

Научная статья

УДК 669.056.91+621.45.038.72

DOI: 10.37102/0869-7698_2023_227_01_7

EDN: NXXAGZ

Электрохимические и механические свойства ПЭО-покрытий, содержащих нанотрубки галлуазита

И.М. Имшинецкий✉, К.В. Надараиа, Д.В. Машталяр, В.В. Кашепа, М.А. Пяткова, А.И. Плешкова, С.Л. Синебрюхов, С.В. Гнеденков

Игорь Михайлович Имшинецкий
кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН,
Владивосток, Россия
igorimshin@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-5055-1834>

Константинэ Вахтангович Надараиа
кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН,
Владивосток, Россия
nadaraiakv@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7835-2231>

Дмитрий Валерьевич Машталяр
доктор химических наук, заведующий лабораторией
Институт химии ДВО РАН,
Владивосток, Россия
madiva@inbox.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9645-4936>

Виктория Викторовна Кашепа
инженер I категории
Институт химии ДВО РАН,
Владивосток, Россия
kashpavv@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-1610-095X>

Мария Алексеевна Пяткова
младший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН,
Владивосток, Россия
piatkova.mariia.al@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-1208-0947>

Арина Игоревна Плешкова
младший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН,
Владивосток, Россия
othariadna@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-4601-3232>

Сергей Леонидович Синебрюхов
член-корреспондент РАН, доктор химических наук, заместитель директора
Институт химии ДВО РАН,
Владивосток, Россия
sls@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0963-0557>

Сергей Васильевич Гнеденков
член-корреспондент РАН, доктор химических наук, директор
Институт химии ДВО РАН,
Владивосток, Россия
svg21@hotmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Аннотация. В работе представлено исследование свойств оксидных слоев, сформированных на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) в электролитах с нанотрубками галлуазита. Методом энергодисперсионной спектроскопии установлен состав полученных покрытий. Морфология ПЭО-слоев была

изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии и лазерной профилометрии. Электрохимические свойства покрытий установлены методом электрохимической импедансной спектроскопии. Механические характеристики покрытий оценивались с помощью скретч-теста, а также по величине значений микротвердости и модуля Юнга. Показано, что наилучшими антикоррозионными свойствами обладают покрытия, полученные в электролите с концентрацией нанотрубок галлуазита 20 г/л. Значение модуля импеданса для них в 10 раз больше, чем для базового ПЭО-покрытия. Наилучшую адгезионную прочность продемонстрировали покрытия, полученные в электролите, содержащем 30 г/л нанотрубок галлуазита.

Ключевые слова: плазменное электролитическое оксидирование, нанотрубки галлуазита, магний, антикоррозионная защита

Для цитирования: Имшинецкий И.М., Надараиа К.В., Машталяр Д.В., Кашепа В.В., Пяткова М.А., Плешкова А.И., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Электрохимические и механические свойства ПЭО-покрытий, содержащих нанотрубки галлуазита // Вестн. ДВО РАН. 2023. № 1. С. 78–92. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_7.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №22-23-00937). Электрохимические исследования проведены в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (проект № FWFN-2021-0003).

Original article

Electrochemical and mechanical properties of the PEO coatings containing halloysite nanotubes

I.M. Imshinetskiy, K.V. Nadaraia, D.V. Mashtalyar, V.V. Kashepa, M.A. Piatkova, A.I. Pleshkova, S.L. Sinebryukhov, S.V. Gnedenkov

Igor' M. Imshinetskiy

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Research Officer
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
igorimshin@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-5055-1834>

Victoria V. Kashepa

Engineer of the 1st category
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
kashepavv@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-1610-095X>

Konstantine V. Nadaraia

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Research Officer
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
nadaraiakv@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7835-2231>

Maria A. Piatkova

Junior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
piatkova.mariia.al@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-1208-0947>

Dmitry V. Mashtalyar

Doctor of Sciences in Chemistry, Head of the Laboratory
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
madiva@inbox.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9645-4936>

Alina I. Pleshkova

Junior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
othariadna@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-4601-3232>

Sergey L. Sinebryukhov
Corresponding Member of the Russian
Academy of Sciences, Doctor of Sciences in
Chemistry, Deputy Director
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok,
Russia
sls@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0963-0557>

Sergey V. Gnedenkov
Corresponding Member of the Russian
Academy of Sciences, Doctor of Sciences
in Chemistry, Director
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok,
Russia
svg21@hotmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Abstract. The paper presents a study of the properties of oxide coatings formed on the MA8 magnesium alloy by the plasma electrolytic oxidation (PEO) method in electrolytes with halloysite nanotubes. The composition of the obtained coatings was determined by energy dispersive X-ray spectroscopy. The surface morphology of the PEO-layers was studied using scanning electron microscopy and laser profilometry. The electrochemical properties of the coatings were established by electrochemical impedance spectroscopy. The mechanical characteristics of the coatings were evaluated using the scratch test, as well as the values of microhardness and Young's modulus. It was found that the coatings obtained in the electrolyte with a concentration of halloysite nanotubes of 20 g/l have the best anticorrosion properties. The value of impedance modulus for these coatings is 10 times greater compared to the base PEO-coating. The layers obtained in the electrolyte containing 30 g/l of halloysite nanotubes demonstrated the highest adhesive strength.

Keywords: plasma electrolytic oxidation, halloysite nanotubes, magnesium, corrosion protection

For citation: Imshinetskiy I.M., Nadaraia K.V., Mashtalyar D.V., Kashepa V.V., Piatkova M.A., Pleshkova A.I., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Electrochemical and mechanical properties of the PEO coatings containing halloysite nanotubes. *Vestnik of the FEB RAS*. 2023;(1):78-92. (In Russ.). http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_7.

Funding. Research was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation (project number 22-23-00937). Electrochemical properties were investigated within the framework of the state assignment for the Institute of Chemistry of FEB RAS (project no. FWFN-2021-0003).

Введение

Магние­вые сплавы являются перспективными конструкционными материалами, играющими значимую роль для современных технологических решений, направленных на снижение массы изделий в различных областях промышленности. Такие преимущества магниевых сплавов, как низкая плотность, большая удельная жесткость, высокая вибрационная прочность и демпфирующая способность, обуславливают их применение в авиа-, судо-, машино- и ракетостроении [1–3].

Однако высокая коррозионная активность и низкая износостойкость магниевых сплавов серьезно ограничивают их использование в тяжелых условиях эксплуатации. Одним из методов защиты изделий из магниевых сплавов является формирование покрытий, которые обеспечивают качественную изоляцию металла от агрессивной среды, предупреждая или замедляя протекание коррозионных процессов. Кроме того, защитные покрытия могут существенным образом расширить функционал изделия путем изменения физико-химических свойств обрабатываемой поверхности [4]. Технология плазменного электролитического

оксидирования (ПЭО) позволяет формировать гетерооксидные слои, в том числе дополнительно модифицированные различными наноматериалами [5–7]. Совершенствование ПЭО-покрытий с помощью наночастиц осуществляется с целью придания получаемым слоям уникальных характеристик, включающих повышенные твердость и износостойкость [5], фотокаталитические [8], биоактивные [9], антибактериальные [10] и другие свойства. В частности, в ПЭО-покрытия могут быть внедрены нанотрубки галлуазита (НГ) в качестве наноконтейнеров для пролонгированного высвобождения активных молекул [11, 12]. НГ являются доступным материалом природного происхождения, проявляющим сорбционную активность в отношении широкого класса веществ, включая ингибиторы коррозии [13, 14] и лекарственные препараты [15, 16].

Согласно ряду исследований, нанотрубки галлуазита биоинертны и не цитотоксичны, что во многом определяет их использование для направленной доставки лекарственных препаратов [17]. Создание ПЭО-покрытий, содержащих интеркалированные лекарственными средствами НГ, открывает новые возможности для предотвращения преждевременного разрушения биоразлагаемых имплантатов и возникновения имплант-ассоциированных инфекций [18].

Развитие технологии плазменного электролитического оксидирования с использованием наноразмерных материалов имеет большое значение для удовлетворения текущих потребностей современной науки, техники и медицины в многофункциональных изделиях из магниевых сплавов. ПЭО-покрытия с контейнерами для инкапсуляции могут существенно расширить область практического применения магниевых сплавов в биомедицине и машиностроении.

Материалы и методики

Подготовка образцов. В качестве подложки использовались пластины из магниевых сплавов МА8 (в масс. %: 1,30 Mn; 0,15 Ce; остальное – Mg) размером 20×15×2 мм. Для стандартизации поверхности ее обрабатывали на шлифовально-полировальном станке с постепенным уменьшением зернистости абразива наждачной бумаги от 20 до 10 мкм. Затем образцы очищались в ультразвуковой ванне, заполненной деионизированной водой, обезжиривались изопропиловым спиртом.

Приготовление электролита. Основываясь на литературных данных [5], в качестве базового электролита был выбран водный раствор NaF (5 г/л) и Na_2SiO_3 (20 г/л). В работе использовали нанотрубки галлуазита (CAS № 1332-58-7), имеющие длину 1–3 мкм, наружный диаметр 50–70 нм и внутренний – 15–30 нм. Галлуазит является одним из распространенных глинистых минералов, его формула $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 0$ или 2 [19]. Рабочие электролиты содержали НГ в концентрации 0, 10, 20, 30 и 40 г/л. Образцы с покрытиями, сформированными в данных электролитах, обозначены как Н0, Н10, Н20, Н30 и Н40 соответственно. Для стабилизации дисперсных систем, содержащих нанотрубки галлуазита, использовался додецилсульфат натрия ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$). Диспергирование нанотрубок проводилось с помощью ультразвукового гомогенизатора Sonopulse HD 3200 (Bandelin, Германия).

Формирование покрытий осуществляли в двухстадийном биполярном режиме ПЭО, суммарное время оксидирования составляло 800 с. На первой стадии

анодная компонента была зафиксирована гальваностатически при плотности тока $0,8 \text{ A/cm}^2$, катодная – потенциостатически на уровне -30 В . Во вторую стадию анодная компонента была также зафиксирована гальваностатически при той же плотности тока, а катодная изменялась потенциодинамически от -30 до -10 В . Частота поляризационного сигнала на протяжении всего процесса составляла 300 Гц . Температуру электролита поддерживали на уровне $10 \text{ }^\circ\text{C}$ с помощью погружного холодильника.

Элементный состав полученных покрытий исследовали методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре EDX-800HS (Shimadzu, Япония). Элементное картирование поверхности осуществлялось с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) на аналитической приставке INCA X-act (Oxford Instruments, США).

Для оценки морфологических особенностей покрытий были использованы микрофотографии, полученные на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Sigma 300 (Carl Zeiss, Германия). Металлографический шлиф для изучения поперечного профиля покрытий готовили с помощью комплекса оборудования Struers (Дания). Топография поверхности образцов изучена методом оптической лазерной профилометрии на установке M370 (Princeton Applied Research, США). Пористость покрытий определяли посредством обработки СЭМ-изображений поверхности ПЭО-покрытий с помощью программного обеспечения ImageJ (National Institutes of Health, США). Значение пористости было найдено как отношение площади, занятой порами, к общей площади исследуемой поверхности.

Электрохимические свойства покрытий изучались методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). Импедансный спектр записывался на анализаторе частотного отклика 1255B (Solartron Analytical, Великобритания). Все измерения проводили в 3%-м водном растворе NaCl в трехэлектродной ячейке. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод (н.к.э.), противоэлектродом – ниобиевая сетка. Рабочая площадь образца при этом составляла 1 см^2 . Перед началом испытания образцы выдерживались в испытательном растворе в течение 30 мин для достижения стационарного значения потенциала.

Электрохимические измерения образцов осуществляли в диапазоне частот от 1 МГц до 10 мГц при логарифмической развертке 10 точек на декаду, амплитуда тестового сигнала составляла 10 мВ . Анализ проводился при выдержке образцов в коррозионно-активной среде в течение 2 и 24 ч. Моделирование экспериментальных данных выполнялось с помощью эквивалентных электрических схем (ЭЭС).

Механические и адгезионные свойства полученных покрытий оценивали путем скретч-тестирования на тестере Revetest (CSM Instruments, Швейцария). Прибор оснащен конусообразным индентором Роквелла, имеющим алмазный наконечник с углом при вершине в 120° . Конечная нагрузка составляла 20 Н , длина трека 5 мм , скорость нагрузки $9,5 \text{ Н/мин}$. Были определены нагрузки начала разрушения покрытия (L_{C2}) и полного его отслоения (L_{C3}). Микротвердость H_μ и модуль Юнга определяли с помощью динамического ультрамикротвердомера DUH-W201 (Shimadzu, Япония). Индентором служила трехгранная алмазная пирамида Берковича с углом при вершине 115° .

Результаты и обсуждение

Морфология и состав покрытий

Полученные СЭМ-изображения демонстрируют существенные различия в морфологии полученных покрытий в зависимости от наличия НГ в электролите и их концентрации (рис. 1). Поверхность образцов с нанотрубками галлуазита характеризуется высокими неоднородностью и развитостью, присутствием нанотрубок и их агломератов, в то время как поверхность базового ПЭО-покрытия более однородна. Гетерогенность поверхности исследуемых образцов увеличивается с повышением концентрации НГ в рабочем электролите. Следует отметить, что нанотрубки, вплавленные в поверхность покрытий, сохраняют свою характерную форму, несмотря на высокую температуру и давление, возникающие в момент образования плазменных микроарядов [10, 11].

Из анализа изображений поперечных шлифов покрытий следует, что наличие НГ в электролитических системах влияет на толщину и морфологию формируемого

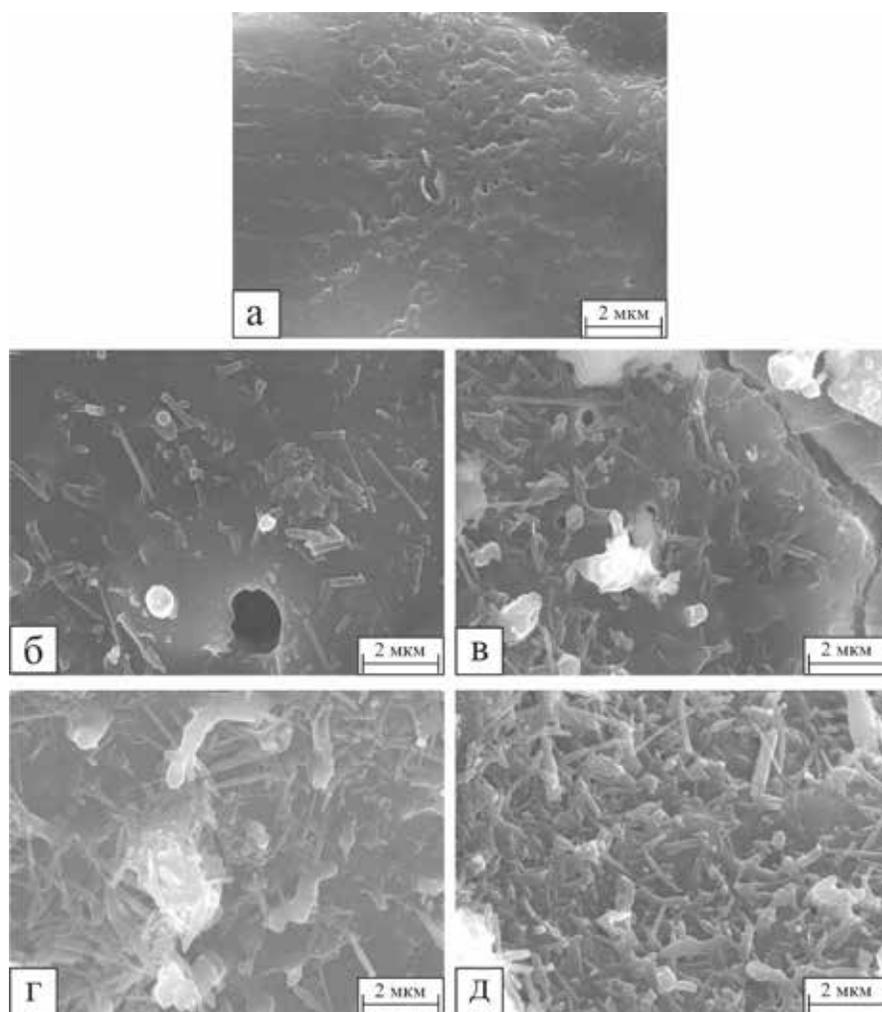


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности покрытий для образцов Н0 (а), Н10 (б), Н20 (в), Н30 (г), Н40 (д)

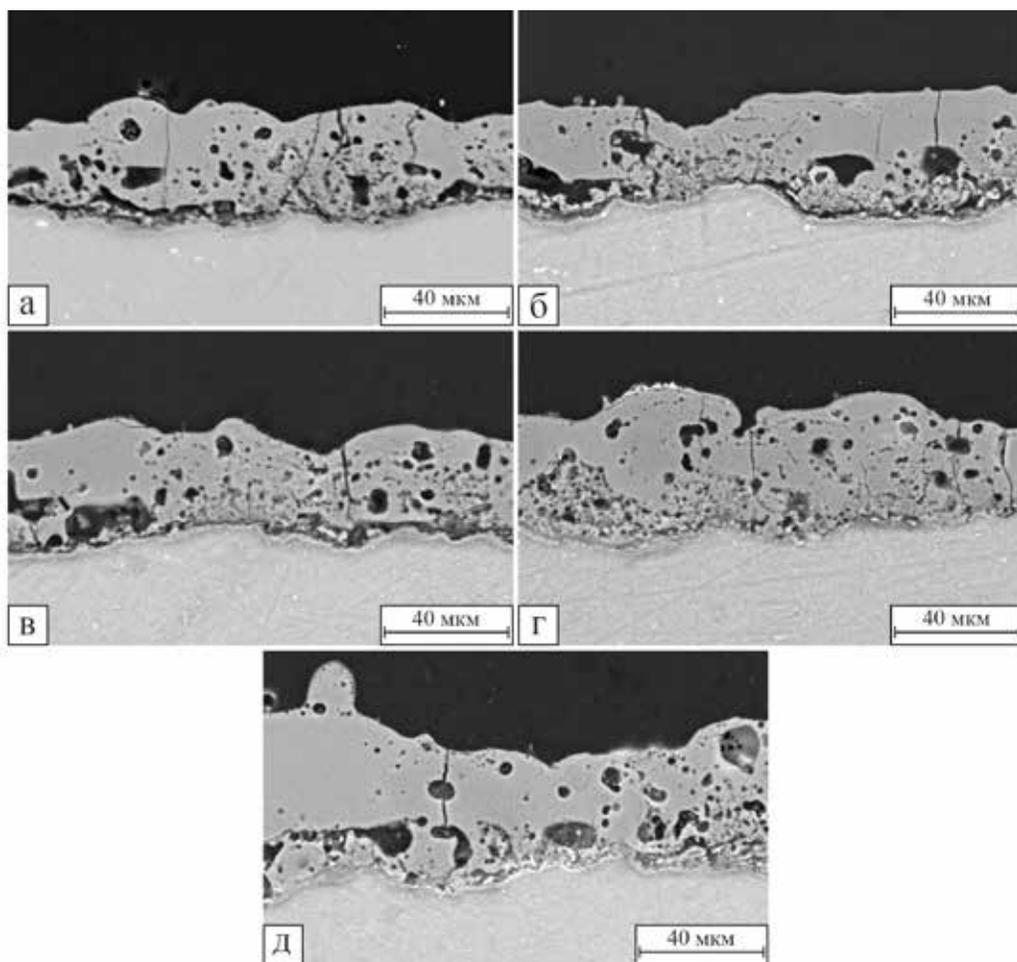


Рис. 2. СЭМ-изображения поперечных шлифов образцов Н0 (а), Н10 (б), Н20 (в), Н30 (г), Н40 (д)

слоя (рис. 2). Толщина покрытий возрастает с увеличением концентрации галлуазита в электролите (табл. 1), что связано с влиянием нанотрубок на внутреннюю структуру и пористость формируемых покрытий. Слои, полученные в электролитах с высоким содержанием НГ, имеют не только развитую поверхность (рис. 1), но и более развитую внутреннюю систему пор, характеризующуюся большим объемом и обуславливающую высокую толщину покрытий (рис. 2).

Согласно результатам профилометрического анализа, добавление нанотрубок галлуазита в рабочий электролит приводит к увеличению шероховатости поверхности ПЭО-покрытий за счет образования местных неровностей и выступов в виде включений НГ и их агломератов (табл. 1), что согласуется с результатами структурного СЭМ-анализа поверхности образцов (рис. 1). Наибольшие значения шероховатости наблюдаются для образца Н40: значение R_a увеличивается в 2 раза, а R_z в 1,7 раза по сравнению с базовым ПЭО-покрытием.

Внедрение НГ в ПЭО-покрытие подтверждается присутствием алюминия, входящего в состав нанотрубок: на картах распределения элементов (рис. 3). Кремний и кислород, входящие в состав компонентов дисперсной и дисперсионной сред, образуют основную массу ПЭО-слоя, состоящего как из внедренных НГ, так

Толщина и параметры шероховатости полученных покрытий

Образец	R_a , мкм	R_z , мкм	Толщина, мкм	Пористость, %
H0	$1,7 \pm 0,4$	$9,6 \pm 2,2$	51 ± 5	$5,53 \pm 0,17$
H10	$2,0 \pm 0,3$	$10,8 \pm 2,8$	53 ± 5	$5,65 \pm 0,21$
H20	$2,5 \pm 0,6$	$12,2 \pm 2,9$	55 ± 5	$8,24 \pm 0,14$
H30	$3,0 \pm 0,7$	$15,5 \pm 2,9$	59 ± 6	$9,35 \pm 0,32$
H40	$3,4 \pm 0,7$	$16,5 \pm 3,1$	62 ± 8	$10,91 \pm 0,14$

Примечание. R_a – среднеарифметическое отклонение профиля; R_z – наибольшая высота профиля (высота неровностей профиля по десяти точкам).

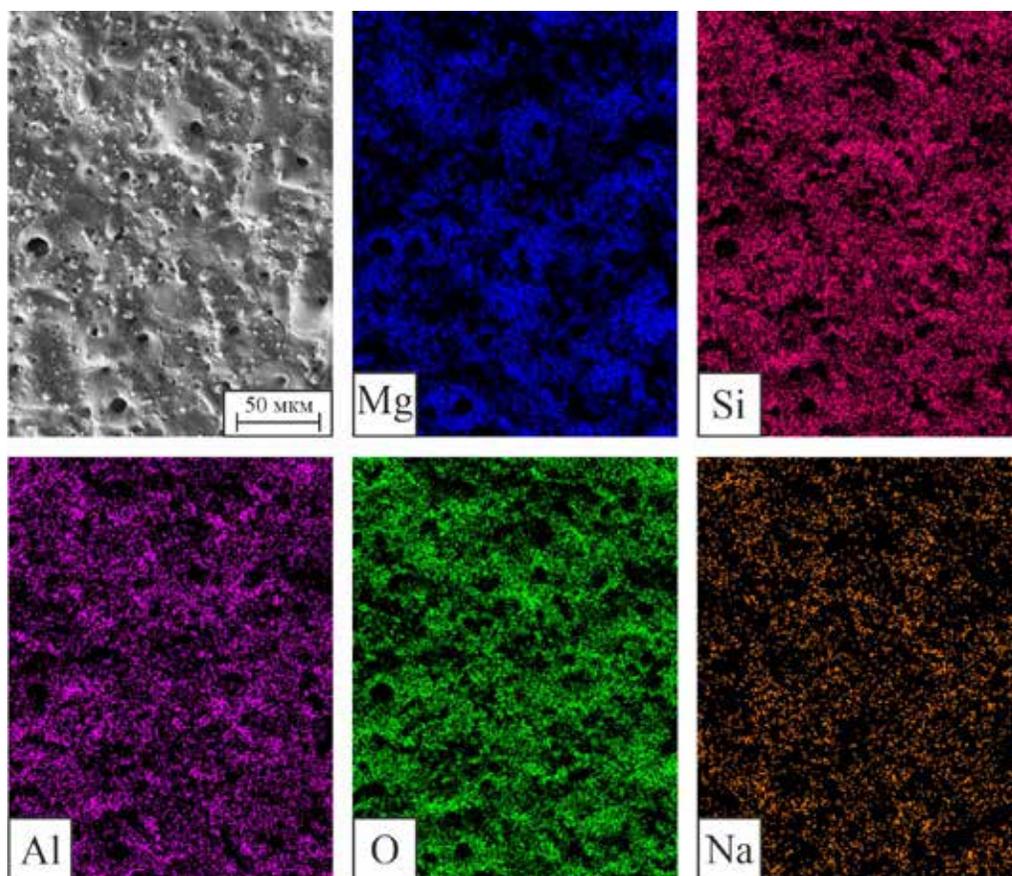


Рис. 3. Микрофотография поверхности и ЭДС-карты распределения Mg, Si, Al, O, Na на поверхности образца H40

и из продуктов окисления и взаимодействия магниевого субстрата с электролитом (MgO , Mg_2SiO_4 , MgF_2 и др.). Присутствие натрия на поверхности полученных ПЭО-покрытий объясняется сорбцией его катионов из электролита.

На изображениях, полученных методом ЭДС-картирования поперечных шлифов покрытий, можно отметить участки с высокой плотностью распределения алюминия, отвечающие агломератам нанотрубок (рис. 4). Кроме того, наблюдается постепенный рост содержания алюминия от внутреннего слоя покрытия к внешнему, что объясняется ростом основной части покрытия за счет окисления

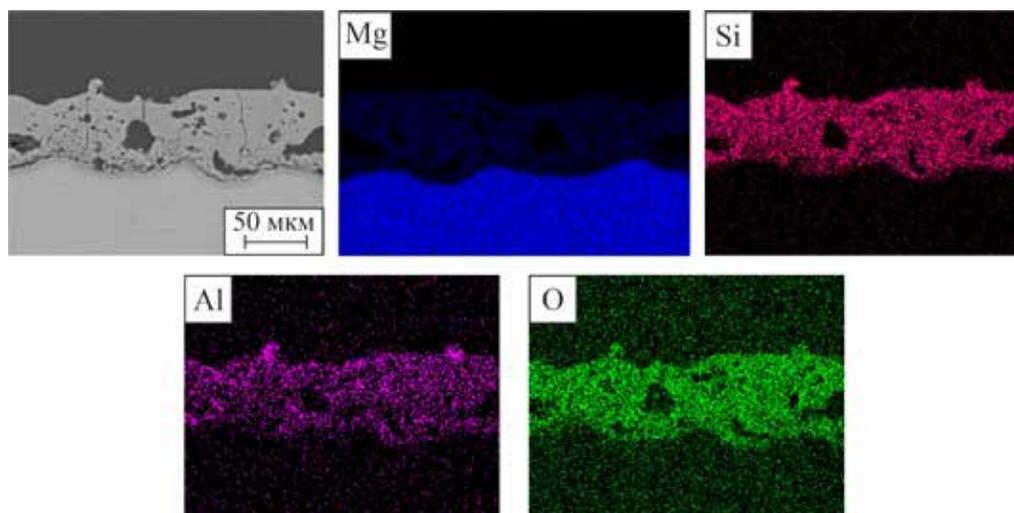


Рис. 4. Микрофотография поперечного шлифа и ЭДС-карты распределения Mg, Si, Al, O по толщине покрытия Н40

магниевого подложки. ПЭО-слой частично растет вглубь магниевого подложки, что делает внутреннюю часть покрытия труднодоступной для довольно объемных НГ.

По данным энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа, содержание алюминия увеличивается пропорционально концентрации НГ в электролите (табл. 2).

Таблица 2

Элементный состав полученных покрытий

Образец	Содержание, ат.%						
	O	Si	Al	Mg	Na	Mn	Другое
Н0	52,8	13,3	–	28,3	2,7	1,9	1,0
Н10	45,1	17,4	7,2	26,4	2,6	0,9	0,4
Н20	46,2	19,5	10,8	19,7	2,5	0,8	0,5
Н30	46,6	20,5	12,6	15,9	3,0	0,7	0,7
Н40	47,3	22,6	14,8	11,5	2,7	0,7	1,1

Электрохимические свойства покрытий

Экспериментальные данные ЭИС представлены в виде зависимостей модуля импеданса ($|Z|$) и фазового угла (θ) от частоты (f). Зависимости фазового угла от частоты тестового сигнала в большинстве случаев демонстрируют наличие двух временных констант (рис. 5, а, б), которые могут быть описаны соответствующей двухцепочечной последовательно-параллельной ЭЭС, включающей в себя сопротивление электролита R_e и две $R-CPE$ цепочки (рис. 5, в). При моделировании полученных спектров использовался элемент постоянного сдвига фазы, CPE (constant phase element), более точно описывающий электрохимическое поведение гетерооксидных слоев по сравнению с идеальной емкостью. Импеданс CPE определяется по формуле:

$$Z_{CPE}(\omega) = 1 / Q(i\omega)^n,$$

где $\omega = 2\pi f$ – угловая частота, i – мнимая единица, n и Q – показатель степени ($-1 \leq n \leq 1$) и предэкспоненциальный множитель соответственно.

Низкочастотная временная постоянная для образца Н40 после 24-часовой выдержки трудно идентифицируема из-за его пористой структуры (поры заполняются электролитом в процессе выдержки в 3% растворе NaCl), поэтому полученные для Н40 экспериментальные зависимости описываются упрощенной одно-печочной ЭЭС (рис. 5, з).

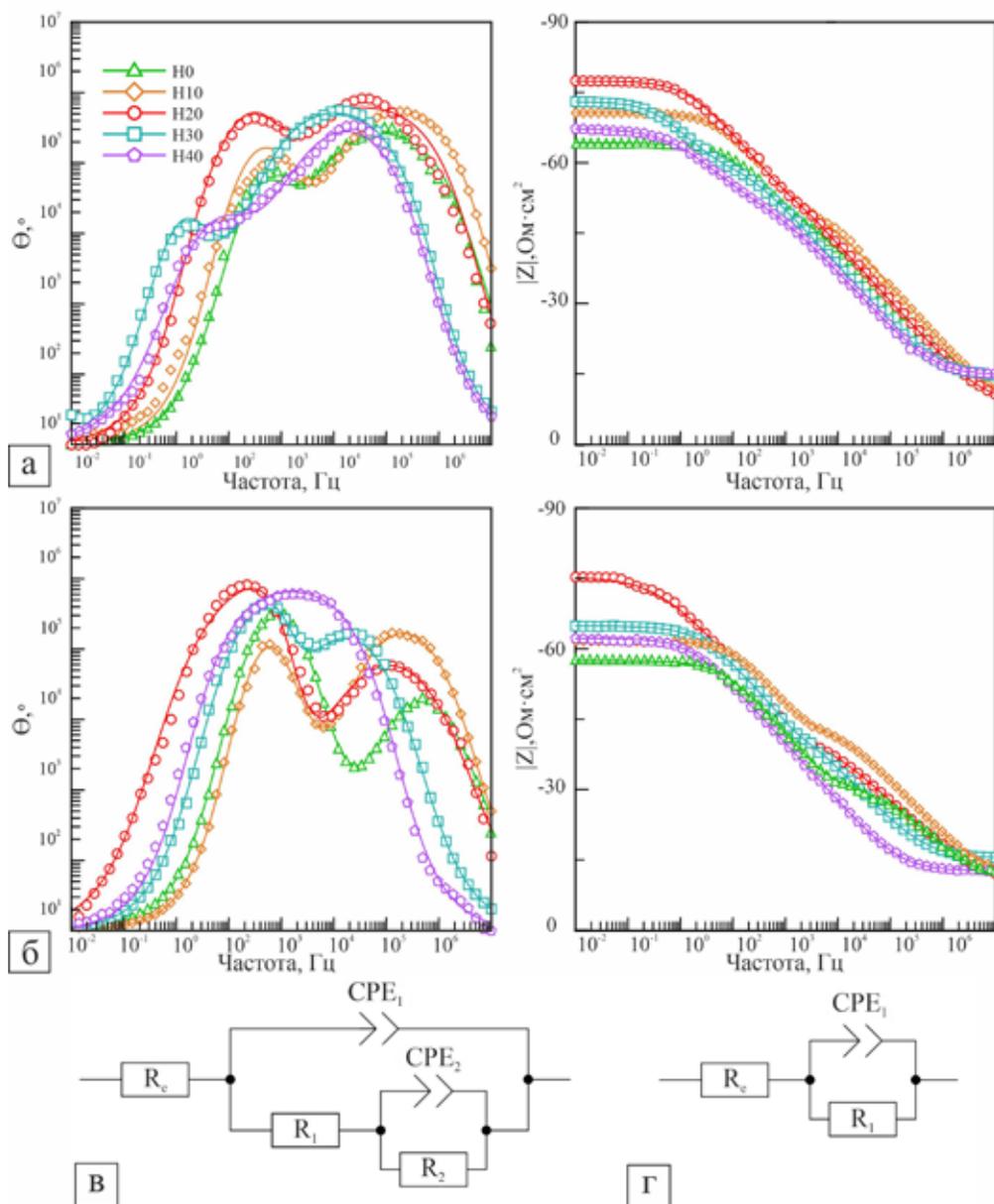


Рис. 5. Диаграммы Бode для образца с базовым ПЭО-покрытием (Н0) и образцов, содержащих нанотрубки галлуазита (Н10, Н20, Н30, Н40), после выдержки в 3%-м растворе NaCl в течение 2 ч (а) и 24 ч (б) (сплошные линии – теоретические кривые; символы – экспериментальные точки) и ЭЭС (в, з), используемые для построения теоретических зависимостей

Расчетные параметры ЭЭС для образцов, выдержанных в коррозионно-активной среде в течение 2 ч, представлены в табл. 3. Все образцы, модифицированные НГ, показали более высокие значения модуля импеданса по сравнению с базовым ПЭО-покрытием. Образец Н20 продемонстрировал самую высокую величину модуля импеданса на низкой частоте, $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$, равную $1,26 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, что в 10 раз превышает значение, полученное для Н0 ($1,21 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$). Параметры CPE_2 , Q_2 и R_2 показывают, что при концентрации НГ 20 г/л толщина и сопротивление беспористой части покрытия имеют максимальные значения. Концентрации нанотрубок галлуазита свыше 20 г/л приводят к увеличению Q_2 (следовательно, к уменьшению толщины беспористой части покрытия) и снижению R_2 и $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$ для образцов Н30 и Н40. Следует отметить, что при внедрении наноразмерных материалов в электролите с концентрацией НГ 20 г/л (Н20) толщина беспористого слоя является наибольшей, о чем свидетельствует наименьшая величина Q_2 среди покрытий всей серии.

Таблица 3

Расчетные параметры ЭЭС для исследуемых образцов после выдержки в 3%-м растворе NaCl в течение 2 ч

Образец	$ Z _{f=0,01 \text{ Гц}}$, Ом·см ²	R_1 , Ом·см ²	CPE_1		R_2 , Ом·см ²	CPE_2	
			Q_1 , Ом·см ⁻² ·с ⁿ	n		Q_2 , Ом·см ⁻² ·с ⁿ	n
Н0	$1,21 \cdot 10^5$	$2,23 \cdot 10^4$	$3,40 \cdot 10^{-7}$	0,79	$1,06 \cdot 10^5$	$6,45 \cdot 10^{-8}$	0,92
Н10	$4,61 \cdot 10^5$	$3,57 \cdot 10^4$	$1,80 \cdot 10^{-7}$	0,77	$1,56 \cdot 10^5$	$7,36 \cdot 10^{-8}$	0,91
Н20	$1,26 \cdot 10^6$	$1,72 \cdot 10^5$	$1,12 \cdot 10^{-7}$	0,82	$1,30 \cdot 10^6$	$6,51 \cdot 10^{-9}$	0,95
Н30	$7,02 \cdot 10^5$	$1,20 \cdot 10^5$	$2,20 \cdot 10^{-7}$	0,82	$6,28 \cdot 10^5$	$5,97 \cdot 10^{-7}$	0,86
Н40	$2,61 \cdot 10^5$	$3,36 \cdot 10^4$	$3,10 \cdot 10^{-7}$	0,80	$2,76 \cdot 10^5$	$9,04 \cdot 10^{-7}$	0,71

Из табл. 3 следует, что предэкспоненциальный множитель Q_1 в CPE_1 , являющийся аналогом геометрической емкости, уменьшается для покрытий, содержащих НГ, что может быть объяснено увеличением толщины покрытия. Характер изменения сопротивления R_1 , отвечающего за сопротивление электролита в порах, указывает на сложное разветвленное строение пористой части Н20 и Н30. Значения сопротивления беспористого слоя (R_2) подтверждают эту тенденцию.

Анализ импедансных спектров после 24-часовой выдержки образцов в агрессивной среде показал общее снижение антикоррозионных свойств покрытий (табл. 4). Такое поведение является результатом проникновения агрессивной

Таблица 4

Расчетные параметры ЭЭС для исследуемых образцов после 24-часовой выдержки в 3%-м растворе NaCl в течение 24 ч

Образец	$ Z _{f=0,01 \text{ Гц}}$, Ом·см ²	R_1 , Ом·см ²	CPE_1		R_2 , Ом·см ²	CPE_2	
			Q_1 , Ом·см ⁻² ·с ⁿ	n		Q_2 , Ом·см ⁻² ·с ⁿ	n
Н0	$8,18 \cdot 10^4$	$1,40 \cdot 10^3$	$4,09 \cdot 10^{-7}$	0,73	$6,64 \cdot 10^6$	$2,90 \cdot 10^{-7}$	0,93
Н10	$1,18 \cdot 10^5$	$9,53 \cdot 10^3$	$1,15 \cdot 10^{-7}$	0,79	$1,17 \cdot 10^5$	$1,09 \cdot 10^{-7}$	0,95
Н20	$9,94 \cdot 10^5$	$8,27 \cdot 10^3$	$5,47 \cdot 10^{-7}$	0,71	$1,05 \cdot 10^6$	$6,36 \cdot 10^{-8}$	0,95
Н30	$1,52 \cdot 10^5$	$1,73 \cdot 10^4$	$5,27 \cdot 10^{-7}$	0,78	$1,92 \cdot 10^5$	$2,29 \cdot 10^{-8}$	0,98
Н40	$1,20 \cdot 10^5$	–	–	–	$1,39 \cdot 10^5$	$1,06 \cdot 10^{-6}$	0,83

среды к материалу подложки через дефекты ПЭО-покрытий. Общие тенденции электрохимического поведения образцов остались неизменными: аналогично результатам 2-часовой выдержки, Q имеет наименьшие величины у образцов с наилучшими защитными свойствами (Н20).

Механические характеристики покрытий

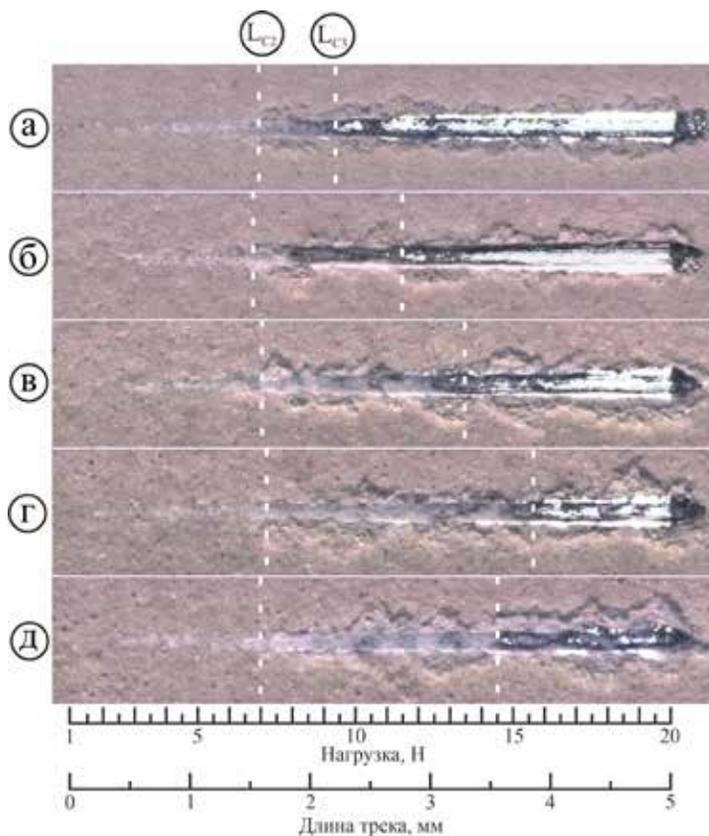
Механические характеристики ПЭО-покрытий в значительной степени зависят от их состава и морфологии. Покрытия, сформированные в электролитах, содержащих 10 и 20 г/л НГ, демонстрируют наибольшие среди исследуемых образцов микротвердость и модуль Юнга (табл. 5), что, предположительно, связано как с содержанием продуктов дегидроксилирования НГ [18, 19], образующихся под действием высоких температур в канале плазменного разряда, так и с относительно низкой пористостью данных образцов среди покрытий всей серии.

Таблица 5

Механические характеристики полученных покрытий

Образец	H_{μ} , ГПа	Модуль Юнга, ГПа	L_{C2} , Н	L_{C3} , Н
Н0	$4,5 \pm 0,4$	76 ± 10	$5,0 \pm 0,2$	$9,1 \pm 0,6$
Н10	$7,3 \pm 0,3$	139 ± 6	$5,2 \pm 0,1$	$9,8 \pm 0,4$
Н20	$7,3 \pm 0,5$	143 ± 10	$6,1 \pm 0,1$	$10,5 \pm 0,8$
Н30	$6,3 \pm 0,9$	118 ± 11	$8,3 \pm 0,1$	$14,9 \pm 0,4$
Н40	$5,7 \pm 0,6$	107 ± 9	$5,9 \pm 0,5$	$11,9 \pm 0,3$

Рис. 6. Внешний вид царапин, полученных методом скретч-тестирования на образцах с базовым ПЭО-покрытием (Н0) (а) и покрытиями, содержащими нанотрубки галлуазита: Н10 (б), Н20 (в), Н30 (г), Н40(д)



Несмотря на то что базовое ПЭО-покрытие также имеет низкую пористость, значение его микротвердости в 1,5 раза уступает величинам, полученным для Н10 и Н20, что, вероятно, связано с присутствием в последних Al_2O_3 как продукта дегидроксилирования НГ [18]. Снижение микротвердости покрытий, сформированных в электролитах с концентрацией нанотрубок выше 20 г/л, можно также объяснить увеличением пористости, о чем уже упоминалось выше.

На рис. 6 представлен внешний вид царапин, полученных для выявления механизма разрушения покрытия с помощью скретч-теста. Значения параметров L_{C2} и L_{C3} для покрытий, содержащих НГ, значительно превышают эти величины для базового ПЭО-покрытия. Самые высокие значения L_{C2} , L_{C3} продемонстрировал образец Н30. Адгезионная прочность определяется комплексом морфологических характеристик, включающих пористость и толщину, совокупность которых оптимальна для образца Н30. Снижение критических нагрузок наблюдается для образца Н40, структура которого характеризуется высокой пористостью и малой толщиной беспористого подслоя.

Выводы

Исследование влияния нанотрубок галлуазита на морфологическую структуру, механические и электрохимические свойства ПЭО-покрытий на магниевом сплаве МА8 показало, что внедрение нанотрубок галлуазита в ПЭО-покрытие приводит к увеличению толщины, пористости и неоднородности сформированных слоев пропорционально содержанию наноразмерного материала в электролите. Нанотрубки галлуазита и продукты их плазмохимических превращений оказывают благоприятное влияние на механические и антикоррозионные свойства полученных покрытий.

Образец Н20 продемонстрировал самое высокое значение модуля импеданса $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$ как после 2 ч, так и после 24 ч выдержки в 3 % растворе NaCl, что указывает на его повышенную коррозионную стойкость и объясняется относительно низкой пористостью данных покрытий, заполнением их пор химически стойкими нанотрубками.

Было установлено, что покрытия, сформированные в электролитах с концентрациями нанотрубок галлуазита 10 и 20 г/л, имеют наибольшую микротвердость среди исследуемых. Значение микротвердости для образца Н20 в 1,5 раза превышает величину, полученную для базового ПЭО-покрытия.

Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод, что внедрение нанотрубок галлуазита в состав покрытий создает возможности для повышения их защитных свойств.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Song J., She J., Chen D., Pan F. Latest research advances on magnesium and magnesium alloys worldwide // Journal of Magnesium and Alloys. 2020. Vol. 8, N 1. P. 1–41. DOI: 10.1016/j.jma.2020.02.003
2. Furuya H., Kogiso N., Matunaga S., Senda K. Applications of magnesium alloys for aerospace structure systems // Materials Science Forum. 2000. Vol. 350/351. P. 341–348. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.350-351.341
3. Kulekci M.K. Magnesium and its alloys applications in automotive industry // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2008. Vol. 39, N 9/10. P. 851–865. DOI: 10.1007/s00170-007-1279-2

4. Gray J.E., Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys – a critical review // *Journal of Alloys and Compounds*. 2002. Vol. 336. № 1-2. P. 88–113. DOI: 10.1016/S0925-8388(01)01899-0
5. Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M., Nadaraia K.V., Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Ustinov A.Yu., Samokhin A.V., Gnedenkov S.V. Influence of ZrO₂/SiO₂ nanomaterial incorporation on the properties of PEO layers on Mg-Mn-Ce alloy // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2021. Vol. 10, N 2. P. 513–526. DOI: 10.1016/j.jma.2021.04.013
6. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Imshinetskiy I.M., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. New approach to formation of coatings on Mg–Mn–Ce alloy using a combination of plasma treatment and spraying of fluoropolymers // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2022. Vol. 10. P. 1033–1050. DOI: 10.1016/j.jma.2021.07.020
7. Mashtalyar D.V., Sinebryukhov S.L., Imshinetskiy I.M., Gnedenkov A.S., Nadaraia K.V., Ustinov A.Yu., Gnedenkov S.V. Hard wearproof PEO-coatings formed on Mg alloy using TiN nanoparticles // *Applied Surface Science*. 2020. Vol. 503, N 144062. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.144062
8. Li W., Tang M., Zhu L., Liu H. Formation of microarc oxidation coatings on magnesium alloy with photocatalytic performance // *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 258, N 24. P. 10017–10021. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.06.066
9. Hu H.J., Liu X.Y., Ding C.X. Bioactive porous and nanostructured TiO₂ coating prepared by plasma electrolytic oxidation // *Journal of Inorganic Materials*. 2011. Vol. 26, N 6. P. 585–590. DOI: 10.3724/SP.J.1077.2011.00585
10. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Plekhova N.G., Imshinetskiy I.M., Piatkova M.A., Pleshkova A.I., Kislova S.E., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Antibacterial Ca/P-coatings formed on Mg alloy using plasma electrolytic oxidation and antibiotic impregnation // *Materials Letters*. 2022. Vol. 317. P. 132099. DOI: 10.1016/j.matlet.2022.132099
11. Santos A.C., Ferreira C., Veiga F., Ribeiro A.J., Panchal A., Lvov Yu., Agarwal A. Halloysite clay nanotubes for life sciences applications: From drug encapsulation to bioscaffold // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2018. Vol. 257. P. 58–70. DOI: 10.1016/j.cis.2018.05.007
12. Shchukina E., Grigoriev D., Sviridova T., Shchukin D. Comparative study of the effect of halloysite nanocontainers on autonomic corrosion protection of polyepoxy coatings on steel by salt-spray tests // *Progress in Organic Coatings*. 2017. Vol. 108. P. 84–89. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2017.03.018
13. Shchukina E., Wang H., Shchukin D.G. Nanocontainer-based self-healing coatings: current progress and future perspectives // *Chemical Communications*. 2019. Vol. 55, N 27. P. 3859–3867. DOI: 10.1039/C8CC09982K
14. Sun M., Yerokhin A., Bychkova M.Y., Shtansky D.V., Levashov E.A., Matthews A. Self-healing plasma electrolytic oxidation coatings doped with benzotriazole loaded halloysite nanotubes on AM50 magnesium alloy // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 111. P. 753–769.
15. Harikrishnan S., Sedev R., Beh C.C., Priest C., Foster R.N. Loading of 5-fluorouracil onto halloysite nanotubes for targeted drug delivery using a subcritical gas antisolvent process (GAS) // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2020. Vol. 159. P. 104756. DOI: 10.1016/j.supflu.2020.104756
16. Tan D., Yuan P., Annabi-Bergaya F., Liu D., Wang L., Liu H., He H. Loading and in vitro release of ibuprofen in tubular halloysite // *Applied Clay Science*. 2014. Vol. 96. P. 50–55. DOI: 10.1016/j.clay.2014.01.018
17. Biddeci G., Spinelli G., Massaro M., Riela S., Bonaccorsi P., Barattucci A., Di Blasi F. Study of uptake mechanisms of halloysite nanotubes in different cell lines // *International Journal of Nanomedicine*. 2021. Vol. 16. P. 4755–4768. DOI: 10.2147/IJN.S303816
18. Kamrani S., Fleck C. Biodegradable magnesium alloys as temporary orthopaedic implants: a review // *BioMetals*. 2019. Vol. 32, N 2. P. 185–193. DOI: 10.1007/s10534-019-00170-y
19. Guimarães L., Enyashin A., Seifert G., Duarte H.A. Structural, electronic, and mechanical properties of single-walled halloysite nanotube models // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010. Vol. 114, N 26. P. 11358–11363. DOI: 10.1021/jp100902e

REFERENCES

1. Song J., She J., Chen D., Pan F. Latest research advances on magnesium and magnesium alloys worldwide. *J. Magnes Alloy*. 2020;8(1):1-41. DOI: 10.1016/j.jma.2020.02.003
2. Furuya H., Kogiso N., Matunaga S., Senda K. Applications of magnesium alloys for aerospace structure systems. *Mater. Sci. Forum*. 2000;350/351:341-348. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.350-351.341

3. Kulekci M.K. Magnesium and its alloys applications in automotive industry. *Int. J. Adv. Manuf Technol.* 2008;39(9-10):851-865. DOI: 10.1007/s00170-007-1279-2
4. Gray J.E., Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys – a critical review. *J. Alloys Compd.* 2002;336(1-2):88-113. DOI: 10.1016/S0925-8388(01)01899-0
5. Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M., Nadaraia K.V., Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Ustinov A.Y., et al. Influence of ZrO₂/SiO₂ nanomaterial incorporation on the properties of PEO layers on Mg-Mn-Ce alloy. *J. Magnes. Alloy.* 2021;10(2):513-526. DOI: 10.1016/j.jma.2021.04.013
6. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Imshinetskiy I.M., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. New approach to formation of coatings on Mg–Mn–Ce alloy using a combination of plasma treatment and spraying of fluoropolymers. *J. Magnes. Alloy.* 2022;10(4):1033-1050. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.07.020>
7. Mashtalyar D.V., Sinebryukhov S.L., Imshinetskiy I.M., Gnedenkov A.S., Nadaraia K.V., Ustinov A.Yu., et al. Hard wearproof PEO-coatings formed on Mg alloy using TiN nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 2020;503:144062. <https://doi.org/10.3390/ma13184121>
8. Li W., Tang M., Zhu L., Liu H. Formation of microarc oxidation coatings on magnesium alloy with photocatalytic performance. *Appl. Surf. Sci.* 2012;258(24):10017-10021. DOI: 10.1016/j.apusc.2012.06.066
9. Hu H.J., Liu X.Y., Ding C.X. Bioactive porous and nanostructured TiO₂ coating prepared by plasma electrolytic oxidation. *J. Inorg. Mater.* 2011;26(6):585-590. DOI: 10.3724/SP.J.1077.2011.00585
10. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Plekhova N.G., Imshinetskiy I.M., Piatkova M.A., Pleshkova A.I., et al. Antibacterial Ca/P-coatings formed on Mg alloy using plasma electrolytic oxidation and antibiotic impregnation. *Mater. Lett.* 2022;317:132099. DOI: 10.1016/j.matlet.2022.132099
11. Santos A.C., Ferreira C., Veiga F, Ribeiro A.J., Panchal A., Lvov Y., et al. Halloysite clay nanotubes for life sciences applications: From drug encapsulation to bioscaffold. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2018;257:58-70. DOI: 10.1016/j.cis.2018.05.007
12. Shchukina E., Grigoriev D., Sviridova T., Shchukin D. Comparative study of the effect of halloysite nanocontainers on autonomic corrosion protection of polyepoxy coatings on steel by salt-spray tests. *Prog. Org. Coatings.* 2017;108:84-89. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2017.03.018
13. Shchukina E., Wang H., Shchukin D.G. Nanocontainer-based self-healing coatings: current progress and future perspectives. *Chem. Commun.* 2019;55(27):3859-3867. <https://doi.org/10.1039/C8CC09982K>
14. Sun M., Yerokhin A., Bychkova M.Y., Shtansky D.V., Levashov E.A., Matthews A. Self-healing plasma electrolytic oxidation coatings doped with benzotriazole loaded halloysite nanotubes on AM50 magnesium alloy. *Corros. Sci.* 2016 Oct;111:753-769. DOI: 10.1016/j.corsci.2016.06.016
15. Harikrishnan S., Sedev R., Beh C.C., Priest C., Foster N.R. Loading of 5-fluorouracil onto halloysite nanotubes for targeted drug delivery using a subcritical gas antisolvent process (GAS). *J. Supercrit. Fluids.* 2020;159:104756. DOI: 10.1016/j.supflu.2020.104756
16. Tan D., Yuan P., Annabi-Bergaya F, Liu D., Wang L., Liu H., et al. Loading and in vitro release of ibuprofen in tubular halloysite. *Appl. Clay Sci.* 2014;96:50-55. DOI: 10.1016/j.clay.2014.01.018
17. Biddeci G., Spinelli G., Massaro M., RIELA S., Bonaccorsi P., Barattucci A., et al. Study of uptake mechanisms of halloysite nanotubes in different cell lines. *Int. J. Nanomedicine.* 2021;16:4755-4768. DOI: 10.2147/IJN.S303816
18. Kamrani S., Fleck C. Biodegradable magnesium alloys as temporary orthopaedic implants: a review. *BioMetals.* 2019;32(2):185-193. DOI: 10.1007/s10534-019-00170-y
19. Guimarães L., Enyashin A.N., Seifert G., Duarte H.A. Structural, electronic, and mechanical properties of single-walled halloysite nanotube models. *J. Phys. Chem. C.* 2010;114(26):11358-11363. DOI: 10.1021/jp100902e