

УДК 669.721.5

И.А. Козлов¹, С.С. Виноградов¹, К.Г. Тарасова¹,
Н.В. Кулюшина², В.А. Манченко³

ПЛАЗМЕННОЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ (обзор)

DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-23-36

В течение второй половины прошлого века и до настоящего времени учеными разработано множество технологий защиты от коррозии магниевых сплавов. В статье проведен обзор наиболее перспективной из них – плазменного электролитического оксидирования (ПЭО). Представлены модели и возможные условия формирования защитных покрытий на поверхности магниевых сплавов. На основании полученной информации предложены наиболее эффективные и отвечающие современным требованиям пути дальнейшего развития технологии ПЭО.

Ключевые слова: коррозия, магниевые сплавы, конверсионные покрытия, анодное оксидирование, микродуговое оксидирование, плазменное электролитическое оксидирование.

I.A. Kozlov¹, S.S. Vinogradov¹, K.G. Tarasova¹,
N.V. Kulyushina², V.A. Manchenko³

PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION OF MAGNESIUM ALLOYS (review)

During the second half of the last century and to the present day, scientists have developed various technologies for corrosion protection of magnesium alloys. The paper reviews the most promising of them – plasma electrolytic oxidation (PEO). Models and possible conditions for the formation of protective coatings on the surface of magnesium alloys are presented. Based on the information received, the most effective and modern ways of further development of PEO technology are proposed.

Keywords: corrosion, magnesium alloys, conversion coatings, anodic oxidation, microarc oxidation, plasma electrolytic oxidation.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

²Публичное акционерное общество «Авиационная корпорация «Рубин» [Public Joint Stock Company «Rubin Aviation Corporation»]; e-mail: info@acrubin.com

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет) [Bauman Moscow State Technical University (National Research University of Technology)]; e-mail: bauman@bmstu.ru

Введение

Магниевые сплавы обладают относительно низкой плотностью, а также способностью поглощения энергии удара и вибрационных колебаний, что делает их практически незаменимыми в производстве авиационной и ракетной техники [1, 2]. Они успешно применяются для снижения массы конструкции. Очевидно, что тенденция использования магниевых сплавов в авиационной промышленности в ближайшем будущем будет сохраняться, несмотря на увеличение доли композиционных материалов в конструкциях летательных аппаратов. Одной из самых распространенных проблем, ограничивающих применение магниевых сплавов в жестком климате (например, при

эксплуатации в морских условиях), является их низкая коррозионная стойкость, по сравнению с другими конструкционными материалами [3]. Наряду с этим необходимо отметить, что магниевые сплавы – в отличие от алюминиевых сплавов или сталей – обладают меньшей склонностью к коррозионному растрескиванию и совершенно не подвержены межкристаллитной и расслаивающей коррозии (кроме магниево-литиевых сплавов).

Стационарный потенциал магния составляет -2,3638 В. В зависимости от среды потенциал магния изменяется от +0,5 до -1,64 В, что связано с образованием на поверхности защитной оксидной пленки. Наиболее стойки магний в растворах щелочей [4]. Наличие в коррозионной среде ионов

хлора усиливает как анодный процесс, при котором происходит ионизация магния с образованием промежуточного комплекса, так и катодный процесс. При низких концентрациях ионы хлора адсорбционно вытесняют кислород с поверхности магния, образуют растворимые соединения и разрыхляют защитную оксидную пленку. При повышенных концентрациях ионов хлора скорость коррозии магния лимитируется катодным процессом, который протекает преимущественно с водородной деполяризацией. В этом случае ионы хлора увеличивают долю незащищенной гидроксидами магния поверхности. Такие реакции характерны для разбавленных растворов щелочей, в концентрированных щелочах активационное действие ионов хлора проявляется меньше (рис. 1) [4]. Коррозия магниевых сплавов в атмосферных условиях зависит от влажности и температуры воздуха, содержания в атмосфере газов и солей. Основную роль играет длительность пребывания пленки влаги на поверхности металла.

Коррозионная стойкость магниевых сплавов также зависит от легирующих добавок, металлических примесей и неметаллических включений. Сплавы магния во многих случаях менее коррозионностойки, чем чистый магний, и значительно более стойки, чем технический магний, имеющих в своем составе многочисленных примесей.

Такие включения, как железо, никель, кобальт, медь, имеющие низкое перенапряжение водорода, в значительной мере увеличивают скорость коррозии в средах, где процесс протекает преимущественно с водородной деполяризацией [5]. Все легирующие элементы в большей степени влияют

на катодный процесс, чем на анодный. Поэтому элементы, повышающие перенапряжение катодной реакции, снижают скорость коррозии магния. Наиболее благоприятными легирующими элементами в отношении коррозионной стойкости являются: Zn, Mn, Cd, Nd, Pb, Be, Ti [6]. Легирование до 0,5% (по массе) такими металлами, как Al, Zn, Yb, Tl, La, Ce, Y, позволяет также замедлить скорость растворения магния [7–9].

Термическая обработка оказывает заметное влияние на коррозионное поведение магниевых сплавов, что связано с изменением их фазового состава. Снижение коррозионной стойкости связано, прежде всего, с присутствием в структуре интерметаллидных фаз, являющихся катодами. Исключение составляют сплавы систем Mg–Al и Mg–Al–Zn–Mn, в которых интерметаллическое соединение $Mg_{17}Al_{12}$ является малоэффективным катодом и обладает высокой коррозионной стойкостью [6, 9–11]. Поэтому коррозионная стойкость сплавов этих систем в состаренном состоянии выше, чем в гомогенизированном.

В работе [12] сформулированы основные принципы создания магниевых сплавов повышенной коррозионной стойкости:

- легирование магния марганцем, цирконием, титаном в количествах, не превышающих предела растворимости в твердом состоянии, с образованием диаграммы состояния перитектического типа, или кадмием – с образованием непрерывного ряда твердых растворов;
- коррозионная стойкость может быть повышена с помощью термической обработки при переводе интерметаллических соединений в твердый раствор;

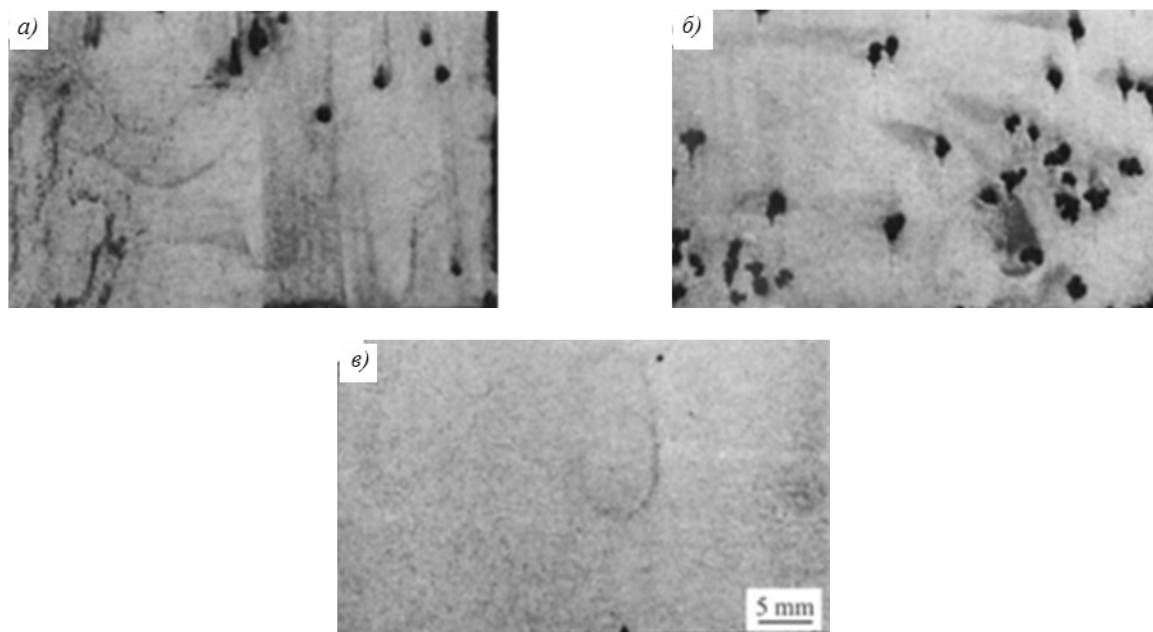


Рис. 1. Поверхность магниевых сплавов после выдержки в 3%-ном растворе NaCl при значениях pH: 3 (а), 7 (б) и 12 (в)

– для эксплуатации в наиболее жестких климатических условиях сплавы должны иметь высокую чистоту (содержание примесей – не более 0,01% (по массе)).

В конструкции авиационной техники металлические материалы применяются только с системой покрытий, обеспечивающих надежную противокоррозионную защиту [13]. Поэтому при определении возможности использования магниевых сплавов для изготовления конструкций и деталей машин решающее значение имеет наличие надежной защиты, что является важной научно-технической задачей [14–16].

Следует отметить, что не все методы антикоррозионной защиты могут быть с успехом использованы для защиты магниевых сплавов. Например, не получила широкого распространения защита магниевых сплавов с помощью ингибиторов коррозии вследствие того, что данные сплавы используются в конструкциях, работающих в основном в атмосферных условиях. Не осуществима также защита магниевых сплавов протекторами, поскольку магний более электроотрицателен по сравнению с другими металлами.

Наиболее распространенным способом защиты магниевых сплавов от коррозии является использование неорганических неметаллических пленок [17]. Как правило, данные покрытия хорошо защищают от коррозии детали, изготовленные из магниевых сплавов, при кратковременном хранении и транспортировании. Однако они не могут служить надежной защитой металлических изделий при длительной эксплуатации в различных климатических условиях и в ряде случаев применяются только для деталей, работающих в неагрессивных маслах или закрытых помещениях с низкой влажностью воздуха. В сочетании с лакокрасочными покрытиями (ЛКП) неорганические неметаллические покрытия позволяют обеспечить высокую защиту магниевых сплавов при эксплуатации. Кроме того, установлено, что неорганические слои улучшают адгезию системы ЛКП к металлической основе, а также повышают эффективность защиты лакокрасочными покрытиями, являясь промежуточным слоем, тормозящим проникновение влаги к металлу [18]. В настоящее время разрабатываются новые неорганические неметаллические покрытия с улучшенными физико-механическими свойствами, что позволяет значительно расширить область применения магниевых сплавов в промышленности [19].

Методы нанесения неорганических неметаллических покрытий на магниевых сплавах подразделяют на химические и электрохимические. Пленки, получаемые химическим методом, образуются на поверхности металла в результате его химического взаимодействия с раствором электролита. Неорганические неметаллические покрытия, получаемые электрохимическим спо-

собом, образуются при поляризации деталей, выполненных из магниевых сплавов, в водных растворах электролитов постоянным или переменным током от внешнего источника [20]. Пленки, которые образуются этими способами, преимущественно состоят из нерастворимых соединений магния, таких как оксиды, гидроксиды, фториды, хроматы, фосфаты и др.

В данной работе уделено особое внимание защитным покрытиям для магниевых сплавов, формируемых в электролитах в результате плазменных электролитических реакций при наложении электрического тока.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 17.1. «Экологически безопасные, плазменные электролитические покрытия для легких сплавов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) – эффективный способ повышения коррозионной стойкости магниевых сплавов. Установлено, что основными факторами, влияющими на структуру оксидного покрытия, являются: состав электролита, режим поляризующего тока, продолжительность оксидирования и материал образца. В связи с этим проведены многочисленные исследования в этом направлении.

В настоящее время ученые всего мира исследуют различные аспекты как самого процесса плазменного электролитического оксидирования (процесса ПЭО), так и свойства формируемых при этом процессе покрытий (ПЭО-покрытий) на магниевых сплавах. Исследуются факторы, влияющие на морфологию, фазовый состав, механические и физические свойства, а также на защитную способность ПЭО-покрытий.

Исследование механизма образования покрытия позволило существенно расширить знания о процессе ПЭО в целом [21–89]. Стадии развития (превращения) плазменных микроразрядов на поверхности металла являются основополагающими стадиями при реализации процесса ПЭО (рис. 2) [27, 28, 32]. Данные стадии обусловлены изменением структуры оксидного слоя при проведении процесса ПЭО. В первоначальный момент времени процесс развивается аналогично анодному оксидированию и соответствует законам М. Фарадея [33–35] – реализуется рост оксидной пленки магния за счет приложения достаточного электрического потенциала. На поверхности образуется изоляционный слой, и, как следствие, происходит существенное увеличение напряжения пробоя в системе «металл–электролит», которое может достигать нескольких тысяч вольт. Рост напряжения продолжается до тех пор, пока не начинают возникать плазменные микроразряды, приводящие к локальному разрушению оксидного слоя [28, 32].

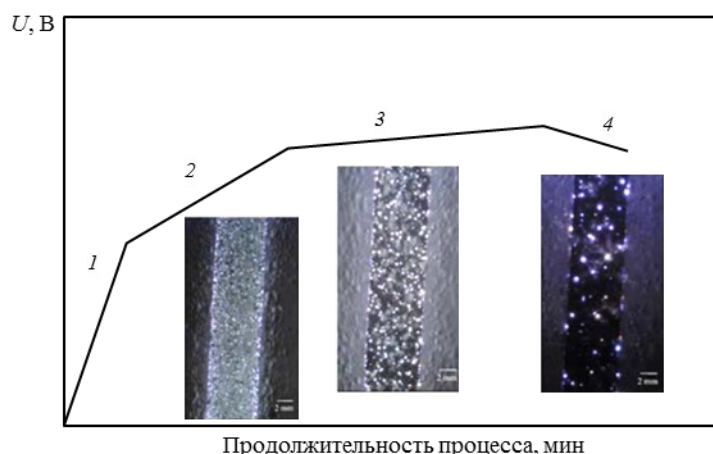


Рис. 2. Хронограмма напряжения процесса ПЭО: 1 – анодирование; 2 – люминесценция; 3 – микроплазменные разряды; 4 – дуговые разряды

Свечение или искровые разряды возникают вследствие пробоя газопаровой смеси в порах и приповерхностном слое, образующейся при электролизе электролита и его локальном разогреве до температуры кипения [27]. Реализация плазменных разрядов включает образование плазмы, оплавление, спекание, затвердевание, диффузию и уплотнение оксидной пленки.

Увеличение толщины и изоляционных свойств оксидного слоя приводит к локализации микроплазменных разрядов, что характерно для стадии плазменного электролитического оксидирования. Переход процесса ПЭО от одной стадии к другой объясняют изменениями электрических и тепловых параметров осуществления микроплазменных процессов [36]. Следует отметить, что на второй и третьей стадии механизм реализации микроплазменных разрядов и роста толщины покрытия особых отличий не имеет.

В дальнейшем при достижении высоких изоляционных свойств ПЭО-покрытия наблюдается существенное увеличение мощности разрядов вследствие еще большей их локализации. Такие разряды принято называть дуговыми, а саму стадию – дуговой. На данном этапе происходит горение плазменных разрядов не только в каналах оксидного слоя, но и на поверхности. Имеет место кавитация, что ведет к образованию локальных дефектов покрытия. Данная стадия в процессе ПЭО является последней [37].

Таким образом, процесс ПЭО состоит из четырех стадий, что обеспечивает формирование покрытия с различной структурой и фазовым составом [38].

Существенный вклад в исследование плазменных процессов внесли исследования методом оптической эмиссионной спектроскопии [39–42]. Оценка спектров, полученных в процессе оксидирования, позволила получить знания о температуре, плотности и химическом составе плазмы [41]. Установлено, что при процессе ПЭО магния пери-

од существования плазменного разряда составляет от 50 до 110 мкс [42].

Более детальные исследования непосредственно горения микроплазменных разрядов показали, что процесс реализуется в три стадии. Данные стадии зафиксированы видеосъемкой с применением высокоскоростной камеры (рис. 3).

Первая стадия включает образование на поверхности образца оксидной пленки, что приводит к повышению сопротивления прохождению тока, разогреву и вскипанию электролита с образованием пузырьков газа (рис. 3, а). Следующим этапом считается образование у поверхности образца плотного газопарового слоя (рис. 3, б). Этот газопаровой слой еще больше увеличивает сопротивление прохождению тока. Между поверхностью и раствором электролита возникает высокая разность потенциалов, при которой начинает ионизироваться газопаровая смесь с последующим ее пробоем и горением (рис. 3, в, г). Начальный пробой газопаровой смеси возникает над участком оксидной пленки с меньшим электросопротивлением. Он приводит к разрушению оксидной пленки и, следовательно, к резкому снижению электросопротивления, что, в свою очередь, приводит к локализации последующих пробоев на этом участке оксидной пленки. Так образуется дефект в ПЭО-покрытии [27].

В работе [40] предложена динамическая модель образования микроразрядов (рис. 4). Газовые пузырьки, содержащие ионы электролита, при сильных электрических полях оказывают разогревающее воздействие на поверхность оксидной пленки внутри пор. Одновременно с этим около переходной границы «металл–покрытие» свободные электроны также ускоряются при увеличении напряженности электрического поля, что приводит к возникновению лавинообразной реакции и последующему пробое (рис. 4, а). После чего находящаяся в поре газопаровая смесь превращается в плазму (рис. 4, б) и образуется канал разряда.

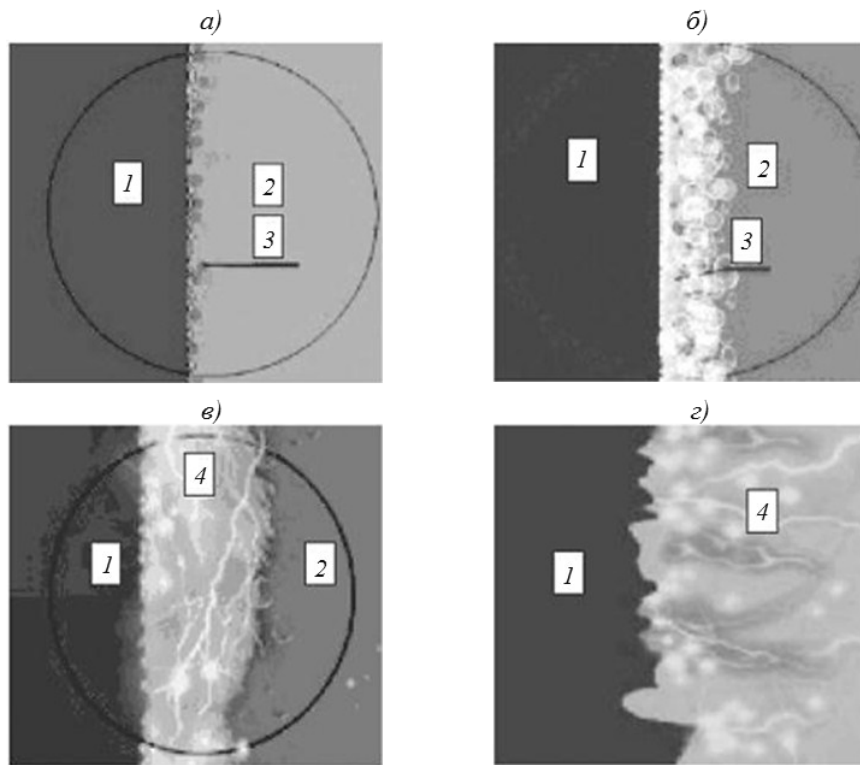


Рис. 3. Стадии процесса ПЭО:
а – первая – вскипание электролита и накопление пузырьков газа; *б* – вторая – образование плотного газопарового слоя; *в, г* – третья – электрический разряд, пробой; 1 – электролит; 2 – магниевый сплав; 3 – газовая смесь; 4 – микроплазменный разряд

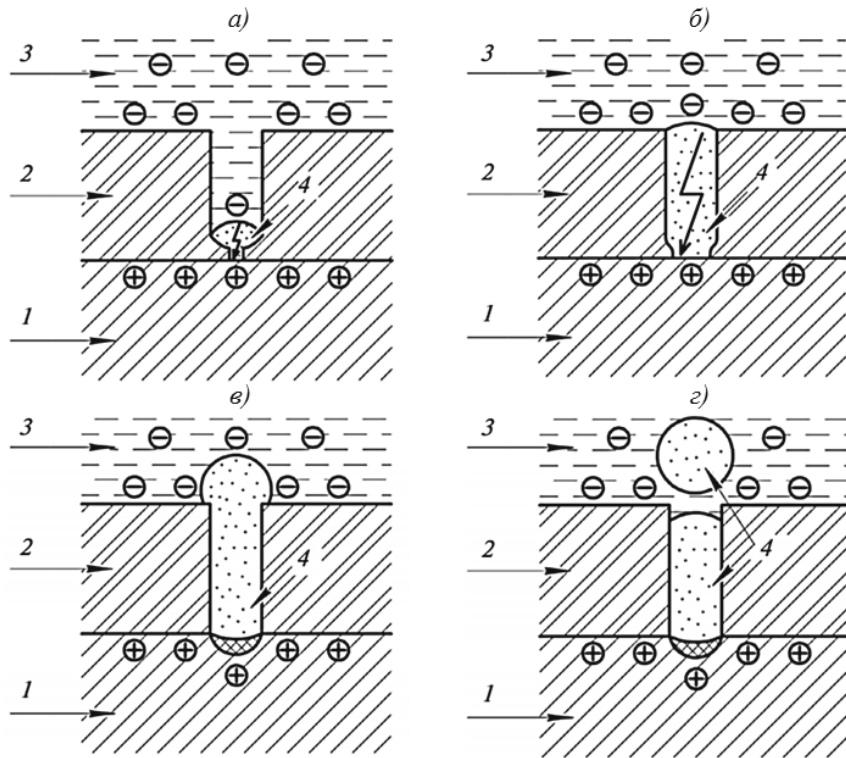


Рис. 4. Схема горения микроплазменного разряда:
а, б – соответственно формирование и развитие микроразряда; *в* – изменение геометрической формы газового пузыря и прекращение микроразряда; *г* – ликвидация парового газового пузыря; 1 – металл; 2 – оксидный слой; 3 – электролит; 4 – плазма

Происходит разрядка конденсатора, обкладками (электродами) которого служат дно поры у границы «металл–покрытие» с положительным зарядом (анод) и электролит с отрицательным зарядом (катод). Заряд такого конденсатора остается постоянным за счет эмиссии электронов с жидкого катода. Электронная эмиссия приводит к лавине электронов, а затем к нагреву плазмы.

При нагревании плазма расширяется, и граница электролита движется от дна поры к ее отверстию. Газовые пузырьки плазмы расширяются в порах до тех пор, пока не достигнут отверстия (рис. 4, в). При достижении плазмой верхней границы поры ее расширение не заканчивается. Площадь поверхности плазменного пузыря увеличивается, при этом наблюдается изменение излучаемого света. Выход на поверхность приводит к охлаждению катода, и электронная эмиссия прекращается. Окончание эмиссии приводит к резкому охлаждению продуктов реакции и отрыву пузырька (рис. 4, з). После окончания горения плазмы продукты плазменных и электрохимических реакций конденсируются и осаждаются на стенки и дно каналов (пор).

Описанные процессы многократно повторяются на поверхности магниевого сплава на различных участках, что приводит к формированию ПЭО-покрытия.

Сложность электрохимических и плазменных процессов, протекающих при ПЭО, до сих пор не позволяет выработать общепринятую модель процесса возникновения разрядов. Предлагаемые теоретические представления о пробое и возникновении плазменного горения можно разделить на две группы – ионную и электронную [41]. Ионный механизм разряда предполагает проникновение в оксидную пленку ионов электролита, что приводит к росту электропроводности. Возникновение электронного пробоя предполагает внедрение электронов в оксидную структуру и зарождение электронной лавины. Электронная теория является более предпочтительной.

Состав электролита оказывает большое влияние на свойства покрытий. Чаще всего для магниевых сплавов используются щелочные электролиты. Они обеспечивают стабильное формирование покрытия и позволяют избежать быстрого растворения металла, как это происходит при использовании кислотных электролитов [42]. Основными компонентами электролитов являются гидроксиды щелочных металлов (NaOH [42, 43] и KOH [44, 45]) в качестве регулятора pH и обеспечения высокой электропроводности раствора. Существуют многочисленные работы по изучению различных добавок в электролиты, приводящих к изменению свойств электролитов, получению новых соединений в составе ПЭО-покрытия [46, 47].

Обнаружено, что защитные свойства покрытия повышаются при введении в электролит KF. Несмотря на более крупные поры, структура покры-

тия является компактной. Сделан вывод о том, что присутствие в составе ПЭО-покрытия MgF_2 и MgO может оказать благоприятное влияние на его коррозионную стойкость [48]. Введение KF в электролит изменяет фазовый состав покрытий за счет новых электрохимических реакций во время оксидирования [49]. Покрытия, полученные в электролитах с фторидом калия, содержат 2–4% (атомн.) F [50].

Алюминаты, силикаты и фосфаты являются также распространенными добавками для электролитов при процессах ПЭО магниевых сплавов. Эти добавки могут привести к значительным изменениям свойств покрытия. Показано, что анионы непосредственно способствуют процессу формирования оксидных пленок на основе MgO [51].

В научной литературе встречаются противоположные результаты относительно ПЭО-обработки магниевых сплавов в электролитах, содержащих фосфатные соединения. В работе [52] показано, что силикатный электролит позволяет получить ПЭО-покрытие более компактное, чем с фосфатными соединениями. Однако в другом исследовании [53] обнаружено, что покрытие, образованное в фосфатном электролите, имеет повышенную толщину и большую изоляционную способность, чем в силикатном электролите при аналогичных плотностях тока. Обнаружено [54–57], что введение в силикатный электролит фосфатов должно быть в строго определенных концентрациях, нарушение которых ведет к ухудшению защитных свойств покрытия.

Следует также отметить интерес научного мира к модифицированию стандартных электролитов ПЭО органическими добавками, такими как глицерин [58], фитиновая кислота [59] и другие [60]. Отмечено, что введение глицерина приводит к увеличению плотности структуры покрытия и обеспечивает равномерное распределение микроплазменных разрядов по поверхности образца. Покрытия в электролите с фитиновой кислотой получаются более тонкие, чем формируемые в традиционном силикатном электролите, однако имеют лучшую защитную способность. Покрытие, сформированное в силикатном электролите, – аморфное, а покрытие, сформированное в электролите с фитиновой кислотой, в основном состоит из MgO.

Следует отметить, что приведенные составы электролитов не всегда остаются стабильными как во время работы, так и в процессе хранения, что объясняет противоречивые результаты.

Например, наиболее распространенные электролиты на основе силикатов очень требовательны к pH раствора, незначительное изменение которого за счет введения KF или иных компонентов может привести к выпадению осадка. Данный факт позволяет предположить, что с течением времени свойства и химический состав электролитов будут меняться. Исследований в области

изучения стабильности электролитов во времени или разработки составов электролитов, обеспечивающих стабильные свойства ПЭО-покрытий при длительных сроках работы, не найдено.

Параметры тока и поляризующего сигнала напряжения при ПЭО оказывают существенное влияние на структуру и свойства оксидного слоя. В годы становления технологии ПЭО работы велись с использованием постоянного тока, однако установлено, что наиболее эффективным является применение тока, имеющего биполярный пульсирующий сигнал [61]. По сравнению с однополярным импульсным током использование биполярного импульсного тока улучшает условия возникновения и существования плазмы. Биполярный режим позволяет обеспечить точный контроль процесса за счет варьирования отношения амплитуд отрицательных и положительных импульсов тока [62]. В момент подачи катодного импульса, так же как и анодного, происходит пробой. Во время катодной поляризации обнажается участок обрабатываемой поверхности, что облегчает протекание анодного пробоя [63].

Наложение плавно нарастающего напряжения приводит к естественному началу пробоя и горению микроплазменного разряда. Наложение заведомо высокого потенциала в начальный период обеспечивает принудительное начало пробоя. Режим и форма сигнала поляризующего тока при реализации ПЭО определяет как принудительное, так и естественное возникновение микроплазменного разряда [64, 65]. Получение этих знаний напрямую связано с прогрессом в микроэлектронике и производстве силовых элементов источников тока, программного управления выходным сигналом и исследовательского оборудования, что позволило получить новые знания о процессе ПЭО магниевых сплавов.

В публикации [66] рассмотрена возможность изыскания новых путей совершенствования технологии оксидирования за счет применения иных скоростей изменения напряжения в поляризующем импульсе. Установлено, что использование малой длительности поляризующего импульса напряжения повышает эффективность оксидирования алюминиевых сплавов.

В работах [67, 68] удалось определить, что в процессе ПЭО алюминиевых сплавов при анодной поляризации возникает поочередно множество искровых разрядов. По результатам замеров частота следования синусоидальных импульсов составляла 50 Гц, а длительность 5 мс. Следует отметить, что используемая форма поляризующего импульса способствует естественному началу и окончанию существования микроплазменных разрядов. Первичные и последующие разряды загорались в одном и том же месте на поверхности образца. Установлено, что период горения микроплазменных разрядов находится в интервале от 30 до 300 мкс, а также существует период

накопления энергии длительностью – приблизительно от 100 до 1000 мкс [69]. Следующий этап их исследований заключался в изыскании возможности реализации одного единственного разряда из каскада за счет увеличенной в 50 раз частоты следования импульсов поляризующего напряжения [70], что позволило подтвердить приведенные ранее результаты.

Авторы работы [71], руководствуясь результатами статей [69, 70], в своем исследовании предположили, что данные результаты возможно распространить и на процесс ПЭО магниевых сплавов, поэтому провели сравнительный анализ двух режимов. По результатам исследований установлено, что при использовании поляризующих импульсов напряжения синусоидальной формы большей длительности (10^{-2} с) на нанесение сопоставимого по свойствам покрытия тратится на 33% больше электрической энергии, чем при применении поляризации прямоугольными импульсами длительностью $2 \cdot 10^{-4}$ с.

В работах зарубежных коллег [73–77], направленных на изучение частоты подачи поляризующих импульсов напряжения, установлено, что при высоких частотах следования поляризующих сигналов ПЭО-покрытия обладают лучшими коррозионными свойствами. Данный результат базируется на исследовании свойств покрытий, сформированных при использовании тока частотой от 60 до 1000 Гц (рис. 5).

При использовании высокой частоты следования поляризующего сигнала получаемое покрытие менее пористое и более плотное [77]. Увеличение частоты привело к увеличению количества каналов разряда и уменьшению их размера [73, 74, 76]. Однако существуют публикации, опровергающие данные выводы [78]. Структура покрытия, полученного при частоте 10 Гц, более плотная, чем при использовании частоты 1000 Гц, и обладает лучшими защитными свойствами. Авторы предположили, что это связано с лучшими условиями спекания оксидов при нанесении покрытия с использованием низких частот поляризующего напряжения.

Рассмотренные режимы изменения сигналов токов являются определяющими, но не основными. Как для традиционных электрохимических процессов, так и для процессов ПЭО основным параметром является плотность тока. Исследования влияния плотности тока на фазовый состав, структуру и свойства покрытий показали, что увеличение значения данного параметра ведет к возрастанию скорости роста оксидного покрытия [79].

Использование биполярного тока требует подбора соотношения амплитуд токов в анодный и катодный полупериод [80]. Проведенные исследования соотношения амплитуд в интервале от 0,5 до 2,0 позволили установить, что меньшее количество сквозных пор формируется в интервале

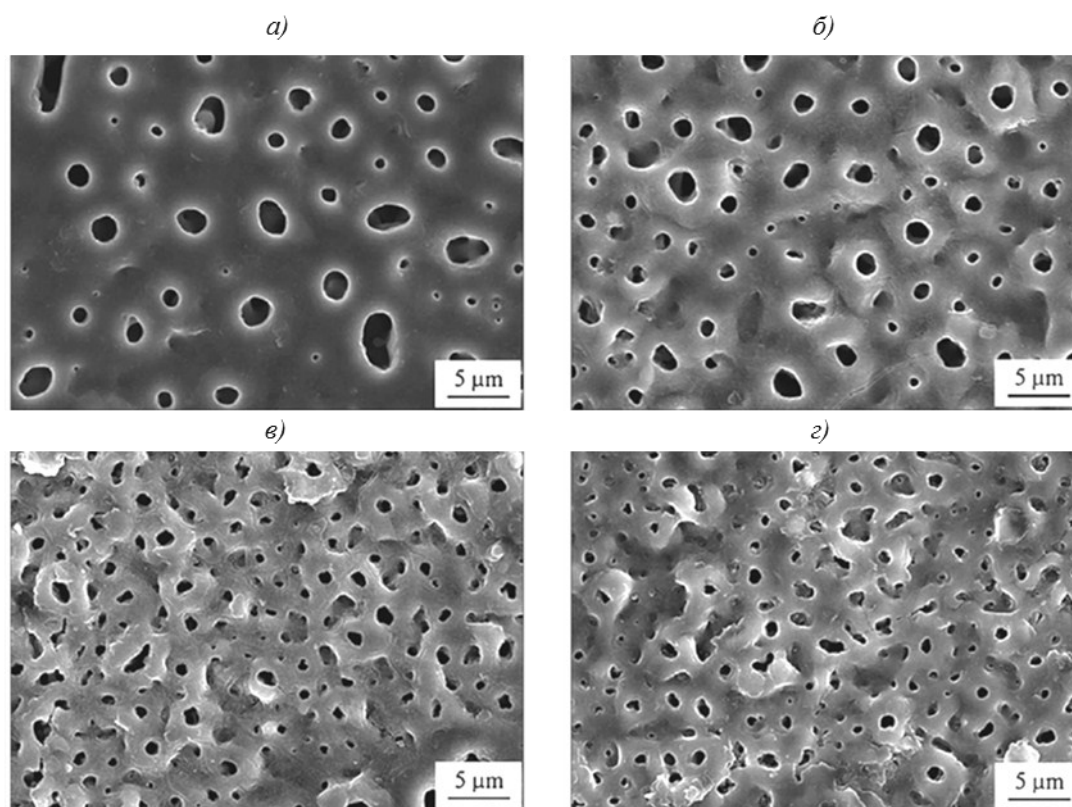


Рис. 5. Морфология поверхности ПЭО-покрытия при использовании тока частотой 60 (а), 500 (б), 1000 (в) и 2000 Гц (г)

токовых соотношений I_a/I_k – от 1,1 до 0,9. При соотношении $I_a/I_k < 1,1$ происходит частичный отрыв и растворение оксидной пленки из-за интенсивного выделения водорода и уменьшения выхода по току ионов магния, участвующих в формировании ПЭО-пленок. При $I_a/I_k = 0,5-0,8$ формируется тонкое покрытие с высоким содержанием пор, распределенных относительно равномерно по объему покрытия.

Немаловажны и такие технологические параметры процесса ПЭО, как температура, продолжительность, интенсивность перемешивания электролита и т. п. В работе [81] определено, что продолжительность оксидирования оказывает аналогичное влияние на покрытие, как и плотность тока. Обнаружено, что ПЭО-покрытия имеют лучшие изоляционные свойства при использовании низких плотностей тока и длительном времени оксидирования до определенных значений. Установлено, что при превышении оптимального времени оксидирования наблюдается ухудшение защитных свойств покрытия за счет перехода в дуговой режим [82].

При реализации ПЭО на образцах из разных магниевых сплавов, покрытия различаются по фазовому составу и морфологии поверхности из-за влияния легирующих элементов (рис. 6). Это, в свою очередь, влияет на механизмы коррозии [83]. Установлено, что скорость роста покрытий

возрастает с увеличением содержания алюминия в сплавах системы Mg–Al–Zn–Mn.

По результатам других исследований установлено, что добавление незначительного количества неодима в сплав AZ91 вызывает существенное уплотнение микроструктуры ПЭО-покрытия [84].

Существенное влияние на защитную способность ПЭО-покрытий оказывает размер зерна магниевых сплавов. Так, при сравнении образцов с крупнозернистой и мелкозернистой структурой установлено, что более мелкое зерно улучшает защитные свойства покрытия. Сверхмалый размер зерна матрицы и фаз приводит к гомогенному искрообразованию во время процесса ПЭО, что обеспечивает снижение количества объемных дефектов в покрытии.

В работе [85] на примере сплава AZ91D рассмотрено влияние фазы $Mg_{17}Al_{12}$ (рис. 7, а) на структуру ПЭО-покрытия (рис. 7, б). Установлено, что на ранних стадиях процесса ПЭО на поверхности образцов существуют участки, на которых скорость образования оксидной пленки ниже – особенно вблизи фазы $Mg_{17}Al_{12}$. Данное обстоятельство приводит к образованию покрытия с развитой структурой и морфологией поверхности.

В другой работе зарубежного коллектива [86] в процессе исследования влияния термической

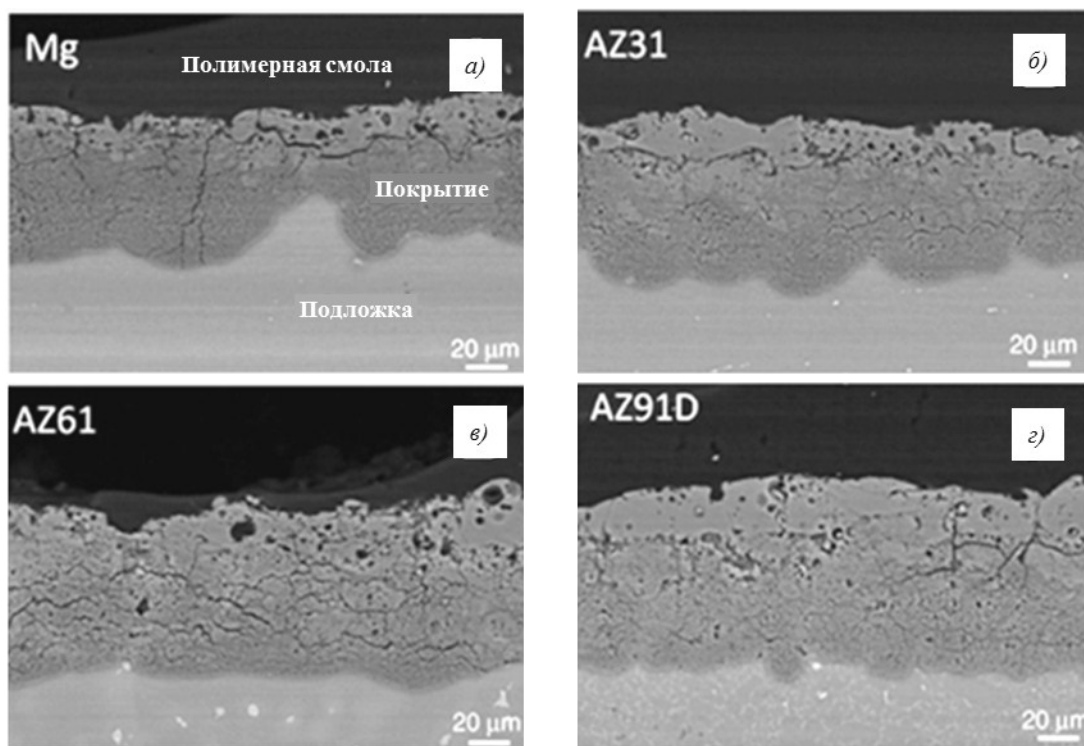


Рис. 6. Структура ПЭО-покрытия, нанесенного на магниевые сплавы, различных систем легирования – без алюминия (а) и с содержанием алюминия приблизительно 3 (б), 6 (в) и 9% (по массе) (г)

обработки установлено влияния фаз, содержащих алюминий и марганец, на морфологию и свойства ПЭО-покрытий (рис. 8). Фазовый состав на поверхности образцов в процессе ПЭО оказывает влияние на формируемую оксидную структуру покрытия (рис. 8, б, г, е).

В литом и состаренном (Т6) состоянии на поверхности образцов присутствует β -фаза ($Mg_{17}Al_{12}$). При нанесении ПЭО-покрытия количество пор на поверхности и их диаметр больше (рис. 8, б, е), чем при использовании образцов после закалки по режиму Т4 (рис. 8, г). В состоя-

нии Т4 поверхность более гомогенна, на ней не успевает выделиться β -фаза, поэтому присутствует только пересыщенная α -фаза.

В работе [87] проведен более подробный анализ влияния фазовых составляющих на структуру ПЭО-покрытия на примере образцов из сплава МЛ5 в литом состоянии. Установлено, что на фазах, содержащих алюминий и марганец, образуются дефекты ПЭО-покрытия в виде рыхлой структуры или сквозных пор. Предполагается, что на начальной стадии процесса ПЭО на фазах сплава формируется

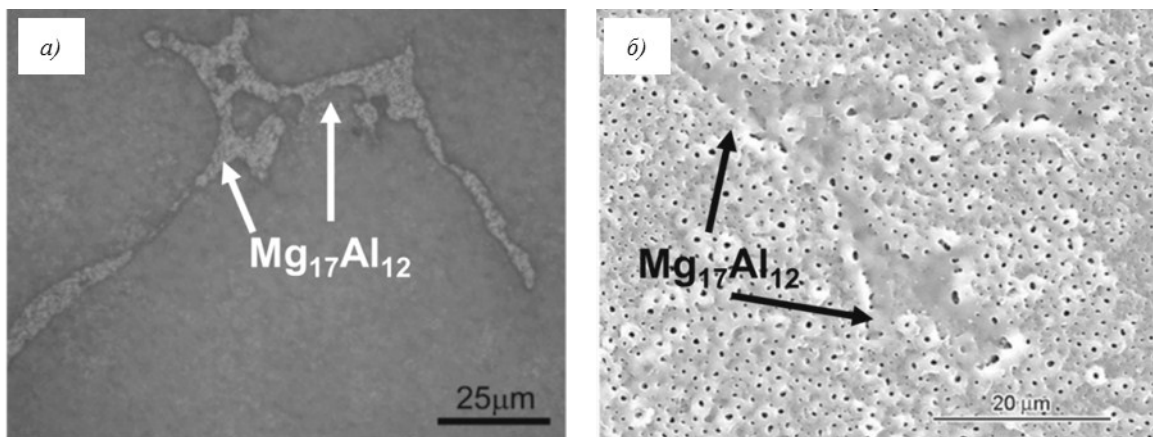


Рис. 7. Структура поверхности образцов из сплава AZ91D в исходном состоянии (а) и после процесса ПЭО (б)

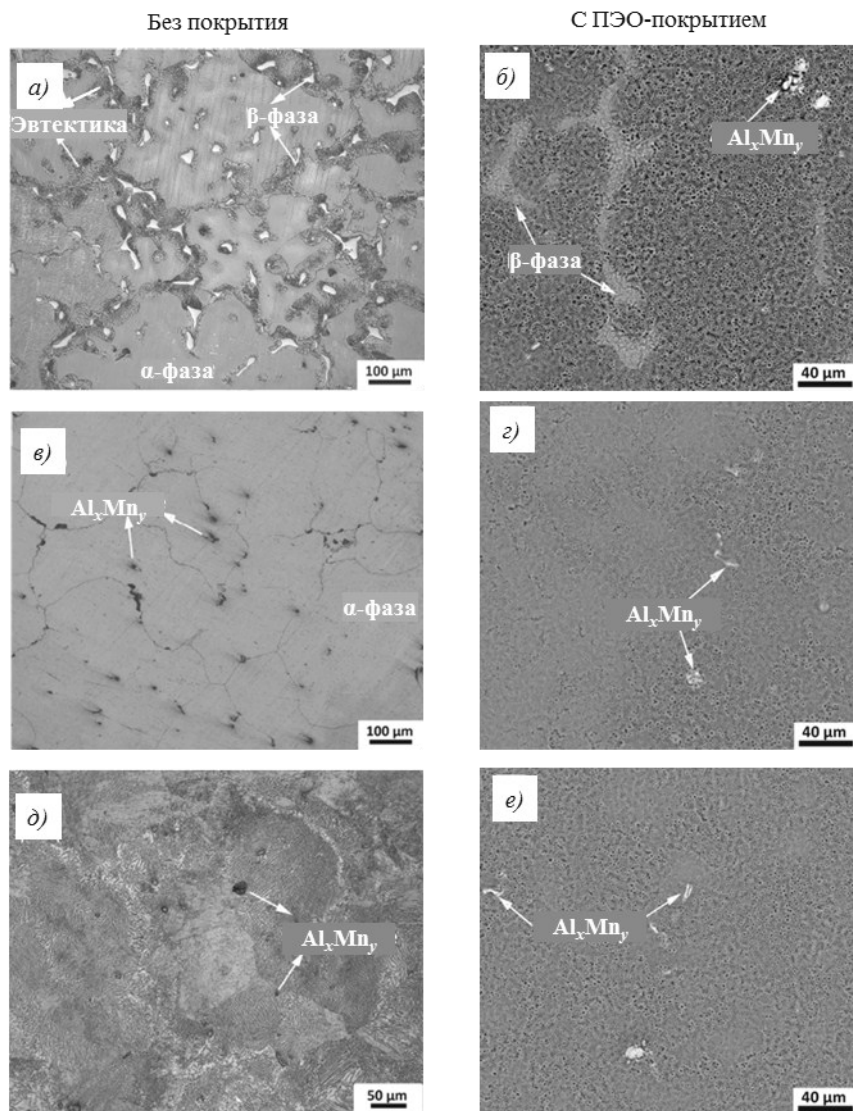


Рис. 8. Поверхность образцов из магниевого сплава в различном термическом состоянии: а, б – литое состояние; в, г – состояние Т4; д, е – состояние Т6

тонкий барьерный слой. Электропроводность этого слоя зависит от химического состава, вблизи которого он формируется. Предполагается также, что вблизи алюмосодержащих фаз $Mg_{17}Al_{12}$ и Al_xMn_y сопротивление слоя меньше. При реализации следующей стадии процесса ПЭО (переход к высокому напряжению) и возникновении микроплазменных разрядов происходит локализация разрядов в точках с малым сопротивлением барьерного слоя. Множество разрядов в одной области приводит к разрушению покрытия, образованию дефектов в виде рыхлой структуры или каналов большого диаметра.

Одно из возможных решений устранения разнородности формируемого покрытия – вытравливание фаз с поверхности магниевого сплава и, как следствие, придание электрохимической гомогенности обрабатываемой поверхности.

Заключения

Одним из основных факторов, тормозящим процесс освоения процесса ПЭО магниевых сплавов, является его низкая энергетическая эффективность. Работы по данному направлению ведутся как отечественными, так и зарубежными научными коллективами.

Исследования влияния компонентного состава электролитов для ПЭО в большинстве случаев направлены на повышение свойств покрытий, однако работы научных коллективов не затрагивают технологические аспекты. Приведенные составы и сочетания компонентов не всегда остаются стабильными с течением времени, что объясняет получение противоречивых результатов.

Несмотря на довольно большой объем публикаций [21–87], посвященных исследованию процесса ПЭО для магниевых сплавов, в научных

работах отсутствуют сведения о разработке технологических приемов для снижения количества объемных дефектов покрытий, связанных с электрохимической гетерогенностью поверхности, а

также уделено незначительное внимание исследованиям формы поляризующего сигнала на структуру и свойства ПЭО-покрытия для повышения энергоэффективности процесса ПЭО.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Трофимов Н.В., Леонов А.А., Дуюнова В.А., Уридия З.П. Литейные магниевые сплавы (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №12 (48). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.12.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-12-1-1.
3. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь // *Наука и жизнь*. 2012. №11. С. 16–21.
4. Zeng R.-C., Zhou W., Han E.-H., Ke W. Effect of pH value on corrosion of as-extruded AM60 magnesium alloy // *Acta Metallurgica Sinica*. 2005. Vol. 44. Issue 3. P. 307–311.
5. Zeng R.-C., Han E.-H., Ke W. et al. Corrosion fatigue of as-extruded AM60 magnesium alloy // *Chinese Journal of Materials Research*. 2005. Vol. 19. Issue 1. P. 1–7.
6. Song G.-L., Atrens A. Corrosion mechanisms of magnesium alloys // *Advance Engineering Materials*. 1999. Vol. 1. Issue 1. P. 11–33.
7. Song G.-L., Atrens A. Understanding magnesium corrosion // *Advance Engineering Materials*. 2003. Vol. 5. Issue 12. P. 837–858.
8. Eliezer D., Uzan P., Aghion E. Effect of second phases on the corrosion behavior of magnesium alloys // *Materials Science Forum*. 2003. Vol. 419–422. P. 857–866.
9. Kablov E.N., Volkova E.F., Filonova E.V. Effect of ree on the phase composition and properties of a new refractory magnesium alloy of the Mg–Zn–Zr–REE system // *Metal Science and Heat Treatment*. 2017. Vol. 59. Issue 7–8. P. 415–421.
10. Song G. Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys // *Advanced Engineering Materials*. 2005. Vol. 7. Issue 7. P. 563–586.
11. Ko Y.J., Chang D.Y., Lim J.D., Shin K.S. Effect of Mg₁₇Al₁₂ precipitate on corrosion behavior of AZ91D magnesium alloy // *Materials Science Forum*. 2003. Vol. 419–422. P. 851–856.
12. Lefebvre F., Nussbaum G. *Extraction, Refining and fabrication of light metals*. Ontario: Pergamon Press, 1991. P. 19–31.
13. Козлов И.А., Кулюшина Н.В., Виноградов С.С. Химические неметаллические защитные покрытия для деталей из магниевых сплавов. Обзор // *Коррозия: материалы, защита*. 2017. №6. С. 37–48.
14. Козлов И.А., Каримова С.А. Коррозия магниевых сплавов и современные методы их защиты // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №2. С. 15–20. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-15-20.
15. Каримова С.А., Козлов И.А., Волков И.А. Повышение защитных свойств неметаллических неорганических покрытий на магниевых сплавах // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №9. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.12.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-9-9-9.
16. Каблов Е.Н., Старцев О.В. Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №4 (37). С. 38–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-38-52.
17. Каримова С.А., Дуюнова В.А., Козлов И.А. Конверсионное покрытие для жаропрочного литейного магниевое сплава МЛ10 // *Литейщик России*. 2012. №2. С. 26–28.
18. Козлова А.А., Кондрашов Э.К. Системы лакокрасочных покрытий для противокоррозионной защиты магниевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №2. С. 44–47. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-44-47.
19. Козлов И.А., Кулюшина Н.В., Кутырев А.Е. Влияние формы поляризующего тока на защитные свойства плазменного электролитического покрытия на сплаве МЛ5 // *Материаловедение*. 2015. №9 (222). С. 25–31.
20. Gray J.E., Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys – a critical review // *Journal of Alloys and Compounds*. 2002. Vol. 336. Issue 1–2. P. 88–113.
21. Марков Г.А., Терлеева О.П., Шулепко Е.К. Микродуговые и дуговые методы нанесения защитных покрытий // *Тр. Моск. ин-та нефти и газа им. И.М. Губкина*. М., 1985. С. 54–56.
22. Марков Г.А., Белванцев В.И., Слонова А.И., Терлеева О.П. Стадийность в анодно-катодных микроплазменных процессах // *Электрохимия*. 1989. Т. 25. С. 1473–1479.
23. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б. и др. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). М.: Экомет, 2005. 368 с.
24. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В. и др. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. М.: Техносфера, 2011. Т. 2. 512 с.
25. Козлов И.А., Виноградов С.С., Кулюшина Н.В. Повышение защитных свойств литейных магниевых сплавов // *Сб. докл. науч.-технич. конф. «Металловедение и современные разработки в области технологий литья, деформации и термической обработки легких сплавов»*. М., 2016. С. 22.

26. Rakoch A.G., Khokhlov V.V., Bautin V.A. et al. Model concepts on the mechanism of microarc oxidation of metal materials and the control over this process // *Protection of Metals*. 2006. Vol. 42. P. 158–169.
27. Рокоч А.Г., Бардин И.В. Микродуговое окислирование легких сплавов // *Металлург*. 2010. №6. С. 58–61.
28. Владимиров В.В. Микродуговое окислирование магниевых сплавов (обзор) // *Электронная обработка материалов*. 2014. Т. 50. №3. С. 1–38.
29. Li Q., Linag J., Wang Q. Plasma Electrolytic Oxidation coatings on lightweight metals // *Modern Surface Engineering Treatments*. 2013. Vol. 4. P. 75–99.
30. Song X., Lu J., Yin X., Jiang J., Wang J. The effect of pulse frequency on the electrochemical properties of micro arc oxidation coatings formed on magnesium alloy // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2013. Vol. 1. P. 318–322.
31. Rudnev V.S., Boguta D.L., Yarovaya T.P. et al. Microplasma oxidation of aluminum alloy in aqueous electrolytes with polyphosphate-Mg²⁺ complex anions // *Protection of Metals*. 1999. Vol. 35. P. 473–476.
32. Wernick S., Pinner R., Sheasby P.G. The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys // *British Corrosion Journal*. 1974. Vol. 9. P. 1–2.
33. Wang P., Liu D., Li J. Growth process and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on Mg–Zn–Cd magnesium alloys // *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*. 2010. Vol. 20. P. 2198–2203.
34. Jovović J., Stojadinović S., Šišović N.M., Konjević N. Spectroscopic characterization of plasma during electrolytic oxidation (PEO) of aluminium // *Surface and Coatings Technology*. 2011. Vol. 206. P. 24–28.
35. Jovović J., Stojadinović S., Šišović N.M., Konjević N. Spectroscopic study of plasma during electrolytic oxidation of magnesium- and aluminium-alloy // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 2012. Vol. 113. P. 1928–1937.
36. Hussein R.O., Northwood D.O., Nie X. Coating growth behavior during the plasma electrolytic oxidation process // *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*. 2010. Vol. 28. P. 766–773.
37. Stojadinovic S., Vasilic R., Belca I. et al. Characterization of the plasma electrolytic oxidation of aluminium in sodium tungstate // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52. P. 3258–3265.
38. Sarvan M., Radić-Perić J., Kasalica B. et al. Investigation of long-duration plasma electrolytic oxidation of aluminum by means of optical spectroscopy // *Surface and Coatings Technology*. 2014. Vol. 254. P. 270–276.
39. Parfenov E.V., Yerokhin A., Nevyantseva R.R. et al. Towards smart electrolytic plasma technologies: An overview of methodological approaches to process modelling // *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 269. P. 2–22.
40. Nechaev G.G., Popova S.S. Dynamic model of single discharge during microarc oxidation // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2015. Vol. 49. P. 447–452.
41. Белеванцев В.И., Терлеева О.П., Марков Г.А. и др. Микроплазменные электрохимические процессы // *Защита металлов*. 1998. Т. 34. №5. С. 471–486.
42. Zhang R.F. Film formation in the second step of micro-arc oxidation on magnesium alloys // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52. P. 1285–1290.
43. Chai L., Yu X., Yang Z. et al. Anodizing of magnesium alloy AZ31 in alkaline solutions with silicate under continuous sparking // *Corrosion Science*. 2008. Vol. 50. P. 3274–3279.
44. Lu G.-H., Chen H., Li L. et al. Investigation of plasma electrolytic oxidation process on AZ91D magnesium alloy // *Current Applied Physics*. 2009. Vol. 9. P. 126–130.
45. Khaselev O., Weiss D., Yahalom J. Structure and composition of anodic films formed on binary Mg–Al alloys in KOH-aluminate solutions under continuous sparking // *Corrosion Science*. 2001. Vol. 43. P. 1295–1307.
46. Shen D., Ma H., Guo C. et al. Effect of cerium and lanthanum additives on plasma electrolytic oxidation of AZ31 magnesium alloy // *Journal of Rare Earths*. 2013. Vol. 31. P. 1208–1213.
47. Lee S.-J., Do L.H.T. Effects of copper additive on micro-arc oxidation coating of LZ91 magnesium-lithium alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 307. P. 781–789.
48. Hwang D.Y., Kim Y.M., Shin D.H. Corrosion resistance of plasma-anodized AZ91 Mg alloy in the electrolyte with/without potassium fluoride // *Materials Transactions*. 2009. Vol. 50. P. 671–678.
49. Kazanski B., Kossenko A., Zinigrad M., Lugovskoy A. Fluoride ions as modifiers of the oxide layer produced by plasma electrolytic oxidation on AZ91D magnesium alloy // *Applied Surface Science*. 2013. Vol. 287. P. 461–466.
50. Němcová A., Skeldon P., Thompson G.E., Pacal B. Effect of fluoride on plasma electrolytic oxidation of AZ61 magnesium alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 232. P. 827–838.
51. Ghasemi A., Raja V.S., Blawert C. et al. The role of anions in the formation and corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2010. Vol. 204. P. 1469–1478.
52. Liang J., Srinivasan P.B., Blawert C. et al. Electrochemical corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation coatings on AM50 magnesium alloy formed in silicate and phosphate based electrolytes // *Electrochimica Acta*. 2009. Vol. 54. P. 3842–3850.
53. Mori Y., Koshi A., Liao J. et al. Characteristics and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ31B Mg alloy formed in phosphate – Silicate mixture electrolytes // *Corrosion Science*. 2014. Vol. 88. P. 254–262.
54. Wen Q., Cao F.-H., Shi Y.-Y. et al. The effect of phosphate on MAO of AZ91D magnesium using AC power source // *Materials and Corrosion*. 2008. Vol. 59. P. 819–824.
55. Козлов И.А., Виноградов С.С., Наприенко С.А. Структура и свойства ПЭО-покрытия, формируемого на сплаве МЛ5 в силикатно-фосфатном электролите // *Коррозия: материалы, защита*. 2017. №8. С. 35–41.

56. Luo H., Cai Q., Wei B. et al. Effect of $(\text{NaPO}_3)_6$ concentrations on corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on AZ91D magnesium alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. Vol. 464. P. 537–543.
57. Cho J.-Y., Hwang D.-Y., Lee D.-H. et al. Influence of potassium pyrophosphate in electrolyte on coated layer of AZ91 Mg alloy formed by plasma electrolytic oxidation // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. 2009. Vol. 19. P. 824–828.
58. Wu D., Liu X., Lu K. et al. Influence of $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ in the electrolyte on characteristics and corrosion resistance of the microarc oxidation coatings formed on AZ91D magnesium alloy surface // *Applied Surface Science*. 2009. Vol. 255. P. 7115–7120.
59. Zhang R.F., Xiong G.Y., Hu C.Y. Comparison of coating properties obtained by MAO on magnesium alloys in silicate and phytic acid electrolytes // *Current Applied Physics*. 2010. Vol. 10. P. 255–259.
60. Zhang R.F., Zhang S.F., Yang N. et al. Influence of 8-hydroxyquinoline on properties of anodic coatings obtained by micro arc oxidation on AZ91 magnesium alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. 2012. Vol. 539. P. 249–255.
61. Hussein R.O., Zhang P., Nie X. et al. The effect of current mode and discharge type on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloy AJ62 // *Surface and Coatings Technology*. 2011. Vol. 206. P. 1990–1997.
62. Ракоч А.Г., Дуб А.В., Бардин И.В. и др. Влияние катодной составляющей тока на кинетику роста микродуговых покрытий на поверхности алюминиевых сплавов // *Коррозия: материалы, защита*. 2008. №11. С. 30.
63. Ракоч А.Г., Могурова Ю.В., Бардин И.В. Экзотермическое окисление дна каналов микроразрядов при микродуговым окислении алюминиевых сплавов // *Коррозия: материалы, защита*. 2007. №12. С. 36–40.
64. Козлов И.А., Кулюшина Н.В., Виноградов С.С. Влияние самопроизвольного и принудительного затухания микроплазменного разряда на свойства формируемого ПЭО-покрытия на сплаве МЛ15 // Сб. научн.-техн. конф. «Фундаментальные исследования и последние достижения в области защиты от коррозии, старения и биоповреждений материалов и сложных технических систем в различных климатических условиях». М.: ВИАМ, 2016. С. 8.
65. Козлов И.А., Виноградов С.С., Кулюшина Н.В. Влияние формы поляризующих импульсов на структуру и защитные свойства ПЭО-покрытия, формируемого на сплаве МЛ15 // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. №8 (56). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.04.2018). DOI:10.18577/2307-6046-2017-0-8-12-12.
66. Yerokhin A.L., Snizhko L.O., Gurevina N.L. et al. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminum // *Journal of Applied Physics D: Applied Physics*. 2003. Vol. 36. P. 2110–2120.
67. Yerokhin A.L., Shatrov T.A., Samsonov V. et al. Oxide ceramic coatings on aluminum alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process // *Surface and Coatings Technology*. 2005. Vol. 199. P. 150–157.
68. Dunleavy C.S., Curran J.A., Clyne T.W. Time dependent statistics of plasmadischarge parameters during bulk AC plasma electrolytic oxidation of aluminium // *Applied Surface Science*. 2013. Vol. 268. P. 397–409.
69. Nomine A., Troughton S.C., Nomine A.V. et al. High speed video evidence for localised discharge cascades during plasma electrolytic oxidation // *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 269. P. 125–130.
70. Troughton S.C., Nomine A., Nomine A.V. et al. Synchronised electrical monitoring and high speed video of bubble growth associated with individual discharges during plasma electrolytic oxidation // *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 359. P. 405–411.
71. Козлов И.А., Виноградов С.С., Уридия З.П., Дуюнова В.А., Манченко В.А. Энергетически эффективная технология плазменного электролитического окисления сплава МЛ15 // Сб. IV Всеросс. конф. «Роль фундаментальных исследований при реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» М.: ВИАМ, 2018. С. 138–151.
72. Nominé A., Deana J., Clyne T.W. Effect of individual discharge cascades on the microstructure of plasma electrolytic oxidation coatings // *Applied Surface Science*. 2016. Vol. 389. P. 260–269.
73. Zou B., Lü G.-H., Zhang G.-L., Tian Y.-Y. Effect of current frequency on properties of coating formed by microarc oxidation on AZ91D magnesium alloy // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. 2015. Vol. 25. P. 1500–1505.
74. Hwang I.J., Hwang D.Y., Ko Y.G., Shin D.H. Correlation between current frequency and electrochemical properties of Mg alloy coated by micro arc oxidation // *Surface and Coatings Technology*. 2012. Vol. 206. P. 3360–3365.
75. Lu G.-H., Chen H., Gu W.-C. et al. Effects of current frequency on the structural characteristics and corrosion property of ceramic coatings formed on magnesium alloy by PEO technology // *Journal of Materials Processing Technology*. 2008. Vol. 208. P. 9–13.
76. Gu Y.H., Chen C.-F., Bandopadhyay S. et al. Residual stress in pulsed dc microarc oxidation treated AZ31 alloy // *Surface Engineering*. 2012. Vol. 28. P. 498–502.
77. Su P., Wu X., Jiang Z., Guo Y. Effects of working frequency on the structure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on a ZK60 Mg alloy // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2011. Vol. 8. P. 112–119.
78. Wang Y., Wang J., Zhang J., Zhang Z. Characteristics of anodic coatings oxidized to different voltage on AZ91D Mg alloy by micro-arc oxidization technique // *Materials and Corrosion*. 2005. Vol. 56. Issue 2. P. 88–92.
79. Durdu S., Usta M. Characterization and mechanical properties of coatings on magnesium by micro arc oxidation // *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 261. P. 774–782.
80. Козлов И.А., Виноградов С.С., Кулюшина Н.В., Кутырев А.Е., Пастухов А.С. Влияние соотношения амплитуд

- поляризующего тока на защитные свойства ПЭО-покрытия, формируемого на сплаве МЛ5 // Коррозия: материалы, защита. 2016. №11. С. 40–48.
81. Pezzato L., Brunelli K., Gross S. et al. Effect of process parameters of plasma electrolytic oxidation on microstructure and corrosion properties of magnesium alloys // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2014. Vol. 44. Issue 7. P. 867–879.
 82. Wang P., Liu D.-X., Li J.-P. et al. Growth process and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on Mg–Zn–Gd magnesium alloys // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. 2010. Vol. 20. Issue 11. P. 2198–2203.
 83. Arrabal R., Matykina E., Hashimoto T., Skeldon P., Thompson G.E. Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys // *Surface and Coatings Technology*. 2009. Vol. 203. P. 2207–2220.
 84. Song Y.L., Liu Y.H., Yu S.R. et al. Plasma electrolytic oxidation coating on AZ91 magnesium alloy modified by neodymium and its corrosion resistance // *Applied Surface Science*. 2008. Vol. 254. Issue 10. P. 3014–3020.
 85. Wang Y., Wang X., Zhang T. et al. Role of β Phase during Microarc Oxidation of Mg Alloy AZ91D and Corrosion Resistance of the Oxidation Coating // *Journal of Materials Science & Technology*. 2013. Vol. 20. Issue 10. P. 1129–1133.
 86. Chen Y., Yang Y., Zhang W. et al. Influence of second phase on corrosion performance and formation mechanism of PEO coating on AZ91 Mg alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 718. P. 92–103.
 87. Козлов И.А., Виноградов С.С., Уридия З.П., Дуюнова В.А., Манченко В.А. Эффект предварительного травления сплава МЛ5 перед плазменным электролитическим оксидированием // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2018. №9. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.09.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-32-42.