

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 69.056.91+67.02+538.9

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.004

## МОРФОЛОГИЯ И СОСТАВ БОРСОДЕРЖАЩИХ ПЭО-ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВЕ МАГНИЯ МА8

Мария.Сергеевна. Герасименко<sup>1</sup>, Сергей .Николаевич Сучков<sup>2</sup>, Игорь Михайлович Имшинецкий<sup>3</sup>, Константинэ Вахтангович Надараиа<sup>4</sup>, Дмитрий Валерьевич Машталаяр<sup>5</sup>, Андрей Владимирович Герасименко<sup>6</sup>, Сергей Леонидович Синебрюхов<sup>7</sup>, Сергей Васильевич Гнеденков<sup>8</sup>

<sup>1-8</sup> Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия

<sup>1</sup> gerasimenko.ms00@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0859-749X>

<sup>2</sup> snsuchkov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9151-3167>

<sup>3</sup> igorimshin@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5055-1834>

<sup>4</sup> nadaraiakv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7835-2231>

<sup>5</sup> madiva@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9645-4936>

<sup>6</sup> adrgeras@eastnet.febras.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2929-8472>

<sup>7</sup> sls@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0963-0557>

<sup>8</sup> svg21@hotmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

**Аннотация.** В работе представлены результаты исследования морфологии и состава покрытий на магниевом сплаве МА8, полученных методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) в борсодержащих электролитах. Установлено влияние состава электролита и режимов ПЭО на элементный и фазовый состав, морфологию и структуру гетерооскидных покрытий. Установлено, что при ПЭО в электролитах, содержащих частицы бора, поверхность формируемых покрытий содержит до 2,3 ат. % бора в связанном состоянии. Также показано, что при оксидировании в электролитах, содержащих дисперсную фазу в виде борсодержащей суспензии, происходит инертное включение частиц бора в структуру покрытий.

**Ключевые слова:** плазменное электролитическое оксидирование, бор, магний, защитные покрытия.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№FWFN-2025-0001).

**Для цитирования:** Герасименко М.С., Сучков С.Н., Имшинецкий И.М., Надараиа К.В., Машталаяр Д.В., Герасименко А.В., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Морфология и состав борсодержащих ПЭО-покрытий на сплаве магния МА8 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 1. С. 42–55. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.004.

Original article

## MORPHOLOGY AND COMPOSITION OF BORON-CONTAINING PEO-COATINGS ON MG ALLOY MA8

Mariia S. Gerasimenko<sup>1</sup>, Sergey N. Suchkov<sup>2</sup>, Igor M. Imshinetsky<sup>3</sup>, Konstantine V. Nadaraia<sup>4</sup>, Dmitry V. Mashtalyar<sup>5</sup>, Andrey V. Gerasimenko<sup>6</sup>, Sergey L. Sinebryukhov<sup>7</sup>, Sergey V. Gnedenkov<sup>8</sup>

<sup>1-8</sup> Institute of Chemistry FEB RAS, 159 Pr. 100-Letiya Vladivostoka, Vladivostok, 690022, Russia

<sup>1</sup> gerasimenko.ms00@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0859-749X>

<sup>2</sup> snsuchkov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9151-3167>

<sup>3</sup> igorimshin@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5055-1834>

<sup>4</sup> nadaraiakv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7835-2231>

<sup>5</sup> madiva@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9645-4936>

<sup>6</sup> adrgeras@eastnet.febras.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2929-8472>

<sup>7</sup> sls@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0963-0557>

<sup>8</sup> svg21@hotmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

**Abstract.** The paper presents the results of a study of the morphology and composition of coatings on magnesium alloy MA8 obtained by plasma electrolytic oxidation (PEO) in boron-containing electrolytes. The effect of electrolyte composition and PEO modes on the elemental and phase composition, morphology and structure of heteroxide coatings has been established. It was found that with PEO in electrolytes containing boron particles, the surface of the formed coatings contains up to 2.3 at. % of boron in the bound state. It is also shown that during oxidation in electrolytes containing a dispersed phase in the form of a boron-containing suspension, inert incorporation of boron particles into the coating structure occurs.

**Keywords:** plasma electrolytic oxidation, boron, magnesium, protective coatings.

**Acknowledgements:** The work was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (No.FWFN-2025-0001).

**For citation:** Gerasimenko, M.S., Suchkov, S.N., Imshinetsky, I.M., Nadaraia, K.V., Mashtalyar, D.V., Gerasimenko, A.V., Sinebryukhov, S.L. & Gnedenkov, S.V. (2024) Morphology and composition of boron-containing PEO-coatings on mg alloy MA8. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(1), 42–55. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.004.

## Введение

К несомненным преимуществам плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) относится возможность модификации состава покрытий путём включения в его компоненты электролита. Тенденция в развитии технологии ПЭО в наши дни заключается в добавлении различных неорганических частиц в состав электролита в виде дисперсной фазы, которые внедряются в поверхностный слой и способствуют получению покрытий с дополнительными функциональными свойствами. В результате такой модификации поверхности металлов и сплавов формируются: антикоррозионные, гидрофобные и антиобледенительные покрытия, получаемые для нужд авиастроения, остеогенерирующие и антибактериальные покрытия для имплантатов и фотокаталитические и адсорбционные покрытия – для решения ряда экологических проблем.

Направленный синтез оксидных структур посредством плазменного электролитического оксидирования в электролитах, содержащих наночастицы, является непростой научной задачей, поскольку большое влияние оказывает химическая природа частиц (оксиды, металлы и др.) их электрокинетический потенциал, состав электролита, его pH, концентрация суспензионных частиц в растворе, режимы формирования покрытий, состав материала подложки и многое другое.

В зависимости от поставленной задачи необходимо целенаправленно подбирать компоненты формирующего электролита для обес-

печения конкретных свойств ПЭО-покрытий. В частности, внедрение бора и его соединений в ПЭО-покрытия [1,2] расширяет область практического использования изделий из магниевых сплавов, так как бор обладает широкой функциональностью и применяется для различных целей [3–8]. В виде волокон бор служит упрочняющим веществом для многих композиционных материалов. Этот элемент используется в электронике в качестве акцепторной добавки для увеличения примесной проводимости кремния [9]. В металлургии бор применяется в качестве микролегирующего элемента, значительно повышающего прокаливаемость сталей [10]. Также бор применяется и в медицине при бор-нейтронозахватной терапии (способ избирательного поражения клеток злокачественных опухолей) [11], а его соединения, в частности борная кислота, служат в качестве антисептического и противомикробного препарата [12,13]. Бор не токсичен и присутствует в костной ткани [14], что позволяет рассматривать борсодержащие покрытия в качестве перспективных для имплантатов [15,16].

В статье приводятся результаты исследования процессов формирования ПЭО-покрытий в электролитах, содержащих частицы и/или соединения бора; изучен состав и морфология полученных поверхностных слоев.

## Материалы и методики исследования

В качестве подложки использовались пластины из магниевого сплава MA8 (в масс. %: 1,30 Mn; 0,15 Ce; остальное – Mg) размером

20 × 15 × 1,5 мм<sup>3</sup>. Унификация поверхности проводилась обработкой на шлифовально-полировальном станке с последовательным уменьшением зернистости абразива наждачной бумаги от P600 до P1200. Затем образцы для очистки поверхности промывались в ультразвуковой ванне, заполненной деионизированной водой и обезжиривались изопропиловым спиртом.

Разработка стабильных электролитических систем для проведения плазменного электролитического оксидирования осуществлялась на основе силикатно-фторидного электролита со следующей концентрацией основных компонентов: 15 г/л – Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 5 г/л – NaF [17–19]. В работе использовались коммерческие частицы кристаллического и аморфного бора торговых марок ВВ и ВА (ОСЧ, Россия), соответственно. Для уменьшения агрегации частиц в жидкой среде применяли ультразвуковую обработку (УЗО) при помощи гомогенизатора Bandelin HD 3200 (Bandelin Electronics, Германия), оснащенного титановым зондом.

Метод динамического рассеяния света был применен для измерения размера и электрокинетического потенциала частиц на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd, Великобритания), оснащенный гелий-неоновым лазером. При анализе полученных данных фиксировались: максимальная интенсивность измеряемого параметра и ширина пика на полувысоте.

Процесс формирования покрытий проводился в биполярном режиме ПЭО. Длительность процесса составляла 800 с. Использовались два режима. Режим № 1 в анодной фазе являлся гальваностатическим ( $j = 3,6$  мА/мм<sup>2</sup>). В катодной фазе на I стадии (длительностью 200 с) напряжение составляло минус 30 В, на II стадии напряжение изменялось потенциодинамически от минус 30 В до минус 10 В со скоростью 2 В/мин. Режим № 2 в анодной фазе был потенциодинамическим: на I стадии анодную составляющую изменяли от 40 до 240 В со скоростью 61 В/мин, катодная составляющая при этом фиксировалась на значении минус 40 В. На II стадии напряжение потенциодинамически снижалось от 240 В до 200 В со скоростью 4 В/мин в анодной фазе и от минус 40 В до минус 10 В со скоростью 3 В/мин в катодной. Данные значения напряжения были определены как оптимальные при заданной площади поверхности оксидируемого изделия на основании предше-

ствующих исследований [19]. Частота поляризуемого сигнала составляла 300 Гц. Температура электролита поддерживалась на уровне 10 °С при помощи чиллера Smart H150-3000 (LabTech, Италия).

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

Анализ морфологии полученных покрытий проводился с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) EVO40 (Carl Zeiss, Germany), оснащенного энергодисперсионным спектрометром Aztec X-act (Oxford Instruments, Великобритания).

Толщина гетерооксидного слоя измерялась вихретоковым толщиномером ВТ-201 (ООО «Контроль. Измерение. Диагностика», Россия).

Пористость покрытий рассчитывалась из анализа СЭМ-изображений с помощью программного обеспечения ImageJ (National Institutes of Health, США). Долю площади, занятой порами, оценивали по уравнению 1 [19]:

$$P = \frac{\sum_i (S_p)_i}{S_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $(S_p)_i$  площадь  $i$  поры,  $S_0$  – площадь всей поверхности.

Метод цифровой обработки СЭМ-изображений с использованием программных алгоритмов является одним из наиболее распространенных методов определения видимой пористости поверхности ПЭО-покрытий, являясь функциональным, точным и эффективным инструментом [20–22]. В программе Gwyddion 2.45 (Czech Metrology Institute, Чехия) определялись размеры всех пор на участке  $S_0$ , площадью 160×220 мкм<sup>2</sup>, затем с использованием этих данных с использованием программы Origin (OriginLab Corporation, США) была построена гистограмма распределения пор ( $r_p$ ) по размерам.

## Результаты и их обсуждение

В качестве нерастворимой борсодержащей компоненты электролита в данной работе использовались частицы бора. Порошки бора были получены металлургическим методом восстановления бора из оксида (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [23,24].

Согласно данным рентгенофазового анализа (Рис. 1), частицы бора марки ВВ находятся в ромбоэдрической  $\beta$ -модификации. Частицы бора марки ВА являются рентгеноаморфными. На РФА спектрах порошков бора также присутствуют линии, соответствующие кристаллам борной кислоты ( $H_3BO_3$ ). Наличие примеси обусловлено технологией получения: невосстановленный борный ангидрид ( $B_2O_3$ ) гидратируется на воздухе с образованием борной кислоты [23].

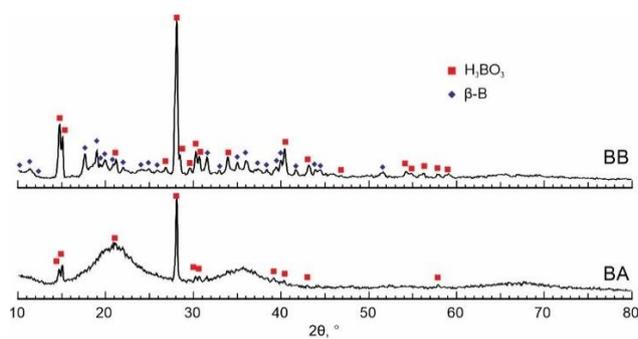


Рис.1. РФА-спектры порошков бора марки ВВ и ВА

Fig.1. XRD patterns of BB and BA grade boron powders

Согласно СЭМ-изображениям частицы бора марки ВВ имеют сложную форму, что характерно для кристаллических частиц (рис. 2а) [25]. Напротив, частицы марки ВА приближенно можно считать сферическими (рис. 2б). Частицы склонны к образованию крупных агломератов, что особенно характерно для кристаллического бора. Поскольку частицы марки ВА различимы на СЭМ-изображениях, возможно определить их средний размер исходя из гистограммы распределения по размерам (рис. 2в).

Таким образом, средний размер частиц бора аморфного составляет порядка 60 нм (доля частиц размером 50 нм составляет около 30 %), но поскольку размеры частиц находятся в диапазоне от 20 до 180 нм, классифицировать данные частицы как наноматериал некорректно, вследствие чего в данной работе частицы бора принимали как микрогабаритные.

Поскольку при измерении методом динамического рассеяния света частицы находятся в жидкости, они образуют достаточно крупные агломераты, что обуславливает значительное различие размера частиц при измерении данным методом и при анализе СЭМ-изображений. Таким образом, методом динамического рассе-

яния света был определен средний размер агломератов частиц бора различных марок.

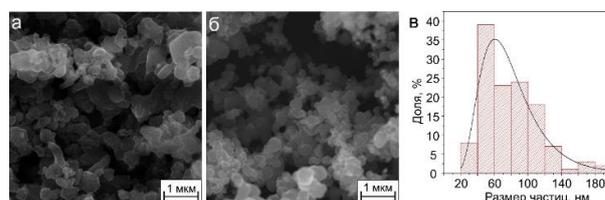


Рис.2. СЭМ-изображения порошков бора марки ВВ (а) и ВА (б), гистограмма распределения частиц бора марки ВА по размерам (в)

Fig.2. SEM images of boron powders of grade BB (a) and BA (b), a histogram of the size distribution of boron particles of grade BA (c)

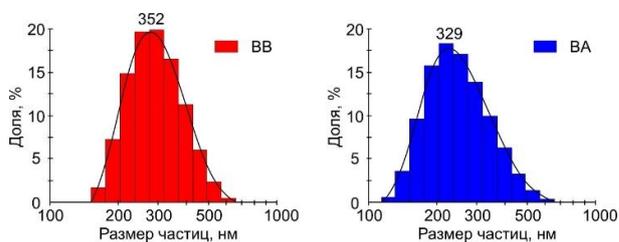


Рис.3. Распределение частиц по размерам: ВВ – кристаллический бор, ВА – аморфный бор

Fig.3. Particle size distribution: BB – crystalline boron, BA – amorphous boron

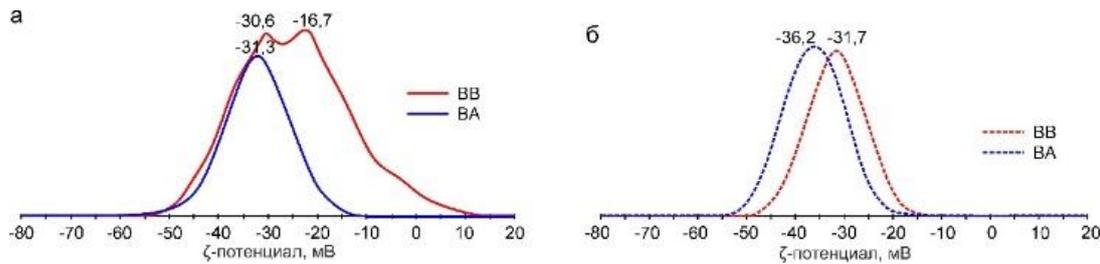
Для создания стабильной дисперсной электролитической системы крайне значимы процессы седиментации и дезагрегации агломератов частиц в растворе. Размер частиц, их форма, состав среды и наличие поверхностно-активных веществ должны быть учтены при приготовлении электролитов. В соответствии с ранее разработанной методикой для приготовления электролитов-суспензий для процесса ПЭО, дезагрегация агломератов частиц производилась УЗО в присутствии анионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) [26], додецилсульфата натрия ( $Na_2C_{12}H_{25}SO_4$ ) в концентрации 0,025 г/л. Благодаря эффекту Ребиндера, электролитическая система остается стабильной на протяжении длительного времени (т.е. твердые частицы с сорбированным ПАВ в жидкой среде остаются во взвешенном состоянии). После трехкратной обработки ультразвуком водной суспензии, где дисперсной фазой являлись частицы кристаллического или аморфного бора, средний размер агломератов составил 352 и 329 нм, соответственно (рис. 3).

Электрокинетический потенциал частиц бора (обеих марок) является отрицательным,

причем для кристаллического бора (марки ВВ) в отсутствие ПАВ характерно широкое распределение и наличие более одного пика, что указывает на нестабильность данной системы (рис. 4а).

Из анализа СЭМ-изображений (рис. 2) следует, что частицы кристаллического бора образуют более крупные агломераты (рис. 3), а также имеют сложную геометрию – большое число выступов, острых улов и т.п. Это связано с тем,

что данные частицы представлены кристаллами, что, вероятно, и обуславливает широкое распределение дзета-потенциала. Частицы аморфного бора имеют гладкую поверхность и приближенно сферическую форму, вследствие чего распределение дзета-потенциала для данных частиц близко к нормальному (распределение Гаусса).



**Рис.4.** Распределение электрокинетического потенциала частиц бора кристаллического (ВВ) и аморфного (ВА) без (а) и с добавлением ПАВ (б)

**Fig.4.** Distribution of the electrokinetic potential of crystalline (BB) and amorphous (BA) boron particles without (a) and with the addition of surfactants (b)

Введение додецилсульфата натрия позволяет стабилизировать в жидкой среде дисперсную фазу, уменьшив межмолекулярные взаимодействия между частицами. По классификации, приведенной в работе [27], дзета-потенциал частиц бора, менее минус 30 мВ, обеспечивает стабильность дисперсной системы, что является положительным фактором для разработанных суспензий. Электрокинетический потенциал частиц обеих марок имеет отрицательное значение, причем для частиц аморфного бора данная величина на 12,4 % выше, чем для кристаллического (рис. 4б).

После диспергирования и стабилизации суспензии, содержащей частицы бора, добавлялись компоненты электролита: NaF – 5 г/л и Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> – 15 г/л. Добавление частиц бора как кристаллического, так и аморфного, незначительно снижает проводимость и pH, что обусловлено наличием примеси в виде ортоборной кислоты в содержании 25 масс.% для частиц марки ВВ и 35 масс.% для частиц марки ВА. В соответствии с этим, проводимость и pH электролита, содержащего частицы ВА меньше, чем с частицами ВВ (табл. 1)

**Таблица 1.** Обозначение образцов в зависимости от режима ПЭО и используемого электролита

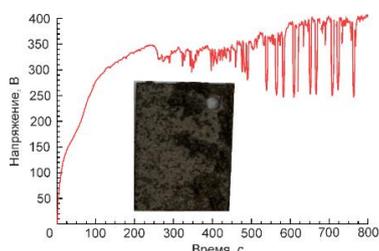
**Table 1.** The designation of samples depending on the PEO mode and the electrolyte used

Образец	Режим	Электролит	pH	Проводимость, мСм/см
ПЭО-2	1	NaF – 5 г/л; Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> – 15 г/л	11,7	23,7 ± 0,4
ПЭО-4	2			
ВВ12	1	NaF – 5 г/л; Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> – 15 г/л; ВВ – 5 г/л	11,5	22,0 ± 0,3
ВВ14	2			
ВА22	1	NaF – 5 г/л; Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> – 15 г/л; ВА – 2,5 г/л	11,3	17,2 ± 0,3

Предварительные результаты исследования демонстрируют, что при концентрации частиц аморфного бора 5 г/л формируемые покрытия

являются в значительной степени дефектными (рис. 5). Из анализа внешнего вида покрытий и графика зависимости напряжения от длитель-

ности процесса ПЭО (рис. 5) можно сделать следующие выводы: высокая концентрация частиц, образующих крупные агломераты (рис. 3), формирует слой на металле, что является следствием повышения напряжения. Данный эффект также наблюдается при оксидировании магния в электролитах, содержащих более 5 г/л частиц кристаллического бора. Таким же поведением характеризуется покрытия, полученные в потенциодинамическом режиме. Соответственно, для формирования покрытий в электролитах, содержащих частицы аморфного бора концентрация частиц была уменьшена вдвое, что позволило сформировать качественные ПЭО-покрытия, а также не использовать потенциодинамический режим.

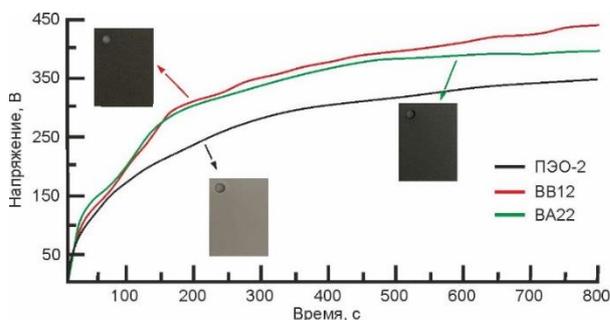


**Рис.5.** Изменение напряжения в процессе ПЭО в электролите с содержанием частиц аморфного бора (ВА) 5 г/л

**Fig.5.** Voltage change during the PEO process in an electrolyte with an amorphous boron (BA) particle content of 5 g/l

На рисунке 6 показаны зависимости напряжения от времени при гальваностатическом режиме процесса ПЭО для магниевого сплава МА8 в базовом электролите и в электролите с частицами бора (№ 1). Для электролитических систем, содержащих частицы, наблюдается повышение анодного напряжения в сравнении с базовым силикатно-фторидным электролитом. Добавление в базовый электролит частиц бора приводит к увеличению конечного напряжения с ~340 В (базовый электролит) до ~385 В (ВА22) или ~440 В (ВВ12). Кривые изменения плотности тока формирования от длительности процесса ПЭО для покрытий, формируемых в потенциодинамическом режиме (№ 2) зависят от состава электролита (рис. 7). Так, в силикатно-фторидном электролите, имеющем наибольшую проводимость пиковое значение плотности тока наступает на 250 – 300 с, после чего идет спад напряжения, характеризующий активный рост оксидного слоя [19]. А в электролите с наименьшей проводимостью (табл. 1)

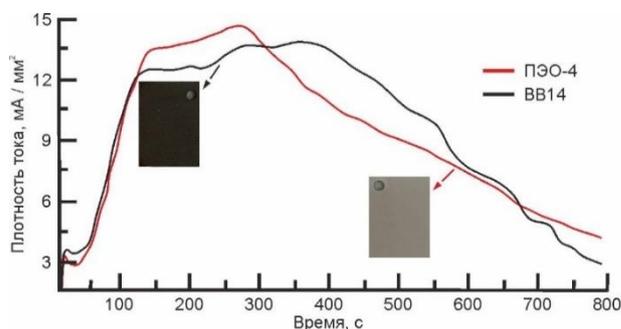
скорость роста плотности тока является самой низкой среди прочих. Наличие частиц бора в формирующем электролите увеличивает скорость роста и защитные свойства образующегося поверхностного слоя. Все данные закономерности в конечном счете будут определять морфологические и структурные различия формируемых покрытий.



**Рис.6.** Графики изменения напряжения в процессе ПЭО для образцов, формируемых в гальваностатическом режиме в электролитах, содержащих бор

**Fig.6.** Plots of voltage changes in the PEO process for samples formed in galvanostatic mode in electrolytes containing boron

Фазовый состав формируемых ПЭО-покрытий представлен соединениями оксида и ортосиликата магния (рис. 8). В составе покрытий, формируемых в электролитах с частицами бора, кристаллических фаз, содержащих соединения бора, методом рентгенофазового анализа установить не удалось. Это может быть связано с малым количеством борсодержащих соединений (порог обнаружения методом РФА порядка 10 масс.%).



**Рис.7.** Графики изменения плотности тока в процессе ПЭО для образцов, формируемых в потенциодинамическом режиме в различных электролитах

**Fig.7.** Plots of current density changes in the PEO process for samples formed in a potentiodynamic mode in various electrolytes

Также на РФА-спектрах присутствуют линии, соответствующие металлическому магнию (Mg), что в свою очередь связано с проникновением рентгеновского излучения до металлической подложки, из-за низкой отражающей способностью ПЭО-слоя [28]. Интенсивность данного пика напрямую связана с толщиной покрытий и отражающей их способностью, обусловленной составом поверхностных слоев. Образование оксида (MgO) и ортосиликата (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) магния является следствием термо- и плазмохимических реакций, протекающих в процессе ПЭО в силикатно-фторидных электролитах (3) [28–30].

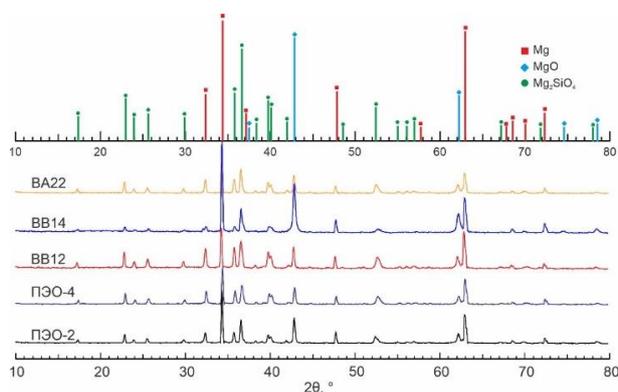
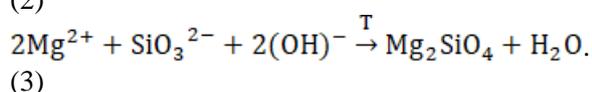
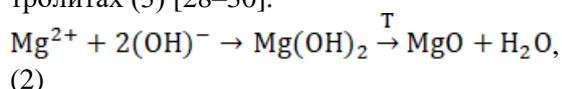


Рис.8. РФА-спектры исследуемых образцов

Fig.8. X-ray spectra of the studied samples

В зависимости от состава электролита по результатам РФА не отмечается никаких существенных различий в фазовом составе покрытий, однако отличия отчетливо наблюдаются при использовании различных режимов формирования (рис. 8). На спектрах покрытий, формируемых в потенциодинамическом режиме (BB14), наблюдается высокая интенсивность пиков оксида магния (MgO) на углах  $2\theta$  43,0°, 62,1°, 74,5°, 78,5°, в сравнении с соответствующими линиями на спектрах покрытий, формируемых в гальваностатических условиях. Также интенсивность некоторых пиков Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> для покрытий, формируемых в потенциодинамических условиях, заметно отличается от формируемых в гальваностатических условиях ( $2\theta = 23,1^\circ, 29,9^\circ, 39,8^\circ, 40,2^\circ$ ).

В зависимости от состава электролита для ПЭО значительно изменяется внешний вид покрытий. Так, в базовом силикатно-фторидном электролите покрытия имеют характерный светлорозовый цвет (рис. 9), оттенки которого могут незначительно отличаться в зависимости от режима формирования (чем выше значения тока формирования, тем более темный оттенок приобретает покрытие). В электролитах, содержащих частицы кристаллического бора, формируемые покрытия имеют цвет от светлого до темного коричневого, в зависимости от режима формирования: в гальваностатическом режиме преимущественно темные оттенки, в потенциодинамическом – светлые (рис. 10). При окислении в электролитах с частицами аморфного бора, покрытия имеют серый цвет: при повышении плотности тока формирования покрытие приобретает более темный оттенок (рис. 11).

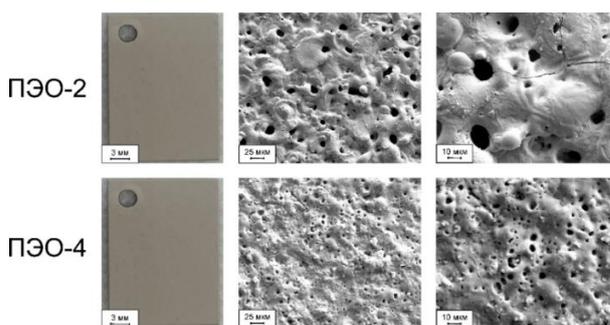


Рис.9. Оптические и СЭМ-изображения покрытий, формируемых в гальваностатическом (ПЭО-2) и потенциодинамическом (ПЭО-4) режимах в базовом силикатно-фторидном электролите

Fig.9. Optical and SEM images of coatings formed in galvanostatic (PEO-2) and potentiodynamic (PEO-4) modes in a basic silicate-fluoride electrolyte

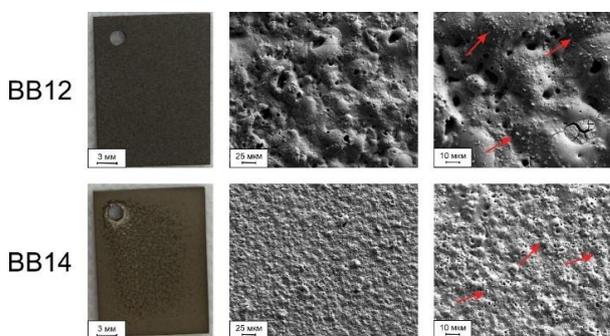
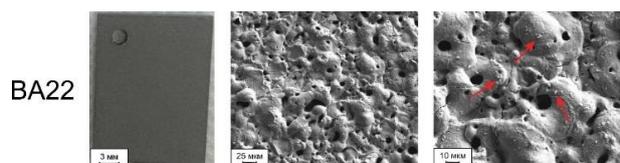


Рис.10. Оптические и СЭМ-изображения покрытий, формируемых в различных режимах, в электролитах, содержащих частицы кристаллического бора

**Fig.10.** Optical and SEM images of coatings formed in various modes in electrolytes containing crystalline boron particles

Факт изменения цвета покрытий является косвенным свидетельством успешного включения частиц бора из электролита в состав сформированных ПЭО-покрытий [31]. Подробный анализ СЭМ-изображений указывает на очевидные различия в морфологии поверхности ПЭО-покрытий, формируемых при различных режимах и электролитах. В первую очередь необходимо отметить, что покрытия ВВ12, ВВ14, а также ВА22, формируемые в электролитах, содержащих частицы бора, имеют значительное количество включений (предположительно борсодержащих частиц, отмеченных стрелочками) в поверхностном слое (рис. 10, 11). Для сравнения, при высоком разрешении СЭМ-изображений покрытий, формируемых в электролитах без частиц бора, данной морфологической особенности не наблюдается (рис. 9, 10).



**Рис.11.** Оптические и СЭМ-изображения покрытия, формируемого в гальваностатическом режиме в электролите, содержащем 2,5 г/л аморфного бора

**Fig.11.** Optical and SEM images of a coating formed in galvanostatic mode in an electrolyte containing 2.5 g/l of amorphous boron

Также к особенностям морфологии покрытий необходимо отнести значительные различия в пористости поверхности образцов, формируемых в гальваностатическом и потенциодинамическом режимах. На СЭМ-изображениях (рис. 9, 10) отчетливо видно, что поверхность покрытий, формируемых в гальваностатическом режиме (ПЭО-2, ВВ12) имеет более крупные поры, по сравнению с поверхностью формируемых в потенциодинамическом режиме (ПЭО-4, ВВ14) покрытий.

В таблице 2 приведены значения толщины ( $d$ ), пористости ( $P$ ) и среднего размера пор ( $r_p$ ) покрытий, формируемых при различных условиях.

**Таблица 2.** Толщина ( $d$ ), пористость ( $P$ ) и средний размер пор ( $r_p$ ) ПЭО-покрытий, формируемых в различных режимах и электролитах

**Table 2.** Thickness ( $d$ ), porosity ( $P$ ) and average pore size ( $r_p$ ) of PEO-coatings formed in various modes and electrolytes

Образец	$d$ , мкм	$P$ , %	$r_p$ , мкм
ПЭО-2	$61 \pm 3$	$5,6 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,4$
ПЭО-4	$37 \pm 2$	$4,8 \pm 0,2$	$0,33 \pm 0,08$
ВВ12	$64 \pm 2$	$8,7 \pm 0,4$	$3,01 \pm 0,13$
ВВ14	$29 \pm 4$	$9,1 \pm 0,3$	$0,61 \pm 0,06$
ВА22	$66 \pm 3$	$7,9 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,2$

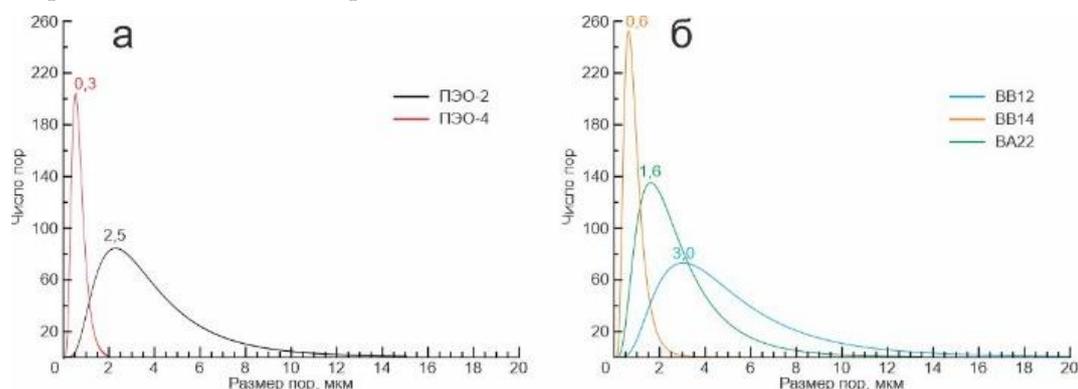
Наблюдается также ряд закономерностей в изменении толщины покрытий, формируемых при различных условиях. Так, толщина ПЭО-покрытий, (ПЭО-4, ВВ14), полученных в потенциодинамическом режиме формирования, составляет 29–37 мкм, в то время как в гальваностатических условиях толщина покрытий достигает 61–66 мкм. Большие значения напряжения между электродами определяют характеристику электрического поля (напряженность) на границе раздела металл / электролит, где индуцируются плазменные разряды. Соответственно, чем выше разность потенциалов в одинаковых условиях, тем выше напряженность электрического поля, а следовательно, интенсивность и мощность плазменных разрядов в данном случае будет значительно выше [19,32,33]. С этим связано как значительное преобладание толщины покрытий, так и размера пор для образцов, полученных в гальваностатическом режиме (табл. 2).

Пористость образцов является сложным параметром, поскольку рассчитанная с помощью программных методов «интегральная» пористость поверхности покрытий является в широком смысле долей поверхности материала, занятой порами. В объективном представлении, при одинаковом значении  $P$ , пористость покрытий может различаться. Для более детальной оценки пористости покрытий на рисунке 12 представлены графики распределения пор по размерам для всех видов сформированных покрытий.

Анализ данных графиков (рис. 12) указывает на то, что покрытия, формируемые в потенциодинамическом режиме, имеют поры малого размера (до 1 мкм) с очень узким распределением (поры более 3 мкм не фиксируются).

В электролитах, содержащих частицы бора, формируемые покрытия имеют высокую пористость (рис. 12 в, г). По аналогии с описанием в работе [34] можно предположить следующий механизм образования большого числа пор: наличие на поверхности подложки твердых частиц приводит к неравномерному распределению электрического поля по поверхности элект-

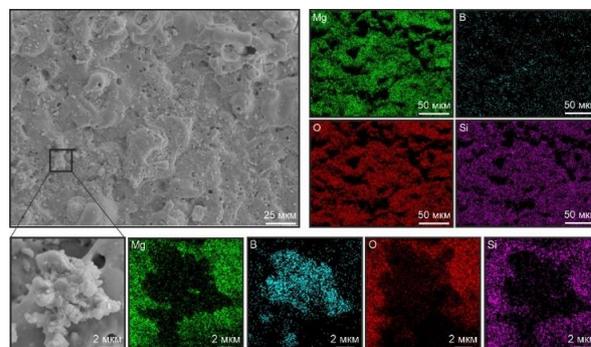
рода, следовательно, электрические разряды будут локализованы в местах гетерогенности, в которых реализуется критически высокие значения напряженности электрического поля ( $10^6$ – $10^7$  В/см). Этим обусловлена высокая пористость покрытий, формируемых в электролитах, содержащих частицы бора.



**Рис.12.** Графики распределения пор по размерам для ПЭО-покрытий, формируемых в различных электролитах: базовом силикатно-фторидном (а), с частицами бора (б)

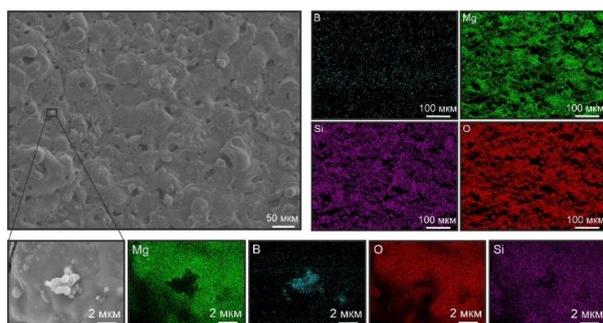
**Fig.12.** Pore size distribution graphs for PEO coatings formed in various electrolytes: basic silicate-fluoride (a), with boron particles (b)

Более детальный анализ СЭМ-изображений покрытий на образцах BB12 и BA22 показывает, что на поверхности BB12 сконцентрировано значительно большее количество вплавленных частиц (рис. 13,14). Агломераты данных частиц в обоих случаях имеют внешнее сходство с исходными частицами порошков бора (рис. 2): для образца BB12 частицы на поверхности имеют большие размеры и угловатую форму, а для образца BA22 агломераты представлены небольшими сферическими частицами. Элементный анализ также показывает, что данные частицы состоят из бора, причем в исходном, то есть неокисленном состоянии (карта распределения кислорода по поверхности, рис. 13, 14).



**Рис.13.** СЭМ-изображение и карты распределения элементов по поверхности ПЭО-покрытия на образце BB12

**Fig.13.** SEM image and maps of the distribution of elements over the surface of the PEO-coating on the BB12 sample



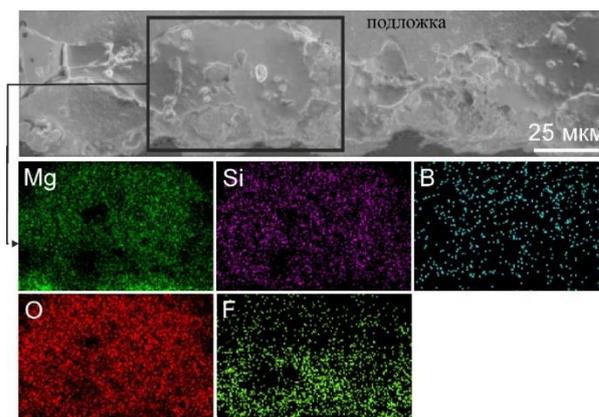
**Рис.14.** СЭМ-изображение и карты распределения элементов по поверхности ПЭО-покрытия на образце BA22

**Fig.14.** SEM image and maps of the distribution of elements over the surface of the PEO-coating on the BA22 sample

Из анализа СЭМ-изображений следует, что покрытие на образце BA22 содержит на поверхности значительно меньшее число частиц, что может быть связано с меньшей их концентрацией в растворе (концентрация частиц кристаллического бора в электролите 5 г/л, в то время как аморфного 2,5 г/л).

ПЭО-покрытия на всех исследуемых образцах состоят из плотного беспористого внутреннего подслоя и пористого внешнего [28]. Толщина исследуемых покрытий различна, что отражено в таблице 2. Сканирующая электронная микроскопия в совокупности с элементным анализом позволила построить карты распределения элементов по поперечному шлифу борсодержащих покрытий (рис. 15).

Согласно анализу карт распределения элементов по толщине покрытий, магний, кремний и кислород равномерно распределены по всей толщине ПЭО-покрытия. Содержание бора незначительно увеличивается по мере приближения к подложке.



**Рис.15.** СЭМ-изображения и карты распределения элементов по толщине ПЭО-покрытия на образце BB12

**Fig.15.** SEM images and maps of the distribution of elements by the thickness of the PEO-coating on the BB12 sample

### Заключение

С использованием метода плазменного электролитического оксидирования разработаны способы формирования борсодержащих ПЭО-покрытий на магниевом сплаве МА8, в том числе в электролитах, содержащих частицы кристаллического и аморфного бора. Разработаны стабильные электролитические системы сложного состава содержащие частицы бора различных торговых марок. Такие электролиты обеспечивают включение диспергированных в них частиц в ПЭО-покрытия при плазменном электролитическом оксидировании.

Установлено влияние состава электролита для ПЭО на элементный и фазовый состав покрытий. Показано, что при ПЭО в электролитах, содержащих порошок бора, формируемые покрытия содержат до 2,3 ат. % бора.

Установлено влияние режимов ПЭО на морфологическую структуру покрытий. Показано, что в гальваностатическом режиме формируемые ПЭО-покрытия являются более толстыми и пористыми, чем в потенциодинамическом.

### Список литературы

1. Sopchenski L. et al. Bioactive and antibacterial boron doped TiO<sub>2</sub> coating obtained by PEO // Appl. Surf. Sci. Elsevier, 2018. Vol. 458. P. 49–58.
2. Kusmanov S.A. et al. Plasma electrolytic treatment of Ti6Al4V alloy in electrolytes with boron-containing compounds // IOP Conf. Ser.

Mater. Sci. Eng. 2020. Vol. 919, № 2. P. 022024.

3. Kaur H., Kaur J., Kumar R. A review on all boron fullerene (B40): A promising material for sensing and device applications // Mater. Today Proc. Elsevier, 2022. Vol. 48. P. 1095–1102.

4. Nanver L.K. et al. Nanolayer boron-semiconductor interfaces and their device applications // Solid. State. Electron. Elsevier, 2021. Vol. 186. P. 108041.

5. Kasana S.S., Pandey O.P. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of boron containing Ti-Stabilized AISI-321 steel for nuclear power plant application // Mater. Today Commun. Elsevier, 2021. Vol. 26. P. 101959.

6. Albert B., Hillebrecht H. Boron: elementary challenge for experimenters and theoreticians // Angew. Chemie Int. Ed. Wiley Online Library, 2009. Vol. 48, № 46. P. 8640–8668.

7. Sun X. et al. Two-Dimensional Boron Crystals: Structural Stability, Tunable Properties, Fabrications and Applications // Adv. Funct. Mater. Wiley Online Library, 2017. Vol. 27, № 19. P. 1603300.

8. Guo C. et al. Photoelectrocatalytic interface of boron-doped diamond: Modification, functionalization and environmental applications // Carbon N. Y. Elsevier, 2021. Vol. 175. P. 454–466.

9. Dean C.R. et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics // Nat. Nanotechnol. Nature Publishing Group, 2010. Vol. 5, № 10. P. 722–726.

10. Gülsoy H.Ö. et al. Enhancing the wear properties of iron based powder metallurgy alloys by boron additions // Mater. Des. Elsevier, 2007. Vol. 28, № 7. P. 2255–2259.

11. Sauerwein W.A.G. et al. Neutron capture therapy: principles and applications. Springer Science & Business Media, 2012.

12. Saha N. et al. Polymeric biomaterial based hydrogels for biomedical applications // J. Biomater. Nanobiotechnol. Scientific Research Publishing, 2011. Vol. 2, № 01. P. 85.

13. Uluisik I., Karakaya H.C., Koc A. The importance of boron in biological systems // J. Trace Elem. Med. Biol. Elsevier, 2018. Vol. 45. P. 156–162.

14. Jeffrey L., Parks M. Edwards, Boron in the environment // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2005. Vol. 35, № 2. P. 81–114.

15. Gültan T., Yurtsever M.Ç.,

Gümüşderelioğlu M. NaOH-etched/boron-doped nanohydroxyapatite-coated PEEK implants enhance the proliferation and differentiation of osteogenic cells // Biomed. Mater. IOP Publishing, 2020. Vol. 15, № 3. P. 035019.

16. Wu C. et al. Proliferation, differentiation and gene expression of osteoblasts in boron-containing associated with dexamethasone deliver from mesoporous bioactive glass scaffolds // Biomaterials. Elsevier, 2011. Vol. 32, № 29. P. 7068–7078.

17. Nadaraia K. V et al. Study of Thermal Stability of Superhydrophobic Properties of Coatings Formed on Magnesium Alloy // Solid State Phenomena. 2021. Vol. 324. P. 3–8.

18. Suchkov S.N. et al. Correlation between the Properties of PEO-Layer and Coating Formation Current Density // Solid State Phenomena. 2020. Vol. 312. P. 361–365.

19. Nadaraia K.V. et al. Some new aspects of the study of dependence of properties of PEO coatings on the parameters of current in potentiodynamic mode // Surf. Coatings Technol. Elsevier, 2021. Vol. 426. P. 127744.

20. Ghasemi A. et al. Study of the structure and corrosion behavior of PEO coatings on AM50 magnesium alloy by electrochemical impedance spectroscopy // Surf. Coatings Technol. 2008. Vol. 202, № 15. P. 3513–3518.

21. Tavares M. de M. et al. Effect of duty cycle and treatment time on electrolytic plasma oxidation of commercially pure Al samples // J. Mater. Res. Technol. Elsevier, 2019. Vol. 8, № 2. P. 2141–2147.

22. Hussein R.O., Nie X., Northwood D.O. An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing // Electrochim. Acta. 2013. Vol. 112. P. 111–119.

23. Kohn J.A. et al. Boron Synthesis, Structure, and Properties: Proceedings of the Conference on Boron. Springer, 2013.

24. Харламов А.И., Фоменко В.В., Кириллова Н.В. Взаимодействие оксида алюминия с бором в вакууме. 1996.

25. Sivkov A. et al. Plasma dynamic synthesis and obtaining ultradispersed zinc oxide with single-crystalline particle structure // Adv. Powder Technol. Elsevier, 2016. Vol. 27, № 4. P. 1506–1513.

26. Mashtalyar D. V. et al. Influence of ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanomaterial incorporation on the

properties of PEO layers on Mg-Mn-Ce alloy // *J. Magnes. Alloy*. Elsevier, 2021.

27. Kumar A., Dixit C.K. Methods for characterization of nanoparticles // *Advances in nanomedicine for the delivery of therapeutic nucleic acids*. Elsevier, 2017. P. 43–58.

28. Gnedenkov S. V. et al. PEO coatings obtained on an Mg-Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicate-containing electrolytes // *Surf. Coatings Technol.* 2010. Vol. 204, № 14. P. 2316–2322.

29. Guo H.F. et al. Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation in alkaline silicate solutions // *Appl. Surf. Sci.* Elsevier, 2006. Vol. 252, № 22. P. 7911–7916.

30. Chaplot S.L., Choudhury N., Rao K.R. Molecular dynamics simulation of phase transitions and melting in MgSiO<sub>3</sub> with the perovskite structure // *Am. Mineral. Mineralogical Society of America*, 1998. Vol. 83, № 9–10. P. 937–941.

31. Chaharmahali R. et al. Improving surface characteristics of PEO coatings of Mg and its alloys with zirconia nanoparticles: a review // *Appl. Surf. Sci. Adv.* Elsevier B.V., 2021. Vol. 6. P. 100131.

32. Sinebryukhov S.L. et al. Protective oxide coatings on Mg-Mn-Ce, Mg-Zn-Zr, Mg-Al-Zn-Mn, Mg-Zn-Zr-Y, and Mg-Zr-Nd magnesium-based alloys // *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces*. Springer, 2012. Vol. 48, № 6. P. 678–687.

33. Egorkin V.S. et al. Increasing thickness and protective properties of PEO-coatings on aluminum alloy // *Surf. Coatings Technol.* 2018. Vol. 334. P. 29–42.

34. Sun X. et al. A biomimetic hierarchical structure on selective laser melting titanium with enhanced hydrophilic/hydrophobic surface // *J. Alloys Compd.* Elsevier, 2022. Vol. 895. P. 162585.

### **Информация об авторах**

*М.С. Герасименко – инженер Института химии ДВО РАН.*

*С.Н. Сучков – инженер Института химии ДВО РАН.*

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

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

*Д.В. Машталяр – доктор химических наук, заведующий лабораторией композиционных покрытий биомедицинского назначения ИХ ДВО РАН.*

*А.В. Герасименко – кандидат химических наук, заведующий лабораторией рентгеноструктурного анализа ИХ 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. Sopchenski, L., Cogo, S., Dias-Ntipanyj, M. F., Elifio-Espósito, S., Popat, K. C., & Soares, P. (2018). Bioactive and antibacterial boron doped TiO<sub>2</sub> coating obtained by PEO. *Applied Surface Science*, 458, 49–58.

2. Kusmanov, S. A., Tambovskiy, I. V., Kusmanova, I. A., & Belkin, P. N. (2020, September). Plasma electrolytic treatment of Ti6Al4V alloy in electrolytes with boron-containing compounds. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 919, No. 2, p. 022024). IOP Publishing.

3. Kaur, H., Kaur, J., & Kumar, R. (2022). A review on all boron fullerene (B40): A promising material for sensing and device applications. *Materials Today: Proceedings*, 48, 1095–1102.

4. Nanver, L. K., Qi, L., Liu, X., & Knežević, T. (2021). Nanolayer boron-semiconductor interfaces and their device applications. *Solid-State Electronics*, 186, 108041.

5. Kasana, S. S., & Pandey, O. P. (2021). Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of boron containing Ti-Stabilized AISI-321 steel for nuclear power plant application. *Materials Today Communications*, 26, 101959.

6. Albert, B., & Hillebrecht, H. (2009). Boron: elementary challenge for experimenters and theoreticians. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(46), 8640–8668.

7. Sun, X., Liu, X., Yin, J., Yu, J., Li, Y., Hang, Y., ... & Guo, W. (2017). Two-dimensional boron crystals: structural stability, tunable properties, fabrications and applications. *Advanced Functional Materials*, 27(19), 1603300.

8. Guo, C., Zheng, J., Deng, H., Shi, P., & Zhao, G. (2021). Photoelectrocatalytic interface of boron-doped diamond: Modification, functional-

- zation and environmental applications. *Carbon*, 175, 454-466.
9. Dean, C. R., Young, A. F., Meric, I., Lee, C., Wang, L., Sorgenfrei, S., ... & Hone, J. (2010). Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature nanotechnology*, 5(10), 722-726.
10. Gülsoy, H. Ö., Bilici, M. K., Bozkurt, Y., & Salman, S. (2007). Enhancing the wear properties of iron based powder metallurgy alloys by boron additions. *Materials & design*, 28(7), 2255-2259.
11. Sauerwein, W. A., Wittig, A., Moss, R., & Nakagawa, Y. (Eds.). (2012). *Neutron capture therapy: principles and applications*. Springer Science & Business Media.
12. Saha, N., Saaraï, A., Roy, N., Kitano, T., & Saha, P. (2011). Polymeric biomaterial based hydrogels for biomedical applications. *Journal of Biomaterials and nanobiotechnology*, 2(01), 85.
13. Uluisik, I., Karakaya, H. C., & Koc, A. (2018). The importance of boron in biological systems. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 45, 156-162.
14. Jeffrey, L., & Parks, M. (2005). Edwards, Boron in the environment. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*, 35(2), 81-114.
15. Gültan, T., Yurtsever, M. Ç., & Gümüşderelioğlu, M. (2020). NaOH-etched/boron-doped nanohydroxyapatite-coated PEEK implants enhance the proliferation and differentiation of osteogenic cells. *Biomedical Materials*, 15(3), 035019.
16. Wu, C., Miron, R., Sculean, A., Kaskel, S., Doert, T., Schulze, R., & Zhang, Y. (2011). Proliferation, differentiation and gene expression of osteoblasts in boron-containing associated with dexamethasone deliver from mesoporous bioactive glass scaffolds. *Biomaterials*, 32(29), 7068-7078.
17. Nadaraia, K. V., Mashtalyar, D. V., Suchkov, S. N., Mostovaya, V. V., Imshinetskiy, I. M., Sinebryukhov, S. L., & Gnedekov, S. V. (2021). Study of Thermal Stability of Superhydrophobic Properties of Coatings Formed on Magnesium Alloy. *Solid State Phenomena*, 324, 3-8.
18. Suchkov, S. N., Gerasimenko, M. S., Nadaraia, K. V., Imshinetskiy, I. M., Mashtalyar, D. V., Minaev, A. N., ... & Gnedekov, S. V. (2020). Correlation between the properties of PEO-layer and coating formation current density. *Solid State Phenomena*, 312, 361-365.
19. Nadaraia, K. V., Suchkov, S. N., Imshinetskiy, I. M., Mashtalyar, D. V., Sinebryukhov, S. L., & Gnedekov, S. V. (2021). Some new aspects of the study of dependence of properties of PEO coatings on the parameters of current in potentiodynamic mode. *Surface and Coatings Technology*, 426, 127744.
20. Ghasemi, A., Raja, V. S., Blawert, C., Dietzel, W., & Kainer, K. U. (2008). Study of the structure and corrosion behavior of PEO coatings on AM50 magnesium alloy by electrochemical impedance spectroscopy. *Surface and Coatings Technology*, 202(15), 3513-3518.
21. Tavares, M. D. M., Vitoriano, J. D. O., da Silva, R. C., Franco, A. R., de Souza, G. B., da Costa, J. A. P., & Alves-Junior, C. (2019). Effect of duty cycle and treatment time on electrolytic plasma oxidation of commercially pure Al samples. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(2), 2141-2147.
22. Hussein, R. O., Nie, X., & Northwood, D. O. (2013). An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing. *Electrochimica Acta*, 112, 111-119.
23. Kohn, J. A., Nye, W. F., & Gaulé, G. K. (2013). *Boron Synthesis, Structure, and Properties: Proceedings of the Conference on Boron*. Springer.
24. Харламов, А. И., Фоменко, В. В., & Кириллова, Н. В. (1996). Взаимодействие оксида алюминия с бором в вакууме.
25. Sivkov, A., Ivashutenko, A., Shanenkova, Y., & Shanenkov, I. (2016). Plasma dynamic synthesis and obtaining ultradispersed zinc oxide with single-crystalline particle structure. *Advanced Powder Technology*, 27(4), 1506-1513.
26. Mashtalyar, D. V., Imshinetskiy, I. M., Nadaraia, K. V., Gnedekov, A. S., Sinebryukhov, S. L., Ustinov, A. Y., ... & Gnedekov, S. V. (2022). Influence of ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanomaterial incorporation on the properties of PEO layers on Mg-Mn-Ce alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*, 10(2), 513-526.
27. Kumar, A., & Dixit, C. K. (2017). Methods for characterization of nanoparticles. In *Advances in nanomedicine for the delivery of therapeutic nucleic acids* (pp. 43-58).
28. Gnedekov, S. V., Khrisanfova, O. A., Zavidnaya, A. G., Sinebryukhov, S. L., Egorkin, V. S., Nistratova, M. V., ... & 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.

29. Guo, H. F., An, M. Z., Huo, H. B., Xu, S., & Wu, L. J. (2006). Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation in alkaline silicate solutions. *Applied surface science*, 252(22), 7911-7916.

30. Chaplot, S. L., Choudhury, N., & Rao, K. R. (1998). Molecular dynamics simulation of phase transitions and melting in MgSiO<sub>3</sub> with the perovskite structure. *American Mineralogist*, 83(9-10), 937-941.

31. Chaharmahali, R., Fattah-alhosseini, A., Nouri, M., & Babaei, K. (2021). Improving surface characteristics of PEO coatings of Mg and its alloys with zirconia nanoparticles: A review. *Applied Surface Science Advances*, 6, 100131.

32. Sinebryukhov, S. L., Sidorova, M. V., Egorkin, V. S., Nedozorov, P. M., Ustinov, A. Y., Volkova, E. F., & Gnedenkov, S. V. (2012). Protective oxide coatings on Mg-Mn-Ce, Mg-Zn-Zr, Mg-Al-Zn-Mn, Mg-Zn-Zr-Y, and Mg-Zr-Nd magnesium-based alloys. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 48, 678-687.

33. Egorkin, V. S., Gnedenkov, S. V., Sinebryukhov, S. L., Vyalii, I. E., Gnedenkov, A. S., & Chizhikov, R. G. (2018). Increasing thickness and protective properties of PEO-coatings on aluminum alloy. *Surface and coatings Technology*, 334, 29-42.

34. Sun, X., Lin, H., Zhang, C., Liu, Y., Jin, J., & Di, S. (2022). A biomimetic hierarchical

structure on selective laser melting titanium with enhanced hydrophilic/hydrophobic surface. *Journal of Alloys and Compounds*, 895, 162585.

### **Information about the authors**

*M.S. Gerasimenko – engineer of the Institute of Chemistry, FEB RAS.*

*S.N. Suchkov – engineer of the Institute of Chemistry, FEB RAS.*

*I.M. Imshinetsky – PhD of Chemical Sciences, Senior Researcher Officer of the Institute of Chemistry, FEB RAS.*

*K.V. Nadaraia – PhD of Chemical Sciences, Senior Researcher Officer of the Institute of Chemistry, FEB RAS.*

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

*A.V. Gerasimenko – PhD of Chemical Sciences, Head of the Laboratory of X-ray Diffraction Analysis of Institute of Chemistry FEB RAS.*

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

*S.V. Gnedenkov – Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Chemical Sciences, 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 04.10.2024; одобрена после рецензирования 17.01.2025; принята к публикации 03.02.2025.

The article was received by the editorial board on 04 Oct. 2024; approved after reviewing 17 Jan. 2025; accepted for publication 03 Feb. 2025.