

диэлектрического материала в активной части трибоэлектрического наногенератора использованы три различных полимера, и установлено, что мощность генератора зависит от типа используемого диэлектрического материала.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. Wang, X. Mu, X Wang, A. Gu, Z-L. Wang, Y. Yang, Elastoaerodynamics-driven triboelectric nanogenerator for scavenging air-flow energy/. - ACS Nano. - 2015. - Vol. 9(10).- P. 9554–9563.
2. Y. Wu, X. Zhong, X. Wang, Y. Yang, Z-L. Wang, Hybrid energy cell for simultaneously harvesting wind, solar, and chemical energies/ - Nano Res. - 2014.-Vol. 7(11). - P. 1631-1639.
3. P. Bai, G. Zhu, Y. Liu, J. Chen, Q. Jing, W. Yang, J. Ma, G. Zhang, Z-L. Wang Cylindrical rotating triboelectric nanogenerator/. - ACS Nano. -2013. - Vol. 7(7). - P. 6361–6366.
4. Z. Wang, On Maxwell's displacement current for energy and sensors: the origin of nanogenerators/ Materials Today. – 2017. – Vol. 20(2). – P. 74–82.
5. Y. Zhou, Ma. Shen, X. Cui, Y. Shao, L. Li, Y. Zhang, Triboelectric nanogenerator based self-powered sensor for artificial intelligence/ - Nano Energy. – 2021. – Vol. 84 (2021). - 105887

УДК 544.653.23

А.О. Черетаева, Е.Д. Боргардт, М.Р. Шафеев, А.В. Полуниин  
Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия

### **МИКРОДУГОВОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МА14 В РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ АНТИКОРРОЗИОННЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

Поверхностное модифицирование магниевых сплавов (МС) является актуальной задачей, поскольку позволяет получать функциональные «гибридные» материалы, совмещающие легкость и пластичность Mg-матрицы с высокими механическими и барьерными свойствами поверхности.

Одной из наиболее перспективных технологий поверхностного упрочнения МС является микродуговое (плазменно-электролитическое) оксидирование (МДО или ПЭО), позволяющее формировать на поверхности вентильных металлов керамические оксидные слои, во много раз превосходящие обрабатываемый металл по твердости, износостойкости и антикоррозионным свойствам.

Цель работы – исследование влияния системы электролита для МДО на структуру, механические и антикоррозионные свойства оксидных слоев, формируемых на конструкционном сплаве МА14 (Mg-5.7Zn-0.9Zr).

МДО сплава проводили в течение 15 минут на переменном токе при частоте формовочных импульсов 250 Гц. Плотность тока, соотношение катодного и анодного действующих токов полупериодов, коэффициент заполнения импульсов и температура электролита поддерживались постоянными – 10 А/дм<sup>2</sup>; 0,50, 50% и 286 К соответственно. Варьируемым параметром был состав электролита (таблица 1).

**Таблица 1 – Состав электролитов для МДО**

Электролит/(образец)	Концентрация компонентов в электролите, г/л				
	КОН	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> × 12H <sub>2</sub> O	NaF	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> × 9H <sub>2</sub> O	NaAlO <sub>2</sub>
1 / (S1)	1	10	10	–	–
2 / (S2)	1	10	10	15	–
3 / (S3)	1	10	10	–	15

Исследование структуры, элементного (химического) состава и толщины оксидных слоев выполняли на поперечных шлифах с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа в режиме BSE. Измерения микротвердости HV<sub>0.025</sub> проводили с помощью динамического микротвердомера при нагрузке 245,2 мН. Адгезионную прочность оксидных слоев оценивали с помощью скретч-тестера по схеме увеличивающейся нагрузки: определяли нагрузку разрушения слоя и рассчитывали удельную (к толщине слоя) критическую нагрузку продира. Коррозионную стойкость образцов изучали методами потенциодинамической поляризации (PDP) и импедансной спектроскопии (EIS) в 0,9 масс.% NaCl при 295±2 К.

МДО в базовом (фосфатном) электролите №1 приводит к формированию оксидного слоя (S1) с многочисленными поперечными трещинами и порами (рис. 1а). Внутренняя (барьерная) зона слоя на границе раздела с магниевой подложкой обладает выраженной мезопористой структурой и несплошностями. Введение в электролит метасиликата натрия или алюмината натрия приводит к повышению однородности и снижению пористости ПЭО-слоев (рис. 1б-в) с сохранением выраженной «двухслойности» структуры, особенно у образца S2.

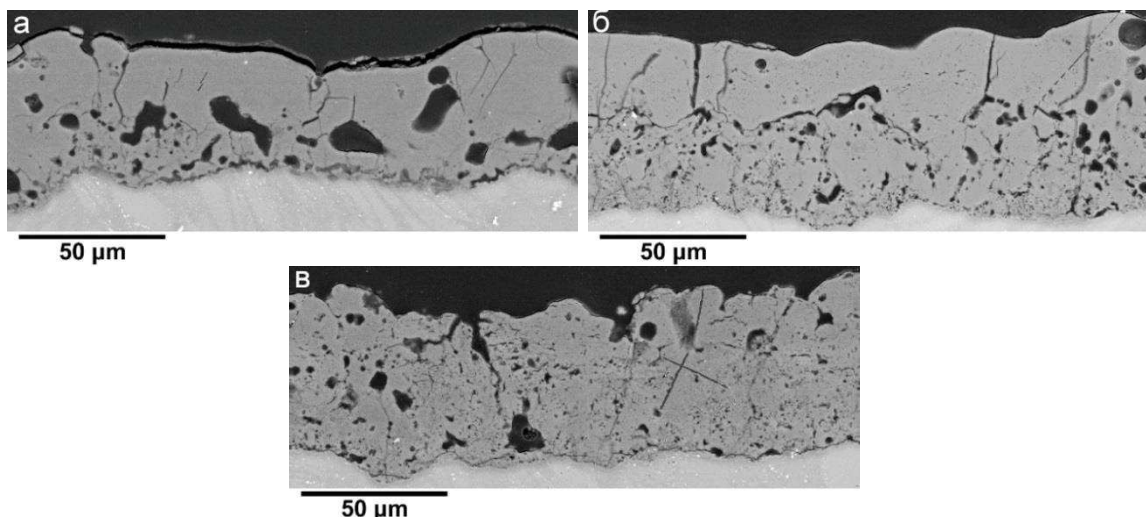


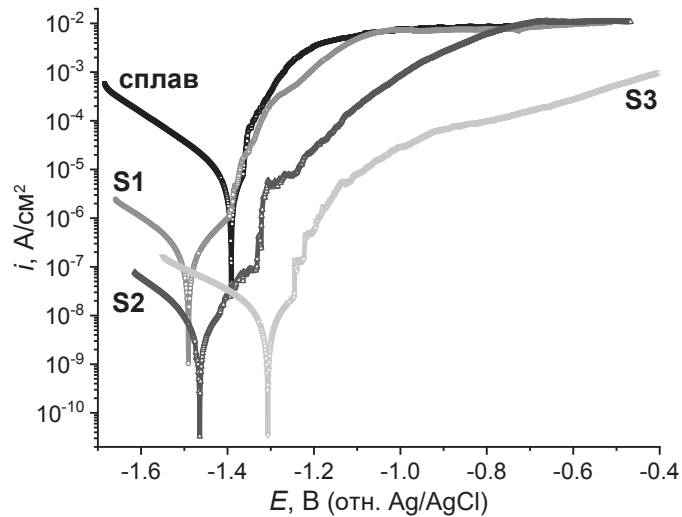
Рисунок 1 - Микроструктура оксидных слоев на сплаве MA14: S1 (а), S2 (б) и S3 (в).

Кремний и алюминий, привносимые из электролитов № 2 и 3, вытесняют фтор и фосфор и равномерно распределяются в «покрытии», их содержание составляет  $\approx 9$  и  $16\%$  соответственно. Таким образом, алюминат натрия более активно участвует в формировании оксидного слоя при одинаковых технологических условиях. Обнаружено перераспределение фтора в оксидных слоях: равномерное распределение в слое S1 меняется на преимущественную локализацию в тонком барьерном слое ( $\approx 5-10$  мкм) на границе раздела со сплавом для образцов S2 и S3, что может указывать на формирование аморфного фторидсодержащего слоя, с высокими антикоррозионными свойствами [1].

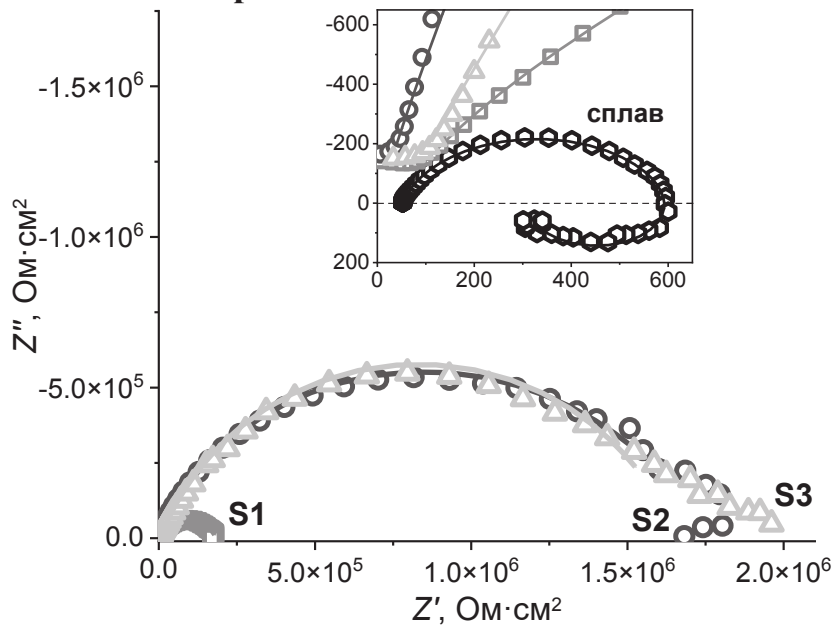
Под влиянием метасиликата или алюмината натрия наблюдается повышение толщины ( $\approx$  на  $38\%$  и  $20\%$  для S2 и S3) и средней микротвердости (на  $20-25\%$ ) оксидных слоев (табл. 2), увеличивается нагрузка разрушения оксидного слоя ( $L_{C2}$ ). С учетом разнотолщинности «покрытий» наилучшие показатели адгезионной прочности достигнуты на образцах S3, что  $\approx$  на  $22\%$  выше, чем  $F_C$  образцов S1, формируемых в базовом электролите (№1).

Таблица 2 – Толщина и механические характеристики оксидных слоев

Образец	Толщина, мкм	Твердость, $HV_{0.025}$ , МПа	Адгезия	
			$L_{C2}$ , Н	$F_C$ , Н/мкм
S1	$49,2 \pm 7,2$	$436 \pm 100$	$28 \pm 0,6$	$0,577 \pm 0,089$
S2	$67,8 \pm 5,0$	$548 \pm 137$	$30 \pm 0,3$	$0,447 \pm 0,068$
S3	$59,2 \pm 6,5$	$522 \pm 76$	$41 \pm 0,6$	$0,702 \pm 0,098$



**Рисунок 2 - Поляризационные (тафелевские) кривые исходного сплава МА14 и образцов с оксидными слоями S1-S3.**



**Рисунок 3 - Кривые Найквиста образцов сплава МА14 в исходном состоянии (вставка) и с оксидными слоями S1-S3**

Исходный сплав МА14 имеет низкую коррозионную стойкость ( $i_{\text{corr}} \approx 12,6 \text{ мкА/см}^2$ ). МДО позволило снизить плотность тока коррозии от 2 до 3,5 порядков в зависимости от состава электролита. Наилучший антикоррозионный эффект достигнут при МДО в электролитах 2 и 3 ( $i_{\text{corr}} \approx 8$  и  $6 \text{ нА/см}^2$  и  $|Z|_{f=0,01\text{Гц}} \approx 2,1$  и  $1,9 \text{ МОм}\cdot\text{см}^2$  соответственно), причем для образца S3 следует отметить более низкие величины плотности тока при больших анодных поляризациях (рис. 2) и отсутствие индуктивной петли в области низких частот на кривой Найквиста (рис. 3), что позволяет прогнозировать более высокие ан-

तिकоррозионные свойства при длительном воздействии агрессивной среды.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FEMR-2021-0011).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Zhu, L. The mechanism for tuning the corrosion resistance and pore density of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on Mg alloy with fluoride addition / L. Zhu, H. Li, Q. Ma, J. Lu, Z. Li // Journal of Magnesium and Alloys. – 2021. DOI: 10.1016/j.jma.2021.10.007.

УДК 541.64:539.2

З.С. Гурина<sup>1</sup>, И.В. Мацукевич<sup>2</sup>, Н.В. Кулинич<sup>2</sup>, А.Н. Мурашкевич<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет, Минск

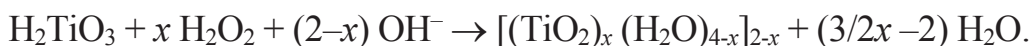
<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии Академии наук, Республика Беларусь

E-mail: [man@belstu.by](mailto:man@belstu.by)

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И МАГНИЯ

В системе  $\text{TiO}_2 - \text{MgO}$  установлено существование трех стехиометрических соединений:  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  ( $T_{\text{пл}} = 1760^\circ\text{C}$ ),  $\text{MgTiO}_3$  ( $T_{\text{пл}} = 1660^\circ\text{C}$ ),  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  ( $T_{\text{пл}} = 1660^\circ\text{C}$ ). Первые два плавятся с разложением, последнее – не разлагаясь [1]. Титанаты магния используют в авиационной и космической отраслях в качестве пигментов, компонентов конденсаторных материалов, фотокатализаторов [2–3]. Кроме того, композиты на основе титанатов магния проявляют активность в процессах фотодеградации органических соединений под воздействием видимого света [4]. Цель настоящей работы – получение композиционных материалов на основе оксидов титана и магния глицинцитрат-нитратным методом, исследование их физико-химических и фотокаталитических свойств.

Композиционные материалы в системе  $\text{TiO}_2 - \text{MgO}$  получали вышеуказанным методом с использованием в качестве исходных компонентов метатитиновой кислоты  $\text{H}_2\text{TiO}_3(\text{ч})$ , гексагидрата нитрата магния  $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.), лимонной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7(\text{х.ч.})$ , глицина  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  (ч.д.а.) без дополнительной очистки. На первой стадии метатитановую кислоту обрабатывали раствором пероксида водорода в щелочной среде (раствор аммиака) для превращения в растворимую форму согласно реакции:



Полученный раствор смешивали с определенным количеством глицина и лимонной кислоты при мольном соотношении углерод/азот (C/N), равном 0,25. Растворы упаривали при постоянном перемешива-