

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ В ЭЛЕКТРОЛИТ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ SiO_2 НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ СЛОЕВ, ФОРМИРУЕМЫХ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ОКСИДИРОВАНИЕМ МАГНИЯ

© 2018

Е.Д. Боргардт, младший научный сотрудник

НИО-4 Научно-исследовательского института прогрессивных технологий

А.В. Полунин, кандидат технических наук, старший научный сотрудник

НИО-4 Научно-исследовательского института прогрессивных технологий

П.В. Ивашин, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник

НИО-4 Научно-исследовательского института прогрессивных технологий

М.М. Криштал, доктор физико-математических наук, профессор, ректор

Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)

Ключевые слова: плазменно-электролитическое (микродуговое) оксидирование; технически чистый магний; наночастицы; диоксид кремния; оксидный слой; прочность сцепления с подложкой; коррозионная стойкость.

Аннотация: Магний и его сплавы, благодаря сочетанию легкости и прочностных характеристик, представляют интерес для всех сфер промышленности, требовательных к весу изделий, – кораблестроения, авиации, ракетостроения. Однако поверхностные свойства магниевых сплавов не удовлетворяют многим требованиям, и в настоящий момент не существует эффективного метода их улучшения. Перспективным электрохимическим методом методом модифицирования поверхности магниевых сплавов является плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО), но технология получения при его помощи оксидных слоев нуждается в совершенствовании. Одним из путей модифицирования ПЭО-слоев является добавка в электролит наночастиц. Работа посвящена получению оксидных слоев на магнии методом ПЭО с использованием электролита без наночастиц и при добавке наночастиц SiO_2 в электролит. Проведено исследование полученных оксидных слоев методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, рентгенофазового анализа, инструментального индентирования и электрохимических испытаний. Исследованы структура, элементный и фазовый состав, прочность сцепления с подложкой и коррозионная стойкость оксидных слоев на магнии.

Показано положительное влияние добавок наночастиц SiO_2 в электролит на исследованные функциональные свойства оксидного слоя – прочность сцепления с подложкой, коррозионную стойкость. Предположен механизм положительного влияния наночастиц на эти характеристики. В составе оксидного слоя обнаружена фаза силиката магния Mg_2SiO_4 , а также фосфат магния $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, что говорит об участии в формировании слоя как компонентов электролита – фосфора, так и внесенных наноразмерных частиц диоксида кремния.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время магниевые сплавы благодаря удельной прочности находят все большее применение в автомобилестроении и аэрокосмической отрасли [1; 2]. Несмотря на ряд очевидных достоинств, существенным недостатком магниевых сплавов является неудовлетворительная коррозионная стойкость в различных средах [3]. Поэтому применение магниевых сплавов в промышленности невозможно без поверхностной обработки, которая бы обеспечивала требуемые характеристики рабочих поверхностей и, главное, коррозионную стойкость [4; 5]. Плазменно-электролитическое (ПЭО), или микродуговое (МДО), оксидирование – один из наиболее перспективных и эффективных способов поверхностного модифицирования изделий из вентильных металлов и их сплавов, в том числе магния [6].

Основным недостатком способа ПЭО применительно к магнию является то, что формируемые оксидные слои, состоящие в основном из оксида магния MgO , не обладают достаточной коррозионной стойкостью. Известно [6], что технология ПЭО позволяет управлять фазовым составом и свойствами оксидных слоев путем изменения состава электролита и введением в него различных веществ в наноразмерном виде. В частности, в работах [7–9] было установлено положительное влияние добавки в электролит наночастиц диоксида кремния SiO_2 при ПЭО алюминивно-кремниевых сплавов. Также введение

незначительной добавки наночастиц SiO_2 в электролит положительно сказалось на морфологии, фазовом составе и, как следствие, физико-механических характеристиках оксидных слоев на силуминах [10]. Положительный эффект от применения микро- и наночастиц SiO_2 в качестве добавки в электролит при ПЭО магния и его сплавов был обнаружен в [11–13].

Однако ввиду особенностей реализации процесса ПЭО с точки зрения электротехнических параметров [13] и применяемых электролитов, в частности силикатных [14], не до конца изученным остался вопрос влияния наночастиц SiO_2 на состав и свойства оксидных слоев, формируемых на переменном токе в наиболее часто применяемых [11; 12] щелочно-фосфатных электролитах. Кроме того, проявление химически инертного или активного механизма в подобных условиях недостаточно исследовано.

Цель работы – выявление закономерностей влияния добавки наночастиц SiO_2 в электролит на морфологию, состав, свойства и коррозионную стойкость оксидных слоев, полученных плазменно-электролитическим оксидированием магниевых сплавов.

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ

Оксидные слои получали на плоских образцах ($20 \times 60 \times 6$ мм) из технически чистого магния марки

Mg96 ГОСТ 804-72 (химический состав в % массы: 0,003 % Fe; 0,004 % Si; 0,003 % Mn; 0,004 % Al; 0,002 % Cu; остальное – Mg).

Оксидные слои формировали методом ПЭО в щелочно-фосфатном электролите на основе водного раствора гидроокиси натрия NaOH (ГОСТ 4328-77, марка ЧДА, 3 г/л) и двузамещенного фосфорнокислого натрия $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4172-76, марка Ч, 7 г/л) (базовый электролит). Все реактивы были химической чистоты.

ПЭО проводили в анодно-катодном режиме с частотой тока 50 Гц в течение 30 минут при постоянном формовочном анодном напряжении 500 ± 10 В и соотношении токов в катодном и анодном полупериодах $0,15 \pm 0,05$. Электротехнические параметры поддерживались постоянными на протяжении всего процесса. Температура электролита во время ПЭО поддерживалась постоянной и составляла 293 ± 1 К.

Варьируемым фактором эксперимента являлось наличие/отсутствие добавки наночастиц SiO_2 (n- SiO_2) марки «Таркосил Т130» в электролит. Данные наночастицы рентгеноаморфны [15] и имеют среднюю дисперсность около 20 нм. Предварительный XRD-анализ наноразмерного порошка SiO_2 не выявил в нем каких-либо кристаллических фаз. Концентрация добавки наночастиц SiO_2 в базовый электролит составляла 3 г/л.

Исследовали структуру, элементный и фазовый состав, морфологию поверхности, адгезионно-когезионные показатели и коррозионную стойкость полученных оксидных слоев.

Макроструктура оксидного слоя исследовалась на предмет пористости и трещиноватости методом оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Содержание и распределение различных химических элементов в оксидном слое исследовалось методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Применялся сканирующий (растровый) автоэмиссионный электронный микроскоп Carl Zeiss Sigma 02-09 с блоком для энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа на основе энергоспектрометра EDAX TEAM EDS. Макроструктуру оксидных слоев и распределение элементов в оксидном слое изучали на поперечных шлифах.

Рентгенофазовый анализ оксидных слоев осуществляли на рентгеновском дифрактометре Shimadzu Maxima XRD-7000 по Бреггу-Брентано с фильтрованным CuK_α -излучением по рекомендациям в [16]. Индексирование дифрактограмм проводили при мощности излучения 900 Вт (ток трубки – 30 мА, ускоряющее напряжение – 30 кВ), скорости сканирования $0,1^\circ \text{мин}^{-1}$ и с шагом $0,01^\circ$. При сканировании использовали никелевый β -фильтр для исключения K_β -компоненты излучения рентгеновской трубки. Для идентификации фазовых составляющих слоев использовалась база данных Shimadzu PDF2. Проверку достоверности определения качественного состава проводили с помощью полнопрофильного анализа дифрактограмм по ЛеБелю в программе Jana 2006.

Для анализа морфологии и микрорельефа поверхности оксидных слоев использовался конфокальный лазерный сканирующий микроскоп Olympus IMS LEXT OLS4000. Параметры шероховатости поверхности определяли в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 25178-2–2014 с помощью программного пакета

LEXT OLS4000. Разрешение сканирования – 0,625 мкм, площадка сканирования – 640×640 мкм, погрешность определения координат профиля не более 2 %.

Прочность сцепления оксидного слоя с подложкой оценивали методом царапания (скретч-тест) с помощью скретч-тестера Nanovea. Сравнительной мерой оценки оксидных слоев служили значения нагрузки на индентор (F , Н) и расстояния (L , мм), пройденного им, при которых начинается наблюдаться проблеск основы под разрушающимся оксидным слоем. Скретч-тесты проводились по рекомендациям ASTM C1624-05 при следующих условиях: индентор в виде шарика Роквелла $\text{Ø}1,588$ мм, начальная нагрузка – 0,1 Н, конечная нагрузка – 25 Н, скорость нанесения царапины – 10 мм/мин. По окончании скретч-тестов исследовали след царапины с помощью микроскопа и определяли момент срыва оксидного слоя. Координату разрушения оксидного слоя и величину нагрузки на инденторе, при которых произошло разрушение, наносили на след царапины.

Коррозионные свойства оксидных слоев оценивали двумя способами.

В первом способе коррозионные свойства оксидных слоев оценивали гравиметрическим (весовым) методом. Базовый количественный показатель – скорость коррозии W_i . Под скоростью коррозии подразумевается убыль массы испытуемого образца с единицы площади поверхности в единицу времени ($\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$). Магниевые пластины с различными вариантами оксидного слоя, а также без него, обмеряли, определяли площадь поверхности и их вес. Площадь поверхности образцов определяли при помощи штангенциркуля ABSOLUTE Digimatic Mitutoyo, серия 293, которым обмеряли образец до испытаний. Взвешивание производили с помощью аналитических весов Sartorius ED-224S с точностью $\pm 0,1$ мг. После этого помещали образцы в раствор этиленгликоля в воде (в соотношении 1:1 по объему). Температура раствора во время испытания – 363 ± 2 К. Продолжительность теста – 150 минут. После теста исследуемые образцы промывались в дистиллированной воде, сушились и снова взвешивались. Потерю массы образца, приведенную к площади и времени теста, принимали мерой коррозионной стойкости.

Во втором способе коррозионные свойства оксидных слоев оценивали по величине тока в цепи трехэлектродной электрохимической ячейки с платиновым противоеlectродом и насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения, полученной экстраполяцией прямых участков тафелевских кривых (поляризационных характеристик) и приведенной к площади образца, согласно рекомендациям в [17]. Для минимизации сопротивления между рабочим электродом и электродом сравнения использовали капилляр Луггина. Электрохимические измерения проводили с помощью комплекса потенциостат – импедансметр IPC-ProM/FRA-2 производства Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва. Коррозионная среда – 0,9%-й водный раствор хлорида натрия (NaCl). Эксперименты были проведены при температуре раствора 293 ± 1 К. Перед поляризацией электрод выдерживали в электролите до стабилизации равновесного потенциала E_{corr} (не менее 15–20 минут). Развертка проводилась от равновесного потенциала в катодную и анодную сторону на величину от 200 до 400 мВ в зависимости от стабильности

вольтамперных характеристик. Для анализа повторяемости и сходимости результатов цикл развертки повторялся не менее трех раз. Скорость развертки устанавливалась в диапазоне 1–5 мВ/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Макроструктура оксидного слоя в поперечном сечении представлена на панорамных снимках, полученных с помощью оптического микроскопа (рис. 1).

На рис. 2 приведены карты распределения элементов в оксидных слоях, полученных в различных электролитах. В случае с оксидным слоем, полученным в электролите с добавкой наночастиц SiO_2 , в составе слоя был обнаружен кремний, равномерно распределенный по всему слою (рис. 2 б). Наличие кремния в составе оксидного слоя показывает, что в процессе формирования оксидного слоя наночастицы SiO_2 участвуют в образовании оксидного слоя и создании его новых фазовых составляющих.

Рентгенофазовый анализ показал, что оксидный слой, полученный в базовом электролите, состоит из оксида магния MgO и фосфата магния $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (рис. 3).

В оксидном слое, сформированном в электролите с добавкой наночастиц SiO_2 , обнаружена фаза силиката магния Mg_2SiO_4 , что аналогично результатам работы [18], а также оксид магния MgO и фосфат магния $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$.

Результаты исследования поверхности оксидных слоев, полученных при добавке наночастиц SiO_2 в электролит, показали, что морфология поверхности оксидных слоев различается слабо. Шероховатость Sa оксидного слоя, полученного в электролите без добавки наночастиц SiO_2 , составила 2,4 мкм. Шероховатость Sa оксидного слоя, полученного в электролите с добавкой наночастиц SiO_2 , составила 3 мкм.

На рис. 4 представлены следы царапин при скретч-тестировании на оксидных слоях, полученных в базовом электролите (без наночастиц SiO_2) (рис. 4 а) и в электролите с добавкой наночастиц SiO_2 (рис. 4 б).

Скретч-тест показал, что оксидный слой, сформированный в электролите с добавкой наночастиц SiO_2 , об-

ладает примерно в 1,5 раза большей прочностью (усилие срыва слоя 14 ± 1 Н), чем оксидный слой, полученный в базовом электролите (усилие срыва слоя $9 \pm 0,6$ Н).

Результаты оценки коррозионной стойкости оксидных слоев и базовой магниевой подложки гравиметрическим методом приведены в таблице 1.

Обработка магния методом ПЭО в базовом электролите увеличила коррозионную стойкость поверхности магния в 11 раз. ПЭО в электролите с добавкой наночастиц SiO_2 увеличило коррозионную стойкость поверхности примерно в 3 раза по сравнению с ПЭО в исходном электролите и более чем в 30 раз по сравнению с необработанной поверхностью.

Результаты оценки коррозионной стойкости оксидных слоев на магнии электрохимическим методом представлены на рис. 5. Коррозионная стойкость оксидных слоев, полученных в электролите с добавкой наночастиц SiO_2 , улучшилась приблизительно в 4 раза при катодной поляризации (плотность тока коррозии базового оксидного слоя составила $0,35 \pm 0,02$ mA/cm^2 , а оксидного слоя, полученного при добавке нано- SiO_2 в электролит, – $0,08 \pm 0,01$ mA/cm^2) и приблизительно в 6 раз при анодной поляризации (плотность тока коррозии базового оксидного слоя составила $0,62 \pm 0,04$ mA/cm^2 , а оксидного слоя, полученного при добавке нано- SiO_2 в электролит, – $0,1 \pm 0,02$ mA/cm^2).

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Появление кремния в оксидном слое, сформированном в электролите с добавкой наночастиц SiO_2 (рис. 2), свидетельствует о внедрении вещества наночастиц в оксидный слой. Появление фазы силиката магния в оксидном слое при добавке наночастиц в электролит (рис. 3) говорит об участии вещества наночастиц в химических реакциях при формировании самого оксидного слоя. Судя по равномерности распределения кремния (рис. 2 б), наночастицы SiO_2 участвуют в процессе формирования оксидного слоя на всех этапах процесса ПЭО путем химического взаимодействия с формированием новой фазы. Также на дифрактограмме оксидного слоя, сформированного при добавке SiO_2 в электролит, присутствует небольшое аморфное гало,

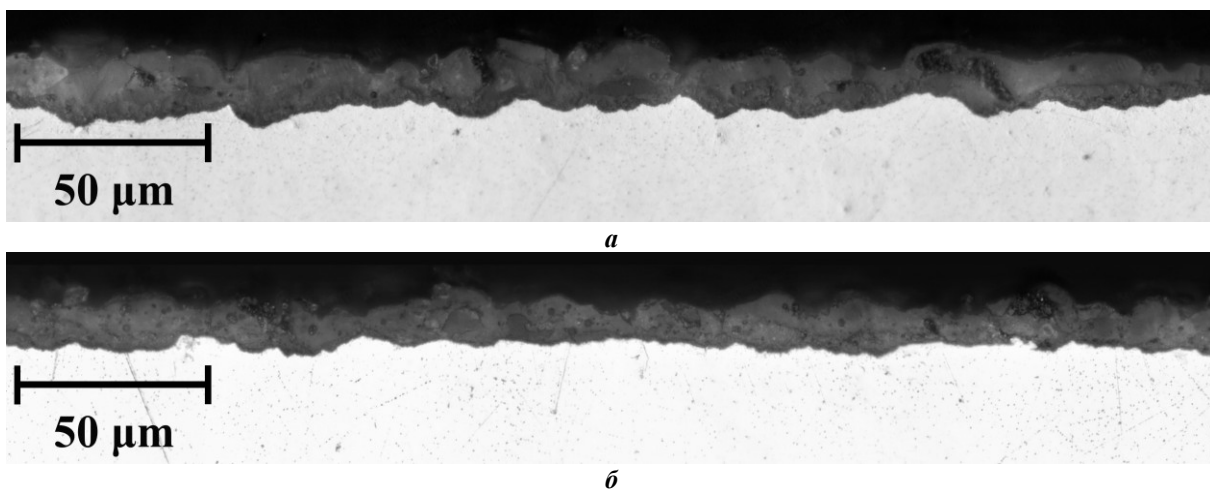


Рис. 1. Макроструктура оксидного слоя на сплаве $\text{Mg}96$, $\times 1000$:

а – оксидный слой, сформированный в базовом электролите;

б – оксидный слой, сформированный в электролите с добавкой наночастиц SiO_2

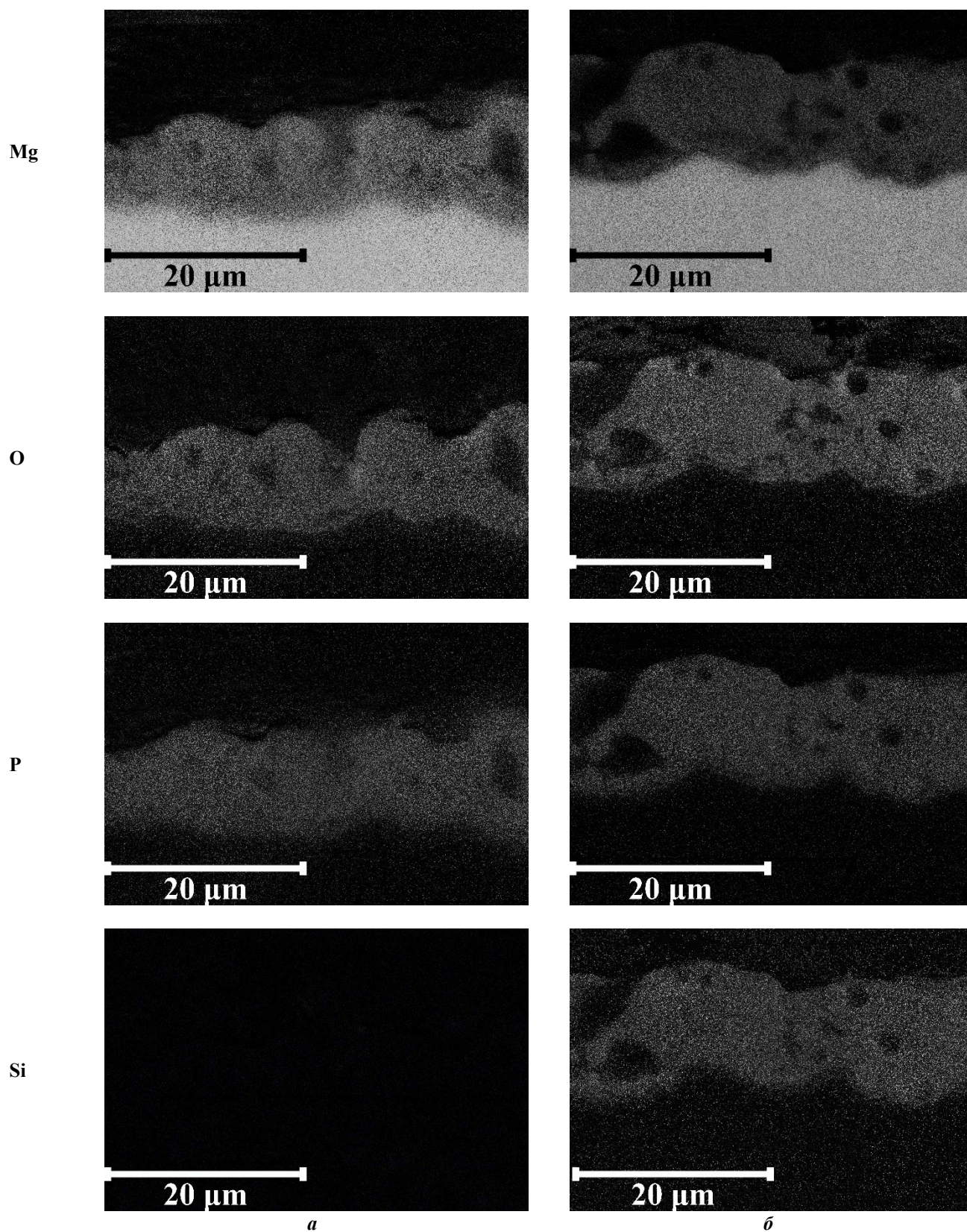


Рис. 2. Карты распределения элементов Mg, O, P и Si в оксидных слоях, полученных в электролите: а – базовом; б – с добавкой наночастиц SiO₂

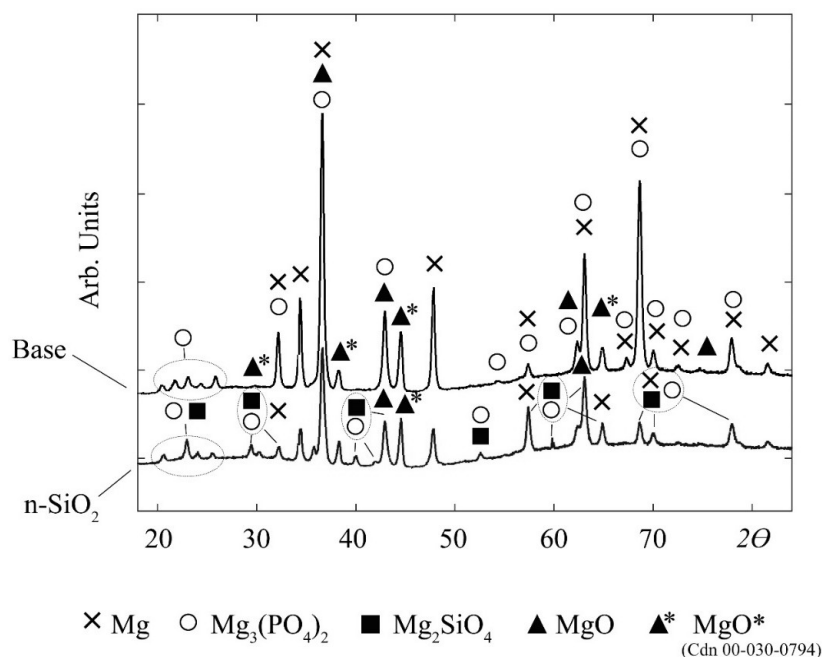


Рис. 3. Рентгенограмма оксидного слоя, полученного в электролите без добавки наночастиц SiO₂ (base) и в электролите с добавкой наночастиц SiO₂ (n-SiO₂)

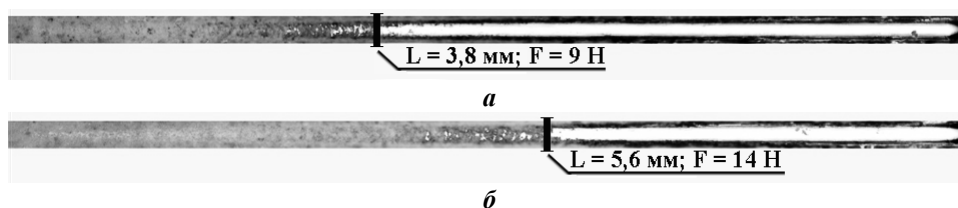


Рис. 4. Царапина на оксидном слое с величиной нагрузки на индентор, F, Н и длиной пути индентора L, мм, при которой произошло разрушение слоя до подложки при скретч-тесте:
 а – оксидный слой, сформированный в электролите без наночастиц SiO₂;
 б – оксидный слой, сформированный в электролите с добавкой наночастиц SiO₂

Таблица 1. Скорость коррозии W_i поверхности магниевого образца при различных вариантах поверхностного модифицирования

Образец	W _i , г/(м ² ·ч)
Без поверхностной обработки	4,991
ПЭО-слой в электролите без добавки наночастиц SiO ₂	0,444
ПЭО-слой в электролите с добавкой наночастиц SiO ₂	0,145

что, видимо, связано с осаждением в слой рентгеноаморфных наночастиц SiO₂ в исходном состоянии и аналогично результатам работы [19]. Следовательно, механизм воздействия наночастиц на свойства оксидного слоя заключается не только в простом внедрении их в дефекты оксидного слоя, но и в непосредственном участии вещества наночастиц SiO₂ в процессе его синтеза. Таким образом, наночастицы SiO₂ проявляют одновременно химически активный (с привнесением в слой новой фазы – силиката магния Mg₂SiO₄) и инертный механизмы [20] участия в формировании оксидного слоя.

Можно предполагать, что адгезионное взаимодействие оксидного слоя с подложкой базового материала зависит от количества и прочности ионных связей MgO в переходном слое Mg/MgO. При этом из [21] следует,

что металлические связи Mg-Mg играют второстепенную роль в адгезии оксида магния к подложке, т. е. именно ионные связи в соединении MgO играют определяющую роль в адгезионном взаимодействии оксидного слоя и подложки. Благодаря замещению в составе оксидного слоя фазы оксида магния MgO на ортофосфат магния Mg₃(PO₄)₂ и силикат магния Mg₂SiO₄ (рис. 3 а и 3 б) наблюдается улучшение адгезионно-когезионных характеристик оксидного слоя (рис. 4 а и 4 б), полученного в электролите с добавкой наночастиц SiO₂. Проведенные нами исследования являются подтверждением гипотез [14; 21] о стабильности и качестве оксидной пленки на магнии и взаимосвязи фазового состава оксидного слоя с его адгезионно-когезионными характеристиками.

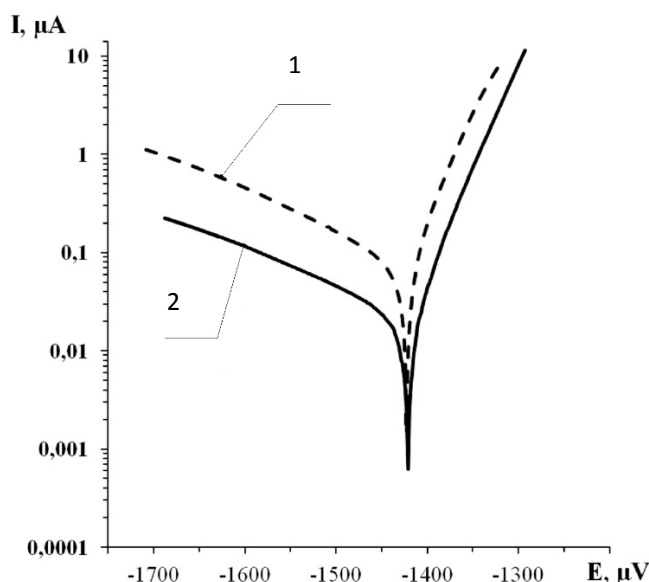


Рис. 5. Поляризационные кривые, полученные при электрохимических испытаниях поверхности оксидного слоя площадью $\approx 1 \text{ см}^2$:

1 – оксидный слой, сформированный в электролите без наночастиц SiO_2 ;
2 – оксидный слой, сформированный в электролите с добавкой наночастиц SiO_2

Улучшение коррозионной стойкости оксидного слоя, полученного в электролите с добавкой наночастиц SiO_2 (таблица 1, рис. 5), связано, видимо, со снижением количества фазы MgO в оксидном слое. Благодаря активному формированию в оксидном слое более прочных и стабильных фаз ортофосфата магния $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ и силиката магния Mg_2SiO_4 (рис. 3 а и 3 б) при воздействии агрессивной среды наблюдается более высокая коррозионная стойкость оксидного слоя, полученного в электролите с добавкой наночастиц SiO_2 . Кроме того, улучшение поперечной структуры и снижение количества дефектов оксидного слоя, полученного в электролите с добавкой наночастиц SiO_2 (рис. 1), также положительно сказывается на коррозионной стойкости покрытия ввиду снижения количества очагов зарождения и развития коррозионных процессов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. При добавке в электролит наночастиц SiO_2 при ПЭО магния первичного Mg96 в полученном оксидном слое появляется фаза силиката магния Mg_2SiO_4 .

2. Добавка в электролит наноразмерного порошка диоксида кремния SiO_2 при плазменно-электролитическом оксидировании магния первичного Mg96 улучшает прочность сцепления с подложкой в 1,5 раза.

3. Выявлено повышение коррозионной стойкости оксидных слоев, полученных в электролите с добавкой наночастиц SiO_2 , в 3...6 раз по сравнению с оксидными слоями, полученными в базовом электролите (без наночастиц SiO_2), и приблизительно в 35...40 раз по сравнению с необработанной поверхностью (материалом подложки).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Самарского регионального научно-образовательного комплекса в рамках научного проекта № 16-48-630785 «р_а».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hussein R.O., Zhang P., Nie X., Xia Y., Northwood D.O. The effect of current mode and discharge type on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloy AJ62 // Surface and Coatings Technology. 2011. Vol. 206. № 7. P. 1990–1997.
- Николаас А., Рольник С. Применение магниевых компонентов в аэрокосмической индустрии // Аэрокосмический курьер. 2011. № 1. С. 42–44.
- Magnesium Alloys. Corrosion and Surface Treatments / ed. by F. Czerwinski. London: InTech, 2011. 353 p. ISBN 978-953-307-972-1.
- Hanshan D. Surface engineering of light alloys. Aluminium, magnesium and titanium alloys. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2010. 680 p. ISBN 978-1-84569-537-8.
- Apelfeld A., Krit B., Ludin V., Morozova N., Vladimirov B., Wud R.Z. The characterization of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ41 magnesium alloy // Surface and Coatings Technology. 2017. Vol. 322. P. 127–133.
- Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В., Крит Б., Борисов А. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. В 2 т. Т. 2. М.: Техносфера, 2011. 512 с.
- Криштал М.М., Ивашин П.В., Ясников И.С., Полунин А.В. Влияние добавок наноразмерных частиц SiO_2 в электролит на состав и морфологию оксидных слоев, формируемых при микродуговом оксидировании сплава АК6М2 // Металловедение и термическая обработка металлов. 2015. № 7. С. 62–69.
- Криштал М.М., Ивашин П.В., Растегаев И.А., Полунин А.В., Боргардт Е.Д. Влияние добавки в электролит наноразмерного диоксида кремния на характеристики оксидных слоев, сформированных микро-

- дуговым оксидированием на Al-Si сплаве АК9ПЧ // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2014. № 1. С. 48–52.
9. Криштал М.М., Иваши П.В., Полуни А.В., Боргардт Е.Д., Твердохлебов А.Я. Повышение эффективности технологии микродугового оксидирования алюминиево-кремниевых сплавов // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2015. № 2-2. С. 86–93.
 10. Полуни А.В., Иваши П.В., Растегаев И.А., Боргардт Е.Д., Криштал М.М. Исследование износостойкости оксидных слоев, сформированных микродуговым оксидированием на силумине АК9ПЧ в модифицированном наночастицами диоксида кремния электролите // Деформация и разрушение материалов. 2015. № 2. С. 21–25.
 11. Guo J., Wang L., Wang S.C., Liang J., Xue Q., Yan F. Preparation and performance of a novel multifunctional plasma electrolytic oxidation composite coating formed on magnesium alloy // Journal of Materials Science. 2009. Vol. 44. № 8. P. 1998–2006.
 12. Blawert C., Sah S.P., Liang J., Huang Y., Höche D. Role of sintering and clay particle additions on coating formation during PEO processing of AM50 magnesium alloy // Surface and Coatings Technology. 2012. Vol. 213. P. 48–58.
 13. Lu X., Blawert C., Huang Y., Ovari 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.
 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. P. 154298. DOI: 10.1155/2015/154298.
 15. Абзаев Ю.А., Копаница Н.О., Клименов В.А., Саркисов Ю.С., Горленко Н.П., Демьяненко О.В., Завьялов А.П. Моделирование структурного состояния аморфного таркосила // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2015. № 3. С. 121–133.
 16. Jenkins R., Snyder R.L. Introduction to X-ray Powder Diffractometry. New York: NY Wiley, 2012. 432 p. ISBN 9781118520918.
 17. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. 856 p. ISBN 0-471-04372-9.
 18. Lu X., Blawert C., Kainer K.U., Zheludkevich M.L. Investigation of the formation mechanisms of plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy AM50 using particles // Electrochimica Acta. 2016. Vol. 196. P. 680–691.
 19. Lu X., Blawert C., Zheludkevich M.L., Kainer K.U. Insights into plasma electrolytic oxidation treatment with particle addition // Corrosion Science. 2015. Vol. 101. P. 201–207.
 20. Lu X., Mohedano M., Blawert C., Matykina E., Arrabal R., Kainer K.U., Zheludkevich M.L. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A Review // Surface and Coatings Technology. 2016. Vol. 307. P. 1165–1182.
 21. Dong E.T., Shen P., Shi L.X., Zhang D., Jiang Q.C. Wetting and adhesion at Mg/MgO interfaces // Journal of Material Science. 2013. Vol. 48. № 17. P. 6008–6017.

REFERENCES

1. Hussein R.O., Zhang P., Nie X., Xia Y., Northwood D.O. The effect of current mode and discharge type on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloy AJ62. *Surface and Coatings Technology*, 2011, vol. 206, no. 7, pp. 1990–1997.
2. Nikolas A., Rolnik S. Application of magnesium components in the aerospace industry. *Aerokosmicheskiy kuryer*, 2011, no. 1, pp. 42–44.
3. Czerwinski F., ed. *Magnesium Alloys. Corrosion and Surface Treatments*. InTech, 2011. 353 p. ISBN 978-953-307-972-1.
4. Hanshan D. *Surface engineering of light alloys. Aluminium, magnesium and titanium alloys*. Woodhead Publishing Limited, 2010. 680 p. ISBN 978-1-84569-537-8.
5. Apelfeld A., Krit B., Ludin V., Morozova N., Vladimirov B., Wud R.Z. The characterization of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ41 magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2017, vol. 322, pp. 127–133.
6. Suminov I.V., Belkin P.N., Epelfeld A.V., Lyudin V., Krit B., Borisov A. *Plazmenno-elektroliticheskoe modifitsirovanie poverkhnosti metallov i splavov* [Plasma-electrolytic modification of the surface of metals and alloys]. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2011. Vol. 2, 512 p.
7. Krishtal M.M., Ivashin P.V., Yasnikov I.S., Polunin A.V. Effect of nanosize SiO₂ particles added into electrolyte on the composition and morphology of oxide layers formed in alloy AD6M2 under microarc oxidizing. *Metal Science and Heat Treatment*, 2015, vol. 57, no. 7-8, p. 428–435.
8. Krishtal M.M., Ivashin P.V., Rastegaev I.A., Polunin A.V., Borgardt E.D. The influence of nano-sized silicon dioxide addition in electrolyte on characteristics of oxide layers formed with microarc oxidation on Al-Si alloy 361.0. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2014, no. 1, pp. 48–52.
9. Krishtal M.M., Ivashin P.V., Polunin A.V., Borgardt E.D., Tverdokhlebov A.Ya. Improvement of the efficiency of technology of aluminum-silicon alloys micro-arc oxidation. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2015, no. 2-2, pp. 86–93.
10. Polunin A.V., Ivashin P.V., Rastegaev I.A., Borgardt E.D., Krishtal M.M. Wear resistance of the oxide layers formed on AK9Pch silumin by microarc oxidation in an electrolyte modified by silicon dioxide nanoparticles. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2016, vol. 2016, no. 4, pp. 385–388.
11. Guo J., Wang L., Wang S.C., Liang J., Xue Q., Yan F. Preparation and performance of a novel multifunctional plasma electrolytic oxidation composite coating formed on magnesium alloy. *Journal of Materials Science*, 2009, vol. 44, no. 8, pp. 1998–2006.
12. Blawert C., Sah S.P., Liang J., Huang Y., Höche D. Role of sintering and clay particle additions on coating formation during PEO processing of AM50 magnesium

- alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2012, vol. 213, pp. 48–58.
13. Lu X., Blawert C., Huang Y., 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.
 14. Gnednikov 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, p. 154298. DOI: 10.1155/2015/154298.
 15. Abzaev Yu.A., Kopanina N.O., Klimenov V.A., Sarkisov Yu.S., Gorlenko N.P., Demyanenko O.V., Zavyalov A.P. Structural state modeling of amorphous tarkosil. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta*, 2015, no. 3, pp. 121–133.
 16. Jenkins R., Snyder R.L. *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. NY Wiley, 2012. 432 p. ISBN 9781118520918.
 17. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. 2nd ed. John Wiley & Sons, 2001. 856 p. ISBN 0-471-04372-9.
 18. Lu X., Blawert C., Kainer K.U., Zheludkevich M.L. Investigation of the formation mechanisms of plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy AM50 using particles. *Electrochimica Acta*, 2016, vol. 196, pp. 680–691.
 19. Lu X., Blawert C., Zheludkevich M.L., Kainer K.U. Insights into plasma electrolytic oxidation treatment with particle addition. *Corrosion Science*, 2015, vol. 101, pp. 201–207.
 20. Lu X., Mohedano M., Blawert C., Matykina E., Arrabal R., Kainer K.U., Zheludkevich M.L. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A Review. *Surface and Coatings Technology*, 2016, vol. 307, pp. 1165–1182.
 21. Dong E.T., Shen P., Shi L.X., Zhang D., Jiang Q.C. Wetting and adhesion at Mg/MgO interfaces. *Journal of Material Science*, 2013, vol. 48, no. 17, pp. 6008–6017.

**THE INFLUENCE OF THE ADDITION OF SiO₂ NANO-DIMENSIONAL PARTICLES
TO THE ELECTROLYTE ON THE COMPOSITION AND PROPERTIES
OF THE OXIDE LAYERS FORMED BY THE PLASMA-ELECTROLYTIC OXIDATION ON MAGNESIUM**

© 2018

E.D. Borgardt, junior researcher of the Research Division No. 4
of the Research Institute of Advanced Technologies
A.V. Polunin, PhD (Engineering), senior researcher of the Research Division No. 4
of the Research Institute of Advanced Technologies
P.V. Ivashin, PhD (Engineering), leading researcher of the Research Division No. 4
of the Research Institute of Advanced Technologies
M.M. Krishtal, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, Rector
Togliatti State University, Togliatti (Russia)

Keywords: plasma-electrolytic (microarc) oxidation; technically pure magnesium; nanoparticles; silica; oxide layer; adhesion strength to the substrate; corrosion resistance.

Abstract: Magnesium and its alloys, due to the combination of lightness and strength characteristics, are of interest in all production industries particular about the weight of products – shipbuilding, aviation, rocketry. However, the surface properties of magnesium alloys fail to meet many requirements, and at the moment, there is no the effective method for their improvement. The electrochemical method of plasma electrolytic oxidation (PEO) is promising in this case but the technology of obtaining the oxide layers using this method needs to be improved. One of the ways of modifying the PEO layers is the addition of nanoparticles to the electrolyte. The paper describes the synthesizing of the oxide layers on the pure magnesium by the PEO method using the electrolyte without nanoparticles and with the addition of SiO₂ nanoparticles to the electrolyte. The authors studied the obtained oxide layers using the methods of scanning electron microscopy, X-ray spectral microanalysis, X-ray phase analysis, instrumental indentation, and the electrochemical tests. The structure, element and phase composition, adhesion strength to the substrate and the corrosion resistance of the oxide layers on magnesium were studied.

The study demonstrated the positive effect of the SiO₂ nanoparticles additions to the electrolyte on the functional properties of the oxide layer – the adhesion strength to the substrate and corrosion resistance. The mechanism of the positive effect of nanoparticles on these characteristics was suggested. The study detected the phase of magnesium silicate Mg₂SiO₄, as well as magnesium phosphate Mg₃(PO₄)₂ in the oxide layer which indicates the participation of both the electrolyte components – phosphorus, and the added nanosized particles of silicon dioxide in the formation of the layer.