

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный  
исследовательский технический университет имени К.И.Сатпаева»

Горно-металлургический институт имени О. А. Байконурова  
Кафедра «Материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика»

Жакаева Амина Бахытжановна

Исследование покрытий, полученных путем плазменного электролитического  
оксидирования на магниевые сплавы

## **ДИПЛОМНАЯ РАБОТА**

Образовательная программа  
6B07109 – Инженерная физика и материаловедение

Алматы 2024

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный  
исследовательский технический университет имени К.И.Сатпаева»

Горно-металлургический институт имени О. А. Байконурова

Кафедра «Материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика»

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ  
НАО «КазНТУ им.К.И.Сатпаева»  
Горно-металлургический институт  
им. О.А. Байконурова

ДОПУЩЕНА К ЗАЩИТЕ  
Заведующий кафедрой «МНиИФ»  
PhD  
К. К. Кудайбергенов  
«13» мае 2024 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

На тему: «Исследование покрытий, полученных путем плазменного  
электролитического оксидирования на магниевые сплавы»

Образовательная программа  
6B07109 – Инженерная физика и материаловедение

Выполнила

Жакаева Амина

Рецензент  
PhD, старший преподаватель  
Толепов Ж. К.

«10» мае 2024 г.



Научный руководитель  
К. т. н., Асоц. профессор  
Какимов У. К.

«3» мае 2024 г.

Алматы 2024

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный  
исследовательский технический университет имени К.И.Сатпаева»

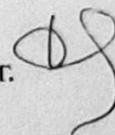
Горно-металлургический институт имени О. А. Байконурова  
Кафедра «Материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика»  
Специальность 6В07109 – Инженерная физика и материаловедение

**УТВЕРЖДАЮ**

Заведующий кафедрой «МНИИФ»  
PhD

К. К. Кудайбергенов

«13» мел 2024 г.



**ЗАДАНИЕ**

**на выполнение дипломной работы**

Обучающемуся: Жакаевой Амине Бахытжановне

Тема: Исследование покрытий, полученных путем плазменного  
электролитического оксидирования на магниевые сплавы

Утверждена приказом № 548-П/О от «4» декабря 2023 г.

Срок сдачи законченной работы «13» мел 2024 г.

Исходные данные к дипломной работе: для проведения исследования  
плазменного электролитического оксидирования были подготовлены образцы  
магниевого сплава AM50 и электролит на водной основе, состоящий из  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и  
KOH.

Перечень подлежащих разработке в дипломном проекте вопросов:

- а) ПЭО магниевых образцов с добавками различных частиц
- б) Характеризация ПЭО покрытия

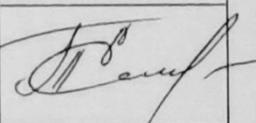
Рекомендуемая основная литература:

- 1 R. O. Hussein, D. O. Northwood, X. Nie, The effect of processing parameters and substrate composition on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloys. Surf. Coat. Technol., 237 (2013), pp. 357-368
- 2 R. O. Hussein, D. O. Northwood, X. Nie, The influence of pulse timing and current mode on the microstructure and corrosion behavior of a plasma electrolytic oxidation (PEO) coated AM60B magnesium alloy. Journal of Alloys and Compounds, (2012), 541, 41-48

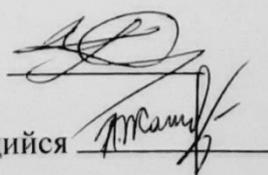
**ГРАФИК**  
подготовки дипломной работы (проекта)

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Литературный обзор	01.02.2024	
Основная часть	01.03.2024	
Специальная часть	01.04.2024	

**Подписи**  
консультантов и норм контролера на законченную дипломную работу  
(проект) с указанием относящихся к ним разделов работы (проекта)

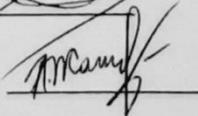
Наименования разделов	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Нормоконтролер	Магистр технических наук, ассистент кафедры «МНИИФ» Т. Е. Етиш	13/05/24	

Научный руководитель



Какимов У.К.

Задание принял к исполнению обучающийся



Жакаева А. Б.

Дата

«13» мая 2024г

**ОТЗЫВ**  
**НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ**

на дипломную работу

Жакаева Амина Бахытжановна

6B07109 – Инженерная физика и материаловедение

Тема: «Исследование покрытий, полученных путем плазменного электролитического оксидирования на магниевые сплавы»

Дипломная работа студента посвящена исследованию покрытий, полученных путем плазменного электролитического оксидирования на магниевые сплавы. Автором представлено комплексное изучение данной темы, раскрывающее суть процессов формирования покрытий и их характеристик.

В ходе работы использовались современные методы анализа, включая сканирующую электронную микроскопию, рентгеноструктурный анализ, энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию, также была проведена оценка механических свойств с помощью испытаний на износ на трибометре.,

Анализ полученных результатов представляет собой сравнительное исследование различных образцов, подвергнутых плазменно-электролитическому оксидированию с добавлением различных частиц оксида железа. В заключении автор аргументированно обобщает основные выводы и особенности применения нанопорошка в процессе плазменного электролитического оксидирования.

Дипломная работа Жакаева А.Б. соответствует всем требованиям и заслуживает согласно рейтинговой системе - 95 баллов (А) оценки «отлично» за актуальность темы, научную значимость и качество выполнения исследования. В соответствии с критериями оценки, автор заслуживает присвоения степени бакалавра материаловедения по специальности 6B07109 – Инженерная физика и материаловедение.

Руководитель дипломной работы

Ассоц. профессор, к.т.н.



Какимов У.К.

Дата 10.05.2024

## РЕЦЕНЗИЯ

На дипломную работу

Жакаева Амина Бахытжановна

6B07109 – Инженерная физика и материаловедение

На тему: Исследование покрытий, полученных путем плазменного электролитического оксидирования на магниевые сплавы

### ЗАМЕЧАНИЯ К РАБОТЕ

Дипломная работа студента посвящена исследованию покрытий, сформированных методом плазменного электролитического оксидирования на магниевых сплавах, и включает три основных раздела, в которых представлен анализ данной темы, подробно раскрывающий процессы образования покрытий и их свойства.

В ходе исследования были применены современные аналитические методы, такие как сканирующая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, а также проведены испытания на износ с использованием трибометра для оценки механических свойств.

Анализ полученных данных представляет собой сравнительное исследование различных образцов, подвергнутых плазменно-электролитическому оксидированию с добавлением оксида железа. В заключении автор предоставляет основные выводы и описывает применение нанопорошков в процессе плазменного электролитического оксидирования.

### Оценка работы

Дипломная работа Жакаевой Амины Бахытжановны полностью соответствует необходимым стандартам и рекомендуется для защиты. Она заслуживает оценки 95% (отлично) и рекомендуется к присвоению степени бакалавра по специальности «Инженерная физика и материаловедение».

Рецензент

Доктор PhD, старший преподаватель

КазНТУ им. аль-Фараби

*Ж.К. Толепов* Толепов Ж.К.

«*Толепов*» 2024 г.



## АҢДАТПА

Дипломдық жұмыс магний қорытпаларында плазмалық электролиттік тотығу арқылы алынған жабындарды зерттеуге арналған. Жұмыста олардың коррозияға төзімділігі мен механикалық қасиеттерін жақсарту мақсатында электролит құрамына қосымша бөлшектерді енгізу арқылы АМ50 магний қорытпасында жабындарды алу аясында плазманың электролиттік тотығу процесі егжей-тегжейлі зерттелді.

Зерттеу әдістемесі сканерлеуші электронды микроскопия, рентгендік дифракциялық талдау, энергетикалық дисперсиялық рентгендік спектроскопия сияқты әртүрлі аналитикалық әдістерді пайдалана отырып, алынған жабындардың микроқұрылымын талдауды, сондай-ақ олардың механикалық қасиеттерін тозу сынақтары арқылы бағалауды қамтиды. трибометр.

Эксперименттік нәтижелер жабын түзілу процестерін терең түсінуге, сондай-ақ олардың құрылымдарын талдауға мүмкіндік берді. Бұл зерттеулер авиация, автомобиль, медициналық технологиялар және энергетика сияқты әртүрлі өнеркәсіптік және ғылыми қолданбаларда олардың беріктігі мен тиімділігін арттыру үшін магний қорытпаларын өңдеудің жаңа әдістерін әзірлеу үшін пайдалы болуы мүмкін.

## АННОТАЦИЯ

Дипломная работа посвящена исследованию покрытий, полученных путем плазменного электролитического оксидирования на магниевом сплаве AM50. В работе был изучен детальный процесс плазменного электролитического оксидирования в контексте получения покрытий на магниевом сплаве AM50 с помощью введения дополнительных частиц в состав электролита, с целью улучшения их коррозионной стойкости и механических свойств.

Методология исследования включает в себя анализ микроструктуры полученных покрытий с использованием различных методов анализа, таких как проведение сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, а также оценку их механических свойств с помощью испытаний на износ на трибометре.

Результаты экспериментов позволили получить глубокое понимание процессов формирования покрытий, а также анализировать их структуры. Данные исследования могут быть полезны для разработки новых методов обработки магниевых сплавов с целью повышения их долговечности и эффективности в различных промышленных и научных приложениях, таких как авиационная и автомобильная промышленность, медицинская техника и энергетика.

## ANNOTATION

The thesis is devoted to the study of coatings obtained by plasma electrolytic oxidation on magnesium alloys. The work studied the detailed process of plasma electrolytic oxidation in the context of producing coatings on AM50 magnesium alloy by introducing additional particles into the electrolyte composition in order to improve their corrosion resistance and mechanical properties.

The research methodology includes analysis of the microstructure of the resulting coatings using various analytical methods, such as scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis, energy-dispersive X-ray spectroscopy, as well as assessment of their mechanical properties using wear tests on a tribometer.

The experimental results allowed us to gain a deep understanding of the processes of coating formation, as well as analyze their structures. These studies can be useful for the development of new methods for processing magnesium alloys to improve their durability and efficiency in various industrial and scientific applications, such as aviation, automotive, medical technology and energy.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	9
1 Литературный обзор.....	10
1.1 Современные тенденции исследования плазменного электролитического оксидирования.....	10
1.2 Анализ структуры и свойств магниевого сплава AM50.....	11
1.3 Процесс плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО).....	13
2 Экспериментальная часть.....	18
2.1 Подготовка образца к исследованию.....	18
2.2 Сканирующая электронная микроскопия.....	19
2.3 Рентгеноструктурный анализ.....	20
2.4 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия.....	22
2.5 Испытания на трибометре.....	23
3 Результаты и обсуждение.....	24
3.1 Исследование морфологии методом сканирующей электронной микроскопии.....	24
3.2 Исследование структурных характеристик методом рентгеновской спектроскопии.....	25
3.3 Оценка химического состава покрытий с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.....	27
3.4 Исследование износа материала методом испытаний на трибометре.....	31
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	34
ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ.....	35
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	36

## ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) привлекло значительное внимание как со стороны исследователей, так и промышленников, благодаря его уникальным свойствам и разнообразным применениям в области модификации поверхности материалов. Особый интерес вызывает его использование для обработки магниевых сплавов, широко применяемых в авиационной, автомобильной и медицинской промышленности за счет их легкости и прочности. Разработка эффективных методов обработки поверхности с помощью ПЭО обещает существенное улучшение защиты от коррозии и механических характеристик материала, делая эту технологию важной в области материаловедения.

**Актуальность** этой работы обусловлена тем, что магниевые сплавы, несмотря на свои преимущества, ограничены высокой реакционной способностью поверхности к агрессивным средам, что приводит к быстрой коррозии и образованию нежелательных продуктов разложения. В настоящее время активно исследуются методы улучшения защитных свойств магниевых сплавов, включая плазменное электролитическое оксидирование, которое позволяет создавать прочные оксидные покрытия на поверхности сплавов с уникальными свойствами. Поэтому разработка методов защиты и улучшения свойств магниевых сплавов, особенно с применением ПЭО, является актуальной исследовательской задачей.

**Целью** данной дипломной работы является исследование процесса плазменного электролитического оксидирования на магниевых сплавах.

## 1 Литературный обзор

### 1.1 Современные тенденции исследования плазменного электролитического оксидирования

История плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) насчитывает множество этапов развития. Впервые этот процесс был упомянут в работе Слугинова [1], который в 1880-х годах изучал поведение металлических электродов в водных электролитах под высоким напряжением. С течением времени, все больше исследователей в России и Германии углублялись в изучение возможностей использования поверхностных разрядов для осаждения оксидов на различные металлы [2-3], что привело к первым промышленным применениям в данной области [4-5]. В последующие десятилетия, в 1990-х годах, интерес к этой теме расширился научным сообществом в США и Китае [6-9]. По мере приближения к 2000 годам, Ерохин и его коллеги представили обзор плазменной электролитической обработки как новую технологию поверхностной инженерии [10], охватывающую разнообразные методы плазменного электролитического осаждения.

ПЭО — это процесс анодирования, который используют для создания керамических покрытий на легких металлах, таких как алюминий, магний, титан и их сплавы [11-13]. Плазменное электролитическое оксидирование представляет собой метод обработки поверхности, основанный на традиционном процессе анодирования, но отличающийся использованием высоких рабочих напряжений, которые приводят к диэлектрическому пробоем пассивной пленки, формирующейся на поверхности материала [14]. Этот процесс известен своей способностью создавать высококачественные покрытия с улучшенной защитой от коррозии, износостойкостью, а также обеспечивать хорошую адгезию к основе за относительно небольшой период времени обработки [15].

На микроструктуру и свойства ПЭО-покрытий влияют материал подложки, состав электролита и параметры обработки, такие как частота осаждения, длительность рабочего цикла и соотношение длительности анодного и катодного импульсов. В целом материал подложки определяет тип оксида металла, а параметры осаждения влияют на полиморфность оксида, форму, размер и распределение пор, а также плотность и толщину слоя ПЭО. Помимо этого, в своей работе Хусейн и его коллеги обнаружили, что в ходе процесса ПЭО керамическое покрытие одновременно расширяется вглубь сплава, образуя внутренний слой, и в направлении поверхности - внешний слой. Они также заключили, что скорость роста обоих слоев оксида ПЭО зависит от параметров процесса и обусловлена комбинацией трех основных процессов:

1. Разрядные процессы, приводящие к плавлению и окислению подложки через разрядные каналы. То есть, в процессе ПЭО высокочастотный электрический разряд создает плазменную среду вблизи поверхности обрабатываемого материала. Это приводит к высокой температуре и давлению

в месте разряда. В результате разрядов происходит плавление и окисление поверхности материала под действием кислорода из электролита, который подается через разрядные каналы. Этот процесс приводит к образованию внешнего слоя оксида на поверхности обрабатываемого материала.

2. Частичное разрушение внешнего слоя из-за сильных разрядов. Это происходит из-за концентрации энергии в некоторых участках покрытия, что может привести к образованию микротрещин и других дефектов.

3. Диффузионные процессы. Диффузия относится к перемещению атомов или молекул от областей с высокой концентрацией к областям с низкой концентрацией. В процессе ПЭО диффузионные процессы могут включать диффузию кислорода или других элементов из электролита в материал подложки и образующееся оксидное покрытие, что способствует его росту и формированию [16].

Также исследование показало, что изменение режима тока приводит к изменению интенсивности и плотности разрядов ПЭО. К примеру, при использовании как постоянного, так и импульсного переменного униполярного тока в процессе ПЭО-обработки магния образованное оксидное покрытие оказалось пористым, с присутствием других дефектов и неполной адгезией [17]. Эти различия влияют на микроструктуру покрытия, его толщину, шероховатость, пористость, твердость и коррозионную стойкость магниевых сплавов с покрытием. Результаты показали, что ПЭО-покрытия, полученные в режиме биполярного тока, обладают более компактной структурой, меньшим количеством дефектов и более равномерной толщиной по сравнению с покрытиями, полученными в режиме униполярного тока [16], [18], [19].

## **1.2 Анализ структуры и свойств магниевых сплавов AM50**

Магниевые сплавы в современном мире, где технологический прогресс играет важную роль в различных областях промышленности, исследования новых материалов и методов их обработки становятся актуальной задачей. Благодаря своим уникальным свойствам, таким как низкая плотность, высокая прочность и химическая активность, пластичность, легкость в механической обработке и возможность вторичной переработки, привлекают внимание исследователей в качестве перспективных конструкционных материалов и широко используются в различных отраслях промышленности, как авиация, автомобилестроение, медицина и другие [20].

Плотность этих сплавов составляет примерно 1,70–1,85 г/см<sup>3</sup>, что в 4 раза меньше плотности стали и в 1,5 раза меньше плотности алюминиевых сплавов. Магниевые сплавы обладают высокими механическими свойствами, особенно литейные сплавы с содержанием 4% алюминия, которые могут быть подвергнуты термической обработке для улучшения их характеристик. К отличительным качествам магниевых сплавов также можно отнести:

- хорошие механические и конструкционные свойства в интервале температур от  $-273^{\circ}\text{C}$  до  $+350^{\circ}\text{C}$ , прежде всего высокие показатели удельной прочности и жесткости;

- высокая способность поглощать энергию удара и уменьшать вибрацию, высокие демпфирующие свойства (по данному показателю превосходство над алюминиевыми сплавами в 100 раз);

- хорошее электромагнитное и противошумовое экранирование, высокие теплопроводность и теплоемкость;

- стабильность размеров при длительных эксплуатации и хранении;

- хорошие технологические свойства при обработке резанием, литье (прежде всего, при литье под высоким давлением на машинах с холодной и горячей камерами прессования) и горячей обработке давлением;

- отсутствие эффекта «старения» (охрупчивания) в отличие от конструкционных пластмасс, которые магниевые сплавы могут адекватно заменить, обеспечив при этом ряд эксплуатационных и технологических преимуществ [21-23].

Магниевые сплавы, которые подверглись процессу плазменного электролитического оксидирования (ПЭО), за счет появления на них тонких оксидных пленок, обладают высокой твердостью и износостойкостью. Это позволяет значительно повысить их устойчивость к коррозии, что в свою очередь увеличивает их прочность и стойкость к воздействию внешних факторов. Формирование таких тонких оксидных покрытий способствует значительному улучшению механических свойств магниевых сплавов и повышению их экономической ценности. Помимо этого, магниевые сплавы, могут также обладать дополнительными функциональными свойствами, как, к примеру, биосовместимость, что открывает новые возможности для применения магниевых сплавов в медицине и других областях. К тому же ПЭО обычно выполняется без использования токсичных и опасных химических веществ, что делает его более экологически безопасным по сравнению с некоторыми другими методами поверхностной обработки [24-25].

AM50 — это тип магниевого сплава, который обычно используется в машиностроении, особенно в автомобильной и аэрокосмической промышленности. Его состав обычно включает примерно 5% алюминия и 0,5% марганца. Этот сплав обладает хорошей прочностью и пластичностью, при этом оставаясь при этом относительно легким, а также отличается хорошей ударной вязкостью при комнатной температуре, что делает его идеальным для применения в различных отраслях. Магниевые сплавы известны своей низкой плотностью, что делает их привлекательными для применений, где снижение веса имеет решающее значение, например, при транспортировке.

В авиации магниевые сплавы используются для создания легких и прочных компонентов, таких как обшивка, рамы и крылья. Это позволяет снизить вес самолета и улучшить его энергоэффективность, что в свою очередь снижает затраты на топливо и уменьшает вредные выбросы.

В автомобильной промышленности магниевые сплавы применяются для создания легких и прочных деталей автомобиля, таких как диски, корпуса двигателей и трансмиссий. Это помогает улучшить топливную экономичность автомобиля и снизить его вес, что в свою очередь повышает производительность и уменьшает выбросы CO<sub>2</sub>.

Эти свойства делают магниевый сплав AM50 привлекательным материалом для применения в условиях, где требуется легкость, прочность и ударная вязкость, таких как в автомобильной и авиационной промышленности [26].

### 1.3 Процесс плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО)

В последние годы процесс плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) приобрел значительную популярность благодаря своей эффективности, экономической целесообразности и экологической безопасности. Несомненно, помимо ПЭО, существуют и другие методы обработки поверхности, такие как анодирование, хромирование и фосфатирование, которые также используются для улучшения коррозионных свойств сплавов. Однако, ПЭО выделяется толщиной и плотностью покрытия, что делает данный метод идеальным для создания качественных стабильных барьерных покрытий. Использование ПЭО было успешно адаптировано для различных магниевых сплавов, а также для неферrous металлов и даже полупроводниковых материалов. Это подчеркивает универсальность и эффективность этого метода защиты от коррозии [27].

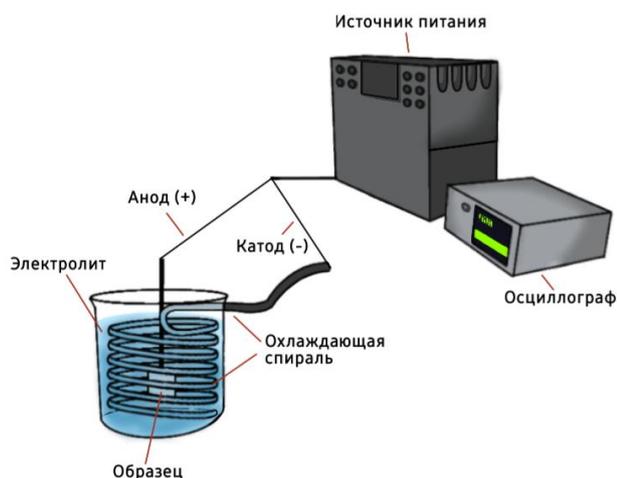


Рисунок 1. Схема установки плазменного электролитического оксидирования

Если описывать процесс ПЭО поэтапно, то это будет выглядеть следующим образом:

1. Первый этап включает в себя тщательную подготовку поверхности металлического образца. Обычно поверхность шлифуется, а после очищается от загрязнений, жиров, масел и окислов с помощью щелочного раствора. Щелочные растворы часто используются для этой цели, поскольку они эффективно разрушают жировые и масляные пленки, а также способствуют

удалению других органических загрязнений. Для более глубокой очистки могут применяться ультразвуковые ванны или другие методы механической очистки. Важно, чтобы поверхность была полностью подготовлена и не содержала никаких остатков, которые могут помешать образованию равномерного и прочного оксидного покрытия во время последующих этапов процесса ПЭО.

2. Подготовка электролита играет ключевую роль в процессе ПЭО, поскольку состав раствора существенно влияет на характеристики оксидного покрытия. Подготовленный металлический образец погружается в электролитический раствор. Этот раствор обычно содержит специальные добавки, такие как щелочи, соли и иногда органические соединения, которые могут улучшить качество оксидного покрытия. Добавки к электролиту могут включать различные типы щелочей, солей и органических соединений, каждое из которых выполняет определенные функции. Например, щелочи, такие как гидроксид натрия или калия, обеспечивают регулирование pH раствора, что может влиять на скорость роста покрытия и его структуру. Соли, такие как карбонаты, сульфаты или фосфаты, могут добавляться для контроля проводимости раствора и стимулирования образования определенных оксидных фаз на поверхности металла. Органические соединения, такие как полимеры или поверхностно-активные вещества, могут использоваться для улучшения адгезии оксидного покрытия к поверхности металла или для контроля морфологии и толщины покрытия. Тщательный выбор и оптимизация состава электролита играют важную роль в достижении желаемых свойств оксидного покрытия в процессе ПЭО.

3. После погружения образца в раствор начинается процесс электролиза. Обычно используется постоянный ток, который подается через анод и катод, где анодом как раз так и служит подготовленный металлический образец. В процессе электролиза на поверхности металлического образца происходят сложные физико-химические реакции. Под воздействием электрического тока в растворе происходит разложение воды на кислород и водород. Кислород, образовавшийся на аноде, взаимодействует с поверхностью металла, вызывая окисление этой поверхности. С другой стороны, ионы металла из металлического образца растворяются в электролите и могут в дальнейшем присоединяться к окисленным частицам, способствуя росту оксидного покрытия.

Параметры электролиза, такие как плотность тока, напряжение и время обработки, тщательно контролируются, чтобы обеспечить равномерное и стабильное образование оксидного покрытия на всей поверхности образца. Выбор оптимальных параметров важен для достижения желаемых свойств покрытия, таких как толщина, микроструктура и химический состав.

Важно отметить, что процесс электролиза при ПЭО происходит в условиях плазменного разряда, что является ключевым отличием этого метода от других методов электролитического оксидирования. Плазменный разряд создает высокотемпературную среду с высоким давлением у поверхности образца, что способствует интенсивному взаимодействию между металлом и

кислородом, а также способствует росту плотного и прочного оксидного покрытия.

4. В результате протекания электролиза на поверхности образца образуется плазменный разряд. Появление плазменного разряда во время процесса плазменного электролитического оксидирования является ключевым моментом, определяющим формирование оксидного покрытия на поверхности металла. Плазменный разряд характеризуется высокой энергией и интенсивной ионизацией газов в окружающей среде, что создает условия для химических реакций между металлом образца и компонентами электролитического раствора (рис. 2). Яркость зависит от количества разрядов на соответствующей области поверхности образца.

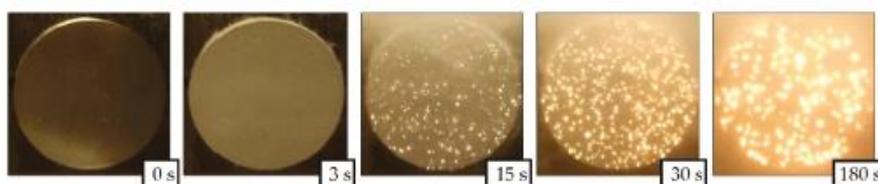


Рисунок 2. Распределение и интенсивность разрядов в зависимости от времени процесса ПЭО магниевого сплава AZ31 в щелочно-силикатном электролите [28].

Помимо этого, плазменный разряд также обеспечивает высокую температуру и давление вблизи поверхности образца. Это способствует улучшению адгезии оксидного покрытия к поверхности металла и повышает плотность и прочность получаемого покрытия. Высокая температура плазмы может также способствовать диффузии элементов из электролитического раствора в образец, что может улучшить характеристики покрытия.

5. Образование оксидного покрытия в процессе плазменного электролитического оксидирования происходит не только за счет окисления металла и взаимодействия с кислородом, но и в результате ряда сложных химических реакций, которые происходят на поверхности образца. Помимо кислорода, присутствующего в электролитическом растворе, другие компоненты, такие как ионы металла из раствора и добавки, могут играть важную роль в формировании структуры и состава оксидного покрытия.

Более того, плазменный разряд способствует образованию структуры оксидного покрытия с уникальными свойствами, такими как пористость, микротекстура и микроструктура. Эти свойства могут быть тщательно настроены путем изменения параметров процесса, таких как температура, напряжение, состав электролита и время обработки, что позволяет получать оксидные покрытия с определенными желаемыми характеристиками, такими как твердость, адгезия, коррозионная стойкость и даже биосовместимость в зависимости от конкретных требований приложения.

6. Рост покрытия: во время процесса роста покрытия происходит постоянное осаждение оксидных соединений на поверхности образца под воздействием плазменного разряда.

Динамика роста оксидного покрытия может быть тщательно контролируема путем регулировки параметров процесса. Например, изменение напряжения, тока, состава электролита и времени обработки может привести к изменению скорости роста и толщины получаемого покрытия. Также важно учитывать, что характеристики оксидного покрытия, такие как его морфология, микроструктура и химический состав, могут изменяться в процессе роста под воздействием различных факторов.

Контроль толщины оксидного покрытия имеет важное значение для обеспечения соответствия требованиям конкретного приложения. В некоторых случаях требуется получение тонких покрытий с уникальными свойствами, такими как прозрачность или низкий коэффициент трения, в то время как в других случаях могут потребоваться более толстые покрытия для обеспечения высокой коррозионной стойкости или механической прочности.

7. После завершения процесса плазменного электролитического оксидирования, важно провести этап охлаждения и сушки образца для обеспечения его стабилизации и улучшения качества полученного оксидного покрытия. Охлаждение образца может происходить естественным путем при вынимании из раствора или с помощью специальных устройств, которые могут быстро снизить его температуру до окружающего уровня.

После охлаждения образец обычно подвергается процедуре сушки, чтобы удалить избыток электролита и влагу с его поверхности. Это важный шаг, так как наличие влаги или остатков электролита может негативно повлиять на качество и стабильность оксидного покрытия. Для этого могут использоваться различные методы сушки, включая вакуумную сушку, применение сжатого воздуха или применение тепла с использованием нагревающих устройств.

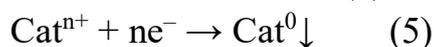
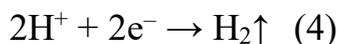
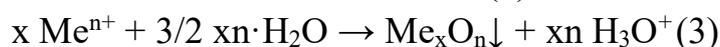
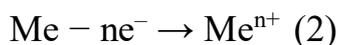
Важно отметить, что процесс сушки должен быть проведен осторожно, чтобы избежать повреждения или отслоения нанесенного оксидного покрытия. Поэтому контрольные параметры, такие как температура и время сушки, должны быть тщательно настроены и контролироваться.

После завершения этапа охлаждения и сушки образец становится готовым для последующих процессов, таких как анализ его характеристик с использованием различных методов испытаний и оценки качества оксидного покрытия. Это включает в себя микроструктурный анализ, измерение толщины покрытия, оценку механических свойств и коррозионную стойкость, что позволяет убедиться в соответствии полученного покрытия требованиям конкретного применения.

Согласно исследованию [29] начальные параметры, такие как плотность электрического тока, интенсивность электрического напряжения, импульсные колебания и положительный/отрицательный рабочий цикл, оказывают влияние на процедуру ПЭО и свойства получаемого покрытия. Кроме того, эти параметры также влияют на различные аспекты процесса, такие как локальное плавление и окисление подложки, процессы закалки и рекристаллизации, что в свою очередь существенно влияет на микроструктуру и свойства покрытия.

В ходе процесса ПЭО используется широкий диапазон напряжений, от 95 В до 750 В, в сочетании с переменным или постоянным током, применяемым между катодом и анодом. При замыкании электрической цепи катод и анод подчиняются законам Фарадея и Ома. Металлическая подложка действует как рабочий электрод (анод) вместе с катодом, обычно изготовленным из нержавеющей стали или графита [30]. Оба электрода погружены в слабощелочной электролит. Затем электроды подключаются к внешнему источнику питания, чтобы начать процесс нанесения покрытия.

В процессе электролитического оксидирования, как отмечается в (1) и (2), на аноде происходит электрохимическое выделение кислорода и реакции окисления металлов. Это сопровождается анодной генерацией кислорода за счет сильного электрического поля, в результате чего анионы кислорода ( $O^{2-}$ ) мигрируют к аноду и образуют с подложкой оксид металла. В зависимости от свойств подложки, состава электролита и химической активности происходят либо растворение поверхности, либо формирование анодной оксидной пленки, как указано в (3). В то же время на поверхности катода происходит интенсивное выделение газообразного водорода, как описано в (4), и восстановление катионов, согласно (5). Этот процесс обеспечивает более пористую структуру получаемого покрытия по сравнению с жестким анодированием, благодаря выделению газа и реакции разряда.



где Me означает материал, на котором выполняют ПЭО,  $n$  – это количество перенесенных электронов,  $x$  представляет количество мольных единиц (из условий эксперимента),  $e^-$  – это электрон и Cat – катион [31-33].

Считается, что в процессе ПЭО вокруг плазменных разрядов одновременно происходят электрохимические и плазмохимические реакции, а также термодиффузия кислорода [16]. Для магниевых сплавов ПЭО обычно проводят в силикатных, фосфатных и/или алюминатсодержащих щелочных электролитах. Реакция анодного растворения в процессах ПЭО протекает под действием сильного электрического поля, в результате чего образуются ионы магния:



Эти ионы взаимодействуют с окислителями, содержащимися в электролите, и реагируют с кислородом, образуя оксидное покрытие на поверхности сплава. Плазменный разряд, обеспечивая высокую температуру и давление, стимулирует интенсивное взаимодействие между металлом и окружающей средой, что способствует образованию плотного и прочного покрытия с улучшенными свойствами.

## 2 Экспериментальная часть

### 2.1 Подготовка образца к исследованию

Для исследования было заготовлено три одинаковых образца, представляющих собой пластины магниевое сплава AM50 размерами  $15 \times 15 \times 4$  мм, номинального состава [мас.%]: 4,4-5,4% Al, 0,26-0,6% Mn, 0,22% Zn. Перед обработкой ПЭО образцы были отшлифованы наждачной бумагой из карбида кремния с зернистостью 1200 и очищены этанолом. В процессе подготовки электролита использовали деионизированную воду в качестве растворителя. Для первого эксперимента в электролит были добавлены следующие химические вещества: 10 г/л  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и 1 г/л KOH. В качестве магнитных частиц использовали мелкодисперсный порошок 1 г/л  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Для второго эксперимента были добавлены 20 г/л  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и 2 г/л KOH, а в качестве магнитных частиц - наночастицы 1 г/л  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Для третьего эксперимента использовали следующие вещества: 8 г/л  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , 1 г/л KOH, 12 г/л  $\text{NaAlO}_2$  и 1 г/л  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Процесс ПЭО проводился при следующих условиях: время (t) - 5 минут, напряжение (V) - 500 Вольт, ток (I) - 0,5 Ампер, плотность тока -  $75 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Обработка ПЭО включает погружение металлической подложки в водный электролит. Покрyтия были получены в основном в щелочном электролите, содержащем ортофосфат натрия ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) и гидроксид калия (KOH). В последнем случае дополнительно был добавлен алюминат натрия ( $\text{NaAlO}_2$ ). Установка состоит из емкости с электролитом и мощного электрического источника. Контейнер обычно представляет собой водоохлаждающую ванну, размещенную на диэлектрическом основании и закрепленную в заземленной стальной раме, имеющей изолированный источник тока и окно для наблюдения за процессом в работе. В качестве противоэлектрода выступает резервуар из нержавеющей стали. Температура электролитов поддерживалась ниже  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  с помощью системы водяного охлаждения. Чтобы получить хорошее соединение источников питания с образцами, на одной стороне каждого образца было просверлено резьбовое отверстие. Затем образец навинчивался на алюминиевый стержень (изолированный тефлоновой лентой от электролита), по которому проходил ток от источника питания. Образцы магниевое сплава (в качестве анода) и резервуар из нержавеющей стали (в качестве катода) были подключены к двум импульсным источникам питания постоянного тока, работающим с функцией регулирования постоянного тока для генерации различных режимов тока: униполярного, биполярного и гибридного (сочетание униполярного и биполярный) режим тока [34].

### 2.2 Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) - одно из самых распространенных средств исследования и анализа изображений микро- и наночастиц твердых объектов. [35].

Он предпочтителен для анализа размеров частиц из-за своего высокого разрешения (от 1 до 10 нм), значительную глубину фокуса (обычно до 100 мкм при увеличении в 1000 раз) и разнообразные методы взаимодействия электронов с образцом, которые могут применяться для визуализации или химического анализа. В отличие от трансмиссионных электронных микроскопов (ТЭМ), СЭМ позволяет исследовать образцы различных размеров без необходимости их тщательной подготовки.

Благодаря быстрому развитию вычислительной мощности SEM стал относительно более доступным и простым в использовании. Это позволяет сосредоточить усилия на аналитическом аспекте исследований. Как результат, последние версии этих устройств все чаще применяются для контроля процессов и продуктов [36].

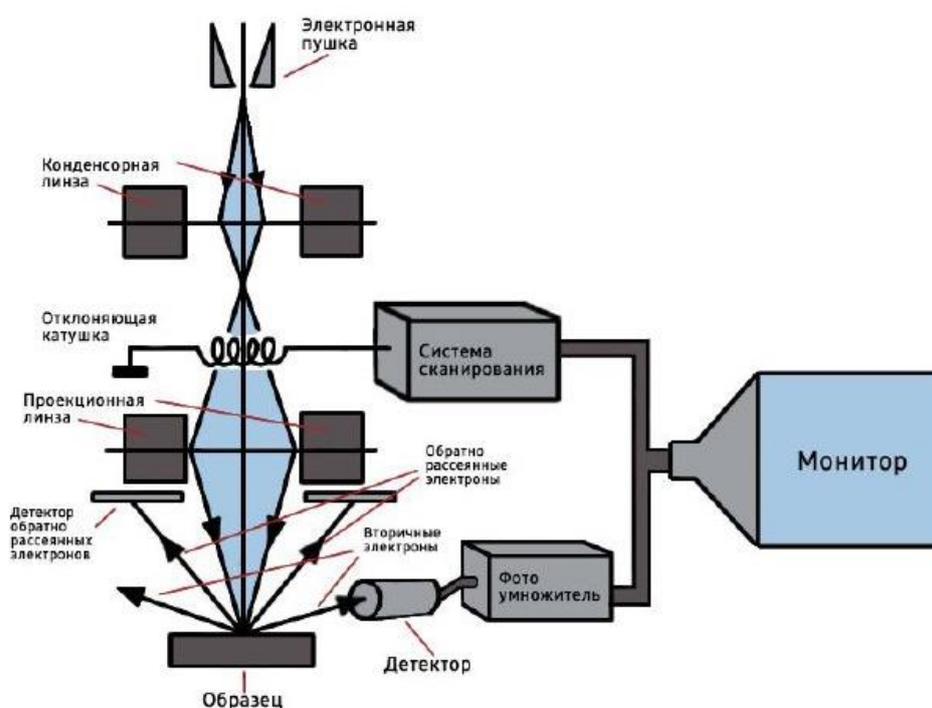


Рисунок 3. Схематическая диаграмма, показывающая принцип работы сканирующего электронного микроскопа [37].

Схема сканирующего электронного микроскопа (рис. 3) включает в себя источник электронов, оптическую систему для фокусировки и сканирования электронов (электронную колонну), камеру с образцом и детекторы для регистрации сигнала, а также систему откачки, которая обеспечивает создание вакуума в микроскопе. Электроны не могут достичь образца в воздухе из-за столкновения с молекулами воздуха, поэтому наличие вакуума в источнике, колонне и камере микроскопа является обязательным условием для его работы.

СЭМ основывается на обнаружении высокоэнергетических электронов, испускаемых с поверхности образца после облучения узконаправленным пучком электронов с первичной энергией примерно от 1 до 10

килоэлектронвольт из электронной пушки. Чем меньше диаметр электронного пучка, тем лучшего пространственного разрешения СЭМ можно добиться. Этот пучок электронов, далее, фокусируется на небольшую точку диаметром от 1 до 10 нанометров на поверхности образца с помощью объектива СЭМ. Переменные, такие как используемое ускоряющее напряжение, размер апертуры и расстояние между образцом и электронной пушкой (рабочее расстояние), могут быть оптимизированы для достижения наилучшего качества изображений.

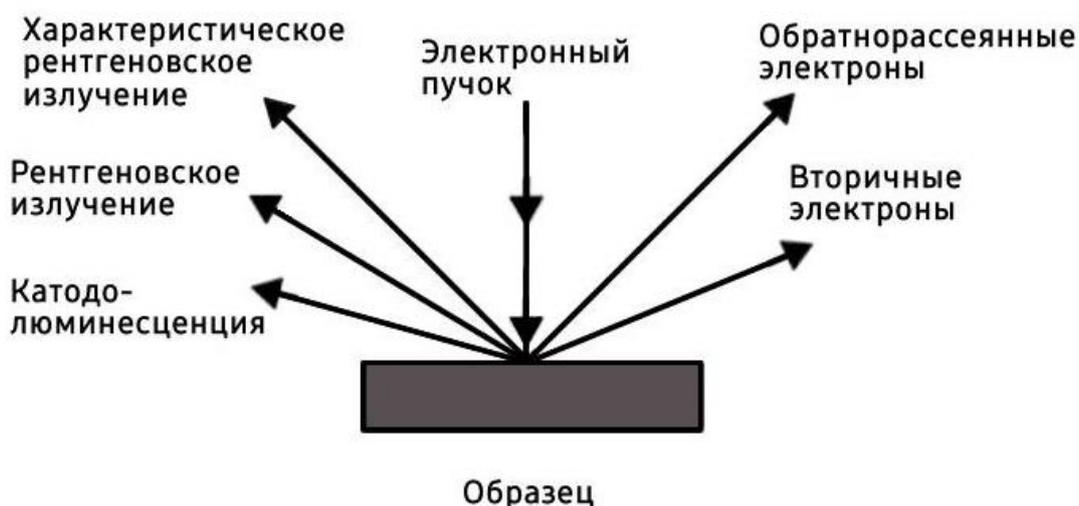


Рисунок 4. Типы сигналов, генерируемых при облучении поверхности пучком первичных электронов [37].

Существуют несколько режимов обнаружения электронов (рис. 4), которые позволяют получать различные типы изображений и анализировать их, каждый предоставляя важные сведения. Детектор вторичных электронов (ВЭ - secondary electrons), используется для анализа формы поверхности образца. Поскольку сигнал вторичных электронов зависит от рельефа поверхности, SE-детектор применяется при исследовании морфологии образца. Например, для визуализации биологических образцов, дефектов, пористости и шероховатостей поверхности, что позволяет лучше понять общий вид образцов. Обнаружение обратно рассеянных электронов (ОРЭ - back scattered electrons) позволяет получать контраст на основе различных химических составов на изображении. Другими словами, компоненты образца, имеющие разный состав, будут иметь разные оттенки в градациях серого на BSE-изображениях. Это позволяет визуализировать разницу между составляющими образца. Вторичные электроны, испускаемые близко к поверхности образца, предоставляют информацию о топографии поверхности [38], [39].

### 2.3 Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ (XRD) представляет собой метод, который без разрушения позволяет получить детальную информацию о кристаллической структуре, химическом составе и физических свойствах материала, такую как их химический состав, кристаллическая структура, ориентация кристаллов, размер кристаллитов, деформация решетки, ориентация и толщина слоя [40].

Именно поэтому материаловеды широко используют метод XRD для анализа различных материалов - от порошков до твердых тел, а также тонких пленок и наноматериалов [41].

Метод основан на принципе конструктивной интерференции монохроматических рентгеновских лучей и кристаллического образца. Рентгеновские лучи – это более коротковолновое электромагнитное излучение, которое возникает при замедлении электрически заряженных частиц с достаточной энергией. При проведении рентгенографии рентгеновские лучи выравниваются и направляются на образец наноматериала. Взаимодействие лучей с образцом порождает дифрагированный луч, который затем регистрируется, анализируется и учитывается. Интенсивность дифрагированных лучей, разбросанных под различными углами, отображается на графике для визуализации дифракционной картины [42].

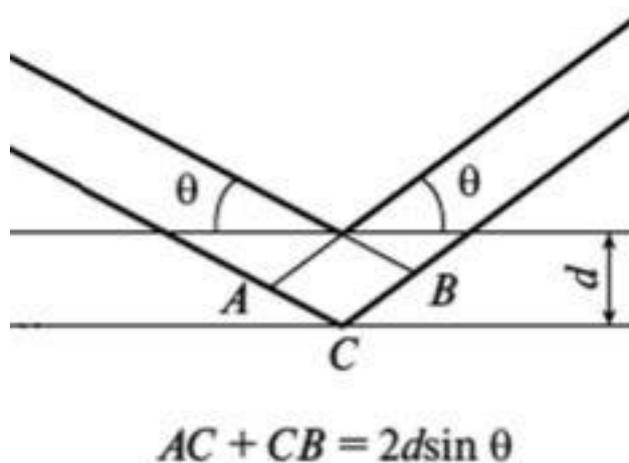


Рисунок 5. Схема хода падающих и отражённых лучей

Рентгеновские лучи рассеиваются, главным образом, благодаря их взаимодействию с электронами. Это явление известно как упругое рассеяние, а электроны, выполняющие эту функцию, называются рассеивателями. Регулярное расположение рассеивателей создает регулярную сферическую волновую структуру. В большинстве случаев эти волны взаимно уничтожают друг друга из-за деструктивной интерференции, однако в определенных направлениях они конструктивно суммируются, как определяет закон Брэгга:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

где  $n$  – целое число, описывающее порядок дифракционного отражения,  $\lambda$  – длина волны,  $d$  – межплоскостное расстояние между отражающими

плоскостями,  $\theta$  – угол, который составляет падающий или дифрагированный луч с отражающей плоскостью.

Следовательно, дифракционные картины рентгеновских лучей возникают из-за воздействия электромагнитных волн на упорядоченную решетку рассеивателей. Симметрия, наблюдаемая на рентгенограммах, полностью соответствует симметрии исследуемых образцов [43].

## 2.4 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС), также известная как энергодисперсионный рентгеновский анализ (ЭДРА) или энергодисперсионный рентгеновский микроанализ (ЭДРМА), представляет собой метод анализа, который применяется для выявления состава элементов в образце [44].

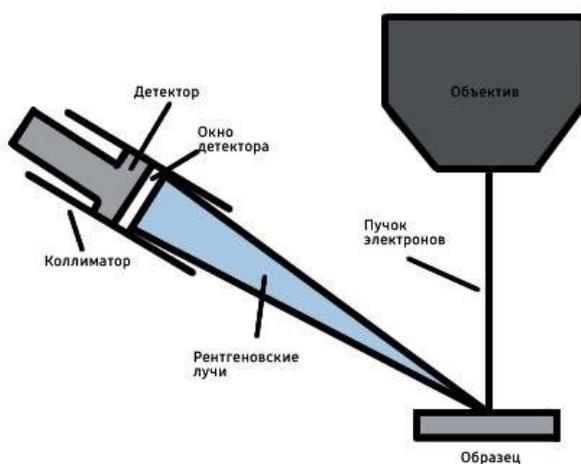


Рисунок 6. Принцип работы ЭДС детектора [45]

ЭДС-анализ предполагает воздействие фокусированного электронного луча на образец, что вызывает испускание характерных рентгеновских лучей атомами внутри него. Каждый элемент в образце излучает рентгеновские лучи на своих уникальных энергетических уровнях. Путем обнаружения и анализа этих лучей метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии позволяет определить присутствие и относительное содержание элементов в образце [46].

ЭДС позволяет определить, какие химические элементы присутствуют в образце (качественный анализ), а также оценить их относительное содержание (количественный анализ). При количественном анализе концентрация определенного элемента в образце измеряется по интенсивности пиков. Каждый элемент обладает уникальной атомной структурой, что приводит к уникальному набору пиков в его спектре электромагнитного излучения. При качественном анализе идентифицируются различные рентгеновские пики с определенными положениями в спектре [47], [48].

## 2.5 Испытания на трибометре

Трибометр или триботестер — это название устройства, которое используется для измерения трибологических величин, как коэффициент трения, сила трения, износ и др. на границе раздела поверхностей при относительном движении в контролируемых условиях.

Трение играет ключевую роль в сокращении срока службы высокотехнологичных систем, особенно их подвижных соединений. Использование трибометра для тестирования позволяет подбирать оптимальные материалы для изготовления деталей, учитывая их предполагаемое применение, определить ресурс трения, изучить характеристики износостойкости, оценить тепловые эффекты трения [49].

Основными компонентами трибометра являются блоки для нагрузки, тестирования, управления, приводные механизмы и специализированная камера (для моделирования дополнительных параметров окружающей среды, таких как высокие/низкие температуры, агрессивные среды, а также воздействие абразивных материалов).

Нагрузка прикладывается с помощью пневматического цилиндра, чтобы затянуть рычаг, который прижимает нажимной штифт к тензодатчику, расположенный сверху линейно поддерживаемого вала, на котором удерживается образец для испытания. Нагрузка измеряется с помощью тензодатчика, а износ измеряется с помощью датчика линейного регулируемого дифференциального трансформатора (ЛРДТ), который определяет положение вала относительно корпуса неподвижного вала. Для управления нагрузкой используется регулятор давления с электрическим управлением. Регулятор повышения давления используется для увеличения давления от источника, а регулятор давления с ручным управлением используется для управления давлением на входе в контур.

Испытательный стенд основан на конструкции, в которой образец материала прижимается к встречной поверхности, расположенной в держателе, совершающем возвратно-поступательное движение. Таким образом, можно оценить силы трения и износа, которые измеряются во время испытания [50].

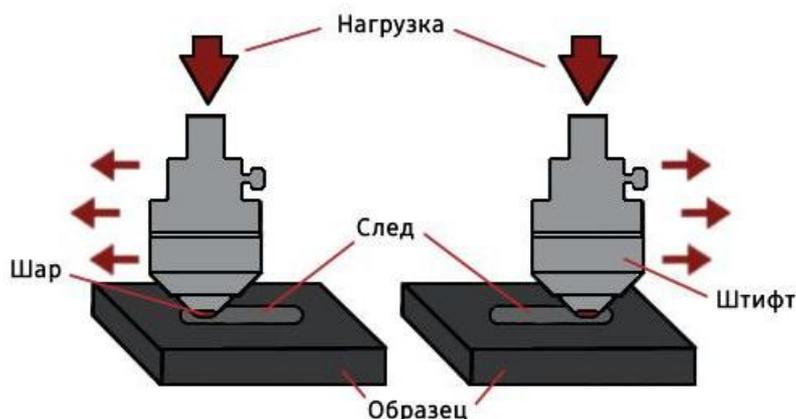


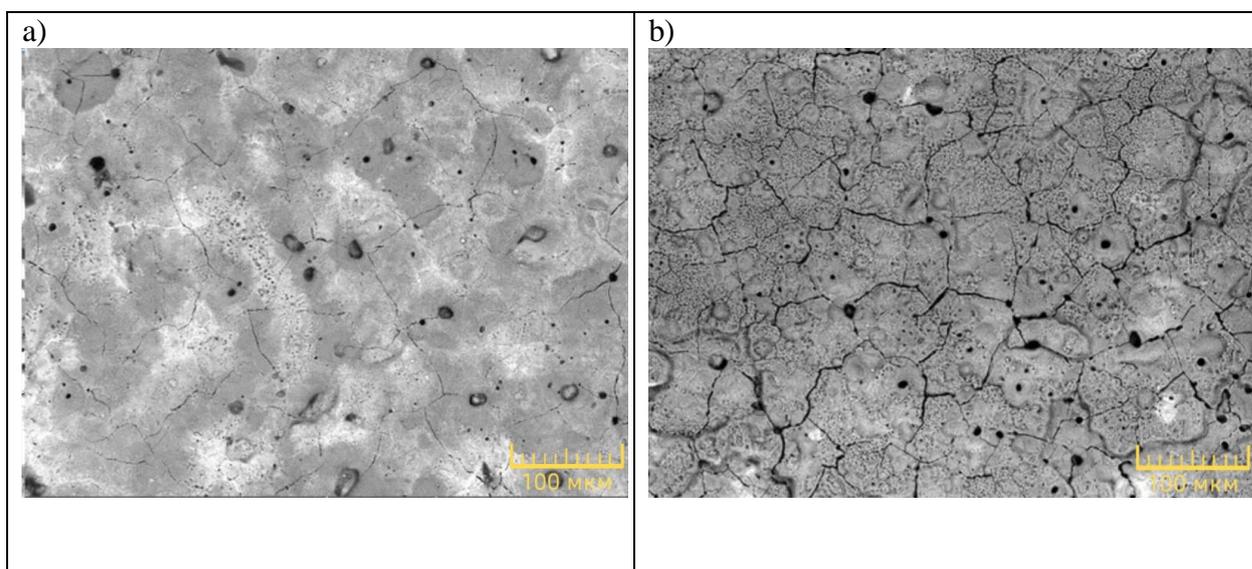
Рисунок 7. Линейное возвратно-поступательное движение [50].

### 3 Результаты и обсуждение

#### 3.1 Исследование морфологии методом сканирующей электронной микроскопии (SEM)

Следующие рисунки демонстрируют морфологию поверхности ПЭО-покрытий, полученных на АМ50, после определённого времени обработки. На всех образцах с покрытием наблюдались типичные ПЭО-покрытия с микропорами и микротрещинами. После 5-минутной обработки образуется пористая пленка с относительно равномерно распределенными микропорами.

Все покрытия состоят в основном из Mg, O, P и небольшого количества Na, K и Al. Основной причиной возникновения пористости, которая наблюдается на всех образцах, можно объяснить постоянными и интенсивными микроразрядами вместе с образованием пузырьков газа на поверхности, создающие множество микроканалов. Следовательно, пористая морфология может образоваться вследствие захвата кислорода расплавленным MgO вблизи локализованных электрических разрядов во время формирования ПЭО-покрытия. В окрестностях кратеров на поверхности покрытий также можно наблюдать множество трещин. Образование этих трещин может быть результатом искр при температуре выше тысячи градусов вблизи холодного электролита во время процесса ПЭО. Эти условия приводят к быстрому затвердеванию расплавленного MgO, образующегося в плазменной среде. Характер этого процесса вызывает высокие термические напряжения, которые создают достаточную движущую силу для возникновения трещин на поверхности покрытия. Несмотря на многие сходства, такие как поры и трещины в морфологии поверхности покрытия, покрытия, приготовленные из КОН, имеют более грубую структуру с более глубокими трещинами. Чтобы объяснить причину этих различий, следует рассмотреть некоторые основные свойства электролита и механизм формирования слоя покрытия.



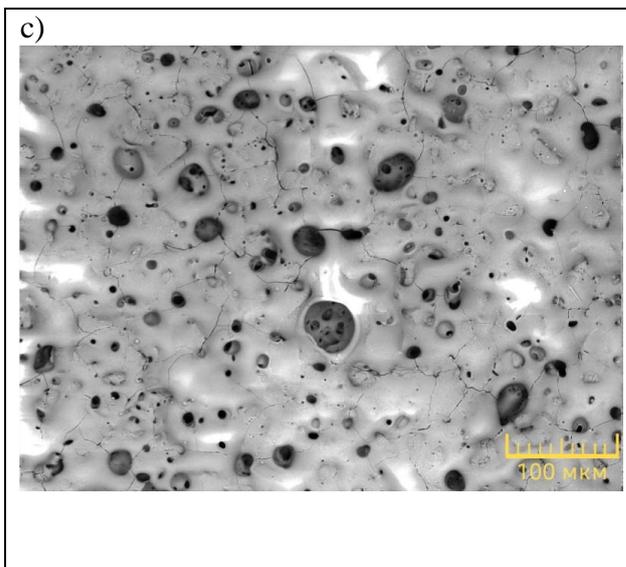


Рисунок 8. Изображения поверхностей ПЭО-покрытий, полученных в а) в растворе электролита 10 г/л  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и 1 г/л  $\text{KOH}$  с добавлением 5 г/л  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; б) в растворе электролита 8 г/л  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , 1 г/л  $\text{KOH}$ , 12 г/л  $\text{NaAlO}_2$  с добавлением 1 г/л  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; с) в растворе электролита 20 г/л  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и 2 г/л  $\text{KOH}$  с добавлением 1 г/л  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

### 3.2 Исследование структурных характеристик методом рентгеновской спектроскопии (XRD)

Коррозионная стойкость ПЭО-покрытия зависит не только от толщины покрытия, но и от химического состава конструктивных фаз. При проведении XRD-анализа на магниевом сплаве AM50, обработанном методом ПЭО в различных электролитах, таких как смеси  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaAlO}_2$  и  $\text{KOH}$  с добавлением  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , могут образовываться различные фазы. В ходе работы, как показывают рентгенограммы, были выявлены следующие пики:  $\text{Mg}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{MgAlO}_4$ . График демонстрирует интенсивность рентгеновских лучей в зависимости от угла отклонения, который является характеристикой дифракции рентгеновских лучей на кристаллических структурах в образце.

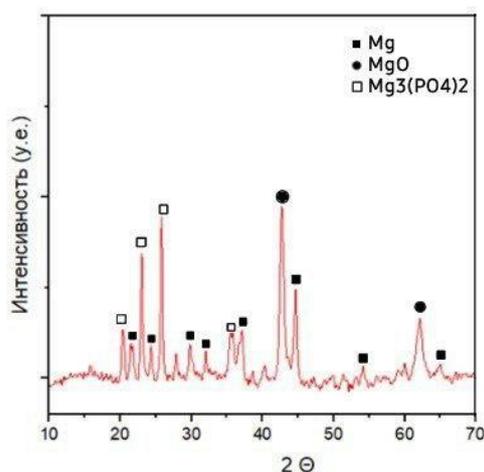


Рисунок 9. Рентгенограмма покрытия АМ50 после ПЭО в растворе электролита 10 г/л  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и 1 г/л  $\text{KOH}$  с добавлением 5 г/л  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

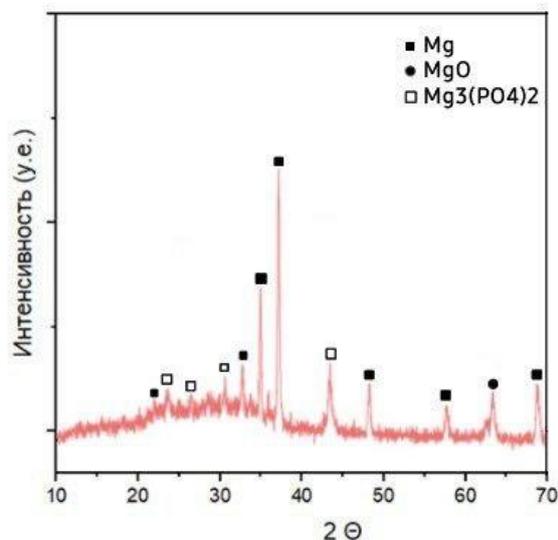


Рисунок 10. Рентгенограмма покрытия АМ50 после ПЭО в растворе электролита 20 г/л  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и 2 г/л  $\text{KOH}$  с добавлением 1 г/л  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

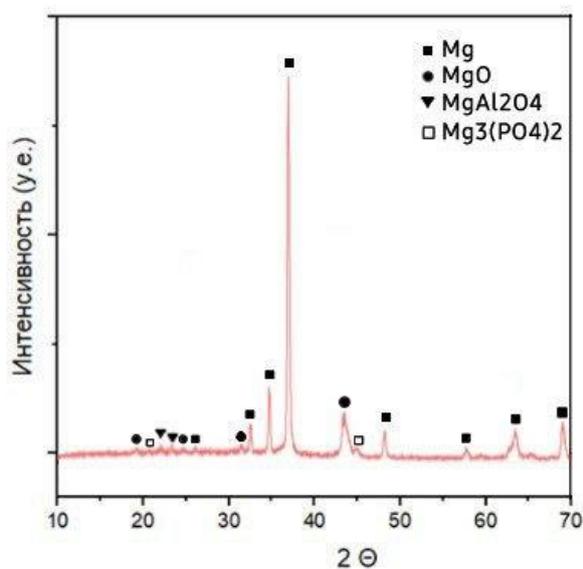


Рисунок 11. Рентгенограмма покрытия АМ50 после ПЭО в растворе электролита 8 г/л  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , 1 г/л  $\text{KOH}$ , 12 г/л  $\text{NaAlO}_2$  с добавлением 1 г/л  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Механизм образования  $\text{MgO}$  в процессе ПЭО связан с выделением большого количества тепла, обычно достигающего нескольких тысяч градусов, сопровождающегося выделением кислорода и паров воды в локальных участках поверхности. При этом из-за высокой температуры расплавленный магний и легирующие элементы подложки попадают в разрядные каналы и окисляются. Затвердевание расплавленного оксида из-за соседства с холодным электролитом создает на поверхности оксидный слой с содержанием  $\text{MgO}$ .

Исследования также показывают, что объемная доля MgO в покрытии связана с химическим составом электролита. Например, результаты показали, что фаза Mg в покрытии обогащается за счет увеличения концентрации Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Помимо MgO, рентгенограммы указывают на существование Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ввиду содержания Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в электролитах. Существование такого типа фаз в покрытии, возможно, связано с большим количеством ионов PO<sub>4</sub> в электролитах Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

В случае магниевых подложек присутствие MgO в покрытии считается одной из полезных фаз, которая может повысить характеристики покрытия. Формирование химических фаз в ПЭО-покрытиях представляет собой компромисс между частичными процессами, такими как образование оксидной пленки, пробой диэлектрика, растворение ранее существовавшей пленки и выделение анодного газа. Вероятность доминирования любого из этих частных процессов в общем процессе зависит от природы металла подложки, компонентов и концентрации электролита, а также плотности приложенного тока.

Увеличение концентрации электролита, особенно Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и NaAlO<sub>2</sub>, может повысить интенсивность соответствующих пиков в XRD-спектре и изменить их положение, однако концентрация KOH не оказывает значительного влияния на формирование дополнительных фаз. Как пример, добавление NaAlO<sub>2</sub> может способствовать образованию MgAlO<sub>4</sub>, что дополняет фазовый состав по сравнению с электролитом, содержащим только Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и KOH.

### **3.3 Оценка химического состава покрытий с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС)**

Все покрытия содержат плотный внутренний барьерный слой, полосу пор и относительно компактный внешний слой. Внутренние слои, прилегающие к подложкам, очень тонкие, и толщина внутренних слоев остается почти одинаковой для каждого времени обработки. Между двумя слоями видна полоса в виде четкой разделительной линии. Наружные слои содержат поры и разрядные каналы неправильной формы, распределение их неоднородно. Границы раздела как барьерного слоя, так и пористого слоя имеют волнообразный вид. С увеличением времени обработки толщина внешнего слоя увеличивается, в то время как толщина барьерного слоя не имеет существенных изменений. Также огромное влияние оказывает содержание кислорода, благодаря которому покрытие становится более пористым и объемным, что заметно по наличию кислорода (O), которое преобладает на рис. 13 в сравнении с рис. 12 и рис. 14. Такое же существенное различие можно наблюдать в содержании натрия (Na), чье количество превосходит на рис. 13, ввиду того, что в растворе электролита использовалось 20 г/л Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

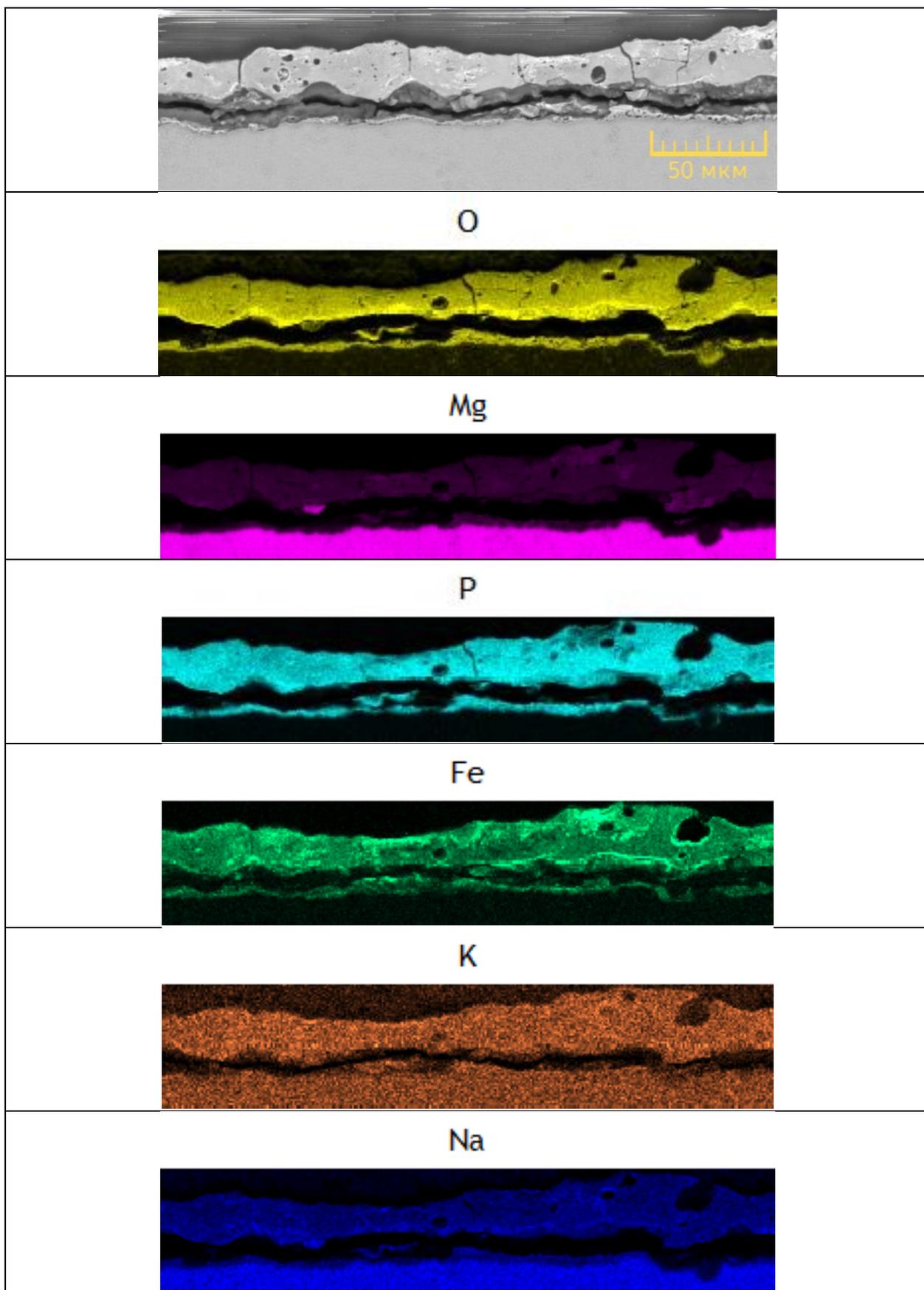


Рисунок 12. Распределение элементов и их корреляция с фазовым распределением в ПЭО-покрытиях, полученных при силе тока  $75 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , после 5-минутной обработки в растворе электролита 10 г/л  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и 1 г/л  $\text{KOH}$  с добавлением 5 г/л  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

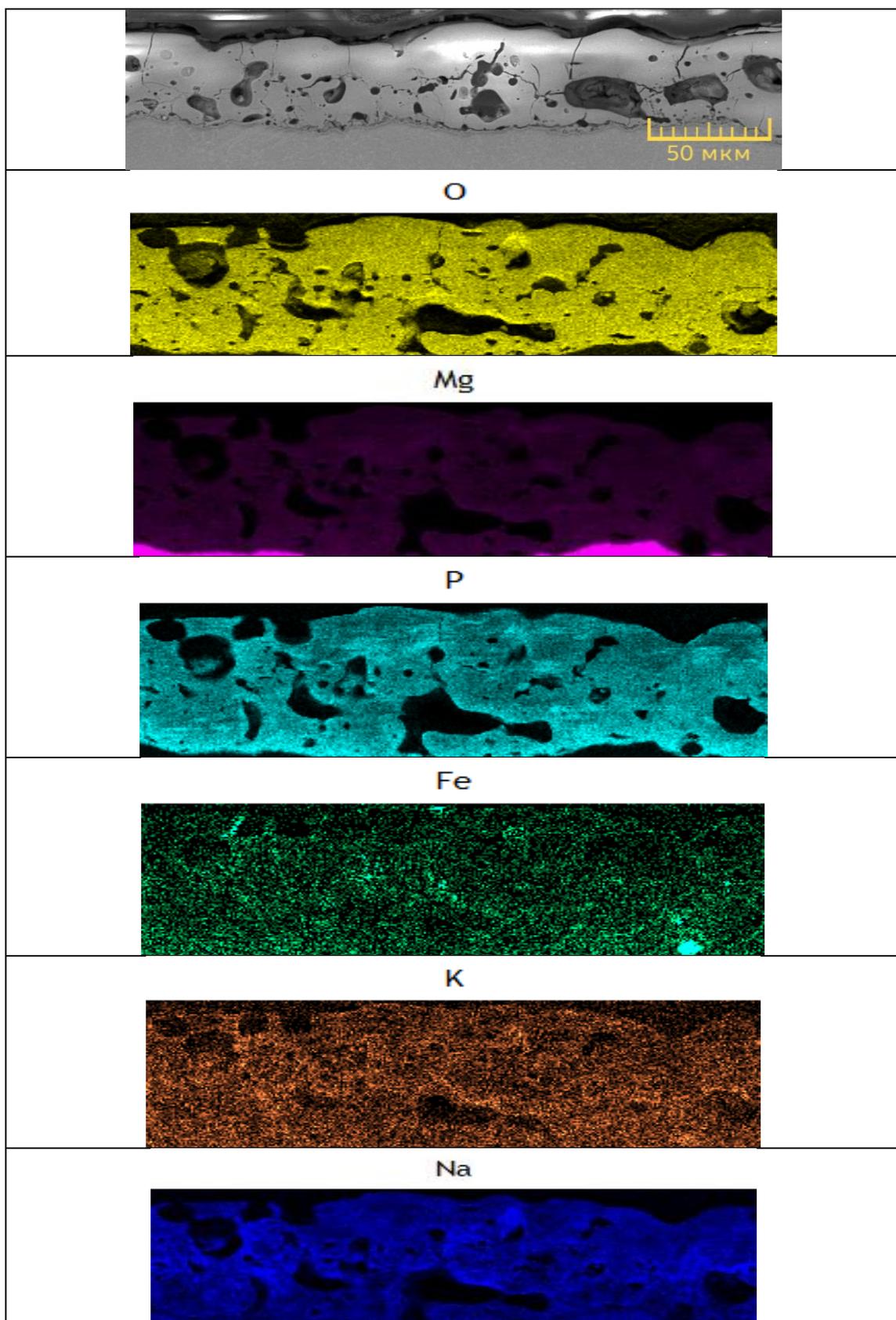
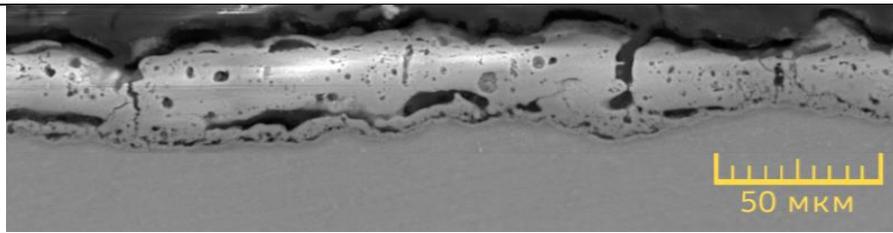
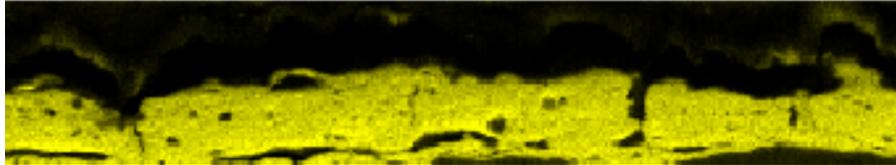


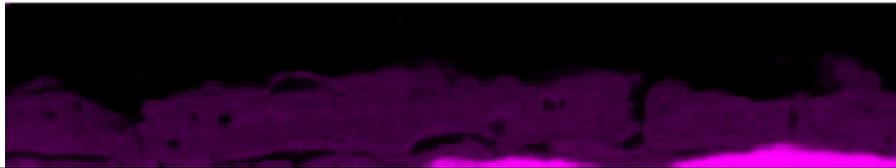
Рисунок 13. Распределение элементов и их корреляция с фазовым распределением в ПЭО-покрытиях, полученных при силе тока  $75 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , после 5-минутной обработки в растворе электролита 20 г/л  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и 2 г/л  $\text{KOH}$  с добавлением 1 г/л  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



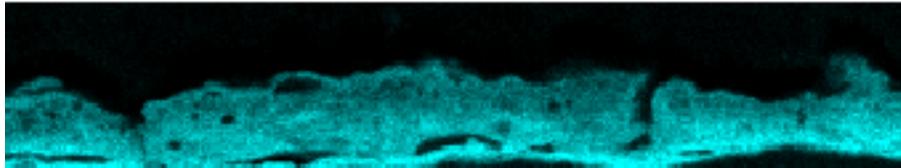
O



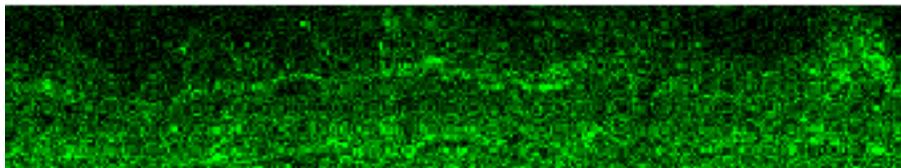
Mg



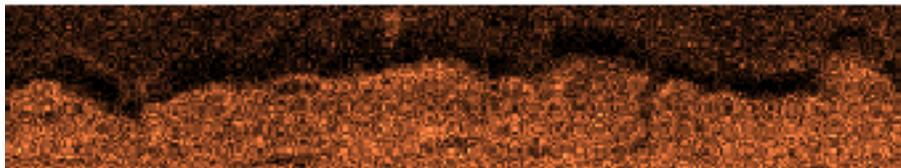
P



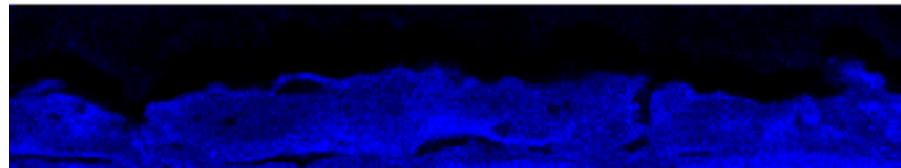
Fe



K



Na



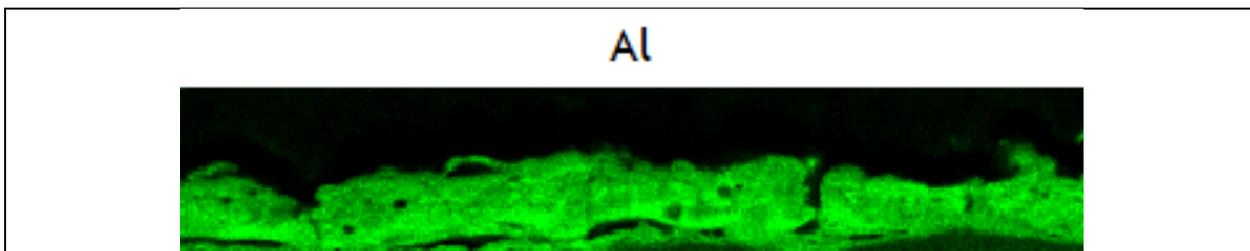


Рисунок 14. Распределение элементов и их корреляция с фазовым распределением в ПЭО-покрытиях, полученных при силе тока  $75 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , после 5-минутной обработки в растворе электролита 8 г/л  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , 1 г/л  $\text{KOH}$ , 12 г/л  $\text{NaAlO}_2$  с добавлением 1 г/л  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

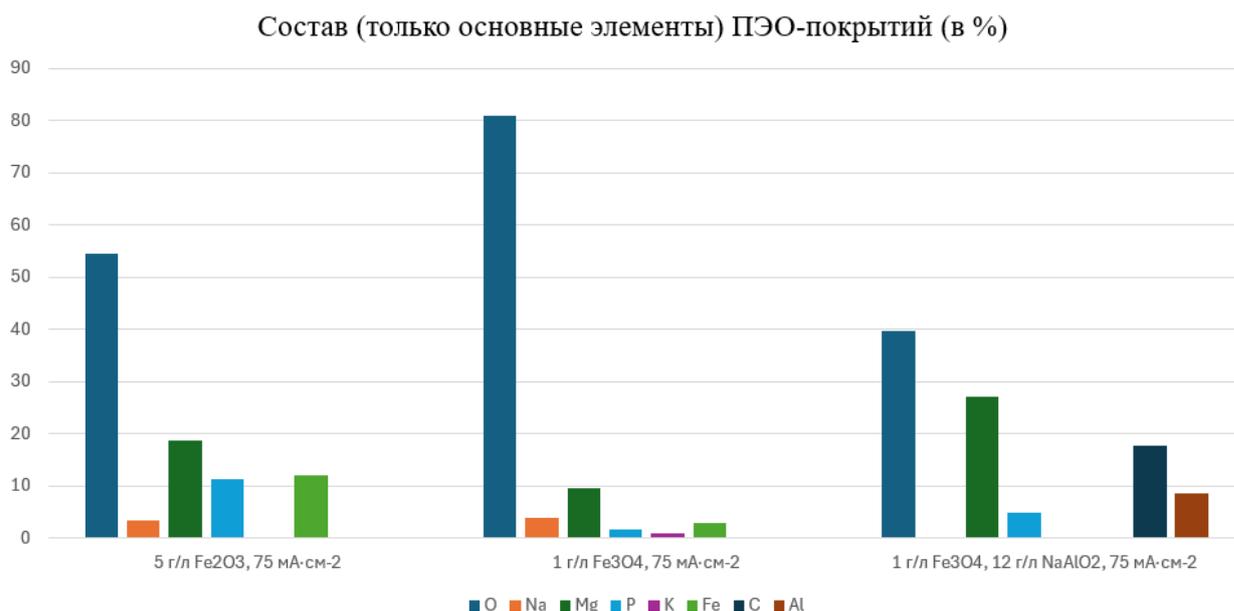


Рисунок 15. Распределение элементов в ПЭО-покрытиях в сравнении

### 3.4 Исследование износа материала методом испытаний на трибометре

Исследование трения и износа ПЭО-покрытия на магниевом сплаве AM50 проведено с использованием триботестера. Полученные данные показывают, что как коэффициент трения, так и сила трения изменяются в начале испытания, стабилизируясь на определенных уровнях после некоторого времени.

На рис. 16 представлены данные, полученные при испытании ПЭО-покрытия, полученного в растворе электролита 10 г/л  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и 1 г/л  $\text{KOH}$  с добавлением 5 г/л  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при нагрузке в 2Н. На горизонтальной оси отображается продолжительность испытания в течение времени (в секундах). Синяя шкала показывает изменения коэффициента трения, начальное значение которого составляет примерно 0,118, затем по мере увеличения времени оно увеличивается, достигая максимума на уровне около 0,76. Из графика видно, что как коэффициент трения, так и сила трения увеличиваются в начале

испытания и достигают стабильных значений после определенного времени. На рис. 17 также представлены данные исследования износа ПЭО-покрытия на магниевом сплаве АМ50. При нагрузке в 3Н, начальное значение коэффициента трения составляет примерно 0,129, затем по мере увеличения времени оно стабилизируется на уровне около 0,716. На рис. 18 в начале испытания при нагрузке в 5Н коэффициент трения составляет примерно 0,143, затем с течением времени колеблется в диапазоне от примерно 0,138 до 0,151.

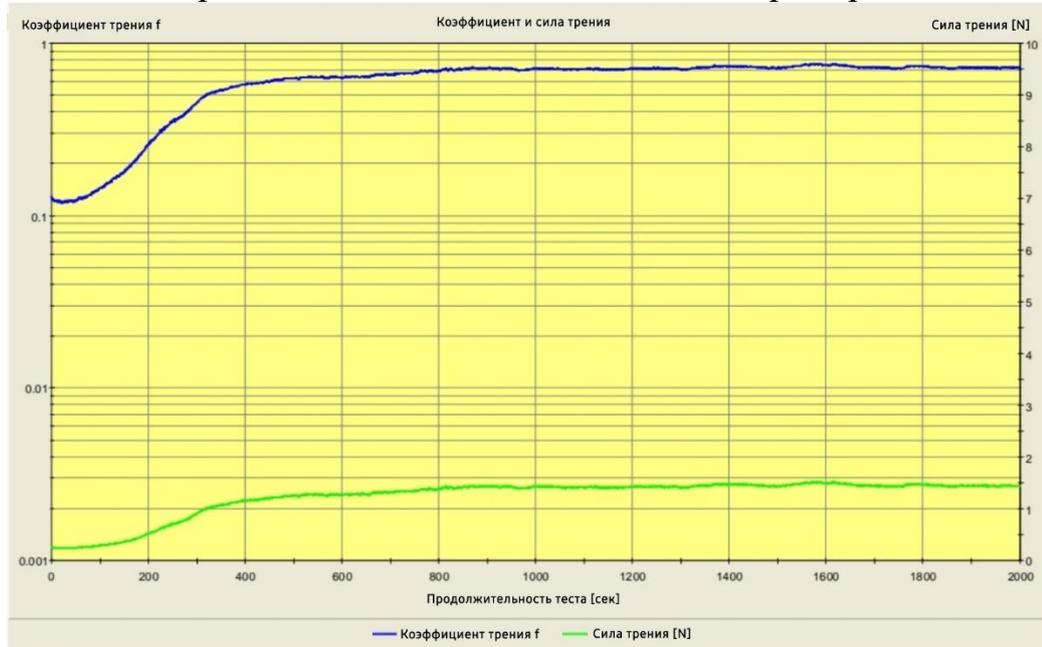


Рисунок 16. Изменения коэффициента и силы трения сплава АМ50 с добавлением наночастиц  $Fe_2O_3$  при нагрузке 2Н

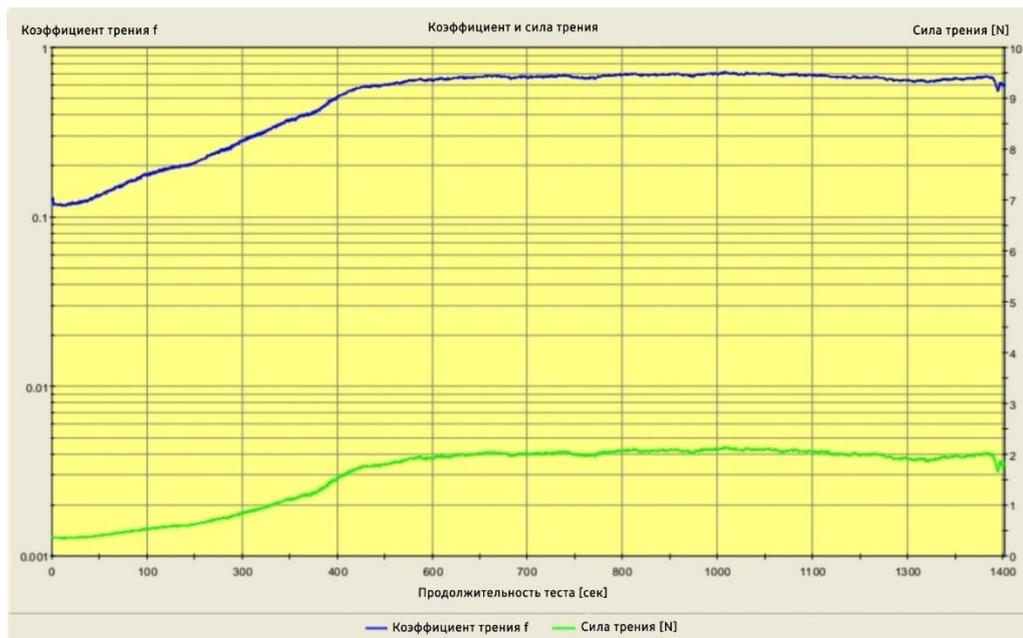


Рисунок 17. Изменения коэффициента и силы трения сплава АМ50 с добавлением наночастиц  $Fe_2O_3$  при нагрузке 3Н

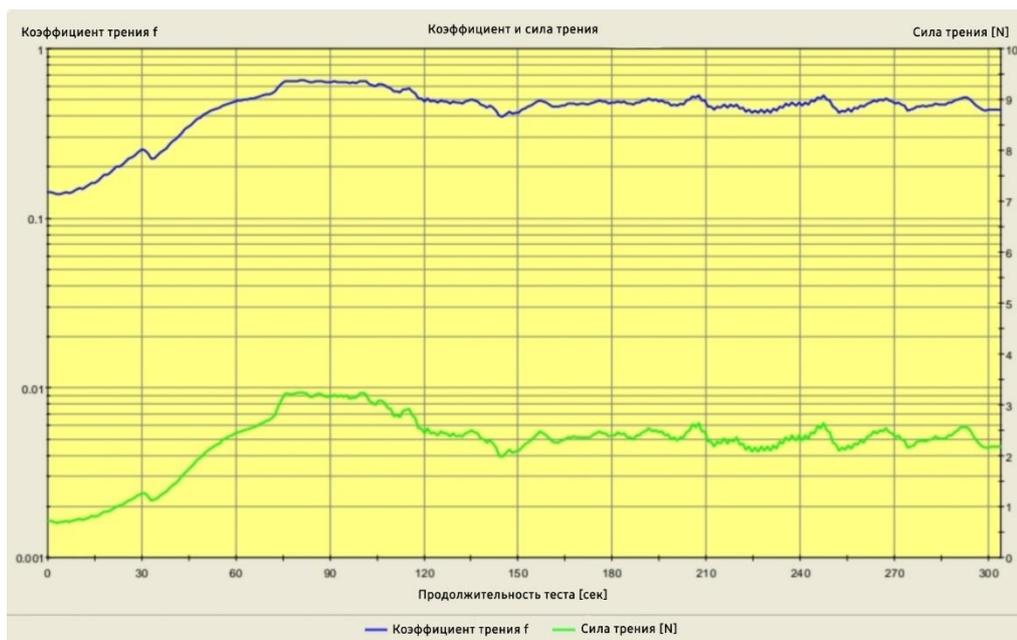


Рисунок 18. Изменения коэффициента и силы трения сплава AM50 с добавлением наночастиц  $Fe_2O_3$  при нагрузке 5Н

На основе представленных графиков можно сделать вывод о зависимости эффективности покрытия от нагрузки. Покрытие, полученное в растворе электролита с добавлением  $Fe_2O_3$  и испытанное при нагрузке 2Н, демонстрирует стабильное поведение и полный цикл испытания. Однако, при увеличении нагрузки до 3Н и 5Н наблюдается ухудшение характеристик покрытия, проявляющееся в нестабильном поведении коэффициента трения и силы трения. Последний цикл испытания с нагрузкой 5Н показывает особенно плохие результаты, что свидетельствует о недостаточной адгезии покрытия при высоких нагрузках. Таким образом, оптимальная нагрузка для данного ПЭО-покрытия на магниевом сплаве AM50, полученного в указанных условиях, составляет 2Н, при более высоких нагрузках возникают проблемы с адгезией и стабильностью покрытия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения дипломной работы было проведено исследование покрытий, полученных путем плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) на магниевый сплав AM50, с учетом добавления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в растворы электролитов. Для достижения поставленных целей был проведен обширный анализ литературных источников, раскрывающих основные принципы и процессы ПЭО, а также был проведен анализ структуры и свойств покрытий, образовавшихся на магниевом сплаве.

Экспериментальная часть работы включала подготовку образцов к исследованию, проведение сканирующей электронной микроскопии для изучения морфологии покрытий, рентгеноструктурный анализ для определения структурных характеристик, а также энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию для оценки химического состава полученных покрытий. Кроме того, были проведены испытания на трибометре для оценки износостойкости материала покрытий.

Результаты показали, что с точки зрения состава ПЭО-покрытие представляет собой неомогенное покрытие, химический состав которого варьируется от одной точки к другой. Несмотря на это, основными элементами, которые составляют ПЭО-покрытия, являются Mg, O, P и Fe. Судя

по рентгенограммам, интенсивность пиков меняется из-за различной концентрации раствора. К примеру, увеличение концентрации ортофосфата натрия в электролите приводит к увеличению пиков. Аналогичный вывод был сделан при анализе распределения элементов, где содержание кислорода в покрытии, образованном в электролите с содержанием 20г/л  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  превзошло остальные результаты. В плане испытаний на износ было выявлено, что ПЭО-покрытие, полученное в электролите с добавлением  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , продемонстрировало неудовлетворительные результаты в виде плохой адгезии и последующем отслаивании. Отсюда следует, что наличие нанопорошка  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  негативно влияет на процесс плазменного электролитического оксидирования.

Вдобавок ко всему, хотелось бы выразить глубокую признательность Марии Сердечновой и Карстену Блауэрту в рамках программы исследований и инноваций Европейского Союза Horizon 2020 за предоставленную возможность проведения исследовательской работы в рамках грантового соглашения Марии Складовской-Кюри № 823942 – FUNCOAT – H2020-MSCA-RISE-2018. Также хотелось бы поблагодарить лабораторию инженерного пользования при Сатпаев Университете за оказанную помощь и поддержку в ходе работы.

## **ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ**

ПЭО – плазменное электролитическое оксидирование

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

XRD – рентгеноструктурный анализ

ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Слугинов Н. П., О световых явлениях, наблюдаемых в жидкостях при электролизе. Физ. хим. соц. 1880, 12, 193–203.
2. K. Dittrich, W. Krysmann, P. Kurze, H.G. Schneider, Structure and properties of ANOF Layers, Cryst. Res. Technol., 19 (1984), pp. 93-99
3. W. Krysmann, P. Kurze, K.H. Dittrich, H.G. Schneider, Process characteristics and parameters of Anodic Oxidation by spark discharge (ANOF), Cryst. Res. Technol., 19 (1984), pp. 973-979
4. V. A. Fyedorov, A. G. Kan, R. P. Maksutov, Surface Strengthening of Oil & Gas Trade Facilities by Micro Arc Oxidation, VNIIOENG, Moscow (1989) in Russian
5. Г. А. Марков, Б.С. Гизатуллин, И. Б. Рычажкова, Патент СССР 926083, Бюл. Инв. 17, 1982.
6. R. Gradkovsky, S. Bayles, US Patent 3 956 080, 1974.
7. S. Brown, K. Kuna, T. Van, Anodic Spark Deposition from Aqueous Solutions of  $\text{NaAlO}_2$  and  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , J. Am. Ceram. Soc., 54 (1971) pp. 384-390.
8. W. Xue, Z. Deng, Y. Lai, R. Chen, Analysis of phase distribution for ceramic coatings formed by microarc oxidation on aluminum alloy, J. Am. Ceram. Soc., 81 (1998) pp. 1365-1368.

9. G. Wirtz, S. Brown, W. Kriven, Ceramic Coatings by Anodic Spark Deposition, *Mater. Manuf. Process.*, 6 (1991) pp. 87-115.

10. A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S. J. Dowey, Plasma electrolysis for surface engineering. *Surf. Coat. Technol.*, 122 (1999), pp. 73-93.

11. G. Zhao, J. Zhao, Surface modification of die casting mold steel by a composite technique of hot-dipping and plasma electrolytic oxidation. *Rare Metals*, 31 (2012), pp. 362-367.

12. F. Xu, Y. Xia, G. Li, The mechanism of PEO process on Al–Si alloys with the bulk primary silicon. *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2009), pp. 9531-9538.

13. S. Montisci, Surface technologies show the way for magnesium, *Mater. World*, 24 (2016) pp. 27-29.

14. E. Cakmak, K. C. Tekin, U. Malayoglu, S. Shrestha, The effect of substrate composition on the electrochemical and mechanical properties of PEO coatings on Mg alloys. *Surf. Coat. Technol.*, 204 (2010), pp. 1305-1313.

15. R.O. Hussein, D.O. Northwood, X. Nie, The effect of processing parameters and substrate composition on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloys. *Surf. Coat. Technol.*, 237 (2013), pp. 357-368.

16. R.O. Hussein, D.O. Northwood, X. Nie, The influence of pulse timing and current mode on the microstructure and corrosion behaviour of a plasma electrolytic oxidation (PEO) coated AM60B magnesium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, (2012), 541, 41-48.

17. Gnedonkov, S.V., Khrisanfova, O.A., Zavidnaya, A.G., Sinebryukhov, S.L., Egorkin, V.S., Nistratova, M.V., Yerokhin, A., & Matthews, A. (2010). PEO coatings obtained on an Mg–Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicate-containing electrolytes. *Surface & Coatings Technology*, 204, 2316-2322.

18. Arrabal, R., Matykina, E., Hashimoto, T., Skeldon, P., & Thompson, G. (2009). Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys. *Surface & Coatings Technology/Surface and Coatings Technology*, 203(16), 2207–2220.

19. Hussein, R.O., Northwood, D.O., Su, J.F., & Nie, X. (2013). A study of the interactive effects of hybrid current modes on the tribological properties of a PEO (plasma electrolytic oxidation) coated AM60B Mg-alloy. *Surface & Coatings Technology*, 215, 421-430.

20. Петров А. А., & Сперанский К.А. (2021). Магниеые сплавы: перспективные отрасли применения, преимущества и недостатки (обзор) Часть 1. Применение в медицине. Кристаллографические факторы, влияющие на коррозионную стойкость магниевых сплавов. *Труды ВИАМ*, (10 (104)), 12–27.

21. Магний и его сплавы. [http://www.conatem.ru/tehnologiya\\_metallov/magnij-i-ego-splavy.html](http://www.conatem.ru/tehnologiya_metallov/magnij-i-ego-splavy.html)

22. Рейнор Г. В., *Металловедение магния и его сплавов*, перевод с английского, 1964 <https://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/072/336.htm>

23. Свойства и преимущества и недостатки магниевых сплавов. <https://www.wfcalcium.com/info/the-properties-and-advantages-and-disadvantage-78367253.html>

24. Мукаева, В., Фаррахов, Р. Г., Лазарев, Д. М., Горбатков, М. В., и Парфенов, Е. (2020). Исследование коррозионных свойств ПЭО-покрытий на магниевом сплаве, полученных в различных электрических режимах. *Международный Научно-исследовательский Журнал*.
25. Сидорова, М. В. Физико-химические свойства покрытий, формируемых на магниевых сплавах методом ПЭО. <http://www.dslib.net/fiz-xim/fiziko-himicheskie-svoystva-pokrytij-formiruemyh-na-magnievyyh-splavah-metodom-pjeo.html>
26. AZoM. (2013, August 6). Magnesium AM50A Cast Alloy. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=9208>
27. Kumar, A., Kwon, S. H., Jung, H., & Shin, K. S. (2015). Corrosion protection performance of single and dual Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coating for aerospace applications. *Materials Chemistry and Physics*, 149–150, 480–486.
28. Simchen, F., Sieber, M., Kopp, A., & Lampke, T. (2020). Introduction to Plasma Electrolytic Oxidation—An overview of the process and applications. *Coatings*, 10(7), 628.
29. Martin, J.; Melhem, A.; Shchedrina, I.; Duchanoy, T.; Nomine, A.; Henrion, G.; Czerwec, T.; Belmonte, T. Effects of electrical parameters on plasma electrolytic oxidation of aluminium. *Surf. Coat. Technol.* **2013**, 221, 70–76.]
30. Gao, Y. Investigation of Plasma Electrolytic Oxidation of Commercially Pure Magnesium for Biomedical Applications; University of Sheffield: Sheffield, UK, 2014
31. Parfenov, E.; Yerokhin, A.; Nevyantseva, R.; Gorbatkov, M.; Liang, C.-J.; Matthews, A. Towards smart electrolytic plasma technologies: An overview of methodological approaches to process modelling. *Surf. Coat. Technol.* **2015**, 269, 2–22.
32. Yerokhin, A.; Nie, X.; Leyland, A.; Matthews, A.; Dowey, S. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surf. Coat. Technol.* **1999**, 122, 73–93.
33. Li, G.; Wang, Y.; Qiao, L.; Zhao, R.; Zhang, S.; Zhang, R.; Chen, C.; Li, X.; Zhao, Y. Preparation and formation mechanism of copper incorporated micro-arc oxidation coatings developed on Ti-6Al-4V alloys. *Surf. Coat. Technol.* **2019**, 375, 74–85.
34. Hussein, Riyadh Omran, "Plasma Process Control for Improved PEO Coatings on Magnesium Alloys" (2015). Electronic Theses and Dissertations. 5523.
35. Raghavendra, P. B., & Pullaiah, T. (2018b). Biomedical imaging role in cellular and molecular diagnostics. In Elsevier eBooks (pp. 85–111).
36. Elliott, P. T., & Glass, J. E. (2000). WATER-BORN COATINGS. In *Elsevier eBooks* (pp. 563–588).
37. Oura K. et al. *Surface Science: An Introduction* // Springer, 2010 - 452 pp.
38. Scanning electron microscopy (SEM) analysis and imaging. (n.d.). <https://www.twi-global.com/what-we-do/services-and-support/failure-analysis-and-repair/microscopy/scanning-electron-microscopy-sem-analysis-and->

imaging#:~:text=Scanning%20electron%20microscopy%20(SEM)%20or,to%20pr  
oduce%20high%20resolution%20images.

39. Что такое СЭМ? - TESCAN. (n.d.).  
<https://tescan.ru/primeneniye/akademiya-teskan/korotko-o-sem/>

40. Raja, P. B., Munusamy, K. R., Perumal, V., & Ibrahim, M. N. M. (2022). Characterization of nanomaterial used in nanobioremediation. In *Elsevier eBooks* (pp. 57–83).

41. Malvern Panalytical. (n.d.). X-ray diffraction (XRD) - overview.  
<https://www.malvernpanalytical.com/en/products/technology/xray-analysis/x-ray-diffraction>

42. Raja, P. B., Munusamy, K. R., Perumal, V., & Ibrahim, M. N. M. (2022b). Characterization of nanomaterial used in nanobioremediation. In *Elsevier eBooks* (pp. 57–83). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-823962-9.00037-4>

43. What is X-Ray Diffraction Analysis (XRD) and How Does it Work? (n.d.). <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/x-ray-diffraction>

44. Moros, M., Gonzalez-Moragas, L., Tino, A., Laromaine, A., & Tortiglione, C. (2019). Invertebrate Models for Hyperthermia: What We Learned from *Caenorhabditis elegans* and *Hydra vulgaris*. In *Elsevier eBooks* (pp. 229–264). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813928-8.00009-0>

45. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия. Часть 3 | Серния Инжиниринг.  
[https://sernia.ru/training/energodispersionnaya\\_rentgenovskaya\\_spektroskopiya\\_3/](https://sernia.ru/training/energodispersionnaya_rentgenovskaya_spektroskopiya_3/)

46. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy | EDS Analysis | EDX Analysis | Thermo Fisher Scientific - IE.

47. Moros, M., Gonzalez-Moragas, L., Tino, A., Laromaine, A., & Tortiglione, C. (2019c). Invertebrate Models for Hyperthermia: What We Learned from *Caenorhabditis elegans* and *Hydra vulgaris*. In *Elsevier eBooks* (pp. 229–264). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813928-8.00009-0>

48. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия. Часть 1 | Серния Инжиниринг.  
[https://sernia.ru/training/energodispersionnaya\\_rentgenovskaya\\_spektroskopiya/](https://sernia.ru/training/energodispersionnaya_rentgenovskaya_spektroskopiya/)  
<https://felon.by/kak-rabotaet-mashina-treniya-tribometr>

49. Berglund, K., Rodiouchkina, M., Hardell, J., Kalliorinne, K., & Johansson, J. (2021). A Novel Reciprocating Tribometer for Friction and Wear Measurements with High Contact Pressure and Large Area Contact Configurations. *Lubricants*, 9(12), 123.

50. Как работает машина трения, трибометр? <https://felon.by/kak-rabotaet-mashina-treniya-tribometr>

