

Современные направления развития технологии оксидирования легких сплавов (ингибиторы, катализаторы, медбиотехнологии)

С.В. Савушкина^{1*}, Д.М. Герасимов², М.А. Катанов¹,
И.А. Козлов³, Ю.М. Герасимов²

¹Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), г. Москва, Россия

²Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, г. Москва, Россия

³Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

Аннотация. На протяжении всего прошлого века и начала нынешнего разработано множество технологий модифицирования поверхности металлических материалов с целью повышения коррозионных, механических и функциональных свойств. К наиболее прогрессивным из таких технологий стоит отнести плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО). В настоящей работе представлены результаты обзора научных и практических достижений и тенденций в области ПЭО легких сплавов. Основное внимание в работе уделено вопросам коррозионных свойств материалов, фотокаталитических и каталитических свойств, а также биотехнологиям. Установлено, что в отличие от начальных этапов развития технологии ПЭО наблюдается снижение интереса к обработке алюминиевых сплавов с целью придания им высоких изоляционных свойств и износостойкости. Технологию ПЭО начинают рассматривать не как замену традиционным химическим и электрохимическим методам формирования покрытий на металлических материалах, а как средство получения функциональных свойств поверхности, альтернативы которому ранее не было. Ярким примером тому могут служить имплантаты из магниевых сплавов. Результаты работ, приведенные в статьях, являются этому подтверждением. Применение ПЭО для магния и его сплавов в последнее время является одним из основных направлений. Совершенствуются сами технологические режимы, а также рассматриваются различные варианты последующей обработки для придания высоких защитных свойств даже при наличии повреждения оксидного слоя, что ранее было крайне затруднительно из-за химических и электрохимических особенностей данного металла. Технологию ПЭО также начинают рассматривать в более узких областях техники для обеспечения фотокаталитических и каталитических свойств. Изначально технология ПЭО титановых сплавов предполагала получение высокой износостойкости и изоляционных свойств, однако по мере исследования оксидных структур, полученных методом ПЭО, было установлено, что получение покрытий TiO₂ поверх гибких фольг Ti обеспечивает высокую фотокаталитическую активность поверхности. На основании полученной информации предложены наиболее эффективные и отвечающие современным требованиям пути дальнейшего развития технологии ПЭО.

Ключевые слова: *плазменное электролитическое оксидирование, покрытия, защита от коррозии, подготовка поверхности, ингибиторы.*

*sveta_049@mail.ru

Введение

Не один год благодаря относительной простоте процесса и широкому спектру (по назначению, составу и структуре) получаемых оксидных покрытий внимание ученых привлекает технология плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО). Суть метода состоит в формировании оксидного покрытия под воздействием плазменных (микродуговых) разрядов на поверхности электрода из «вентильного» металла (детали) в водных растворах электролитов. Процесс сопровождается высокими значениями как плотности тока, так и напряжения (несколько сотен вольт) между ванной (противоэлектрод) и обрабатываемым электродом (деталью). Вентильный металл – металл, оксид которого проводит электрический ток в одном направлении. Алюминий, титан и магний являются известными конструкционными

материалами и относятся к вентильным металлам. Они обладают низкой плотностью при высоких служебных свойствах (за исключением коррозионной стойкости магния).

Покрытие, как правило, представляет собой композиционный, “керамикоподобный” материал из оксидных соединений, включающий компоненты электролита и металл основы, например, алюминий, титан, магний. Изначально эффект искрения при наложении повышенных значений напряжения поляризующего тока установлен на алюминиевых сплавах, что задало вектор развития технологии плазменного электролитического оксидирования в первую очередь на алюминий и его сплавы [1–3]. По мере изучения процесса формирования оксидных покрытий при наличии искрового эффекта появились публикации по ПЭО титановых и магниевых сплавов [4–5]. В связи с относительно малой долей применения в промышленности циркония, тантала, ниобия и других «вентильных» металлов и их сплавов работ по исследованию процесса ПЭО на них заметно меньше.

Большинство первых работ по ПЭО-покрытиям было посвящено повышению коррозионной стойкости, антифрикционных свойств, износостойкости, электроизоляционных, теплоизоляционных и других свойств [6–7].

Особенно актуальным для алюминия и титана является формирование на их поверхности ПЭО-покрытий с целью повышения износостойкости поверхности, так как данные металлы являются относительно мягкими. Образующиеся в процессе ПЭО высокотемпературные фазы, такие как γ - Al_2O_3 и рутил TiO_2 , могут существенно повысить механические свойства поверхности.

Не менее важным для алюминиевых сплавов является изучение химического и фазового состава поверхности [8, 9]. Возможно, одним из новых направлений формирования ПЭО-покрытий станет адаптация технологического процесса для алюминий-литиевых сплавов, обладающих высокими прочностными характеристиками при низкой плотности.

Однако в настоящее время даже при высокой адгезии оксидного покрытия к основному металлу большого практического приложения данные работы не получили. Это может быть обусловлено высокими значениями плотности тока (10 – 25 А/дм² для алюминия и до 70 А /дм² для титана) и, как следствие, проблемами при обработке деталей большой площади (ванна, источник питания), а также невозможностью точно корректировать состав и структуру электролита в процессе обработки «потока» деталей. В таком случае будет страдать повторяемость результатов. Отдельную сложность представляет собой формирование покрытий на профилированных деталях и «теневых» местах, например внутри трубок и т.д. Нанесение оксидных покрытий с целью повышения коррозионной стойкости изделий из данных металлов мало что дает в большинстве случаев, так как алюминий, титан и другие вентильные металлы (за исключением магния) обладают высокой коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах. Там, где они не стойки, оксидное (нет электрохимической защиты) пористое ПЭО-покрытие не может обеспечить защиту в долгосрочной перспективе даже при наличии дополнительной обработки, например при «закрытии» пор полимерными материалами.

Современное направление формирования и изучения ПЭО-покрытий, вероятно, изменило свой вектор развития. Все больше внимания уделяется титану и особенно магнию. Изделия из данных металлов с ПЭО-покрытиями могут быть перспективны для современных биотехнологий. Высокая пористость ПЭО-покрытий может быть как недостатком в случае коррозии, так и преимуществом при проведении ряда процессов, например химического синтеза соединений. ПЭО-покрытия имеют высокие значения как сквозной, так и объемной пористости. Процент объемной пористости может достигать значения 50 %. Основным способом повышения свойств пористых покрытий является наполнение с помощью пропитки. Суть метода состоит в физико-химической обработке покрытия путем погружения или нанесения на поверхность инфильтранта, которым в дальнейшем заполняются поры. В процессе наполнения можно решить такие задачи, как окрашивание изделия, пропитка ПЭО-покрытия металлами, светочувствительными солями, термореактивными и люминесцентными веществами, повышение коррозионных, антифрикционных и каталитических характеристик.

Одним из перспективных направлений является обработка ПЭО-покрытий ингибиторами коррозии с целью повышения их коррозионной стойкости. Много публикаций посвящено этой теме дальневосточными исследователями [10–12]. Суть метода состоит в обработке и заполнении сквозных пор ингибиторами коррозии с целью торможения анодного процесса.

В данной статье рассмотрено текущее состояние проблемы и проанализированы дальнейшие возможные пути практического применения покрытий, полученных с помощью ПЭО.

Влияние обработки ингибиторами на коррозионную стойкость металлов с ПЭО-покрытием

ПЭО-покрытие можно «легировать» как за счет материала подложки (основного обрабатываемого металла), так и за счет компонентов электролита. Наиболее распространенным компонентом электролита является соль кремневой кислоты (Na_2SiO_3), дающая в результате обработки плазменными разрядами диоксид кремния в покрытии [10, 11]. Исследователями опробовано введение разных солей и оксидов в электролит для ПЭО с целью повышения его стабильности во времени и увеличения физических характеристик покрытия [13].

С целью улучшения защитных свойств ПЭО-покрытия применяют различные неорганические и органические соединения, являющиеся ингибиторами коррозии [14–19]. Их вводят непосредственно в электролит для оксидирования и также для обработки уже готовой оксидной поверхности. Благодаря высокой пористости поверхность оксидных покрытий хорошо задерживает на себе ингибиторы и другие соединения.

В работе [17] показан способ формирования на поверхности сплавов магния защитного антикоррозионного покрытия, обладающего функциями самовосстановления (self-healing) при его повреждении и эксплуатации в коррозионно-активной среде. Методом определения разницы значений плотности тока между катодными и анодными участками установлено, что обработка ПЭО-покрытия раствором 8-оксихинолина, ингибирующего коррозионный процесс, обеспечивает увеличение в 30 раз защитных характеристик покрытия в условиях коррозионного воздействия окружающей среды и предотвращает интенсивное разрушение материала. За счёт изучения характера локального распределения значений pH по поверхности образца установлен механизм процесса самозалечивания, заключающийся в активации в щелочной среде ингибитора коррозии, находящегося в составе композиционного покрытия (Рис. 1).

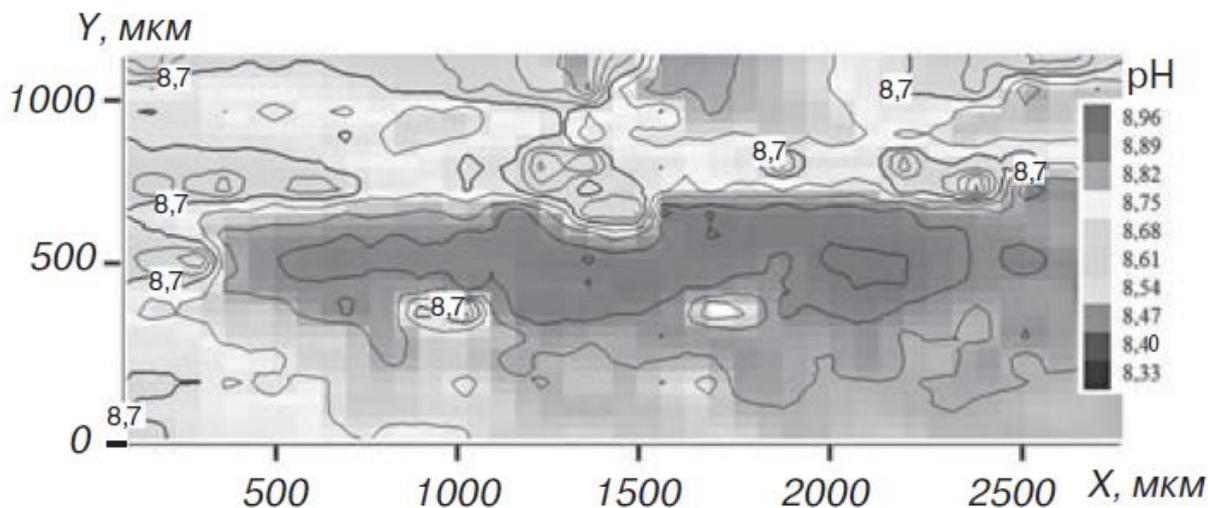


Рисунок 1. Распределение значения pH на поверхности образца с ПЭО покрытием.

В работе [20] изучены электрохимические характеристики композиционных ингибиторсодержащих покрытий, содержащих ПЭО-слой и проявляющих свойства самозалечивания (self-healing). Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют об улучшении антикоррозионных свойств композиционного ингибиторсодержащего покрытия по сравнению

как с исходным состоянием (без покрытия), так и с «базовым» покрытием (без ингибитора). Значение тока свободной коррозии для самовосстанавливающегося покрытия зависит от обрабатываемого сплава, и в среднем это значение на 3 порядка ниже соответствующей величины для сплава без покрытия. Значения модуля импеданса для сплава с покрытием так же на 2 порядка выше, чем без покрытия.

Описание экспериментальных импедансных данных эквивалентными электрическими схемами позволяет сравнить электрофизические параметры пористого и беспористого слоев на поверхности образцов. Согласно результатам электрохимического моделирования полное сопротивление базового ПЭО-покрытия после потенциодинамической поляризации уменьшается более чем в 30 раз, в то время как значение данного параметра для композиционного ингибиторсодержащего покрытия практически не изменяется (Рис. 2).

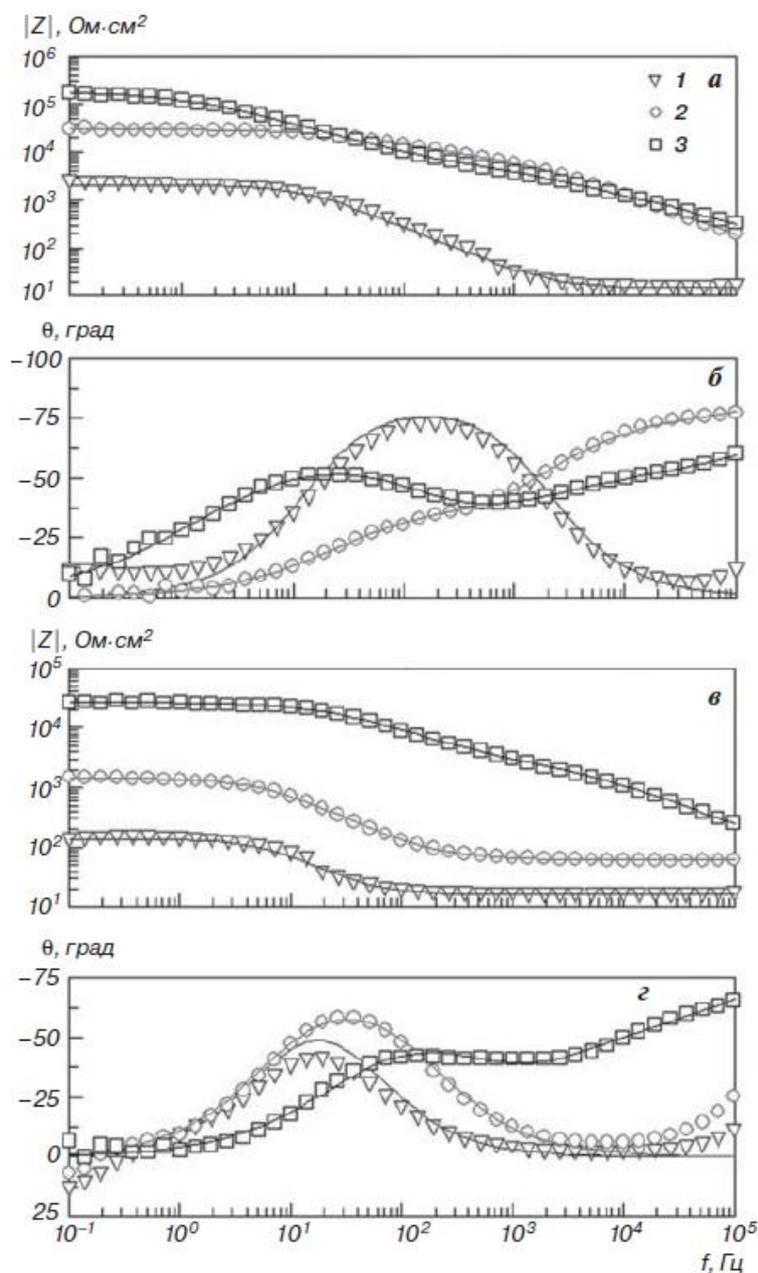


Рисунок 2. Импедансные спектры (модуль импеданса (**а, в**) и фазовый угол (**б, г**)), полученные в 3 %-ном растворе NaCl для образцов из сплава МА8 с различным типом поверхностных слоев до проведения потенциодинамической поляризации (**а, б**) и после нее (**в, г**), построенные в виде диаграммы Бode: 1 – без покрытия; 2 – ПЭО-покрытие; 3 – ПЭО-покрытие и 8-НҚ.

Помимо работ на деформируемых магниевых сплавах проведены исследования по повышению защитной способности ПЭО-покрытия на алюминиевом сплаве АМг3 [21]. Установлено, что обработка гидрофобизирующим составом повлияла на электрохимические свойства ПЭО-покрытия. Для формирования супергидрофобных слоев использовали гидрофобный агент – метокси-3-[(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- пентадекафтороктил)окси]пропил-силан (MAF) (Merck, Германия), декан (Acros Organics, США) и 99,9%-й этиловый спирт (Merck, Германия).

Измерение смачиваемости покрытий показало, что обработка ПЭО-покрытий на АМг3 раствором гидрофобного агента приводит к формированию супергидрофобных покрытий, характеризуемых высокими значениями контактных углов, превышающих 150° независимо от процедуры предварительной подготовки поверхности.

В работе [19] предпринята попытка изучить как влияние компонентов электролита ПЭО, так и технических характеристик, таких как частота тока, на электрохимические характеристики получаемых покрытий. Было исследовано влияние частоты сигнала при получении ПЭО в молибдатсодержащем электролите на электрохимическое поведение пленок $\text{MoO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, сформированных на образцах сплава Al-Mg-Si. Установлено, что как средний размер микропор, так и сама пористость уменьшались с увеличением частоты тока. Наименьший размер пор и их процентная составляющая получены для 1200 Гц, 2,6 мкм и 1,9 % (Рис. 3, в) против 3,7 мкм и 3,4 % для 500 Гц (Рис. 3, б) и 6,3 мкм и 5,7 % для 60 Гц (Рис. 3, а). Эти данные коррелируют с результатами электрохимических измерений.

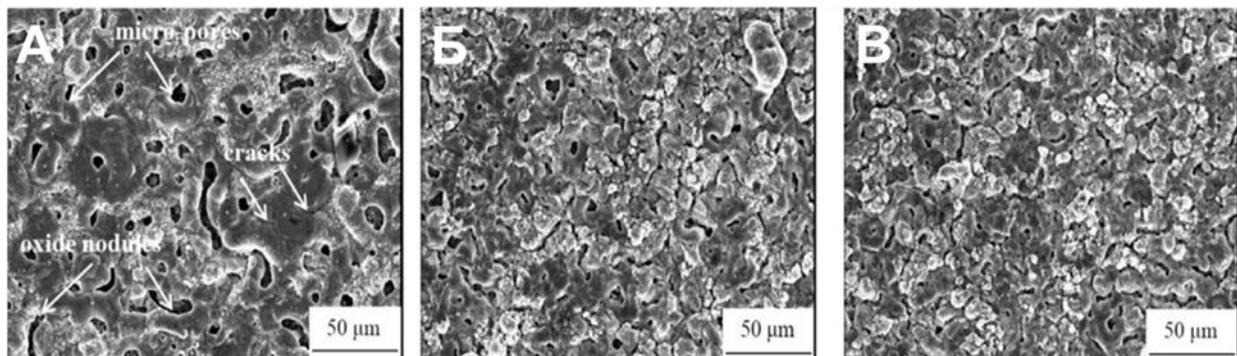


Рисунок 3. Структура ПЭО-покрытия при различных частотах поляризующего тока: (а) – 60 Гц; (б) – 500 Гц; (в) – 1200 Гц.

В работе [20] изучено влияние различных факторов на возникновение коррозии и, соответственно, дефектов в процессе ПЭО. Было установлено, что в некоторых случаях при определенных режимах обработки наблюдается нарушение сплошности керамического слоя, и возникает коррозия. На поверхности алюминия возникают беловато-серые участки, на которых происходит растворение основного материала. В течение технологического процесса формирования покрытия их глубина может достигать 1–1,5 мм. Проведенные далее триботехнические испытания показали, что эти участки резко снижают износостойкость поверхности, а при увеличении их площади практически сразу возникает катастрофический износ детали. Восстановление поверхности и нанесение нового керамического слоя без их полного механического удаления невозможны.

Выявлено, что на возникновение участков повреждения существенно влияют следующие факторы: сильное загрязнение поверхности, плотность тока, наличие примесей в электролите. Исследования показали, что, несмотря на утверждения многих авторов о том, что ПЭО-обработка не требует предварительной подготовки поверхности, очистка поверхности до опыта в некоторых случаях обязательна.

В работе [21] исследовано влияние введения бензоата натрия (NaBz) в электролит для ПЭО на коррозионное поведение сплава 6061 Al с ПЭО-покрытием. Анализ микроструктуры

покрытия показал, что введение в электролит NaVz позволяет обеспечить более высокую долю γ - Al_2O_3 по сравнению с исходным вариантом (Рис. 4). Кроме того, покрытие образца, обработанного в электролите NaVz, стало более плотным или компактным, что привело к лучшей коррозионной стойкости, чем покрытие без NaVz. Электрохимическими исследованиями показано, что слой покрытия, сформированный в электролите с NaVz, обладает более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с покрытием без NaVz. Коррозионное поведение образца с ПЭО-покрытием объяснено с использованием импеданса (эквивалентной схемы).

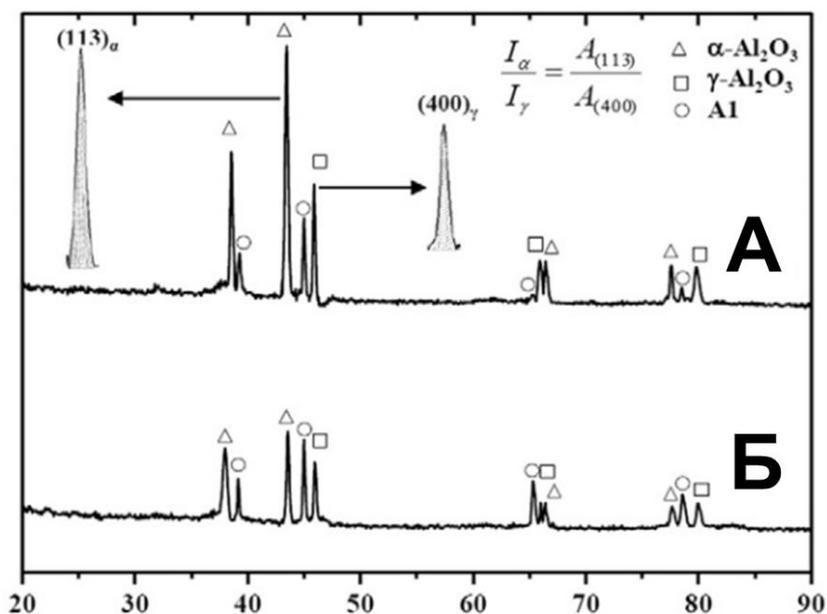


Рисунок 4. Дифрактограмма поверхности сплава 6061 с покрытием:
(а) – электролит с NaVz; (б) – стандартный электролит.

Следует отметить, что речь в данной статье идет об изучении электрохимического поведения сплава с покрытием, но никак не о коррозионной стойкости или коррозионном поведении. Коррозионная стойкость для одинаковых образцов и растворов в принципе должна коррелировать с результатами электрохимических измерений, однако на основании проведенных исследований можно лишь с определенной степенью вероятности сравнивать коррозионную стойкость для различных образцов. Отдельным вопросом является выделение тех или иных параметров на поляризационной кривой или импедансной спектроскопии, ответственных за коррозионную стойкость.

В работе [22] были исследованы процессы формирования композитного керамического покрытия на магниевом сплаве AM50, полученного плазменным электролитическим окислением в растворе K_2ZrF_6 . Результаты исследований показывают, что покрытие, сформированное на сплаве Mg, в основном состоит из MgO и MgF_2 . Когда приложенное напряжение ниже, чем напряжение искрообразования, оксиды циркония начинают осаждаться на подложке Mg. Коррозионная стойкость покрытия увеличивается с увеличением приложенного в процессе получения покрытия напряжения.

В работе [23] исследовано влияние добавок в электролит для ПЭО-частиц с различной температурой плавления на микроструктуру, фазовый состав и свойства ПЭО-покрытия. ПЭО-покрытия производились на сплаве AM50 из щелочного электролита на основе фосфатов с добавлением и без добавления микрочастиц глины, SiO_2 , Si_3Ni_4 и SiC. Применение частиц способствует формированию плотного слоя и повышению коррозионной стойкости и износостойкости. Добавление частиц SiO_2 и Si_3Ni_4 может улучшить износостойкость ПЭО-покрытия, в то время как на коррозионные характеристики покрытия незначительно влияют инертно включенные частицы.

В работе [24] проведена поверхностная обработка ПЭО-покрытий, полученных на Mg в растворах нитрата церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и бензотриазола (БТА). Установлено, что микропоры на поверхности покрытия могут быть эффективно герметизированы после погружения в $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, тогда как БТА не показал значительное влияние на микроструктуру покрытия (Рис. 5).

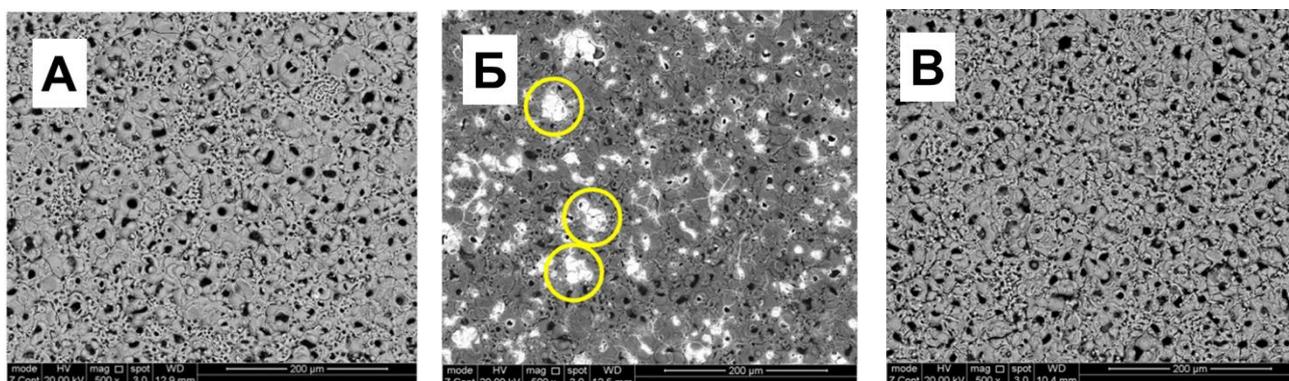


Рисунок 5. Морфология покрытия: (а) – исходный электролит; (б) – обработка в растворе $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$; (в) – обработка в растворе БТА.

Согласно полученным результатам электрохимических исследований, послеоперационная обработка имплантата $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ показала лучший эффект для повышения коррозионной стойкости ПЭО покрытия по сравнению с последующей обработкой в БТА способом погружения. Нерастворимые Се-содержащие соединения могут обеспечить как «уплотняющий» эффект, так и непрерывную долгосрочную защиту покрытия ПЭО- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. В то же время, БТА обеспечивает только кратковременное улучшение коррозионной стойкости из-за адсорбции на поверхности покрытия. БТА адсорбируется в порах, ингибируя анодную реакцию в процессе коррозии. Соединения на основе Се осаждаются в поры, ингибируя катодную реакцию. Недостаточная эффективность бензотриазола может быть связана с тем, что в сквозных порах покрытия поверхность сильно окислена, и БТА не может адсорбироваться в полной степени на поверхности.

Данное покрытие можно условно отнести как к коррозионностойким, так и биотехнологичным или медицинским.

В работе [28] проведены сравнительные исследования ПЭО-покрытия, сформированного на образцах из сплава 7075 в электролите с добавкой K_2ZrF_6 . Результаты показали, что добавка K_2ZrF_6 позволяет получить наноструктурированные покрытия из оксида алюминия-циркония толщиной 10–30 мкм и шероховатостью 0,4–2,35 мкм в зависимости от времени обработки. Покрытия содержат высокотемпературные фазы оксида алюминия и циркония (тетрагональный диоксид циркония и α -оксид алюминия). Было обнаружено, что обработка в течение 300 секунд дает самый компактный слой с низкой поверхностной пористостью (0,69 %) и толщиной 26 мкм. Было обнаружено, что такое покрытие снижает скорость коррозии на 2,5 порядка по сравнению с непокрытой подложкой, что объясняется барьерным эффектом плотного слоя и наличием тетрагонального диоксида циркония.

Авторы сделали вывод о повышении коррозионной стойкости на основании поляризационных кривых. Следует отметить, что по поляризационным кривым невозможно судить о конкретном изменении скорости коррозии, в частности, более чем на 2,5 порядка. Можно лишь провести качественное сравнение, то есть предполагать уменьшение или увеличение скорости коррозии в том или ином случае.

В работе [29] алюминиевый сплав LY12 был обработан ПЭО-способом в фосфатном электролите при концентрациях 0, 2, 4, 5, 6, 8 г/л аммония гидрат оксалата железа (III) ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{FeN}_3\text{O}_{12} \times 3\text{H}_2\text{O}$). Наибольшая твердость наблюдалась у образца, полученного в растворе 8г/л $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{FeN}_3\text{O}_{12} \times 3\text{H}_2\text{O}$. После 1800 часов испытаний наилучшую коррозионную стойкость имел образец покрытия, сформированного при 5 г/л аммония гидрат оксалата железа (III).

В работе [30] сформированы покрытия в трех электролитах (№ 1 – 30 г/л КОН + 50 г/л Na_2SiO_3 ; № 2 – 15 г/л Na_3PO_4 ; № 3 – 60 г/л Na_2HPO_4). В результате проведенных работ установлено, что для достижения наиболее оптимальных антикоррозионных свойств покрытий необходимо использовать электролит КОН+ Na_2SiO_3 при плотности тока 40 А/дм², соотношении $I_k/I_a = 1,2$ и времени обработки 10 минут. Полученное покрытие обладает высокой износостойкостью и большей толщиной покрытия, что говорит о возможности его применения в условиях абразивного коррозионного разрушения.

В работе [31] использован силикатно-фосфатный электролит для ПЭО-обработки литейного магниевых сплава МЛ5. В качестве ингибитора коррозии был применён тринатрийфосфат, введенный в электролит для ПЭО. В результате обнаружен эффект повышения коррозионной стойкости образцов с данным покрытием по сравнению с таковыми без тринатрийфосфата в камере соляного тумана. Данный эффект объяснен заполнением сквозных пор покрытия фосфатами из электролита.

Множество патентов защищают составы электролита и технологические параметры процесса ПЭО [32]. В качестве примера в работе [33] получен патент на способ обработки методом ПЭО в режиме постоянного тока в комбинированном электролите, содержащем 80–120 г/л силиката натрия, 2–10 г/л хромата натрия и 2–10 г/л гидроксида натрия, продолжительностью 10–90 мин при плотности тока 5–25 А/дм² и напряжении 120–500 В. Установлено, что введение хромата натрия в электролит для ПЭО увеличивает коррозионную стойкость изделий.

Исследования фотокаталитических и каталитических свойств покрытий

Метод ПЭО может быть использован для синтеза высокотемпературных оксидных структур, применяемых в катализе. Особенно интересна технология ПЭО для получения сложных вольфрамсодержащих каталитически активных оксидных слоев. В работе [34] вольфрамсодержащие легированные покрытия $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ получены плазменным электролитическим окислением алюминиевой подложки в базовом электролите (0,1 М борной кислоты + 0,05 М буракс + 2 г/л ZnO) с добавлением различных концентраций $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Результаты рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали, что сформированные покрытия состоят из альфа- и гамма-фазы Al_2O_3 , ZnO , металлического вольфрама и WO_3 . Установлено, что включенный вольфрам не оказывает никакого влияния на спектры поглощения покрытий $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, которые показали неизменную полосу края около 385 нм. Фотокаталитическая активность нелегированных и легированных вольфрамом покрытий $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ оценивали путем фотодеградации метилового оранжевого цвета. Фотокаталитическая активность покрытых вольфрамом покрытий $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ выше, чем у нелегированных покрытий $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$; лучшая фотокаталитическая активность приписывается покрытиям, образованным в базовом электролите с добавлением 0,3 г/л $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вольфрам в покрытиях $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ действует как ловушка заряда, что снижает скорость рекомбинации сгенерированных электронно-дырочных пар. Результаты измерений фотолюминесценции согласуются с фотокаталитической активностью. Снижающаяся интенсивность фотолюминесценции соответствует увеличению фотокаталитической активности покрытий, что указывает на более медленную рекомбинацию электронно-дырочных пар.

Работа [35] направлена на производство покрытий TiO_2 с чистой анатазной фазой и относительно большими удельными поверхностями для повышения фотокаталитических свойств. Плазменное электролитическое окисление (ПЭО) в импульсном энергетическом режиме в диапазоне 200–400В использовали для получения покрытий TiO_2 на поверхности гибких фольг Ti в экологически чистых щелочных электролитах (0,04–0,02 М $(\text{NaPO}_3)_6$ + 0,13М NaOH). Добавление $(\text{NaPO}_3)_6$ в электролит NaOH приводит к образованию только анатаза и изменению морфологии поверхности (Рис. 6).

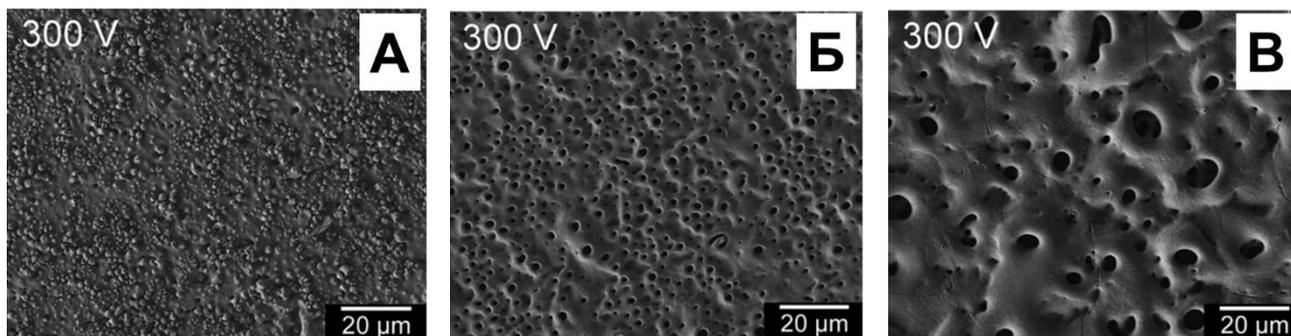


Рисунок 6. Морфология ПЭО-покрытия на титановой фольге:
 (а) – исходный электролит; (б) – электролит 0,02 М $(\text{Na}(\text{PO}_3)_6)$ + 0,13М NaOH;
 (в) – электролит 0,04 М $(\text{Na}(\text{PO}_3)_6)$ + 0,13М NaOH).

Предполагается, что диссоциация $(\text{NaPO}_3)_6$ в электролите замедлит превращение в термодинамически стабильный рутил TiO_2 и, таким образом, даст только метастабильный анатаз. С оптимизированной концентрацией $(\text{NaPO}_3)_6$ в щелочных электролитах достигнута наибольшая фотокаталитическая активность для покрытий TiO_2 . Максимальное содержание анатаза в ПЭО-покрытии получено при 400 В в электролите состава 0,13М NaOH и 0,02М $(\text{NaPO}_3)_6$. Данное покрытие, состоящее из анатаза с относительно большими удельными площадями поверхности, имеет большой потенциал фотокаталитических приложений. Проведена фотокаталитическая деструкция метиленового синего. Наблюдалась положительная корреляция констант скорости с относительными пиковыми интенсивностями анатаза. Это вполне обоснованно, так как анатаз проявляет наибольшую фотокаталитическую активность.

В работе [36] методом ПЭО были получены пористые слои оксида титана (анатаз и рутил), химически и структурно пригодные для фотокаталитического применения. Исследования методами растровой электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии показали, что размер пор и шероховатость поверхности слоев увеличиваются с ростом приложенного напряжения и концентрации электролита. Кроме того, фотокаталитические характеристики слоев, сформированных при средних напряжениях, были значительно выше, чем у слоев, полученных при других напряжениях.

В исследовании [37] использован метод ПЭО для выращивания пористых слоев TiO_2 . Композиционные исследования, проведенные методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), показали, что сформированные оксидные слои состоят главным образом из анатазной фазы (Рис. 7). Небольшое количество рутильной фазы было обнаружено в покрытиях, полученных при высоких напряжениях (500 В).

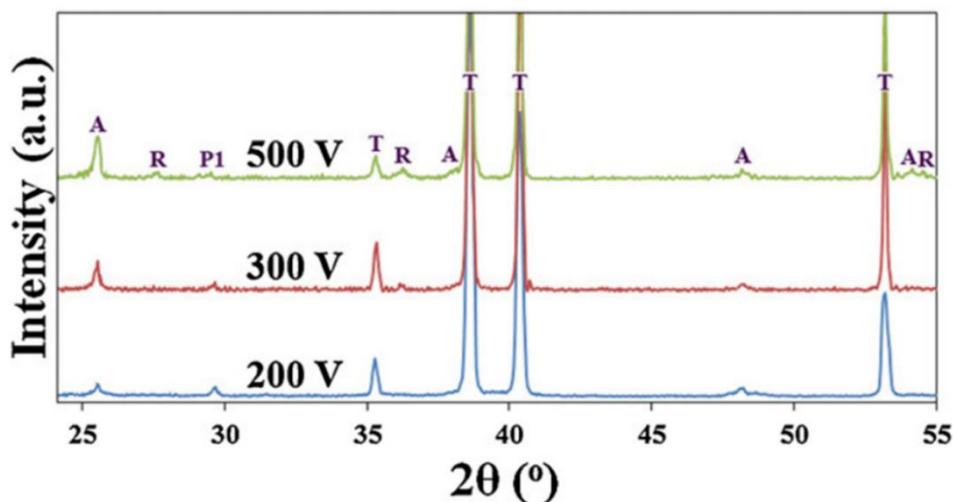


Рисунок 7. Дифрактограмма поверхности с ПЭО-покрытием.

Учитывая лучше спектры рентгеновской дифракции, средний размер кристалла анатаза определен как 67,8 нм для чистых слоев TiO_2 и 21,5 нм для TiO_2 с серебром. Красное смещение наблюдали на крае поглощения слоев, когда Ag вводили в решетку диоксида титана, что приводило к ответу видимого света. Сравнение константы скорости фотокаталитической реакции для чистого и легированного серебром диоксида титана показало, что легированные слои обладают более благоприятным потенциалом для разложения загрязняющих веществ в водной фазе под ультрафиолетовым и видимым светом. Кроме того, легированные слои были полезны для разложения загрязняющих веществ в газовой фазе под ультрафиолетовым светом.

В работе [38] изучена каталитическая активность марганецсодержащих слоев, сформированных анодно-искровым осаждением. Mn, Ce, Zr-содержащие покрытия на поверхности титана показали сопоставимую с промышленным катализатором активность в разложении нафталина. Получены марганецсодержащие ПЭО-слои на поверхности титана, катализирующие окисление CO выше 200 °C. Электролит для ПЭО – ЭДТА и этилацетат марганца $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

В работе [39] получены и изучены никель-медные оксидные катализаторы CO на титановой основе. Введение жидкого стекла (ЖС) в электролит ПЭО повышает содержание марганца в покрытии, но снижает каталитическую активность покрытия до 11 %. Кобальт, никель и медь являются наиболее активными катализаторами окисления CO и углеводов. Из суспензии можно формировать покрытия, содержащие до 40 % Co (масс.). Покрытия, полученные в растворе 0,1 моль/л ЖС, 20 г/л NiO и анионных ПАВ ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{TNaO}_4\text{S}$, $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NaO}_2$), позволяют повысить содержание никеля в покрытии и увеличить каталитическую активность покрытий до 70–77% с добавками олеата натрия (конверсия CO-CO₂ при 500 °C).

Перспективные ПЭО-покрытия для медбиотехнологий

Исходя из количества публикаций за последние годы, одним из перспективных направлений развития процесса ПЭО является формирование медико-биологических покрытий на имплантатах из цветных металлов. Особое внимание уделено ПЭО покрытиям на магниевых сплавах, позволяющим контролировать скорость коррозии в соответствии со скоростью заживления костей.

В работе [40] ПЭО-покрытия получены в силикатно-фторидном электролите. По результатам электрохимических исследований установлено, что наибольшие анодные токи получены в растворе 0,9 мас.% NaCl из-за растворения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ под действием Cl^- иона. Относительное уменьшение плотности токов в фосфатно-солевом буфере может быть обусловлено наличием нерастворимого фосфата, который может замедлять растворение магния. Молекула альбумина в основном содержит аминокислоту, которая состоит из аминогруппы (NH_2), карбоксильной группы (COOH), центральной C и боковой цепи. Более того, альбумин может действовать как ингибитор; его адсорбция препятствовала дальнейшему растворению покрытия и увеличивала сопротивление за счет синергетического эффекта адсорбции белка и осаждения нерастворимых солей. Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии доказали адсорбцию альбумина на поверхности ПЭО-покрытия. Измерения методом импеданса показали, что поляризационное сопротивление (R_p) ПЭО-покрытия в четырех видах жидкостей возрастает в ряду $\text{NaCl} < \text{PBS} < \text{NaCl} + \text{Alb} < \text{PBS} + \text{Alb}$.

На основании полученных данных авторами сделан вывод о коррозионной стойкости, которая должна возрастать в данном ряду.

Роль поверхности биоматериалов в контроле межфазных биологических событий, ведущих к интеграции имплантатов, имеет ключевое значение. В работе [41] исследовано влияние NiTi-поверхностей, обработанных ПЭО, на эндотелиальные клетки пупочной вены человека (HUVEC). Полученные данные показывают, что обработанный ПЭО NiTi с микропористой морфологией и оксидной химией поверхности поддерживает жизнеспособность и распро-

странение HUVEC. Многочисленные тонкие филоподии свидетельствуют о прикреплении микропористых поверхностных клеток. Кроме того, клаудин-5 и окклюдин были усилены, а экспрессия сосудистого эндотелиально-кадгерина не была подавлена на обработанном ПЭО NiTi относительно эталонных электрополированных поверхностей. Результаты этого исследования показали, что новые поверхности NiTi могут быть разработаны с использованием процесса ПЭО, который может быть полезен для лечения атеросклероза.

В работе [42] исследована проблема использования биodeградируемых сплавов магния (Mg). Чтобы создать прочную связь с костью и предотвратить воспаление, эти имплантаты должны иметь высокую коррозионную стойкость в физиологической среде. В этом исследовании слой оксида графена (ОГ) был получен на ПЭО-покрытии сплава AZ91Mg методом электрофоретического осаждения (ЭФО). Микрофотографии полевой эмиссионной электронной микроскопии (FE-SEM) поверхности покрытия и поперечных сечений показали, что ПЭО-покрытие имеет пористую структуру, которая значительно изменилась после обработки ЭФО, а ее микропоры и микротрещины были запечатаны частицами (Рис. 8). Кроме того, результаты рентгеновской дифракции (XRD) и инфракрасной спектроскопии Фурье (FT-IR) подтвердили образование слоев ОГ на покрытии MgO после процесса ПЭО/ЭФО.

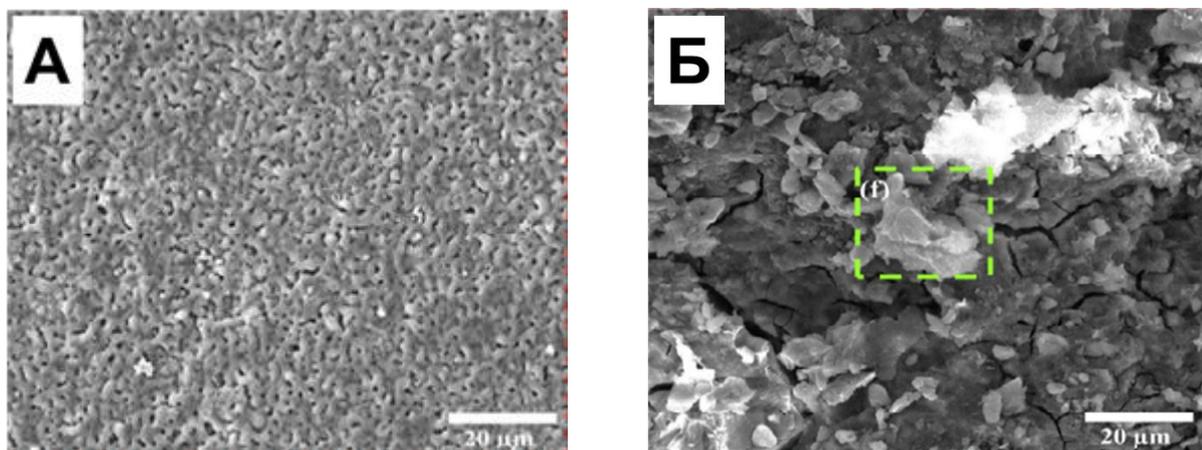


Рисунок 8. Морфология покрытия:

(а) – исходный электролит; (б) – ПЭО + электрофоретическое осаждение.

Потенциодинамические измерения в моделированном растворе тела (SBF) и анализ коэффициента тафеля показал, что плотность тока на поляризационных кривых покрытия MgO /GO уменьшилась в 56 и 708 раз по сравнению с ПЭО-покрытием и голый подложкой соответственно.

Научным коллективом [43] исследованы керамические покрытия на чистом магнии, полученные методом ПЭО при постоянной плотности тока. Покрытия были получены в базовом электролите, состоящем из KOH и Na₃PO₄, который был модифицирован либо путем замены KOH на Ca(OH)₂, либо путем добавления Ca(NO₃)₂ для достижения соотношения Ca/P в растворе, аналогичном соотношению гидроксиапатита. Покрытия, полученные в основном электролите и модифицированные кальцием, содержали Mg, O и P, в то время как последний не был обнаружен в покрытиях, полученных в модифицированном нитратом электролите. Покрытия из MgO, Mg₃(PO₄)₂ идентифицировали только в покрытиях, полученных в базовом электролите. Процесс коррозии образцов с покрытием в растворе SBF контролировался диффузией. ПЭО-покрытия, полученные в электролите, модифицированном кальцием при 40 и 50 мА/см², и те, которые изготовлены в нитратном электролите при 70 В/5 мин + 80 В/5 мин, показали превосходные характеристики коррозии в SBF по сравнению с продуктами, полученными в основном электролите и непокрытой подложкой.

В медицинских технологиях наряду с титаном нередко применяют ниобий. Он является β-стабилизирующим элементом в новом поколении низко модульных сплавов Ti. Как

и титан, он характеризуется хорошей химической стабильностью в физиологических условиях, однако он также страдает от недостатка биоактивности. В последние несколько десятилетий плазменное электролитическое окисление (ПЭО) использовалось для образования биоактивных интерфейсов на Ti и его сплавах, что способствовало росту кости. Однако мало внимания было уделено ПЭО-обработке чистого ниобия.

В работе [44] описывается процесс образования оксидных покрытий на Nb из растворов $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ с добавлением солей $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ или $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Установлено, что покрытия имеют трехслойную структуру, а их толщина варьируется от 2,45 до 120 мкм. Покрытия, сформированные при более низких напряжениях (200 В) в более концентрированных ПЭО-растворах, были более устойчивыми, а более высокое напряжение (300–400 В) при обработке в менее концентрированном растворе положительно влияло на коррозионную стойкость модифицированной поверхности ниобия.

Работа [45] направлена на количественное определение влияния напряжения и состава электролита при ПЭО на поверхностные свойства полученных оксидных покрытий на тантале. Первый шаг состоял из гальваностатического анодирования (150 mA /cm^2) заготовки тантала до нескольких предельных напряжений (200, 300, 400 и 500 В). После достижения предельного напряжения процесс переключился на управление напряжением, что привело к постепенному уменьшению плотности анодного тока. Возрастающее напряжение анодирования привело к образованию более толстых покрытий с большими порами и в большей степени обогащенных видами электролитов. Растворы, содержащие HCOO - и CH_3COO -ионы, вызывали образование покрытий, которые были слегка гидрофобными (с высоким углом контакта). В случае образцов, анодированных до 500В, наблюдались рассеянные кристаллические отложения. Биоактивные фазы, такие как гидроксипатит, были обнаружены в обработанных оксидных покрытиях методами РСА и РФЭС.

Для имплантатов из титана предложена обработка способом ПЭО [46, 47] и дальнейшее наполнение оксидного покрытия гидроксипатитом $(\text{ГА})\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ для лучшего приживания тканей. Получены ПЭО покрытия на титане и цирконии [48] для имплантатов в растворе 20–30% H_3PO_4 , ГА- $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)60 \text{ г/л}$ и $\text{CaCO}_3 90 \text{ г/л}$ в анодном потенциостатическом режиме 10 мин для титана и 5 мин для циркония. Длительность импульса 100 мкс, 50 Гц, для титана – 150–400 В, для циркония – 150–300 В. Микродуговое покрытие состоит из беспористого оксидного слоя и верхнего пористого кальций-фосфатного слоя, представляющего из себя сферолиты, сфероидальные образования, имеющие поры.

Одной из новых перспективных добавок в электролиты ПЭО является оксид графена. Магний и его сплавы, как известно, при высокой механической прочности обладают крайне низкой коррозионной стойкостью. В работе [49] установлено, что введение оксида графена в ПЭО-электролит для обработки сплава AZ31 (основа Mg, остальное 2,95 мас. % Al, 0,97 мас. % Zn) снижает размеры пор и гидрофобизирует поверхность, повышая коррозионную стойкость магниевых сплавов. Это необходимо для регулирования скорости разложения так называемого биodeградируемого сплава, который служит определённое время как шина для заживления перелома и далее разлагается, что исключает вторую операцию по извлечению. Аналогичное исследование было проведено в работе [50].

Титан обладает высокой коррозионной стойкостью, однако, при механическом износе в коррозионно активной среде, такой как человеческая ткань, его коррозионная стойкость может падать. В этом плане повышение износостойкости поверхности за счёт нанесения на неё ПЭО-покрытия при одновременном снижении сквозной пористости и заполнении пор оксидом графена может расширить сферы применения титана и его сплавов в медицине. Это подтверждено в работе [51], где исследовано влияние добавок оксида графена в электролит ПЭО для обработки титанового сплава Ti-6Al-4V.

Выводы

Наибольший интерес в последнее время вызывают ПЭО-покрытия, полученные на магнии. На второе и третье места можно поставить титан и «традиционный» алюминий. Особенно следует отметить изыскание возможности практического использования ПЭО-покрытий на титане и особенно магнии в медицинских целях, например, на вживляемых протезах, как постоянных, так и временных с целью скорейшего заживления переломов.

Установлено положительное влияние обработки ПЭО-покрытий ингибиторами, в частности бензотриазолом, с целью повышения коррозионной стойкости. Перспективными представляются работы по исследованию таких свойств ПЭО- или МДО-покрытий, как фотокаталитические, биоактивные (обеззараживающие), каталитические и др., расширяющие возможности практического использования покрытий.

Литература:

1. Марков Г.А., Миронова Н.К., Потапова О.Г., Татарчук В.В. Структура анодных пленок при микродуговом оксидировании алюминия // Известия АН СССР. Неорганические материалы, 1983. Т. 19. №7. С. 1110-1113 [G.A. Markov, N.K. Mironova, O.G. Potapova, V.V. Tatarchuk, Structure of anodic films during the microarc oxidation of aluminum // Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskiye Materialy, 1983. Vol. 19. No. 7. P. 1110-1113 (in Russian)].
2. Руднев В.С., Гордиенко П.С., Курносова А.Г. Влияние электролита на результат микродугового оксидирования алюминиевых сплавов // Защита металлов, 1991. Т. 27. №1. С. 106-110 [V.S. Rudnev, P.S. Gordienko, A.G. Kurnosova, Effect of electrolyte on the result of microarc oxidation of Al alloys // Zatschita Metallov, 1991. Vol. 27. No. 1. P. 106-110 (in Russian)].
3. Тимошенко А.В., Опара Б.К., Ковалев А.В. Микродуговое оксидирование сплава Д16Т на переменном токе в щелочном электролите // Защита металлов, 1991. Т. 27. №3. С. 417-424 [A.V. Timoshenko, B.K. Opara, A.V. Kovalev, Microarc oxidation of the D16T alloy using alternate current in an alkaline electrolyte // Zatschita Metallov, 1991. Vol. 27. No. 3. P. 417-424 (in Russian)].
4. Гордиенко П.С., Гнеденков С.В. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов. Владивосток: Дальнаука, 1997. 186 с. [P.S. Gordienko, S.V. Gnedenkov, Microarc Oxidation of Titanium and Its Alloys. Vladivostok: Dalnauka, 1997. 186 p. (in Russian)].
5. Song X., Lu J., Yin X., Jiang J., Wang J. The effect of pulse frequency on the electrochemical properties of micro arc coating formed on magnesium alloy // Journal of Magnesium and Alloys, 2013. Vol. 1. P. 318-322.
6. Саакян Л.С., Ефремов А.П., Эпельфельд А.В. Повышение долговечности деталей газоперерабатывающего и газопромышленного оборудования защитными покрытиями // Физико-химическая механика материалов, 1986. Т. 22. № 6. С. 92-94 [L.S. Saakiyan, A.P. Efremov, A.V. Epelfeld, Increasing the life of the parts of gas processing and gas-field equipment using protective coatings // Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov, 1986. Vol. 22. No. 6. P. 92-94 (in Russian)].
7. Федоров В.А., Великосельская Н.Д. Физико-механические характеристики упрочненного поверхностного слоя на сплавах алюминия, получаемого при микродуговом оксидировании // Физика и химия обработки материалов, 1990. №4. С. 57-62 [V.A. Fedorov, N.D. Velokoselskaya, Physico-mechanical characteristics of the strengthened surface layer on Al alloys produced during microarc oxidation // Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov, 1990. No. 4. P. 57-62 (in Russian)].
8. Кузин Я.С., Фомина М.А., Козлов И.А., Кутырев А.Е. Особенности формирования плазменного электролитического оксидного покрытия на алюминиевом сплаве системы Al-Cu-Mg-Li // В сборнике: Современные достижения в области создания перспективных легких сплавов и покрытий для авиационной и космической техники. Сборник докладов всероссийской научно-технической конференции. Москва, 2021, с. 254-273 [Kuzin Ya.S., M.A. Fomina, I.A. Kozlov, A.E. Kutuyev, Features of the formation of a plasma electrolytic oxide coating on an Al-Cu-Mg-Li aluminum alloy // In: Current Achievements in the Design of Advanced Light Alloys and Coatings for

Aeronautical and Space Engineering. Proceedings of the All-Russian Scientific and Technical Conference. Moscow, 2021, p. 254-273 (in Russian)].

9. Кузин Я.С., Волков И.А., Козлов И.А. Особенности формирования ПЭО-покрытий и перспективы применения их в авиационной технике // В сборнике: Климат-2021: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы. Материалы VI Всероссийской научно-технической конференции. Москва, 2021, с. 193-212 [Ya.S. Kuzin, I.A. Volkov, I.A. Kozlov, Features of the formation of PEO coatings and prospects of their application in aeronautical engineering // In: Climate-2021: Modern Approaches to the Evaluation of the Effect of External Factors on Materials and Complex Technical Systems. Proceedings of the VI All-Russian Scientific and Technical Conference. Moscow, 2021, p. 193-212 (in Russian)].

10. Гнеденков С.В., Сидорова М.В., Синебрюхов С.Л., Антипов В.В., Бузник В.М., Волкова Е.Ф., Сергиенко В.И. Структура и свойства покрытий, полученных методом плазменного электролитического оксидирования на авиационных магниевых сплавах // Авиационные материалы и технологии, 2013. № S2. С. 36-45 [S.V. Gnedenkov, M.V. Sidorova, S.L. Sinebryukhov, V.V. Antipov, V.M. Buznik, E.F. Volkova, V.I. Sergienko, Structure and properties of coatings manufactured on aviation magnesium alloys by plasma electrolytic oxidation method // Aviation Materials and Technologies, 2013. № S2. P. 36-45].

11. Xiaopeng Lu, Marta Mohedano, Carsten Blawert, Endzhe Matykina, Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review // Surface and Coatings Technology, 2016. Vol. 307. P. 1165-1182.

12. Козлов И.А., Виноградов С.С., Тарасова К.Г., Кулюшина Н.В., Манченко В.А. Плазменное электролитическое оксидирование магниевых сплавов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 1. С. 23-36. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-23-36 [I.A. Kozlov, S.S. Vinogradov, K.G. Tarasova, N.V. Kulyushina, V.A. Manchenko, Plasma electrolytic oxidation of magnesium alloys (review) // Aviation Materials and Technologies. 2019. No. 1. P. 23-36 (in Russian). DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-23-36].

13. Кузин Я.С., Козлов И.А., Сибилева С.В., Фомина М.А. Исследование влияния компонентного состава электролитов ПЭО на их стабильность и свойства покрытий // Труды ВИ-АМ. 2020. № 11 (93). С. 102-112 [Ya.S. Kuzin, I.A. Kozlov, S.V. Sibileva, M.A. Fomina, Investigation of the influence of component composition of PEO electrolytes on their stability and coating properties // Proceedings of VIAM. 2020. No. 11 (93). С. 102-112 (in Russian)].

14. Бузник В.М., Каблов Е.Н., Кошурина А.А. Материалы для сложных технических устройств арктического применения // Научно-технические проблемы освоения Арктики. М.: Наука. 2015. С. 275-285 [V.M. Buznik, E.N. Kablov, A.A. Koshurina, Materials for complex technical devices for Arctic application // In: Scientific and Technical Problems of the Exploration of the Arctic. Moscow: Nauka. 2015. P. 275-285 (in Russian)].

15. Владимиров Б.В. Микродуговое оксидирование магниевых сплавов (обзор) // Электронная обработка материалов, 2014. Т. 50. № 3. С. 1-38 [B.V. Vladimirov, Microarc oxidation of Mg alloys // Elektronnaya Obrabotka Materialov, 2014. Vol. 50. No. 3. P. 1-38 (in Russian)].

16. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // Авиационные материалы и технологии, 2015. №2. С. 76-87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87 [E.N. Kablov, O.V. Startsev, I.M. Medvedev, Review of international experience on corrosion and corrosion protection // Aviation Materials and Technologies, 2015. No. 2. P. 76-87 (in Russian). DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87]

17. Синебрюхов С.Л., Гнеденков А.С., Машталяр Д.В., Гнеденков С.В. Локальная коррозия сплава МА8 с ингибиторсодержащим композиционным покрытием на поверхности: кинетика, механизм и защита // Цветные металлы, 2015. №7. С. 49-54 [S.L. Sinebryukhov, A.S. Gnedenkov, D.V. Mashtalyar, S.V. Gnedenkov, Isolated corrosion of MA8 alloy with inhibitor-containing composite coating on the surface: kinetics, mechanism and protection // Tsvetnye Metally, 2015. No. 7. P. 49-54 (in Russian)].

18. Каблов Е.Н., Старцев О.В. Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*, 2015. №4 (37). С. 38-52. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-38-52 [E.N. Kablov, O.V. Startsev, The basic and applied research in the field of corrosion and ageing of materials in natural environments (review) // *Aviation Materials and Technologies*, 2015. No. 4 (37). P. 38-52 (in Russian). DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-38-52]
19. Козлова Л.С., Сибилева С.В., Чесноков Д.В., Кутырев А.Е. Ингибиторы коррозии (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*, 2015. №2. С. 67-75. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-67-75 [L.S. Kozlova, S.V. Sibileva, D.V. Chesnokov, A.E. Kutuyrev, Corrosion inhibitors (review) // *Aviation Materials and Technologies*, 2015. No. 2. P. 67-75 (in Russian). DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-67-75]
20. Синебрюхов С.Л., Гнеденков А.С., Машталяр Д.В., Гнеденков С.В. Защитные свойства ингибиторсодержащих композиционных покрытий на сплаве магния // *Цветные металлы*, 2015. №4. С. 33-38 [S.L. Sinebryukhov, A.S. Gnedenkov, D.V. Mashtalyar, S.V. Gnedenkov, Protection properties of inhibitor-containing composite coatings on magnesium alloy // *Tsvetnye Metally*, 2015. No. 4. P. 33-38 (in Russian)].
21. Гнеденков С.В., Егоркин В.С., Синебрюхов С.Л., Вялый И.Е. Электрохимические свойства оксидных покрытий на алюминиевом сплаве АМг3, обработанных раствором гидрофобного агента // *Цветные металлы*, 2015. №8. С. 55-60 [S.V. Gnedenkov, V.S. Egorkin, S.L. Sinebryukhov, I.E. Vyalyu. Electrochemical properties of oxide coatings on AMg3 (AMg3) aluminium alloy, treated with hydrophobic agent solution // *Tsvetnye Metally*, 2015. No. 8. P. 55-60 (in Russian)].
22. M. Kaseem, M.P. Kamil, Y.G. Ko, Electrochemical response of MoO₂-Al₂O₃ oxide films via plasma electrolytic oxidation // *Surface and Coating Technology*, 2017. № 322. P. 163-167.
23. Новиков В.В., Зоренко Д.А. Исследование факторов возникновения коррозии при микродуговом оксидировании алюминия и его сплавов // *Механика и физика процессов на поверхности и в контакте твердых тел, деталей технологического и энергетического оборудования*. 2005. № 1. С. 74 -75 [V.V. Novikov, D.A. Zorenko, Study of the factors of corrosion emergence during the microarc oxidation of Al and its alloys // In: *Mechanics and Physics of Processes on the Surface and in the Contact of Solid Bodies, Parts of Processing and Power Equipment*. 2005. No. 1. P. 74 -75 (in Russian)].
24. Kaseem M., Kamil M.P., Kwon J.H., Ko Y.G. Effect of sodium benzoate on corrosion behavior of 6061 Al alloy processed by plasma electrolytic oxidation // *Surface and Coating Technology*, 2015. № 283. P. 268-273.
25. Feng Liu, Da-yong Shan, Ying-wei Song, En-hou Han, Formation process of composite plasma electrolytic oxidation coating containing zirconium oxides on AM50 magnesium alloy // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2011. № 21. P. 943-948.
26. Xiaopeng Lu, Carsten Blawert, Karl Ulrich Kainer, Tao Zhang, Fuhui Wang, Mikhail Zheludkevich, Influence of particle additions on corrosion and wear resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy // *Surface and coating Technology*. 2018, № 352, P. 1-14.
27. Sun M., Matthews A., Yerokhin A. Plasma electrolytic oxidation coatings on cp-Mg with cerium nitrate and benzotriazole immersion post-treatments // *Surface and Coating Technology*, 2018. № 344. P. 330-341.
28. Nastaran Barati, Aleksey Yerokhin, Farhad Golestanifard, Saeid Rastegari, Efstathios I. Meletis. Alumina-zirconia coatings produced by Plasma Electrolytic Oxidation on Al alloy for corrosion resistance improvement // *Journal of Alloys and Compounds*, 2017. Vol. 724. P. 435-442.
29. S. Ji, Y. Weng, Z. Wu, Z. Ma, X. Tian, R.K.Y. Fu, H. Lin, G. Wu, P.K. Chu, F. Pan, Excellent corrosion resistance of P and Fe modified micro-arc oxidation coating on Al alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, №710, P. 452-459.
30. Алякрецкий Р.В., Раводина Д.В., Трушкина Т.В., Михеев А.Е., Гирн А.В. Исследования коррозионной стойкости защитных покрытий на титановых сплавах, полученных методом

микродугового оксидирования // Решетневские чтения, 2014, №1, С. 7-8 [R.V. Alyakretskiy, D.V. Ravodina, T.V. Trushkina, A.E. Mikheev, A.V. Girn, Study of the corrosion resistance of protective coatings on Ti alloys produced by microarc oxidation // In: Reshetnev's Readings, 2014, No. 1, P. 7-8 (in Russian)].

31. Козлов И.А., Виноградов С.С., Наприенко С.А. Структура и свойства ПЭО-покрытия, формируемого на сплаве МЛ5 в силикатно-фосфатном электролите // Коррозия: материалы, защита, 2017. №8. С. 35-41 [I.A. Kozlov, S.S. Vinogradov, S.A. Napriyenko, Structure and properties of PEO-coating formed on ML5 alloy in silicate-phosphate electrolyte // Korroziya: Materialy, Zashchita, 2017. No. 8. P. 35-41 (in Russian)].

32. Kozlov I.A., Vinogradov S.S., Duyunova V.A., Naprienko S.A., Manchenko V.A. Effect of the plasma electrolytic oxidation time of an ML10 alloy in a silicate-phosphate electrolyte on the structure and properties of the coating // Russian Metallurgy (Metally). 2020. Vol. 2020. No. 13. P. 1542-1549.

33. Способ получения покрытий: пат. 2238352 Рос. Федерация; опубл. 20.10.04 [Method for producing coatings: Russian Federation patent No. 2238352; publication date 20.10.2004 (in Russian)].

34. Stevan Stojadinović, Rastko Vasilčić, Nenad Radić, Nenad Tadić, Plamen Stefanov, Boško Grbić. The formation of tungsten doped Al₂O₃/ZnO coatings on aluminum by plasma electrolytic oxidation and their application in photocatalysis // Applied Surface Science. 2016, №377, P. 37-43.

35. Guan-Wei Lin, Jia-Shuang Chen, Wenjea Tseng, Fu-Hsing Lu, Formation of anatase TiO₂ coatings by plasma electrolytic oxidation for photocatalytic applications // Surface and Coating Technology. 2019, №357, P. 35-38.

36. R. Bayati, F. Golestani-Fard, A.Z. Moshfegh, How photocatalytic activity of the MAO-grown TiO₂ nano/micro-porous films is influenced by growth parameters // Applied Surface Science, 2010, №256, P. 4253-4259.

37. N. Salami, M.R. Bayati, F. Golestani-Fard, H.R. Zargar, UV and visible photodecomposition of organic pollutants over micro arc oxidized Ag-activated TiO₂ nanocrystalline layers // Materials Research Bulletin. 2012, №47, P. 1080-1088.

38. Васильева М.С., Руднев В.С., Кондриков Н.Б., Тырина Л.М., Решетарь А.А., Гордиенко П.С. Каталитическая активность марганецсодержащих слоев, сформированных анодно-искровым осаждением // Журнал прикладной химии, 2004. №2. Т. 77. С. 222-225 [M.S. Vasil'eva, V.S. Rudnev, N.B. Kondrikov, L.M. Tyrina, A.A. Reshetar', P.S. Gordienko, Catalytic activity of manganese-containing layers formed by anodic-spark deposition // Zhurnal Prikladnoi Khimii, 2004. No. 2. Vol. 77. P. 222-225 (in Russian)].

39. Васильева М.С., Руднев В.С., Скляренко О.Е., Тырина Л.М., Кондриков Н.Б. Никель-медные оксидные катализаторы окисления СО на титановой основе // Журнал общей химии, 2010. Т. 80. №8. С. 1247-1252 [M.S. Vasil'eva, V.S. Rudnev, O.E. Sklyarenko, L.M. Tyrina, N.B. Kondrikov, Ti-based nickel-copper oxide catalysts for CO oxidation // Zhurnal Obshchei Khimii, 2010. Vol. 80. No. 8. P. 1247-1252 (in Russian)].

40. Peng Wan, Xiao Lin, LiLi Tan, Lugee Li, WeiRong Li, Ke Yang, Influence of albumin and inorganic ions on electrochemical corrosion behavior of plasma electrolytic oxidation coated magnesium for surgical implants // Applied Surface Science. 2013, №282, P. 186-194.

41. Z. Huan, H. Yu, H. Li, M.S. Ruitter, J. Chang, I. Apachitei, J. Duszczuk, C.J.M. de Vries, L.E. Fratila-Apachitei, The effects of plasma electrolytically oxidized NiTi on in vitro endothelialization // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2016, № 141, P. 365-373.

42. Aidin Bordbar, Khiabani Sina, Rahimi Benyamin Yarmand, Masoud Mozafari, Electrophoretic deposition of graphene oxide on plasma electrolytic oxidized-magnesium implants for bone tissue engineering applications // Materials Today: Proceedings. 2018, №5, P. 15603-15612.

43. Y. Gao, A. Yerokhin, A. Matthew, DC plasma electrolytic oxidation of biodegradable cp-Mg: In-vitro corrosion studies // Surface and Coating Technology. 2013, №234, P. 132-142.

44. Maciej Sowa, Wojciech Simka, Electrochemical behavior of plasma electrolytically oxidized niobium in simulated physiological environment // *Surface and Coating Technology* 2018. №344, P. 121-131.
45. Sowa M., Woszczak M., Kazek-Kęsik A., Dercz G., Korotin D.M., Zhidkov I.S., Kurmaev E.Z., Cholakh S.O., Basiaga M., Simka W. Influence of process parameters on plasma electrolytic surface treatment of tantalum for biomedical applications// *Applied Surface Science*. 2017. V. 407, P. 52-63.
46. Абрамова Е.И., Ивасев С.С. Повышение коррозионной стойкости покрытия титана оксидными пленками // *Решетневские чтения*. 2015. №19. С. 442-443 [E.I. Abramova, S.S. Ivasev, Increasing the corrosion resistance of a titanium coating with oxide films // In: Reshetnev's Readings. 2015. No. 19. P. 442-443 (in Russian)].
47. Шашкина Г.А., Иванов М.Б., Легостаева Е.В., Шаркеев Ю.П., Колобов Ю.Р., Хлусов И.А., Поженко Н.С., Карлов А.В. Биокерамические покрытия с высоким содержанием кальция для медицины // *Физическая мезомеханика*, 2004. Т. 7. Спец. вып. Ч. 2. С. 123-126 [G.A. Shashkina, M.B. Ivanov, E.V. Legostaeva, Yu.P. Sharkeev, Yu.R. Kolobov, I.A. Khlusov, N.S. Pozhenko, A.V. Karlov, Bioceramic coatings with high Ca concentration for medicine // *Fizicheskaya Mezomekhanika*, 2004. Vol.7. Special Issue Part 2. P. 123-126 (in Russian)].
48. Легостаева Е.В., Шаркеев Ю.П., Эппле М., Примак О. Структура и свойства микродуговых кальций-фосфатных покрытий на поверхности сплавов титана и циркония // *Известия вузов. Физика*, 2013. № 10. С. 23-28 [E.V. Legostaeva, Yu.P. Sharkeev, M. Epple, O. Primak, Structure and properties of the microarc Ca phosphate coatings on the surface of Ti and Zr alloys // *Izvestiya vuzov. Fizika*, 2013. No. 10. P. 23-28 (in Russian)].
49. Esmaili S., Ahmadi T., Noorbakhsh A.A., Bakhsheshi-Rad H.R., Berto F. Коррозионное поведение и биосовместимость покрытий с оксидом графена, полученных методом микродугового оксидирования на магниевом сплаве // *Физическая мезомеханика*. 2022. №25. С. 122-138 [Esmaili S., Ahmadi T., Noorbakhsh A.A., Bakhsheshi-Rad H.R., Berto F. Corrosion behavior and biocompatibility of graphene oxide-plasma electrolytic oxidation coating on magnesium alloy // *Fizicheskaya Mezomekhanika*. 2022. Vol. 25. P. 122-138 (in Russian)].
50. Sampatirao H., Amruthaluru S., Chennampalli P., Lingamaneni R.K., Nagumothu R. Fabrication of ceramic coatings on the biodegradable ZM21 magnesium alloy by PEO coupled EPD followed by laser texturing process // *J. Magn. Alloys*. 2021. V. 9(3). P. 910-926.
51. Li T., Li L., Qi J., Chen F. Corrosion protection of Ti6Al4V by a composite coating with a plasma electrolytic oxidation layer and sol-gel layer filled with graphene oxide // *Progr. Organ. Coat*. 2020. V. 144. P. 105632.

Об авторах:

САВУШКИНА Светлана Вячеславовна, профессор кафедры «Технология производства двигателей летательных аппаратов», доктор технических наук (МАИ); sveta_049@mail.ru.

ГЕРАСИМОВ Дмитрий Михайлович, студент кафедры сварки, диагностики и специальной робототехники (МВТУ им. Баумана).

КАТАНОВ Максим Андреевич, аспирант кафедры «Технология производства двигателей летательных аппаратов» (МАИ); maxkatanov@yandex.ru.

ГЕРАСИМОВ Юрий Михайлович, магистрант кафедры ракетно-космических композитных конструкций, дипломированный бакалавр (МВТУ им. Баумана); yu.gerasimovv@gmail.com.

КОЗЛОВ Илья Андреевич, заместитель начальника научно-исследовательского отделения, кандидат технических наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ); admin@viam.ru.

Metadata:

Title: Modern trends in the development of a light alloy oxidation technology (inhibitors, catalysts, medical biotechnologies).

Author 1: Svetlana Vyacheslavovna Savushkina, Professor of the Department of Aircraft Engine Production Technology, Doctor of Technical Sciences (Moscow Aviation Institute); ORCID ID: 0000-0002-6620-9400, Web of Science Researcher ID: M-5080-2016, Scopus Author ID: 55607582700.

Author 2: Dmitry Mikhailovich Gerasimov, student at the Department of Welding, Diagnostics and Special Robotics (Bauman Moscow State Technical University).

Author 3: Maxim Andreevich Katanov, postgraduate student at the Department of Aircraft Engine Production Technology (Moscow Aviation Technologies).

Author 4: Ilya Andreevich Kozlov, Deputy Head of the Research Department, Candidate of Technical Sciences (National Research Center “Kurchatov Institute” – VIAM).

Author 5: Yuri Mikhailovich Gerasimov, Master's student at the Department of Rocket and Space Composite Structures, Bachelor's degree (Bauman Moscow State Technical University).

Abstract: Throughout the last century and the beginning of the current one, many technologies have been developed to modify the surface of metallic materials in order to improve their corrosion, mechanical and functional properties. Among the most advanced of these technologies is plasma electrolytic oxidation (PEO). This paper presents the results of a review of the scientific and practical achievements and trends in the field of the PEO of light alloys. The main attention is paid in the paper to the issues of the corrosion properties of materials, the photocatalytic and catalytic properties, as well as biotechnologies. It was found that in contrast to the initial stages of the development of the PEO technology, there is a decrease in interest in the processing of aluminum alloys aimed at producing their high insulation properties or wear resistance. The PEO technology is beginning to be considered not a replacement for traditional chemical and electrochemical methods of forming coatings on metallic materials, but rather a means of producing functional properties of the surface, which previously had no alternative. A striking example of this are implants made of magnesium alloys. The results of the works given in these paper confirm this. The use of PEO for magnesium and its alloys has recently been one of the main areas. Processing regimes are being improved, and various options for subsequent processing are being considered to produce high protective properties even in the presence of damage to the oxide layer, which was previously extremely difficult due to the chemical and electrochemical characteristics of this metal. The PEO technology is also beginning to be considered in narrower areas of engineering to provide photocatalytic and catalytic properties. Initially, the PEO technology of titanium alloys assumed producing high wear resistance and insulation properties, but as the study of the oxide structures obtained by the PEO method progressed, it was found that the formation of the TiO_2 coatings on flexible titanium foils provides a high photocatalytic activity of the surface. Based on the obtained information, the most effective and up-to-date ways of further development of the PEO technology are proposed.

Keywords: plasma electrolytic oxidation; coatings; corrosion protection; surface preparation; inhibitors.