

# МОДИФИЦИРОВАНИЕ ГРАФЕНОМ ОКСИДНО-КОМПОЗИТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МАГНИЕВОГО СПЛАВА AZ31 МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

А. Л. Желудкевич<sup>1</sup>, С. А. Карпушенков<sup>1,2</sup>, Л. С. Карпушенкова<sup>1,2</sup>,  
А. В. Коновалова<sup>1</sup>, О. В. Игнатенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>) ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П. Бровки, 19, 220072. Минск, Беларусь,  
e-mail: zheludkevich27@physics.by

<sup>2</sup>) Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,  
e-mail: Karpushenkov@bsu.by

Методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) в водно-фосфатном электролите с добавлением микрочастиц графена получены новые функциональные композитные покрытия на магниевом сплаве AZ31. Методами рентгено-структурного анализа, сканирующей микроскопии и Рамановской спектроскопии изучен состав, структура и морфология модифицированных графеном ПЭО покрытий на сплаве магния. Установлено, что добавка порошка графена в электролит не оказывает влияния на механизм формирования ПЭО-покрытия, а частицы графена инкорпорируются в структуру композитного покрытия, не образуя совместных фаз с оксидными соединениями. С увеличением времени обработки толщина и пористая структура модифицированных ПЭО покрытий на магниевом сплаве изменяются так же, как и для покрытий, полученных без добавления графена.

**Ключевые слова:** плазменно-электролитическое оксидирование; графен; магниевый сплав AZ31; фосфатный электролит; композитное покрытие.

## GRAPHENE MODIFICATION OF OXIDE-COMPOSITE COATING ON THE SURFACE OF AZ31 MAGNESIUM ALLOY BY PLASMA-ELECTROLYTIC OXIDATION

A. L. Zhaludkevich<sup>1</sup>, S. A. Karpushenkov<sup>1,2</sup>, L. S. Karpushenkava<sup>1,2</sup>,  
A. V. Kanavalava<sup>1</sup>, O. V. Ignatenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>) State scientific-production association "Scientific and practical materials research center of National academy of Science of Belarus", P. Brovki str. 19, 220072 Minsk 220072, Belarus

<sup>2</sup>) Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus  
Corresponding author: A. L. Zhaludkevich (zheludkevich27@physics.by)

Plasma-electrolytic oxidation (PEO) of AZ31 magnesium alloy in a aqueous phosphate electrolyte with the addition of graphene microparticles was carried out in this work. The composition, structure, and morphology of graphene-modified PEO coatings on AZ31 magnesium alloy were studied by X-ray diffraction analysis, scanning microscopy, and Raman spectroscopy. It has been established that the addition of graphene powder to the electrolyte does not affect the formation mechanism of the PEO coating, and graphene particles are incorporated into the structure of the composite coating without forming joint phases with oxide compounds. With an increase in the treatment time, the thickness and

porous structure of the PEO-modified coatings on a magnesium alloy change in the same way as for coatings obtained without the addition of graphene.

**Key words:** plasma-electrolytic oxidation; grapheme; magnesium alloy AZ31; phosphate electrolyte; composite coating.

## ВВЕДЕНИЕ

Магний и его сплавы относятся к самым легким конструкционным металлам, обладающие высокой прочностью по отношению к весу, хорошей размерной стабильностью, литейными свойствами и свариваемостью, особенно литейный магниевый сплав AZ31 [1]. Однако магний и его сплавы обладают плохой коррозионной стойкостью и низкой износостойкостью [2]. Для улучшения этих свойств поверхность магниевых сплавов покрывают оксидными композитными покрытиями. Одним из наиболее перспективных методов нанесения таких покрытий является плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) металлов в водных экологически безопасных щелочных растворах электролитов (содержащих фосфаты, силикаты или алюминаты) при высоких напряжениях (300–600 В) [3]. При повышенных напряжениях во время ПЭО обработки происходит пробой оксидной анодной пленки на поверхности металла, и на миллисекунды возникают локальные искровые микроразряды, в которых температура достигает нескольких тысяч градусов [4]. Возникновение таких микроразрядов позволяет формировать оксидно-композитные покрытия из элементов поверхности оксидируемого металла и компонентов электролита, даже если они находятся в нем в виде твердых частиц, таких как карбиды, оксиды, нитриды, графен и т.п. [5].

Графен – недавно обнаруженная модификация углерода, которая является двумерным материалом и его присутствие в покрытиях способствует повышению трения и износа, а также коррозионной стойкости и теплопроводности оксидных покрытий на поверхности магниевых сплавов [6]. В настоящее время различные углеродные добавки, в том числе графен, широко используется для увеличения коррозионной и износостойкости ПЭО покрытий на алюминиевых сплавах [7]. Использование графена при модификации поверхности магниевых сплавов пока мало изучено и представлено несколькими первичными исследованиями [8–9].

В данной работе нами рассмотрена возможность получения модифицированного частицами графена оксидно-композиционного покрытия на магниевом сплаве AZ31 методом ПЭО в фосфатном электролите для придания поверхности сплава улучшенных физико-химических и функциональных свойств.

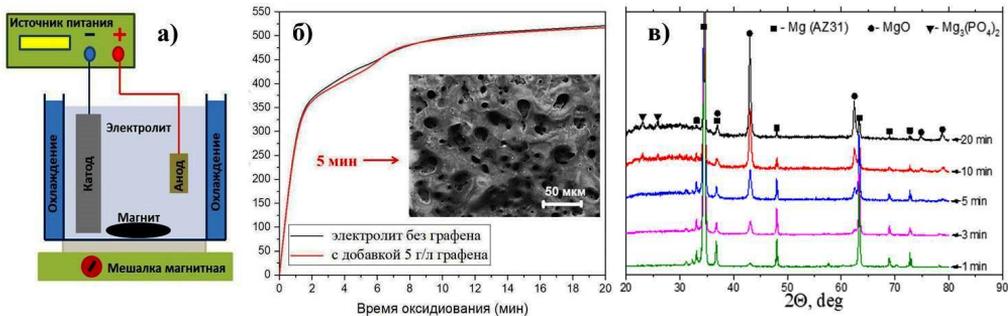
## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

ПЭО обработку поверхности магниевых сплавов AZ31 проводили с использованием источника постоянного тока с областью задаваемых напряжений 0-600 В при плотности тока 50 мА/см<sup>2</sup>. Стекланную электрохимическую ячейку объемом 1000 мл, снабженную мешалкой для перемешивания электролита, охлаждали проточной водой для поддержания температуры электролита 20 ± 2 °С. Для катода использовали пластину из нержавеющей стали площадью 50 см<sup>2</sup>. В качестве анода (рабочего электрода) – пластины сплава магния AZ31 (9.23 % Al, 0.73 % Zn, 0.21 % Mn, 0.029 % Si, 0.0014 % Fe, 0.0018 % Cu и Mg до баланса) размером 20×30×1.5 мм. В качестве электролита был выбран хорошо зарекомендовавший себя для ПЭО магниевых сплавов водный раствор фосфата натрия со щелочью (2 г/л КОН, 10 г/л

Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) [10], в который добавляли порошок графена (с размером частиц около 0,5 мкм по данным компании Beijing Carbon Century Technology, Китай) в количестве 5 г/л. Время оксидирования варьировали от 1 до 20 мин. Схема установки для ПЭО обработки приведена на рисунке 1, а. Характеризацию модифицированных графеном ПЭО покрытий проводили с помощью рентгенофазового анализа, сканирующей электронной спектроскопии с возможностью элементного анализа и Рамановской спектроскопии.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

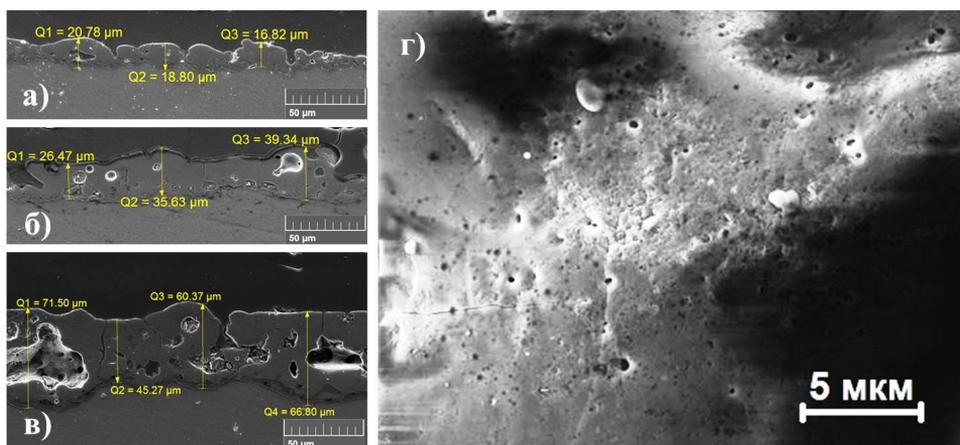
Первые искровые разряды во время ПЭО обработки магниевого сплава наблюдались уже после первых 15–20 с оксидирования при напряжении 240 В. Затем, с увеличением напряжения, размер искр увеличивался и они наблюдались равномерно по всей поверхности образца на протяжении всего времени оксидирования. Как видно из рисунка 1, б, присутствие частиц графена практически не влияет на временную зависимость напряжения оксидирования. При инкорпорировании частиц графена в структуру ПЭО покрытия механизм оксидирования практически не изменяется, а конечное напряжение к 20 мин оксидирования составляло 521 В в электролите без частиц и 517 В с добавлением порошка графена. Частицы графена мало влияют на процесс ПЭО и внедряются в ПЭО покрытие без изменения фазового состава покрытия. Рентгенофазовый анализ, приведенный на рисунке 1, в, показал типичный фазовый состав ПЭО покрытий, состоящих из кристаллических структур MgO и Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Из-за малого размера частиц графена и их инкорпорирования в пористую структуру оксидного слоя они не детектируются как кристаллические фазы и являются рентгеноаморфными.



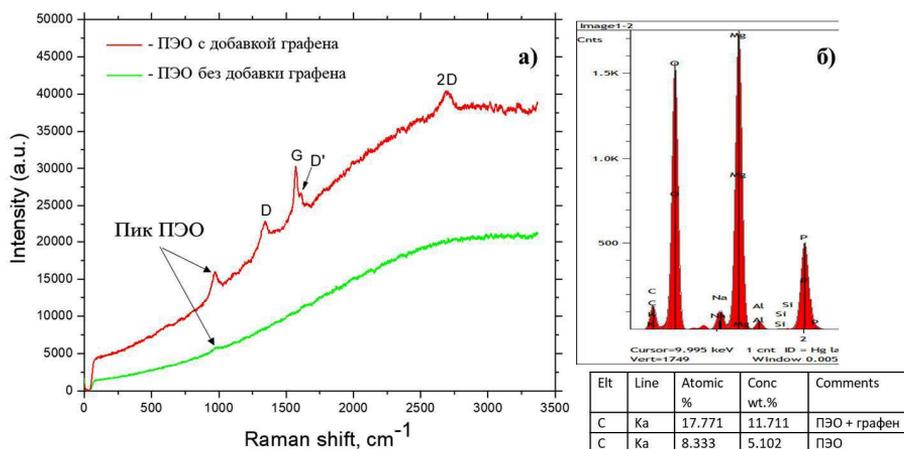
**Рисунок 1.** Схема установки с электрохимической ячейкой для ПЭО обработки (а), зависимость напряжения от времени оксидирования в электролите без и с добавлением порошка графена, а также типичный микрорельеф ПЭО покрытия, полученного без добавки графена (б) и дифрактограммы ПЭО покрытий на сплаве AZ31 с добавкой в электролит 5 г/л графена (в)

Морфология поверхности и вид поперечного сечения композиционного оксидного слоя без (рисунок 1, б) и добавкой графена (рисунок 2, а–з) представлены на снимках, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). На рисунке 2, а–в приведены снимки поперечного сечения ПЭО покрытий с добавкой графена, полученных в течение 5, 10 и 20 мин оксидирования. На рисунке 2, г визуально можно увидеть выступающие на поверхность, композиционного оксидного слоя агломерации частиц графена. Распределение графена по поверхности носит не равномерный характер, основная концентрация распределена возле пор ПЭО по-

крытия. Это обусловлено особенностями механизма образования ПЭО покрытий. В процессе плазменного оксидирования расплавленные материалы выбрасываются наружу и образуют вершины и впадины на анодированной поверхности. Выброшенные расплавы захватывают из электролита частицы графена и осаждаются на внешней поверхности оксидного покрытия и спекаются, образуя на поверхности плотный и прочный керамический слой. Толщина ПЭО покрытий, определенная как средняя величина толщины их поперечного сечения, в зависимости от времени оксидирования составляла от 5 до 65 мкм.



**Рисунок 2.** Микроструктура ПЭО покрытия по толщине после 5 (а), 10 (б) и 20 (в) мин оксидирования и морфология поверхности ПЭО покрытия (г) после 10 мин оксидирования сплава AZ31 с добавкой графена



**Рисунок 3.** Рамановские спектры ПЭО покрытий на сплаве AZ31 без добавок и с инкорпорированными частицами графена (а); спектр ПЭО покрытия на сплаве AZ31 с добавкой графена после 10 мин оксидирования (б) и содержание углерода без и с добавкой графена в ПЭО покрытиях по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

На Рамановском спектре образца ПЭО покрытия с инкорпорированными частицами графена (рисунок 3, а) определены все пики, соответствующие графену. Рама-

новый спектр при использовании зелёного лазера для графена характеризуется наличием двух наиболее заметных пиков связанных с наличием C – C связей, которые наблюдаются в разных углеродных материалах, называемый G- пиком и 2D-пик, который связан с наличием гексагональных углеродных циклов. При наличии дефектов в графене рамановское рассеяние можно использовать для определения качества материала по амплитуде D-пика. G-пик расположен в районе  $1580\text{ см}^{-1}$  рамановского сдвига. Этот пик наблюдается в различных соединениях углерода, таких как аморфный углерод, стеклоуглерод, уголь, графит, а также в углеродных плёнках полученных методами распыления и напыления. Этот пик относится к фоновой моде с симметрией E<sub>2g</sub>. 2D-пик расположен в районе  $2700\text{ см}^{-1}$  рамановского сдвига. D-пик расположен в районе  $1350\text{ см}^{-1}$  рамановского сдвига. Определение элементного состава проведено методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. На рисунках 3, б показано, что добавка графена приводит к увеличению концентрации углерода в полученном ПЭО покрытии более чем в два раза.

Таким образом, из снимков поверхности, полученных с помощью сканирующего микроскопа, и Рамановских спектров можно утверждать, что графен входит в состав покрытий и остается в своей изначальной структуре. Согласно данным по модификации графеном ПЭО покрытий на поверхности алюминиевых сплавов [7], добавка графена в покрытие позволяет увеличить коррозионную стойкость и износостойкость магниевых материалов. Полученные результаты будут использованы при исследовании износоустойчивости и коррозионной стойкости модифицированных графеном ПЭО покрытий на сплаве AZ31.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Метод плазменно-электролитического оксидирования позволяет сформировать на поверхности магниевых сплавов оксидно-композиционные покрытия, модифицированные инкорпорированными в их структуру частицами графена. Полученные ПЭО покрытия имеют именно композиционный характер, так как при исследовании состава не обнаружено свидетельств химической реакции графена с основными компонентами оксидно-композитного покрытия (содержит оксид и фосфат магния). Рамановские спектры свидетельствуют о том, что графен входит в состав покрытий и остается в своей изначальной структуре.

### **БЛАГОДАРНОСТИ**

Представленные исследования выполнены при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (Проект № T22КИ-030) и в рамках задания государственной программы научных исследований на 2021–2025 годы «Материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограммы «Наноструктурные материалы, нанотехнологии, нанотехника («Наноструктура»)), задания 2.4.2 «Исследование процессов формирования и характеристик покрытий, полученных методом плазменно-электролитического оксидирования с наноструктурами».

### **БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ**

1. A constitutive and fracture model for AZ31B magnesium alloy in the tensile state / F. Feng [et al.] // Materials Science & Engineering A. – 2014. – Vol. 594. – P. 334-343.
2. Effect of high power diode laser surface melting on wear resistance of magnesium alloys / Abbas G. [et al.] // Wear. – 2006. – Vol. 260. – P. 175-180.

3. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications / Darband G.B. [et al.] // J. Magnesium Alloys. – 2017. – Vol. 5, № 1. – P 74–132.
4. Plasma electrolysis for surface engineering / Yerokhin A.L. [et al.] // Surf. Coat. Technol. 1999, 122, 73.
5. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review / Lu X. [et al.] // Surf. Coat. Technol. – 2016. – Vol. 307, Part C. – P. 1165–1182.
6. Graphene: a new emerging lubricant / Berman D. [et al.] // Sumant, Materials Today. – 2014. – Vol. 17, № 1. – P. 31–42.
7. The effects of carbon-based additives on corrosion and wear properties of Plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on Aluminum and its alloys: A review / Kazem B. [et al.] // Surfaces and Interfaces. – 2020. – Vol. 21. 100677.
8. Effects of the Graphene Additive on the Corrosion Resistance of the Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Coating on the AZ91 Magnesium Alloy / Baojun H. [at al.] // Int. J. Electrochem. Sci. – 2018. – Vol. 13. – P. 9166-9182.
9. Graphene and graphene oxide as new class of materials for corrosion control and protection: present status and future scenario / Chauhan D.S. [et al.] // Prog. Org. Coat. – 2020. – Vol. 147. 105741.
10. PEO of AZ31 Mg Alloy: Effect of Electrolyte Phosphate Content and Current Density / Hadzina B. [et al.] // Metals. – 2020. – Vol. 10, № 11. 1521.

## СИСТЕМЫ МИКРОЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОБЪЕКТОВ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

**С. А. Завацкий, А. В. Бондаренко**

---

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: s.zavatskij@bsuir.by*

Эффективное пространственное разделение многокомпонентных водных смесей различных веществ при помещении их в неоднородное электрическое поле достигается за счет баланса между системой противодействующих сил, связанных с электрокинетическими эффектами, такими как диэлектрофорез и электротермофорез. Показано, что этот баланс обеспечивается за счет использования массивов планарных металлических микроэлектродов со встречно-штыревой геометрией со сниженной площадью поверхности в совокупности с правильным выбором удельной проводимости водной среды и частоты приложенного электрического поля.

**Ключевые слова:** диэлектрофорез; электротермический эффект; микроэлектроды; полистироловые наночастицы.

## MICROELECTRODE SYSTEMS FOR SEPARATION OF MACROMOLECULAR OBJECTS IN LIQUID MEDIA

**S. A. Zavatski, H. V. Bandarenka**

---

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki 6, 220013 Minsk, Belarus  
Corresponding author: S.A. Zavatski (s.zavatskij@bsuir.by)*

Effective spatial separation of various particulates exerted in a nonuniform electric field can be accomplished via balancing a system of opposing forces generated by individual electrokinetic effects, including dielectrophoresis and electrothermophoresis. To do this,