

Е.А. БЕЛОВ, К.В. НАДАРАИА, Д.В. МАШТАЛЯР,
И.М. ИМШИНЕЦКИЙ, А.К. ЦВЕТНИКОВ, С.Л. СИНЕБРЮХОВ,
В.М. БУЗНИК, С.В. ГНЕДЕНКОВ

Композиционные покрытия, полученные методом ПЭО с последующим нанесением полимера из водной суспензии УТПФЭ

В работе представлено комплексное исследование композиционных полимерсодержащих покрытий на магниевом сплаве МА8, сформированных плазменным электролитическим оксидированием (ПЭО) с последующим нанесением фторполимера из водной суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена. Методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного и рентгенофазового анализа установлены морфологические особенности, элементный и фазовый состав композиционных покрытий. Экспериментально подтвержден факт заполнения пор фторполимером. Оценка коррозионных свойств формируемых композиционных покрытий выявила снижение плотности тока коррозии более чем на 4 порядка в сравнении с базовым ПЭО-слоем. Наибольшую стойкость к разрушающему воздействию коррозионной среды по результатам испытаний в камере соляного тумана продемонстрировали покрытия после трехкратной обработки политетрафторэтиленом. Полученные полимерсодержащие покрытия обладают антифрикционными свойствами, снижая износ покрытия более чем в 27 раз в сравнении с базовым ПЭО-слоем. Выявлено, что композиционные покрытия с двукратным внедрением УТПФЭ обладают супергидрофобными свойствами: значения контактного угла достигают 154° , а гистерезис контактного угла меньше 10° .

Ключевые слова: коррозия, износ, композиционные покрытия, плазменное электролитическое оксидирование, магниевые сплавы, УТПФЭ, водная суспензия, гидрофобные покрытия.

Composite coatings obtained by the PEO-method followed by the deposition of a polymer from an aqueous suspension of UTPFE. E.A. BELOV¹, K.V. NADARAIA^{1,2}, D.V. MASHTALYAR^{1,2}, I.M. IMSHINETSKIY¹, A.K. TSVETNIKOV¹, S.L. SINEBRYUKHOV¹, V.M. BUZNIK^{1,3}, S.V. GNEDENKOV¹ (¹Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok; ²Far Eastern Federal University, Vladivostok; ³All-Russian Research Institute of Aviation Materials, Moscow).

The paper presents a comprehensive study of composite polymer-containing coatings on the MA8 magnesium alloy, formed by plasma electrolytic oxidation (PEO) followed by the deposition of a fluoropolymer from an aqueous suspension of ultradispersed polytetrafluoroethylene. By the methods of scanning electron microscopy, energy dispersive

*БЕЛОВ Евгений Алексеевич – младший научный сотрудник, ИМШИНЕЦКИЙ Игорь Михайлович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ЦВЕТНИКОВ Александр Константинович – кандидат химических наук, заведующий лабораторией, СИНЕБРЮХОВ Сергей Леонидович – доктор химических наук, заместитель директора, ГНЕДЕНКОВ Сергей Васильевич – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, директор (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), МАШТАЛЯР Дмитрий Валерьевич – доктор химических наук, заведующий лабораторией, доцент, НАДАРАИА Константин Вахтангович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, старший преподаватель (Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Дальневосточный федеральный университет, Владивосток), БУЗНИК Вячеслав Михайлович – академик РАН, советник генерального директора ВИАМ (Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Всероссийский исследовательский институт авиационных материалов, Москва). *E-mail: belov_eal@mail.ru

and X-ray phase analysis, morphological features, elemental and phase composition of composite coatings have been established. The fact of filling the pores with a fluoropolymer has been experimentally confirmed. Evaluation of the corrosion properties of the formed composite coatings revealed a decrease in the corrosion current density by more than 4 orders of magnitude in comparison with the base PEO layer. The highest resistance to the destructive effects of a corrosive environment, according to the results of tests in a salt fog chamber, was demonstrated by coatings after three times treatment with polytetrafluoroethylene. The resulting polymer-containing coatings have antifriction properties, reducing coating wear by more than 27 times in comparison with the base PEO layer. It was found that composite coatings have superhydrophobic properties: the contact angle reaches 154°, and the contact angle hysteresis is less than 10°.

Key words: corrosion, wear, composite coatings, plasma electrolytic oxidation, magnesium alloys, UTPFE, aqueous suspension, hydrophobic coatings.

Введение

Перспективы применения магниевых сплавов для различных отраслей промышленности определяются их высокой прочностью, низкой плотностью и высокой демпфирующей способностью [6, 8]. Данные сплавы имеют значительные перспективы применения в машино-, авиа- и ракетостроении, медицине, электронике и т.д. [6, 21, 34]. Но низкое сопротивление коррозии [8] и износу [25] существенно ограничивает применение магниевых сплавов.

Формирование защитных покрытий на поверхности магниевых сплавов является перспективным направлением защиты материалов от агрессивного воздействия окружающей среды [2, 3, 9, 20, 22, 23, 41]. Применение плазменного электролитического оксидирования как метода создания прочного противокоррозионного покрытия на поверхности металлов и сплавов рассматривалось в работах [7, 11, 18, 28, 30, 38], в которых представлены принципы формирования и характеристики керамикоподобных покрытий.

Защитные свойства ПЭО-покрытий обусловлены их химическим составом и морфологической структурой. Особенности формирования покрытий плазменным электролитическим оксидированием предполагают наличие внешнего пористого и внутреннего барьерного слоев. Пористость ПЭО-покрытий варьирует от 5 до 50 %, размеры пор – от 0,01 до 10 мкм [1, 27, 29, 36, 39]. Таким образом, противокоррозионные свойства покрытий определяются характеристиками плотного барьерного слоя на границе раздела сплав/покрытие, а именно его толщиной, дефектностью и составом. Причем, как правило, внутренний слой по толщине гораздо меньше внешнего пористого. В то же время благодаря такой морфологической структуре ПЭО-слой может служить хорошей основой для создания композиционных покрытий (КП), позволяющих придать новые функциональные свойства обрабатываемой поверхности, как было представлено в работах [12, 13, 26]. В этом случае основным перспективным подходом является заполнение пор ПЭО-покрытия материалами, обладающими необходимым набором служебных характеристик. Одним из таких перспективных материалов является политетрафторэтилен – химически инертный, электроизоляционный материал, обладающий антифрикционными свойствами и имеющий очень широкий диапазон рабочих температур от –200 до +320 °С [10]. В связи с этим в статьях [17, 33, 40] рассматривались методы формирования композиционных покрытий с применением метода ПЭО и фторполимера.

Одним из ключевых факторов, влияющих на свойства композиционного покрытия, является способ нанесения политетрафторэтилена на предварительно сформированный ПЭО-слой. Ранее использовались методы трибоэлектрического [15, 16, 19], электрофоретического нанесения [14], а также методы распыления [32] или погружения [17, 31, 33] с применением суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) торговой марки «Форум®» в изопропанол. Однако применение спиртовой суспензии сопряжено с определенными технологическими ограничениями. Изопропиловый спирт, который служит для суспензии дисперсной средой, – легколетучее и горючее вещество, обладающее резким неприятным запахом и опьяняющим наркотическим эффектом. Работа с ним

требует специальных мер предосторожности для предотвращения возможных возгораний или отравлений персонала. Нами разработана и применена методика нанесения водной суспензии УПТФЭ [5]. В статье описана данная методика формирования покрытий, приведены результаты детального исследования свойств полученных композиционных слоев в зависимости от кратности обработки образцов с ПЭО-покрытием в водной суспензии УПТФЭ и результаты климатических испытаний.

Материалы и методики

Подготовка образцов. В качестве подложки для изготовления образцов использовали магниевый сплав МА8 (система Mg–Mn–Se, в масс. %: 1,30 Mn; 0,15 Se; остальное – Mg). Размеры образцов $30 \times 20 \times 1$ мм. Перед нанесением покрытий образцы подвергали механической обработке шлифовальной бумагой с уменьшением последовательной зернистости до 30 мкм. Затем образцы промывали в дистиллированной воде и спирте в ультразвуковой ванне в течение 5 мин.

Приготовление суспензии. Для приготовления суспензии в качестве дисперсной фазы в данной работе применяли ультрадисперсный политетрафторэтилен торговой марки «Форум®», полученный методом термоградиентного синтеза при переработке фторопласта марки Ф-4 [24]. В качестве дисперсной среды использовалась дистиллированная вода. Концентрация УПТФЭ в воде составляла 20 %. Политетрафторэтилен обладает гидрофобными свойствами, поэтому получить устойчивую суспензию простым смешением компонентов невозможно. Для стабилизации электролитической системы и повышения смачиваемости частиц УПТФЭ в суспензию дополнительно добавляли неионогенное поверхностно-активное вещество ОП-10 ($R_2C_6H_4O(C_2H_4O)_{10}$) в концентрации $C = 25$ г/л.

Формирование покрытий. В соответствии с ранее разработанными принципами направленного синтеза покрытий на поверхности металлов и сплавов [18] и выводами, сделанными из анализа литературных данных [4, 35, 41], для формирования базового ПЭО-слоя был использован силикатно-фторидный электролит, содержащий 15 г/л ортосиликата натрия (Na_4SiO_4) и 5 г/л фторида натрия (NaF). Образцы обрабатывались плазменным электролитическим оксидированием в два этапа в биполярном режиме, в котором анодные импульсы периодически чередуются с катодными [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 длительности анодного и катодного импульсов было равно 1, коэффициент заполнения равен 50 %, частота поляризации – 300 Гц. Во время процесса оксидирования температуру электролита (8 °С) поддерживали с помощью охлаждающей установки ChillerSmart H150-3000 (LabTech Group, Великобритания).

Формирование композиционных покрытий осуществлялось методом окунания (погружения) образцов на 10 с в водную суспензию фторполимера, с последующей сушкой на воздухе при нормальных условиях. Затем образцы термически обрабатывались при температуре 315 °С в течение 15 мин. Термическая обработка проводилась после каждого нанесения полимера с целью внедрения его в пористую часть покрытия [15, 24, 33]. В данной работе влияние количества полимерных слоев на свойства формируемых композиционных покрытий представлено для образцов с одно- (КП-1Х), дву- (КП-2Х) и трехкратным (КП-3Х) нанесением УПТФЭ.

Исследование состава и морфологии покрытий. Для оценки морфологических особенностей исследуемых образцов был использован метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на установках Evex Mini-SEM (Evex Analytical Instruments, США) и EVO 40

(Carl Zeiss, Германия). Элементный состав покрытий исследован на микроскопе EVO 40 (Carl Zeiss, Германия), оснащенном прибором для проведения энергодисперсионного анализа INCA X-act (Oxford Instruments, Великобритания).

Фазовый состав поверхностных слоев определяли в Центре коллективного пользования «Дальневосточный центр структурных исследований» (ИХ ДВО РАН) на многоцелевом рентгеновском дифрактометре Rigaku (SmartLab, Япония) (CuK α -излучение). При съемке использовалась классическая фокусировка по геометрии Брегга–Брентано в интервале углов по 2Θ от 5 до 80° с шагом сканирования 0,02° и временем экспозиции 1 с в каждой точке. При выполнении рентгенофазового анализа (РФА) была использована программа поиска «EVA» с банком данных «PDF-2» для порошковых образцов.

Изучение электрохимических свойств покрытий. Электрохимические параметры образцов магниевого сплава без обработки, с ПЭО-слоем и с композиционными покрытиями были исследованы методами потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) 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 противоэлектрода была использована платинированная ниобиевая сетка. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод (н.к.э.), все значения потенциала, приведенные в данной работе, представлены относительно данного электрода. Рабочая площадь поверхности образцов составляла 1 см². Перед началом электрохимических измерений образцы выдерживали в растворе в течение 30 мин для достижения стационарного состояния на границе раздела электрод/электролит. Во время выдержки фиксировалось значение электродного потенциала, последнее измеренное значение стабилизировалось потенциостатически при проведении измерений методом ЭИС. Во время записи импедансного спектра синусоидальный сигнал имел амплитуду 10 мВ (среднеквадратичное значение). Измерения выполняли в диапазоне частот от 0,01 Гц до 1 МГц при логарифмической развертке 10 точек на декаду.

Для детального исследования изменения свойств полученных покрытий в 3%-м растворе NaCl образцы выдерживали в электролите при комнатной температуре в течение 72 ч с записью импедансных спектров после 1, 24 и 72 ч в том же диапазоне частот, но при логарифмической развертке 7 точек на декаду.

Запись потенциодинамических кривых проводили при скорости развертки потенциала 1 мВ/с в диапазоне от $E_c - 0,15$ В до $E_c + 0,50$ В. Для описания экспериментальной зависимости плотности тока I от потенциала E применялся метод Левенберга–Марквардта (LEV) по уравнению

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

Данный метод позволяет получить наиболее точные расчетные значения таких параметров, как потенциал коррозии E_c , плотность тока коррозии I_c , а также константы тафелевской зависимости катодного β_c и анодного β_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, в которой наблюдается линейная зависимость $I = f(E)$. Расчет значений R_p выполнен по формуле $R_p = \Delta E / \Delta I$.

Оценка износостойкости покрытий. Износостойкость покрытий определяли на установке TRB-S-DE (CSM Instruments, Швейцария). Испытания проводили по схеме «шар-диск» при комнатной температуре при скорости скольжения 50 мм/с до полного истирания покрытия в режиме сухого трения при нагрузке 10 Н. Трек движения контртела по образцу представлял окружность диаметром 10 мм. В качестве контртела служил корундовый шар (α -Al₂O₃) диаметром 10 мм. Профиль трека износа покрытий устанавливали с применением профилометра Surtronic 25 (Taylor Hobson Ltd, Великобритания).

Скорость износа материала была рассчитана по формуле

$$P = \frac{\Delta V_{\text{образца}}}{NF}, \quad (2)$$

где P – скорость износа, $\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$; $\Delta V_{\text{образца}}$ – потеря объема образца при испытании, мм^3 ; N – длина пробега, мм ; F – приложенная нагрузка, Н ; $\Delta V = SL$, где L – длина окружности трека истирания, мм , S – площадь сечения трека износа, мм^2 .

Во всех проведенных экспериментах износ контртела не был обнаружен и не учитывался при расчете.

Оценка адгезионных свойств покрытий. Адгезионные характеристики покрытий оценивали с помощью установки Revetest Scratch Tester (CSM Instruments, Швейцария). Исследование адгезии царапанием проводили путем измерения критической нагрузки, при которой наблюдались характерные разрушения покрытия. Индентор представлял собой конический алмазный наконечник (типа Роквелла) с углом при вершине 120° и радиусом закругления 200 мкм . Путь перемещения индентора вдоль поверхности образца составлял 5 мм , при увеличении прилагаемой нагрузки от 1 до 20 Н со скоростью $0,1 \text{ Н/с}$.

Оценка смачиваемости покрытий. Смачиваемость полученных покрытий исследована методом сидячей капли при помощи прибора DSA100 (Krüss, Германия) согласно методике, изложенной в [40]. Тестовой жидкостью была дистиллированная вода. Объем капли составлял 10 мкл . При расчете контактного угла применялся метод Юнга–Лапласа для учета искажения формы капли под действием гравитационной силы [37].

Измерение угла натекания и угла оттекания проводили согласно методике [40]. Гистерезис контактного угла рассчитывался как разница между углом натекания и углом оттекания.

Результаты и обсуждения

Морфология и состав покрытий

Свойства исследуемых в данной работе композиционных покрытий, формируемых при различной кратности обработки образца с базовым ПЭО-слоем в водной суспензии УПТФЭ, обусловлены изменением морфологического строения покрытия и заполненности его пор фторполимером. Анализ поверхности композиционных покрытий показывает, что при однократном нанесении полимера количество видимых пор и дефектов резко снижается (с 37 до 3%) по сравнению с базовым ПЭО-слоем (рис. 1, б). Дальнейшее увеличение кратности нанесения УПТФЭ приводит к уменьшению неоднородности поверхности и возрастанию сплошности полимерного покрытия (рис. 1, в, з). Также стоит отметить образование микротрещин на поверхности полимерного слоя (рис. 1, б, в, з), появление которых обусловлено неравномерностью распределения напряжений, возникающих в результате термической обработки и последующего охлаждения образца.

Согласно данным рентгенофазового анализа, в составе ПЭО-покрытия присутствуют периклаз (MgO) и форстерит (Mg_2SiO_4) (рис. 2). Наличие данных фаз является следствием взаимодействия компонентов электролита с материалом подложки в процессе плазменного электролитического оксидирования [33]. На дифрактограмме композиционного покрытия с однократным нанесением фторполимера (рис. 2) присутствуют пики политетрафторэтилена, которые указывают на внедрение полимера в ПЭО-покрытие при формировании композиционных слоев.

Фиксируемое на спектрах РФА (рис. 2) возрастание интенсивности пика при $2\theta = 18\text{--}19^\circ$ с увеличением кратности нанесения УПТФЭ обусловлено повышением доли кристаллического политетрафторэтилена в составе покрытия.

Распределение элементов по толщине КП-3Х было исследовано методом энергодисперсионного анализа на поперечном шлифе (рис. 3). Относительно однородное распределение

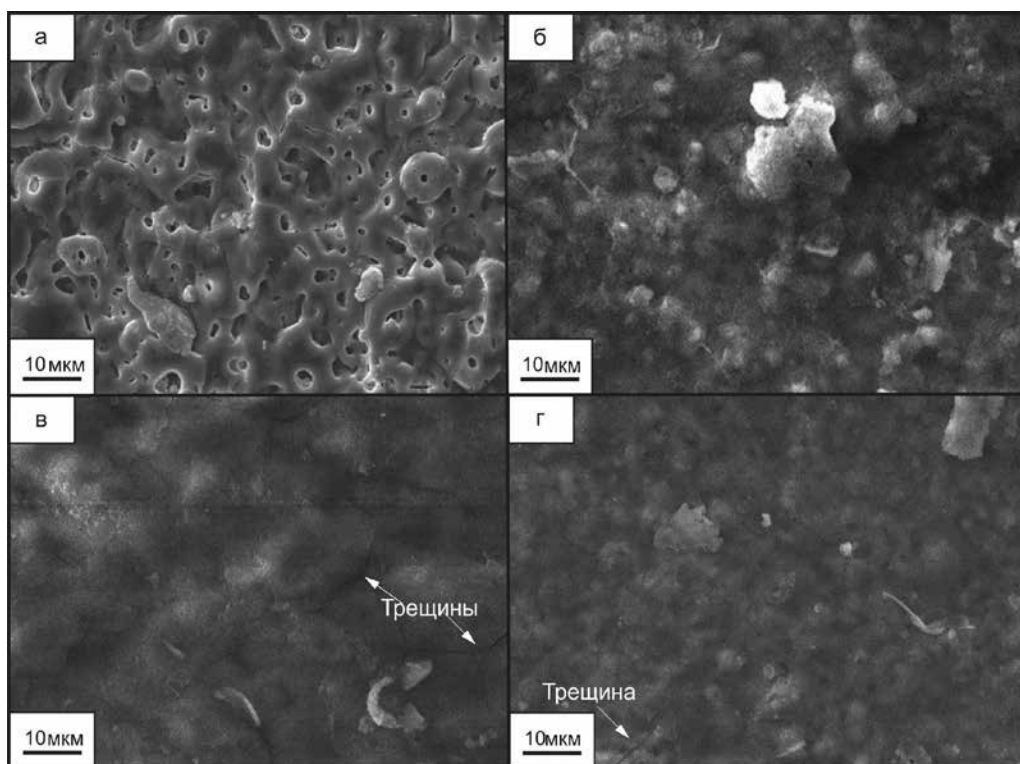


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности образцов с базовым ПЭО-покрытием (а), КП-1Х (б), КП-2Х (в) и КП-3Х (г)

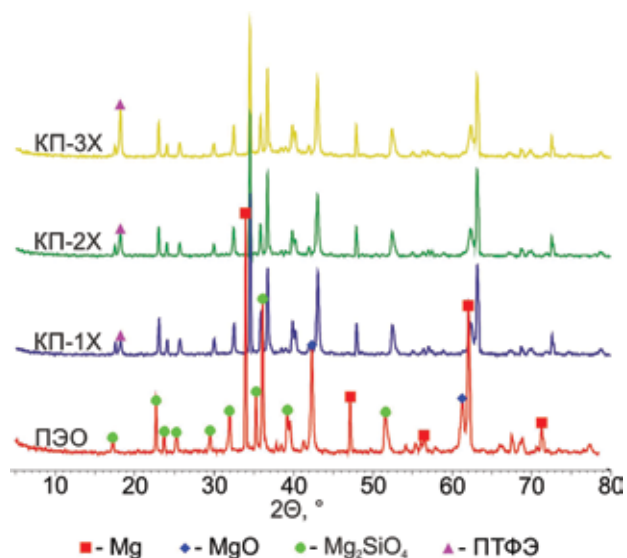


Рис. 2. Дифрактограммы образцов с различными типами поверхностной обработки

по толщине покрытия таких элементов, как магний, кремний и кислород, является следствием образования в ходе ПЭО оксида и ортосиликата магния. Характер распределения по толщине покрытия КП-3Х компонентов УПТФЭ, углерода и фтора, свидетельствует о заполнении пор ПЭО-слоя и образовании на его поверхности дополнительного защитного

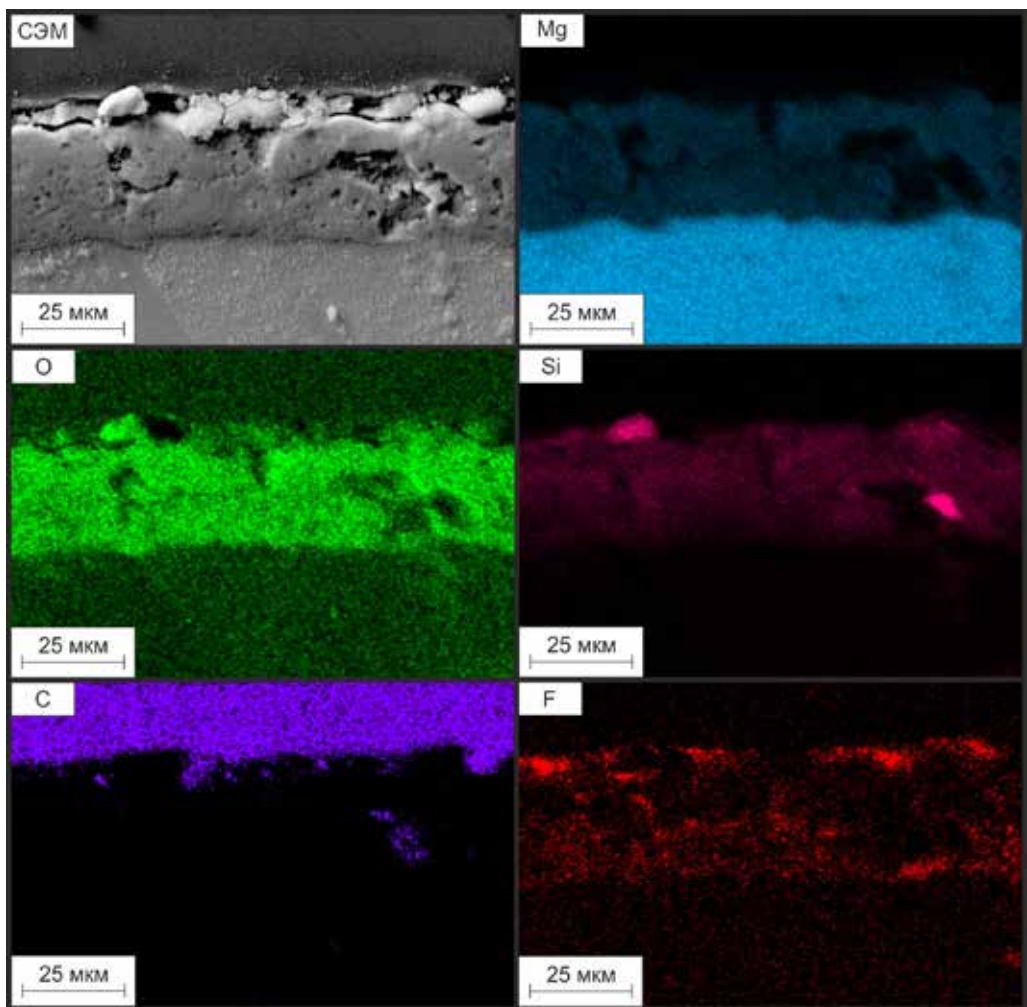


Рис. 3. СЭМ-изображение поперечного шлифа КП-3Х с распределением элементов в толщине покрытия

фторполимерного слоя (рис. 3). По данным, полученным методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), можно выявить проникновение в поры исходного ПЭО-слоя политетрафторэтилена и образование полимерной пленки на его поверхности. Таким образом, сформированное композиционное покрытие изолирует металлическую подложку от окружающей среды.

Электрохимические испытания

Магниевый сплав без покрытия демонстрирует относительно стабильные в течение исследуемого времени значения электродного потенциала около $-1,65$ В. В условиях агрессивной среды на сплаве происходит постоянное образование и разрушение оксидно/гидроксидного слоя, включающего продукты коррозии (рис. 4).

Электродный потенциал образца с ПЭО-покрытием приблизительно равен $-1,6$ В и также практически не изменяется в течение выдержки в 3% NaCl. Для образцов с композиционными покрытиями электродный потенциал возрастает при увеличении кратности нанесения УПТФЭ (рис. 4) и он существенно выше, чем потенциал для образца без покрытия и с ПЭО-покрытием. В то же время характер изменения электродного потенциала

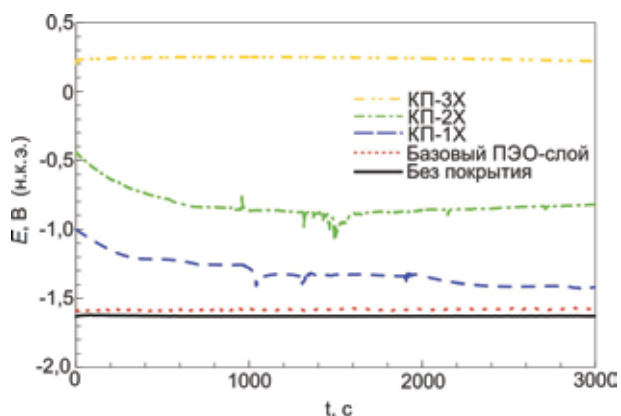


Рис. 4. Динамика изменений коррозионного потенциала в течение 50 мин выдержки в 3%-м растворе NaCl для образцов с различными видами поверхностной обработки

образца с композиционным покрытием КП-2Х, для которого было зафиксировано падение потенциала с $-0,5$ до $-0,8$ В в течение первых 10 мин с дальнейшей стабилизацией до значений около $-0,9$ В (рис. 4).

Наиболее высокое значение электродного потенциала было зафиксировано для образца с композиционным покрытием КП-3Х. Наблюдаются стабильные значения потенциала около $0,25$ В на протяжении всего времени эксперимента в отличие от других образцов с композиционными покрытиями (рис. 4). Такое поведение электродного потенциала во времени является следствием заполнения пористой части (пор и дефектов) ПЭО-слоя полимером и формирования сплошного полимерсодержащего слоя (рис. 1, 2, рис. 4).

Коррозионные свойства образцов были исследованы методами потенциодинамической поляризации (рис. 5) и электрохимической импедансной спектроскопии (рис. 6) (табл. 1). Анализ представленных данных показывает, что ПЭО-покрытие уже само по себе увеличивает коррозионную стойкость на 2 порядка по сравнению с магниевым сплавом без покрытия. Композиционные же покрытия позволяют снизить плотность токов коррозии I_c более чем на 3 порядка в сравнении с базовым ПЭО-слоем (табл. 1).

Спектры, полученные методом электрохимической импедансной спектроскопии, представлены на рис. 6 в виде диаграмм Боде (зависимость модуля импеданса $|Z|$ от частоты f) и Найквиста (зависимость мнимой части импеданса Z'' от действительной Z').

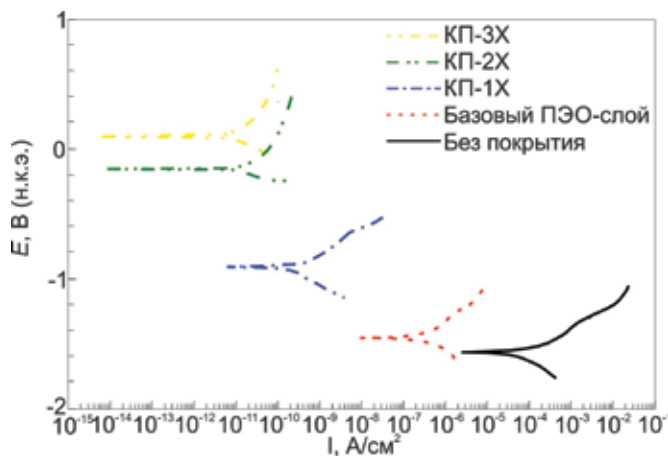


Рис. 5. Поляризационные кривые для образцов с различными видами поверхностной обработки

**Коррозионные свойства образцов из магниевого сплава МА8
с различными покрытиями в 3%-м растворе NaCl**

Образец	R_p , Ом·см ²	I_c , А/см ²	E_c , В	$ Z _{f=0,01 \text{ Гц}}$, Ом·см ²
Без покрытия	489,5	$3,3 \cdot 10^{-5}$	-1,56	717,7
С ПЭО-покрытием	$1,03 \cdot 10^8$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	-1,43	$6,3 \cdot 10^4$
КП-1Х	$2,2 \cdot 10^8$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	-0,91	$1,3 \cdot 10^8$
КП-2Х	$2,9 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	-0,18	$1,8 \cdot 10^9$
КП-3Х	$6,3 \cdot 10^8$	$7,7 \cdot 10^{-11}$	0,12	$2,8 \cdot 10^9$

Для описания эквивалентных электрических схем (ЭЭС) в данной работе использован элемент постоянной фазы CPE (constant phase element) вместо идеальной емкости. Использование CPE в эквивалентных электрических схемах обусловлено гетерогенностью исследуемых систем. Импеданс CPE можно выразить при помощи формулы

$$Z_{\text{CPE}}(\omega) = 1 / Q(i\omega)^n. \quad (3)$$

Это подтверждается анализом расчетных параметров элементов электрических эквивалентных схем (табл. 2) согласно формуле (3), где Q – предэкспоненциальный множитель, который является частотно независимым параметром, $i = \sqrt{-1}$ – мнимая единица, $\omega = 2\pi f$ – угловая частота, n – показатель степени, определяющий характер частотной зависимости ($-1 \leq n \leq 1$).

Исходя из анализа полученных результатов ЭИС, формирование на поверхности магниевого сплава МА8 ПЭО-покрытия приводит к увеличению значений модуля импеданса на низких частотах $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$ почти на 2 порядка по сравнению с магниевым сплавом без покрытия. Формирование композиционного полимерсодержащего покрытия позволяет увеличить $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$ более чем на 4 порядка в сравнении с ПЭО-покрытием. Каждая последующая обработка УПТФЭ, согласно табл. 1, увеличивает значения модуля импеданса $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$ в 1,5–2 раза.

Наиболее высокие значения модуля импеданса были получены для КП-3Х (табл. 1). Для образца после трехкратной обработки ПЭО-слоя в суспензии УПТФЭ $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}} = 1,14 \cdot 10^9$ Ом·см², что более чем на 6 порядков превосходит данную величину для образца без покрытия и на 5 – для образца с ПЭО-покрытием. Такое существенное повышение модуля импеданса для КП в сравнении с базовым ПЭО-покрытием является следствием запечатывания фторорганическим материалом пор и дефектов базового ПЭО-слоя (рис. 1, 5, 6).

Согласно результатам проведенного электрохимического моделирования, спектр для образца без покрытия (рис. 6) может быть описан с применением упрощенной электрической эквивалентной схемы с одной R_2 -CPE₂-цепочкой (рис. 7), где R_2 – сопротивление переносу заряда, а CPE₂ – емкость двойного электрического слоя (табл. 2). В этом случае главный пик находится в области средних частот.

Для образца с базовым ПЭО-покрытием зависимость фазового угла от частоты демонстрирует наличие двух временных констант. Таким образом, экспериментальный спектр может быть описан двухцепочечной последовательно-параллельной ЭЭС (рис. 7), в которой цепочка R_2 -CPE₂ отвечает за беспористый подслой ПЭО-покрытия, а R_1 -CPE₁ – за пористую его часть.

Графики зависимости фазового угла от частоты для композиционных покрытий демонстрируют несколько перегибов, которые обуславливают выбор соответствующей ЭЭС, описывающей экспериментальные данные (рис. 7). Спектры всех образцов с композиционными покрытиями могут быть смоделированы трехцепочечной ЭЭС, в которой

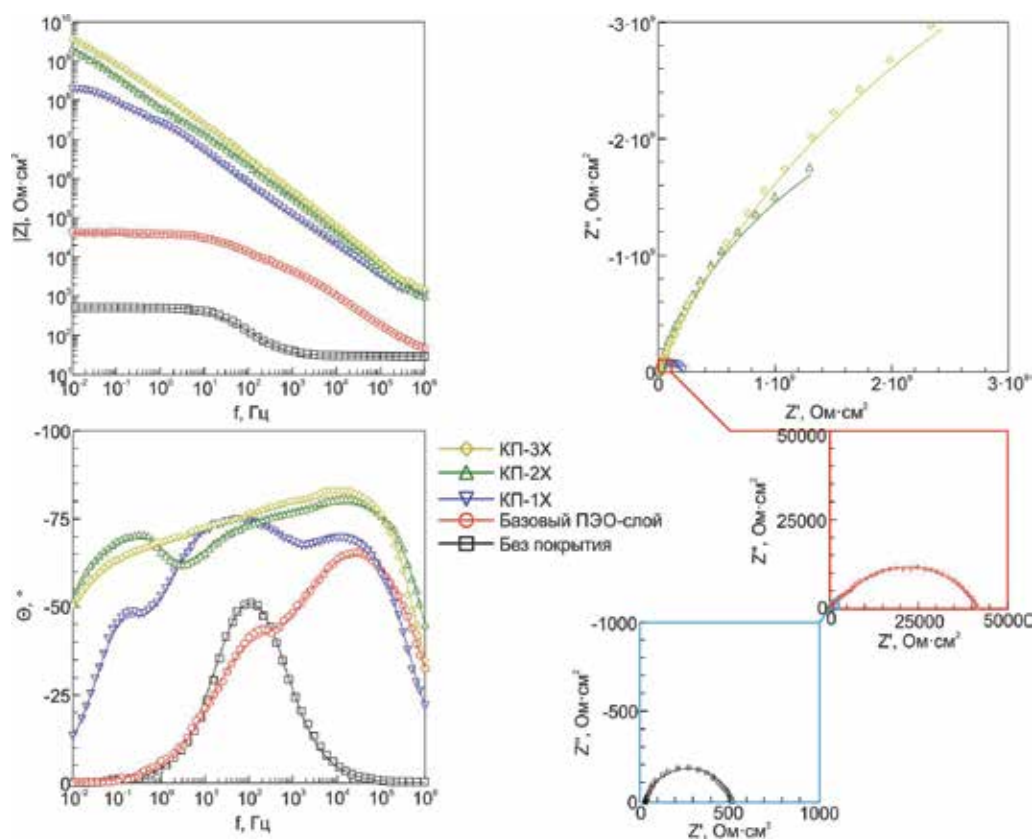


Рис. 6. Диаграмма Бодэ (изменение модуля импеданса $|Z|$ и фазового угла Θ от частоты f) и Найквиста (зависимость мнимой части импеданса Z'' от действительной Z') образцов с различными видами поверхностной обработки. Экспериментально полученные данные представлены на графиках символами, а теоретические кривые, описывающие спектры на основании соответствующих ЭЭС (рис. 7), – сплошной линией

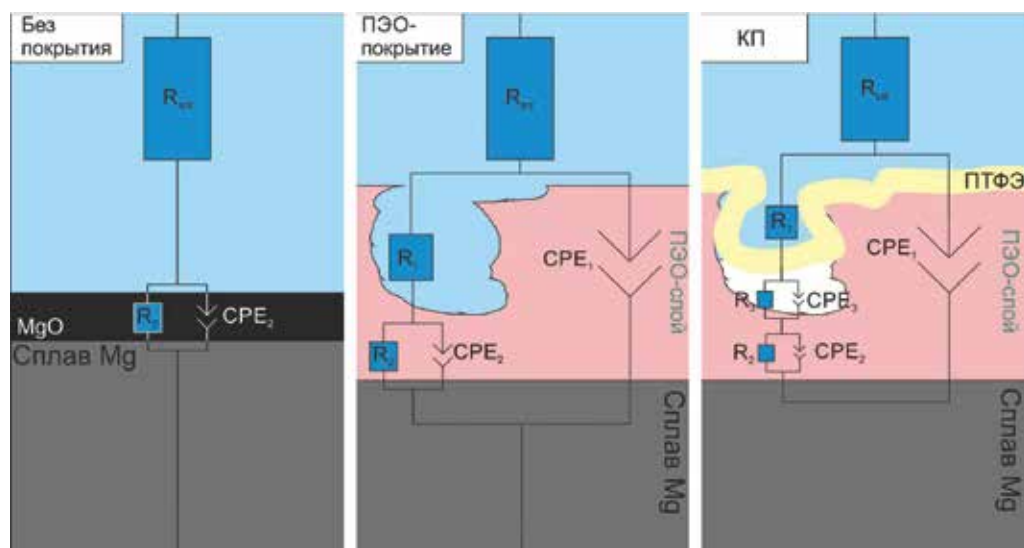


Рис. 7. Эквивалентные электрические схемы для металла без покрытия, с ПЭО-слоем и композиционным слоем

элементы CPE_1 и R_1 отвечают, соответственно, за геометрическую емкость всего покрытия и сопротивление электролита в порах. R_2-CPE_2 -цепочка описывает поведение плотного беспористого подслоя композиционного покрытия, а R_3-CPE_3 ответственна за псевдослой воздушных пузырей, присутствующих в порах ПЭО-покрытия и запечатанных сверху полимерной пробкой.

Анализ импедансных спектров образцов с КП позволяет сделать вывод о емкостном характере границы раздела электрод/электролит для данного вида покрытия, что говорит о высокой однородности формируемых покрытий и отсутствии в нем дефектов и трещин. Очевидно, что все вышеперечисленные свойства композиционных слоев являются следствием запечатывания фторполимером пор и дефектов в базовом ПЭО-покрытии.

Таблица 2

Расчетные параметры эквивалентных электрических схем с различными видами поверхностной обработки

Образец	R_1 , Ом·см ²	CPE		R_2 , Ом·см ²	CPE		R_3 , Ом·см ²	CPE	
		Q_1 , Ом ⁻¹ ·см ⁻² ·с ⁿ	n_1		Q_2 , Ом ⁻¹ ·см ⁻² ·с ⁿ	n_2		Q_3 , Ом ⁻¹ ·см ⁻² ·с ⁿ	n_3
Без покрытия	–	–	–	477	$3,32 \cdot 10^{-5}$	0,85	–	–	–
С ПЭО-покрытием	8994	$2,1 \cdot 10^{-7}$	0,76	$33 \cdot 10^3$	$9,87 \cdot 10^{-7}$	0,65	–	–	–
КП-1Х	1084	$7,40 \cdot 10^{-9}$	0,54	9911	$3,57 \cdot 10^{-9}$	0,98	$2,4 \cdot 10^8$	$4,84 \cdot 10^{-9}$	0,85
КП-2Х	1728	$2,52 \cdot 10^{-9}$	0,70	$3,20 \cdot 10^6$	$4,23 \cdot 10^{-10}$	0,99	10^{10}	$1,03 \cdot 10^{-9}$	0,99
КП-3Х	1628	$1,01 \cdot 10^{-9}$	0,60	$4,01 \cdot 10^6$	$9,7 \cdot 10^{-10}$	0,94	$1,2 \cdot 10^{10}$	$7,23 \cdot 10^{-10}$	0,98

Повышение R_1 и снижение Q_1 – параметров, характеризующих пористую часть покрытий, для композиционных слоев в сравнении с ПЭО-покрытием является следствием сужения (уменьшения сечения) оставшихся пор и увеличения толщины КП после обработки УПТФЭ. Наблюдаемая тенденция повышения сопротивления беспористого подслоя R_2 и снижения предэкспоненциального множителя Q_2 во второй временной константе есть результат увеличения толщины беспористого подслоя вследствие осаждения ПТФЭ на дне пор в процессе формирования композиционного покрытия. Высокие значения электрического сопротивления R_3 и низкие – предэкспоненциального множителя Q_3 для композиционных покрытий характеризуют проводимость и толщину воздушной прослойки, находящейся между беспористым подслоем и полимерной пробкой.

Для проверки коррозионной стойкости полученных композиционных слоев при долговременном контакте с агрессивной средой образцы выдерживали в 3%-м растворе NaCl в течение 72 ч с записью импедансного спектра после 1, 24 и 72 ч выдержки. Исходя из представленных данных (рис. 8, табл. 3), модуль импеданса $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$ для композиционных покрытий снижается на порядок в течение 1 ч выдержки в сравнении с выдержкой 0,5 ч (спектры для КП после 0,5 ч выдержки в электролите см. на рис. 6).

Таблица 3

Показатели модуля импеданса $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$ при выдержке образцов в 3%-м растворе NaCl

Образец	1 ч	24 ч	72 ч
КП-1Х	$1,43 \cdot 10^7$	$3,33 \cdot 10^5$	$1,46 \cdot 10^5$
КП-2Х	$2,08 \cdot 10^8$	$1,41 \cdot 10^6$	$3,36 \cdot 10^5$
КП-3Х	$2,1 \cdot 10^8$	$9,57 \cdot 10^6$	$1,31 \cdot 10^7$

Показатель импеданса после 24 ч испытаний заметно снижается в сравнении с первоначальным. После 72 ч композиционные покрытия демонстрируют снижение защитных свойств, а наблюдаемое поведение защитного слоя схоже с поведением металла, защищенного слоем продуктов коррозии. Данный факт обусловлен образованием в не закрытых

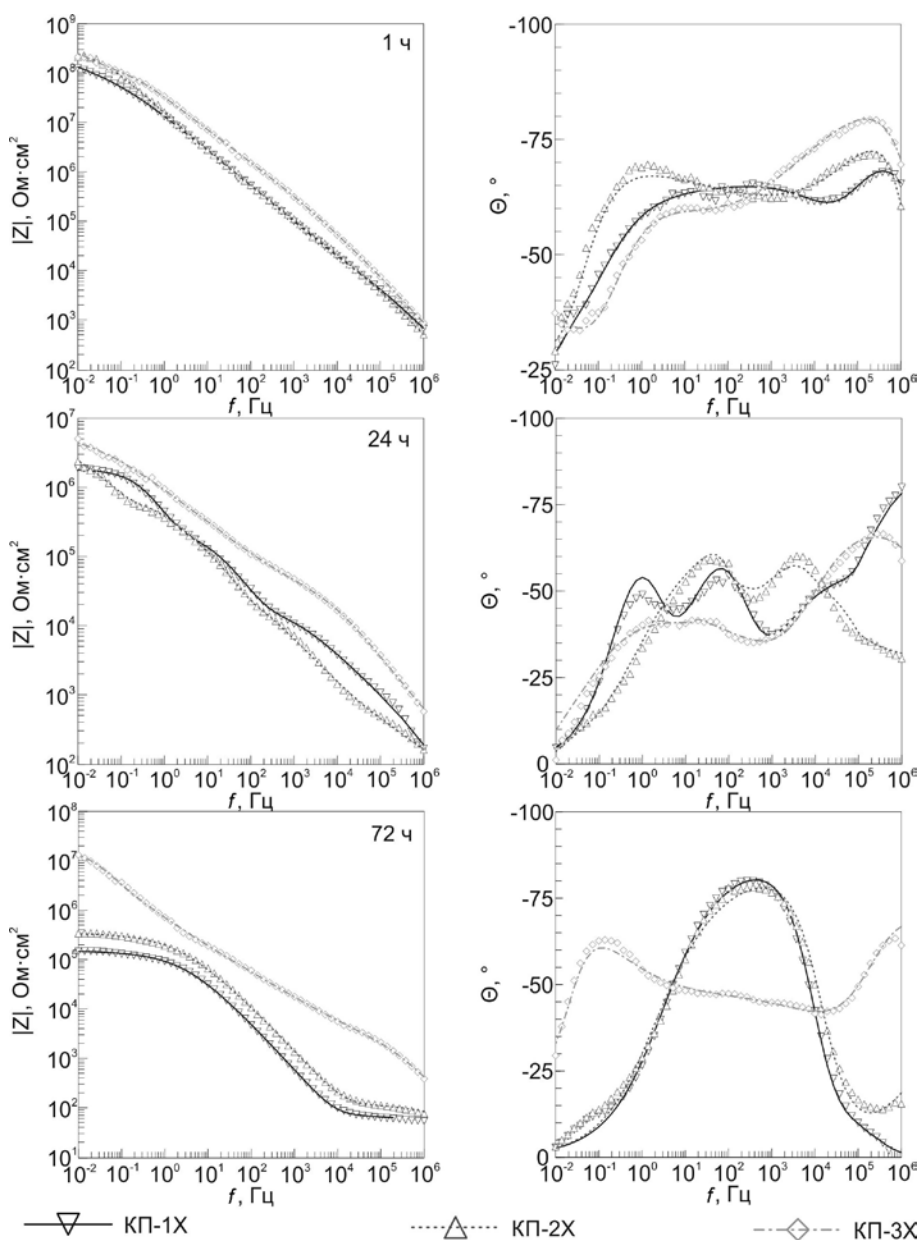


Рис. 8. Диаграмма Бode образцов с различными видами поверхностной обработки после выдержки различной длительности в 3%-м растворе NaCl: 1 ч (а), 24 ч (б), 72 ч (в). Символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные спектры

полимером порах и микродефектах (для КП-3Х их количество наименьшее по сравнению с КП-1Х и КП-2Х) продуктов коррозии, которые блокировали доступ агрессивной среды к подложке.

Испытания в среде 3%-го раствора NaCl оказали серьезное воздействие на сформированные композиционные покрытия. Наличие даже мельчайших пор ведет к проникновению агрессивной среды к металлу подложки, образованию продуктов коррозии, подрыву защитного покрытия и формированию очагов разрушения. Это приводит к сильной деградации защитного слоя. О разрушении покрытий свидетельствуют увеличение показателей плотности тока коррозии и снижение модуля импеданса и поляризационного сопротивления.

Износостойкость покрытий

Результаты трибологических испытаний, представленные в виде зависимости коэффициента трения от количества оборотов контртела (рис. 9), показывают существенное влияние фторполимерного материала на износостойкость покрытий, а также на ход процесса истирания. Так, базовое ПЭО-покрытие истирается за $\sim 2\,200$ оборотов (рис. 9). При этом наблюдается постепенный рост коэффициента трения, что является следствием равномерного истирания ПЭО-слоя в ходе эксперимента (рис. 9). Характер износа полимерсодержащих покрытий существенно меняется. Вне зависимости от кратности нанесения УПТФЭ для всех композиционных слоев можно выделить два этапа истирания: 1) равномерное истирание внешнего полимерсодержащего слоя (полимер находится на поверхности и в порах КП), характеризуемое низкими значениями коэффициента трения около $0,10\text{--}0,30$ (рис. 9); 2) истирание композиционного слоя, не содержащего полимера в порах, до металла, при котором наблюдается резкий рост коэффициента трения до $0,55\text{--}0,70$ (рис. 9).

Стоит отметить, что продолжительность первого этапа зависит от количества фторполимера в порах и на поверхности. Так, образец КП-3Х выдерживает наибольшее (около 100 000) количество оборотов до второго этапа (рис. 9). Второй этап для КП-1Х и КП-2Х меняется незначительно и остается в пределах 10 000 оборотов, а для образца с КП-3Х составляет более 30 000 оборотов.

Таким образом, износостойкость образцов в первую очередь зависит от количества фторполимера, внедренного в морфологическую структуру покрытий. Низкий коэффициент трения (около $0,10$) на длительном участке зависимости (рис. 9) свидетельствует о высоких антифрикционных свойствах композиционных покрытий.

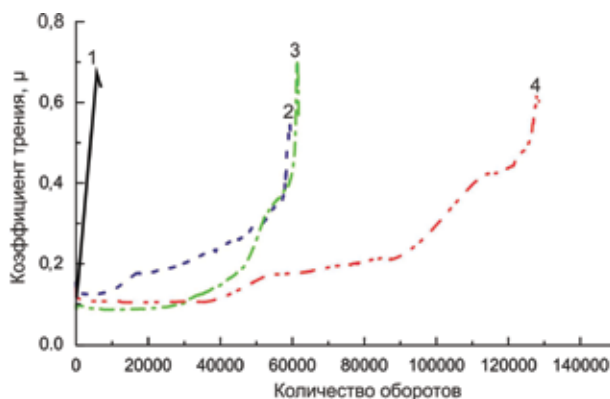


Рис. 9. Зависимость коэффициента трения от количества оборотов для образцов после различной поверхностной обработки для базового ПЭО-слоя (1), КП-1Х (2), КП-2Х (3) и КП-3Х (4)

Таблица 4

Износ и адгезионные свойства образцов из магниевого сплава МА8

Покрытие	Износ, $\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$	L_{C2} , Н	L_{C3} , Н
Базовый ПЭО-слой	$1,7 \cdot 10^{-3}$	4,6	10,2
КП-1Х	$9,9 \cdot 10^{-4}$	6,7	11,9
КП-2Х	$2,0 \cdot 10^{-4}$	6,8	12,9
КП-3Х	$6,1 \cdot 10^{-5}$	6,8	13,1

Анализ данных, представленных в табл. 4, свидетельствует о том, что введение в покрытие полимерного материала снижает износ композиционного покрытия как минимум в 1,7 раза. Наиболее высокую износостойкость продемонстрировали образцы с КП-3Х, для них износ снижается более чем в 27 раз в сравнении с базовым ПЭО-покрытием (табл. 4).

Адгезия покрытия

Анализ адгезионных свойств образцов с различными видами покрытий позволяет сделать вывод о положительном влиянии фторполимерного материала на адгезию покрытий (рис. 10).

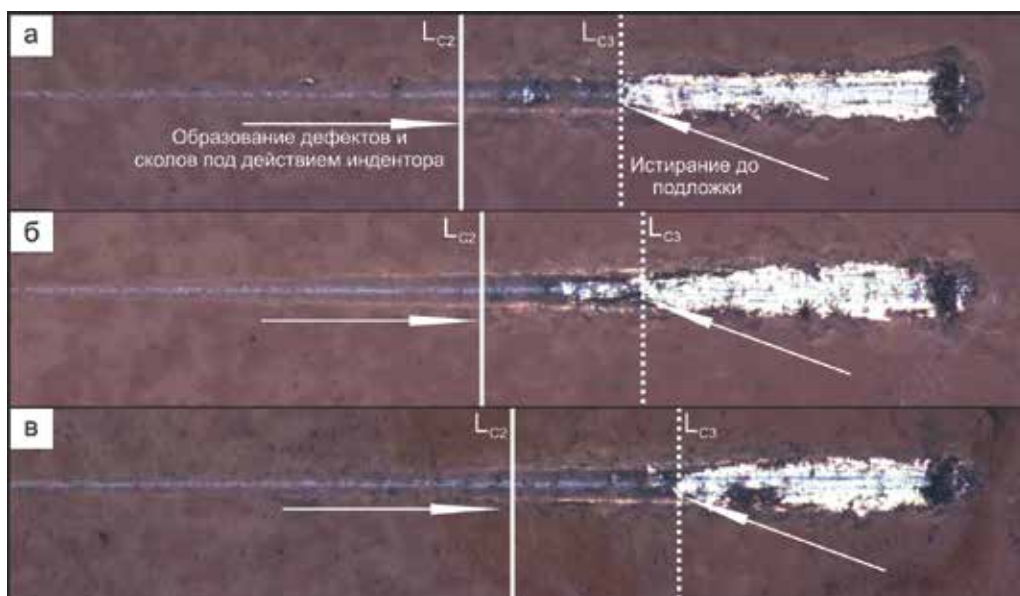


Рис. 10. Оптические изображения царапин, нанесенных на поверхность КП-1Х (а), КП-2Х (б) и КП-3Х (в)

Нагрузка L_{c2} , при которой наблюдается частичное отслаивание покрытия по краям царапины, для образцов с полимерсодержащим слоем выросла более чем на 40 % в сравнении с базовым ПЭО-покрытием (табл. 4). Причина подобного увеличения нагрузки связана с повышением сплошности и равномерности распределения полимера в поверхностном слое композиционных покрытий по мере увеличения кратности обработки ПЭО-слоя ультрадисперсным политетрафторэтиленом. Стоит отметить, что отслаивание для композиционных покрытий происходит при примерно одинаковой нагрузке.

Значение величины L_{c3} (табл. 4), при которой происходит пластичное истирание покрытия до подложки, для композиционных слоев более чем на 20 % выше, чем у базового ПЭО-слоя. Это связано с присутствием в составе композиционного покрытия УПТФЭ, который имеет низкий коэффициент трения и выступает в качестве сухой смазки. Разница L_{c3} у полимерсодержащих покрытий варьирует в пределах 10 %. Вероятно, после продавливания индентором внешнего пористого слоя, заполненного фторполимером, разрушение внутреннего подслоя происходит при близких величинах нагрузки.

Смачиваемость покрытий

Анализ данных о смачиваемости композиционных покрытий свидетельствует о положительном влиянии УПТФЭ на гидрофобные свойства. Так, после однократной обработки гидрофильного ПЭО-покрытия фторполимером полученное композиционное покрытие приобретает гидрофобные свойства. Контактный угол (КУ) достигал значений 149° (что на 100° больше, чем у базового ПЭО-покрытия) (табл. 5). У КП-2Х контактный угол имел значение 157° . Дальнейшее увеличение кратности полимера уменьшает КУ (табл. 5), что является следствием изменения морфологической структуры поверхности.

Супергидрофобные материалы характеризуются контактным углом поверхности более 150° и низким гистерезисом контактного угла, не превышающим 10° [40]. Для КП-2Х и КП-3Х контактный угол превышает указанное значение. Однако гистерезис контактного угла менее 10° только для КП-2Х (табл. 5), что позволяет характеризовать данное покрытие как супергидрофобное.

Показатели смачиваемости покрытий

Покрытие	Контактный угол, °	Гистерезис контактного угла, °
Базовый ПЭО-слой	45,3 ± 1,2	–
КП-1Х	146,5 ± 0,5	–
КП-2Х	153,9 ± 1,4	9,7 ± 0,3
КП-3Х	152,3 ± 0,9	11,3 ± 0,8

Выводы

Представлено комплексное исследование композиционных полимерсодержащих покрытий на магниевом сплаве МА8, сформированных путем обработки образца методом плазменного электролитического оксидирования с последующим нанесением ультрадисперсного политетрафторэтилена из водной суспензии.

Полученные покрытия снижают плотность токов коррозии на 6 порядков в сравнении с металлом без покрытия и на 3 порядка в сравнении с базовым ПЭО-слоем.

Композиционные полимерсодержащие покрытия существенно улучшают трибологические характеристики поверхностного слоя на магниевом сплаве МА8. Износ материала в сравнении с ПЭО-покрытием снижен в 27 раз.

Внедрение УПТФЭ из водной суспензии в состав композиционных покрытий позволяет придавать поверхности супергидрофобные свойства, обеспечивая значения контактного угла >150°, а гистерезис контактного угла <10.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aliofkhaezrai M., Rouhaghdam A.S., Shahrabi T. Abrasive wear behaviour of Si₃N₄/TiO₂ nanocomposite coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation // *Surf. Coat. Tech.* 2010. Vol. 205. P. S41–S46. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.03.052>.
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, N 9. P. 9870–9874. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.284>.
3. Ashassi-Sorkhabi H., Moradi-Alavian S., Kazempour A. Salt-nanoparticle systems incorporated into sol-gel coatings for corrosion protection of AZ91 magnesium alloy // *Prog. Org. Coat.* 2019. Vol. 135. P. 475–482. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.06.043>.
4. Barati D.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, N 1. P. 74–132. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2017.02.004>.
5. Belov E.A., Nadaraia K.V., Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M., German A.P., Minaev A.N., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Composite Coatings Formed on PEO Pretreated MA8 Magnesium Alloy in Aqueous Suspension of PTFE // *Key Eng. Mater.* 2021. Vol. 885. P. 95–102.
6. Birbilis N., Easton M.A., Sudholz A.D., Zhu S.M., Gibson M.A. On the corrosion of binary magnesium-rare earth alloys // *Corr. Sci.* 2009. Vol. 51, N 3. P. 683–689. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.12.012>.
7. Dehnavi V., Binns W.J., Noël J.J., Shoosmith D.W., Luan B.L. Growth behaviour of low-energy plasma electrolytic oxidation coatings on a magnesium alloy // *J. Magnes. Alloy.* 2018. Vol. 6, N 3. P. 229–237. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2018.05.008>.
8. Esmaily M., Svensson J.E., Fajardo S., Birbilis N., Frankel G.S., Virtanen S., Arrabal R., Thomas S., Johansson L.G. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion // *Prog. Mater. Sci.* 2017. Vol. 89. P. 92–193. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.011>.
9. Feng X., Zhu Ch., Lu X., Zhang Yi., Wu T., Zuo Yu, Zhao X., Dun Yu., Wang M. The influence of hydrofluoric acid doped polyaniline on the protective performance of a Mg-rich epoxy coating on AZ91D magnesium alloy // *Prog. Org. Coat.* 2020. Vol. 141, N 105550. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105550>.
10. 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. Coat.* 2014. Vol. 77, N 6. P. 1030–1036. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.02.0125>.
11. Gao Y., Yerokhin A., Matthews A. Department DC plasma electrolytic oxidation of biodegradable cp-Mg: In vitro corrosion studies // *Surf. Coat. Tech.* 2013. Vol. 234. P. 132–142. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.11.035>.

12. 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 // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2015. Vol. 60, N 8. P. 975–986. <https://doi.org/10.1134/S0036023615080094>.
13. 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. Coat. Tech.* 2018. Vol. 346. P. 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.04.036>.
14. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M. Composite fluoropolymer coatings on Mg alloys formed by plasma electrolytic oxidation in combination with electrophoretic deposition // *Surf. Coat. Tech.* 2015. Vol. 283. P. 347–352. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.10.066>.
15. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Zavidnaya A.G., Egorkin V.S., Puz' A.V., Mashtalyar D.V., Sergienko V.I., Yerokhin A.L., Matthews A. Composite hydroxyapatite-PTFE coatings on Mg-Mn-Ce alloy for resorbable implant applications via a plasma electrolytic oxidation-based route // *J. of the Taiw. Inst. of Chem. Eng.* 2014. Vol. 45. P. 3104–3109. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.03.022>.
16. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Sidorova M.V., Gnedenkov A.S. Composite polymer-containing protective coatings on magnesium alloy MA8 // *Corr. Sci.* 2014. Vol. 85. P. 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.03.035>.
17. 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 // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 62, N 1. P. 1–11. <https://doi.org/10.1134/S0036023617010065>.
18. Gnedenkov S.V., Khrisanfova 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. Coat. Tech.* 2010. Vol. 204, N 14. P. 2316–2322. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.12.024>.
19. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M., Gnedenkov A.S., Samokhin A.V., Tsvetkov Y.V. Protective composite coatings obtained by plasma electrolytic oxidation on magnesium alloy MA8 // *Vacuum.* 2015. Vol. 120. P. 107–114. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.02.004>.
20. Gray J.E., Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys – a critical review // *J. Alloys Comp.* 2002. Vol. 336. P. 88–113. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01899-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01899-0).
21. Gu Ya., 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, N 16. P. 6116–6126. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.016>.
22. Guo L., Wu W., Zhou Yo., Zhang F., Zeng R., Zeng J. Layered double hydroxide coatings on magnesium alloys: A review // *J. Mater. Sci. Tech.* 2018. Vol. 34, N 9. P. 1455–1466. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.03.003>.
23. Hu J., Li Q., Zhong X., Zhang L., Chen B. Composite anticorrosion coatings for AZ91D magnesium alloy with molybdate conversion coating and silicon sol-gel coatings // *Prog. Org. Coat.* 2009. Vol. 66. P. 199–205. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.07.003>.
24. Ignatieva L.N., Gorbenko 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. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2013.06.012>.
25. Ilanaganar E., Anbuselvan S. Wear mechanisms of AZ31B magnesium alloy during dry sliding condition // *Mater. Today Proc.* 2018. Vol. 5, N 1. P. 628–635. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.126>.
26. Lamaka S.V., Knörnschild G., Snihirova D.V., Taryba M.G., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S. Complex anticorrosion coating for ZK30 magnesium alloy // *Electrochim. Acta.* 2009. Vol. 55, N 1. P. 131–141. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.08.018>.
27. 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, S1. P. S418–S422. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.097>.
28. Liu C.Y., Tsai D.S., Wang J.M., Tsai J.T.J., Chou C.C. Particle size influences on the coating microstructure through green chromia inclusion in plasma electrolytic oxidation // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. Vol. 9, N 26. P. 21864–21871. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b03113>.
29. Liu F., Shan D., Song Y., Han E.H., Ke W. Corrosion behavior of the composite ceramic coating containing zirconium oxides on AM30 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation // *Corr. Sci.* 2011. Vol. 53, N 11. P. 3845–3852. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.07.037>.
30. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Imshinetskiy I.M., Belov E.A., Filonina V.S., Suchkov S.N., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Composite coatings formed on Ti by PEO and fluoropolymer treatment // *Appl. Surf. Sci.* 2021. Vol. 536, N 147976. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147976>.
31. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Polymer-containing layers formed by PEO and spray-coating method // *Mater. Today: Proceed.* 2019. Vol. 11. P. 150–154. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.12.123>.

32. 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. Tech.* 2016. Vol. 33, N 7. P. 661–667. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.09.006>.
33. Mordike B., Ebert T. Magnesium: Properties – applications – potential // *Mater. Sci. Eng. A.* 2001. Vol. 302, N 1. P. 37–45. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01351-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01351-4).
34. Mori Y., Koshi A., Liao J., Asoh H., Ono S. Characteristics and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ31B Mg alloy formed in phosphate – silicate mixture electrolytes // *Corr. Sci.* 2014. Vol. 88. P. 254–262. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.038>.
35. 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 // *Corr. Sci.* 2014. Vol. 82. P. 58–66. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.12.019>.
36. Shi Z., Zhang X. Contact angle hysteresis analysis on superhydrophobic surface based on the design of channel and pillar models // *Materials & Design.* 2017. Vol. 131. P. 323–333. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.06.008>.
37. Suna M., Yerokhin A., Bychkova M.Ya., Shtansky D.V., Levashov E.A., Matthews A. Self-healing plasma electrolytic oxidation coatings doped with benzotriazole loaded halloysite nanotubes on AM50 magnesium alloy // *Corr. Sci.* 2016. Vol. 111. P. 753–769. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.06.016>.
38. Yao Z., Jia F., Tian S., Li C., Jiang Z., Bai X. Microporous Ni-Doped TiO₂ film photocatalyst by plasma electrolytic oxidation // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2010. Vol. 2, N 9. P. 2617–2622. <https://doi.org/10.1021/am100450h>.
39. Yu L., Cao J., Cheng Y. An improvement of the wear and corrosion resistances of AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation in a silicate-hexametaphosphate electrolyte with the suspension of SiC nanoparticles // *Surf. Coat. Tech.* 2015. Vol. 276. P. 266–278. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.07.014>.
40. Zettsu N., Itoh H., Yamamura K. Surface functionalization of PTFE sheet through atmospheric pressure plasma liquid deposition approach // *Surf. Coat. Tech.* 2008. Vol. 202, N 22–23. P. 5284–5288. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.06.006>.
41. Zhang D., Dong G., Chen Y., Zeng Q. Electrophoretic deposition of PTFE particles on porous anodic aluminum oxide film and its tribological properties // *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 290. P. 466–474. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.114>.