

Д.В. МАШТАЛЯР, С.В. ГНЕДЕНКОВ, С.Л. СИНЕБРЮХОВ,  
И.М. ИМШИНЕЦКИЙ, В.М. БУЗНИК

## Формирование композиционных покрытий плазменным электролитическим оксидированием с использованием фторпарафинов

*Рассмотрен метод формирования защитных композиционных покрытий на магниевом сплаве с использованием плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) и фторуглеродных материалов. Полученные слои обладают защитными антикоррозионными и износостойкими свойствами: плотность тока коррозии снижается более чем на два порядка, а износ на порядок по сравнению с базовым ПЭО-покрытием. Установлено, что поверхности покрытий обладают гидрофобными свойствами: значения угла смачивания варьируют от 122 до 137° в зависимости от типа фторпарафина.*

*Ключевые слова: магниевые сплавы, защитные покрытия, плазменное электролитическое оксидирование, коррозия, фторполимеры, фторпарафины.*

**Formation of composite coatings by plasma electrolytic oxidation using fluoroparaffines.** D.V. MASHTALYAR<sup>1,2</sup>, S.V. GNEDENKOV<sup>1</sup>, S.L. SINEBRYUKHOV<sup>1</sup>, I.M. IMSHINETSIIY<sup>1</sup>, V.M. BUZNIK<sup>1,3</sup> (<sup>1</sup>Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, <sup>2</sup>Far Eastern Federal University, Vladivostok, <sup>3</sup>All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials, Moscow).

*Protective composite coatings formation method on a magnesium alloy using plasma electrolytic oxidation (PEO) and fluorocarbon materials has been considered. The composite coatings have protective anticorrosion and wear-resistant properties: the corrosion current density decreases by more than two orders of magnitude, and the wear decreases by an order of magnitude than the base PEO coating. It has been established that coatings of surface have hydrophobic properties. Values of the contact angle changed in the range from 122° up to 137°, depending on the fluorinated paraffin type.*

*Key words: magnesium alloys, protective coatings, plasma electrolytic oxidation, corrosion, fluoropolymers, fluoroparaffines.*

### Введение

В последние годы магниевые сплавы вызывают повышенный интерес, обусловленный такими физико-механическими свойствами этих материалов, как низкая плотность (1,35–1,85 г/см<sup>3</sup>), высокие значения удельной прочности и жесткости, теплопроводности и теплоемкости, способность поглощать энергию удара и уменьшать вибрацию.

---

\*МАШТАЛЯР Дмитрий Валерьевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, доцент (Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Дальневосточный федеральный университет, Владивосток), ГНЕДЕНКОВ Сергей Васильевич – член-корреспондент РАН, директор, СИНЕБРЮХОВ Сергей Леонидович – доктор химических наук, заместитель директора, ИМШИНЕЦКИЙ Игорь Михайлович – кандидат химических наук, научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), БУЗНИК Вячеслав Михайлович – академик РАН, главный научный сотрудник ИХ ДВО РАН, советник директора ВИАМ (Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва). \*E-mail: madiva@inbox.ru

Однако неудовлетворительные коррозионная стойкость и износостойкость существенно сдерживают применение магниевых сплавов в приборостроении, аэрокосмической, автомобильной, медицинской и других отраслях промышленности.

Плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) позволяет улучшить коррозионную стойкость магниевых сплавов путем формирования на их поверхности защитных покрытий [1, 2, 16]. Исследованию процессов ПЭО магниевых сплавов, влияния состава электролитов и параметров режимов плазменно-электролитической обработки на характеристики формируемых покрытий посвящено большое количество работ [4, 12, 17]. Поверхностные слои, полученные методом плазменного электролитического оксидирования, хорошо зарекомендовали себя в качестве основы для создания композиционных покрытий (КП) с фторполимерными материалами в составе [3, 5–9, 14], обладающих высокой химической стойкостью к различным агрессивным средам. Сочетание химической стойкости слоя, формируемого методом ПЭО, и химической инертности фторполимерных материалов обеспечивает композиционному полимерсодержащему покрытию высокие защитные свойства. Однако для надежной фиксации фторполимерного материала в морфологической структуре (порах, микродефектах) предварительно сформированного ПЭО-слоя требуется температурная обработка выше 250 °С [14–16], что не всегда приемлемо с точки зрения сохранения механических характеристик обрабатываемого магниевого сплава.

Перспективными для формирования композиционных покрытий на базе ПЭО-слоя материалами, не требующими высоких температур, являются фторпарафины, обладающие большой пластичностью, низкой температурой плавления и текучестью расплава [15]. Данные материалы в настоящее время используются для нанесения на скользящую поверхность лыж (или сноубордов) с целью улучшения их эксплуатационных характеристик и применяются в диапазоне температур от –22 до +10 °С, при различной влажности воздуха (40–90 %) и любой структуре снега.

## Материалы и методики экспериментов

Основой для формирования композиционного покрытия служил ПЭО-слой (базовое покрытие), предварительно нанесенный на образец из магниевого сплава МА8 (масс. %: Mn – 1,3–2,2; Se – 0,15–0,35; примеси до 0,3; Mg – остальное). Перед оксидированием для стандартизации поверхности образцы механически обрабатывали шлифовальной бумагой различной зернистости (600, 800, 1200), промывали дистиллированной водой и обезжиривали спиртом. ПЭО-покрытия формировали в силикатно-фторидном электролите ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 15 г/л; NaF – 5 г/л) на установке плазменного электролитического оксидирования, оснащенной автоматизированной системой управления и контроля, а также соответствующим программным обеспечением. В качестве источника тока использовался реверсивный тиристорный агрегат. Все образцы были обработаны в двухстадийном биполярном режиме ПЭО. Частота поляризующих импульсов составляла 300 Гц, коэффициент заполнения – 50 %. На первой стадии анодная составляющая фиксировалась гальваностатически при плотности тока 0,5 А/см<sup>2</sup>, катодная фаза – потенциостатически на уровне –30 В. Длительность первой стадии ПЭО составляла 200 с, анодное напряжение при этом достигало 300 В. Во время второй стадии в течение 600 с анодная фаза изменялась потенциодинамически от 300 до 200 В, а катодная от –30 до –10 В. В процессе оксидирования температура электролита поддерживалась на уровне 25 °С с помощью chillera Smart H150-3000 (фирмы LabTech Group, UK).

Для получения композиционного покрытия в данной работе использованы фторпарафины – перфторированные порошки-ускорители (ППУ), разработанные ООО «Гало-Полимер Кирово-Чепецк». Фторпарафины представляли собой агломерированные частицы, состоящие из смеси перфторалканов с различной длиной углеродной цепи. Для формирования композиционного покрытия на поверхности ПЭО-слоя использовали три

выпускаемых промышленностью фторпарафина: ППУ-90, ППУ-110, ППУ-180 (цифра в обозначении указывает на температуру плавления). В зависимости от применяемого материала полученные композиционные покрытия обозначены далее по тексту соответственно КП-90, КП-110 и КП-180.

Фторпарафины наносили на прогретую поверхность образца с ПЭО-покрытием до полного расплавления, затем материал равномерно распределяли по поверхности методом центрифугирования (spin-coating) при скорости вращения 200 об/мин в течение 2–3 с. Температура нагрева образца была выбрана 83–85 °С для ППУ-90, 113–115 °С для ППУ-110 и 183–185 °С для ППУ-180.

Толщину сформированных композиционных слоев измеряли с помощью вихретокового толщиномера ВТ-201 (ООО «КИД», Россия).

Морфологию и микрорельеф поверхности исследовали методом оптического поверхностного профилирования OSP370 с использованием прибора, установленного на рабочей станции М370 (Princeton Applied Research, США). Анализ данных выполнен с применением программного обеспечения Gwyddion 2.45.

Электрохимические измерения композиционных покрытий проводили с помощью электрохимической системы VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США) в трех-электродной ячейке при комнатной температуре в 3%-м растворе хлорида натрия. Противоэлектродом служила покрытая платиной ниобиевая сетка, электродом сравнения – насыщенный каломельный электрод. Рабочая площадь образца составляла 1 см<sup>2</sup>. Для установления потенциала коррозии  $E_c$  перед началом электрохимических измерений образцы выдерживали в растворе в течение 30 мин. Потенциодинамические измерения проводили со скоростью развертки 1 мВ/с при напряжении  $E_c$  от –0,15 до +0,5 В.

Экспериментальная зависимость плотности тока  $I$  от потенциала  $E$  была описана методом Левенберга–Марквардта (LEV) [10, 13] согласно уравнению (1):

$$I = I_c \left( 10^{\frac{E-E_c}{\beta_a}} + 10^{\frac{E-E_c}{\beta_c}} \right), \quad (1)$$

где  $I_c$  – плотность тока коррозии,  $E_c$  – потенциал коррозии,  $\beta_a$  и  $\beta_c$  – углы наклона катодного и анодного участков поляризационной кривой.

Поляризационное сопротивление  $R_p$  было определено в отдельном эксперименте при потенциодинамической поляризации образца в области потенциалов  $\Delta E = E_c \pm 20$  мВ со скоростью развертки 0,167 мВ/с, в которой наблюдается линейная зависимость  $I = f(E)$ . Значение  $R_p$  рассчитывалось по формуле (2):

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I}. \quad (2)$$

Трибологические испытания выполнены на автоматизированной машине трения Tribometer (CSM Instruments, Швейцария) по схеме испытания «шар–диск». В качестве контртела служил шар диаметром 10 мм из нитрида кремния. Все исследования проводили в режиме сухого трения при температуре 25 °С и нагрузке  $F_n$ , равной 10 Н. Линейная скорость вращения составляла 50 мм/с. Эксперимент останавливался в момент протирания покрытия до металлической подложки. Площадь поперечного сечения  $S$  дорожки износа после трибологических испытаний оценивали с помощью прецизионного контактного профилометра MetekSurtronic 25. Износ материала  $W$  рассчитывали с использованием нормирования потери объема образца  $\Delta V_{\text{обр}}$  при испытании на величины пробега  $L$  и приложенной нагрузки  $P$ :  $W = \Delta V_{\text{обр}} / (L \cdot F_n)$ . Потеря объема образца  $\Delta V_{\text{обр}} = S \cdot l$ , где  $l$  – длина бороздки,  $S$  – площадь сечения бороздки износа.

Гидрофобные свойства полученных композиционных покрытий определяли путем измерения краевого угла сидячей капли, наносимой на исследуемую поверхность при помощи прибора DSA100 (Krüss GmbH, Germany) с комплектом соответствующего программного обеспечения. В качестве тестовой жидкости для измерения краевого угла

использовали деионизированную воду. Объем капли составлял 2 мкл. При расчете краевого угла применялся метод Юнга–Лапласа [11], который позволяет аппроксимировать контур капли эллипсом, поскольку форма капли изменяется под влиянием ее собственного веса. Для обеспечения достоверности получаемых экспериментальных данных для каждого образца использовалось среднее значение не менее 10 измерений краевого угла капли на различных участках поверхности образца.

## Результаты и обсуждение

Анализ шероховатости поверхности (рис. 1) и характеристических параметров, представленных в табл. 1, позволил установить, что наличие фторпарафинов на поверхности ПЭО-слоя приводит к увеличению шероховатости композиционного покрытия в целом независимо от используемого фторуглеродного материала. Этот факт обусловлен тем, что в процессе центрифугирования большая часть фторпарафина в результате высокой вязкости расплава распределяется неравномерно по поверхности гетерогенного слоя,

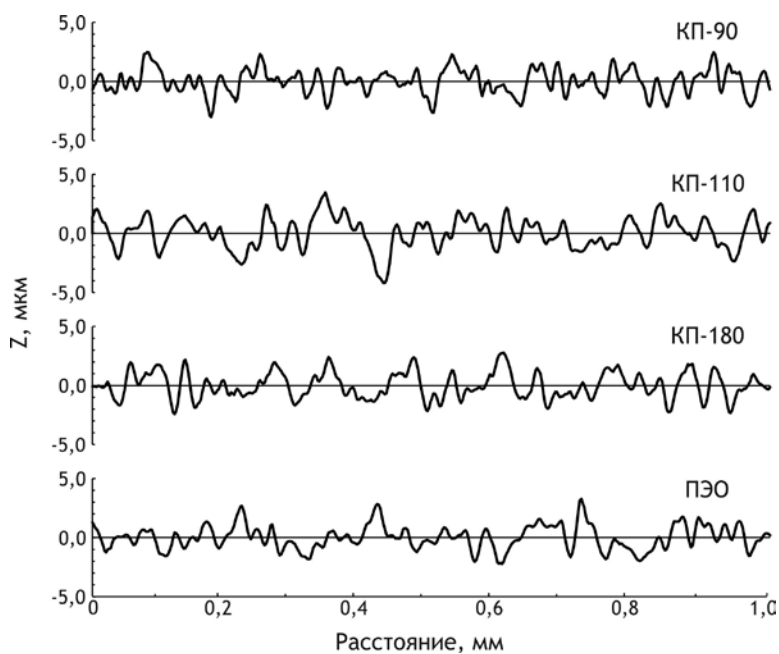


Рис. 1. Типичные профили рельефа поверхности исследуемых образцов

о чем свидетельствует увеличение параметров шероховатости:  $R_t$  (абсолютного значения разности амплитуд между самым высоким пиком и самой низкой впадиной),  $R_a$  (среднего арифметического отклонения профиля) и  $R_z$  (высоты неровностей профиля по 10 точкам), а также реальной площади поверхности. Часть расплавленного фторпарафина проникает в поры и заполняет их. Прирост толщины покрытия по отношению к базовому ПЭО-слою составляет 5,4 мкм (табл. 1).

Электрохимические свойства формируемых покрытий исследованы методами потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии. Анализ поляризационных кривых (рис. 2) свидетельствует об улучшении антикоррозионных свойств композиционных покрытий с фторпарафинами по отношению к базовому ПЭО-слою. Для всех образцов с композиционными покрытиями наблюдается увеличение потенциала коррозии  $E_c$ , уменьшение плотности тока коррозии  $I_c$  и увеличение поляризационного сопротивления  $R_p$  (табл. 2) в сравнении с базовым ПЭО-слоем. Согласно

Таблица 1

**Параметры шероховатости поверхности базового ПЭО-слоя  
и композиционных покрытий, полученных с использованием  
различных фторпарафинов**

Параметр	ПЭО-покрытие	КП-90	КП-110	КП-180
Толщина, мкм	24 ± 2	28,8 ± 1,3	31 ± 3	29 ± 2
$R_a$ , мкм	0,71 ± 0,11	0,92 ± 0,12	0,93 ± 0,14	0,96 ± 0,14
$R_z$ , мкм	3,9 ± 0,8	4,9 ± 0,5	4,6 ± 0,7	4,9 ± 0,7
$R_t$ , мкм	4,9 ± 0,9	6,2 ± 0,8	6,0 ± 1,3	6,9 ± 0,9
$S_{real}/S_{pr}$	1,016	1,030	1,021	1,020

Примечание.  $R_a$  – среднее арифметическое отклонение профиля,  $R_z$  – высота неровностей профиля по 10 точкам,  $R_t$  – абсолютное значение разности амплитуд между самым высоким пиком и самой низкой впадиной,  $S_{real}/S_{pr}$  – отношение рассчитанной реальной площади поверхности к площади ее ортогональной проекции.

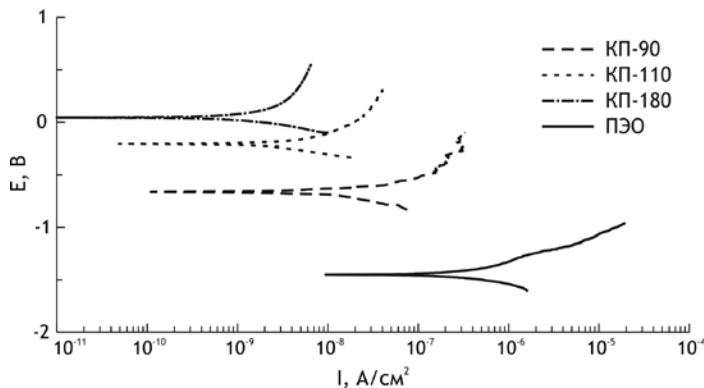


Рис. 2. Поляризационные кривые для образцов из магниевого сплава МА8 с ПЭО-покрытием и композиционными покрытиями

Таблица 2

**Основные коррозионные характеристики образцов  
из магниевого сплава МА8 с покрытиями**

Вид покрытия	$R_p$ , Ом·см <sup>2</sup>	$I_c$ , А/см <sup>2</sup>	$E_c$ , В (х.с.э.)
ПЭО-покрытие	$1,03 \cdot 10^5$	$6,7 \cdot 10^{-7}$	-1,45
КП-90	$1,7 \cdot 10^6$	$3,9 \cdot 10^{-8}$	-0,66
КП-110	$9,4 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	-0,21
КП-180	$2,9 \cdot 10^7$	$3,8 \cdot 10^{-9}$	0,14

полученным данным наилучшими коррозионными параметрами обладает покрытие КП-180, для которого плотность тока коррозии снизилась на 2 порядка по отношению к ПЭО-покрытию.

Анализ данных скретч-тестирования подтверждает положительное влияние фторпарафинов, находящихся в составе композиционного покрытия, на его механические свойства (табл. 3). Экспериментально зафиксировано увеличение нагрузки ( $L_{c2}$ ), при котором наблюдается нарушение адгезионной прочности покрытия, а также увеличение нагрузки ( $L_{c3}$ ), при котором происходит процарапывание покрытия до подложки (пластическое истирание пленки до металла) по сравнению с базовым ПЭО-покрытием. Значения  $L_{c2}$  и  $L_{c3}$  для всех композиционных покрытий почти одинаковы. Небольшое различие

Таблица 3  
**Механические характеристики покрытий, определенные методом скретч-тестирования**

Вид покрытия	$L_{C2}$ , Н	$L_{C3}$ , Н
ПЭО-покрытие	$8,4 \pm 0,9$	$11,0 \pm 1,5$
КП-90	$11 \pm 3$	$12,6 \pm 1,0$
КП-110	$10,3 \pm 1,6$	$12,6 \pm 0,6$
КП-180	$10,2 \pm 0,4$	$11,3 \pm 0,3$

износ основного ПЭО-слоя (рис. 3). Для всех образцов с композиционными покрытиями наблюдается монотонное истирание с увеличением коэффициента трения в конце эксперимента. Образцы с покрытиями КП-110 и КП-180 имеют практически одинаковую зависимость коэффициента трения от количества оборотов. На протяжении всего процесса истирания идет плавное увеличение коэффициента трения в диапазоне 0,1–0,2 и резкий его подъем в конце эксперимента до 0,4. Наилучшей износостойкостью обладают композиционные покрытия, полученные с использованием фторпарафинов ППУ-110 и ППУ-180. Значения износа для таких покрытий почти на 2 порядка меньше, чем для ПЭО-слоя.

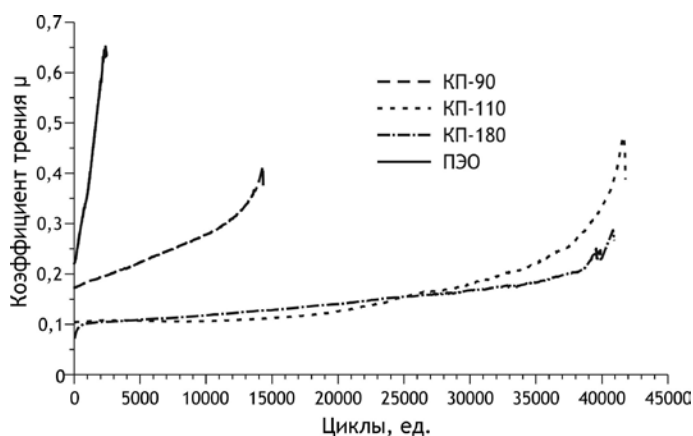


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения от количества оборотов для образцов с ПЭО-покрытием и с композиционными покрытиями, полученными нанесением различных фторпарафинов на базовый слой

Таблица 4  
**Трибологические характеристики образцов с покрытиями**

Вид покрытия	Износ, $\text{мм}^3/(\text{Н} \times \text{м})$	Количество циклов до истирания покрытия
ПЭО-покрытие	$1,7 \cdot 10^{-3}$	2457
КП-90	$1,5 \cdot 10^{-4}$	14 377
КП-110	$8,2 \cdot 10^{-5}$	41 652
КП-180	$8,5 \cdot 10^{-5}$	40 560

Оценка смачиваемости водой поверхности композиционных покрытий, полученных с использованием различных фторпарафинов, выявила наличие у них гидрофобных свойств (табл. 5), в отличие от гидрофильного базового ПЭО-покрытия. О гидрофобных свойствах поверхности ПЭО-покрытия с фторпарафиновым слоем свидетельствует увеличение значений краевого угла от 37 до 122–137° в зависимости от используемого материала.

Максимальное значение краевого угла ( $137^\circ$ ) наблюдается для КП-90, фторпарафина которого обеспечивают, вероятно, минимальную поверхностную энергию.

### Заключение

Предложен способ формирования композиционных покрытий на поверхности магниевых сплавов путем формирования базового слоя методом плазменного электролитического окисливания и последующего нанесения на него фторпарафинов.

Слои, полученные с использованием фторпарафина ППУ-180, снижают плотность тока коррозии на 2 порядка, а износ – на порядок по сравнению с базовым ПЭО-покрытием. Сформированные композиционные покрытия существенно улучшают трибологические характеристики изделий из магниевого сплава МА8. Внедрение фторпарафина в состав покрытий позволяет придавать поверхности гидрофобные свойства, обеспечивая высокие значения контактного угла (от  $122$  до  $137^\circ$  в зависимости от типа фторпарафина).

Фторпарафины могут быть рекомендованы для формирования защитных многофункциональных покрытий с целью увеличения срока эксплуатации магниевых сплавов при их непродолжительном контакте с коррозионной средой.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Сергиенко В.И. Композиционные многофункциональные покрытия на металлах и сплавах, формируемые плазменным электролитическим окисливанием. Владивосток: Дальнаука, 2013. 460 с.
2. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. В 2 т. Т 2. М.: Техносфера, 2011. 512 с.
3. Arrabal R., Mota J.M., Criado A., Pardo A., Mohedano M., Matykina E. Assessment of duplex coating combining plasma electrolytic oxidation and polymer layer on AZ31 magnesium alloy // Surf. Coat. Technol. 2012. Vol. 206, N 22. P. 4692–4703.
4. Blawert C., Sah S.P., Scharnagl N., Kannan M.B. Plasma electrolytic oxidation/micro-arc oxidation of magnesium and its alloys // Surface modification of magnesium and its alloys for biomedical applications. Vol. 2: Modification and coating techniques. Cambridge: Woodhead Publ., 2015. P. 193–234.
5. Castellanos A., Altube A., Vega J.M., Garcia-Lecina E., Diez J.A., Grande H.J. Effect of different post-treatments on the corrosion resistance and tribological properties of AZ91D magnesium alloy coated PEO // Surf. Coat. Technol. 2015. Vol. 278. P. 99–107.
6. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M. Composite fluoropolymer coatings on Mg alloys formed by plasma electrolytic oxidation in combination with electrophoretic deposition // Surf. Coat. Technol. 2015. Vol. 283. P. 347–352.
7. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M. Electrochemical and tribological properties of protective composite coatings on Mg-alloy MA8, formed by plasma electrolytic oxidation and electrophoresis precipitation methods // Tsvetnye Metally. 2015. N 7. P. 55–61.
8. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M., Gnedenkov A.S., Samokhin A.V., Tsvetkov Y.V. Protective composite coatings obtained by plasma electrolytic oxidation on magnesium alloy MA8 // Vacuum. 2015. Vol. 120, pt. B. P. 107–114.
9. Guo J., Wang L., Wang S.C., Liang J., Xue Q., Yan F. Preparation and performance of a novel multifunctional plasma electrolytic oxidation composite coating formed on magnesium alloy // J. Materials Sci. 2009. Vol. 44, N 8. P. 1998–2006.
10. Levenberg K. A method for the solution of certain non-linear problems in least squares // Quarterly Appl. Mathematics. 1944. P. 164–168. – <https://cs.uwaterloo.ca/~y328yu/classics/levenberg.pdf> (дата обращения: 13.02.2018).
11. Li D., Neumann A.W. Contact angles on hydrophobic solid surfaces and their interpretation // J. Colloid and Interface Science. 1992. Vol. 148, N 1. P. 190–200.

Таблица 5  
Значения краевого угла для образцов с различными видами покрытий

Вид покрытия	Краевой угол, град
ПЭО-покрытие	$37 \pm 2$
КП-90	$137 \pm 4$
КП-110	$126 \pm 5$
КП-180	$122 \pm 3$

12. Lu X., Mohedano M., Blawert C., Matykina E., Arrabal R., Kainer K.U., Zheludkevich M.L. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review // *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 307. P. 1165–1182.
13. Marquardt D.W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters // *J. Society for Industrial and Appl. Math.* 1963. Vol. 11, N 2. P. 431–441.
14. Martini C., Ceschini L., Tarterini F., Paillard J.M., Curran J.A. PEO layers obtained from mixed aluminate-phosphate baths on Ti-6Al-4V: Dry sliding behaviour and influence of a PTFE topcoat // *Wear.* 2010. Vol. 269, N 11–12. P. 747–756.
15. Nefedov N.I., Khaskov M.A., Petrova A.P., Bouznik V.M. Study of the thermal properties of fluorinated paraffins and hydrophobic coatings on their base // *Proceedings of VIAM.* 2017. N 2. P. 11–11.
16. Walsh F.C., Low C.T.J., Wood R.J.K., Stevens K.T., Archer J., Poeton A.R., Ryder A. Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys // *Transactions of the IMF.* 2009. Vol. 87, N 3. P. 122–135.
17. Weiping L., Liqun Z., Yihong L. Electrochemical oxidation characteristic of AZ91D magnesium alloy under the action of silica sol // *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 201, N 3–4. P. 1085–1092.