

УДК 669.018:669.721.5

- Грешта В. Л. канд. техн. наук, професор, ректор Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, *e-mail: greshta@zp.edu.ua*, ORCID: 0000-0002-4589-6811
- Бриков М. М. д-р техн. наук, професор, професор кафедри «Інтегровані технології зварювання та моделювання конструкцій» Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, *e-mail: brykov@zp.edu.ua*, ORCID: 0000-0002-8158-1278
- Шаломєєв В. А. д-р техн. наук, професор, проректор з наукової роботи Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, *e-mail: shalomeev@zp.edu.ua*, ORCID: 0000-0002-6091-837X
- Павленко Д. В. д-р техн. наук, професор, завідувач кафедри технології авіаційних двигунів Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, *e-mail: dvp@zp.edu.ua*, ORCID: 0000-0001-6376-2879
- Ткач Д. В. канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри фізичного матеріалознавства Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, *e-mail: dvt@zp.edu.ua*, ORCID: 0000-0003-0851-1481
- Єфременко В. Г. д-р техн. наук, професор, завідувач кафедри фізики ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет», м. Маріуполь, Україна, *e-mail: efremenko\_v\_g@pstu.edu*, ORCID: 0000-0002-4537-6939
- Петришинець І. PhD, провідний дослідник, Інститут матеріалознавства Словацької академії наук, м. Кошице, Словаччина, *e-mail: ipetryshynets@imr.saske.sk*, ORCID: 0000-0001-8001-5349

## ОСОБЛИВОСТІ МІКРОДУГОВОГО ОКСИДУВАННЯ МАГНІЄВИХ СПЛАВІВ І КОРОЗІЙНОГО РУЙНУВАННЯ ОТРИМАНИХ ПОКРИТТІВ

**Мета роботи.** визначити особливості покриттів, які утворюються на магнієвих сплавах в процесі мікродугового оксидування (МДО) в електроліті з мінімальним вмістом базових компонентів розчину. Визначити напрями досліджень для забезпечення контрольованої розчинності магнієвих сплавів з МДО покриттям у корозійно-активному середовищі

**Методи дослідження.** Дослідження проводили на зразках зі сплаву МЛ5. МДО проводили з використанням змінного струму 380 В, 50 Гц і батареї конденсаторів регульованої ємності. Застосовували електроліт, що містив гідроксид калію і натрієве рідке скло. Випробування оброблених зразків на корозію проводили в водному 3% розчині NaCl. Поверхню зразків після МДО досліджували за допомогою оптичної і сканувальної електронної мікроскопії.

**Отримані результати.** Розглянуто результати досліджень в галузі МДО магнієвих сплавів. Показано, що застосування МДО покриттів є одним з перспективних напрямів розробки способів керування швидкістю розчинення виробів з магнієвих сплавів. Мінімізовано концентрацію реагентів в електроліті і час обробки. Встановлено, що обробку доцільно завершувати до фази інтенсивного іскроутворення. Початок процесу іскроутворення призводить до пошкодження бар'єрного шару мікродуговими розрядами, що знижує корозійну стійкість покриття.

**Наукова новизна.** Встановлено, що ступінь корозійного пошкодження є мінімальною для зразка, який оброблено впродовж 30 с. Отриманий результат може бути пояснено припиненням процесу МДО в момент, коли на першому етапі процесу вже утворилося щільне покриття, але ще не почався другий етап з утворенням мікродугових розрядів, які пошкоджують вже утворений оксидний шар.

**Практична цінність.** Результати дослідження слугуватимуть базою для подальшої роботи, спрямованої на створення виробів з магнієвих сплавів з керованим часом розчинення в корозійному середовищі. Це є особливо актуальним для виробів медичного призначення, а саме металофіксаторів для остеосинтезу з керованою швидкістю біологічної резорбції.

**Ключові слова:** магнієві сплави, мікродугове оксидування, оксид магнію, поверхневий шар, корозія.

### Вступ

Магнієві сплави широко застосовуються у машинобудуванні та інших галузях завдяки низці уніка-

льних характеристик, а саме: задовільна міцність у поєднанні із невеликою густиною на рівні високоміцних конструкційних пластмас; високі демпфуюча здатність, теплопровідність і теплоємність; добрі техно-

логічні, зокрема ливарні, властивості, придатність до різання і гарячої обробки тиском [1].

Основним недоліком сплавів на основі магнію є низька корозійна стійкість [2]. В корозійно-активних середовищах магнієві сплави без спеціальних заходів захисту швидко кородують, особливо у випадку електрохімічної корозії в гальванічних парах із іншими металами і сплавами. Електродний потенціал магнію дорівнює  $-2,37$  В, менше ніж у всіх інших металів, що застосовуються як конструкційні матеріали.

Однак висока корозійна активність магнію в певних випадках є практично корисною, наприклад, для виготовлення елементів електрохімічного захисту відповідальних конструкцій [3]. Також необхідно відзначити магнієві сплави як матеріал біорозчинних металофіксаторів для остеосинтезу. Застосування таких виробів в хірургії виключає проведення дуже травматичних повторних оперативних втручань для видалення металевих кріплень (пластини, стрижні тощо) після завершення процесу відновлення кісток [4].

Магній і продукти його корозії мають задовільну біосумісність. Відзначено позитивний вплив продуктів біодеградації магнію на остеогенез [4, 5]. Є відомості щодо локальної антибактеріальної дії магнієвих сплавів в області імплантата [4].

Покриття на магнієвих сплавах для остеосинтезу мають розчинятися з задалегідь визначеною швидкістю, зберігаючи функціональні властивості на період відновлення кісткової тканини [6]. Таким чином, необхідність забезпечення регульованої швидкості корозії магнієвих сплавів є актуальною проблемою сучасного матеріалознавства [4, 6]. Для вирішення зазначеної проблеми можливе застосування двох принципів напрямів:

- розробка сплавів із регульованою корозійною стійкістю;
- застосування покриттів або шарів, які б мали задалегідь визначену стійкість до розчинення під впливом корозійно-активного середовища.

В роботі розглядаються особливості мікродугового оксидування (МДО) магнієвих сплавів – одного із сучасних методів формування поверхневих шарів, який, на погляд авторів, має певний потенціал для вирішення проблеми регульованої корозійної стійкості магнієвих сплавів.

#### **Аналіз досліджень та публікацій**

Сутність процесу МДО полягає у формуванні оксидних шарів на поверхні так званих вентильних металів, до яких належить магній, в електролітах під дією імпульсів струму високої напруги. Мікророзряди в процесі МДО періодично утворюються у випадкових місцях між оброблюваною металевою поверхнею і електролітом. В результаті формуються оксидні шари товщиною до кількох сотень мікрометрів [7].

Процес МДО є схожим на анодування, але відрізняється застосуванням змінного струму з більш високими напругами [8]. Принципова різниця між МДО і анодуванням полягає в утворенні під час МДО

мікроіскрових розрядів у результаті пробою діелектричного бар'єрного шару, який формується на оброблюваній поверхні з перших секунд початку процесу. До досягнення певної товщини і, відповідно, електричного опору бар'єрного шару мікророзряди відсутні. З певного моменту опір бар'єрного шару підвищується до значень, за яких починається його електричний пробій. В місці дуги утворюється оксид, збільшуючи товщину діелектричного шару. В залежності від параметрів процесу (струм, напруга) і складу електроліту процес МДО може тривати від декількох хвилин до декількох годин [7].

Періодичний пробій сформованої оксидної плівки мікродуговим розрядом в принципі не дозволяє отримати суцільне покриття. До того ж оксид магнію володіє меншим питомим об'ємом ніж магній або його сплави (Pilling-Bedworth ratio < 1) [9, 10]. Сукупність цих факторів обумовлює пористість МДО покриттів до 20% [7].

На теперішній час для МДО магнієвих сплавів використовують фосфатні [11] та силікатні [12] електроліти. Для простішого за складом електроліту мінімальні концентрації гідроксиду калію і натрієвого рідкого скла складають 1 г/л і 3 г/л відповідно. Менша концентрація рідкого скла призводить до втрати стабільності процесу МДО [7]. З підвищенням його концентрації знижується міцність зчеплення покриття з основою [13]. Також із збільшенням концентрації складових електроліту зменшується напруга пробою бар'єрного шару [14], що потенційно може зменшити товщину оксидного покриття, яке формується до початку стадії іскроутворення.

Таким чином, результат процесу МДО магнієвих сплавів залежить від багатьох факторів, варіювання якими дозволяє в широкому діапазоні керувати властивостями отримуваних оксидних шарів.

#### **Мета роботи**

Мета роботи полягала у визначенні особливостей утворюваних МДО покриттів на магнієвих сплавах у електроліті, який містить гідроксид калію і натрієве рідке скло як базові компоненти розчину в мінімальних концентраціях. Додатково потрібно було визначити найбільш прийнятні режими обробки для забезпечення контрольованої розчинності магнієвих сплавів з МДО покриттям у корозійно-активному середовищі.

#### **Матеріал і методика досліджень**

Для проведення МДО використовували сплав МЛ5. Обробці піддавали зруйновані зразки після випробувань на розтяг. Перед проведенням МДО зразки шліфували абразивним папером зернистістю Р800. Після шліфування поверхню знежирювали етиловим спиртом.

МДО проводили з використанням змінного струму 380 В, 50 Гц і батареї конденсаторів з діапазоном ємностей від 2 мкФ до 34 мкФ. Силу струму фіксували за допомогою двох амперметрів з діапазонами

вимірювання до 2 А до 10 А. Застосовували електроліт із концентрацією гідроксиду калію і натрієвого рідкого скла 1 г/л і 3 г/л відповідно. Загальний об'єм ванни з електролітом складав 1,5–2 л. Температура ванни перед початком МДО всіх випробуваних зразків становила 1–5 °С.

Випробування оброблених зразків на корозію проводили в водному 3 % розчині NaCl при температурі  $38 \pm 2$  °С. Ємність з розчином разом з ніхромовим нагрівальним елементом і термопарою ХК поміщали в термос з кришкою. Для регулювання напруги на нагрівальному елементі використовували мікропроцесорний регулятор. Напруга на нагрівальному елементі автоматично підтримувалася в діапазоні від 0 В до 25 В, опір нагрівального елемента 16 Ом. Заданий рівень температури розчину контролювали за допомогою лабораторного термометра ТТЖ-М. Якість покриттів після МДО і ступінь корозійного пошкодження зразків визначали візуально.

Дослідження поверхні зразків після МДО проводили за допомогою оптичного мікроскопа МБС-10 і сканувальних електронних мікроскопів JEOL JSM-7000F та ZEISS LEO DSM 982.

### Результати і їх обговорення

Проведено серію дослідів з МДО зразків сплаву МЛ5 при різній густині струму в залежності від сумарної ємності конденсаторної батареї. У випадку низької густини струму (ємність батареї 2 мкФ) режим утворення мікродуг не реалізовувався, ймовірно через недостатню напругу між металом і електролітом. При великій густині струму (ємність батареї 34 мкФ) утворювалися потужні мікродуги, процес МДО перебігав з інтенсивним виділенням теплоти, аж до кипіння електроліту. Утворюване покриття було неравномірним, рихлим, зі значною кількістю дефектних ділянок. Найбільш візуально якісні покриття отримано за ємності конденсаторної батареї 9 мкФ та щільності струму 0,14–0,15 А/см<sup>2</sup>. Цей режим обрано для проведення подальших дослідів.

На рис. 1 наведено переріз зразка із нанесеним покриттям (сканувальний електронний мікроскоп). Перетин зразка було виконано під кутом менше 90 °С, тому на зображенні можна бачити одночасно і переріз покриття, і його поверхню. В перерізі покриття присутні пори і наскрізні мікроканали, які є результатом утворення мікродугових розрядів [7].

Електронне зображення поверхні МДО покриття демонструє типову морфологію після зазначеної обробки різних металів (рис. 2). Характерними відзнаками є напливи кристалізованого оксиду і мікрократери, які утворюються впродовж мікроіскрового розряду з подальшим викидом рідкого оксиду на поверхню [15].

На рис. 3 показано місце перерізу зразка з частково відокремленим МДО покриттям. Характерною рисою зразка під відокремленим покриттям є дуже розвинена поверхня з утворенням локальних мікрократерів.

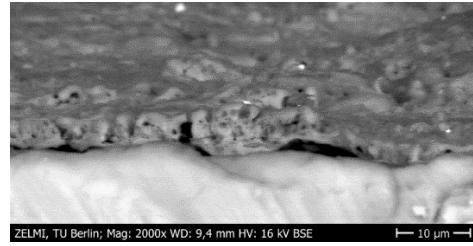


Рисунок 1. Переріз МДО покриття на магнієвому сплаві, яке отримане при густині струму 0,14-0,15 А/см<sup>2</sup>

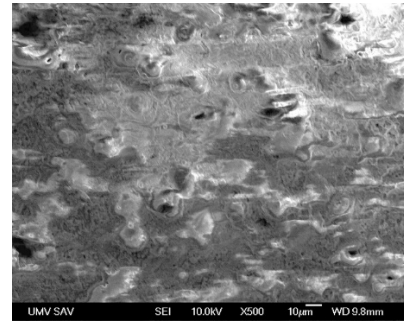


Рисунок 2. Поверхня зразка після МДО

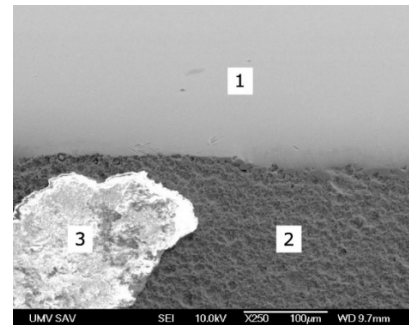


Рисунок 3. Місце локального відокремлення МДО покриття від зразка: 1 – поверхня перерізу зразка; 2 – бокова поверхня зразка під відокремленим покриттям; 3 – МДО покриття, що залишилось на зразку

Результати мікрорентгеноспектрального аналізу (EDX) основного матеріалу в перерізі 1, бокової поверхні під відокремленим покриттям 2 і МДО покриття, що залишилось на зразку 3, наведено в табл.1. За результатами EDX аналізу різних ділянок зразка після МДО можна зробити початкові висновки.

Таблиця 1 – Результати EDX аналізу зразка після МДО

| Елемент | Вміст елементів у різних областях зразка, масові % |       |           |
|---------|--|-------|-----------|
|         | 1  | 2     | 3         |
| C       | 6,02   | 9,72  | 18,02     |
| O       | 1,59   | 10,02 | 44,11     |
| Mg      | 83,52  | 74,35 | 22,08     |
| Al      | 8,87   | 5,91  | 1,38      |
| Si      | -  | -     | 13,14     |
| Інше    | -  | -     | 1,27 (Ca) |
| Всього  | 100  | 100   | 100       |

Вуглець зазвичай потрапляє на зразки з будь-якими органічними сполуками, тому в даному випадку його вміст можна не враховувати. Присутність кисню в зоні 1 можна пояснити його перенесенням з покриття 3 в процесі різання і полірування зразка. Якщо не брати до уваги вуглець і кисень, елементний склад зразка в зоні перерізу 1 практично відповідає складу сплаву МЛ5. Наявність великої кількості кисню в зоні 3 підтверджує утворення оксиду магнію в МДО покритті, а присутність кремнію зумовлена його перенесенням із розчину, який містить рідке скло як один з компонентів.

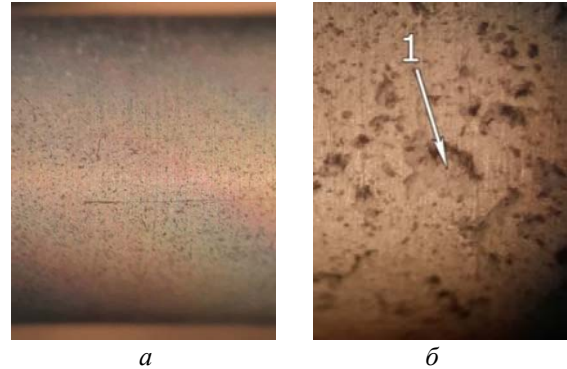
Звертає увагу вміст кисню в зоні 2. Вміст є значно меншим, ніж в зоні 3, хоча досить значущим щоб можна було припустити утворення оксиду магнію. Виникає запитання, чому є така велика різниця за вмістом кисню в зонах 2 і 3, якщо в обох зонах утворюється оксид магнію?

Можливою причиною є різні товщини оксидних шарів в зонах 2 і 3. Згідно з рис. 1 товщина МДО покриття (відповідає зоні 3 на рис. 2) становить 4–6 мкм. Це більше, ніж глибина проникнення електронного «зонду» [16], який збирає інформацію про елементний склад матеріалу. В цьому випадку можна вважати, що вміст елементів є постійним за об'ємом «зонду» і відповідає кількості, яку визначено за результатом EDX аналізу в зоні 3. Якщо припустити, що в зоні 2 присутній оксид магнію, тоді меншу, ніж в зоні 3, кількість кисню і більшу кількість магнію можна пояснити меншою товщиною оксидного шару в зоні 2. Тобто має місце градієнт концентрації елементів, зокрема кисню, по глибині «зонду». Максимальною концентрацією є у тонкому оксидному шарі, глибина якого є меншою ніж глибина проникнення «зонду» в поверхню. Через градієнт вмісту по глибині «зонду» середня кількість кисню є нижчою, ніж його кількість у поверхневому шарі зони 2.

Таким чином, підтверджується формування бар'єрного оксидного шару на початковій стадії процесу МДО [7]. Відсутність кремнію в цьому шарі може бути перевагою у випадку виготовлення металофікаторів медичного призначення. Подальші експерименти було спрямовано на визначення особливостей утворення покриття на сплаві МЛ5 саме на початкових стадіях процесу МДО.

Проведено обробку чотирьох зразків впродовж 15 с, 30 с, 60 с і 120 с. Сумарна ємність конденсаторної батареї складала 9 мкФ. Струм в момент старту складав 1,1 А. Впродовж обробки струм знижувався до рівня 1,0 А. Мікродуги починали утворюватися приблизно через 60 с після вмикання установки.

На рис. 4 наведено вигляд в оптичному мікроскопі поверхонь після обробки впродовж 60 с (рис. 4а) та 120 с (рис. 4б). Після обробки впродовж 120 с з'явилися окремі агрегати (1), які, вірогідно, утворилися впродовж мікродугового пробою бар'єрного шару і є зародками суцільного покриття більшої товщини, приклад якого наведено на рис. 1 та рис. 2.



**Рисунок 4.** Вигляд зразків після МДО в оптичному мікроскопі: а – обробка впродовж 60 с ( $\times 24$ ); б – обробка впродовж 120 с ( $\times 42$ ); 1 – зародки покриття, що утворюється після появи мікродугових розрядів

Оброблені зразки піддавали витримці в 3 % водному розчині NaCl в термостаті впродовж 80 годин. Зовнішній вигляд зразків після обробки наведено на рис. 5. Візуально найменше корозійне ушкодження зазнав зразок, який піддавали МДО протягом 30 с (другий зразок зліва). Перший зразок зліва (обробка впродовж 15 с) був значно коротшим за інші (рис. 6.)



**Рисунок 5.** Вигляд зразків після витримки в 3 % водному розчині NaCl. Час МДО зліва направо: 15 с, 30 с, 60 с, 120 с



**Рисунок 6.** Короткий зразок після МДО впродовж 15 с

Мінімальне корозійне пошкодження зразка, який оброблено впродовж 30 с, можна пояснити так: на початковій стадії МДО іскроутворення не відбувається, а формується бар'єрний шар за механізмом, спорідненим до анодування [7]. Коли опір бар'єрного шару зростає до критичної величини, починаються його пробої з утворенням локальних мікроіскрових розрядів. Під час пробою відбувається пошкодження покриття і, як наслідок, погіршення його стійкості до корозійного руйнування.

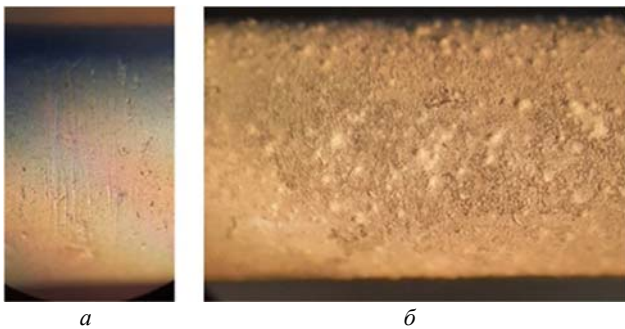
Отриманий результат узгоджується з даними роботи [17]. Автори проводили МДО обробку магнієвого сплаву AZ91D (аналог МЛ5) впродовж 1, 5, 10, 20, 30 хвилин з подальшими корозійними випробуваннями. Встановлено, що покриття, яке отримано в ре-



зультаті обробки впродовж 1 хв, володіло найкращою корозійною стійкістю. Відзначено, що корозійна стійкість МДО покриттів визначається саме їх щільністю, а не загальною товщиною. Покриття має подвійну структуру; внутрішній шар є більш щільним. Таким чином, збільшення часу МДО призводить лише до збільшення товщини покриття, але не покращує корозійну стійкість [17].

Проведено МДО обробку впродовж 30 с ще одного зразка з подальшою витримкою в 3 % розчині NaCl впродовж 15 годин. Вигляд поверхні зразка в оптичному мікроскопі після МДО і подальшої витримки в розчині наведено на рис. 7; зовнішній вигляд зразка після витримки в розчині наведено на рис. 8. Під час витримки в розчині зразок був підвішений на нитці, тому розташовувався під кутом до вертикалі. У зв'язку з цим границя пошкодженого покриття також розташована під кутом (див. рис. 8).

Характерною особливістю поверхні зразка, яку було занурено в розчин, виявилися множинні виступи продуктів корозії, ймовірно, в місцях пор у вихідному покритті (рис. 7б). Утворення таких ділянок є додатковим чинником, який може бути задіяним з метою регулювання швидкості корозійного руйнування магнієвих сплавів після МДО. Пасивацію наскрізних пор шляхом кип'ятіння зразків у дистильованій воді застосовано в роботі [18]. За 30 хв кип'ятіння на дні наскрізних пор утворювався гідроксид магнію  $Mg(OH)_2$ , що забезпечувало додатковий короточасний захист, але випробування проводили в агресивному кислотному середовищі (рН 3 та 6). Вірогідно, що у випадку корозії у менш агресивних середовищах пасивація наскрізних пор після МДО здатна забезпечити більш значущий антикорозійний ефект.



**Рисунок 7.** Вигляд поверхні зразка після МДО впродовж 30 с (а) і подальшої витримки в 3 % розчині NaCl впродовж 15 годин (б)



**Рисунок 8.** Зразок після МДО впродовж 30 с і витримки в 3 % розчині NaCl впродовж 15 годин

Таким чином, оптимізація часу і режимів МДО, а також складу електроліту є перспективним напрямом подальших досліджень, спрямованих на створення виробів з магнієвих сплавів з контрольованим часом розчинення в корозійному середовищі.

### Висновки

Розглянуто результати досліджень в галузі МДО магнієвих сплавів. Показано, що застосування МДО покриттів на магнієвих сплавах потенційно надає можливість вирішити актуальну науково-прикладну проблему матеріалознавства, а саме відсутність способів керування швидкістю біологічної резорбції виробів з магнієвих сплавів для остеосинтезу [4]. Вимога регульованої біорозчинності випливає з необхідності збереження функціональних властивостей металофіксаторів на період відновлення кісткової тканини. Оскільки період відновлення для різних кісток коливається в досить великому інтервалі часу, потрібно відповідним чином регулювати час руйнування покриття до моменту активного корозійного розчинення основного металу.

Варіювання параметрами процесу МДО і складом електроліту надає можливості в достатньо широкому діапазоні змінювати склад і властивості покриттів. Запропоновано мінімізувати як концентрацію реагентів в електроліті, так і час обробки виробу з магнієвого сплаву для можливо меншого потенційно шкідливого впливу на організм елементів і сполук, які залишаються після руйнування покриття.

Проведено експерименти з нанесенням МДО покриття на сплав МЛ5 в електроліті «КОН + натрієве рідке скло» з мінімальною концентрацією складових у розчині. Встановлено, що:

1. Процес МДО сплаву МЛ5 доцільно завершувати до початку фази інтенсивного іскроутворення.
2. Оптиміальний час обробки складає 30 с при густині струму  $0,15 \text{ A/cm}^2$ .

3. Під час витримки в корозійно-активному середовищі зразка із сплаву МЛ5 з МДО покриттям в наскрізних порах поступово формуються тверді продукти корозії, що перешкоджають проникненню електроліту до основного металу. Під час подальшої витримки відбувається руйнування тільки ділянок покриття без пор, що може уповільнити процес руйнування всього покриття і, відповідно, збільшити час до розчинення магнієвого елемента.

Таким чином, подальші дослідження можуть бути спрямованими на підвищення корозійної стійкості магнієвих сплавів для біорозчинних виробів, а також оптимізацію складу електроліту і параметрів процесу нанесення захисних покриттів методом МДО із короточасною витримкою зразка в електроліті. Комплексне вирішення цих завдань сприятиме досягненню основної мети, а саме забезпеченню потрібного часу розчинення металофіксаторів для остеосинтезу в залежності від часу відновлення кісткової тканини у кожному окремому випадку лікування травм.

### Список літератури

1. Шаломєєв В. А. Вплив алюмінію на формування зміцнювальної фази в магнієвих сплавах / В. А. Шаломєєв, Лук'яненко О. С. // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2021. – № 1. – С. 15–18. DOI: <https://doi.org/10.15588/1607-6885-2021-2-2>
2. Bender S. Corrosion and surface finishing of magnesium and its alloys / S. Bender, J. Göllner, A. Heyn, C. Blawert, P. Bala Srinivasan // In Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, Fundamentals of Magnesium Alloy Metallurgy. – 2013. – P. 232–265. DOI: <https://doi.org/10.1533/9780857097293.232>
3. Magnesium-Based Sacrificial Anode Cathodic Protection Coatings (Mg-Rich Primers) for Aluminum Alloys // S. S. Pathak, S. K. Mendon, M. D. Blanton, J. W. Rawlins // Metals. – 2012. – № 2. – P. 353–376. DOI: <https://doi.org/10.3390/met2030353>
4. Чорний В. М. Перспективи застосування біодеградуєчих сплавів на основі магнію в остеосинтезі / В. М. Чорний // Запорізький медичний журнал. – 2013. – № 6. – С. 76–79.
5. Witte F. The history of biodegradable magnesium implants: A review / F. Witte // Acta Biomaterialia. – 2010. – Vol. 6. – Issue 5. – P. 1680–1692. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.02.028>
6. Peron M. Mg and Its Alloys for Biomedical Applications: Exploring Corrosion and Its Interplay with Mechanical Failure / M. Peron, J. Torgersen, F. Berto // Metals. – 2017. – Vol. 7(7). – P. 252. DOI: <https://doi.org/10.3390/met7070252>
7. Субботіна В. В. Формування багатофункціональних покриттів на вентилях металів методом мікродугового окиснення : дис...д.т.н.: 05.02.01 // Субботіна Валерія Валеріївна. – Харків, 2021. – 336 с.
8. Clyne T. W. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals / T. W. Clyne, Troughton S. C. // International Materials Reviews. – 2019. – Vol. 64. – Issue 3. – P. 127–162. DOI: <https://doi.org/10.1080/09506608.2018.1466492>
9. Progress in bioactive surface coatings on biodegradable Mg alloys: A critical review towards clinical translation / N. Singh, U. Batra, K. Kumar et al. // Bioactive Materials. – 2023. – Volume 19. – P. 717–757. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2022.05.009>
10. Tuning of the Mg Alloy AZ31 Anodizing Process for Biodegradable Implants / A. Zaffora, F. Di Franco, D. Virtù et al. // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2021. – 13. – 11/ – P. 12866–12876. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.0c22933>
11. Effect of ultrasonic cold forging technology as the pretreatment on the corrosion resistance of MAO Ca/P coating on AZ31B Mg alloy / L. Chen, Y. Gu, L. Liu, S. et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Volume 635. – P. 278–288. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.086>
12. Anodizing of magnesium alloy AZ31 in alkaline solutions with silicate under continuous sparking / L. Chai, X. Yu, Z. Yang et al. // Corrosion Science. – 2008. – Vol. 50. – Issue 12. – P. 3274–3279. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.08.038>
13. Duan H. Effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D / H. Duan, C. Yan, F. Wang // Electrochimica Acta. – 2007. – Volume 52. – Issue 11. – P. 3785–3793. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.10.066>
14. Ono S. Effect of Electrolyte Concentration on the Structure and Corrosion Resistance of Anodic Films Formed on Magnesium through Plasma Electrolytic Oxidation / S. Ono, S. Moronuki, Y. Mori et al. // Electrochimica Acta. – 2017. – Vol. 240. – P. 415–423. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.110>
15. Curran J. A. Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium / Curran, J. A., & Clyne, T. W. // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 199. – Issues 2–3. – P. 168–176. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.09.037>
16. In EDAX analysis, how much X-ray can penetrate in surface of sample? [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.researchgate.net/post/In-EDAX-analysis-how-much-X-ray-can-penetrate-in-surface-of-sample/> (дата звернення: 11.06.2023). – Назва з екрана.
17. Structure and corrosion resistance of ZrO<sub>2</sub> ceramic coatings on AZ91D Mg alloys by plasma electrolytic oxidation / Z. Yao, Y. Xu, Y. Liu et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509. – Issue 33. – P. 8469–8474. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.06.011>
18. Influence of electrolyte on corrosion properties of plasma electrolytic conversion coated magnesium alloys / C. Blawert, V. Heitmann, W. Dietzel et al. Klapkiv // Surface and Coatings Technology. – 2007. – Vol. 201. – Issue 21. – P. 8709–8714. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.07.169>

Одержано 30.08.2023

## FEATURES OF MICROARC OXIDATION OF MAGNESIUM ALLOYS AND CORROSION DESTRUCTION OF THE RESULTING COATINGS

- Greshta V. Ph. D., Professor, Rector, National University “Zaporizhzhia Polytechnic”, Zaporizhzhia, Ukraine, *e-mail: greshta@zp.edu.ua*, ORCID: 0000-0002-4589-6811
- Brykov M. Dr. Sc., Professor, Professor of the Department of Integrated Welding Technologies and Structural Modelling, National University “Zaporizhzhia Polytechnic”, Zaporizhzhia, Ukraine, *e-mail: brykov@zp.edu.ua*, ORCID: 0000-0002-8158-1278
- Shalomeev V. Dr. Sc, Professor, Vice-Rector for Research, National University “Zaporizhzhia Polytechnic”, Zaporizhzhia, Ukraine, *e-mail: shalomeev@zp.edu.ua*, ORCID: 0000-0002-6091-837X
- Pavlenko D. Dr. Sc., Professor, Head of the Department of Aircraft Engine Technology, National University “Zaporizhzhia Polytechnic”, Zaporizhzhia, Ukraine, *e-mail: dvp@zp.edu.ua*, ORCID: 0000-0001-6376-2879
- Tkach D. Ph. D., Associate Professor of the Department of Physical Material Science, National University “Zaporizhzhia Polytechnic”, Zaporizhzhia, Ukraine, *e-mail: dvt@zp.edu.ua*, ORCID: 0000-0003-0851-1481
- Efremenko V. Dr. Sc., Professor, Head of the Department of Physics, Mariupol State Technical University, Mariupol, Ukraine, *e-mail: efremenko\_v\_g@pstu.edu*, ORCID: 0000-0002-4537-6939
- Petryshynets I. Ph. D., Senior Researcher, Institute of Materials Science, Slovak Academy of Sciences, Košice, Slovakia, *e-mail: ipetryshynets@imr.saske.sk*, ORCID: 0000-0001-8001-5349

**Purpose** of this work was to determine the characteristics of coatings formed on magnesium alloys during the process of micro-arc oxidation (MAO) in an electrolyte with minimal content of basic solution components. Additionally, the study aims to identify research directions that can ensure controlled solubility of magnesium alloys with MAO coatings in a corrosive and active environment.

**Research methods.** The study was performed on samples of MJ15 alloy. The MAO was conducted using an alternating current of 380 V and 50 Hz, along with a battery of capacitors with adjustable capacity. The electrolyte used was a combination of potassium hydroxide and sodium liquid glass. Corrosion tests of the treated samples were conducted in a 3 % aqueous NaCl solution. The surface of the samples after MAO was examined using optical and scanning electron microscopy.

**Results.** The results of research in the field of MAO of magnesium alloys are considered. It is shown that the use of MAO coatings is one of the promising directions for developing methods to control the dissolution rate of magnesium alloy products. The concentration of reagents in the electrolyte and the processing time were minimized. It was found that it is advisable to complete the treatment before the phase of intense sparking. The initiation of the sparking process leads to the damage of the barrier layer by microarc discharges, which reduces the corrosion resistance of the coating.

**Scientific novelty.** It was found that the degree of corrosion damage was minimal for the sample treated for 30 s. The obtained result can be explained by the termination of the MAO process at the moment when a dense coating has already formed at the first stage of the process, but the second stage with the formation of micro-arc discharges, which damage the already formed oxide layer, has not yet begun.

**Practical value.** The results of the study will serve as a basis for further work aimed at creating magnesium alloy products with a controlled dissolution time in a corrosive environment. This is especially relevant for medical products, namely metal fixators for osteosynthesis with a controlled rate of biological resorption.

**Key words:** magnesium alloys, microarc oxidation, magnesium oxide, surface layer, corrosion.

### References

1. Shalomyeyev, V. A., Luk'yanenko, O. S. (2021). Vplyv alyuminiyu na formuvannya zmitsnyuval'noyi fazy v mahniyevykh splavakh [Influence of aluminum on the formation of a strengthening phase in magnesium alloys]. Novi materialy i tekhnolohiyi v metalurhiyi ta

mashynobuduvanni [New materials and technologies in metallurgy and machine building], 1, 15–18. doi: 10.15588/1607-6885-2021-2-2

2. Bender, S., Göllner, J., Heyn, A., Blawert, C., Bala Srinivasan, P. (2013). Corrosion and surface finishing of magnesium and its alloys, In Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering,

Fundamentals of Magnesium Alloy Metallurgy, 232–265.  
doi: 9780857097293.232

3. Pathak, S. S., Mendon, S. K., Blanton, M. D., Rawlins, J. W. (2012). Magnesium-Based Sacrificial Anode Cathodic Protection Coatings (Mg-Rich Primers) for Aluminum Alloys, *Metals*, 2, 353–376. doi: 10.3390/met2030353

4. Chorny, V.M. (2013). Perspektyvy zastosuvannya biodehraduyuchykh splaviv na osnovi mahniyu v osteosynтеzi [Prospects for the use of biodegradable magnesium-based alloys in osteosynthesis], *Zaporiz'kyy medychnyy zhurnal [Zaporizhzhya medical journal]*, 6, 76–79.

5. Witte, F. (2010). The history of biodegradable magnesium implants: A review, *Acta Biomaterialia*, 6(5), 1680–1692. doi:10.1016/j.actbio.2010.02.028

6. Peron, M., Torgersen, J., Berto, F. (2017). Mg and Its Alloys for Biomedical Applications: Exploring Corrosion and Its Interplay with Mechanical Failure, *Metals*, 7(7), 252. doi: 10.3390/met7070252

7. Subbotina, V.V. (2021). Formuvannya bahatofunktsional'nykh pokryttiv na ventyl'nykh metalakh metodom mikrodu-hovoho oksyduvannya [Formation of multifunctional coatings on valve metals by the method of micro-arc oxidation]. Kharkiv, 336 p.

8. Clyne, T. W., Troughton, S. C. (2019). A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals, *International Materials Reviews*, 64(3), 127–162. doi: 10.1080/09506608.2018.1466492

9. Singh, N., Batra, U., Kumar, K., Ahuja, N., Mahapatro, A. (2023) Progress in bioactive surface coatings on biodegradable Mg alloys: A critical review towards clinical translation, *Bioactive Materials*, 19, 717–757. doi:10.1016/j.bioactmat.2022.05.009

10. Zaffora, A., Di Franco, F., Virtù, D., Pavia, F. C., Gherzi, G., Virtanen, S., Santamaria, M. Tuning of the Mg Alloy AZ31 Anodizing Process for Biodegradable Implants, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(11), 12866–12876. doi: 10.1021/acsami.0c22933

11. Chen, L., Gu, Y., Liu, L., Liu, S., Hou, B., Liu, Q., Ding, H. (2015). Effect of ultrasonic cold forging technology as the pretreatment on the corrosion resistance of MAO Ca/P coating on AZ31B Mg alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 635, 278–288. doi:10.1016/j.jallcom.2015.02.086

12. Chai, L., Yu, X., Yang, Z., Wang, Y., Okido, M. (2008). Anodizing of magnesium alloy AZ31 in alkaline solutions with silicate under continuous sparking, *Corrosion Science*, 50(12), 3274–3279. doi: 10.1016/j.corsci.2008.08.038

13. Duan, H., Yan, C., Wang, F. (2007). Effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D, *Electrochimica Acta*, 52(11), 3785–3793. doi:10.1016/j.electacta.2006.10.066

14. Ono, S., Moronuki, S., Mori, Y., Koshi, A., Liao, J., Asoh, H. (2017). Effect of electrolyte concentration on the structure and corrosion resistance of anodic films formed on magnesium through plasma electrolytic oxidation, *Electrochimica Acta*, 240, 415–423. doi:10.1016/j.electacta.2017.04.110

15. Curran, J. A., Clyne, T. W. (2005). Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium, *Surface and Coatings Technology*, 199(2–3), 168–176. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.09.037

16. In EDAX analysis, how much X-ray can penetrate in the surface of the sample? Retrieved from ResearchGate website: <https://www.researchgate.net/post/In-EDAX-analysis-how-much-X-ray-can-penetrate-in-surface-of-sample/>

17. Yao, Z., Xu, Y., Liu, Y., Wang, D., Jiang, Z., Wang, F. (2011). Structure and corrosion resistance of ZrO<sub>2</sub> ceramic coatings on AZ91D Mg alloys by plasma electrolytic oxidation, *Journal of Alloys and Compounds*, 509(33), 8469–8474. doi:10.1016/j.jallcom.2011.06.011

18. Blawert, C., Heitmann, V., Dietzel, W., Nykyforchyn, H. M., Klapkiv, M. D. (2007). Influence of electrolyte on corrosion properties of plasma electrolytic conversion coated magnesium alloys, *Surface and Coatings Technology*, 201 (21), 8709–8714. doi:j.surfcoat.2006.07.169