

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

## Композиционные покрытия, формируемые сочетанием плазменного электролитического оксидирования и распыления фторполимера: состав, морфология и электрохимические свойства

*Представлен метод формирования композиционных полимерсодержащих покрытий путем сочетания плазменного электролитического оксидирования и дальнейшего нанесения ультрадисперсного политетрафторэтилена распылением из суспензии. Методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного и рентгенофазового анализов установлены составы покрытий и их морфологические особенности. Представленные данные подтверждают внедрение фторполимерного материала в состав композиционного покрытия на базе ПЭО-слоя. Установлено, что композиционное покрытие состоит из магния, кислорода, кремния, фтора, входящих в состав таких соединений, как оксид магния, силикат магния, фторид магния и политетрафторэтилен. Данные потенциодинамической поляризации свидетельствуют о снижении плотности тока коррозии более чем на 3 порядка в сравнении с базовым ПЭО-покрытием. Методом электрохимической импедансной спектроскопии описан механизм переноса заряда на границе раздела фаз покрытие / электролит. Показано, что композиционные покрытия обладают высокой стойкостью к долговременному воздействию коррозионной среды.*

*Ключевые слова:* магниевые сплавы, композиционные покрытия, плазменное электролитическое оксидирование, распыление, ультрадисперсный политетрафторэтилен, коррозия.

**Composite coatings formed by combination of plasma electrolytic oxidation and fluoropolymer spraying: composition, morphology and electrochemical properties.** K.V. NADARAIA<sup>1, 2</sup>, D.V. MASHTALYAR<sup>1, 2</sup>, I.M. IMSHINETSKIY<sup>1</sup>, S.L. SINEBRYUKHOV<sup>1</sup>, S.V. GNEDENKOV<sup>1</sup> (<sup>1</sup>Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, <sup>2</sup>Far Eastern Federal University, Vladivostok).

*Presented a method of the formation of composite polymer-containing coatings on a MA8 magnesium alloy by combination the method of plasma electrolytic oxidation (PEO) and the subsequent incorporation of superdispersed polytetrafluoroethylene to the PEO layer from a suspension by spray-coating. The composition of the coatings and their morphological features were determined by SEM, EDS and XRD analyses. The presented data confirm the embedding*

---

\*НАДАРАИА Константинэ Вахтангович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), старший преподаватель (Дальневосточный федеральный университет, Владивосток), МАШТАЛЯР Дмитрий Валерьевич – кандидат технических наук, заведующий лабораторией (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), доцент (Дальневосточный федеральный университет, Владивосток), ИМШИНЕЦКИЙ Игорь Михайлович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, СИНЕБРЮХОВ Сергей Леонидович – доктор химических наук, заместитель директора, ГНЕДЕНКОВ Сергей Васильевич – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, директор (Институт химии ДВО РАН, Владивосток).

\*E-mail: nadaraikv@mail.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований ДВО РАН «Дальний Восток» (проекты № 18-5-055, № 18-3-3-001, № 18-3-002). Рентгенофазовый анализ образцов проведен в рамках государственного заказа Института химии ДВО РАН (государственное задание № 0265-2019-0001).

*of fluoropolymeric material in the composition of the composite coating based on PEO layer. It is established that the composite coating consists of magnesium, oxygen, silicon, fluorine, which are components of such compounds as magnesium oxide, magnesium silicate and polytetrafluoroethylene. The data of potentiodynamic polarization indicate a decrease in the corrosion current density by more than 3 orders of magnitude in comparison with a basic PEO coating. The charge transfer at the coating / electrolyte interface is described by the method of electrochemical impedance spectroscopy. It has shown that composite coatings are highly resistant to long-term exposure a corrosive environment.*

*Key words: magnesium alloys, composite coatings, plasma electrolytic oxidation, spray-coating, superdispersed polytetrafluoroethylene, corrosion.*

## **Введение**

Магниевые сплавы, благодаря малой плотности в сочетании с высокой удельной прочностью, высокой способностью к поглощению вибрации и другими важными физико-химическими свойствами рассматриваются как ценный материал для различных областей промышленности [5, 6]. К таким отраслям, в первую очередь, можно отнести машиностроение, в том числе автомобильную промышленность, приборостроение, самолетостроение и производство космической техники, а также медицину [6, 20, 27]. Однако магний является термодинамически активным металлом, что способствует его высокой подверженности коррозионным разрушениям в результате воздействия агрессивных сред [4, 19]. При этом окисление магния не вызывает формирования на его поверхности достаточно прочного оксидного слоя, который мог бы снижать скорость растворения данного металла. Также магний и его сплавы относятся к материалам с пониженной износостойкостью [24]. В связи с этим высока вероятность нарушения целостности магниевых деталей в узлах трения, при контакте со средой, содержащей какие-либо абразивные компоненты. Таким образом, использование магниевых сплавов в некоторых механизмах и машинах ограничено, с одной стороны, высокой коррозионной активностью, а с другой – недостаточной износостойкостью.

Для защиты от коррозии и трибологического износа широко используется формирование на сплавах покрытий [2, 10, 19, 21]. Особый интерес в качестве одного из существующих методов поверхностной обработки магниевых сплавов представляет плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) [8, 11, 18, 30]. Суть данного метода заключается в формировании под воздействием высокой напряженности электрического поля (до 1–10 МВ/см) на границе раздела обрабатываемый металл / электролит короткоживущих плазменных разрядов, в канале которых происходит транспорт веществ из электролита к материалу подложки и их дальнейшее взаимодействие [29]. После затухания разряда зона пробоя резко охлаждается вплоть до температуры электролита. Данный эффект существенно влияет на физико-химические свойства формируемых поверхностных слоев [1]. Таким образом, метод ПЭО позволяет формировать многофункциональные износостойкие и коррозионностойкие, диэлектрические покрытия на поверхности различных металлов и сплавов (в том числе магниевых) [7, 11].

Примечательны морфологические особенности структуры слоев, формируемых в процессе ПЭО. Благодаря резкому охлаждению зоны пробоя в ПЭО-покрытии присутствуют некоторые дефекты, такие как сквозные поры и микротрещины [25, 31]. Через эти дефекты агрессивная среда может проникать к материалу подложки, что в дальнейшем приводит к его разрушению. В то же время наличие развитой морфологии у ПЭО-слоя позволяет использовать его как основу, заполняемую различными материалами, т.е. формировать композиционные покрытия [6, 13, 14]. В качестве инертного материала рационально использовать политетрафторэтилен (ПТФЭ), обладающий рядом важных характеристик. ПТФЭ химически стабилен, устойчив в широком диапазоне температур, обладает антифрикционными и электроизоляционными свойствами, а также низкой поверхностной энергией [9, 22]. Композиционные покрытия (КП), полученные на базе ПЭО-слоев с использованием ПТФЭ, обладают повышенными в сравнении с ПЭО-покрытиями защитными характеристиками [16, 26, 28].

В предыдущих работах в качестве способа формирования полимерсодержащих слоев нами был использован метод погружения образца в суспензию ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) [15, 16, 28]. Однако в ряде случаев нанесение покрытия методом погружения затруднено. К примеру, при отсутствии требуемых площадей для установки ванн с суспензиями, необходимости малого расхода вещества и т.п. В связи с этим нами был разработан метод формирования полимерсодержащих слоев, в котором фторполимерная компонента наносится на базовое ПЭО-покрытие путем распыления. В данной статье приведены подробные данные об описываемом методе, а также о свойствах полученных композиционных покрытий.

## Материалы и методики экспериментов

**Образцы.** В качестве материалов для изготовления исследуемых образцов использовали магниевый сплав МА8 (система Mg–Mn–Ce, в масс. %: 1,30 Mn; 0,15 Ce; остальное – Mg). Размеры образцов составляли  $30 \times 15 \times 1$  мм. Перед нанесением покрытий с целью стандартизации поверхности образцы подвергали механической обработке шлифовальной бумагой последовательно с уменьшением зернистости до 10 мкм (среднее значение шероховатости  $R_a$ , определенное с использованием профилометра Surtronic 25 (Taylor Hobson Ltd, Великобритания), не превышало 12,5 мкм). Затем образцы промывали дистиллированной водой и спиртом с применением ультразвуковой ванны.

**Формирование покрытий.** В соответствии с ранее разработанными принципами направленного плазменно-электрохимического синтеза покрытий на поверхности металлов и сплавов [18] и выводами, сделанными из анализа литературных данных [4], для формирования базового ПЭО-слоя был использован силикатно-фторидный электролит, содержащий 15 г/л ортосиликата натрия ( $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ ) и 5 г/л фторида натрия (NaF).

Образцы обрабатывались в два этапа в биполярном режиме, в котором анодные импульсы периодически чередуются с катодными [15, 18]. На первом этапе в анодной компоненте напряжение повышали с 20 до 240 В со скоростью 1,05 В/с, катодная компонента была зафиксирована потенциостатически на значении –40 В. На втором этапе напряжение изменялось в анодной части с 240 до 200 В со скоростью 0,07 В/с, в катодной с –40 до –10 В со скоростью 0,05 В/с. Длительность первого этапа 200 с, второго – 600 с. Соотношение анодного и катодного импульсов было равно 1, таким образом, коэффициент заполнения был равен 50 %, частота поляризующего сигнала – 300 Гц. При проведении процесса нанесения ПЭО-покрытия использовались среднеквадратичные значения тока и напряжения. Во время процесса окисливания температуру электролита ( $8 \pm 1$  °С) контролировали с помощью охлаждающей установки ChillerSmart H150-3000 (LabTech Group, Великобритания).

Для создания композиционных покрытий в данной работе применяли ультрадисперсный политетрафторэтилен торговой марки «Форум<sup>®</sup>», полученный методом термодиффузионного синтеза фторопласта марки Ф-4 [23]. УПТФЭ представляет собой порошок, в котором размер частиц варьирует от 0,2 до 1,5 мкм (средний размер 0,35 мкм). С целью повышения технологичности нанесения композиционного слоя в данной работе использовали 15%-ю суспензию порошка УПТФЭ в изопропиловом спирте [15, 23].

Композиционные покрытия формировали методом распыления фторполимерной суспензии УПТФЭ с помощью пистолета-распылителя (рис. 1) при давлении 3 бар (0,3 МПа). Скорость потока была равна 123 м/с. Расстояние от образца с ПЭО-покрытием до сопла составляло 20 см. Время распыления 5 мин. Далее образцы высушивали на воздухе при комнатной температуре и подвергали термообработке при 310 °С в течение 15 мин в нагретой муфельной печи L9/13/B180 (Nabertherm, Германия), затем охлаждали их вместе с печью. С целью исследования влияния кратности обработки фторполимерным материалом на свойства ПЭО-слоя УПТФЭ наносили один (КП-1х), два (КП-2х) и три (КП-3х) раза.

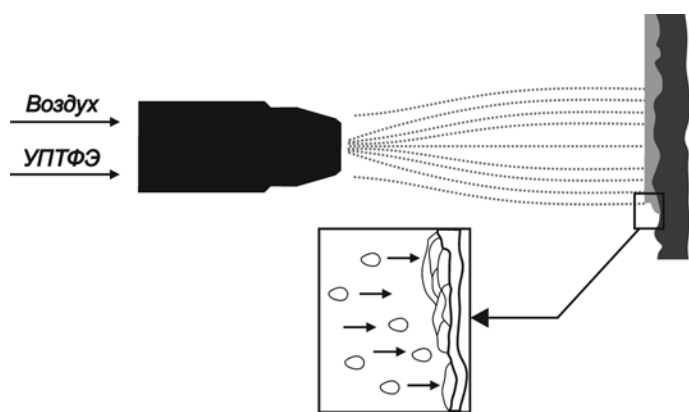


Рис. 1. Схематическое представление процесса нанесения фторполимерного материала на ПЭО-покрытие путем распыления

учения видимой пористости  $P$  покрытий полученные СЭМ-изображения обрабатывали с применением программного обеспечения ImageJ (National Institutes of Health, США). Монохромное СЭМ-изображение преобразовывалось в 8-битную версию (оттенки серого), затем усиливалась контрастность. С помощью установки порога яркости области, занятые порами, были идентифицированы с применением ImageJ. С целью разделения пор и других микрообъектов для каждого образца был выбран собственный порог чувствительности в зависимости от типа покрытия. Пористость покрытий рассчитывали как процент площади, занимаемой порами, по отношению к общей площади образца. Шлифы анализировали при помощи сканирующего электронного микроскопа EVO 40 (Carl Zeiss, Германия). Дополнительно данный микроскоп был оснащен прибором для проведения элементного анализа методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) INCA X-act (Oxford Instruments, Великобритания).

Фазовый состав поверхностных слоев определяли в Центре коллективного пользования «Дальневосточный центр структурных исследований» на многоцелевом рентгеновском дифрактометре Rigaku (SmartLab, Япония) ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). При съемке использовалась классическая фокусировка по геометрии Брега–Брентано в диапазоне углов  $2\theta$  от 10 до  $80^\circ$  с шагом сканирования  $0,02^\circ$  и временем экспозиции 1 с в каждой точке. Относительное содержание фаз в покрытии оценивали по отношению интенсивностей самых сильных линий. При выполнении рентгенофазового анализа (РФА) была использована программа поиска «EVA» с банком данных «PDF-2» для порошковых образцов.

**Изучение электрохимических свойств.** Электрохимические свойства образцов магниевового сплава без покрытия, с ПЭО-покрытием и с композиционными покрытиями были исследованы методами потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС).

Образцы исследовали с применением электрохимической системы VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США). Измерения проводили в трехэлектродной ячейке при комнатной температуре в 3%-м растворе NaCl. В качестве противоиэлектрода использовали ниобиевую сетку, покрытую платиной. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод (н.к.э.). Для стандартизации результатов исследований рабочая площадь поверхности образцов составляла  $1 \text{ см}^2$ . Перед началом электрохимических измерений для установления коррозионного потенциала  $E_c$  и достижения стационарных условий эксперимента образцы выдерживали в растворе в течение 15 мин. Последнее измеренное значение потенциала стабилизировалось потенциостатически при проведении измерений ЭИС. Во время записи импедансного спектра синусоидальный сигнал имел амплитуду 10 мВ (среднеквадратичное значение). Измерение проводили при стабилизированном

Термическая обработка проводилась после каждого нанесения полимера с целью оплавления полимера и внедрения его в пористую часть покрытия.

#### **Исследование состава и морфологии покрытий.**

Для оценки морфологических особенностей исследуемых образцов был использован сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Evex Mini-SEM (Evex Analytical Instruments, США). С целью из-

значении электродного потенциала в диапазоне частот от 0,01 Гц до 0,1–1 МГц при логарифмической развертке 7 точек на декаду.

Для оценки динамики изменения электрохимических свойств полученных покрытий образцы выдерживали в 3%-м растворе NaCl при комнатной температуре в течение 24 ч.

Потенциодинамические измерения проводили со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с. Развертка осуществлялась в диапазоне от  $E_c - 0,15$  В до  $E_c + 0,50$  В. При описании экспериментальной зависимости плотности тока  $I$  от потенциала  $E$  был использован метод Левенберга–Марквардта (LEV) [12, 17]:

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

Данный метод позволяет получить наиболее точные расчетные значения таких параметров, как потенциал коррозии  $E_c$ , плотность тока коррозии  $I_c$ , а также констант тафелевской зависимости катодного  $\beta_c$  и анодного  $\beta_a$  участков поляризационной кривой.

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

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

## Результаты и обсуждение

**Состав и морфология покрытий.** Анализ СЭМ-изображений (рис. 2) свидетельствует о существенном изменении в морфологии покрытий после распыления на базовый ПЭО-слой частиц УПТФЭ. ПЭО-покрытие имеет характерную структуру поверхности с порами и микродефектами, размеры которых существенно различаются (от 0,5–1 до 7 мкм) (рис. 2, а). Наличие таких пор является следствием резкого охлаждения зоны пробы после затухания разряда вплоть до температуры электролита (около 8 °С), а также выделения газа в процессе ПЭО. После однократного нанесения фторорганического материала количество микродефектов существенно снижается (с 18 до 6 %), при этом поры, присутствующие в базовом ПЭО-покрытии, запечатаны фторполимером (рис. 2, б). При увеличении кратности обработки УПТФЭ композиционного слоя происходит постепенное снижение неоднородности поверхности образца и повышение сплошности полимерсодержащего покрытия (рис. 2, в, г). Пористость при этом снижается до 3 % для КП-2х и 2 % для КП-3х (рис. 2, в, г). Отметим, что вне зависимости от кратности нанесения в структуре композиционных покрытий присутствует некоторое количество трещин (рис. 2, б, в, г), наличие которых вызвано неравномерным распределением напряжений в ходе охлаждения полимерного слоя до температуры окружающей среды. Однако количество данных трещин невелико (рис. 2, б, в, г).

Оценка данных рентгенофазового анализа образцов с ПЭО-покрытиями выявила присутствие в составе поверхностных слоев периклаза (MgO) и форстерита (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) (рис. 3, а). Наличие данных соединений является следствием взаимодействия компонентов электролита с материалом подложки в ходе процесса оксидирования и обусловлено протеканием реакций, представленных ниже.

В ходе электролиза воды, выделения кислорода и растворения магниевого сплава на поверхности образца образуется оксидсодержащая пленка:



Ортосиликат натрия, находящийся в составе электролита, подвергается гидролизу с образованием ортокремниевой кислоты, которая под воздействием плазменных разрядов разлагается на диоксид кремния и воду:



Далее  $\text{SiO}_2$  взаимодействует с  $\text{MgO}$ , в результате чего формируется ортосиликат магния:



Более детально процессы формирования ПЭО-покрытия в силикатно-фторидном электролите описаны в работе [18].

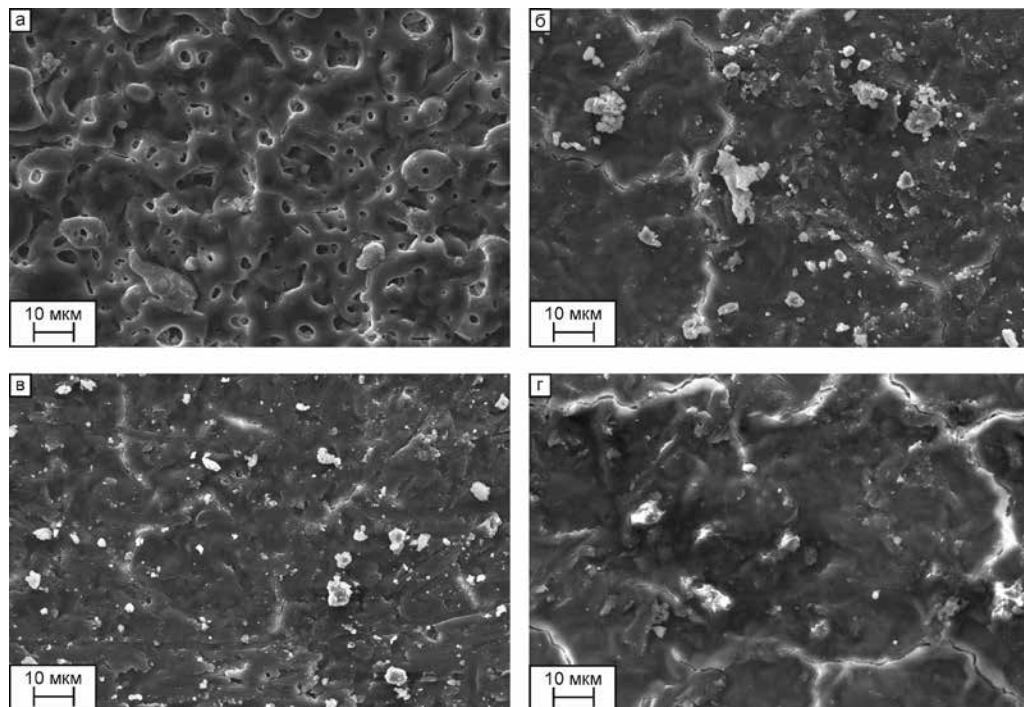


Рис. 2. СЭМ-изображение ПЭО-покрытия (а) и композиционных покрытий, полученных на магниевом сплаве МА8 однократным (б), двукратным (в) и трехкратным (г) нанесением ультрадисперсного политетрафторэтилена

На дифрактограмме композиционного покрытия присутствует пик ПТФЭ (рис. 3, б), наличие которого обусловлено внедрением фторполимера в базовый ПЭО-слой.

Наличие на дифрактограммах линий металлического магния (рис. 3) объясняется низкой поглощающей способностью ПЭО-слоя и проникновением рентгеновских лучей до подложки в ходе проведения анализа.

С целью исследования элементного состава композиционного полимерсодержащего покрытия, полученного однократным нанесением УПТФЭ (рис. 4, а), был проведен энергодисперсионный анализ поперечного шлифа.

В составе покрытия присутствует магний (материал подложки), равномерно распределенный по толщине покрытия (рис. 4, б). Наличие в составе композиционного слоя кислорода и кремния (рис. 4, в, г) является следствием формирования оксида и силиката магния (рис. 3) в ходе ПЭО. Эти результаты полностью согласуются с ранее полученными данными [15, 18]. Присутствие компонента УПТФЭ – фтора свидетельствует о заполнении пор и образовании сплошного полимерного слоя (рис. 4, д). Наибольшее количество фтора наблюдается на поверхности покрытия (рис. 4, д), что обусловлено формированием тонкой полимерной пленки в ходе термической обработки КП. Фтор неравномерно распределен по толщине базового ПЭО-слоя (рис. 4, д), что подтверждает предположение о заполнении микродефектов ПЭО-слоя фторполимерным материалом. Наличие фтора во

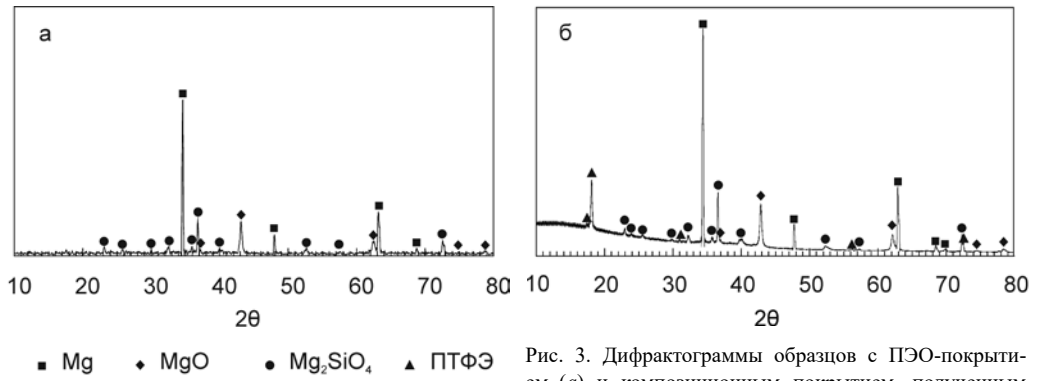


Рис. 3. Дифрактограммы образцов с ПЭО-покрытием (а) и композиционным покрытием, полученным однократным нанесением ультрадисперсного политетрафторэтилена (б)

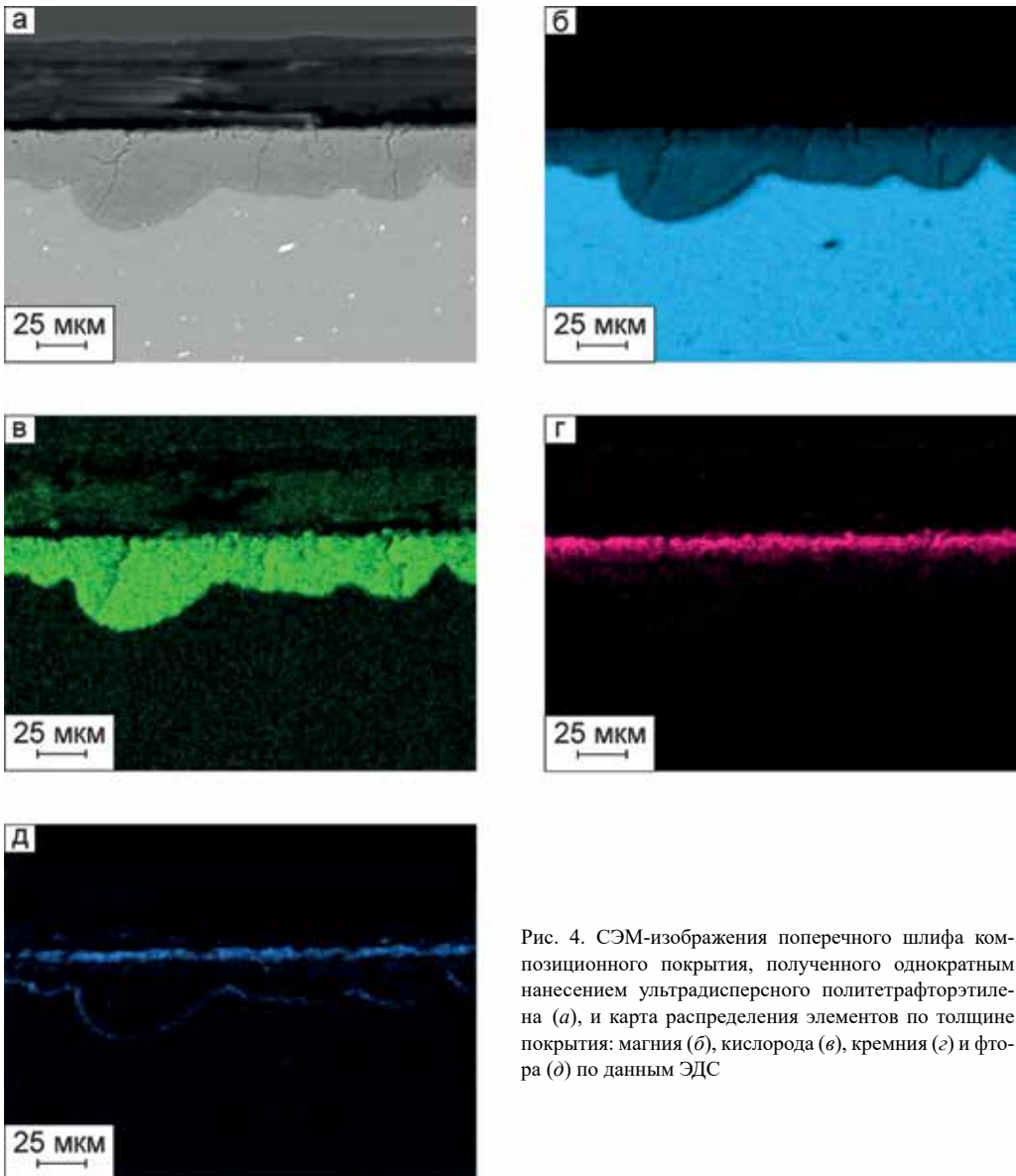


Рис. 4. СЭМ-изображения поперечного шлифа композиционного покрытия, полученного однократным нанесением ультрадисперсного политетрафторэтилена (а), и карта распределения элементов по толщине покрытия: магния (б), кислорода (в), кремния (г) и фтора (д) по данным ЭДС

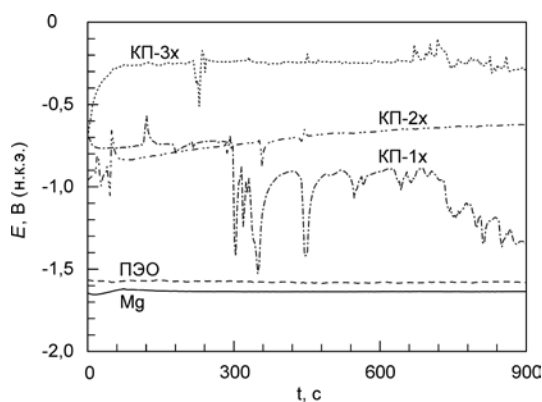


Рис. 5. Динамика изменения коррозионного потенциала в течение 15 мин выдержки в 3%-м растворе NaCl для образцов с различными видами поверхностной обработки

ридсодержащих растворах. После нанесения ПЭО-покрытия потенциал незначительно увеличивается, при этом изменения его во времени не наблюдается (рис. 5). Повышение потенциала является следствием формирования на поверхности магниевого сплава ПЭО-слоя, обладающего защитными свойствами.

При распылении на базовое ПЭО-покрытие фторполимерного материала значения потенциала коррозии увеличиваются, при этом величина зависит от кратности нанесения (рис. 5). Отметим, что для КП-1х после 300 с выдержки в электролите стационарный потенциал резко снижается до  $-1,42$  В, а затем колеблется в пределах от  $-1,53$  до  $-0,89$  В (рис. 5). Столь значительные колебания потенциала являются следствием недостаточной сплошности наносимого полимерсодержащего слоя, в результате чего на некоторых локальных участках значения потенциала не отличаются от значений, полученных для ПЭО-покрытия. При двукратном нанесении УПТФЭ потенциал плавно увеличивается от  $-0,95$  до  $-0,62$  В (рис. 5). Наиболее высокий потенциал ( $-0,25$  В) зафиксирован для полимерсодержащего слоя, сформированного трехкратным нанесением фторполимера (рис. 5). Отметим, что для КП-3х также получены самые высокие среди всех композиционных покрытий значения стационарного потенциала в течение 900 с (рис. 5). Повышение потенциала и его стабильность во времени являются результатом заполнения пористой части базового ПЭО-слоя и формирования на поверхности КП-2х и КП-3х ровного полимерсодержащего слоя с наименьшим количеством дефектов (рис. 2 в, з).

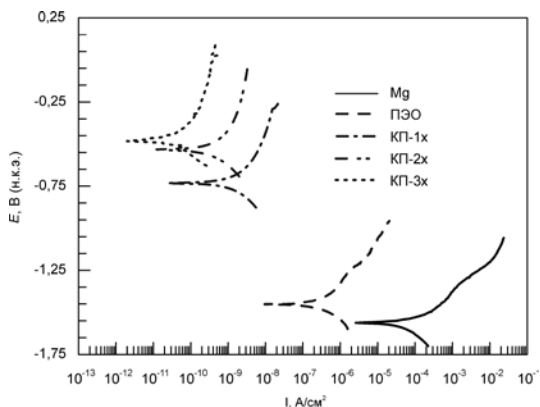


Рис. 6. Поляризационные кривые образцов с различными видами поверхностной обработки

внутреннем беспористом подслое на границе покрытие / подложка обусловлено внедрением данного элемента из электролита и формированием в ходе процесса оксидирования  $MgF_2$  [15, 18].

**Электрохимические свойства покрытий.** На рис. 5 представлены данные об изменении значений стационарного потенциала в течение 900 с выдержки образцов в 3%-м растворе NaCl. Исходя из анализа данного рисунка, значения потенциала  $E$  для магниевого сплава без покрытия мало изменяются во времени и остаются в пределах от  $-1,60$  до  $-1,70$  В, что соответствует стандартному значению потенциала для магния и ряда магниевых сплавов в хлоридсодержащих растворах.

После нанесения ПЭО-покрытия потенциал незначительно увеличивается, при этом изменения его во времени не наблюдается (рис. 5). Повышение потенциала является следствием формирования на поверхности магниевого сплава ПЭО-слоя, обладающего защитными свойствами. При распылении на базовое ПЭО-покрытие фторполимерного материала значения потенциала коррозии увеличиваются, при этом величина зависит от кратности нанесения (рис. 5). Отметим, что для КП-1х после 300 с выдержки в электролите стационарный потенциал резко снижается до  $-1,42$  В, а затем колеблется в пределах от  $-1,53$  до  $-0,89$  В (рис. 5). Столь значительные колебания потенциала являются следствием недостаточной сплошности наносимого полимерсодержащего слоя, в результате чего на некоторых локальных участках значения потенциала не отличаются от значений, полученных для ПЭО-покрытия. При двукратном нанесении УПТФЭ потенциал плавно увеличивается от  $-0,95$  до  $-0,62$  В (рис. 5). Наиболее высокий потенциал ( $-0,25$  В) зафиксирован для полимерсодержащего слоя, сформированного трехкратным нанесением фторполимера (рис. 5). Отметим, что для КП-3х также получены самые высокие среди всех композиционных покрытий значения стационарного потенциала в течение 900 с (рис. 5). Повышение потенциала и его стабильность во времени являются результатом заполнения пористой части базового ПЭО-слоя и формирования на поверхности КП-2х и КП-3х ровного полимерсодержащего слоя с наименьшим количеством дефектов (рис. 2 в, з).

Коррозионные свойства образцов были исследованы методом потенциодинамической поляризации (рис. 6). Отметим, что формирование на поверхности магниевого сплава ПЭО-покрытия существенно снижает плотность тока коррозии  $I_c$  и повышает поляризационное сопротивление  $R_p$  (рис. 6, табл. 1), что позволяет значительно снизить коррозию обрабатываемого материала. Оценка данных электрохимических испытаний свидетельствует о положительном влиянии внедрения в состав композиционного покрытия политетрафторэтилена (рис. 6, табл. 1). Согласно представленным данным,



Таблица 1

Коррозионные свойства образцов с различными видами поверхностной обработки

Вид покрытия	$E_c$ , В	$\beta_a$ , мВ/декада	$-\beta_c$ , мВ/декада	$I_c$ , А/см <sup>2</sup>	$R_p$ , Ом·см <sup>2</sup>
Без покрытия	-1,61	129	72	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$0,7 \cdot 10^3$
ПЭО-покрытие	-1,51	157	128	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^5$
КП-1х	-0,74	440	309	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$3,0 \cdot 10^7$
КП-2х	-0,53	516	281	$7,0 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^8$
КП-3х	-0,48	232	163	$3,4 \cdot 10^{-11}$	$8,2 \cdot 10^8$

Примечание.  $E_c$  – коррозионный потенциал,  $\beta_c$  и  $\beta_a$  – константы Тафеля катодного и анодного участков поляризационной кривой соответственно,  $I_c$  – плотность тока коррозии,  $R_p$  – поляризационное сопротивление.

однократное нанесение УПТФЭ снижает плотность тока коррозии на 2 порядка в сравнении с ПЭО-покрытием (рис. 6, табл. 1). Повышение кратности обработки фторполимером (КП-2х) приводит к повышению поляризационного сопротивления более чем в 3 раза в сравнении с КП-1х (рис. 6, табл. 1). Наиболее высокие защитные свойства продемонстрировали образцы с трехкратным нанесением УПТФЭ. Для полимерсодержащих слоев на этих образцах плотность тока коррозии снижается, а поляризационное сопротивление повышается более чем на 6 порядков в сравнении с магниевым сплавом без покрытия и на 3 порядка в сравнении с базовым ПЭО-покрытием (рис. 6, табл. 1).

Данные электрохимической импедансной спектроскопии представлены в виде диаграмм Боде (зависимости модуля импеданса  $|Z|$  и фазового угла  $\theta$  от частоты  $f$ ) и Найквиста (зависимость мнимой части импеданса  $Z''$  от действительной части импеданса  $Z'$ ). Исходя из анализа результатов ЭИС, можно сделать вывод, что формирование на поверхности магниевых сплавов ПЭО-покрытия приводит к увеличению значений модуля импеданса на низких частотах  $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$  почти на 2 порядка (рис. 7, а, табл. 2). Наличие же в составе композиционного покрытия фторполимера приводит к увеличению  $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$  более чем на 2 порядка в сравнении с базовым ПЭО-покрытием (рис. 7, а, табл. 2). Двукратная обработка композиционного слоя ультрадисперсным политетрафторэтиленом повышает значения  $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$  в 28 раз по сравнению с КП-1х (рис. 7, а, табл. 2). Наиболее высокие значения модуля импеданса были получены для полимерсодержащих слоев, обработанных фторполимерным материалом трехкратно. Для этого типа покрытий  $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$  равен  $7,6 \cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ , т.е. более чем на 6 порядков выше, чем для магниевых сплавов без покрытия ( $0,7 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ) (рис. 7, а, табл. 2). Существенное повышение значений  $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$  для композиционных покрытий в сравнении с ПЭО-слоем является следствием запечатывания фторорганическим материалом пор и дефектов базового ПЭО-покрытия (рис. 2, 4).

На графике зависимости фазового угла от частоты для образца без покрытия присутствует перегиб в области средних частот с минимумом около  $-50^\circ$  (рис. 7, б). На низких частотах данный график уходит в область положительных значений (рис. 7, б). Диаграмма Найквиста для данного образца характеризуется емкостной полуокружностью в области

Таблица 2

Расчетные параметры элементов ЭЭС для образцов с различными видами поверхностной обработки

Вид покрытия	$ Z _{f=0,01 \text{ Гц}}$ , Ом·см <sup>2</sup>	$R_1$ , Ом·см <sup>2</sup>	$CPE_1$		$R_2$ , Ом·см <sup>2</sup>	$CPE_2$	
			$Q_1$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-2</sup> ·с <sup>n</sup>	$n_1$		$Q_2$ , (Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-2</sup> ·с <sup>n</sup> )	$n_2$
Без покрытия	$0,7 \cdot 10^3$	–	–	–	656,0	$5,8 \cdot 10^{-5}$	0,77
ПЭО-покрытие	$5,1 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	0,82	$3,7 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	0,64
КП-1х	$1,2 \cdot 10^7$	$8,5 \cdot 10^3$	$2,8 \cdot 10^{-9}$	0,86	$1,8 \cdot 10^7$	$8,8 \cdot 10^{-8}$	0,55
КП-2х	$3,4 \cdot 10^8$	$2,6 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	0,95	$3,5 \cdot 10^8$	$7,3 \cdot 10^{-9}$	0,71
КП-3х	$7,6 \cdot 10^8$	$2,0 \cdot 10^5$	$6,9 \cdot 10^{-10}$	0,91	$1,8 \cdot 10^9$	$7,1 \cdot 10^{-9}$	0,83

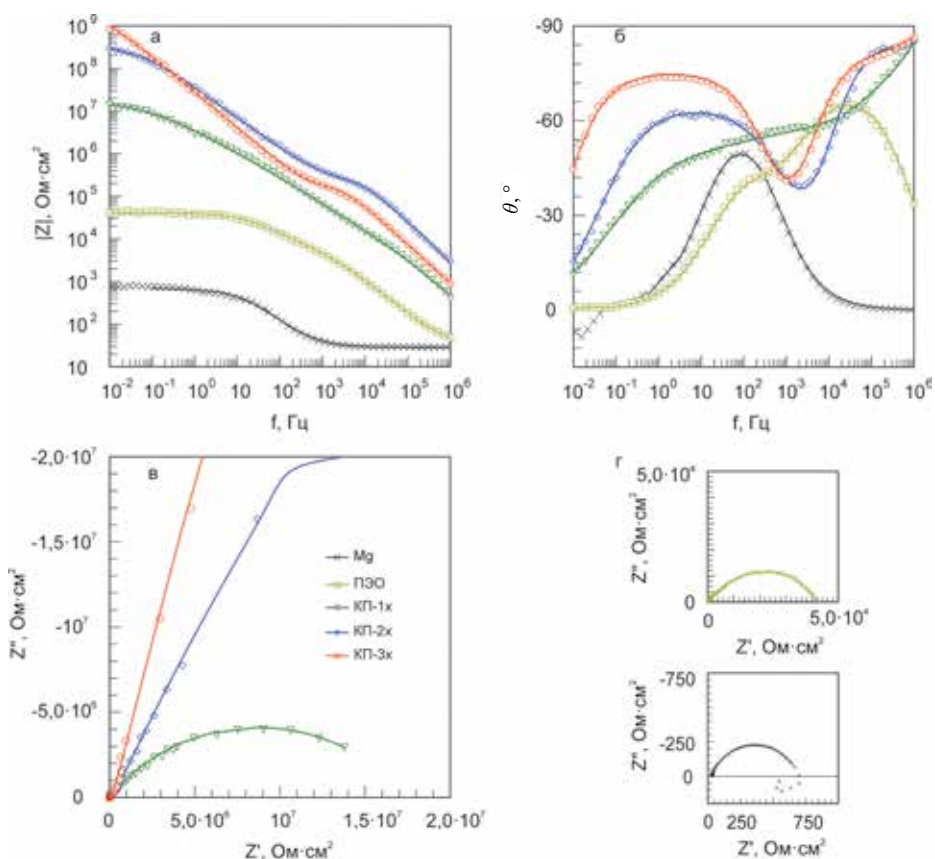


Рис. 7. Диаграмма Бode (изменение модуля импеданса  $|Z|$  (а) и фазового угла  $\theta$  (б) от частоты  $f$ ) и диаграммы Найквиста (в, з) для образцов магниевого сплава после различной поверхностной обработки. Символами обозначены экспериментальные данные, линией – теоретические кривые, рассчитанные в соответствии с предложенными моделями

средних и высоких частот и индуктивной полуокружностью на низких частотах (рис. 7, з). Присутствие емкостной составляющей является следствием сопротивления переносу заряда на границе металл / электролит, а также емкости двойного электрического слоя. Присутствие индуктивной части объясняется адсорбцией промежуточных продуктов в ходе протекания коррозии [3]. Отметим, что электрохимическое поведение образца на низких частотах было невоспроизводимым, что, вероятно, вызвано разрушением образца в ходе питтинговой коррозии. В связи с этим область частот, используемая для анализа и моделирования экспериментальных данных, была намеренно ограничена, что является распространенной практикой при импедансных исследованиях [3]. Таким образом, спектр магниевого сплава без покрытия был смоделирован с применением простой ЭЭС с одной  $R_2-CPE_2$  цепочкой, где  $R_2$  – это сопротивление переносу заряда, а  $CPE_2$  – емкость двойного электрического слоя (рис. 8, а).

Для моделирования экспериментальных импедансных данных в настоящей работе использован элемент постоянной фазы  $CPE$  (constant phase element) вместо идеальной емкости [14]. Использование  $CPE$  в эквивалентных электрических схемах обусловлено гетерогенностью исследуемых систем. Импеданс  $CPE$  можно выразить при помощи формулы:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n}, \quad (6)$$

где  $\omega$  – угловая частота ( $\omega = 2\pi f$ ),  $j$  – мнимая единица,  $n$  – экспоненциальный коэффициент,  $Q$  – частотно независимый параметр.

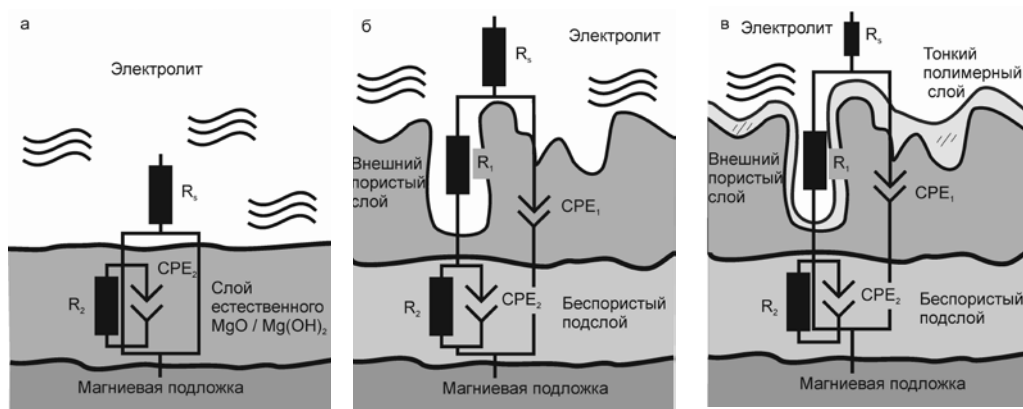


Рис. 8. Модели структуры покрытий и соответствующие эквивалентные электрические схемы, применяемые для моделирования экспериментальных импедансных данных: одно- $R-CPE$ -цепочечная (а) для магниевого сплава МА8 без покрытия, двух- $R-CPE$ -цепочечная для ПЭО-покрытия (б) и композиционных покрытий (в)

График зависимости фазового угла от частоты для образца с ПЭО-покрытием имеет два перегиба, один из которых расположен в высокочастотной области с минимумом около  $-60^\circ$ , а второй – в области средних частот с минимумом около  $-40^\circ$  (рис. 7, б). На диаграмме Найквиста образца с ПЭО-слоем также имеются две полуокружности емкостного характера – в области средних и высоких частот (рис. 7, з). Наличие двух временных констант на данных диаграммах объясняется структурой ПЭО-покрытия. Как известно [15], ПЭО-покрытие состоит из двух слоев: внешнего пористого слоя (временная константа в высокочастотной области) и тонкого внутреннего практически беспористого подслоя (временная константа в среднечастотной области). Для описания приведенной зависимости была использована ЭЭС с двумя  $R-CPE$  цепочками (рис. 8, б). Здесь  $R_1-CPE_1$  элемент описывает внешнюю пористую часть ПЭО-покрытия, а  $R_2-CPE_2$  элемент – внутреннюю беспористую.

Спектр композиционных покрытий также содержит две временные константы (рис. 7, б, в). Для КП-1х эти константы практически сливаются, однако, так же как и для КП-2х и КП-3х, расположены в высокочастотной и низкочастотной областях (рис. 7, б, в). Отметим, что перегибы на графиках полимерсодержащих слоев расположены выше, чем у базового ПЭО-слоя (рис. 7, б). На диаграмме Найквиста для различных видов покрытий значения  $Z'$  и  $Z''$  возрастают в ряду: ПЭО-покрытие → КП-1х → КП-2х → КП-3х (рис. 7, в, з). В совокупности данные, приведенные на рис. 7, свидетельствуют об улучшении коррозионной стойкости композиционных покрытий в сравнении с ПЭО-слоем. Для описания переноса заряда на границе раздела электролит / полимерсодержащее покрытие была использована двух- $R-CPE$ -цепочечная ЭЭС, как и для базового ПЭО-покрытия. При этом  $R_1-CPE_1$  элемент описывает внешнюю пористую часть композиционного покрытия, заполненную полимером, а  $R_2-CPE_2$  элемент – внутреннюю беспористую часть (рис. 8, в).

Анализ динамики расчетных параметров эквивалентных электрических схем свидетельствует о существенном влиянии способа формирования покрытий на перенос заряда на границе раздела электрод / электролит. После нанесения фторполимерного материала на базовый ПЭО-слой наблюдается существенное возрастание сопротивления внешнего пористого слоя  $R_1$ , при этом значения  $Q_1$  уменьшаются (табл. 2). Наблюдается также увеличение значений  $n_1$ , что свидетельствует о повышении гомогенности покрытия. Отметим, что для КП-2х были зафиксированы более высокие значения  $R_1$  и  $n_1$  и меньшие значения  $Q_1$  в сравнении с КП-3х (табл. 2). Вероятно, это является следствием уменьшения глубины пор в результате их заполнения полимером для КП-3х в сравнении с КП-2х. Значение сопротивления  $R_2$  беспористого подслоя возрастает при увеличении кратности обработки базового ПЭО-покрытия фторполимером (табл. 2). При этом также наблюдается

постепенное снижение значений  $Q_2$  в результате проникновения полимера в поры ПЭО-слоя и увеличения его толщины (табл. 2). Увеличение параметра  $n_2$  (показателя степени, определяющего частотную зависимость) в ряду КП-1х → КП-2х → КП-3х подтверждает большую однородность формируемого беспористого подслоя вследствие проникновения полимера ко дну пор в ходе термической обработки (табл. 2).

С целью исследования коррозионной стойкости композиционных покрытий к долговременному воздействию агрессивной среды образцы выдерживались в 3%-м растворе NaCl в течение 24 ч.

Оценка изменения значений модуля импеданса, измеренного на частоте  $f=0,01$  Гц, после 5, 10 и 24 ч выдержки свидетельствует о сохранении высоких защитных свойств у полимерсодержащих слоев: значения  $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$  более чем на 2 порядка превосходят значения, полученные для базового ПЭО-покрытия после 15 мин выдержки (рис. 7, 9, табл. 2, 3). Отметим, что вне зависимости от времени выдержки коррозионная стойкость покрытий возрастает в ряду: КП-1х → КП-2х → КП-3х (рис. 9), что является следствием увеличения толщины полимерного слоя и, как следствие, защитных свойств композиционного покрытия.

Однако изменения в значениях  $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$  для каждого вида композиционного покрытия различны. Так, для КП-1х в первые 5 ч выдержки  $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$  возрастает до  $1,6 \cdot 10^7$ , а затем постепенно снижается (рис. 9, а, в, д). Вероятно, значения модуля импеданса повышаются в первые 5 ч эксперимента вследствие образования в некоторых не полностью запечатанных полимером порах покрытия продуктов коррозии, которые частично блокируют поры, тем самым уменьшая доступ агрессивной среды к подложке. Схожая тенденция наблюдается также для КП-2х и КП-3х (рис. 9, а, в, д). Однако для данных покрытий наибольшие значения  $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$  зафиксированы после 10 ч выдержки, что свидетельствует об образовании продуктов коррозии на более позднем этапе эксперимента и, как следствие, о более высокой коррозионной стойкости этих образцов (рис. 9, а, в, д).

На графиках зависимостей фазового угла  $\theta$  от частоты  $f$  для всех композиционных слоев хорошо различимы две временные константы в высокочастотной и среднечастотной областях (рис. 9, а, в, д). В табл. 3 представлены расчетные параметры применяемой ЭЭС. Для композиционного покрытия, полученного путем однократного распыления УПТФЭ, наблюдается постепенное снижение значений сопротивления пористого слоя  $R_1$  и увеличения  $Q_1$  с увеличением времени выдержки в 3%-м растворе NaCl (табл. 3), что объясняется постепенным проникновением электролита в поры покрытия и протеканием коррозионного процесса. Также наблюдается снижение  $n_1$  (табл. 3), что указывает на увеличение гетерогенности покрытия в результате образования продуктов коррозии. Аналогичная тенденция сохраняется и для  $R_2$  (сопротивление внутреннего подслоя покрытия) и  $Q_2$  (аналога емкости внутреннего подслоя покрытия) (табл. 3).

Полимерсодержащее покрытие, сформированное двукратной обработкой фторполимером, имело после 10 ч выдержки наибольшие значения параметра  $R_1$  ( $1,1 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ) и  $n_1$  и наименьшие –  $Q_1$  (табл. 3). Наибольшие значения  $R_2$  и  $n_2$ , как и наименьшие значения  $Q_2$ , также были получены после 10 ч нахождения образцов в электролите. Такое изменение параметров ЭЭС, описывающих поведение заряда на границе электролит / композиционный слой, по всей видимости, является следствием образования продуктов коррозии, частично снижающих доступ электролита к материалу подложки.

Для КП-3х, как и для КП-2х, наиболее высокие значения расчетных параметров эквивалентной схемы также наблюдаются после 10 ч нахождения в коррозионной среде (табл. 3), что объясняется схожим механизмом протекания процесса коррозии для обоих видов композиционных покрытий.

Отметим, что, несмотря на некоторое снижение коррозионных свойств композиционных слоев, все они, вне зависимости от кратности нанесения, продемонстрировали высокие значения  $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$  более чем на 2 и 4 порядка превосходящие значения данного показателя для ПЭО-покрытия и магниевого сплава без покрытия соответственно (рис. 7, 9, табл. 2, 3).

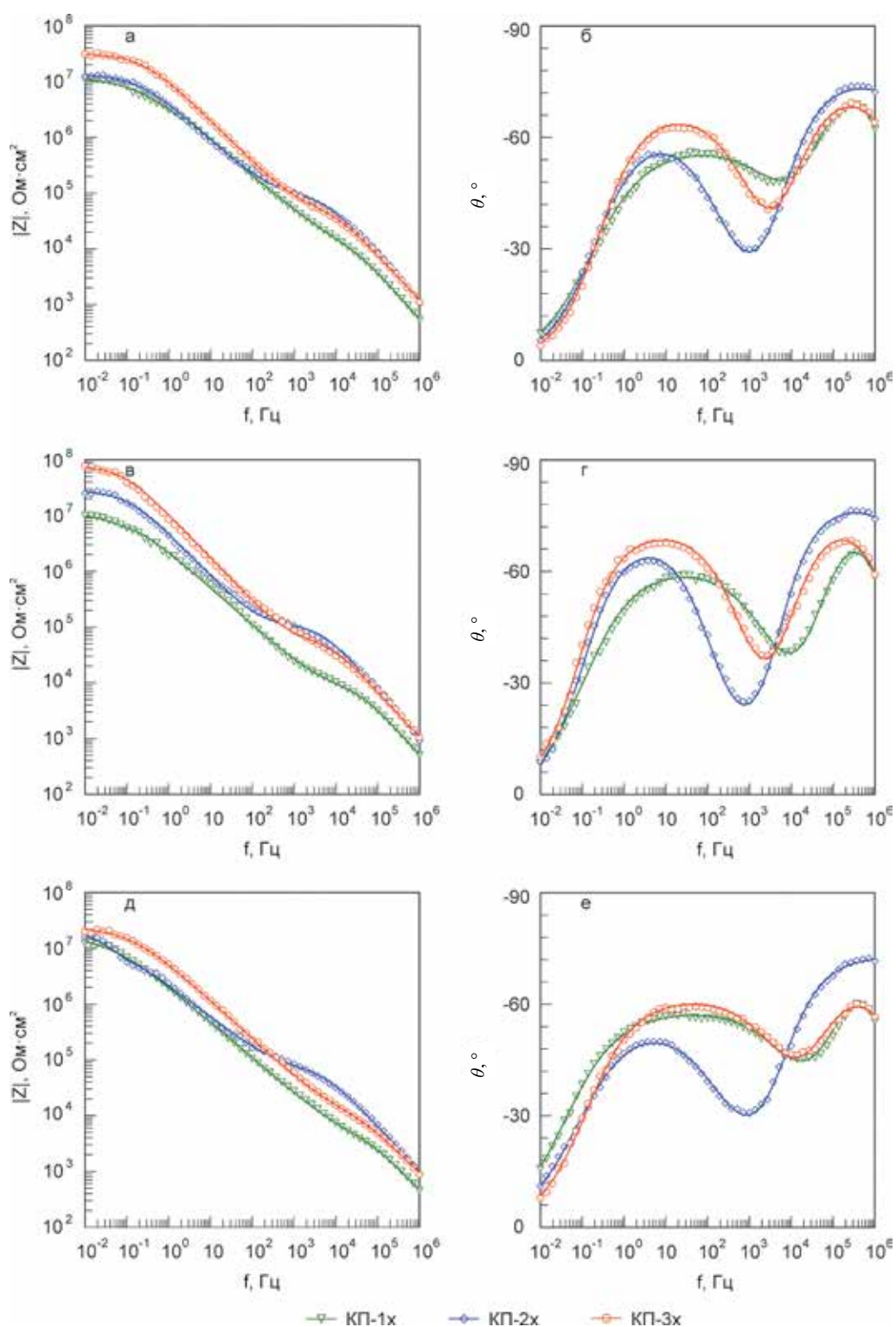


Рис. 9. Диаграммы Бode (изменение модуля импеданса  $|Z|$  (а, в, д) и фазового угла  $\theta$  (б, г, е) от частоты  $f$ ) для образцов с композиционными покрытиями после выдержки различной длительности в 3%-м растворе NaCl: 5 ч (а, б), 10 ч (в, г), 24 ч (д, е). Символами обозначены экспериментальные данные, линией – теоретические кривые, рассчитанные в соответствии с предложенными моделями

Расчетные параметры эквивалентных электрических схем для образцов с композиционными покрытиями после выдержки различной длительности в 3%-м растворе NaCl

Вид покрытия	$ Z _{f=0,01 \text{ Гц}}$ Ом·см <sup>2</sup>	$R_1$ , Ом·см <sup>2</sup>	$CPE_1$		$R_2$ , Ом·см <sup>2</sup>	$CPE_2$	
			$Q_1$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-2</sup> ·с <sup>n</sup>	$n_1$		$Q_2$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-2</sup> ·с <sup>n</sup>	$n_2$
5 ч							
КП-1х	$1,6 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^{-9}$	0,89	$1,2 \cdot 10^7$	$8,2 \cdot 10^{-8}$	0,62
КП-2х	$1,8 \cdot 10^7$	$9,8 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^{-9}$	0,84	$1,4 \cdot 10^7$	$6,0 \cdot 10^{-8}$	0,70
КП-3х	$3,1 \cdot 10^7$	$6,5 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	0,82	$3,2 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^{-8}$	0,74
10 ч							
КП-1х	$1,4 \cdot 10^7$	$8,8 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	0,89	$1,1 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	0,67
КП-2х	$2,5 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	0,87	$2,8 \cdot 10^7$	$4,9 \cdot 10^{-8}$	0,77
КП-3х	$7,5 \cdot 10^7$	$6,5 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	0,84	$7,8 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	0,78
24 ч							
КП-1х	$1,2 \cdot 10^7$	$4,8 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^{-9}$	0,86	$1,7 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	0,63
КП-2х	$1,6 \cdot 10^7$	$7,5 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^{-9}$	0,81	$1,2 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	0,62
КП-3х	$2,0 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^4$	$5,5 \cdot 10^{-9}$	0,78	$2,4 \cdot 10^7$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	0,67

## Выводы

Композиционные покрытия были сформированы на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования с последующим нанесением фторполимера путем распыления спиртовой суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена.

Анализ данных сканирующей электронной микроскопии свидетельствует о снижении пористости поверхностного слоя с 18 до 2 % после трехкратной обработки базового ПЭО-покрытия политетрафторэтиленом.

Методами энергодисперсионного и рентгенофазового анализов установлено, что композиционное покрытие состоит из магния, кислорода, кремния, фтора, входящих в состав таких соединений, как оксид магния, силикат магния, фторид магния и политетрафторэтилен. Подтверждено внедрение полимера в поры ПЭО-слоя.

Полученное трехкратной обработкой полимером покрытие снижает плотность тока коррозии более чем на 3 порядка ( $3,4 \cdot 10^{-11}$  А/см<sup>2</sup>) в сравнении с базовым ПЭО-слоем ( $2,5 \cdot 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup>) и более чем на 6 порядков в сравнении с магниевым сплавом без покрытия ( $5,3 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>). Полимерсодержащие слои обладают достаточной коррозионной устойчивостью при нахождении в коррозионной среде в течение суток: значения  $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$  композиционных покрытий более чем на 2 и 4 порядка превосходят значения данного показателя для ПЭО-покрытия и магниевое сплава без покрытия соответственно.

Авторы выражают искреннюю благодарность свои коллегам: старшему научному сотруднику к.х.н. А.К. Цветникову за синтез ультрадисперсного политетрафторэтилена и заведующему лабораторией рентгеноструктурного анализа к.х.н. А.В. Герасименко за проведение рентгенофазового анализа образцов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Aliofkhaezai M., Sabour Rouhaghdam A., Shahrazi T. Abrasive wear behaviour of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation // Surf. Coatings Technol. 2010. Vol. 205. P. S41–S46.
2. Ansari M.I., Thakur D.S.G. Improvement of wear resistance of AZ91 magnesium alloy by electroless Ni-P coatings with influence of surfactant // Mater. Today Proc. 2017. Vol. 4. P. 9870–9874.
3. Arrabal R., Mota J.M., Criado A., Pardo A., Mohedano M., Matykina E. Assessment of duplex coating combining plasma electrolytic oxidation and polymer layer on AZ31 magnesium alloy // Surf. Coatings Technol. 2012. Vol. 206. P. 4692–4703.

4. Barati Darband G., Aliofkhaezrai M., Hamghalam P., Valizade N. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: mechanism, properties and applications // *J. Magnes. Alloy*. 2017. Vol. 5. P. 74–132.
5. Birbilis N., Easton M.A., Sudholz A.D., Zhu S.M., Gibson M.A. On the corrosion of binary magnesium-rare earth alloys // *Corros. Sci.* 2009. Vol. 51. P. 683–689.
6. Castellanos A., Altube A., Vega J.M., Garcia-Lecina E., Diez J.A., Grande H.J. Effect of different post-treatments on the corrosion resistance and tribological properties of AZ91D magnesium alloy coated PEO // *Surf. Coatings Technol.* 2015. Vol. 278. P. 99–107.
7. Cui S., Han J., Du Y., Li W. Corrosion resistance and wear resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on metal matrix composites // *Surf. Coatings Technol.* 2007. Vol. 201. P. 5306–5309.
8. Dehnavi V., Binns W.J., Noël J.J., Shoesmith D.W., Luan B.L. Growth behaviour of low-energy plasma electrolytic oxidation coatings on a magnesium alloy // *J. Magnes. Alloy*. 2018. Vol. 6. P. 229–237.
9. Fouhaili B.E.L., Dietlin C., Allonas X., Ibrahim A., Delaite C., Croutxé-Barghorn C. Study and optimization of water repellence stability in fluoroacrylate photopolymers // *Prog. Org. Coatings*. 2014. Vol. 77. P. 1030–1036.
10. Fuchs-Godec R., Zerjav G. Corrosion resistance of high-level-hydrophobic layers in combination with Vitamin E – ( $\alpha$ -tocopherol) as green inhibitor // *Corros. Sci.* 2015. Vol. 97. P. 7–16.
11. Gao Y., Yerokhin A., Matthews A. DC plasma electrolytic oxidation of biodegradable cp-Mg: *In vitro* corrosion studies // *Surf. Coatings Technol.* 2013. Vol. 234. P. 132–142.
12. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Tsvetnikov A.K., Minaev A.N. Charge transfer at the antiscale composite layer-electrolyte interface // *Prot. Met.* 2007. Vol. 43. P. 667–673.
13. Gnedenkov S.V. Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Kiryukhin D.P., Buznik V.M., Kichigina G.A., Kushch P.P. Composite coatings formed by plasma electrolytic oxidation and using telomeric tetrafluoroethylene solutions // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. Vol. 60. P. 975–986.
14. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P., Buznik V.M. Composite coatings formed on the PEO-layers with the use of solutions of tetrafluoroethylene telomers // *Surf. Coatings Technol.* 2018. Vol. 346. P. 53–62.
15. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Gnedenkov A.S., Bouznik V.M. Composite fluoropolymer coatings on the MA8 magnesium alloy surface // *Corros. Sci.* 2016. Vol. 111. P. 175–185.
16. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Vyalyi I.E., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Ryabov D.K., Buznik V.M. Formation and properties of composite coatings on aluminum alloys // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 62. P. 1–11.
17. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V. Formation of protective composite coatings on magnesium alloy using the method of plasma electrolytic oxidation and telomeric solution // *Tsvetny Metall.* 2015. N 9. P. 78–82.
18. Gnedenkov S.V., Khristanova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Nistratova M.V., Yerokhin A., Matthews A. PEO coatings obtained on an Mg-Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicate-containing electrolytes // *Surf. Coatings Technol.* 2010. Vol. 204. P. 2316–2322.
19. Gray J.E., Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys – a critical review // *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 336. P. 88–113.
20. Gu Y., Chen C.F., Bandopadhyay S., Ning C., Zhang Y., Guo Y. Corrosion mechanism and model of pulsed DC microarc oxidation treated AZ31 alloy in simulated body fluid // *Appl. Surf. Sci.* 2012. Vol. 258. P. 6116–6126.
21. Guo L., Wu W., Zhou Y., Zhang F., Zeng R., Zeng J. Layered double hydroxide coatings on magnesium alloys: A review // *J. Mater. Sci. Technol.* 2018. Vol. 34. P. 1455–1466.
22. Henry F., Renaux F., Coppée S., Lazzaroni R., Vandecasteele N., Reniers F., Snyders R. Synthesis of superhydrophobic PTFE-like thin films by self- nanostructuration in a hybrid plasma process // *Surf. Sci.* 2012. Vol. 606. P. 1825–1829.
23. Ignatieva L.N., Gorbenco O.M., Kuryavyi V.G., Savchenko N.N., Pavlov A.D., Mashtalyar D.V., Bouznik V.M. Characteristics of the structure and properties of low-temperature fractions recovered from the powder ultradispersed polytetrafluoroethylene by sublimation // *J. Fluor. Chem.* 2013. Vol. 156. P. 246–252.
24. Ilanaganar E., Anbuselvan S. Wear mechanisms of AZ31B magnesium alloy during dry sliding condition // *Mater. Today Proc.* 2018. Vol. 5. P. 628–635.
25. Lee K.M., Ko Y.G., Shin D.H. Microstructural characteristics of oxide layers formed on Mg-9 wt%Al-1 wt%Zn alloy via two-step plasma electrolytic oxidation // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 615. P. S418–S422.
26. Li S., Zhu M., Liu J., Yu M., Wu L., Zhang J., Liang H. Enhanced tribological behavior of anodic films containing SiC and PTFE nanoparticles on Ti6Al4V alloy // *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 316. P. 28–35.
27. Liu G., Tang S., Li D., Hu J. Self-adjustment of calcium phosphate coating on micro-arc oxidized magnesium and its influence on the corrosion behaviour in simulated body fluids // *Corros. Sci.* 2014. Vol. 79. P. 206–214.
28. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Protective Composite Coatings Formed on Mg Alloy Surface by PEO Using Organofluorine Materials // *J. Mater. Sci. Technol.* 2017. Vol. 33. P. 661–667.
29. Němcová A., Skeldon P., Thompson G.E., Morse S., Čížek J., Pacal B. Influence of plasma electrolytic oxidation on fatigue performance of AZ61 magnesium alloy // *Corros. Sci.* 2014. Vol. 82. P. 58–66.
30. Tu W., Cheng Y., Wang X., Zhan T., Han J., Cheng Y. Plasma electrolytic oxidation of AZ31 magnesium alloy in aluminate-tungstate electrolytes and the coating formation mechanism // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 725. P. 199–216.
31. Zhang X., Aliasghari S., Němcová A., Burnett T.L., Kuběna I., Šmíd M., Thompson G.E., Skeldon P., Withers P.J. X-ray computed tomographic investigation of the porosity and morphology of plasma electrolytic oxidation coatings // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. Vol. 8. P. 8801–8810.