

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 669.056.91+621.45.038.72

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.03.003

**МОРФОЛОГИЯ И СВОЙСТВА Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-СОДЕРЖАЩИХ ПЭО-ПОКРЫТИЙ  
НА СПЛАВЕ МА8****Игорь Михайлович Имшинецкий<sup>1</sup>, Виктория Викторовна Кашепа<sup>2†</sup>,  
Константинэ Вахтангович Надараиа<sup>3</sup>, Дмитрий Валерьевич Машталяр<sup>4</sup>,  
Александр Юрьевич Устинов<sup>5</sup>, Сергей Леонидович Синебрюхов<sup>6</sup>,  
Сергей Васильевич Гнеденков<sup>7</sup>**<sup>1, 2, 3, 4, 5, 6, 7</sup> Институт химии ДВО РАН, просп. 100-летия Владивостока, 159, 690022, Владивосток, Россия<sup>1</sup> igorimshin@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5055-1834><sup>2</sup> kashepavv@gmail.com<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-1610-095X><sup>3</sup> nadaraiaikv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7835-2231><sup>4</sup> madiva@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9645-4936><sup>5</sup> all\_vl@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4562-017X><sup>6</sup> sls@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0963-0557><sup>7</sup> svg21@hotmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

**Аннотация.** В работе представлены результаты исследования морфологии, состава и свойств покрытий на магниевом сплаве МА8, полученных методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) в дисперсных электролитах, содержащих наночастицы пентаоксида тантала ( $\beta$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) в различной концентрации. Методами рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в составе покрытий было установлено наличие Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, что говорит об успешном внедрении в покрытие наночастиц из электролита. Установлено, что при повышении концентрации наночастиц в электролите до 8 г/л, наблюдается увеличение толщины покрытий от (42 ± 4) до (56 ± 7) мкм и параметра шероховатости R<sub>a</sub> от (2,5 ± 0,3) до (4,7 ± 0,7) мкм. Наибольшие значения микротвёрдости (3,4 ± 0,4) ГПа и модуля Юнга (80 ± 12) ГПа были продемонстрированы покрытиями, полученными в электролите, содержащем Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в концентрации 4 г/л, данные значения существенно превышают величины, полученные для базового ПЭО слоя (2,5 ± 0,3) ГПа и (59 ± 10) ГПа, соответственно.

**Ключевые слова:** плазменное электролитическое оксидирование, пентаоксид тантала, защитные покрытия.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда № 22-23-00937.

**Для цитирования:** Имшинецкий И.М., Кашепа В.В., Надараиа К.В., Машталяр Д.В., Устинов А.Ю., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Морфология и свойства Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-содержащих ПЭО-покрытий на сплаве магния МА8 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 3. С. 308–316. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.03.003.

Original article

**MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CONTAINING PEO-COATINGS  
ON MA8 MAGNESIUM ALLOY****Igor M. Imshinetskiy<sup>1</sup>, Victoria V. Kashapa<sup>2†</sup>, Konstantine V. Nadaraia<sup>3</sup>, Dmitry V. Mashtalyar<sup>4</sup>,  
Alexander Yu. Ustinov<sup>5</sup>, Sergey L. Sinebryukhov<sup>6</sup>, Sergey V. Gnedenkov<sup>7</sup>**<sup>1, 2, 3, 4, 5, 6, 7</sup> Institute of Chemistry, FEB RAS, 100th anniversary of Vladivostok Ave., 159, Vladivostok, 690022, Russia<sup>1</sup> igorimshin@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5055-1834><sup>2</sup> kashepavv@gmail.com<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-1610-095X><sup>3</sup> nadaraiaikv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7835-2231><sup>4</sup> madiva@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9645-4936>

<sup>5</sup> all\_vl@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4562-017X>

<sup>6</sup> sls@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0963-0557>

<sup>7</sup> svg21@hotmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

**Abstract.** In the present study, the morphology, composition, and properties of coatings obtained on magnesium alloy MA8 by plasma electrolytic oxidation (PEO) in disperse electrolytes containing nanoparticles of tantalum pentoxide ( $\beta$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) in various concentrations are studied. The presence of the tantalum oxide in the coatings was confirmed by X-Ray diffraction analysis and X-Ray photoelectron spectroscopy, which indicates the successful incorporation of nanoparticles from electrolyte into the coatings. It was found that with an increase in the concentration of nanoparticles in the electrolyte up to 8 g/l, an increase in the thickness from  $(42 \pm 4)$  to  $(56 \pm 7)$   $\mu\text{m}$  and roughness parameter  $R_a$  from  $(2.5 \pm 0.3)$  up to  $(4.7 \pm 0.7)$   $\mu\text{m}$  of coatings is observed. The highest values of microhardness  $(3.4 \pm 0.4)$  GPa and Young's modulus  $(80 \pm 12)$  GPa were demonstrated by coatings obtained in an electrolyte containing 4 g/l of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, these values significantly exceed the values obtained for the base PEO-layer:  $(2.5 \pm 0.3)$  GPa and  $(59 \pm 10)$  GPa, respectively.

**Keywords:** plasma electrolytic oxidation, tantalum pentoxide, protective coatings.

**Acknowledgements:** The work is carried out within the framework of the project of the Russian Science Foundation No. 22-23-00937.

**For citation:** Imshinetskiy, I. M., Kashepa, V. V., Nadaraia, K. V., Mashtalyar, D. V., Ustinov A. Yu., Sinebryukhov, S. L. & Gnedenkov, S. V. (2023). Morphology and properties of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-containing PEO-coatings on MA8 magnesium alloy. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(3), 308–316. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.03.003.

## Введение

Сплавы магния находят применение во множестве отраслей промышленности за счет своих уникальных свойств. Низкая плотность делает магниевые сплавы одним из перспективных материалов при проектировании и изготовлении облегченных конструкций и деталей машин [1]. Помимо общеинженерных областей использования, магниевые сплавы также представляют интерес в качестве материала для биоразлагаемых имплантатов в медицине [2].

Независимо от области применения данного металла и сплавов на его основе, существует ряд ограничений, обусловленных электрохимической активностью этих материалов. Одним из наиболее существенных недостатков является высокая химическая активность магния и его сплавов, и как следствие, повышенная скорость коррозии. Помимо этого, магниевые сплавы характеризуются низкой износостойкостью, что также ограничивает их использование.

Наиболее эффективным подходом к решению вышеупомянутых проблем является нанесение функциональных покрытий различного состава. В частности, такие поверхностные слои могут обеспечивать антифрикционные [3], антикоррозионные [4] и биоактивные свойства [5]. Одним из методов формирования покрытий, обеспечивающих создание антикоррозионных износостойких слоев, является плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО).

Данный метод позволяет получать керамикоподобные гетерооксидные покрытия, свойства которых могут варьироваться в зависимости от состава подложки и химического состава используемых электролитов, а также условий протекания процесса. Одним из направлений в создании многофункциональных ПЭО-покрытий основано на использовании различных наноматериалов в составе формирующего электролита, что позволяет формировать слои с различными свойствами: фотокаталитическими [6], антибактериальными [7], остеоиндуктивными [8].

Пентаоксид тантала широко изучается в биомедицине в качестве антибактериального [9] и стимулирующего остеогенез [10] компонента. В связи с чем особенный научный интерес представляют ПЭО-покрытия на магниевых сплавах, содержащие Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Такие покрытия перспективны в качестве защитных слоев для биоразлагаемых имплантатов, способных снизить скорость протекания коррозионных процессов, улучшить их остеоинтеграцию, снизить вероятность развития воспаления. Таким образом, исследования ПЭО-покрытий, модифицированных наночастицами пентаоксида тантала, представляют практическую значимость для современной биомедицины и медицинского материаловедения.

В статье излагаются результаты исследования морфологической структуры и свойств

ПЭО-покрытий, полученных в электролитах, содержащих наночастицы пентаоксида тантала.

### Материалы и методика исследования

В качестве подложки использовались пластины из магниевого сплава МА8 (в масс. %: 1,30 Mn; 0,15 Ce; остальное – Mg) размером  $20 \times 15 \times 2$  мм. Унификация поверхности проводилась с помощью ее обработки на шлифовально-полировальном станке с постепенным уменьшением зернистости абразива наждачной бумаги от P600 до P1200. Отшлифованные образцы очищались в ультразвуковой ванне, заполненной деионизированной водой, затем обезжиривались изопропиловым спиртом.

Основываясь на положительных результатах предыдущих исследований [11, 12], в качестве базового электролита был выбран водный раствор NaF (5 г/л) и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (20 г/л). В работе использовались наночастицы  $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$  с ромбической сингонией размером до 200 нм (CAS № 1314-61-0, Редкийметалл.рф), которые добавлялись в базовый электролит в концентрации 0, 2, 4, 6, и 8 г/л. В этой связи, образцы с ПЭО-покрытиями далее по тексту обозначены T0, T2, T4, T6 и T8, соответственно. В качестве стабилизирующего агента использовался додецилсульфат натрия ( $\text{Na}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ ) в концентрации 0,25 г/л. Диспергирование наночастиц пентаоксида тантала осуществлялось с помощью ультразвукового гомогенизатора Sonopulse HD 3200 (Bandelin, Германия).

Процесс формирования покрытий проводился в двухстадийном биполярном режиме ПЭО, суммарное время оксидирования составляло 800 с. На первой стадии продолжительностью 200 с анодная компонента была зафиксирована гальваностатически при плотности тока  $0,8 \text{ A/cm}^2$ , катодная компонента – потенциостатически при -30 В. На второй стадии длительностью 600 с анодная компонента была также зафиксирована гальваностатически при той же плотности тока, а катодная компонента изменялась потенциодинамически от -30 В до -10 В со скоростью  $0,03 \text{ В/с}$ . Частота поляризующего сигнала составляла 300 Гц. Температура электролита поддерживалась на уровне  $10^\circ\text{C}$  при помощи чиллера Smart H150-3000 (LabTech, Италия).

Анализ морфологии полученных покрытий проводился с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Sigma 300 (Carl

Zeiss, Германия) в режимах фиксации обратно рассеянных электронов (ОРЭ) и вторичных электронов (ВЭ).

Параметр шероховатости покрытий ( $R_a$ ) был определен с помощью метода оптической лазерной профилометрии на установке M370 (Princeton Applied Research, США).

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

Фазовый состав полученных покрытий определялся методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (Bruker, США). Дифрактограммы регистрировали в диапазоне  $5\text{-}90^\circ$  ( $2\theta$ ) с шагом  $0,02^\circ/\text{с}$  с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения, при напряжении на 40 кВ и токе 40 мА.

Оценка химического состояния элементов, входящих в состав полученных покрытий проводилась методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Для получения РФЭС-спектра использовался спектрометрический комплекс с установкой RHOIBOS-150 (SPECS, Германия) с использованием  $\text{AlK}\alpha$ -излучения. При получении обзорных спектров ширина энергетического окна составляла 50 эВ, шаг съемки  $0,1 \text{ эВ}$ . Для спектров высокого разрешения ширина энергетического окна была снижена до 1 эВ. Калибровка энергетической шкалы осуществлялась по пикам углеводов  $\text{C } 1s$  ( $E_b = 285,0 \text{ эВ}$ ). Для послойного анализа покрытия использовалось травление ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 5000 эВ в течение 5 минут. Толщина стравливаемого слоя составляла около  $10 \text{ \AA}$ .

Микротвёрдость ( $H_\mu$ ) и модуль Юнга поперечных шлифов покрытий были установлены с помощью динамического ультрамикротвердомера DUN-W201 (Shimadzu, Япония), оснащенного трехгранной алмазной пирамидой Берковича с углом при вершине  $115^\circ$ .

### Результаты и их обсуждение

Анализ СЭМ-изображений ПЭО-покрытий (рис.1) показывает, что морфология поверхности имеет характерный для ПЭО-слоев внеш-

ний вид, отличительной особенностью которых являются «кратерообразные» разрядные каналы. Поверхность базового ПЭО-покрытия не имеет заметных включений, что следует из изображений, снятых как в режиме регистрации ОРЭ, так и ВЭ. На изображениях покрытий, полученных в электролитах с Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, в режиме регистрации ОРЭ наблюдаются участки с различной яркостью (рис.1б,г,е,з,к), что, вероятнее всего, обусловлено различием состава исследуемых покрытий. Более светлые области, предположительно, соответствуют агломератам Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, как фазе, содержащей наиболее тяжелые элементы, в сравнении с базовым ПЭО-слоем, состоящим преимущественно из оксида более легкого магния.

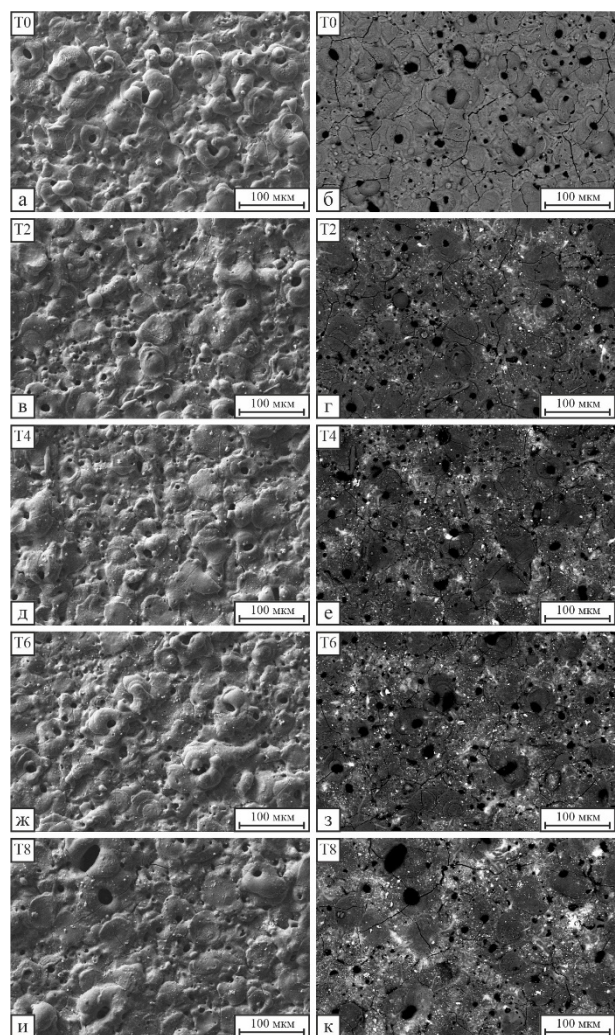


Рис.1. СЭМ-изображение поверхности образцов в ВЭ (а, в, д, ж, и) и ОРЭ (б, г, е, з, к) режимах

Fig.1. SEM images of the samples surfaces in SE (a, в, д, ж, и) and BSE (b, г, е, з, к) modes

Содержание более тяжелой фазы на поверхности покрытий постепенно возрастает на образцах от Т2 до Т8, что обусловлено ростом интенсивности внедрения наночастиц Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в гетерооксидный слой с увеличением их концентрации в электролите. В свою очередь, областей со схожей контрастностью на поверхности покрытия Т0 (рис.1б), не наблюдается, что связано с отсутствием в составе покрытий более тяжелых фаз.

Исходя из анализа изображений поперечных шлифов (рис.2), полученные покрытия характеризуются большим количеством пор и полостей. Стоит отметить, что шероховатость, как и толщина (таблица 1), возрастают для исследуемых слоев с увеличением концентрации наночастиц Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в электролите.

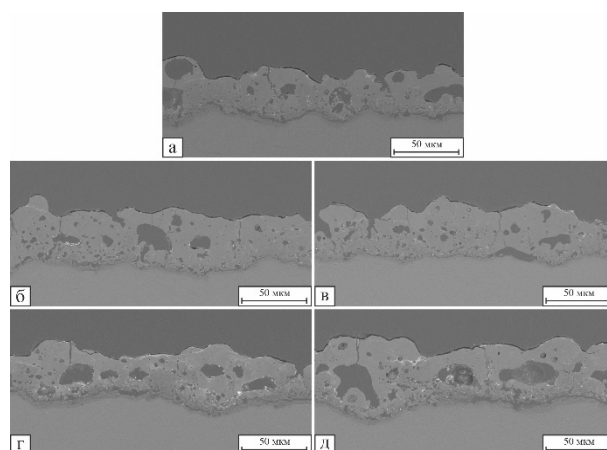


Рис.2. СЭМ-изображение поперечных шлифов полученных покрытий Т0(а), Т2(б), Т4(в), Т6(г), Т8(д)

Fig.2. SEM-images of cross-sections of the T0(a), T2(b), T4(c), T6(d), T8(e) coatings

Таблица 1. Шероховатость ( $R_a$ ) и толщина полученных покрытий

Table 1. Roughness ( $R_a$ ) and thickness of the obtained coatings

Образец	$R_a$ , мкм	Толщина, мкм
T0	$2,5 \pm 0,3$	$42 \pm 4$
T2	$3,5 \pm 0,6$	$45 \pm 5$
T4	$4,0 \pm 0,3$	$47 \pm 7$
T6	$4,3 \pm 0,4$	$51 \pm 6$
T8	$4,7 \pm 0,7$	$56 \pm 7$

Полученные значения шероховатости согласуются с выводами, сделанными при анализе СЭМ-изображений: наибольшие значения  $R_a$  наблюдаются для покрытий, сформированных в

электролитах с высоким содержанием пентаоксида тантала (Т4 – Т8), что обусловлено внедрением наночастиц в поверхностные слои и их влиянием на протекание ПЭО-процесса. Включение наночастиц пентаоксида тантала в процессе оксидирования приводит к повышению сопротивления слоя и, как следствие, к более высокому формовочному напряжению. Что приводит к увеличению энергии плазменных разрядов, толщины, пористости и шероховатости ПЭО-покрытий.

В таблице 2 представлены результаты элементного анализа полученных покрытий. Основными компонентами полученных слоев являются Mg, O и Si. Магний составляет основу

используемой подложки, в то время как кремний и кислород входят в состав силикатов и оксида магния, которые являются продуктами взаимодействия подложки с компонентами базового электролита. Наличие тантала обусловлено внедрением частиц  $Ta_2O_5$  в покрытие в ходе ПЭО. Его содержание последовательно увеличивается при повышении концентрации наночастиц в электролите, что согласуется с данными, полученными методом СЭМ в режиме регистрации (ОРЭ). Присутствие марганца связано с его наличием в составе сплава МА8 в качестве легирующего элемента. Содержание натрия на поверхности покрытий обусловлено его сорбцией из электролита [13].

Таблица 2. Элементный состав полученных покрытий

Table 2. The elemental composition of the obtained coatings

Образец	Концентрация элементов, ат. %						
	O	Mg	Si	Na	Ta	Mn	Другие
T0	54,8	28,7	11,1	2,4	0,0	0,7	2,3
T2	54,6	27,5	11,5	2,1	0,9	0,7	2,7
T4	55,7	25,9	11,8	2,7	1,6	0,6	1,7
T6	57,0	24,8	13,0	2,5	1,7	0,7	0,3
T8	55,8	24,1	12,5	2,8	1,9	0,8	2,1

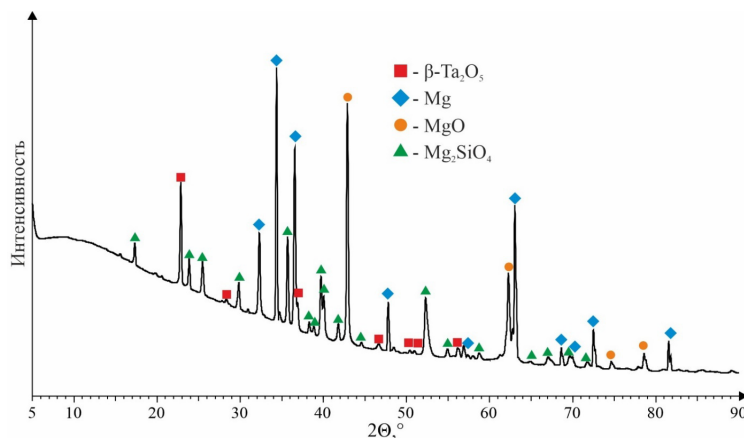


Рис.3. Рентгеновская дифрактограмма образца Т8

Fig.3. The X-ray diffraction pattern of the T8 sample

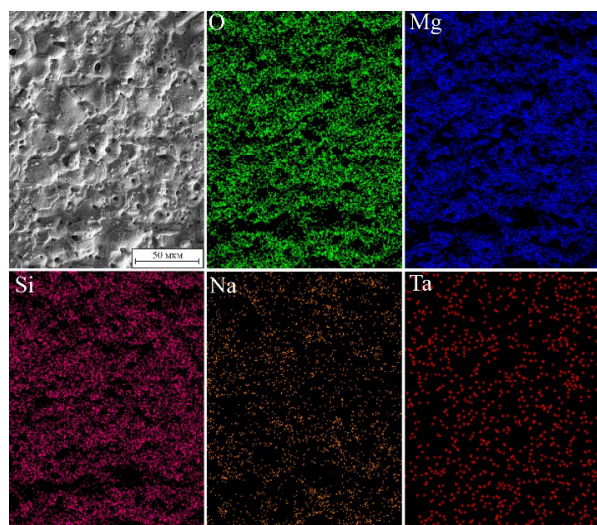
На дифрактограмме образца Т8 (рис.3) наиболее интенсивные рефлексы соответствуют магнию, а также основным компонентам ПЭО-слоя: MgO и  $Mg_2SiO_4$ . Присутствие магния на рентгенограмме обусловлено составом подложки и связано с низкой отражательной способностью рентгеновских лучей материалом покрытия. Металлический Mg в покрытии отсутствует, что обусловлено жесткими условиями, реализуемыми в каналах плазменных пробоев при ПЭО (температура достигает 10000 К,

давление 100 МПа), и согласуется с результатами предшествующих работ [14]. Наибольший интерес представляют пики, соответствующие ромбической сингонии  $\beta-Ta_2O_5$ , которые подтверждают успешное внедрение наночастиц в материал покрытия. Следует отметить, что кристаллическая структура  $Ta_2O_5$  не претерпела изменений в ходе ПЭО процесса.

Карты распределения элементов по поверхности образца Т6 представлены на рис.4. При сопоставлении СЭМ-изображения и карты



распределения тантала можно сделать вывод, что области с повышенной концентрацией тантала, отвечают агломератам на поверхности ПЭО-слоя.



**Рис.4.** СЭМ-изображение и карты распределения элементов по поверхности образца Т6

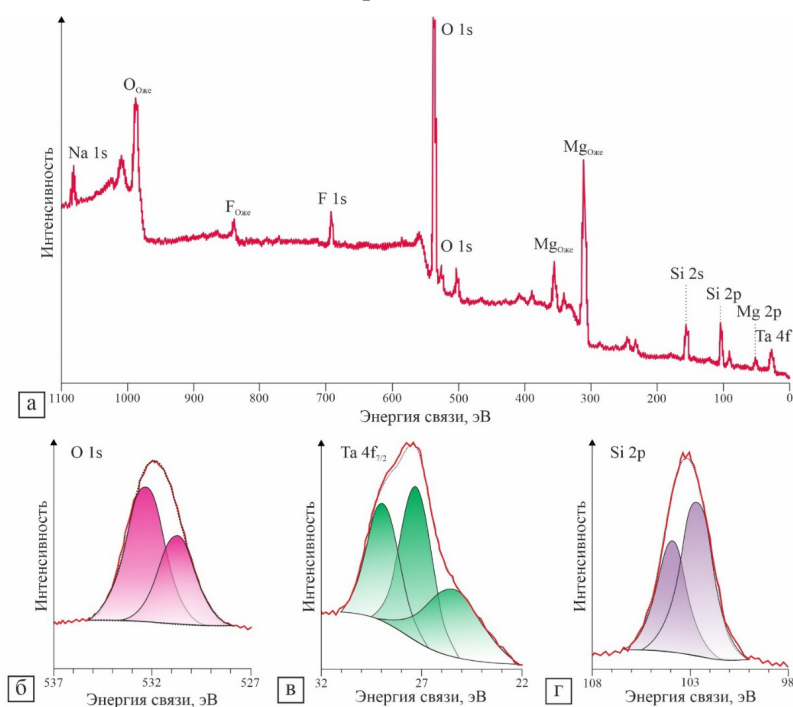
**Fig.4.** SEM image and maps of the elements' distribution over the surface of the T6 sample

На рис.5 представлены результаты, полученные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Согласно значениям энер-

гии связи, кислород входит в состав оксидных соединений (таблица 3). Содержание кремния в верхней части покрытия достигает 16,3 ат. %, его состояние характеризуется степенью окисления +4 ( $E_{\text{св}} \text{Si } 2p = 103,1 \text{ эВ}$ ). В таком химическом состоянии Si может присутствовать в форме  $\text{SiO}_4^{2-}$ . Значительное количества магния, судя по энергии связи, присутствует в виде MgO и силикатов [15]. Тантал в покрытии присутствует в виде оксида  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Наличие углерода обусловлено сорбцией его соединений из атмосферы и наличием органических загрязнений. Также фиксируется наличие натрия и фтора, вероятно, в составе NaF, сорбированного на поверхности из электролита.

После стравливания верхнего слоя наблюдаемые спектры не претерпевают существенных изменений, содержание элементов и их состояния практически не отличаются от таковых в верхнем слое, за исключением углерода, основная масса соединений которого удаляется вместе с верхним слоем покрытия.

Основываясь на представленных данных, можно сделать вывод, что покрытие состоит преимущественно из MgO и  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , а также небольшого количества  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Соединения натрия и углерода присутствуют в следовом виде на поверхности.



**Рис.5.** Обзорный РФЭС-спектр образца Т6 после травления (а), РФЭС-спектры высокого разрешения для полос O 1s (б), Ta 4f (в), и Si 2p (г)

**Fig.5.** The survey XPS spectrum of the T6 sample after etching (a), high-resolution XPS spectra for bands O 1s (b), Ta 4f (c), and Si 2p (d)

**Таблица 3.** Энергия связи (эВ) и относительное содержание элементов (ат. %) на поверхности образца Т8 до и после  $\text{Ar}^+$ -травления**Table 3.** Banding energy (eV) of elements and their content (at. %) before and after the  $\text{Ar}^+$ -etching of the T8 sample

Образец	Фотоэлектронная линия	Na (1s)	F (1s)	O (1s)	C (1s)	Ta ( $4d_{5/2}$ )	Si (2p)	Mg (2p)	Ta ( $4f_{7/2}$ )
до травления	Энергия связи, эВ	1071,6	685,1	532,4 530,9	288,7 286,4 285,0	230,9	103,1	50,9	28,5
	Содержание, ат. %	5,9	3,6	32,1 18,1	0,5 2,2 11,0	0,7	16,3	9,6	–
после травления $\text{Ar}^+$	Энергия связи, эВ	1071,5	685,0	532,3 530,8	– – 285,0 283,4	230,6	103,1	51,0	28,2
	Содержание, ат. %	4,2	4,7	33,6 22,4	– – 1,3 0,9	1,0	19,8	12,1	–
	Форма нахождения элемента	$\text{Na}^+$	$\text{M}^*\text{Fx}$	$\text{O}^{2-}$ $\text{M}^*\text{Ox}$	OCO COC CC MCx	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	$\text{Si}^{4+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ta}_2\text{O}_5$

\*М – металлы

Образцы, содержащие наночастицы, показали более высокие значения микротвердости и модуля упругости (таблица 4). Основной причиной данной тенденции является частичное запечатывание пор ПЭО-покрытий и присутствие твердой фазы пентаоксида тантала.

**Таблица 4.** Микротвердость и модуль Юнга полученных покрытий**Table 4.** Microhardness and Young's modulus of the obtained coatings

Образец	$H_{\mu}$ , ГПа	Модуль Юнга, ГПа
T0	$2,5 \pm 0,3$	$59 \pm 10$
T2	$2,7 \pm 0,4$	$63 \pm 12$
T4	$3,3 \pm 0,4$	$79 \pm 15$
T6	$3,4 \pm 0,6$	$80 \pm 12$
T8	$3,1 \pm 0,5$	$74 \pm 13$

Для образцов Т8 наблюдается снижение микротвердости и модуля Юнга, обусловленное увеличением пористости формируемых покрытий, на что также указывают СЭМ изображения поперечных шлифов (рис.2).

### Заключение

В настоящей работе были сформированы ПЭО-покрытия в электролитах, содержащих наночастицы пентаоксида тантала.

Успешное внедрение наночастиц было подтверждено методами СЭМ, РФА, ЭДС и РФЭС. В частности, содержание тантала, вхо-

дящего в состав соединений покрытия, сформированного в электролите с содержанием 8 г/л наночастиц  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , достигает 1,95 ат. %. Интенсивность внедрения наночастиц в покрытие возрастает с увеличением их концентрации в электролите.

Добавление наночастиц пентаоксида тантала в рабочий электролит оказывает влияние на морфологию, толщину, шероховатость и механические характеристики получаемых покрытий. Внедрение наночастиц и их агломератов, приводит к увеличению параметра шероховатости ( $R_a$ ) поверхности: данный параметр возрос от ( $2,5 \pm 0,3$ ) мкм для покрытия, сформированного в электролите без наночастиц, до ( $4,7 \pm 0,7$ ) мкм для покрытия, сформированного в электролите, содержащем 8 г/л пентаоксида тантала, соответственно. Толщина покрытий также возрастает в ряду Т0–Т8, от ( $42 \pm 4$ ) мкм до ( $56 \pm 7$ ) мкм.

Наибольшую микротвердость и модуль Юнга продемонстрировали покрытия, полученные в электролите, содержащем 6 г/л  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Значения микротвердости по сравнению с базовым ПЭО-слоем возросли от ( $2,5 \pm 0,3$ ) ГПа до ( $3,4 \pm 0,6$ ) ГПа, в свою очередь значения модуля Юнга возросли от ( $59 \pm 10$ ) ГПа до ( $80 \pm 12$ ) ГПа.

Покрытия, полученные в данной работе, перспективны в качестве защитных слоев для магниевых имплантатов благодаря их развитой морфологии и значительному содержанию пентаоксида тантала.

## Список литературы

1. Kulekci M.K. Magnesium and its alloys applications in automotive industry // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2008. V. 39, N 9–10. P. 851–865.
2. Bairagi D., Mandal S. A comprehensive review on biocompatible Mg-based alloys as temporary orthopaedic implants: Current status, challenges, and future prospects // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2022. V. 10, N 3. P. 627–669.
3. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Belov E.A., et al. Features of Composite Layers Created Using an Aqueous Suspension of a Fluoropolymer // *Polymers*. 2022. V. 14, N 21. P. 4667.
4. Rotella G., Candamano S. Fabrication and characterization of zeolite coatings on aluminum and magnesium alloys // *Engineering Science and Technology, an International Journal*. 2020. V. 23, N 5. P. 1273–1278.
5. Seitz J.-M., Bormann U., Collier K., et al. Application of a Bioactive Coating on Resorbable, Neodymium Containing Magnesium Alloys, and Analyses of their Effects on the In Vitro Degradation Behavior in a Simulated Body Fluid // *Advanced Engineering Materials*. 2012. V. 14, N 6. P. B311–B321.
6. Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M., Nadaraia K.V., et al. Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the photocatalytic properties of PEO coatings on Mg alloy // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2022. V. 11, Is. 2. P. 735–752.
7. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Plekhova N.G., et al. Antibacterial Ca/P-coatings formed on Mg alloy using plasma electrolytic oxidation and antibiotic impregnation // *Materials Letters*. 2022. V. 317. P. 132099.
8. Lederer S., Sankaran S., Smith T., Fürbeth W. Formation of bioactive hydroxyapatite-containing titania coatings on CP-Ti 4+ alloy generated by plasma electrolytic oxidation // *Surface and Coatings Technology*. 2019. V. 363. P. 66–74.
9. Huang H.-L., Tsai M.-T., Lin Y.-J., Chang Y.-Y. Antibacterial and biological characteristics of tantalum oxide coated titanium pretreated by plasma electrolytic oxidation // *Thin Solid Films*. 2019. V. 688. P. 137268.
10. Lu T., Wen J., Qian S., et al. Enhanced osteointegration on tantalum-implanted polyetheretherketone surface with bone-like elastic modulus // *Biomaterials*. 2015. V. 51. P. 173–183.
11. Mashtalyar D.V., Sinebryukhov S.L., Imshinetskiy I.M., et al. Hard wearproof PEO-coatings formed on Mg alloy using TiN nanoparticles // *Applied Surface Science*. 2020. V. 503. P. 144062.
12. Gnedenkov S.V., Khrisanova O.A., Zavidnaya A.G., et al. PEO coatings obtained on an Mg–Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicate-containing electrolytes // *Surface and Coatings Technology*. 2010. V. 204, N 14. P. 2316–2322.
13. Barati Darband G., Aliofkhae M., Hamghalam P., Valizade N. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2017. V. 5, N 1. P. 74–132.
14. Hussein R.O., Nie X., Northwood D.O., et al. Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2010. V. 43, N 10. P. 105203.
15. Ardizzone S., Bianchi C.L., Fadoni M., Vercelli B. Magnesium salts and oxide: an XPS overview // *Applied Surface Science*. 1997. V. 119, N 3–4. P. 253–259.

## Информация об авторах

*И. М. Имшинецкий* – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии ДВО РАН.

*В. В. Кашепа* – инженер I категории Института химии ДВО РАН.

*К. В. Надараия* – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии ДВО РАН.

*Д. В. Масhtаляр* – доктор химических наук, заведующий лабораторией композиционных покрытий биомедицинского назначения Института химии ДВО РАН.

*А. Ю. Устинов* – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией электронного строения и квантовохимического моделирования Института химии ДВО РАН.

*С. Л. Синебрюхов* – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, заместитель директора Института химии ДВО РАН.

*С. В. Гнеденков* – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, директор Института химии ДВО РАН.

## References

1. Kulekci, M. K. (2008). Magnesium and its alloys applications in automotive industry. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 39(9–10), 851–865.

2. Bairagi, D. & Mandal, S. (2022). A comprehensive review on biocompatible Mg-based alloys as temporary orthopaedic implants: Current status, challenges, and future prospects. *Journal of Magnesium and Alloys*, 10(3), 627–669.

3. Mashtalyar, D. V., Nadaraia, K. V., Belov,



- E. A., Imshinetskiy, I. M., Sinebrukhov, S. L. & Gnedenkov, S. V. (2022). Features of Composite Layers Created Using an Aqueous Suspension of a Fluoropolymer. *Polymers*, 14(21), 4667.
4. Rotella, G. & Candamano, S. (2020). Fabrication and characterization of zeolite coatings on aluminum and magnesium alloys. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 23(5), 1273–1278.
5. Seitz, J.-M., Bormann, U., Collier, K., Wulf, E., Eifler, R. & Bach, F. W. (2012). Application of a Bioactive Coating on Resorbable, Neodymium Containing Magnesium Alloys, and Analyses of their Effects on the In Vitro Degradation Behavior in a Simulated Body Fluid. *Advanced Engineering Materials*, 14(6), B311–B321.
6. Mashtalyar, D. V., Imshinetskiy, I. M., Nadaraia, K. V., Gnedenkov, A. S., Suchkov, S. N., Opra, D. P., Pustovalov, E. V., Ustinov, A. Yu., Sinebryukhov, S. L. & Gnedenkov, S. V. (2022). Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the photocatalytic properties of PEO coatings on Mg alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*, 11(2), 735–752.
7. Mashtalyar, D. V., Nadaraia, K. V., Plekhova, N. G., Imshinetskiy, I. M., Piatkova, M. A., Pleshkova, A. I., Kislova, S. E., Sinebryukhov, S. L. & Gnedenkov, S. V. (2022). Antibacterial Ca/P-coatings formed on Mg alloy using plasma electrolytic oxidation and antibiotic impregnation. *Materials Letters*, 317, 132099.
8. Lederer, S., Sankaran, S., Smith, T. & Fürbeth, W. (2019). Formation of bioactive hydroxyapatite-containing titania coatings on CP-Ti 4+ alloy generated by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 363, 66–74.
9. Huang, H.-L., Tsai, M.-T., Lin, Y.-J. & Chang, Y.-Y. (2019). Antibacterial and biological characteristics of tantalum oxide coated titanium pretreated by plasma electrolytic oxidation. *Thin Solid Films*, 688, 137268.
10. Lu, T., Wen, J., Qian, S., Cao, H., Ning, C., Pan, X., Jiang, X., Liu, X. & Chu, P. K. (2015). Enhanced osteointegration on tantalum-implanted polyetheretherketone surface with bone-like elastic modulus. *Biomaterials*, 51, 173–183.
11. Mashtalyar, D. V., Sinebryukhov, S. L., Imshinetskiy, I. M., Gnedenkov, A. S., Nadaraia, K. V., Ustinov, A. Y. & Gnedenkov, S. V. (2020). Hard wearproof PEO-coatings formed on Mg alloy using TiN nanoparticles. *Applied Surface Science*, 503, 144062.
12. Gnedenkov, S. V., Khrisanfova, O. A., Zavidnaya, A. G., Sinebryukhov, S. L., Egorkin, V. S., Nistratova, M. V., Yerokhin, A. & Matthews, A. (2010). PEO coatings obtained on an Mg–Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicate-containing electrolytes. *Surface and Coatings Technology*, 204(14), 2316–2322.
13. Barati Darband, G., Aliofkhaeaei, M., Hamghalam, P. & Valizade, N. (2017). Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications. *Journal of Magnesium and Alloys*, 5(1), 74–132.
14. Hussein, R. O., Nie, X., Northwood, D. O., Yerokhin, A. & Matthews, A. (2010). Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(10), 105203.
15. Ardizzone, S., Bianchi, C. L., Fadoni, M. & Vercelli, B. (1997). Magnesium salts and oxide: an XPS overview. *Applied Surface Science*, 119(3–4), 253–259.

#### Information about the authors

I. M. Imshinetskiy – Candidate of Chemical Sciences, Senior Research Officer of the Institute of Chemistry, FEB RAS.

V. V. Kashepa – Engineer of the 1<sup>st</sup> category of the Institute of Chemistry, FEB RAS.

K. V. Nadaraia – Candidate of Chemical Sciences, Senior Research Officer of the Institute of Chemistry, FEB RAS.

D. V. Mashtalyar – Doctor of Sciences in Chemistry, Head of the Laboratory of composite coatings for biomedical applications of the Institute of Chemistry, FEB RAS.

A. Yu. Ustinov – Doctor of Sciences in Physics and Mathematics, Head of the Laboratory of the electronic structure and quantum-chemical modeling of the Institute of Chemistry, FEB RAS.

S. L. Sinebryukhov – Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Sciences in Chemistry, Deputy Director of the Institute of Chemistry, FEB RAS.

S. V. Gnedenkov – Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Sciences in Chemistry, Director of the Institute of Chemistry, FEB RAS.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 06.03.2023; одобрена после рецензирования 15.05.2023; принята к публикации 30.06.2023.

The article was received by the editorial board on 06 Mar. 23; approved after reviewing 15 May 23; accepted for publication 30 June 23.