



УДК 62-1

DOI: 10.31643/2021/6445.21



МРПТИ 53.49.21

Plasma electrolytic oxidation technology for producing protective coatings of aluminum alloys

¹Yeshmanova G.B., ¹Smagulov D.U., ²Blawert C.

¹Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

²Helmholtz-Zentrum Hereon, Institute of Surface Science, Geesthacht, Germany

* Corresponding author email: e_gaukhar@mail.ru, g.yeshmanova@satbayev.university

Received: 12 March 2021

Peer reviewed: 04 May 2021

Accepted: 14 June 2021

ABSTRACT

Today, the technology of hardening the surface layers of parts and the creation of protective coatings on the surface with high physical, mechanical and chemical properties is particularly effective. The article reviews the most promising innovative technologies for surface hardening of aluminum alloys – plasma electrolytic oxidation (PEO). Possible conditions and mechanisms for the formation of protective coatings on the surface of aluminum alloys are considered. The influence of the main parameters of PEO processing (electrical parameters, composition and concentration of electrolyte, the influence of alloying elements) on the structure and properties of oxide-ceramic coatings has been studied. The qualitative characteristics of the surface layer of samples and finished products made of aluminum alloys have shown the effectiveness of the PEO technology, which makes it possible to obtain ceramic coatings with high hardness, strength, increased wear and corrosion resistance. Possible areas of application of high-performance technologies for the deposition of protective PEO coatings on the surface of products made of aluminum alloys are proposed.

Keywords: plasma electrolytic oxidation, aluminum alloy, ceramic coatings, corrosion, structure, properties.

Information about authors:

Yeshmanova Gaukhar Bauirzhankyzy

engineer, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan, ORCID ID: 0000-0001-8707-8385.

Email: g.yeshmanova@satbayev.university

Smagulov Dauletkhan Uliyialovich

Doctor of Technical Sciences, professor, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan,

ORCID ID: 0000-0002-0599-8741. Email: d.smagulov@satbayev.university

Carsten Blawert

PhD, Head of department of Functional Surface, Institute of Surface Science, Helmholtz-Zentrum

Hereon, Geesthacht, Germany, Email: carsten.blawert@hereon.de

Технология плазменного электролитического оксидирования для получения защитных покрытий алюминиевых сплавов

¹Ешманова Г.Б., ¹Смагулов Д.У., ²Блаверт К.

¹Satbayev University, Алматы, Казахстан

²Центр Гельмгольца Хереон, Институт поверхностных исследований, Гестхacht, Германия

* Электронная почта автора: e_gaukhar@mail.ru, g.yeshmanova@satbayev.university

АННОТАЦИЯ

На сегодняшний день технология упрочнения поверхностных слоев деталей и создание на поверхности защитных покрытий с высокими физико-механическими и химическими свойствами являются особо эффективными. В статье проведен обзор наиболее

Received: 12 марта 2021
Peer reviewed: 04 мая 2021
Accepted: 14 июня 2021

перспективной инновационной технологии поверхностного упрочнения алюминиевых сплавов – плазменного электролитического оксидирования (ПЭО). Рассмотрены возможные условия и механизмы формирования защитных покрытий на поверхности алюминиевых сплавов. Изучено влияние основных параметров ПЭО обработки (электрических параметров, состава и концентрации электролита, влияние легирующих элементов) на структуру и свойства оксидно-керамических покрытий. Качественные характеристики поверхностного слоя образцов и готовых изделий из алюминиевых сплавов показали эффективность технологии ПЭО, позволяющим получить керамические покрытия с высокой твердостью, прочностью, повышенной износостойкостью и коррозионностойкостью. Предложены возможные области применения высокоэффективных технологий нанесения защитных покрытий ПЭО на поверхности изделий из алюминиевых сплавов.

Ключевые слова: плазменное электролитическое оксидирование, алюминиевый сплав, керамические покрытия, коррозия, структура, свойства.

Ешманова Гаухар Бауыржанкызы	Информация об авторах: инженер, Satbayev University, Алматы, Казахстан, ORCID ID: 0000-0001-8707-8385. Email: e_gaukhar@mail.ru, g.yeshmanova@satbayev.university
Смагулов Даулетхан Улиялович	д.т.н., профессор, Satbayev University, Алматы, Казахстан, ORCID ID: 0000-0002-0599-8741. Email: d.smagulov@satbayev.university
Карстен Блаверт	PhD, заведующий отделом Функциональных поверхностей, Институт поверхностных исследований, Центр Гельмгольца Хереон, Гестрахт, Германия, Email: carsten.blawert@hereon.de

Введение

Широкое применение легких металлов (Al, Mg, Ti) и сплавов на их основе во многих отраслях промышленности, в транспорте, в судоходстве, в биомедицинских устройствах и в авиакосмической технике, в основном, обусловлено их низкой плотностью и хорошей обрабатываемостью резанием по сравнению с традиционными конструкционными материалами на основе железа. В частности, алюминиевые сплавы благодаря своей высокой удельной прочности, хорошей ударной вязкости, повышенной электрической и теплопроводности, являются одним из самых востребованных материалов во многих отраслях науки и техники. Однако, относительно низкая твердость и износостойкость алюминиевых сплавов значительно ограничивают их применения в современных условиях.

В связи с этим, разработка новых прогрессивных технологий поверхностного упрочнения и нанесения защитных покрытий на поверхности готовых изделий из алюминиевых сплавов имеет большое практическое значение.

Наиболее эффективным методом поверхностного упрочнения легких сплавов, позволяющим модифицировать поверхность и сформировать защитное покрытие, является метод плазменного электролитического

оксидирования (ПЭО). Формируемые при этом оксидно-керамические покрытия обладают высокой твердостью, прочностью, жаростойкостью и диэлектрическими свойствами [1]. ПЭО представляет собой технологию окисления поверхности деталей до состояния тугоплавких оксидов металлов и сплавов под действием искровых микрозарядов (плазмы) в водном растворе электролита.

Метод плазменной электролитической обработки является гибридом традиционного электролиза и процесса атмосферной плазмы и является областью исследований в течение многих лет. Келлог [2] был одним из первых ученых исследовавший и открывший путь к дальнейшему познанию данной технологии. Позже, Ерохин А.Л. и соавт. [3] провели значительную работу в этой области, исследуя фазообразование в ПЭО покрытиях и сформировав теоретическую модель, которая подходит для оценки фазы покрытия на стадии проектирования ПЭО. Ключевой определяющей характеристикой технологии ПЭО является многократное образование плазменных микрозарядов на поверхности образца, в котором металл подложки преобразовывается в оксид. Несмотря на сложность электрохимических и плазменных процессов, протекающих при ПЭО, многие исследователи,

ориентируясь на характер искрового разряда, предлагали разные механизмы моделей процесса возникновения плазменных микрозарядов, где отмечается значительное продвижение в этой области [4–6]. Огромное количество других исследований по изучению технологий ПЭО проводятся по всему миру начиная от фундаментальной науки [7] до практического применения [8,9].

ПЭО-покрытия на поверхности алюминиевых сплавов характеризуются прочной, хорошо прилегающей к основанию слоистой структурой. Тонкий переходной слой на границе с основанием отвечает за его антикоррозионные свойства. Основной слой ПЭО-покрытий на сплавах, как правило, включает корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, который имеет высокую микротвердость и обеспечивает хорошую износостойкость [8]. Покрытия с такой структурой обладают наряду с высокой твердостью и прочностью одновременно относительной пластичностью. Они эффективно сопротивляются макро- и микроразрушениям, эрозионному износу, кавитационным и вибродинамическим нагрузкам.

В основе инновационных технологий, предлагаемых в исследовании, лежат наноструктурированные сплавы (наноразмерные частицы упрочняющих матрицу фаз) и покрытия. Подобные разработки всегда оказывают положительное влияние на развитие науки и технологий. Могут служить источником новых идей по созданию других наноматериалов, нанокомпозитов, в том числе гибридных, с использованием органических и полимерных материалов. Опыт показывает, что применение таких материалов в технике и технологии, вполне могут привести к прорывным результатам. Так, предлагаемая технология имеет реальные преимущества перед существующими аналогами.

Инновационная технология ПЭО и ее преимущества

Несмотря на то, что технология ПЭО известна уже более 30 лет, но до сих пор не получила широкого применения по сравнению с известными технологиями оксидирования алюминиевых сплавов - микродуговое оксидирование (МДО) [10]. Так при МДО используются простые конденсаторные источники питания технологических ванн,

работающие на промышленной частоте 50 Гц. Основными недостатками технологии МДО являются низкая производительность процесса, большая энергоемкость и слоистое строение получаемого покрытия (при этом пористый дефектный слой составляет 30–40%). Также при технологии ПЭО использование ультракоротких, коротких мощных импульсов тока приводит к образованию высокотемпературных твердых фаз оксидов алюминия уже в относительно тонких покрытиях (10–20 мкм), что невозможно при способе МДО. Особенностью технологии ПЭО является возможность образования тугоплавких фаз, например, Al_2O_3 . $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ является основным компонентом природного корунда, который проявляет хорошую химическую стабильность и не вступает в реакцию с кислотой. В результате образование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ улучшается коррозионная стойкость покрытий.

Благодаря своей простоте обработка ПЭО успешно конкурирует по стоимости также с вакуумным нанесением покрытий и методами электрогальваники [11, 12]. Предварительная подготовка покрытий состоит только в очистке и обезжиривании. Никаких дополнительных мер вроде отжига или поверхностной активации не требуется.

Технология ПЭО нового поколения существенно отличается от известных коммерческих технологий ПЭО (Keronite и др.) [13]. Эти известные технологии имеют относительно низкую производительность процесса (0,5–1,0 мкм/мин), что сдерживает их применение в серийном производстве. Кроме того, относительно тонкие керамические покрытия толщиной 10–30 мкм при использовании этих технологий не обладают достаточной микротвердостью и износостойкостью.

Технология ПЭО - это импульсный высоковольтный анодно-катодный процесс оксидирования, проводящийся на высоких частотах, что обеспечивает менее пористое и более плотное покрытие. Используемый в данной технологии микропроцессор обеспечивает четкое соотношение длительностей и мощностей анодных и катодных импульсов тока. Ультракороткие (15–100 мкс), но достаточно мощные биполярные импульсы тока и напряжения позволяют реализовать высокую скорость нагрева и плавления поверхностного слоя металла.

Быстрое охлаждение и кристаллизация окисленных микрообъемов материала происходит в электролите, что создает благоприятные условия для образования нанокристаллических окисдно-керамических структур. Размеры кристаллов в покрытии составляют 50–150 нм. Процесс оксидирования ведется при частоте следования импульсов 3–10 кГц и амплитудах импульсов напряжений: анодных – 1000–1700 В, катодных – 350–500 В. Полученное наноструктурное керамическое покрытие имеет микротвердость HV1300–1700, модуль упругости 320–340 ГПа, адгезионную и когезионную прочность 300–350 МПа [14]. Толщина защитного покрытия может быть 10-60 мкм.

Микропористая структура на поверхности изделий, которая образуется после ПЭО, пропитывается фторполимером с последующей термической обработкой, которая позволяет создавать на поверхности деталей новое композиционное покрытие с повышенными коррозионной, ударной и усталостной стойкостью. После обработки на поверхности изделий не образуется внешний дефектный слой, что позволяет проводить механическую обработку деталей на обрабатывающих центрах в окончательный размер. Таким образом, после ПЭО размеры деталей не изменяются, и не требуется трудоемкой финишной обработки. Также, применение алюминиевых сплавов при производстве рабочих деталей позволяет: упрощать технологию их изготовления; сокращать количество технологических операций; снижать трудоемкость и себестоимость изготовления деталей и обеспечить высокую производительность и экологическую безопасность. Замена черных металлов на алюминиевые сплавы при производстве деталей приведет к существенной экономии электроэнергии и к отсутствию вредных выбросов в окружающую среду.

Так к примеру, ООО «Механика» (г. Москва) разработала и внедрила в производство на предприятии «Металлинвест-к» (г. Казань) новую технологию ПЭО [9], для изготовления рабочих ступеней электроцентробежных насосов из теплостойких алюминиевых сплавов с защитным керамическим покрытием. Такие рабочие ступени ЭЦН обладают высокой износостойкостью и низкой шероховатостью поверхности, способны работать надежно и длительное время в условиях осложнения одновременно несколькими факторами [15].

Метод ПЭО имеет ряд преимуществ [16]: а) широкий диапазон свойств покрытия, включая износостойкость и коррозионную стойкость и другие функциональные свойства (термооптические, диэлектрические, трибологические, твердость, прочность); б) отсутствие ухудшения механических свойств материала подложки вызвано низкой теплопроводностью слоя покрытия; в) высокая прочность сцепления (адгезия) между покрытием и основой; г) есть возможность обработки деталей со сложными геометрическими формами или больших размеров; д) оборудование простое и удобное в эксплуатации; е) низкая стоимость, не требуется защита с использованием вакуума или специальной газовой атмосферы; ж) технология экологически чистая, так как используются в основном щелочные электролиты, и в процессе отсутствуют вредные выбросы, соответствует требованиям экологически чистой технологии модификации поверхности.

Следует отметить также научный интерес по комбинированию процесса ПЭО разными дополнительными методами как золь-гель, для получения более улучшенных свойств коррозионной стойкости ПЭО-покрытий [17], и предварительного анодирования, для снижения энергопотребления обработки ПЭО и увеличения микротвердости покрытий [18].

Влияние параметров обработки ПЭО на структуру и свойства покрытий

Микроструктура ПЭО-покрытий обычно относительно сложная. Структурные исследования обычно выявляют три четких области в покрытиях, полученных методом ПЭО на алюминиевых сплавах. Пористая наружная область состоит преимущественно из низкотемпературных рентгеноаморфных фаз. Плотная внутренняя область формируется при высокотемпературной модификации, тогда как комплексные фазы элементов сплава подложки наблюдаются в тонкой межфазной области ниже этого плотного слоя. Относительные размеры этих областей, их структура, состав и свойства подвержены существенному влиянию параметров режимов обработки [8].

В настоящее время учеными исследуются различные аспекты как самого процесса ПЭО, так и свойства формируемых при этом процессе ПЭО-покрытий на легких сплавах. Исследуются

факторы, влияющие на морфологию, фазовый состав, механические и физические свойства, а также на защитную способность ПЭО-покрытий.

Исследование механизма образования покрытий позволило существенно расширить знания об основных факторах, влияющих на структуру и свойства оксидных покрытий при процессе ПЭО: режим поляризующего тока, напряжение, частота, коэффициент заполнения, состав и концентрация электролита, продолжительность оксидирования, материал образца и т.д. В частности, определение подходящих электрических параметров играет решающую роль в получении желаемых покрытий со специальными фазовыми компонентами и микроструктурой. Полные исследования этих эффектов проводились при обработке алюминиевых сплавов.

Параметры тока и поляризующего сигнала напряжения при ПЭО оказывают существенное влияние на структуру и свойства оксидного слоя. Различные текущие режимы используются при обработке ПЭО, включая режимы постоянного, переменного, униполярного или биполярного импульсного тока [19]. Хотя работа на постоянном токе возможна (покрытие тонкое без основного слоя богатой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), но неоднократно обнаруживалось, что процесс работает более эффективно, а покрытия более качественные при использовании источников питания переменного и импульсного биполярного тока, которые позволяют управлять характеристиками микрозаряда и тем самым избежать перегрева и разрушения материала покрытия, что может произойти в режимах постоянного тока [20].

Биполярный режим позволяет обеспечить точный контроль процесса за счет варьирования отношения амплитуд отрицательных и положительных импульсов тока, а также их синхронизации, с целью устранения сильнейших зарядов для улучшения качества покрытия [21]. Значительно лучшие свойства образцов полученных в биполярном импульсном режиме можно отнести к более высокочастотным мощным импульсам тока, которые дают возможность созданию коротких и более энергичных микрозарядов. Как результат, они имеют более плотное покрытие, что приводит к более высокой микротвердости и меньшему коэффициенту трения по сравнению с образцами, полученными при постоянном токе [22, 23]. Ерохин и др. [19] провели сравнение

свойств керамических покрытий алюминиевых сплавов при ПЭО, полученные при переменном токе с частотой 50 Гц и в биполярном импульсном режиме в диапазоне частот в 1-3 кГц, которые также подтверждают, что биполярный импульсный режим может улучшить морфологию покрытия (рисунок 1).

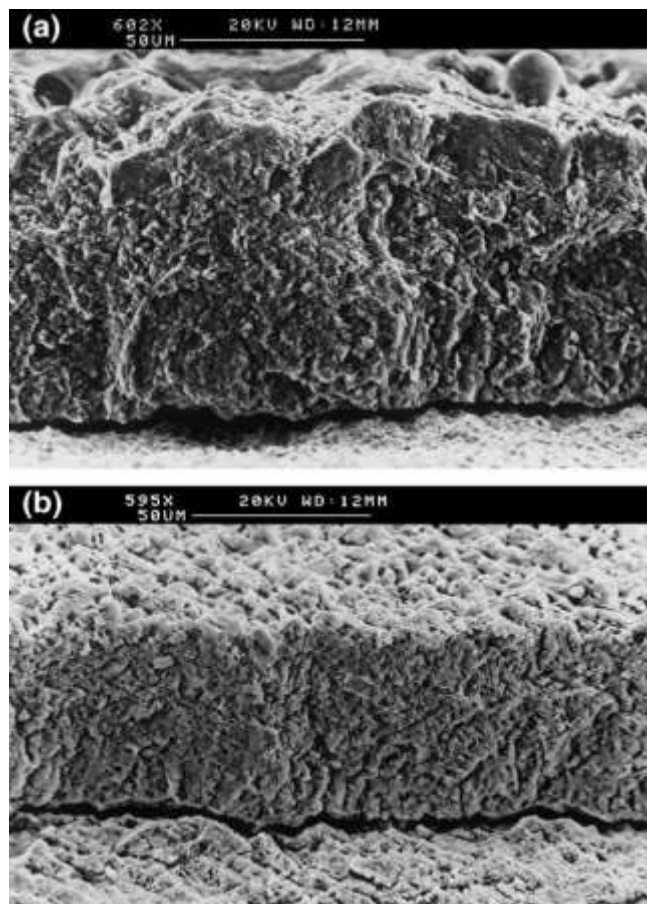


Рисунок 1 - Типичные СЭМ-изображения поперечного сечения ПЭО-покрытий, полученных с использованием (а) процессов переменного тока частотой 50 Гц и (б) биполярного импульсного тока частотой 2,5 кГц [19]

При этом формируется плотный и однородный поверхностный слой толщиной 50-70 мкм. Особенно за счет увеличения скорости роста покрытий и уменьшения толщины пористого наружного слоя, так как объемная доля пористого внешнего слоя может быть уменьшена с 20-25% до 15-10% от общей толщины слоя по сравнению с обработкой ПЭО при переменном токе 50 Гц. Внутренний слой, несмотря на небольшое увеличение пористости, сохраняет относительно высокую твердость 1200-1500 НК₂₅ и хорошую адгезию ($L_{C2} = 60$ Н). Также в данной работе обсуждается влияние частоты импульсов тока как на кинетику роста

покрытий, так и на энергоэффективность процесса, устанавливая, что оптимальное сочетание скорости роста покрытий и энергопотребление может быть достигнуто при частоте 1-3 кГц, и с увеличением частоты, увеличивается фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Напряжение оказывает наибольшее влияние на структуру и свойства ПЭО-покрытий и его влияние было изучено многими исследователями [24]. С ростом напряжения толщина и скорость роста покрытий увеличивается, повышаются стойкость к коррозии и износу. Частота и коэффициент заполнения мало влияют на толщину покрытия, но оказывают значительное влияние на пористость поверхности и коррозионную стойкость покрытия [25]. В работе [26] на примере чистого алюминия рассмотрено влияние электрических параметров (напряжения, частота, коэффициент заполнения) на структуру ПЭО-покрытия в щелочном силикатосодержащем электролите. На рисунке 2 показаны морфологии поперечного сечения микроструктурой и повышенной коррозионной стойкостью в среде NaCl достигается, когда низкое напряжение и высокая частота совпадают с небольшим коэффициентом заполнения.

Исследования влияния плотности тока на фазовый состав, структуру и свойства покрытий показали, что увеличение значения данного параметра ведет к возрастанию скорости роста оксидного покрытия, улучшению механических и антикоррозионных характеристик покрытий и уменьшению плотности пор [27]. Также увеличение напряжения приводит к более ПЭО-покрытий, сформированных на чистом

алюминии. Видно, что напряжение имеет наибольшее влияние на морфологию поперечного сечения покрытия. Покрытия (образцы 1-4) полученные при низком напряжении (340 В) содержат только плотный слой, толщина которой колеблется в диапазоне 2–4 мкм и практически отсутствуют наблюдаемые микропоры и микротрещины. Покрытия (образцы 5-8) получены в условиях высокого напряжения (480 В) в основном состоят из внутреннего плотного слоя и внешнего пористого слоя, толщиной 32-42 мкм. Толщина внутреннего плотного слоя неравномерны, также много микропор и микротрещины наблюдаются во внешнем пористом слое покрытия. Отмечается, что не только каждый независимый фактор, оказывает заметное влияние на структуру и свойства покрытий. Сочетание высокого напряжения, низкой частоты и большого коэффициента заполнения, значительно увеличивает толщину покрытия и коррозионную стойкость в среде HNO_3 . И наоборот, покрытие с наиболее плотной высокой твердости покрытия, что связано с увеличением содержания $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Обычно для ПЭО плотность тока устанавливается в пределах 0.01 до 0.3 А/см². Поэтапное уменьшение плотности тока, проведенное в работе [28], значительно улучшили микроструктуру оксидных покрытий по сравнению с режимом постоянной плотности тока, что связано с изменением поведения искровых разрядов по уменьшающейся плотности тока в более поздних этапах, ведущих к герметизации изначально сформированных крупных микропор.

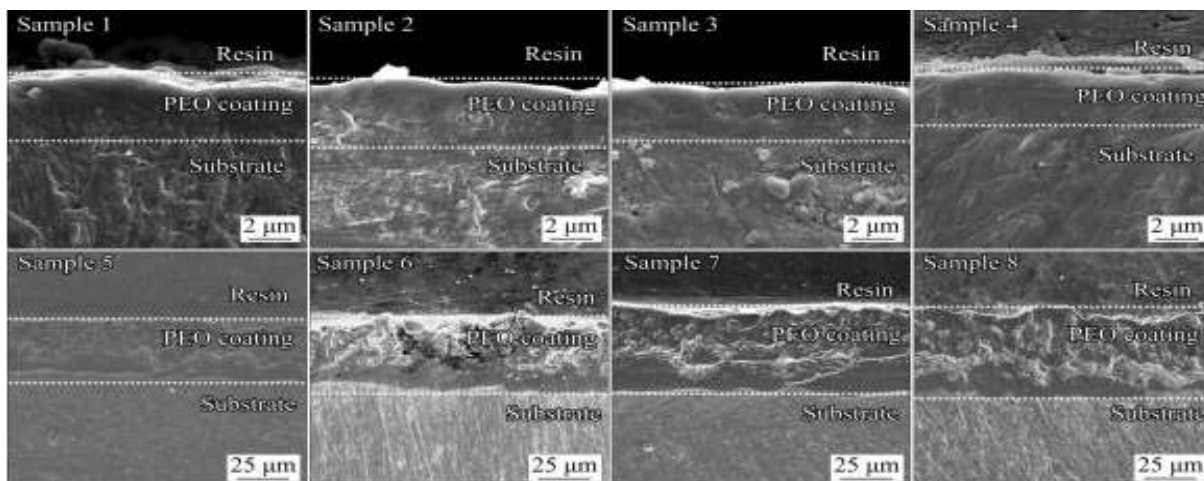


Рисунок 2 - Морфология поперечного сечения ПЭО-покрытий, сформированных на основе чистого алюминия, на основе ортогональных экспериментов [26]

Влияние относительного расстояния между электродами на процесс можно объяснить интенсивностью разряда. Экспериментальные результаты [29] оценили влияние расстояния анод-катод (5 и 25 см) и ориентацию катода относительно анода показывают, что анодные токи уменьшаются с увеличением расстояния, более короткие расстояния и прямая ориентация приводят к покрытию с повышенной устойчивостью к коррозии и износу.

Состав электролита оказывает большое влияние на свойства покрытий. Чаще всего для алюминиевых сплавов используются слабощелочные электролиты. Они обеспечивают стабильное формирование покрытий и позволяют избежать быстрого растворения металла. Простые щелочные электролиты являются невыгодными для коммерциализации процесса, из-за низкого темпа роста покрытий и очень высокого потребления энергии. Как правило, основными компонентами электролитов алюминиевых сплавов являются алюминаты, фосфаты, силикаты и т.д. слабощелочных металлов (NaAlO_2 , Na_3PO_4 , Na_2SiO_3) [30], которые позволяют легко достичь искрового напряжения экономя время и способствуют увеличению скорости роста покрытий. Кроме того, наиболее успешно используются фтористые электролиты, которые характеризуются сложным поведением (KF , NaF), также электролиты, обеспечивающие слабую пассивацию металла, а также гидроксиды щелочных металлов NaOH и KOH в качестве регулятора pH и обеспечения высокой электропроводности раствора [31]. Однако следует признать, что огромный диапазон других составов электролитов, и потенциальное

влияние выходит за рамки эффектов, связанных с pH, проводимостью и слабой пассивации металлов. Кроме того, существуют многочисленные работы по изучению различных добавок в электролиты, приводящих к изменению свойств электролитов, получению новых соединений в составе ПЭО-покрытия [32, 33, 34].

Наибольшее влияние на структуру и свойства ПЭО-покрытий оказывает концентрация электролитов. В работе [35] рассмотрены литейные алюминиевые сплавы А356 в алюминатных электролитах с разной концентрацией (2, 16 и 24 г/л). Отмечается, что однослойное покрытие сформированное в течении короткого промежутка времени 480 с. в растворе NaAlO_2 с концентрацией 24 г/л показывает отличные коррозионные и износостойкие свойства, по сравнению с двухслойными покрытиями с концентрациями 2 и 16 г/л, соответственно при 1800 и 720 с. времени.

В работе зарубежных коллег [36], изучены алюминиевые сплавы при ПЭО в цинкосодержащем фосфатном электролите с разной концентрацией. Микродуговой разряд оптимизируется за счет изменения концентрации фосфата. Как видно из рисунка 3, при увеличении концентрации фосфата, размер пор не увеличивается, наоборот уменьшается, но плотность увеличивается, указывая на то, что дуга становится плотнее (рис. 3с-е). Благодаря более плотному и однородному разряду скорость роста покрытий ускоряется и уменьшается шероховатость поверхности. Большая концентрация фосфата в электролите увеличивает кристалличность твердой фазы

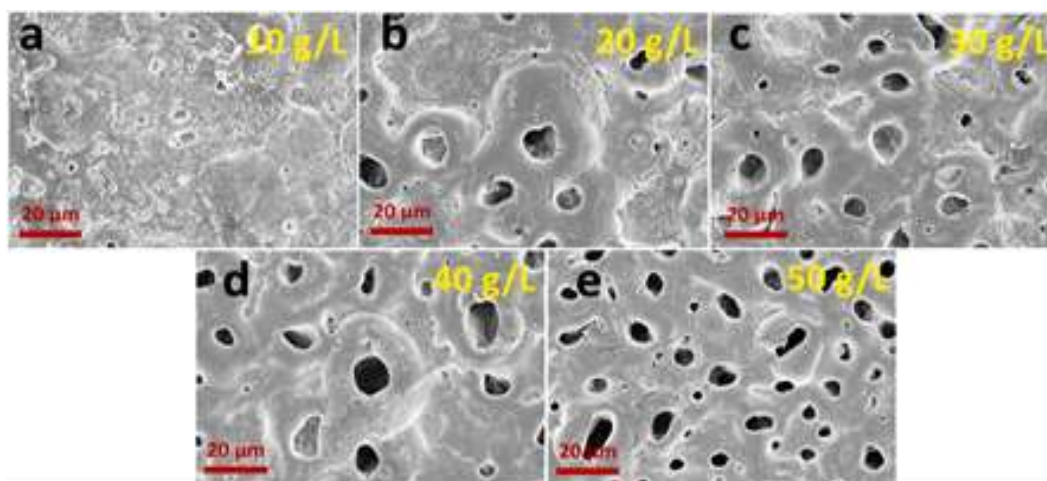


Рисунок 3 - СЭМ образцов, полученных с электролитами, содержащими различные концентрации (NaPO_3): (а) 10 г/л, (b) 20 г/л, (с) 30 г/л, (d) 40 г/л, (е) 50 г/л [36]

Al_2O_3 и покрытия, полученные при концентрации 50 г/л в фосфатном электролите показывает твердость 711,8 HV и скорость износа $2,0 \times 10^{-5} \text{мм}^3 \cdot (\text{Н} \cdot \text{м})^{-1}$. Таким образом, за счет увеличения концентрации в электролите можно избежать снижения содержания коррозионно-стойкой фазы, что приведет к улучшению износостойкости при одновременном сохранении стойкости к коррозии.

Отмечается интерес научного мира к модифицированию стандартных электролитов ПЭО добавками [37], такими как глицерин, наночастицы SiC, вольфрамат натрия и аллотропами углерода и т. д., для получения более плотных и равномерных покрытий и дальнейшего повышения коррозионной стойкости и износостойкости. Отмечено, что введение глицерина приводит не только к стабилизации раствора, но и к получению плотного равномерного покрытия без трещин (пор) [32].

Включение вольфрама привело к образованию твердых покрытий (до 1900 HV) с темным внешним видом, поэтому перспективно для применения в системах терморегулирования [33].

Добавление материалов на основе углерода (нанотрубки, графит, алмаз и графен) в электролиты приводят к уменьшению количества и размеров трещин (пор) и к увеличению толщины и плотности покрытия, что увеличивает защиту от коррозии. Более того, увеличение содержания фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, более плотная структура и повышенная поверхностная твердость привела к лучшей износостойкости этих композитных покрытий по сравнению с простыми покрытиями [34].

В [38] работе изучено влияние состава катионного электролита на свойства ПЭО на алюминиевом сплаве A1050. Установлено, что на электрические и оптические характеристики процесса ПЭО влияет химическая природа катионов. Эффект клапана, т.е. способность к катодному (отрицательному) переносу заряда в системе «металл-оксид-электролит», максимален для катионов Na^+ и K^+ . Отсутствие однозарядных катионов (кроме протона) приводит к увеличению катодного порогового напряжения до пробивного значения. Фазовый состав покрытий, полученных из электролита с однозарядными катионами, состоит из γ - и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В отсутствие однозарядных катионов никаких кристаллических фаз не наблюдалось. Таким образом, можно сделать вывод, что катионы

играют важную роль в катодном переносе заряда во время ПЭО, а также в образовании кристаллической фазы.

Отмечается также, что составы электролитов не всегда остаются стабильными как во время работы, так и в процессе хранения [39]. Это неудивительно, поскольку с течением времени свойства и химический состав электролитов могут меняться, в зависимости от возможности химических изменений в неиспользованном электролите, так и возможность воздействия загрязнений во время использования разных подложек. Следовательно, подбор подходящих стабилизаторов и дальнейшая оптимизация составов электролита для улучшения долгосрочной стабильности по-прежнему является важным направлением исследований.

Немаловажны и такие технологические параметры процесса ПЭО, как температура, продолжительность обработки и т. п. Обнаружено, что при превышении оптимального времени оксидирования (40 мин), наблюдается ухудшение защитных свойств покрытия, снижается эффективность покрытий, из-за растворения подложки или физической потери материала покрытий [20]. Установлено, что с увеличением времени оксидирования микротвердость покрытия снижается, а коэффициент трения увеличивается [32].

Существенное влияние на защитную способность ПЭО-покрытий оказывает легирующие элементы. Недавние исследования [40] указали, что ПЭО очень многообещающе в качестве замены традиционного анодирования для изготовления высокоэффективных покрытий на композитах на основе алюминия.

В другой работе [41] представлены результаты ПЭО обработки легированных алюминиевых сплавов медью (1–4,5 мас. %), в электрическом режиме переменного тока в силикатно-щелочном электролите. На поверхности формировались покрытия толщиной до 75 мкм. Электрохимическая коррозия сплавов с покрытием и без изучена в 3% растворе NaCl. Установлено, что после ПЭО плотность тока коррозии значительно уменьшается.

Характеристики керамических ПЭО-покрытий

Опыт использования метода плазменного электролиза в последние годы показывает, что

покрытия, полученные методом ПЭО, могут успешно конкурировать с покрытиями, полученными анодированием и процессами электрогальваники, а также обеспечивать альтернативу другим «композиционным материалам» в разных сферах промышленности.

Так, анодные покрытия по своим защитным свойствам значительно уступает ПЭО-покрытию по износостойкости в 4–5 раз, а по коррозионной стойкости в 2–3 раза. Так как в структуре анодных слоев содержится до 20% анионов электролита и более 10% связанной воды, то при нагревании деталей выше 120°C составляющие электролита и вода удаляются из покрытия, что приводит к разрывам и разрыхлениям покрытий и снижению их защитных свойств. Также, анодирование ведется в токсичном сернистом электролите, который требует к тому же глубокого охлаждения, что удорожает процесс нанесения покрытия [42]. Так как процесс ведется при более низких напряжениях 10–80 В, получаемое покрытие более тонкое и пористое.

Так как ПЭО-покрытие образуется за счет

которых значительно меньше размера пор у гальванических покрытий. Поэтому коррозионная стойкость в агрессивных средах у деталей с керамическим покрытием в 2–3 раза выше, чем у деталей, покрытых никелем или твердым хромом.

В таблице 1 приведены сравнительные характеристики современных упрочняющих покрытий, наносимых на поверхность рабочих деталей. Хром гораздо тверже никеля и более стоек к воздействию абразива. Но хром наносится только на подслои из никеля или меди, следовательно, микротрещины в твердохромовом покрытии заполняются никелем или медью, что значительно улучшает антикоррозионные свойства защитного покрытия. Кроме того, гальванические процессы никелирования и хромирования экологически опасны. Они требуют дорогостоящей переработки и обезвреживания отработанных растворов и промывочных вод. Недостаточная адгезия гальванических покрытий к основному металлу не обеспечивает надежной защиты деталей от вибрационных и кавитационных нагрузок [43].

Таблица 1 - Сравнительные характеристики современных упрочняющих покрытий [43]

№	Способ поверхностной обработки	Материал покрытия	Материал основы	Характеристики покрытий		
				Толщина, мкм	Микро твердость, HV	Прочность сцепления с основой, Мпа
1	Никелирование электролитическое	Никель	Латунь	15-25	300-350	20-40
2	Хромирование твердое электролитическое	Хром (на подслое никеля)	Латунь	25-45	800-1000	20-40
3	Анодирование твердое	Аморфное и кристаллические оксиды алюминия	Алюминий	30-50	300-450	150-220
4	ПЭО нового поколения	Нанокристаллические оксиды алюминия	Алюминий	Тонкое 10-20	800-1000	180-250
				Толстое 50-70	1000-1500	180-250

модификации поверхностного слоя алюминиевой детали, оно обладает прочностью сцепления с металлом на порядок выше по сравнению, например, с прочностью сцепления гальванопокрытий с латунью. Поэтому керамическое покрытие выдерживает ударные и термоциклические нагрузки без отслоений, часто встречающихся у гальванопокрытий. Также стоит отметить, что керамическое покрытие химически инертно и имеет микропоры, размер

Физико-механические свойства ПЭО-покрытий

В работе [42] сформулированы основные физико-механические свойства ПЭО-покрытий:

- *Износостойкость и прочность.* Структура инновационных керамических ПЭО-покрытий состоит из нанокристаллов оксидов размером 10-100 нм, характеризующаяся одновременно высокой микротвердостью и повышенной

прочностью. Микротвердость ПЭО-покрытия на алюминиевых сплавах достигают HV 800-1500 и имеют в своем составе высокотемпературные альфа- и гамма-фазы оксида алюминия. Мелкие, плотно упакованные кристаллы лучше сопротивляются микро- и макроразрушениям при динамическом воздействии абразивных частиц. Поэтому керамические ПЭО-покрытия прекрасно противостоят абразивному изнашиванию (царапанию), гидроабразивному и газоэрозионному износу. Так как формирование ПЭО-покрытий происходит за счет окисления металлической подложки с продвижением границы покрытие-металл вглубь металла, оно имеет очень высокую прочность сцепления с подложкой, достигающую 80-90% от ее прочности. Кроме того, сами керамические покрытия состоят из композиции различных по твердости кристаллических модификаций оксидов. Фазы, имеющие высокую твердость и обеспечивающие высокую износостойкость покрытиям, располагаются в матрице из менее твердых фаз. Такая структура придает относительную пластичность керамическому покрытию и исключает случаи хрупкого разрушения. Высокая адгезия ПЭО-покрытия к металлу-основе и композиционной структуре обеспечивает стойкость против вибрации, ударным, термоциклическим и кавитационным нагрузкам.

- *Теплостойкость и теплопроводность.* Благодаря высокой теплостойкости ПЭО-покрытия (выдерживают кратковременный нагрев до 1500°C). С другой стороны, высокая теплопроводность легких сплавов (особенно алюминиевых) и относительно тонкое керамическое покрытие способствует быстрому отводу тепла от зон трения и нагруженных поверхностей, что способствует интенсивному отводу тепла, например, от зоны трения скольжения гарантирует стабильную работу деталей, отсутствие тепловых ударов и тепловой деформации деталей.

- *Коррозионная стойкость.* Плазменное

электролитическое оксидирование (ПЭО) - эффективный способ повышения коррозионной стойкости алюминиевых сплавов. Малые размеры пор (до 1 мкм) и минимальная сквозная пористость инновационных ПЭО-покрытий делает их достаточно коррозионностойкими. Керамические ПЭО-покрытия инертны к большинству агрессивных сред и проникновение таких сред через сквозные поры керамического слоя может привести к коррозионному воздействию на сплав-основу и даже к отслоению покрытия. Для гарантированной защиты композиционного материала необходимо выбирать наиболее оптимальные параметры обработки, выбирать коррозионностойкий легкий сплав и уплотнять покрытие, заполняя его поры антикоррозионными материалами.

Области применения керамических покрытий

Новые конструкционные материалы с защитным ПЭО-покрытием, для изготовления ответственных деталей с высокой износ- и коррозионной стойкостью, могут с успехом использоваться на всех предприятиях различных отраслей промышленности Казахстана и в др. странах: нефтедобывающей, нефте-газо- и энергетических трубопроводах, атомной энергетике, машиностроении, полиграфии, ТНП, космонавтике, авиации, приборостроении, вакуумной технике, электронике и электротехнике, медицине, полиграфии и других отраслях промышленности. В зависимости от того, где они будут использоваться, покрытия должны обладать стойкостью к химическим агрессивным средам. В работе [44] приведены основные области применения изделий с наноструктурированными керамическими покрытиями:

- Применение в химической промышленности: ПЭО-покрытия могут



Рисунок 4 - Применение ПЭО-покрытий: (1) в атомной энергетике, (2) в машиностроении, (3) в военной отрасли, (4) в медицине, (5) в нефтедобывающей отрасли

использоваться в химической промышленности благодаря устойчивости покрытий в водной среде и стойкости к сильным кислотам и основаниям.

- Тепловые применения: термобарьерное покрытие требует сочетания свойств низкой теплопроводности, хорошей стойкости к окислению и термостойкости. Теплопроводность оксидного слоя при ПЭО алюминиевых сплавов низкая ($0,5 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), что в основном объясняется особой микроструктурой, мелкозернистой вместе со значительной долей аморфной фазы (муллиты) [45]. Таким образом, ПЭО-покрытия могут использоваться для тепловой защиты металлов при высоких температурах среды.

- Механическое применение (твердость, износ и трение): из-за высокой твердости и превосходных трибологических характеристик оксидного слоя при ПЭО, где, например, снижает скорость износа сплава 6061Al примерно в 30 раз [46] по сравнению с 2-кратным твердым анодированным покрытием, позволяет заменять многие детали, на сплавы Mg и Al с ПЭО-покрытием, что приводит к снижению расхода топлива в автомобильной и авиакосмической промышленности. Улучшенные характеристики покрытия, которые можно получить применением технологии ПЭО в аэрокосмической промышленности (крепеж, шасси, лопасти, диски и валы авиационных двигателей) автомобильной промышленности (каркасы сидений, двери, поршни и гильзы цилиндров), а также нефте- и газовой промышленности (шестеренчатые и роторные насосы, обратный шаровый кран, крыльчатки центробежного насоса) [47].

- Электрооборудование и электроника: можно получить электроизоляционные покрытия с высокой диэлектрической прочностью (до 2500 В) для электрических и электронных компонентов. Покрытие ПЭО может заменить обычно применяемую электрическую изоляцию малярного материала для изготовления датчиков. Также ПЭО подходит для твердого покрытия внутренних поверхностей, включая конические, полые или цилиндрические области.

- Биомедицинские применения: титановые сплавы и магниевые сплавы широко используются в биомедицинских устройствах, включая ортопедические изделия, зубные импланты, а также в разлагаемых биоматериалах, благодаря хорошей

биосовместимости и отличной коррозионной стойкости (Ti) и высокому удельному сопротивлению [48].

- Декоративные или оптические применения: в зависимости от параметров обработки ПЭО, декоративные покрытия могут быть черного матового и блестящего цвета, чернильного, серого, коричневого, оливкового цветов с различными декоративными оттенками. За счет создания пористости предварительная обработка ПЭО улучшает адгезию красок, золь-гель и порошковых покрытий и производят дуплекс покрытия для улучшения свойств, особенно в агрессивных средах [49]. Черные абсорбирующие покрытия, образованные из экологически чистых электролитов, обладают большим потенциалом для алюминиевых сплавов в качестве терморегулирующих слоев, применяемых в аэрокосмических компонентах (например, в спутниках).

Заключение

Технология ПЭО - является высокоэффективной, энергосберегающей и экологически чистой технологией создания наноструктурированного защитного керамического покрытия на поверхности изделий.

Замена черных металлов на алюминиевые сплавы при производстве деталей приведет к существенной экономии электроэнергии, к отсутствию вредных выбросов в окружающую среду.

Уникальные свойства керамических ПЭО-покрытий обеспечивают широчайший спектр применения изделий с этими покрытиями.

Результат соответствующих исследований показывают, что, хотя был сделан большой шаг для внедрения и развития этого способа обработки, до сих пор отмечается недостаток экспериментальных данных, из-за одновременных сложных электрохимических и плазменных реакций на поверхности подложки.

Таким образом, проведенный обзор показывает, что есть значительные возможности для более эффективного управления процессом в отношении характеристик покрытия и энергоэффективности, и делаются дальнейшие попытки определить ключевые моменты, которые могут помочь в этом.

Ссылка на данную статью: Ешманова Г.Б., Смағұлов Д.У., Блаверт К. Технология плазменного электролитического оксидирования для получения защитных покрытий алюминиевых сплавов // *Комплексное использование минерального сырья = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* -2021. №2(317), pp.78-93. <https://doi.org/10.31643/2021/6445.21>

Cite this article as: Yeshmanova G.B., Smagulov D.U., Blawert C. Tekhnologiya plazmennogo elektroliticheskogo oksidirovaniya dlya polucheniya zashchitnykh pokrytiy alyuminiyevykh splavov [Plasma electrolytic oxidation technology for producing protective coatings of aluminum alloys] // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* - 2021. № 2 (317), pp. 78-93. (In Rus.). <https://doi.org/10.31643/2021/6445.21>

Алюминий қорытпаларының бетінде қорғаныш қабат алудың плазмалық электролиттік тотықтыру технологиясы

¹Ешманова Г.Б., ¹Смағұлов Д.У., ²Блаверт К.

¹Сәтбаев университеті, Алматы, Қазақстан

²Гельмгольц орталығы, Беттік ғылыми зерттеу институты, Гестхахт, Германия

* Corresponding author email: e_gaukhar@mail.ru, g.yeshmanova@satbayev.university

ТҮЙІНДЕМЕ

Бүгінгі күні бөлшектердің беткі қабаттарын беріктендіру және бетінде жоғары физикалық, механикалық және химиялық қасиеттері бар қорғаныш жабындарын жасау технологиясы өте тиімді. Мақалада алюминий қорытпаларын беттік беріктендірудің ең перспективті инновациялық технологиясы – плазмалық электролиттік тотықтыру (ПЭО) әдісі қарастырылған. Алюминий қорытпаларының бетінде қорғаныс жабындарының пайда болуының ықтимал шарттары мен механизмдері қарастырылған. ПЭО өңдеудің негізгі параметрлерінің (электрлік параметрлері, электролиттің құрамы мен концентрациясы, легірлеуші элементтердің әсері) оксидті керамикалық жабындардың құрылымы мен қасиеттеріне әсері зерттелді. Алюминий қорытпаларынан жасалған сынамалар мен дайын бұйымдардың беткі қабатының сапалық сипаттамалары ПЭО технологиясының тиімділігін көрсетіп, жоғары қаттылық, беріктік, тозуға және коррозияға төзімділік қасиеттері бар керамикалық жабындарды алуға мүмкіндік береді. Алюминий қорытпаларынан жасалған бұйымдардың бетіне қорғаныш ПЭО жабындыларын жалату үшін жоғары тиімді технологияларды қолданудың мүмкін бағыттары ұсынылған.

Түйін сөздер: плазмалық электролиттік тотықтыру, алюминий қорытпасы, керамикалық жабындар, коррозия, құрылым, қасиет.

Авторлар туралы ақпарат:

инженер, Satbayev University, Алматы, Қазақстан, ORCID ID: 0000-0001-8707-8385. Email: g.yeshmanova@satbayev.university

т.ғ.д., профессор, Satbayev University, Алматы, Қазақстан, ORCID ID: 0000-0002-0599-8741. Email: d.smagulov@satbayev.university

pHD, Функционалды беттер бөлімінің басшысы, Беттік ғылыми зерттеу институты, Гельмгольц орталығы, Гестхахт, Германия, Email: carsten.blawert@hereon.de

Received: 12 наурыз 2021
Peer reviewed: 04 мамыр 2021
Accepted: 14 маусым 2021

Ешманова Гаухар Бауыржанқызы

Смағұлов Даулетхан Улиялович

Карстен Блаверт

Литература

- [1] Ramzanova J. M., Zamalitinova M. G. Physical and mechanical properties investigation of oxide coatings on titanium. // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* – 2019. – № 2. – С. 34-41. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.14>
- [2] Kellogg H.H. Anode Effect in Aqueous Electrolysis. // *Journal of The Electrochemical Society.* – 1950. - V. 97. N. 4. - P. 133-142. <https://doi.org/10.1149/1.2777980>
- [3] Yerokhin A.L., Lyubimov V.V., Ashitkov R.V. Phase formation in Ceramic Coatings during plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys. // *Ceramics International.* – 1998. – 24. - P. 1-6.

- [4] Yerokhin A.L., Snizhko L.O., Gurevina N.L., Leyland A., Pilkington A., Matthews A. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium. // *Applied Physics*. – 2003. – 36. – P. 2110-2120. <http://iopscience.iop.org/0022-3727/36/17/314>
- [5] Dunleavy C.S., Curran J.A., Clyne T.W. Self-similar scaling of discharge events through PEO coatings on aluminium. // *Surface and Coating Technology*. – 2011. – 206. – P. 1051–1061.
- [6] Dunleavy C.S., Curran J.A., Clyne T.W. Time dependent statistics of plasma discharge parameters during bulk AC plasma electrolytic oxidation of aluminium. // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – 268. – P. 397–409.
- [7] Gupta P., Tenhundfeld G., Daigle E.O., Ryabkov D. Electrolytic plasma technology: Science and engineering — An overview. // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – 201. – P. 8746–8760. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.11.023>
- [8] Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowe S.J. Plasma electrolysis for surface engineering. // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – 122. – P. 73–93. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00441-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00441-7)
- [9] Евразийский патент 012825 Способ формирования на поверхности металлических изделий защитного керамического покрытия / Кокарев В.Н. Оpubл. 03.12.09. Бюл. № 200901050 (44)
- [10] Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б. и др. Микродуговое окислирование (теория, технология, оборудование). - М.: Экомет, 2005. - 368 с.
- [11] Погребняк А. Д., Каверина А.Ш., Кылышканов М.К. Электролитно-плазменная технология для нанесения покрытий и обработки металлов и сплавов. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2014. – Т. 50. № 1. - С. 72 – 88.
- [12] Mamaeva A. A., Kenzhegulov A. K., Panichkin A. V., Shah A. Obtaining hydroxyapatite coatings by mechanochemical interaction. // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* – 2020. – №. 3 (314). – С. 76-83. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.29>
- [13] Advanced Surface Treatments for Light Alloys, <http://www.keronite.com> 22.04.2021
- [14] Фиркова А.С. и др. Структура и свойства сплава АК4–1 Т 1, подвергнутого плазменной электролитной обработке нового поколения. // Деформация и разрушение материалов и наноматериалов: Сб. матер. VII междунар. конф. – М: ИМЕТ РАН, 2017. - С. 515–517.
- [15] Шатров А.С., Кокарев В.Н. Высокоэффективные легкие погружные многоступенчатые электроцентробежные насосы для добычи нефти в осложненных условиях. // *Нефтегазовые технологии и аналитика*. – 2018. - С. 14-27.
- [16] Patel J. L., Saka N. Microplasmic coatings. // *American Ceramic Society Bulletin*. - 2001. - 80(4). - P. 27–29.
- [17] Pezzato L., Rigon M., Martucci A., Brunelli K., Dabalà M. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) as pre-treatment for sol-gel coating on aluminium and magnesium alloys. // *Surface and Coating Technology*. – 2019. – 366. - P. 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.03.023>
- [18] Matykina E., Arrabal R., Pardo A., Mohedano M., Mingo B., Rodriguez I., Gonzalez J. Energy-efficient PEO process of aluminium alloys. // *Materials Letters*. – 2014. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.04.077>
- [19] Yerokhin A.L., Shatrov A.S., Samsonov V., Shashkov P., Pilkington A., Leyland A., Mathews A. Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure. // *Surf. Coat. Technol.* – 2005. – 199. – P. 150-157.
- [20] Matykina E., Arrabal R., Skeldon P., Thompson G.E. Investigation of the growth processes of coatings formed by AC plasma electrolytic oxidation of aluminium. // *Electrochimica Acta*. – 2009. – 54. - P. 6767–6778. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.06.088>
- [21] Hussein R.O., Nie X., Northwood D.O. Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure. // *Surface & Coatings Technology*. – 2010. – 205. - P. 1659–1667. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.059>
- [22] Jaspard-Mécuson F., Czerwicz T., Henrion G., Belmonte T., Dujardin L., Viola A., Beauvir J. Tailored aluminium oxide layers by bipolar current adjustment in the Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) process. // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – 201. - P. 8677–8682. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.09.005>
- [23] Zh. M. Ramazanova, K. J. Kirgizbaeva, M. G. Zamalidinova, I. P. Tkacheva, A. G. Tolesh. Influence of regimes of plasma-electrolytic process on porosity and morphology of oxide coating // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* – 2017. – 2. – С.41-45. http://kimsimio.kz/wpcontent/uploads/2018/03/ilovepdf_com-43-47.pdf
- [24] Fatkullin A.R., Parfenov E.V., Yerokhin A.L., Lazarev D. M., Matthews A. Effect of positive and negative pulse voltages on surface properties and equivalent circuit of the plasma electrolytic oxidation process [J]. *Surface and Coatings Technology*. – 2015. - 284. - P. 427–437.
- [25] MA Ying, ZHAN Hua, MA Yue-zhou, LÜ Wei-ling, FENG Jun-yan, GAO Wei Effects of electrical parameters on microstructure and corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on AZ91D magnesium alloys [J]. // *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*. – 2010. - 20. - P. 1467–1473.
- [26] Ling-yun AN, Ying MA, Xiao-xu YAN, Sheng WANG, Zhan-ying WANG Effects of electrical parameters and their interactions on plasma electrolytic oxidation coatings on aluminum substrates. // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. – 2020. – 30. - P. 883–895. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65262-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65262-1)
- [27] Nan Xiang, Ren-guo Song, Jun-jie Zhuang, Ruo-xi Song, Xiao-ya LU, Xu-ping SU Effects of current density on microstructure and properties of plasma electrolytic oxidation ceramic coatings formed on 6063 aluminum alloy. // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. – 2016. – 26. - P. 806–813. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64171-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64171-7)
- [28] Liang J., Hu L.T., Hao J.C. Improvement of corrosion properties of microarc oxidation coating on magnesium alloy by optimizing current density parameters. // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – 253. - P. 6939–6945.

- [29] Wei C.B, Tian X.B., Yang S.Q., Wang X.B., Fu K.Y., Chu P.K. Anode current effects in plasma electrolytic oxidation. // *Surf. Coat. Technol.* – 2007. – 201. – P. 5021–5024.
- [30] Shuaixing Wang, Xiaohui Liu, Xiaole Yin, Nan Du Influence of electrolyte components on the microstructure and growth mechanism of plasma electrolytic oxidation coatings on 1060 aluminum alloy. // *Surface and Coatings Technology.* – 2020. – V. 381. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125214>
- [31] Козлов И.А., Виноградов С.С., Тарасова К.Г., Кулюшина Н.В., Манченко В.А. Плазменное Электролитическое Оксидирование Магниевых Сплавов (обзор). // *Авиационные Материалы и Технологии.* – 2019. – 1 (54). - С. 23-36. <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2019-0-1-23-36>
- [32] Mehdi Javidi, Hossein Fadaee Plasma electrolytic oxidation of 2024-T3 aluminum alloy and investigation on microstructure and wear behavior. // *Applied Surface Science.* – 2013. – 286. – P. 212–219. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.049>
- [33] Hakimizad A., Raeissi K., Santamaria M., Asghari M. Effects of pulse current mode on plasma electrolytic oxidation of 7075 Al in Na₂WO₄ containing solution: From unipolar to soft-sparking regime. // *Electrochimica Acta.* – 2018. – V. 284. - P. 618-629. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.200>
- [34] Kazem Babaei, Arash Fattah-alhosseini, Maryam Molaei 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. // *Surfaces and Interfaces.* – 2020. – V. 21. - 100677. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100677>
- [35] Huan-jun XIE, Ying-liang CHENG, Shao-xian LI, Jin-hui CAO, Li CAO Wear and corrosion resistant coatings on surface of cast A356 aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation in moderately concentrated aluminate electrolytes. // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* – 2017. – 27. – P. 336–351. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60038-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60038-4).
- [36] Chao Yang, Jiayu Zhu, Suihan Cui, Pinghu Chen, Zhongcan Wu, Zhengyong Ma, Ricky K.Y. Fu, Xiubo Tian, Paul K. Chu, Zhongzhen Wu Wear and corrosion resistant coatings prepared on LY12 aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation. // *Surface and Coatings Technology.* – 2021. – V. 409. - 126885. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126885>
- [37] Lu X.P., Mohedano M., Blawert C., et al. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – a review. // *Surf. Coat. Technol.* – 2016. - V. 307. - P. 1165–1182 <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.055>
- [38] Rogov A.B., Shayapov V.R. The role of cathodic current in PEO of aluminum: Influence of cationic electrolyte composition on the transient current-voltage curves and the discharges optical emission spectra. // *Applied Surface Science.* 2017. – 394. – P. 323–332. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.115>
- [39] Martin J., Leone P., Nomine A. et al. Influence of electrolyte ageing on the plasma electrolytic oxidation of aluminium. // *Surf. Coat. Technol.* - 2015. - 269. - P. 36–46.
- [40] Xue W.B., Wu X.L., Li X.J., Tian H. Anti-corrosion film on 2024/SiC aluminum matrix composite fabricated by microarc oxidation in silicate electrolyte. // *J Alloys Compd.* – 2006. – 425. - P. 302–306.
- [41] Agureev L., Savushkina S., Ashmarin A., Borisov A., Apelfeld A., Anikin K., Tkachenko N., Gerasimov M., Shcherbakov A., Ignatenko V., Bogdashkina N. Study of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Aluminum Composites. // *Metals.* – 2018. – 8. - P. 459-470. <https://doi.org/10.3390/met8060459>
- [42] Шатров А. С. Кокарев В.Н. Инновационная технология плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) и создание нового конструкционного материала – толокомпозиата. // *Арматуростроение.* – 2010. - № 2. - С. 63–67.
- [43] Шатров А.С., Кокарев В.Н. Новая технология промышленного производства износостойких деталей трубопроводной арматуры из алюминиевых сплавов с защитным керамическим наноструктурным покрытием. // *Вестник арматурищика.* – 2014. - 6 (19).
- [44] Hussein R.O., Northwood D.O. Production of Anti-Corrosion Coatings on Light Alloys (Al, Mg, Ti) by Plasma-Electrolytic Oxidation (PEO). // *Developments in Corrosion Protection.* – 2014. – P. 201-239. <https://doi.org/10.5772 / 57171>
- [45] Jiang B.L., Wang Y.M. Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys. // *Woodhead Publishing Limited.* – 2010. – P. 110-154.
- [46] Krishna L.R., Purnima A.S., Sundararajan G.A. Comparative study of tribological behavior of microarc oxidation and hard-anodized coatings. // *Wear.* – 2006. – 261. - P. 1095–1101.
- [47] Zhang P., Nie X., Hu H., Wear and Galvanic Corrosion Protection of Mg alloy via Plasma Electrolytic Oxidation Process for Mg Engine Application. // *SAE Technical Paper.* – 2009. <https://doi.org/10.4271/2009-01-0790>.
- [48] Frauchiger V.M., Schlottig F., Gasser B., Textor M. Anodic plasma–chemical treatment of CP titanium surfaces for biomedical applications. // *Biomaterials.* – 2004. – 25. - P. 593–606.
- [49] Goueffon Y., Arurault L., Mabruc C., Tonond C., Guiguela P., Black anodic coatings for space applications: study of the process parameters, characteristics and mechanical properties. // *Journal of Materials Processing Technology.* – 2009. – 209. – P. 5145–5151.

Reference

- [1] Ramazanova J. M., Zamalitinova M. G. Physical and mechanical properties investigation of oxide coatings on titanium. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* 2019. 2. 34-41. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.14> (In Eng.).
- [2] Kellogg H.H. Anode Effect in Aqueous Electrolysis. *Journal of The Electrochemical Society.* 1950. 97. 4. 133-142. <https://doi.org/10.1149/1.2777980> (In Eng.).
- [3] Yerokhin A.L., Lyubimov V.V., Ashitkov R.V. Phase formation in Ceramic Coatings during plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys. *Ceramics International.* 1998. 24. 1-6 (In Eng.).

- [4] Yerokhin A.L., Snizhko L.O., Gurevina N.L., Leyland A., Pilkington A., Matthews A. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium. *Applied Physics*. 2003. 36. 2110-2120. <http://iopscience.iop.org/0022-3727/36/17/314> (In Eng.).
- [5] Dunleavy C.S., Curran J.A., Clyne T.W. Self-similar scaling of discharge events through PEO coatings on aluminium. *Surface and Coating Technology*. 2011. 206. 1051–1061 (In Eng.).
- [6] Dunleavy C.S., Curran J.A., Clyne T.W. Time dependent statistics of plasma discharge parameters during bulk AC plasma electrolytic oxidation of aluminium. *Appl. Surf. Sci.* 2013. 268. 397–409 (In Eng.).
- [7] Gupta P., Tenhundfeld G., Daigle E.O., Ryabkov D. Electrolytic plasma technology: Science and engineering — An overview. *Surface and Coatings Technology*. 2007. 201. 8746–8760. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.11.023> (In Eng.).
- [8] Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowe S.J. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and Coatings Technology*. 1999. 122. 73–93. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00441-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00441-7) (In Eng.).
- [9] Evraziyskiy patent 012825 *Sposob formirovaniya na poverkhnosti metallicheskih izdeliy zashchitnogo keramicheskogo pokrytiya* (A method of forming a protective ceramic coating on the surface of metal products) / Kokarev V.N. Opubl. 03.12.09. 200901050 (44). (in Russ).
- [10] Suminov I.V., Epelfeld A.V., Lyudin V.B. i dr. *Mikrodugovoye oksidirovaniye (teoriya. tekhnologiya. oborudovaniye)* (Microarc oxidation (theory, technology, equipment)). M.: Ekomet, 2005, 368. (in Russ).
- [11] Pogrebnyak A.D., Kaverina A.Sh., Kilyshkanov M.K., *Elektrolitno-plazmennaya tekhnologiya dlya naneseniya pokrytiy i obrabotki metallov i splavov* (Electrolytic-plasma technology for coating and processing of metals and alloys). *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov = Physicochemistry of surfaces and protection of materials*. 2014. 50. 1. 72–88 (in Russ).
- [12] Mamaeva A. A., Kenzhegulov A. K., Panichkin A. V., Shah A. Obtaining hydroxyapatite coatings by mechanochemical interaction. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*. 2020. 3. 314. 76-83. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.29> (In Eng.).
- [13] Advanced Surface Treatments for Light Alloys, <http://www.keronite.com> 22.04.2021
- [14] Firkova A.S. i dr. *Struktura i svoystva splava AK4–1 T 1. podvergnutogo plazmennoy elektrolitnoy obrabotke novogo pokoleniya* (Structure and properties of the AK4-1 T 1 alloy subjected to plasma electrolytic treatment of a new generation). *Deformatsiya i razrusheniye materialov i nanomaterialov: Sb. mater. VII mezhdunar. konf.* (Deformation and destruction of materials and nanomaterials: Collection of materials VII int. conf.) M: IMET RAN, 2017. 515–517 (in Russ).
- [15] Shatrov A.S. Kokarev V.N. *Vysokoeffektivnyye legkiye pogruzhnyye mnogostupenchatyye elektrotsentrobezhnyye nasosy dlya dobychi nefti v oslozhnennykh usloviyakh* (High efficiency lightweight submersible multistage electric centrifugal pumps for oil production in difficult conditions). *Neftegazovyye tekhnologii i analitika = Oil and gas technologies and analytics*. 2018. 14-27 (in Russ).
- [16] Patel J.L., Saka N. *Microplasmic coatings*. *American Ceramic Society Bulletin*. 2001. 80(4). 27–29 (In Eng.).
- [17] Pezzato L., Rigon M., Martucci A., Brunelli K., Dabalà M. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) as pre-treatment for sol-gel coating on aluminum and magnesium alloys. *Surface and Coating Technology*. 2019. 366. 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.03.023> (In Eng.).
- [18] Matykina E., Arrabal R., Pardo A., Mohedano M., Mingo B., Rodriguez I., Gonzalez J. Energy-efficient PEO process of aluminium alloys. *Materials Letters*. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.04.077> (In Eng.).
- [19] Yerokhin A.L., Shatrov A.S., Samsonov V., Shashkov P., Pilkington A., Leyland A., Mathews A. Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure. *Surf. Coat. Technol.* 2005. 199. 150-157 (In Eng.).
- [20] Matykina E., Arrabal R., Skeldon P., Thompson G.E. Investigation of the growth processes of coatings formed by AC plasma electrolytic oxidation of aluminium. *Electrochimica Acta*. 2009. 54. 6767–6778. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.06.088> (In Eng.).
- [21] Hussein R.O., Nie X., Northwood D.O. Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure. *Surface and Coatings Technology*. 2010. 205. 1659–1667. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.059> (In Eng.).
- [22] Jaspard-Mécuson F., Czerwiec T., Henrion G., Belmonte T., Dujardin L., Viola A., Beauvir J. Tailored aluminium oxide layers by bipolar current adjustment in the Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) process. *Surface and Coatings Technology*. 2007. 201. 8677–8682. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.09.005> (In Eng.).
- [23] Zh. M. Ramazanova, K. J. Kirgizbaeva, M. G. Zamalitinova, I. P. Tkacheva, A. G. Tolesh. Influence of regimes of plasma-electrolytic process on porosity and morphology of oxide coating. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*. 2017. 2.41-45. http://kimsimio.kz/wpcontent/uploads/2018/03/ilovepdf_com-43-47.pdf (In Eng.).
- [24] Fatkullin A.R., Parfenov E.V., Yerokhin A.L., Lazarev D. M., Matthews A. Effect of positive and negative pulse voltages on surface properties and equivalent circuit of the plasma electrolytic oxidation process [J]. *Surface and Coatings Technology*. 2015. 284. 427–437 (In Eng.).
- [25] MA Ying, ZHAN Hua, MA Yue-zhou, LÜ Wei-ling, FENG Jun-yan, GAO Wei Effects of electrical parameters on microstructure and corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on AZ91D magnesium alloys [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*. 2010. 20. 1467–1473 (In Eng.).
- [26] Ling-yun AN, Ying MA, Xiao-xu YAN, Sheng WANG, Zhan-ying WANG Effects of electrical parameters and their interactions on plasma electrolytic oxidation coatings on aluminum substrates. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2020. 30. 883–895. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65262-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65262-1) (In Eng.).

- [27] Nan Xiang, Ren-guo Song, Jun-jie Zhuang, Ruo-xi Song, Xiao-ya LU, Xu-ping SU Effects of current density on microstructure and properties of plasma electrolytic oxidation ceramic coatings formed on 6063 aluminum alloy. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2016. 26. 806–813. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64171-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64171-7) (In Eng.).
- [28] Liang J., Hu L.T., Hao J.C. Improvement of corrosion properties of microarc oxidation coating on magnesium alloy by optimizing current density parameters. *Appl. Surf. Sci.* 2007. 253. 6939–6945 (In Eng.).
- [29] Wei C.B, Tian X.B., Yang S.Q., Wang X.B., Fu K.Y., Chu P.K. Anode current effects in plasma electrolytic oxidation. *Surf. Coat. Technol.* 2007. 201.5021–5024 (In Eng.).
- [30] Shuaixing Wang, Xiaohui Liu, Xiaole Yin, Nan Du Influence of electrolyte components on the microstructure and growth mechanism of plasma electrolytic oxidation coatings on 1060 aluminum alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2020. 381. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125214> (In Eng.).
- [31] Kozlov I.A., Vinogradov S.S., Tarasova K.G., Kulyushina N.V., Manchenko V.A. *Plazmennoye Elektroliticheskoye Oksidirovaniye Magniyevykh Splavov (obzor)* (Plasma Electrolytic Oxidation of Magnesium Alloys (Review)). *Aviatsionnyye Materialy I Tekhnologii = Aviation Materials and Technologies*. 2019. 1(54). 23-36. <http://dx.doi.org/10.18577/2071-9140-2019-0-1-23-36> (in Russ.).
- [32] Mehdi Javidi, Hossein Fadaee Plasma electrolytic oxidation of 2024-T3 aluminum alloy and investigation on microstructure and wear behavior. *Applied Surface Science*. 2013. 286. 212–219. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.049> (In Eng.).
- [33] Hakimizad A., Raeissi K., Santamaria M., Asghari M. Effects of pulse current mode on plasma electrolytic oxidation of 7075 Al in Na₂WO₄ containing solution: From unipolar to soft-sparking regime. *Electrochimica Acta*. 2018. 284. 618-629. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.200> (In Eng.).
- [34] Kazem Babaei, Arash Fattah-alhosseini, Maryam Molaei 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. *Surfaces and Interfaces*. 2020. 21. 100677. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100677> (In Eng.).
- [35] Huan-jun XIE, Ying-liang CHENG, Shao-xian LI, Jin-hui CAO, Li CAO Wear and corrosion resistant coatings on surface of cast A356 aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation in moderately concentrated aluminate electrolytes. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2017. 27. 336–351. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60038-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60038-4) (In Eng.).
- [36] Chao Yang, Jiayu Zhu, Suihan Cui, Pinghu Chen, Zhongcan Wu, Zhengyong Ma, Ricky K.Y. Fu, Xiubo Tian, Paul K. Chu, Zhongzhen Wu Wear and corrosion resistant coatings prepared on LY12 aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*. 2021. 409. 126885. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126885> (In Eng.).
- [37] Lu X.P., Mohedano M., Blawert C., et al. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – a review. *Surf. Coat. Technol.* 2016. 307. 1165–1182 <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.055> (In Eng.).
- [38] Rogov A.B., Shayapov V.R. The role of cathodic current in PEO of aluminum: Influence of cationic electrolyte composition on the transient current-voltage curves and the discharges optical emission spectra. *Applied Surface Science*. 2017. 394. 323–332. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.115> (In Eng.).
- [39] Martin J., Leone P., Nomine A. et al. Influence of electrolyte ageing on the plasma electrolytic oxidation of aluminium. *Surf. Coat. Technol.* 2015. 269. 36–46 (In Eng.).
- [40] Xue W.B., Wu X.L., Li X.J., Tian H. Anti-corrosion film on 2024/SiC aluminum matrix composite fabricated by microarc oxidation in silicate electrolyte. *J Alloys Compd.* 2006. 425. 302–306 (In Eng.).
- [41] Agureev L., Savushkina S., Ashmarin A., Borisov A., Apelfeld A., Anikin K., Tkachenko N., Gerasimov M., Shcherbakov A., Ignatenko V., Bogdashkina N. Study of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Aluminum Composites. *Metals*. 2018. 8. 459-470. <https://doi.org/10.3390/met8060459> (In Eng.).
- [42] Shatrov A. S. Kokarev V.N. *Innovatsionnaya tekhnologiya plazmennogo elektroliticheskogo oksidirovaniya (PEO) i sozdaniye novogo konstruktivnogo materiala – topokompozita* (Innovative technology of plasma electrolytic oxidation (PEO) and creation of a new structural material - topocomposite). *Armaturstroyeniye = Valve construction*. 2010. 2. 63–67 (in Russ.).
- [43] Shatrov A.S., Kokarev V.N. *Novaya tekhnologiya promyshlennogo proizvodstva iznosostoykikh detaley truboprovodnoy armatury iz alyuminiyevykh splavov s zashchitnym keramicheskim nanostrukturnym pokrytiyem* (New technology for industrial production of wear-resistant parts of pipeline valves made of aluminum alloys with a protective ceramic nanostructured coating). *Vestnik armaturschika = The fitter's bulletin*. 2014. 6(19) (in Russ.).
- [44] Hussein R.O., Northwood D.O. Production of Anti-Corrosion Coatings on Light Alloys (Al, Mg, Ti) by Plasma-Electrolytic Oxidation (PEO). *Developments in Corrosion Protection*. 2014. 201-239. <https://doi.org/10.5772 / 57171> (In Eng.).
- [45] Jiang B.L., Wang Y.M. Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys. *Woodhead Publishing Limited*. 2010. 110-154 (In Eng.).
- [46] Krishna L.R., Purnima A.S., Sundararajan G.A. Comparative study of tribological behavior of microarc oxidation and hard-anodized coatings. *Wear*. 2006. 261. 1095–1101 (In Eng.).
- [47] Zhang P., Nie X., Hu H., Wear and Galvanic Corrosion Protection of Mg alloy via Plasma Electrolytic Oxidation Process for Mg Engine Application. *SAE Technical Paper*. 2009. <https://doi.org/10.4271/2009-01-0790> (In Eng.).
- [48] Frauchiger V.M., Schlottig F., Gasser B., Textor M. Anodic plasma–chemical treatment of CP titanium surfaces for biomedical applications. *Biomaterials*. 2004. 25. 593–606 (In Eng.).
- [49] Goueffon Y., Arurault L., Mabruc C., Tonond C., Guigues P., Black anodic coatings for space applications: study of the process parameters, characteristics and mechanical properties. *Journal of Materials Processing Technology*. 2009. 209. 5145–5151 (In Eng.).