

Влияние добавки наночастиц ZrO_2 в электролит на структуру и антикоррозионные свойства оксидных слоев, формируемых плазменно-электролитическим оксидированием на сплаве $Mg_{97}Y_2Zn_1$

© 2023

Полунина Алиса Олеговна^{*1}, научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий
*Полунин Антон Викторович*², кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий
*Криштал Михаил Михайлович*³, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий
Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)

*E-mail: a.cheretaeva@tltso.ru,
alice_raduga@mail.ru

¹ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3952-9556>

²ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8484-2456>

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7189-0002>

Поступила в редакцию 26.06.2023

Принята к публикации 27.10.2023

Аннотация: Магниево-цинковые сплавы с упрочняющей длиннопериодической упорядоченной структурой (long-period stacking ordered structure, LPSO-фаза) обладают выдающимися механическими свойствами, однако их низкая коррозионная стойкость обуславливает необходимость в дополнительной поверхностной защите. В работе исследовано влияние добавок в электролит наночастиц ZrO_2 в концентрации 1–4 г/л на толщину, структуру, состав, смачиваемость и антикоррозионные свойства оксидных слоев, формируемых при плазменно-электролитическом оксидировании (ПЭО) сплава $Mg_{97}Y_2Zn_1$ с LPSO-фазой. Установлено, что при ПЭО наночастицы ZrO_2 под действием электрического поля внедряются в формирующийся оксидный слой, а также снижают его пористость. Выявлено снижение количества и размеров пор вблизи барьерного слоя в местах выхода LPSO-фазы сплава к границе раздела с оксидным слоем. Малые концентрации наночастиц ZrO_2 (1–2 г/л) снижают скорость коррозии сплава по сравнению с базовым вариантом до двух раз. Минимальной плотностью тока коррозии $i_{корр} \approx 14$ нА/см² и наибольшим поляризационным сопротивлением $R_{п} \approx 2,6$ МОм·см² обладает образец, сформированный в электролите с добавкой 1 г/л наночастиц ZrO_2 . Расчет параметров барьерной зоны оксидных слоев показал, что повышение концентрации ZrO_2 в электролите приводит к увеличению толщины барьерного слоя и росту его удельной проводимости, что отрицательно сказывается на коррозионной стойкости формируемых оксидных слоев: сопротивление барьерной зоны слоя, полученного при добавке 4 г/л ZrO_2 , падает на ~20 % по сравнению с базовым вариантом (до ~1 МОм·см²).

Ключевые слова: магниевый сплав; $Mg_{97}Y_2Zn_1$; наночастицы ZrO_2 ; LPSO-фаза; плазменно-электролитическое оксидирование; наночастицы; оксид циркония; краевой угол смачивания поверхности; коррозионная стойкость; проводимость барьерной зоны.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-19-00656, <https://rscf.ru/project/21-19-00656/>).

Статья подготовлена по материалам докладов участников XI Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2023), Тольятти, 11–15 сентября 2023 года.

Для цитирования: Полунина А.О., Полунин А.В., Криштал М.М. Влияние добавки наночастиц ZrO_2 в электролит на структуру и антикоррозионные свойства оксидных слоев, формируемых плазменно-электролитическим оксидированием на сплаве $Mg_{97}Y_2Zn_1$ // Frontier Materials & Technologies. 2023. № 4. С. 87–98. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-4-66-8.

ВВЕДЕНИЕ

Магниево-цинковые сплавы (МС) относятся к наиболее перспективным материалам технического и биомедицинского назначения, что обусловлено их высокой удельной прочностью, способностью к поглощению вибраций и блокированию электромагнитных волн [1–3], а также полной биосовместимостью и биорезорбируемостью в организме человека [4].

В последнее десятилетие достигнут существенный прогресс в разработке МС с LPSO-структурой (long-period stacking-ordered structure, LPSO-фаза) [5; 6] с пределом прочности и пластичности, сопоставимыми с механическими характеристиками алюминиевых сплавов и конструкционных сталей [7]. Однако формирова-

ние LPSO-структуры в МС, как правило, негативно сказывается на их коррозионной стойкости из-за возникающей разницы потенциалов между α -Mg и упрочняющей LPSO-фазой (до 200–250 мВ), что провоцирует деградацию сплава при контакте с коррозионной средой в результате микрогальванической коррозии [8; 9]. Поэтому для подобных сплавов необходимо предусматривать дополнительные технологические решения для повышения их антикоррозионных свойств.

Перспективным методом поверхностного упрочнения МС является микродуговое, или плазменно-электролитическое оксидирование (МДО или ПЭО), позволяющее формировать защитные керамические слои с высокими твердостью, адгезионной прочностью, износостойкостью и антикоррозионными свойствами [10].

Однако наличие в сплаве упрочняющей LPSO-фазы затрудняет микродуговой пробой и приводит к нарушению сплошности барьерного слоя в местах выхода этой фазы на границу раздела «сплав – оксидный слой», что снижает качество и свойства оксидных слоев, полученных ПЭО при промышленной частоте (50 Гц) [9]. В работе [9] установлено, что обработка сплава Mg₉₇Y₂Zn₁ в алюминатном электролите при повышенной частоте формовочных импульсов (500 Гц) позволяет формировать наиболее однородные и качественные оксидные слои, обладающие высокой кратковременной коррозионной стойкостью (модуль импеданса $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}} \approx 2,2 \text{ МОМ} \cdot \text{см}^2$), однако уже после суток выдержки в коррозионной среде их сопротивление снижается на 1–2 порядка.

Известно, что введение в электролит микро- или наноразмерных частиц (МЧ или НЧ) простых оксидов SiO₂, ZrO₂, CeO₂, TiO₂ и др., как правило, приводит к повышению производительности ПЭО и положительно сказывается на качестве и защитных свойствах оксидных слоев на магниевых сплавах [11; 12]. В [13] выявлен существенный рост антикоррозионных свойств оксидных слоев за счет эффекта герметизации пор и блокирования доступа коррозионной среды к подложке. В [14] сделан вывод, что внедрение НЧ ZrO₂ и SiO₂ при ПЭО приводит к увеличению толщины беспористого слоя, о чем свидетельствует снижение элемента постоянной фазы CPE₂. В работе [2] показано, что невысокая концентрация НЧ (2 г/л) положительно влияет на микроструктуру оксидного слоя, блокируя поры и трещины, что придает значительную антикоррозионную стойкость покрытию.

В отечественной и зарубежной литературе представлено крайне мало работ по ПЭО МС с LPSO-фазой [15], также отсутствует опыт обработки данных сплавов после добавления в электролит дисперсных частиц. Удалось обнаружить лишь одну работу [16], в которой авторы выявили существенный положительный эффект от пост-обработки оксидного слоя в Се-содержащем электролите на LPSO-сплаве, однако и эта обработка проводилась в растворах без дисперсной фазы. Влияние наночастиц на ПЭО LPSO-сплавов в высокодисперсных системах практически не изучалось и представляет существенный научный и практический интерес. Для дальнейшего улучшения защитных свойств оксидных слоев и повышения их долговременных антикоррозионных характеристик перспективным представляется подход на основе совмещения высокочастотного ПЭО [17] и добавления в электролит нерастворимых наноразмерных частиц ZrO₂, поскольку данное вещество положительно себя зарекомендовало при ПЭО магниевых сплавов [14; 18].

Цель исследования – изучение влияния наночастиц ZrO₂, добавляемых в электролит при плазменно-элек-

тролитическом оксидировании сплава Mg₉₇Y₂Zn₁ с LPSO-фазой, на структуру, состав и антикоррозионные свойства формируемых оксидных слоев.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы оксидных слоев получали на магниевом сплаве Mg₉₇Y₂Zn₁ (COM3, Соликамск, Россия), химический состав которого определен на оптико-эмиссионном спектрометре Thermo Fisher Scientific ARL 4460 OES (таблица 1). Основу сплава составляет α-Mg, а также фазы Mg₁₂YZn (LPSO-фаза) и Mg₃Zn₃Y₂ (фаза эвтектики).

Предварительно чушки из сплава подвергали термической обработке по режиму T61: гомогенизирующий отжиг (525±5 °С, 24 ч), закалка в воде и последующее старение (200±5 °С, 100 ч). Затем получали заготовки для ПЭО в форме плоских параллелепипедов с размером 60×20×6 мм³ и шероховатостью R_a≈1 мкм.

Плазменно-электролитическое оксидирование проводили на переменном токе от источника питания собственной разработки в ступенчатом режиме в течение 10 мин. ПЭО включало 3 этапа: I этап – «преанодирование» при анодных формовочных импульсах при плотности тока 3 А/дм² в течение 60 с; II этап – повышение (за 10 с) плотности тока j (RMS) до 6 А/дм² с одновременной активацией подачи катодных импульсов при соотношении токов в катодном и анодном полупериодах $j_K/j_A=0,5\pm0,02$ и выдержка режима в течение 110 с; III этап – повышение j (RMS) до 7,5 А/дм² при $j_K/j_A=0,5$ и оксидирование в течение 420 с.

На всех этапах ПЭО частота импульсов f составляла 1000 Гц, коэффициент заполнения импульса – 50 %, соотношение длительности анодного и катодного полупериодов импульса – 50/50 %, соотношение длительности пауз между полупериодами – 50/50 %.

В качестве базового электролита использовали водный раствор гидроксида калия KOH (1 г/л), натрия фосфорнокислого 2-замещенного 12-водного Na₂HPO₄×12H₂O (10 г/л), фторида натрия NaF (10 г/л) и алюмината натрия NaAlO₂ (15 г/л). На протяжении обработки обеспечивали непрерывную циркуляцию и перемешивание электролита при постоянной температуре (14±1) °С. В базовый электролит добавляли наночастицы кристаллического (моноклинная система с пространственной группой симметрии P21/a) диоксида циркония ZrO₂ (Plasmotherm Nanopowders, Москва, Россия) дисперсностью 40–75 нм в концентрации 1, 2, 3 или 4 г/л. Образцы оксидных слоев, полученные в базовом электролите, а также в электролите с добавками наночастиц ZrO₂ в дальнейшем обозначены как B, Z1, Z2, Z3 и Z4 соответственно.

Таблица 1. Химический состав сплава Mg₉₇Y₂Zn₁
Table 1. Chemical composition of the Mg₉₇Y₂Zn₁ alloy

Элемент	Mg	Y	Zn	Zr	Nd	Mn
Содержание, мас. %	89,90±0,15	6,67±0,17	2,27±0,10	1,07±0,26	0,056±0,001	<0,005

Примечание. В качестве погрешности приведено ±3σ. Содержание Al и Fe <0,002 мас. %.
Note. ±3σ is given as an error. Al and Fe content is <0.002 wt. %.

Структурные исследования оксидных слоев проводили на поперечных металлографических шлифах с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Carl Zeiss в режиме обратно рассеянных электронов. Элементный (химический) состав оксидных слоев определяли методом энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (EDX, анализатор EDAX TEAM EDS на базе SDD Apollo X СЭМ Sigma). Для исключения поляризационных эффектов при СЭМ-исследованиях на шлифы предварительно наносили проводящий слой Pt методом холодного магнетронного напыления. Толщина (T , мкм) и пористость (P , %) оксидных слоев оценивалась по трем панорамным снимкам поперечных сечений (длиной ≥ 500 мкм) с помощью программного обеспечения ImageJ.

Оценку смачиваемости (степени гидрофобности/гидрофильности) поверхности оксидных слоев выполняли методом лежащей капли с помощью анализатора краевого угла KRUSS DSA-25E (Германия) с автоматической прецизионной системой дозирования. Объем капли – 3 мкл, скорость нанесения – 1 мкл/с. Смачивающая (контактная) жидкость – раствор 3,5 мас. % NaCl.

Электрохимические испытания проводились методами потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии с помощью потенциостата-гальваностата SmartStat PS-50 (Electrochemical Instruments, Россия) со встроенным модулем измерения электрохимического импеданса в 3,5 мас. % NaCl (295 ± 2 К) в трехэлектродной электрохимической ячейке CS936 (CorrTest, КНР) с фиксированной площадью контакта 1 см^2 . Вспомогательным электродом служила платиновая сетка ($20 \times 20 \text{ мм}^2$), в качестве электрода сравнения применялся хлоридсеребряный электрод, заполненный насыщенным раствором хлорида калия ($Ag/AgCl/KCl_{\text{нас}}$). Стабилизация электродного потенциала образцов ($E_{\text{рц}}$ – потенциал разомкнутой цепи, В) осуществлялась в течение 60 мин. Потенциодинамическую поляризацию образцов проводили в диапазоне от -150 мВ до $+1000$ мВ относительно $E_{\text{рц}}$ со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с . Поляризационное сопротивление $R_{\text{п}}$ определялось по рекомендациям ASTM G102-89(2015)e1 с использованием константы Штерна – Гири. Эффективную сквозную пористость ($P_{\text{эфф}}$, %) оксидных слоев оценивали электрохимическим методом аналогично [19].

Измерения методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) осуществляли при синусоидальном возмущающем сигнале с амплитудой 10 мВ при стабилизированном значении $E_{\text{рц}}$ в диапазоне частот от 500 кГц до 10 МГц . Анализ экспериментальных данных и расчет параметров эквивалентных схем производились с помощью программного обеспечения ZView (Scribner Associates, США). Параметры барьерной зоны (толщину и проводимость) определяли по данным образки импедансных спектров аналогично [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Структура и химический (элементный) состав оксидных слоев

Базовый оксидный слой В, сформированный в электролите без добавок НЧ, содержит множественные поперечные поры и трещины, которые могут доходить

практически до барьерного слоя или магниевой подложки (рис. 1 а). Наблюдается большое количество закрытых пор, образовавшихся в результате резкого выхода горячих газов из зоны формирования слоя, а внутренний (барьерный) слой на границе раздела «оксидный слой – магниевый сплав» обладает выраженной мезопористой структурой и несплошностями, а также имеет разрывы в областях выхода LPSO-фазы на поверхность (рис. 1 б).

Введение в электролит НЧ ZrO_2 приводит к формированию оксидных слоев с более однородной структурой, их пористость в поперечном сечении снижается с ~ 9 до $\sim 5,5\text{--}7\%$, сокращается протяженность и количество пустот и пор вблизи барьерного слоя и у мест выхода LPSO-фазы к границе раздела с магниевой подложкой (рис. 1 с–f). При этом над LPSO-фазой появляется подобие окаймления с изменившимся фазовым контрастом, что свидетельствует об окислении этой фазы по периметру и формировании барьерного слоя в местах ее выхода на границу раздела «оксидный слой – магниевый сплав».

На снимках структуры оксидных слоев Z1–Z4 наблюдаются множественные светлые точки и глобулы размерами от доли микрона до $5\text{--}10 \text{ мкм}$ с резким фазовым контрастом (рис. 1 с–f), что свидетельствует о присутствии в них тяжелых элементов и, учитывая фактор эксперимента, позволяет утверждать, что это внедрившиеся НЧ ZrO_2 или продукты их реакций с другими компонентами системы. На успешное включение вещества наночастиц в слой указывает повышение доли Zr – с $\sim 6,9\%$ у базового образца до $\sim 9,3$ мас. % у образца, полученного при добавлении 4 г/л ZrO_2 в электролит (данные EDX-анализа, таблица 2). Цирконий замещает в слое преимущественно F и Na, а содержание других элементов практически не изменяется (таблица 2).

Добавление НЧ ZrO_2 практически не повлияло на эффективность ПЭО – прирост средней толщины оксидного слоя с ~ 22 до $\sim 26 \text{ мкм}$ наблюдается только в случае низкой концентрации дисперсной фазы в электролите (образец Z1), в то время как средняя толщина оксидных слоев Z2–Z4 находится на уровне базового слоя и составляет $\sim 20\text{--}22 \text{ мкм}$ (рис. 1).

Смачиваемость и антикоррозионные свойства оксидных слоев

Добавление в электролит наночастиц ZrO_2 изменяет контактные свойства поверхности формируемых оксидных слоев – краевой угол смачивания поверхности Θ образцов Z1–Z4 составляет $95\text{--}115^\circ$ против $\sim 91^\circ$ у базового оксидного слоя, т. е. он увеличен на $5\text{--}20\%$, что свидетельствует о повышении гидрофобности оксидных слоев Z1–Z4 (рис. 2). Кроме того, с течением времени (10 мин) изменение краевого угла смачивания для образцов Z1–Z4 существенно меньше (менее 20°), чем для базового оксидного слоя, что косвенно свидетельствует о меньшей открытой пористости оксидных слоев, а также о более развитом микрорельефе поверхности.

На рис. 3 представлены поляризационные кривые исследуемых образцов в логарифмической шкале плотности тока. Исходный сплав $Mg_{97}Y_2Zn_1$ (без оксидного слоя) имеет относительно низкую коррозионную стойкость ($i_{\text{корр}} \approx 5 \text{ мкА/см}^2$, $R_{\text{п}} \approx 8 \text{ КОМ}\cdot\text{см}^2$) и склонен к питтинговой коррозии в хлоридсодержащих средах (рис. 3, таблица 3). ПЭО МС в базовом электролите снижает

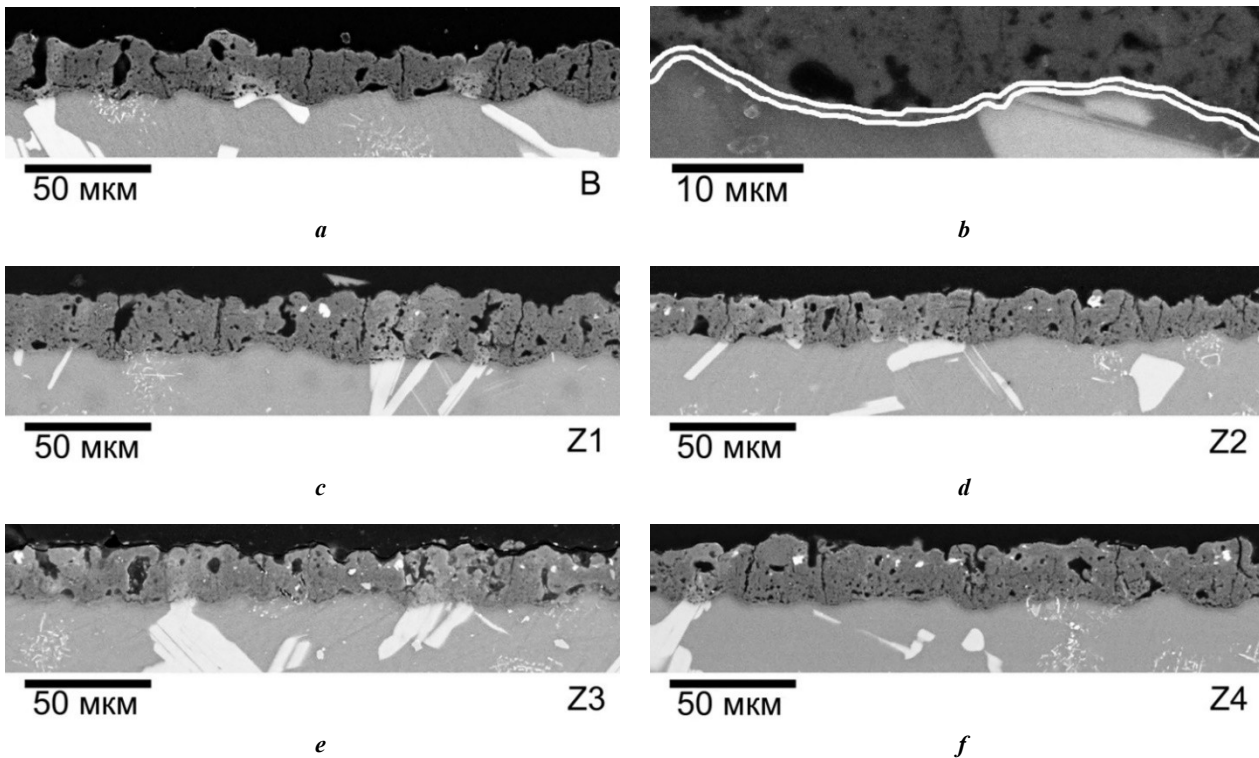


Рис. 1. Микроструктура (поперечные сечения, СЭМ) базового (В) оксидного слоя (панорамный снимок (а) и детализация барьерной зоны (b)) и оксидных слоев, полученных при добавлении в электролит наночастиц ZrO₂ (Z1–Z4): 1 г/л (с), 2 г/л (d), 3 г/л (e), 4 г/л (f)
Fig. 1. Microstructures (cross sections, SEM) of the base (B) oxide layer (panoramic view (a) and detailing of the barrier zone (b)) and the oxide layers produced when adding ZrO₂ nanoparticles to the electrolyte (Z1–Z4): 1 g/l (c), 2 g/l (d), 3 g/l (e), 4 g/l (f)

Таблица 2. Химический (элементный) состав оксидных слоев (EDX, мас. %)
Table 2. Chemical (elemental) composition of oxide layers (EDX, wt. %)

Образец	Mg	O	Al	F	Na	P	Y	Zr
B	31,9±2,2	29,9±0,4	15,2±1,3	7,3±0,7	2,3±1,1	2,1±0,4	3,6±1,4	6,9±0,8
Z1	32,6±1,0	29,7±0,6	16,3±1,0	6,5±1,2	1,3±0,7	2,4±0,5	3,3±1,0	7,4±0,6
Z2	31,8±1,9	29,7±0,9	15,6±0,9	6,6±0,8	1,9±0,7	2,1±0,4	3,6±1,9	8,0±0,5
Z3	30,1±1,6	30,8±0,3	15,7±1,0	5,5±0,8	1,4±0,8	2,4±0,3	4,5±1,6	9,1±0,8
Z4	32,1±1,5	29,7±0,5	15,7±1,0	6,4±0,7	2,0±0,3	2,1±0,3	2,7±0,3	9,3±0,6

Примечание. В качестве погрешности приведено ±3σ.
 Note. ±3σ is given as an error.

скорость коррозии сплава более чем на 2 порядка – до $i_{корр} \approx 26 \text{ нА/см}^2$ и $R_{п} \approx 1,6 \text{ МОм} \cdot \text{см}^2$.

Добавка наночастиц ZrO₂ в концентрации 1–2 г/л приводит к снижению средних значений $i_{корр}$ в ~1,5–2 раза (до 14–17 нА/см²) и росту $R_{п}$ с $\approx 1,6 \text{ МОм} \cdot \text{см}^2$ у базового слоя до $\approx 2,6$ и $2,3 \text{ МОм} \cdot \text{см}^2$ у образцов Z1 и Z2 соответственно, а также снижению эффективной сквозной пористости $P_{эфф}$ до 0,009 и 0,013 % у этих образцов против 0,019 % у базового оксидного слоя (таблица 3). Однако при большем значении поляризующего напряжения (+1 В) данный эффект нивелируется, и анодные

плотности тока как базового образца, так и образцов Z1–Z4 практически достигают значений плотности тока сплава без оксидного слоя (рис. 3, таблица 3). Увеличение концентрации НЧ ZrO₂ в электролите до 3–4 г/л ухудшает антикоррозионные свойства слоев до уровня базового слоя В с некоторым снижением $P_{эфф}$ с $\approx 0,19$ до 0,14–0,17 % (таблица 3).

Кривые Найквиста (рис. 4 а) и Боде (рис. 4 б), позволяющие определить электрические параметры границ раздела «сплав – электролит», показывают, что на неоксидированном сплаве Mg₉₇Y₂Zn₁ после 60 мин

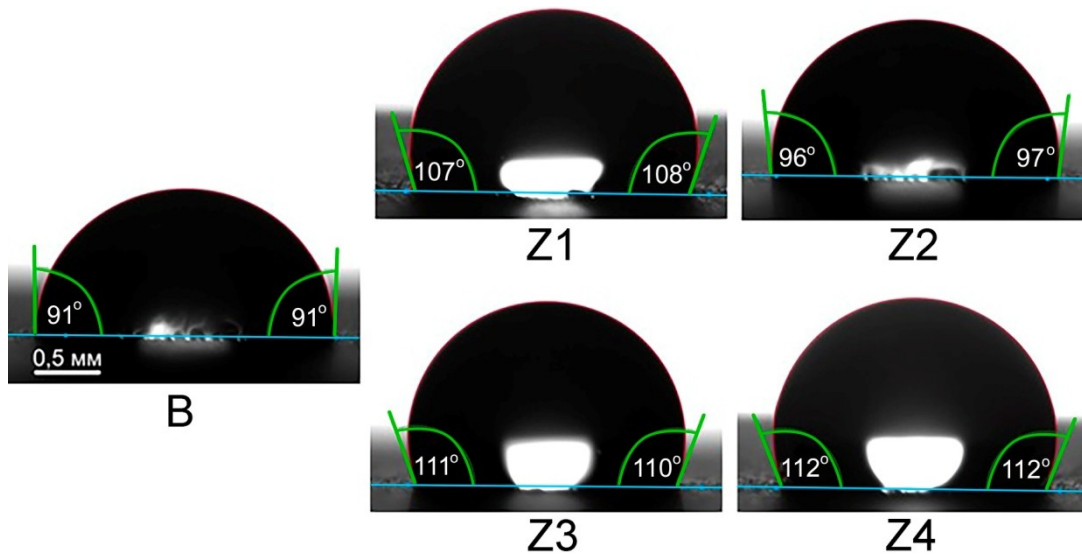


Рис. 2. Смачиваемость оксидных слоев, сформированных в базовом электролите (B) и с добавками НЧ ZrO_2 от 1 до 4 г/л (Z1, Z2, Z3, Z4). Контактная среда – 3,5 мас. % NaCl
Fig. 2. Wettability of the surface of oxide layers formed in the base electrolyte (B) and with additions of ZrO_2 NPs from 1 to 4 g/l (Z1, Z2, Z3, Z4). Contact medium is 3.5 wt. % NaCl

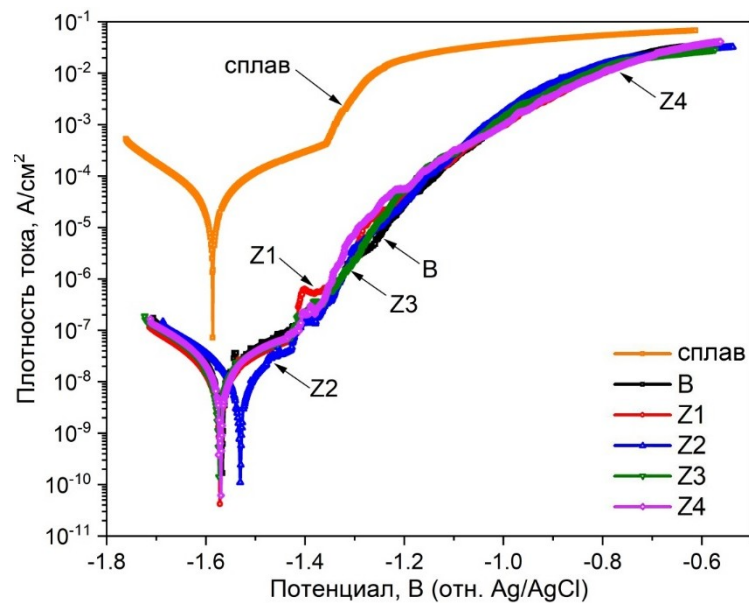


Рис. 3. Поляризационные кривые образцов из сплава $Mg_{97}Y_2Zn_1$ в исходном состоянии и с оксидными слоями, сформированными в базовом электролите (B) и с добавками НЧ ZrO_2 от 1 до 4 г/л (Z1, Z2, Z3, Z4)
Fig. 3. Polarization curves of samples from the $Mg_{97}Y_2Zn_1$ alloy in the initial state and with oxide layers formed in the base electrolyte (B) and with additions of ZrO_2 NPs from 1 to 4 g/l (Z1, Z2, Z3, Z4)

выдержки в коррозионной среде формируется защитная пассивирующая пленка, наилучшее описание которой достигается в случае применения простой эквивалентной схемы с одной $R-C$ цепочкой (рис. 4 с), моделирующей емкость двойного электрического слоя и сопротивление переноса заряда через границу раздела.

Спектры образцов с оксидными слоями имеют два экстремума на графике фазового угла (рис. 4 б), поэтому для их обработки использовалась двухконтурная

схема, которой соответствуют две временные константы (рис. 4 d). Первый перегиб в области высоких частот обусловлен наличием внешнего пористого слоя $R_{вн}$, а второй (в области средних и низких частот) характеризует внутреннюю барьерную R_6 зону.

ПЭО позволило существенно повысить коррозионную стойкость сплава $Mg_{97}Y_2Zn_1$ – сопротивление переносу заряда барьерной зоны R_6 базового оксидного слоя составило $\approx 1,3 \text{ МОм}\cdot\text{см}^2$ против $\approx 0,9 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$

Таблица 3. Результаты поляризационных испытаний сплава Mg₉₇Y₂Zn₁ до и после ПЭО в базовом электролите и с добавками НЧ ZrO₂ (3,5 мас. % NaCl)
Table 3. The results of polarization tests of the Mg₉₇Y₂Zn₁ alloy before and after PEO in the base electrolyte and with additions of ZrO₂ NPs (3.5 wt. % NaCl)

Образец	E_{pc} , В	$i_{корр}$, нА/см ²	$E_{корр}$, В	R_n , МОм·см ²	$P_{эфф}$, %
Сплав	-1,584±0,028	4600±3641	-1,470±0,028	0,008±0,004	–
B	-1,528±0,020	25,7±11,5	-1,540±0,019	1,56±0,80	0,19±0,04
Z1	-1,537±0,027	13,7±1,7	-1,558±0,018	2,58±0,50	0,09±0,01
Z2	-1,527±0,027	17,3±2,1	-1,541±0,036	2,28±0,73	0,13±0,02
Z3	-1,557±0,012	22,0±0,6	-1,556±0,034	1,68±0,61	0,14±0,02
Z4	-1,566±0,022	25,8±9,9	-1,580±0,014	1,67±0,50	0,17±0,03

Примечание. E_{pc} – потенциал разомкнутой цепи; $i_{корр}$ – плотность тока коррозии; $E_{корр}$ – потенциал коррозии; R_n – поляризационное сопротивление; $P_{эфф}$ – эффективная сквозная пористость.

Note. E_{pc} is open circuit potential; $i_{корр}$ is corrosion current density; $E_{корр}$ is corrosion potential; R_n is polarization resistance; $P_{эфф}$ is effective interconnected porosity.

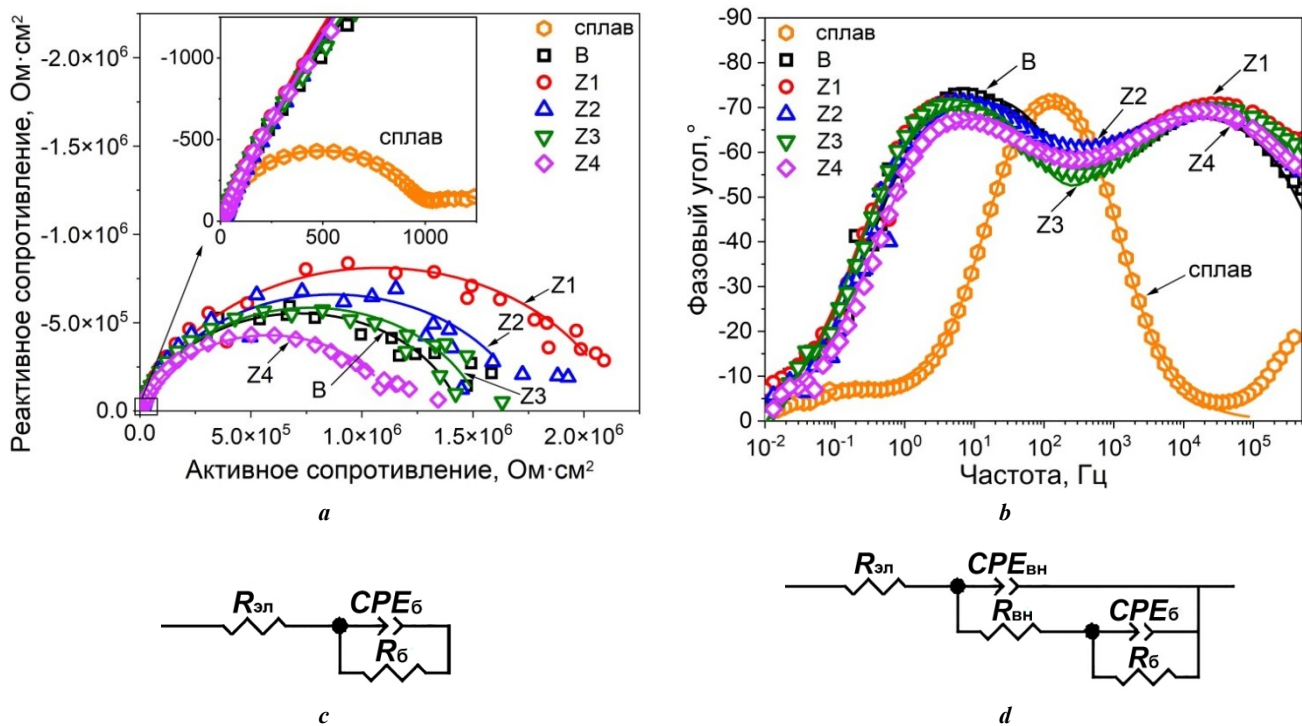


Рис. 4. Кривые Найквиста (а) и Бодэ (b) образцов из сплава Mg₉₇Y₂Zn₁ без покрытия (вставка) и с оксидными слоями, сформированными в базовом электролите (B) и с добавками НЧ ZrO₂ от 1 до 4 г/л (Z1, Z2, Z3, Z4). Эквивалентные электрические схемы, используемые для описания спектров импеданса образцов из сплава без покрытия (c) и с оксидными слоями (d)

Fig. 4. Nyquist (a) and Bode (b) plots of Mg₉₇Y₂Zn₁ alloy samples without coating (insert) and with oxide layers formed in the base electrolyte (B) and with additions of ZrO₂ NPs from 1 to 4 g/l (Z1, Z2, Z3, Z4). Equivalent electrical circuits used to describe the impedance spectra of uncoated alloy (c) and samples of alloy with oxide layers (d)

у естественной пассивной пленки на сплаве, т. е. более чем на 3 порядка (рис. 4, таблица 4). Добавление НЧ ZrO₂ введенных в электролит в концентрациях 1–2 г/л, увеличило R_б оксидных слоев до ≈1,8 и 1,6 МОм·см² соответственно, т. е. на ~30 и ~15 % по сравнению с базовым оксидным слоем. Однако дальнейшее повышение концентрации ZrO₂ в электролите (особенно 4 г/л) привело к снижению защитных свойств оксидных слоев до уровня базового оксидного слоя (рис. 4, таблица 4).

Основные исследуемые характеристики оксидных слоев, определяющие их свойства, были поделены на две группы (таблица 5). Первая группа (толщина T, структурная (визуальная) пористость P и смачиваемость поверхности Θ) относится к характеристикам внешней (пористой) зоны слоя. Вторая группа (толщина барьерной зоны T_б, эффективная сквозная пористость P_{эфф} и удельная проводимость σ_б) характеризует главным образом параметры внутренней барьерной зоны оксидного слоя на границе раздела со сплавом.

Таблица 4. Результаты обработки данных ЭИС сплава Mg₉₇Y₂Zn₁ до и после ПЭО в базовом электролите и с добавками наночастиц ZrO₂ (3,5 мас. % NaCl)
Table 4. The results of processing EIS data of the Mg₉₇Y₂Zn₁ alloy before and after PEO in the base electrolyte and with additions of ZrO₂ nanoparticles (3.5 wt. % NaCl)

Образец	R _{вн} , кОм·см ²	CPE _{вн}		R _б , МОм·см ²	CPE _б	
		Q _{вн} , Ом ⁻¹ ·см ⁻² ·с ⁿ	n _{вн}		Q _б , Ом ⁻¹ ·см ⁻² ·с ⁿ	n _б
Сплав	–	–	–	(1±0,3)·10 ⁻³	(1,6±0,1)·10 ⁻⁵	0,94±0,01
B	10,5±0,6	(3,0±0,3)·10 ⁻⁷	0,79±0,01	1,27±0,30	(1,5±0,2)·10 ⁻⁷	0,91±0,03
Z1	13,7±2,3	(2,8±0,3)·10 ⁻⁷	0,79±0,01	2,14±1,04	(1,6±0,2)·10 ⁻⁷	0,88±0,01
Z2	11,6±4,9	(3,0±0,2)·10 ⁻⁷	0,79±0,01	1,74±0,96	(1,7±0,5)·10 ⁻⁷	0,88±0,03
Z3	11,0±2,7	(3,1±0,3)·10 ⁻⁷	0,78±0,01	1,53±0,50	(2,8±0,7)·10 ⁻⁷	0,86±0,04
Z4	13,5±2,7	(2,9±0,1)·10 ⁻⁷	0,79±0,01	1,01±0,24	(2,2±0,5)·10 ⁻⁷	0,84±0,03

Примечание. R_{вн} и R_б – сопротивление внешней и барьерной зон оксидного слоя; CPE_{вн} и CPE_б – элементы постоянной фазы, характеризующие емкость внешней (пористой) и внутренней (барьерной) зон с учетом степени их гетерогенности; Q – частотно-независимый параметр; n – экспоненциальный фактор (n ≤ 1).
 Note. R_{вн} and R_б are the resistances of the outer and barrier zones of the oxide layer; CPE_{вн} and CPE_б are elements of the constant phase characterizing the capacitance of the outer (porous) and inner (barrier) zones, taking into account the degree of their heterogeneity; Q is a frequency-independent parameter; n is an exponential factor (n ≤ 1).

Таблица 5. Характеристики зон оксидных слоев
Table 5. Characteristics of zones of oxide layers

Образец	Внешний слой			Барьерный слой		
	T, мкм	P, %	Θ, °	T _б , нм	P _{эфф} , %	σ _б , пСм/см
B	21,9±2,5	8,8±0,5	91,2±1,3	215±78	0,19±0,04	12,3±1,6
Z1	25,8±3,1	7,7±0,1	107,5±2,6	307±97	0,09±0,01	18,7±2,6
Z2	19,1±4,2	5,4±0,2	96,6±1,9	274±62	0,13±0,02	20,3±7,2
Z3	21,7±3,3	6,7±0,1	110,4±2,1	250±111	0,14±0,02	23,2±5,2
Z4	22,1±4,3	5,6±0,9	111,9±2,8	382±96	0,17±0,03	33,8±8,4

Примечание. T – толщина оксидного слоя; P – структурная пористость; Θ – краевой угол смачиваемости поверхности; T_б – толщина барьерной зоны; P_{эфф} – эффективная сквозная пористость; σ_б – удельная проводимость барьерного слоя.
 Note. T is oxide layer thickness; P is structural porosity; Θ is contact angle of surface wettability; T_б is barrier zone thickness; P_{эфф} is effective interconnected porosity; σ_б is barrier layer conductivity.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследования химического (элементного) состава показали включение НЧ ZrO_2 в формируемый оксидный слой, причем при повышении концентрации дисперсной добавки в электролите на 1 г/л доля Zr в слое возрастает на $\approx 0,5$ –1 мас. %. Можно предположить, что внедрение частиц ZrO_2 происходит как в исходном (наноразмерном), так и агломерированном виде. Частицы выявлены преимущественно в верхних зонах слоев (30–50 % толщины покрытия) и имеют четко выраженную контрастную границу с материалом оксидного слоя, что свидетельствует об их включении в результате захвата выплеском расплавленного металла с последующей фиксацией в слое. Отсутствие переходных цветовых зон в фазовом контрасте, а также разнородности фазового контраста в зонах включения частиц ZrO_2 в слое и самих светлых участках косвенно свидетельствует о включении НЧ ZrO_2 именно в виде частиц без участия в химических реакциях и образования Zr -содержащих фаз. Присутствие циркония в базовом слое (таблица 2), а также характерных контрастных (светлых) зон на снимках поперечной структуры (рис. 1 а) свидетельствует об эффекте наследования оксидным слоем структуры и химической неоднородности обрабатываемого сплава, что ранее было выявлено при ПЭО алюминиево-кремниевых сплавов [21].

О включении НЧ ZrO_2 в агломерированном микро- и наноразмерном виде в оксидный слой и, в частности, в его поверхность также свидетельствуют данные о смачиваемости оксидных слоев (рис. 2). Известно, что с уменьшением радиуса морфологического элемента поверхности, входящей в контакт с жидкостью, резко возрастает необходимое внешнее давление для обеспечения смачиваемости поверхности (формула Лапласа) [22]. А при постоянном внешнем давлении контактная жидкость не может обогнуть и смочить объекты с некоторым критическим R из-за поверхностного натяжения в жидкости. Изменение контактного угла смачивания (рис. 2, таблица 5) позволяет предположить, что наряду с изменением эффективной сквозной пористости оксидных слоев имеет место увеличение развитости микрорельефа поверхности за счет внедрения в нее частиц ZrO_2 , что создает многочисленные микро- и нанообъекты, которые не могут быть смочены контактной жидкостью при атмосферном внешнем давлении. Как следствие, в результате микроскопических эффектов наблюдаются макроскопические изменения контактных углов смачивания в части повышения гидрофобности оксидных слоев. В связи с эффектами накопления заряда на поверхности оксидного слоя и, как следствие, возникновением поляризационных артефактов на микроскопических участках образца, нам не удалось разрешить и визуализировать внедрившиеся в слой отдельные наночастицы ZrO_2 методом СЭМ, поэтому это станет предметом дальнейших исследований с применением метода атомно-силовой микроскопии и оптической профилометрии на основе интерферометрии белого света.

О влиянии НЧ ZrO_2 на структуру оксидного слоя и, главное, структуру и качество его барьерной зоны так-

же свидетельствуют данные ЭИС-измерений. Известно, что оксидные слои, формируемые ПЭО, имеют двух- и/или трехзонную структуру [17; 23]. Внешняя (рыхлая) зона слоя является первичным барьером, ограничивающим контакт коррозионной среды с поверхностью сплава. Основными показателями высоких антикоррозионных свойств внешней зоны, как правило, являются низкая пористость, а также гидрофобность поверхности, препятствующая проникновению агрессивной среды в поры и каналы микродуговых разрядов. Считается, что основной вклад в антикоррозионные свойства оксидных слоев вносит именно внутренняя (барьерная) зона на границе раздела со сплавом [24]. Известно, что толщина барьерной зоны оксидного слоя по снимкам микроструктуры (СЭМ) составляет от нескольких десятков нм до нескольких мкм в зависимости от режима анодирования или ПЭО [10], однако четко измерить ее из-за разрешения микроскопа и эффектов поляризации (непроводящий слой) достаточно сложно [23].

Исследование показало, что корреляции между параметрами внешней зоны оксидных слоев B и $Z1$ – $Z4$ с их антикоррозионными свойствами не наблюдается: включение НЧ ZrO_2 в оксидные слои снижает их структурную пористость, но не влияет на повышение их защитных свойств (рис. 5 а). Плотность тока коррозии образца $Z4$, обладающего наименьшей пористостью ($P \approx 5,6$ %), выше, чем у базового слоя, т. е. наблюдается даже обратная тенденция. Влияние степени гидрофобности на антикоррозионные свойства оксидных слоев выявлено только для случаев низкой концентрации добавки НЧ ZrO_2 в электролит (1–2 г/л). Дальнейшее повышение концентрации наночастиц, несмотря на повышение краевого угла смачивания, приводит к повышению скорости коррозии сплава (рис. 5 б).

Несмотря на рост толщины внутренней зоны T_6 (таблица 5) под влиянием добавки в электролит НЧ ZrO_2 , увеличение концентрации Zr в слое приводит к повышению эффективной сквозной пористости и увеличению удельной проводимости (таблица 5). Вероятно, твердые жесткие наночастицы ZrO_2 ускоряются в парогазовой фазе, предшествующей пробоем микродугового разряда, под действием электрического поля пробивают оксидный слой до барьерной зоны и внедряются в нее, тем самым изменяя ее проводимость (таблица 5). По-видимому, в результате неупругого соударения наночастиц со слоем в барьерном слое образуются наноразмерные каналы и нанотрещины [25], которые уменьшают эффективную толщину барьерного слоя и в случае контакта с коррозионной средой уменьшают его электрическое сопротивление.

С ростом проводимости барьерной зоны отмечается резкое снижение антикоррозионных свойств: выявлено практически линейное снижение сопротивления барьерного слоя с ростом $P_{эфф}$ (рис. 6 а), а также резкое повышение скорости коррозии сплава ($i_{корр}$) (рис. 6 б). Таким образом, диэлектрические свойства и сплошность барьерного слоя оказывают определяющее влияние на антикоррозионные свойства оксидных слоев.

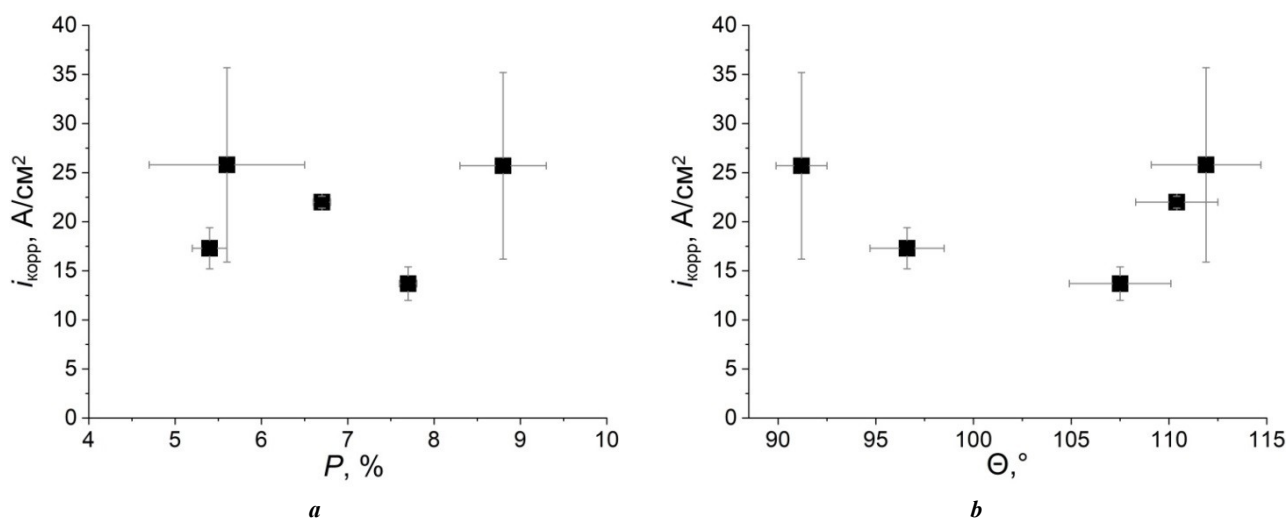


Рис. 5. Связь плотности тока коррозии оксидных слоев с их структурной пористостью (а) и краевым углом смачивания поверхности (б)
Fig. 5. Relationship between the corrosion current density of oxide layers and their structural porosity (a) and the contact angle of surface wettability (b)

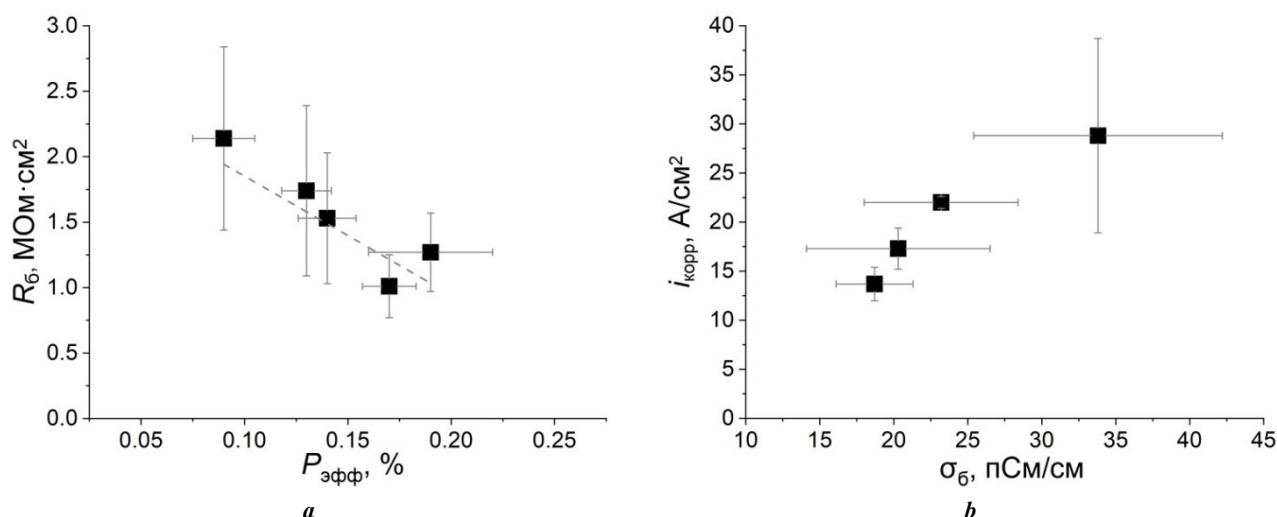


Рис. 6. Сопротивление барьерной зоны оксидных слоев в зависимости от их эффективной сквозной пористости (а) и связь плотности тока коррозии слоев Z1–Z4 с удельной проводимостью барьерной зоны (б)
Fig. 6. Resistance of the barrier zone of oxide layers depending on their effective interconnected porosity (a) and the relationship between the corrosion current density of layers Z1–Z4 and the barrier zone specific conductivity (b)

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Добавка наночастиц ZrO₂ в электролит при ПЭО Mg LPSO-сплава Mg₉₇Y₂Zn₁ в концентрации 1–2 г/л снижает пористость формируемых оксидных слоев и способствуют окислению LPSO-фазы, выходящей на границу раздела «магниевый сплав – оксидный слой», а также формированию сплошного и плотного барьерного слоя.

2. Добавка наночастиц ZrO₂ в электролит в концентрации 1 г/л повышает толщину оксидного слоя на ≈20 % и в ~2 раза увеличивает антикоррозионные свойства оксидного слоя по сравнению с базовым вариантом. При повышении концентрации НЧ ZrO₂ в электролите до 3–4 г/л толщина и защитные свойства оксидных слоев возвращаются на базовый уровень.

3. Выявлено, что основными параметрами, влияющими на антикоррозионные свойства формируемых оксидных слоев, являются их эффективная сквозная пористость и удельная проводимость барьерной зоны $P_{эфф}$ и σ_b , которые увеличиваются с повышением концентрации ZrO₂ в электролите с 1 до 4 г/л, что отрицательно влияет на антикоррозионные свойства оксидных слоев, снижая их комплексное сопротивление.

4. Показано, что под действием электрического поля твердые наночастицы ZrO₂ в результате неупругого соударения пробивают оксидный слой до барьерной зоны и внедряются в нее, что изменяет ее толщину и проводимость за счет образования каналов пробоя и нано- и микротрещин и, как следствие, приводит к снижению антикоррозионных свойств оксидного слоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Landkof B. Magnesium Applications in Aerospace and Electronic Industries // Magnesium Alloys and their Applications. 2006. P. 168–172. DOI: [10.1002/3527607552.CH28](https://doi.org/10.1002/3527607552.CH28).
- Ur Rehman Z., Choi Dongjin. Investigation of ZrO₂ nanoparticles concentration and processing time effect on the localized PEO coatings formed on AZ91 alloy // Journal of Magnesium and Alloys. 2019. Vol. 7. № 4. P. 555–565. DOI: [10.1016/J.JMA.2019.10.001](https://doi.org/10.1016/J.JMA.2019.10.001).
- Fattah-alhosseini A., Chaharmahali R., Babaei K., Nouri M., Keshavarz M.K., Kaseem M. A review of effective strides in amelioration of the biocompatibility of PEO coatings on Mg alloys // Journal of Magnesium and Alloys. 2022. Vol. 10. № 9. P. 2354–2383. DOI: [10.1016/J.JMA.2022.09.002](https://doi.org/10.1016/J.JMA.2022.09.002).
- Sedelnikova M.B., Kashin A.D., Uvarkin P.V., Tolmachev A.I., Sharkeev Y.P., Ugodchikova A.V., Luginin N.A., Bakina O.V. Porous biocoatings based on diatomite with incorporated ZrO₂ particles for biodegradable magnesium implants // Journal of Functional Biomaterials. 2023. Vol. 14. № 5. Article number 241. DOI: [10.3390/JFB14050241](https://doi.org/10.3390/JFB14050241).
- Xu Daokui, Han En-hau, Xu Yongbo. Effect of long-period stacking ordered phase on microstructure, mechanical property and corrosion resistance of Mg alloys: A review // Progress in Natural Science: Materials International. 2016. Vol. 26. № 2. P. 117–128. DOI: [10.1016/J.PNSC.2016.03.006](https://doi.org/10.1016/J.PNSC.2016.03.006).
- Wang Guoxin, Mao Pingli, Wang Zhi, Zhou Le, Wang Feng, Liu Zheng. High strain rates deformation behavior of an as-extruded Mg-2.5Zn-4Y magnesium alloy containing LPSO phase at high temperatures // Journal of Materials Research and Technology. 2022. Vol. 21. P. 40–53. DOI: [10.1016/J.JMRT.2022.08.131](https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2022.08.131).
- Qian Yafeng, Zhao Yanhui, Dong Xiaorui, Yu Wei, Feng Jianhang, Yu Hui. Microstructure, mechanical properties and fire resistance of high strength Mg-Gd-Y-Zr alloys // Metals. 2022. Vol. 12. № 9. Article number 1456. DOI: [10.3390/MET12091456](https://doi.org/10.3390/MET12091456).
- Li C.Q., Xu D.K., Zeng Z.R., Wang B.J., Sheng L.Y., Chen X.B., Han E.H. Effect of volume fraction of LPSO phases on corrosion and mechanical properties of Mg-Zn-Y alloys // Materials & Design. 2017. Vol. 121. P. 430–441. DOI: [10.1016/j.matdes.2017.02.078](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.02.078).
- Cheretaeva A.O., Glukhov P.A., Shafeev M.R., Denisova A.G., Borgardt E.D., Polunin A.V., Katsman A.V., Krishtal M.M. Improvement of protective oxide layers formed by high-frequency plasma electrolytic oxidation on Mg-RE alloy with LPSO-phase // Chimica Techno Acta. 2023. Vol. 10. № 2. Article number 202310212. DOI: [10.15826/chimtech.2023.10.2.12](https://doi.org/10.15826/chimtech.2023.10.2.12).
- Simchen F., Sieber M., Kopp A., Lampke T. Introduction to plasma electrolytic oxidation-an overview of the process and applications // Coatings. 2020. Vol. 10. № 7. Article number 628. DOI: [10.3390/COATINGS10070628](https://doi.org/10.3390/COATINGS10070628).
- Lu Xiaopeng, Blawert C., Huang Yuanding, Ovri H., Zheludkevich M.L., Kainer K.U. Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO₂ particles // Electrochimica Acta. 2016. Vol. 187. P. 20–33. DOI: [10.1016/J.ELECTACTA.2015.11.033](https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2015.11.033).
- Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M., Nadaraia K.V. et al. Effect of TiO₂ nanoparticles on the photocatalytic properties of PEO coatings on Mg alloy // Journal of Magnesium and Alloys. 2023. Vol. 11. № 2. P. 735–752. DOI: [10.1016/J.JMA.2022.10.021](https://doi.org/10.1016/J.JMA.2022.10.021).
- Bordbar-Khiabani A., Yarmand B., Mozafari M. Enhanced corrosion resistance and in-vitro biodegradation of plasma electrolytic oxidation coatings prepared on AZ91 Mg alloy using ZnO nanoparticles-incorporated electrolyte // Surface and Coatings Technology. 2019. Vol. 360. P. 153–171. DOI: [10.1016/J.SURFCOAT.2019.01.002](https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2019.01.002).
- Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M., Samokhin A.V., Tsvetkov Y.V. Fabrication of coatings on the surface of magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation using ZrO₂ and SiO₂ Nanoparticles // Journal of Nanomaterials. 2015. Vol. 2015. Article number 154298. DOI: [10.1155/2015/154298](https://doi.org/10.1155/2015/154298).
- Wu Jiahao, Wu Liang, Yao Wenhui, Chen Yanning, Chen Yonghua, Yuan Yuan, Wang Jingfeng, Atrens A., Pan Fusheng. Effect of electrolyte systems on plasma electrolytic oxidation coatings characteristics on LPSO Mg-Gd-Y-Zn alloy // Surface and Coatings Technology. 2023. Vol. 454. Article number 129192. DOI: [10.1016/J.SURFCOAT.2022.129192](https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2022.129192).
- Mohedano M., Pérez P., Matykina E., Pillado B., Garcés G., Arrabal R. PEO coating with Ce-sealing for corrosion protection of LPSO Mg–Y–Zn alloy // Surface and Coatings Technology. 2020. Vol. 383. Article number 125253. DOI: [10.1016/J.SURFCOAT.2019.125253](https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2019.125253).
- Liu Xiaohu, Liu Lei, Dong Shuai, Chen Xiao-Bo, Dong Jie. Towards dense corrosion-resistant plasma electrolytic oxidation coating on Mg-Gd-Y-Zr alloy by using ultra-high frequency pulse current // Surface and Coatings Technology. 2022. Vol. 447. Article number 128881. DOI: [10.1016/J.SURFCOAT.2022.128881](https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2022.128881).
- Kang Min Lee, Ki Ryong Shin, Seung Namgung, Bongyoung Yoo, Dong Hyuk Shin. Electrochemical response of ZrO₂-incorporated oxide layer on AZ91 Mg alloy processed by plasma electrolytic oxidation // Surface and Coatings Technology. 2011. Vol. 205. № 13-14. P. 3779–3784. DOI: [10.1016/J.SURFCOAT.2011.01.033](https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2011.01.033).
- Kaseem M., Fatimah S., Nashrah N., Ko Y.G. Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance // Progress in Materials Science. 2021. Vol. 117. Article number 100735. DOI: [10.1016/J.PMATSCI.2020.100735](https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2020.100735).
- Benfedda B., Hamadou L., Benbrahim N., Kadri A., Chainet E., Charlot F. Electrochemical Impedance Investigation of Anodic Alumina Barrier Layer // Journal of The Electrochemical Society. 2012. Vol. 159. № 8. P. C372–C381. DOI: [10.1149/2.068208JES](https://doi.org/10.1149/2.068208JES).
- Krishtal M.M., Ryumkin M.Y. Inherited chemical inhomogeneity in oxide layers deposited by the method of microarc oxidizing on hypereutectic silumins // Metal Science and Heat Treatment. 2007. Vol. 49. № 3-4. P. 111–117. DOI: [10.1007/s11041-007-0021-x](https://doi.org/10.1007/s11041-007-0021-x).
- Siqveland L.M., Skjaeveland S.M. Derivations of the Young-Laplace equation // Capillarity. 2021. Vol. 4. № 2. P. 23–30. DOI: [10.46690/CAP1.2021.02.01](https://doi.org/10.46690/CAP1.2021.02.01).

23. Dilimon V.S., Shibli S.M.A. A Review on the application-focused assessment of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings using electrochemical impedance spectroscopy // *Advanced Engineering Materials*. 2023. Vol. 25. № 12. Article number 2201796. DOI: [10.1002/ADEM.202201796](https://doi.org/10.1002/ADEM.202201796).
24. Lu Xiaopeng, Chen Yan, Blawert C., Li Yan, Zhang Tao, Wang Fuhui, Kainer K.U., Zheludkevich M. Influence of SiO₂ particles on the corrosion and wear resistance of plasma electrolytic oxidation-coated AM50 Mg alloy // *Coatings*. 2018. Vol. 8. № 9. Article number 306. DOI: [10.3390/COATINGS8090306](https://doi.org/10.3390/COATINGS8090306).
25. Polunin A.V., Cheretaeva A.O., Borgardt E.D., Rastegaev I.A., Krishtal M.M., Katsman A.V., Yasnikov I.S. Improvement of oxide layers formed by plasma electrolytic oxidation on cast AlSi alloy by incorporating TiC nanoparticles // *Surface and Coatings Technology*. 2021. Vol. 423. Article number 127603. DOI: [10.1016/J.SURFCOAT.2021.127603](https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2021.127603).
26. phases on corrosion and mechanical properties of Mg-Zn-Y alloys. *Materials & Design*, 2017, vol. 121, pp. 430–441. DOI: [10.1016/j.matdes.2017.02.078](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.02.078).
9. Cheretaeva A.O., Glukhov P.A., Shafeev M.R., Denisova A.G., Borgardt E.D., Polunin A.V., Katsman A.V., Krishtal M.M. Improvement of protective oxide layers formed by high-frequency plasma electrolytic oxidation on Mg-RE alloy with LPSO-phase. *Chimica Techno Acta*, 2023, vol. 10, no. 2, article number 202310212. DOI: [10.15826/chimtech.2023.10.2.12](https://doi.org/10.15826/chimtech.2023.10.2.12).
10. Simchen F., Sieber M., Kopp A., Lampke T. Introduction to plasma electrolytic oxidation—an overview of the process and applications. *Coatings*, 2020, vol. 10, no. 7, article number 628. DOI: [10.3390/COATINGS10070628](https://doi.org/10.3390/COATINGS10070628).
11. Lu Xiaopeng, Blawert C., Huang Yuanding, Ovri H., Zheludkevich M.L., Kainer K.U. Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO₂ particles. *Electrochimica Acta*, 2016, vol. 187, pp. 20–33. DOI: [10.1016/J.ELECTACTA.2015.11.033](https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2015.11.033).
12. Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M., Nadaraia K.V. et al. Effect of TiO₂ nanoparticles on the photocatalytic properties of PEO coatings on Mg alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2023, vol. 11, no. 2, pp. 735–752. DOI: [10.1016/J.JMA.2022.10.021](https://doi.org/10.1016/J.JMA.2022.10.021).
13. Bordbar-Khiabani A., Yarmand B., Mozafari M. Enhanced corrosion resistance and in-vitro biodegradation of plasma electrolytic oxidation coatings prepared on AZ91 Mg alloy using ZnO nanoparticles-incorporated electrolyte. *Surface and Coatings Technology*, 2019, vol. 360, pp. 153–171. DOI: [10.1016/J.SURFCOAT.2019.01.002](https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2019.01.002).
14. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M., Samokhin A.V., Tsvetkov Y.V. Fabrication of coatings on the surface of magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation using ZrO₂ and SiO₂ Nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, 2015, vol. 2015, article number 154298. DOI: [10.1155/2015/154298](https://doi.org/10.1155/2015/154298).
15. Wu Jiahao, Wu Liang, Yao Wenhui, Chen Yanning, Chen Yonghua, Yuan Yuan, Wang Jingfeng, Atrens A., Pan Fusheng. Effect of electrolyte systems on plasma electrolytic oxidation coatings characteristics on LPSO Mg-Gd-Y-Zn alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2023, vol. 454, article number 129192. DOI: [10.1016/J.SURFCOAT.2022.129192](https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2022.129192).
16. Mohedano M., Pérez P., Matykina E., Pillado B., Garcés G., Arrabal R. PEO coating with Ce-sealing for corrosion protection of LPSO Mg–Y–Zn alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2020, vol. 383, article number 125253. DOI: [10.1016/J.SURFCOAT.2019.125253](https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2019.125253).
17. Liu Xiaohe, Liu Lei, Dong Shuai, Chen Xiao-Bo, Dong Jie. Towards dense corrosion-resistant plasma electrolytic oxidation coating on Mg-Gd-Y-Zr alloy by using ultra-high frequency pulse current. *Surface and Coatings Technology*, 2022, vol. 447, article number 128881. DOI: [10.1016/J.SURFCOAT.2022.128881](https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2022.128881).
18. Kang Min Lee, Ki Ryong Shin, Seung Namgung, Bongyoung Yoo, Dong Hyuk Shin. Electrochemical response of ZrO₂-incorporated oxide layer on AZ91 Mg alloy processed by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 2011, vol. 205, no. 13–14, pp. 3779–3784. DOI: [10.1016/J.SURFCOAT.2011.01.033](https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2011.01.033).

REFERENCES

1. Landkof B. Magnesium Applications in Aerospace and Electronic Industries. *Magnesium Alloys and their Applications*, 2006, pp. 168–172. DOI: [10.1002/3527607552.CH28](https://doi.org/10.1002/3527607552.CH28).
2. Ur Rehman Z., Choi Dongjin. Investigation of ZrO₂ nanoparticles concentration and processing time effect on the localized PEO coatings formed on AZ91 alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2019, vol. 7, no. 4, pp. 555–565. DOI: [10.1016/J.JMA.2019.10.001](https://doi.org/10.1016/J.JMA.2019.10.001).
3. Fattah-alhosseini A., Chaharmahali R., Babaei K., Nouri M., Keshavarz M.K., Kaseem M. A review of effective strides in amelioration of the biocompatibility of PEO coatings on Mg alloys. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2022, vol. 10, no. 9, pp. 2354–2383. DOI: [10.1016/J.JMA.2022.09.002](https://doi.org/10.1016/J.JMA.2022.09.002).
4. Sedelnikova M.B., Kashin A.D., Uvarkin P.V., Tolmachev A.I., Sharkeev Y.P., Ugodchikova A.V., Luginin N.A., Bakina O.V. Porous biocoatings based on diatomite with incorporated ZrO₂ particles for biodegradable magnesium implants. *Journal of Functional Biomaterials*, 2023, vol. 14, no. 5, article number 241. DOI: [10.3390/JFB14050241](https://doi.org/10.3390/JFB14050241).
5. Xu Daokui, Han En-hau, Xu Yongbo. Effect of long-period stacking ordered phase on microstructure, mechanical property and corrosion resistance of Mg alloys: A review. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2016, vol. 26, no. 2, pp. 117–128. DOI: [10.1016/J.PNSC.2016.03.006](https://doi.org/10.1016/J.PNSC.2016.03.006).
6. Wang Guoxin, Mao Pingli, Wang Zhi, Zhou Le, Wang Feng, Liu Zheng. High strain rates deformation behavior of an as-extruded Mg-2.5Zn-4Y magnesium alloy containing LPSO phase at high temperatures. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, vol. 21, pp. 40–53. DOI: [10.1016/J.JMRT.2022.08.131](https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2022.08.131).
7. Qian Yafeng, Zhao Yanhui, Dong Xiaorui, Yu Wei, Feng Jianhang, Yu Hui. Microstructure, mechanical properties and fire resistance of high strength Mg-Gd-Y-Zr alloys. *Metals*, 2022, vol. 12, no. 9, article number 1456. DOI: [10.3390/MET12091456](https://doi.org/10.3390/MET12091456).
8. Li C.Q., Xu D.K., Zeng Z.R., Wang B.J., Sheng L.Y., Chen X.B., Han E.H. Effect of volume fraction of LPSO

19. Kaseem M., Fatimah S., Nashrah N., Ko Y.G. Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance. *Progress in Materials Science*, 2021, vol. 117, article number 100735. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2020.100735](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100735).
20. Benfedda B., Hamadou L., Benbrahim N., Kadri A., Chainet E., Charlot F. Electrochemical Impedance Investigation of Anodic Alumina Barrier Layer. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012, vol. 159, no. 8, pp. C372–C381. DOI: [10.1149/2.068208JES](https://doi.org/10.1149/2.068208JES).
21. Krishtal M.M., Ryumkin M.Y. Inherited chemical inhomogeneity in oxide layers deposited by the method of microarc oxidizing on hypereutectic silumins. *Metal Science and Heat Treatment*, 2007, vol. 49, no. 3-4, pp. 111–117. DOI: [10.1007/s11041-007-0021-x](https://doi.org/10.1007/s11041-007-0021-x).
22. Siqueland L.M., Skjæveland S.M. Derivations of the Young-Laplace equation. *Capillarity*, 2021, vol. 4, no. 2, pp. 23–30. DOI: [10.46690/CAPI.2021.02.01](https://doi.org/10.46690/CAPI.2021.02.01).
23. Dilimon V.S., Shibli S.M.A. A Review on the application-focused assessment of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings using electrochemical impedance spectroscopy. *Advanced Engineering Materials*, 2023, vol. 25, no. 12, article number 2201796. DOI: [10.1002/ADEM.202201796](https://doi.org/10.1002/ADEM.202201796).
24. Lu Xiaopeng, Chen Yan, Blawert C., Li Yan, Zhang Tao, Wang Fuhui, Kainer K.U., Zheludkevich M. Influence of SiO₂ particles on the corrosion and wear resistance of plasma electrolytic oxidation-coated AM50 Mg alloy. *Coatings*, 2018, vol. 8, no. 9, article number 306. DOI: [10.3390/COATINGS8090306](https://doi.org/10.3390/COATINGS8090306).
25. Polunin A.V., Cheretaeva A.O., Borgardt E.D., Rastegaev I.A., Krishtal M.M., Katsman A.V., Yasnikov I.S. Improvement of oxide layers formed by plasma electrolytic oxidation on cast AlSi alloy by incorporating TiC nanoparticles. *Surface and Coatings Technology*, 2021, vol. 423, article number 127603. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2021.127603](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127603).

The influence of addition of ZrO₂ nanoparticles to the electrolyte on the structure and anticorrosion properties of oxide layers formed by plasma electrolytic oxidation on the Mg₉₇Y₂Zn₁ alloy

© 2023

*Alisa O. Polunina*¹, researcher of the Research Institute of Advanced Technologies

*Anton V. Polunin*², PhD (Engineering), leading researcher of the Research Institute of Advanced Technologies

*Mikhail M. Krishtal*³, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,
chief researcher of the Research Institute of Advanced Technologies

Togliatti State University, Togliatti (Russia)

*E-mail: a.cheretaeva@tltu.ru,
alice_raduga@mail.ru

¹ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3952-9556>

²ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8484-2456>

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7189-0002>

Received 26.06.2023

Accepted 27.10.2023

Abstract: Magnesium alloys with a strengthening long-period stacking ordered structure (LPSO-phase) offer outstanding mechanical properties, but their low corrosion resistance necessitates additional surface protection. The work investigates the influence of adding ZrO₂ nanoparticles at a concentration of 1–4 g/l to the electrolyte on the thickness, structure, composition, wettability, and anticorrosion properties of oxide layers formed during plasma electrolytic oxidation (PEO) of the Mg₉₇Y₂Zn₁ alloy with the LPSO-phase. It was found that during PEO, under the influence of an electric field, ZrO₂ nanoparticles penetrate into the forming oxide layer and reduce its porosity. The study revealed a decrease in the quantity and size of pores near the barrier layer in places where the alloy LPSO-phase comes out to the interface with the oxide layer. Low concentrations of ZrO₂ nanoparticles (1–2 g/l) reduce the corrosion rate of the alloy up to two times compared to the base case. The minimum corrosion current density $i_{\text{corr}} \approx 14 \text{ nA/cm}^2$ and the highest polarization resistance $R_p \approx 2.6 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ are found in the sample formed in an electrolyte with the addition of 1 g/l of ZrO₂ nanoparticles. Calculation of the barrier zone parameters of oxide layers showed that an increase in the ZrO₂ concentration in the electrolyte leads to an increase in the barrier layer thickness and in its specific conductivity, which negatively affects the corrosion resistance of the formed oxide layers – the barrier zone resistance of the layer obtained by adding 4 g/l of ZrO₂, drops by ~20 % compared to the base case (up to ~1 M $\Omega \cdot \text{cm}^2$).

Keywords: magnesium alloy; Mg₉₇Y₂Zn₁; ZrO₂ nanoparticles; LPSO-phase; plasma electrolytic oxidation; nanoparticles; zirconium oxide; surface contact (wetting) angle; corrosion resistance; barrier zone conductivity.

Acknowledgments: The work was supported by the Russian Science Foundation (Project No. 21-19-00656, <https://rscf.ru/project/21-19-00656/>).

The paper was written on the reports of the participants of the XI International School of Physical Materials Science (SPM-2023), Togliatti, September 11–15, 2023.

For citation: Polunina A.O., Polunin A.V., Krishtal M.M. The influence of addition of ZrO₂ nanoparticles to the electrolyte on the structure and anticorrosion properties of oxide layers formed by plasma electrolytic oxidation on the Mg₉₇Y₂Zn₁ alloy. *Frontier Materials & Technologies*, 2023, no. 4, pp. 87–98. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-4-66-8.