покрытий [4, 5].

Для повышения устойчивости в электролиты-суспензии дополнительно вводят поверхностно-активные

вещества [7, 8]. Одновременно сорбция ПАВ позволяет придать поверхности частиц нужный заряд, что важно не только для устойчивости электролитов, но и при электрохимических процессах.

Недавно показано, что для стабилизации в водном силикатном электролите частиц политетрафторэтилена (ПТФЭ) размерами ~ 1 мкм, а также частиц графита размерами ~ 50 мкм эффективно применение силоксан-акрилатной эмульсии [9–11]. Предложенные электролиты суспензии-эмульсии стабильны во времени, дисперсные частицы имеют отрицательный заряд, а сформированные на сплавах алюминия или титана анодные ПЭО покрытия содержат в своем составе ПТФЭ или графит.

Применение электролитов с добавленной в качестве эмульгатора силоксан-акрилатной эмульсией может быть перспективно для формирования методом ПЭО мультикомпонентных покрытий в электролитах с дисперсными частицами различных полимеров, а также оксидов, стекол, порошковых красок, металлов, способными сорбировать мицеллы силоксан-акрилатного сополимера на свою поверхность.

Цель данной работы — выяснить состав и строение ПЭО покрытий, формируемых на алюминии или

титане в силикатном электролите с добавленными силоксан-акрилатной эмульсией и дисперсными частицами V_2O_5 , B_2O_3 или Al_2O_3 .

Экспериментальная часть

Покрывают формировали на образцах из сплавов алюминия АМг5 и титана ВТ1-0 размером $20 \times 20 \times 0.5$ мм гальваностатически при эффективной плотности тока $5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ в течение 10 мин. В качестве источника тока применяли управляемый компьютером тиристорный агрегат ТЕР-4/460Н (Россия), работающий в однополярном режиме. После формирования покрытий образцы промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Электрохимическую обработку алюминиевых образцов выполняли в электролите, помещенном в стакан из термостойкого стекла. Противозлектрод — полая спираль из сплава никеля, через которую пропускали холодную водопроводную воду с целью охлаждения раствора. Температура электролита в процессе обработки не превышала 30°C .

Для приготовления электролита использовали дистиллированную воду и коммерческие реактивы марки х.ч. $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ и $NaOH$. В качестве эмульгатора применяли промышленную силоксан-акрилатную эмульсию марки КЭ 13-36 производства ООО «Астрохим» (Россия) (рис. 1). Использовали полученные механическим помолотом с последующим разделением на фракции порошки оксидов V_2O_5 , Al_2O_3 , B_2O_3 , средний размер частиц $\sim 1\text{--}4$ мкм.

Электролиты суспензии-эмульсии готовили в два этапа. Первоначально 100 мл силоксан-акрилатной эмульсии смешивали с заданным количеством порошка. Используя высокоскоростную ($13\,000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$) механическую мешалку, смесь перемешивали в течение 10 мин. Полученную смесь соединяли с 900 мл подготовленного водного раствора, содержащего $10.6 \text{ г } Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O + 2 \text{ г } NaOH$. Использовали концентрации порошков: $2 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} V_2O_5$, $5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} Al_2O_3$, $10 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} B_2O_3$. Концентрации в каждом случае подбирали экспериментально. Критерий выбора — отсутствие визуально видимого расслоения электролита в течение 1 сут наблюдения.

Толщину покрытий измеряли с помощью толщиномера ВТ-201 (Россия).

Снимки поверхности высокого разрешения получали на электронном сканирующем микроскопе Hitachi S-55009 (Япония). Используя приставку к микроско-

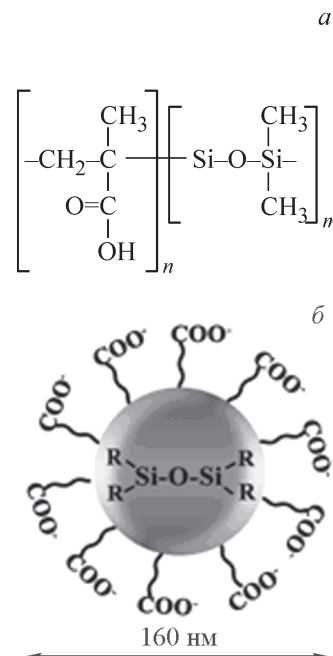


Рис. 1. Структурная формула силоксан-акрилатной эмульсии КЭ 13-36 производства ООО «Астрохим» (а) и строение мицеллы эмульсии в воде (б).

пу для энергодисперсионной спектроскопии Thermo scientific (США), определяли элементный состав отдельных участков поверхности. Глубина анализа ~ 1 мкм.

Усредненный элементный состав поверхностного слоя покрытий (анализ слоя толщиной ~ 2 мкм) 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 покрытий при сканировании площадок образцов размерами 300×200 мкм.

Состав поверхности покрытий с бором (слоя ~ 3 нм) определяли методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС). Рентгеноэлектронные спектры измерены на сверхвысоковакуумной установке фирмы Specs (Германия) с использованием 150-мм электростатического полусферического анализатора.

Рентгенограммы получали на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) в SiK_α -излучении. При выполнении рентгенофазового анализа использована программа поиска EVA с банком данных PDF-2.

Встраивание оксидов ванадия и бора из электролитов суспензий-эмульсий изучали при формировании ПЭО покрытий на сплаве алюминия. На рис. 2 пред-

ставлены зависимости напряжения на электродах от времени ведения процесса ПЭО. По величине конечного напряжения на электродах при завершении процесса получен ряд исходный электролит < исходный + эмульсия < исходный + эмульсия + $V_2O_5 \approx \approx$ исходный + эмульсия + B_2O_3 . По мере усложнения состава электролита и перехода от истинного раствора к раствору с добавкой эмульсии и далее к суспензии-эмульсии электрическое сопротивление системы возрастает. Одновременно в электролитах с дисперсными частицами увеличивается толщина покрытий (см. таблицу). Можно предположить, что электрическое сопротивление системы связано как с ростом толщины покрытий за счет встраивания компонентов электролита, так и с наличием в растворе объемных силоксан-акрилатных мицелл (рис. 1), а также относительно малоподвижных дисперсных частиц с сорбированными мицеллами. Последние могут не только сорбироваться на оксидные частицы, но и связывать силикатные полимеры, тем самым понижая концентрацию носителей тока и их подвижность в растворе.

Изменение состава и состояния электролита оказывает заметное влияние на морфологию ПЭО покрытий (рис. 3). Поверхность покрытий, сформированных в силикатно-щелочном электролите, выглядит как чередующиеся подъемы и впадины (рис. 3, а). При введении эмульсии геометрические размеры поднятий и впадин увеличиваются (рис. 3, б). Аналогичные изменения наблюдали для покрытий на сплаве алюминия при введении силоксан-акрилатной эмульсии в силикатный электролит и в работе [10]. Влияние эмульсии на морфологию поверхности подобно действию анионоактивных ПАВ [12, 13]. Дополнительно

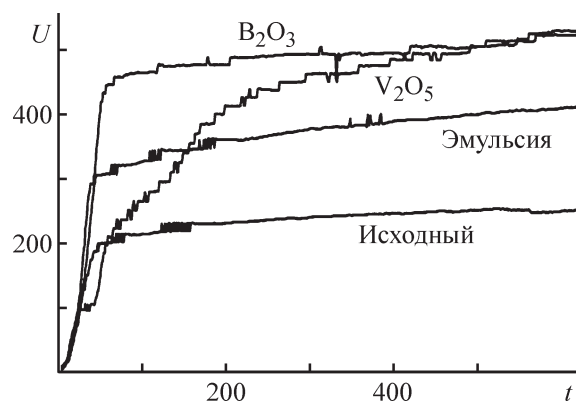


Рис. 2. Влияние состава электролита на зависимость напряжения U (В) на электродах от времени t (с) в процессе ПЭО сплава алюминия АМг 5.

ное введение в электролиты с эмульсией дисперсных частиц оксидов еще более увеличивает этот эффект (рис. 3, в, г). Последнее может быть связано как со встраиванием объемных частиц, что, по-видимому, является также причиной резкого роста толщины покрытий при переходе от электролита с эмульсией к электролиту суспензия-эмульсия, так и с ростом напряжения формирования при таком переходе (рис. 2) и, следовательно, с реализацией более мощных электрических разрядов.

Как следует из данных таблицы, введение эмульсии в исходный электролит в отсутствие дисперсных частиц приводит к увеличению толщины покрытий, росту содержания в них углерода и кремния. Последнее может быть связано с попаданием в состав покрытий эмульсии и продуктов деструкции эмуль-

Толщина и элементный состав покрытий по данным рентгеноспектрального микрозондового анализа

Электролит	Толщина и элементный состав покрытий, ат%								
	h , мкм	C	O	Al	Si	Na	V	B	Ti
Исходный (истинный раствор)	4	40.3	40.5	15.8	2.7	0.7	—	—	—
Исходный + эмульсия	9	44.8	38.4	12.5	3.7	0.6	—	—	—
Исходный + эмульсия + V_2O_5	54	64.6	25.5	0.4	6.4	0.5	2.6	—	—
Исходный* + эмульсия + B_2O_3	20	50.5	34.5	7.1	6.2	0.5	—	1.2	—
Исходный** + эмульсия + Al_2O_3	52	73.1	24.5	0.7	1.4	0.2	—	—	0.1

* Элементный состав измерен методом рентгеноэлектронной спектроскопии.

** Покрытие сформировано на титане.

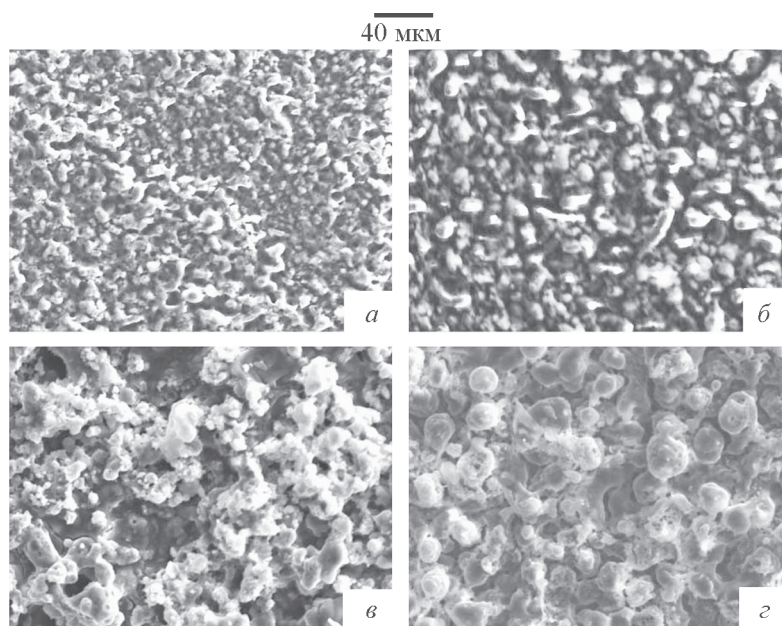


Рис. 3. Влияние состава электролита на морфологию поверхности покрытий на сплаве алюминия.

Электролит: *а* — исходный, *б* — исходный + эмульсия, *в* — исходный + эмульсия + V_2O_5 , *г* — исходный + эмульсия + B_2O_3 .

сии электрическими разрядами. Наличие заметных количеств углерода в поверхностном слое покрытий, сформированных в исходном силикатном электролите, отмечалось ранее [14, 15] и, по-видимому, является следствием наличия в щелочном растворе карбонатов из-за поглощения раствором углекислого газа из атмосферы.

Дополнительное введение в электролит совместно с эмульсией дисперсных частиц V_2O_5 и B_2O_3 приводит к заметному росту содержания в составе поверхностного слоя углерода (до 50–65 ат%), кремния (до 6.2–6.4 ат%) с одновременным уменьшением количества алюминия (до 0.4–7.1 ат%). Среднее по поверхности содержание бора и ванадия составляет соответственно 1.2 и 2.6 ат%, т. е. поверхностная часть покрытий построена преимущественно на основе компонентов электролита.

Данные, полученные на сканирующем электронном микроскопе с энергодисперсионной приставкой, показывают, что состав и рельеф поверхности покрытий с ванадием неоднороден, фрагментарен (рис. 4). На поверхности имеются участки двух типов *I* и *II*. Согласно данным энергодисперсионного анализа состав участков следующий (ат%) (усредненные данные для четырех исследованных участков):

I содержит 50.9 C, 34.9 O, 9.3 Si, 4.1 V;

II содержит 85.7 C, 11.8 O, 2 Si, 0.2 V.

Участки *II* состоят преимущественно из углерода, возможно, из продуктов деструкции свободной, не связанной с частицами оксида эмульсии. Участки *I* наряду с углеродом содержат заметные количества кислорода, кремния и до 4 ат% ванадия и, по-видимому, являются продуктами термотрансформаций под действием электрических разрядов конгломератов частицы оксида–мицеллы эмульсии–кремнезем.

Совместное присутствие ванадия и кремния в составе участков *I* подтверждает предположение, что наряду с мицеллами частицы оксидов сорбируют из электролита и силикат. Отметим, что ранее в покрытиях, сформированных методом ПЭО в силикатном электролите с дисперсными частицами ZrO_2 , также наблюдали участки, совместно содержащие цирконий и кремний, т. е. они также совместно осаждались на отдельные участки формируемых покрытий [16].

Усредненный по большой площади элементный состав покрытий, определенный с помощью энергодисперсионной приставки электронного сканирующего микроскопа (круг на рис. 4, *а*), следующий (ат%): 65 C, 25 O, 6 Si и 3 V. Этот результат хорошо согласуется с данными, полученными микрозондовым анализом (см. таблицу).

Сформированные покрытия, содержащие в поверхностной части соединения ванадия, могут представлять интерес для испытаний в качестве катализаторов.

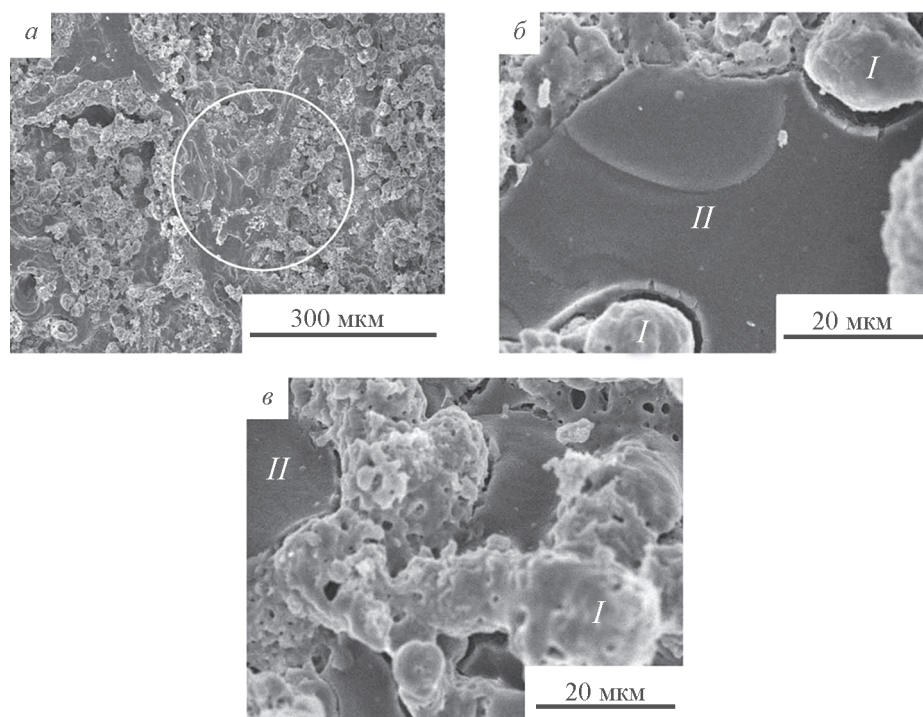


Рис. 4. Изображения поверхности покрытия, сформированного в электролите суспензия-эмульсия с оксидом ванадия (а), и отдельных фрагментов поверхности (б, в), полученные на электронном сканирующем микроскопе.

I и *II* — характерные фрагменты поверхности.

Как отмечено выше, морфология поверхности покрытий, сформированных в электролитах с силок-

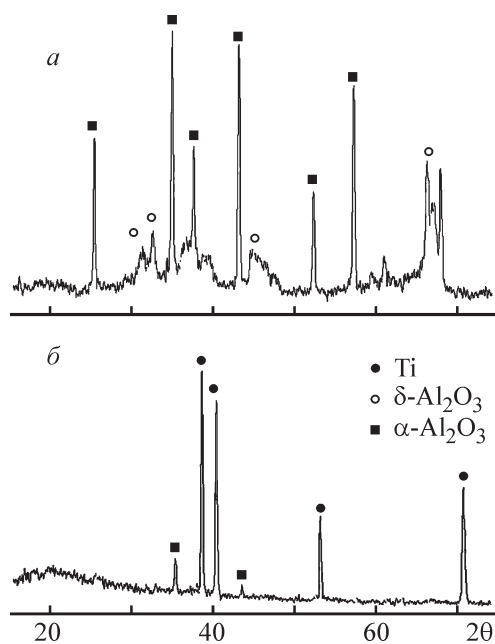


Рис. 5. Рентгенограммы порошка Al_2O_3 (а) и образца с Al-содержащим покрытием на титане (б).

2θ — угол Брэгга (град).

сан-акрилатной эмульсией и дисперсными частицами оксидов ванадия и бора, в целом подобна (рис. 3). В обоих случаях на поверхности присутствуют выступающие над плоскими участками фрагменты. Однако поверхность борсодержащих покрытий, очевидно вследствие низкой температуры плавления оксида бора, выглядит более оплавленной. Такие покрытия могут быть плотными, малопористыми и представлять интерес для испытаний в качестве защитных с противокоррозионными свойствами.

Похожие закономерности в составе и строении покрытий наблюдали и при ПЭО титана. В этом случае обработку вели в электролите суспензии-эмульсии с добавленными дисперсными частицами оксида алюминия (см. таблицу).

По данным рентгенофазового анализа материал V- и B-содержащих покрытий на сплаве алюминия рентгеноаморфен, т. е. вводимые в покрытия кристаллические частицы под действием электрических разрядов и вызываемых ими температур плавятся или подвергаются деструкции с последующим образованием аморфных продуктов. На рис. 5 представлена рентгенограмма покрытия, сформированного на титане в электролите с частицами Al_2O_3 . Фазовый состав вводимых частиц — δ - и α -фазы оксида алюминия.

На дифрактограмме покрытия присутствуют пики α -фазы (корунда), т. е. тугоплавкие частицы корунда встраиваются в покрытия частично в состоянии введения в электролит.

Выводы

Применение в качестве эмульгатора силоксан-акрилатной эмульсии перспективно для стабилизации в водном щелочном электролите для плазменно-электролитического оксидирования дисперсных частиц оксидов размерами около 1 мкм. Сформированные в таком электролите с дисперсными частицами оксидов ванадия, бора или алюминия методом плазменно-электролитического оксидирования покрытия на алюминии и титане содержат ванадий, бор или оксиды алюминия.

Частицы или материал частиц встраиваются в формируемые методом плазменно-электролитического оксидирования в таких электролитах покрытия, заметно изменяя архитектуру и состав поверхности. Морфология поверхности становится более развитой. Среднее содержание металлов и неметаллов дисперсных частиц в условиях эксперимента в поверхностной части покрытий составляет около 1–2.5 ат%. Исследованные более детально V-содержащие покрытия имеют фрагментарное строение поверхностной части покрытий. На поверхности чередуются участки, состоящие преимущественно из углерода, с участками, содержащими наряду с углеродом ванадий и кремний.

В целом полученные экспериментальные данные показывают, что применение электролитов суспензий-эмульсий перспективно для встраивания в покрытия плазменно-электролитического оксидирования различных по природе дисперсных частиц и полимеров.

Предложенная стратегия дает принципиальную возможность формировать покрытия определенного сложного состава, вводя в электролит суспензию-эмульсию одновременно несколько разных по природе дисперсных частиц, например, полимеры + оксиды и т. д. Такие покрытия могут представлять интерес в зависимости от природы вводимых частиц, их соотношения, состава и строения в качестве защитных, антифрикционных, для применения в катализе, в качестве магнитных материалов и др.

Работа частично поддержана грантом программы «Дальний Восток» № 18-3-034.

Список литературы

- [1] Jiang B. L., Wang Y. M. // Surface Engineering of Light Alloys / Ed. Hanshan Dong. Oxford: Word head Publishing Ltd, 2010. P. 110–183.
- [2] Vladimirov B. V., Krit B. L., Lyudin V. B. et al. // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2014. V. 50. N 3. P. 195–232.
- [3] Погребняк А. Д., Каверина А. Ш., Кылышканов М. К. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 1. С. 72–88 (Pogrebnyak A. D., Kaverina A. Sh., Kylyshkanov M. K. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2014. V. 50. N 1. P. 72–87).
- [4] Lu X., Mohedano M., Blawert C. et al. // Surf. Coat. Techn. 2016. V. 307. P. 1165–1182.
- [5] Malyshev V. N., Zorin K. M. // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 254. P. 1511–1516.
- [6] Karpuchenko S. A., Shchukin G. L., Belanovich A. L. et al. // J. Appl. Electrochem. 2010. V. 40. N 2. P. 365–374.
- [7] Wu X., Qin W., Guo Y., Xie Z. // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 254. N 20. P. 6395–6399.
- [8] Guo J., Wang L., Wang S. C. et al. // J. Mater. Sci. 2009. V. 44. P. 1998–2006.
- [9] Руднев В. С., Ваганов-Вилькинс А. А., Недозоров П. М. и др. // ЖПХ. 2012. Т. 85. № 8. С. 1201–1207 (Rudnev V. S., Vaganov-Vil'kins A. A., Nedozorov P. M. et al. // Russ. J. Appl. Chem.. 2012. V. 85. N 8. P. 1147–1152).
- [10] Руднев В. С., Ваганов-Вилькинс А. А., Недозоров П. М. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 1. С. 95–103 (Rudnev V. S., Vaganov-Vil'kins A. A., Nedozorov P. M. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2013. V. 49. N 1. P. 87–94).
- [11] Rudnev V. S., Vaganov-Vil'kins A. A., Yarovaya T. P., Pavlov A. D. // Surf. Coat. Techn. 2016. V. 307. P. 1249–1254.
- [12] Guo H., An M. // Thin Solid Films. 2006. V. 500. P. 186–189.
- [13] Guo J., Wang L. P., Wang S. C. et al. // J. Mater. Sci. 2009. V. 44. N 8. P. 1998–2006.
- [14] Вовна В. И., Гнеденков С. В., Гордиенко П. С. и др. // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 10. С. 1208–1211 (Vovna V. I., Gnedenkov S. V., Gordienko P. S. et al. // Russ. J. Electrochem. 1998. V. 34. N 10. P. 1090–1093).
- [15] 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 (Rudnev V. S., Vaganov-Vil'kins A. A., Ustinov A. Yu. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2011. V. 47. N 3. P. 330–338).
- [16] Matykina E., Arrabal R., Monfort F. et al. // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 255. N 5. P. 2830–2839.