

УДК 544.653.2

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-59-66

Фазовый состав покрытий, формирующихся при проведении плазменно-электролитического оксидирования сплава ВТ6, и их износостойкость

© 2018 г. А.Г. Ракоч, Фан Ван Чыонг, А.А. Гладкова, Н.А. Предеин

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 06.04.17 г., доработана 17.04.17 г., подписана в печать 19.04.17 г.

Исследована кинетика роста покрытия при плазменно-электролитическом оксидировании (ПЭО) сплава ВТ6 с заданной плотностью 10 A/dm^2 в щелочном водном растворе, содержащем 40 г/л алюмината натрия (NaAlO_2). Изучена износостойкость покрытий различной толщины (30 и 80 мкм), сформированных на сплаве ВТ6, методом «шарик-диск» с использованием автоматической машины трения «High-temperature tribometer» и оптического профилометра WYKO NT1100B. Установлены зависимости фазового состава покрытий от длительности протекания процесса ПЭО, а также износостойкости покрытий от этого состава. Предложены следующие механизмы роста толщины покрытий, которые объясняют его кинетические особенности: 1) миграция и диффузия катионов металла к внешней границе раздела фаз на участках, прилегающих к микроразрядам; 2) термохимическое преобразование осажденных ионов или полианионов, в частности тетрагидроксоалюмината; 3) высокотемпературное окисление металлической основы дна сквозных пор, в которых реализовались плазменные анодные микроразряды. Рассмотренная эквивалентная схема протекания анодной составляющей переменного тока при ПЭО титанового сплава позволяет понять причины существенного первоначального снижения скорости роста покрытия при ПЭО сплава ВТ6 без уменьшения анодного напряжения. Особенностью этой схемы является наличие реостатов, так как сопротивление протеканию составяющих переменного тока в значительной степени зависит от длительности проведения процесса ПЭО. Показано, что присутствие высокотемпературной модификации ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) в покрытии, основой которого является шпинель TiAl_2O_5 , позволяет увеличить износостойкость сплава ВТ6 практически в 6 раз, если толщина покрытия составляет ~80 мкм.

Ключевые слова: титановый сплав ВТ6, плазменно-электролитическое оксидирование, износостойкость, механизм роста покрытий, высокотемпературная модификация алюминия.

Ракоч А.Г. – докт. хим. наук, профессор кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов НИТУ «МИСиС» (119049, Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: rakoch@mail.ru.

Фан Ван Чыонг – аспирант той же кафедры. E-mail: Mr.Phan112@yandex.ru.

Гладкова А.А. – канд. хим. наук, доцент той же кафедры. E-mail: sascha-gladkova@yandex.ru.

Предеин Н.А. – аспирант той же кафедры. E-mail: predein.nik@mail.ru.

Для цитирования: Ракоч А.Г., Фан Ван Чыонг, Гладкова А.А., Предеин Н.А. Фазовый состав покрытий, формирующихся при проведении плазменно-электролитического оксидирования сплава ВТ6, и их износостойкость // Изв. вузов.

Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 1. С. 59–66.

DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-59-66.

Rakoch A.G., Truong Van Phan, Gladkova A.A., Predein N.A.

Phase composition and wear resistance of coatings formed on VT6 (Ti–6Al–4V) titanium alloy by plasma electrolytic oxidation

The study covers the growth kinetics of the coating formed on VT6 titanium alloy by plasma electrolytic oxidation (PEO) at a specified current density of 10 A/dm^2 in the alkali aqueous solution containing 40 g/l of NaAlO_2 . Coatings with varied thicknesses (30, 80 μm) formed on VT6 titanium alloy was tested for wear resistance by the «pin-on-disc» test using the High-temperature tribometer and WYKO NT1100B optical surface profiler. Relationships between phase coating composition and PEO process duration, as well as wear resistance are determined. The mechanisms of coating thickness growth that explain its kinetic features are suggested. The mechanisms are as follows: 1) migration and diffusion of metal cations towards the outer phase boundary on sections adjacent to microdischarges; 2) thermochemical transformation of deposited ions or polyanions, in particular, tetrahydroxyaluminate; 3) high-temperature oxidation of the metal substrate at the bottom of coating pores where plasma anode microdischarges occurred. The considered equivalent scheme of the anodic component of the alternating current at titanium alloy PEO allows us to understand the causes of a significant decrease in the initial coating growth rate at VT6 alloy PEO without anodic voltage reduction. The peculiarity of this scheme is the presence of rheostats since the flow resistance of alternate current components depends largely on the PEO process time. It is shown that the presence of a high-temperature

modification (α -Al₂O₃) in the TiAl₂O₅ spinel coating makes it possible to increase VT6 alloy wear resistance by almost 6 times when the coating thickness is ~80 μ m.

Keywords: VT6 titanium alloy, plasma electrolytic oxidation, wear resistance, coating growth mechanism, high-temperature alumina modification.

Rakoch A.G. – Dr. Sci. (Chem.), prof., Department «Metallurgy of steel, new production technologies and protection of metals» (MSNPT&PM), National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: rakoch@mail.ru.

Truong Van Phan – postgraduate student, Department of MSNPT&PM, NUST «MISIS». E-mail: Mr.Phan112@yandex.ru.

Gladkova A.A. – Cand. Sci. (Chem.), associate prof., Department of MSNPT&PM, NUST «MISIS». E-mail: sascha-gladkova@yandex.ru.

Predein N.A. – postgraduate student, Department of MSNPT&PM, NUST «MISIS». E-mail: predein.nik@mail.ru.

Citation: Rakoch A.G., Truong Van Phan, Gladkova A.A., Predein N.A. Fazovyi sostav pokrytii, formiruyushchikhsya pri provedenii plazmenno-elektroliticheskogo oksidirovaniya splava VT6, i ikh iznosostoičnost'. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 1. P. 59–66. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-59-66.

Введение

В различных отраслях промышленности находят широкое применение титановый сплав ВТ6 — в первую очередь благодаря его высокой удельной прочности, пластичности и коррозионной стойкости в большом ряду агрессивных сред [1–5]. Использование данного сплава может в значительной степени возрасти при повышении теплостойких, диэлектрических и износостойких свойств его поверхности. Плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) титановых сплавов в щелочно-алюминатных электролитах является наиболее перспективным методом получения многофункциональных покрытий на их поверхности [6–9].

Сочетание высокой температуры в плазменных микроразрядах и электролиза анионов гидроксида алюминия при проведении ПЭО титановых сплавов в водных растворах, содержащих щелочь и алюминат натрия, обеспечивает получение покрытий с высокой концентрацией в них высокотемпературной модификации оксида алюминия (α -Al₂O₃) [9].

Однако в работах [6–12], посвященных исследованию процессов ПЭО титановых сплавов как в щелочно-алюминатных, так и в щелочно-силикатных водных растворах, не установлены причины особенностей в кинетике роста покрытий на их поверхности и не изучены зависимости фазового состава и износостойкости покрытий от их толщины. Вместе с тем, в отличие от увеличения толщины покрытий практически по линейному закону при ПЭО алюминия и Al-сплавов [13–15], скорость нарастания покрытий на титановых сплавах сначала интенсивно уменьшается с повышением длительности проведения этого процесса.

Так, в работах [9, 10] было установлено следующее: 1) начальная скорость роста (~4 мкм/мин) при ПЭО в водном растворе, содержащем 12 г/л Na₂SiO₃·9H₂O и 15 г/л (NaPO₃)₆, и заданных плотностях анодной (20 А/дм²) и катодной (15 А/дм²) составляющих тока частотой 1000 Гц уменьшается до 0,66 мкм/мин через 20 мин от начала проведения этого процесса, а затем остается практически неизменной [10]; 2) в водном растворе, содержащем 12,375 г/л алюмината натрия и 2,5 г/л гипофосфата натрия, при пропускании между электродами переменного тока, заданная плотность которого 16 А/дм², средняя скорость роста покрытия на сплаве составляет ~1,6 мкм/мин во временном интервале $\tau = 0\div30$ мин и <0,45 мкм/мин при $\tau = 60\div90$ мин [9].

Несомненно, что с изменением кинетики роста покрытия на титановом сплаве при его ПЭО происходят и изменения строения и фазового состава покрытия, которые и определяют его основные свойства, в частности износостойкость.

Цель данной работы заключалась в выяснении причины замедления (сначала интенсивного, а затем незначительного) роста толщины покрытия с увеличением продолжительности проведения ПЭО титанового сплава в щелочно-алюминатном электролите, а также в изучении зависимости фазового состава и износостойкости покрытий от их толщины.

Методика проведения экспериментов

Нанесение покрытий методом ПЭО осуществляли на цилиндрические образцы ($d = 16$ мм, $h = 15$ мм) из титанового сплава ВТ6 (класс $\alpha + \beta$).

Концентрация основных легирующих элементов в сплаве ВТ6, согласно данным спектрального анализа, составляла, мас. %: V — 4,30, Al — 5,70, Fe — 0,57, Si — 0,12, Zr — 0,30.

В качестве токоподвода и держателя образцов использовали алюминиевый провод АПВ-6. Контакт образцов и токоподвода обеспечивали резьбовым соединением М3. Место контакта изолировали от электролита при помощи силикона.

Процессы ПЭО проводили при помощи емкостной установки, краткое описание которой приведено в работе [16], в щелочном (pH ≈ 12,4) водном растворе, содержащем 40 г/л алюмината натрия (NaAlO₂).

Измерения pH электролита осуществляли прибором «pH 211» («HANNA Instruments», США). Для поддержания температуры электролита в интервале 18–200 °С использовали теплообменник, собранный из пластин из нержавеющей стали (X18H10), и микропроцессорный измеритель-регулятор типа ТПМ-1 (фирма «ОВЕН», г. Москва). При помощи насоса электролит из рабочей ванны прокачивался через теплообменник и вновь поступал в нее.

При проведении ПЭО между электродами пропускали переменный ток с заданной плотностью (10 А/дм²), который был стабилизирован по его средневыпрямленному значению.

Толщину покрытий оценивали посредством толщиномера ISOSCOPE FMP10 (HELMUT FISHER, Германия). Предварительно его калибровали с применением материалов подложки (сплав ВТ6) и соответствующих эталонов.

Износ сплава ВТ6 и покрытий определяли на автоматической машине трения «High-temperature tribometer» («CSM Instruments», Швейцария). Контролем служил шарик из оксида алюминия. Линейная скорость возвратно-поступательного движения образца относительно контртела составляла 10 см/с; нагрузка — $P = 5$ Н. Площадь вертикального сечения бороздок износа измеряли с помощью оптического профилометра WYKO NT1100B («Veeco Instruments Inc.», США) в 3 точках. Этот же прибор позволял получать 3-мерные изображения для оценки глубины бороздок износа. Результаты измерений площади сечения бороздок износа были обработаны компьютерной программой «Instrum X» («CSM Instruments», Швейцария). Приведенный износ покрытий рассчитывали по формуле

$$V = \frac{2\pi RA}{Pl},$$

где A — площадь поперечного сечения канавки износа, мм²; P — нагрузка, Н; l — пройденная контролем дистанция — 100 и 300 м при толщине покрытий 30 и 80 мкм соответственно; R — радиус дорожки износа, равный 3,4 мм.

Фазовый состав покрытий определяли на дифрактометре «Rigaku Ultima IV» («Tokyo Boeki», Япония) с применением монохроматизированного CoK_α -излучения. Для оценки содержания (об. %) входящих в покрытие фаз использовали программу, разработанную авторами работы [17], при этом исключали пики титана, имеющиеся на дифрактограмме, поскольку они обусловлены проникновением рентгеновского луча до металлической основы.

Ниже приведены средние значения полученных результатов, которые рассчитаны из совокупности экспериментальных данных после не менее чем 5 воспроизведений каждого эксперимента.

Результаты опытов и их обсуждение

В начальном временном интервале (I) протекания процессов ПЭО титанового сплава в щелочно-алюминатном электролите (рис. 1, 2, кр. I), как и в щелочно-силикатном [10], скорость роста покрытий (v) значительно уменьшается. При этом не происходит снижения анодного напряжения (рис. 2, кр. 2).

Сопоставление результатов экспериментов по оценке кинетики формирования толщины покрытий с данными рентгенофазового анализа (рис. 3 и таблица) позволило выдвинуть гипотезу, что рост покрытий при ПЭО титанового сплава протекает в основном по следующим механизмам: миграция

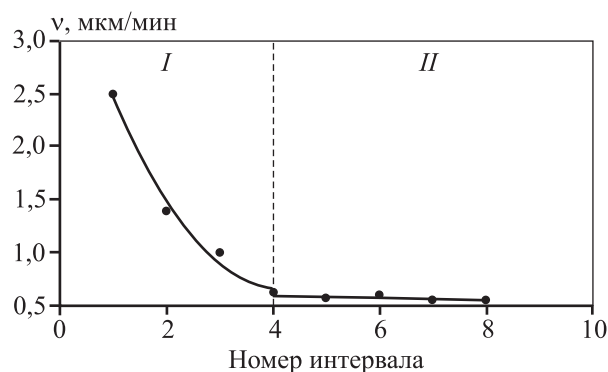


Рис. 1. Зависимость средней скорости роста толщины покрытия от интервалов проведения МДО сплава ВТ6

Длительность интервала — 10 мин

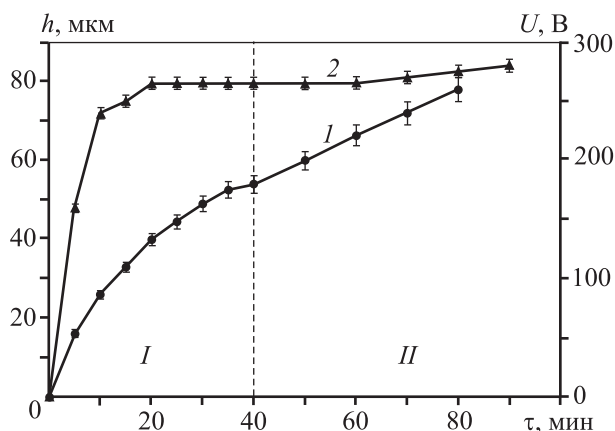


Рис. 2. Кинетика роста толщины (h) покрытия (1) и зависимость амплитудного анодного напряжения (U) от времени (2) при ПЭО сплава ВТ6

и диффузия катионов металла к внешней границе раздела фаз на участках, прилегающих к микро-разрядам (1-й механизм роста); термохимическое преобразование осажденных ионов или полианионов (2-й механизм роста); высокотемпературное окисление металлической основы дна сквозных пор, в которых реализовались плазменные анодные микро-разряды (3-й механизм роста).

Действительно, первоначальное интенсивное замедление увеличения толщины покрытия (см. рис. 1, 2, участки I), большое количество оксидов Al_2O_3 и TiO_2 и двойного оксида TiAl_2O_5 в покрытиях (а—г на рис. 3 и в таблице), отсутствие «блинчиков» на их поверхности (рис. 4, а), которые всегда присутствуют после ПЭО алюминиевых сплавов (рис. 4, б) [10, 13, 15], указывают на то, что сначала рост покрытия протекает в основном по 1-му и 2-му механизмам (высокие значения токов $I_{\text{м.д}}$ и $I_{\text{э.р}}$, см. рис. 5). Возрастание толщины покрытия с большим временем проведения процесса ПЭО, образование пор в покрытии, перекрытие путей диффузии оксидом алюминия, входящим в состав покрытия, приводят к значительному уменьшению скорости роста пленки по миграционно-диффузионному механизму (низкое значение $I_{\text{м.д}}$, см. рис. 5). Рост покрытия по 2-му механизму можно описать реакцией



где $n\text{Al}(\text{OH})_4^-$ — полианионы тетрагидроксида, образующиеся в щелочном растворе при растворении в нем алюмината натрия.

С увеличением длительности протекания процесса ПЭО происходит повышение мощности, вы-

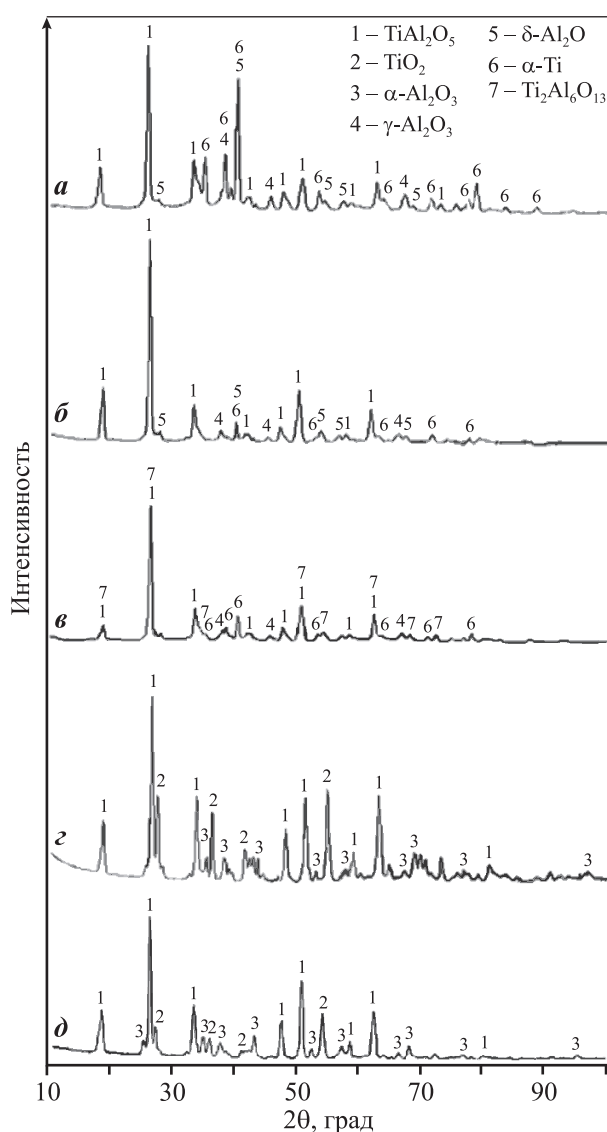


Рис. 3. Дифрактограммы покрытий различной толщины, полученных методом МДО на сплаве ВТ6
 h , мкм: $16,2 \pm 0,8$ (а); $26,1 \pm 1,2$ (б); $30,4 \pm 2,0$ (в); $40,0 \pm 2,5$ (г); $80,2 \pm 3,6$ (д)

деляемой в анодных плазменных микро-разрядах [13, 15], и, как следствие, возрастает площадь образца, закрытая паровой фазой. При этом сокращается его площадь, на которой реализуется электролиз (значительное уменьшение $I_{\text{э.р}}$, см. рис. 5).

Несомненно, при снижении скорости роста покрытия по 1-му и 2-му механизмам и величины $I_{\text{а.р}}$ (тока, протекающего через анодные реакции, реализующиеся на разогретых участках покрытия) повышается скорость окисления металлической основы пор покрытия (3-й механизм его роста), так как токи, способствующие росту покрытия, про-

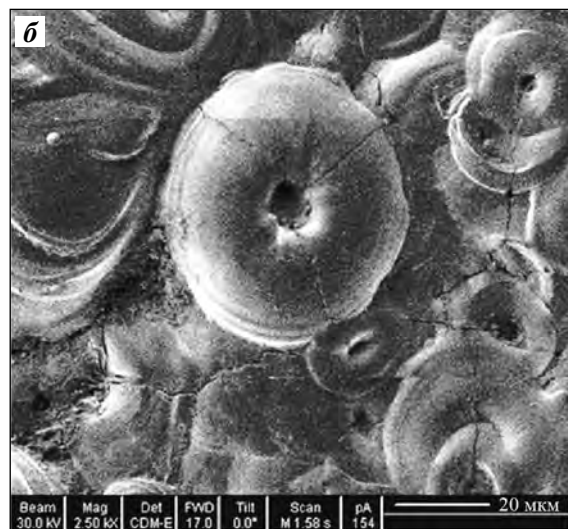
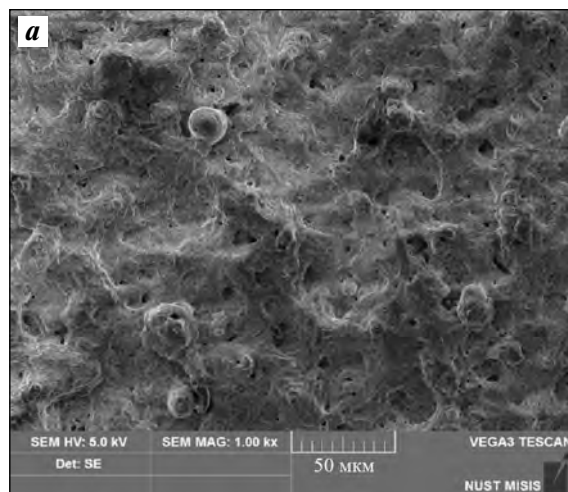


Рис. 4. Морфология внешней поверхности покрытий, полученных методом ПЭО на сплавах ВТ6 (а) и Д16 (б) в щелочно-алюминатном электролите

текают параллельно (см. рис. 5). Механизм 3 роста покрытий аналогичен таковому при анодировании металлических материалов в газовой плазме [18].

Таким образом, при ПЭО титанового сплава сопротивление протеканию токов разряда ионов и/или полианионов ($R_{з.р.}$, см. рис. 5) через покрытие и сопротивление миграции и диффузии катионов титана ($R_{м.д.}$ на рис. 5) увеличиваются и значительная часть анодного тока начинает протекать через плазму в микрозарядах. Следует отметить, что до его протекания через плазму в микрозарядах сопротивление реостата $R_{а.р.} \rightarrow \infty$ вследствие образования парогазовой фазы в сквозных порах покрытия. Повышение мощности, выделяемой в каналах микропробоев, приводит к возрастанию ионизации плазмы и, как следствие, к увеличению

Количественный рентгенофазовый анализ покрытий различной толщины, полученных методом МДО на сплаве ВТ6

Фаза	Структур- ный тип	Содержание		Периоды, нм
		об. %	мас. %	
а) $h = 16,2 \pm 0,8$ мкм				
α -Ti	hP2/1	13,9	16,5	— $A = 0,3598$
TiAl ₂ O ₅	oC32/4	64,9	63,2	$B = 0,9420$ $C = 0,9660$
γ -Al ₂ O ₃	cF120/4	8,8	8,4	$A = 0,7913$ $A = 11,742$
δ -Al ₂ O ₃	oP80/27	12,4	11,9	$B = 7,913$ $C = 7,940$
б) $h = 26,1 \pm 1,2$ мкм				
α -Ti	hP2/1	2,5	3	— $A = 0,3596$
TiAl ₂ O ₅	oC32/4	82,0	81,6	$B = 0,9425$ $C = 0,9659$
γ -Al ₂ O ₃	cF120/4	8,9	8,7	$A = 0,7914$
δ -Al ₂ O ₃	oP80/27	6,7	6,6	—
в) $h = 30,4 \pm 2,0$ мкм				
α -Ti	hP2/1	4,2	5,2	$A = 0,2924$ $C = 0,4658$
TiAl ₂ O ₅	oC32/4	56,1	55,7	$A = 0,3589$ $B = 0,9434$ $C = 0,9662$
Ti ₂ Al ₆ O ₁₃ (2TiO ₂ ·3Al ₂ O ₃)	oC42/2	27,8	27,3	$A = 1,2527$ $B = 0,3617$ $C = 0,9328$
γ -Al ₂ O ₃	cF120/4	11,9	11,9	$A = 0,7914$
г) $h = 40,0 \pm 2,5$ мкм				
TiAl ₂ O ₅	oC32/4	73,9	71,3	$A = 0,3589$ $B = 0,9444$ $C = 0,9672$
TiO ₂	tP6/1	17	19,1	$A = 0,4589$ $C = 0,2959$
α -Al ₂ O ₃	hR10/1	9,1	9,6	$A = 0,4762$ $C = 1,3022$
д) $h = 80,2 \pm 3,6$ мкм				
TiAl ₂ O ₅	oC32/4	65,4	63,3	$A = 0,3586$ $B = 0,9441$ $C = 0,9666$
TiO ₂	tP6/1	8,5	9,5	$A = 0,4586$ $C = 0,2957$
α -Al ₂ O ₃	hR10/1	26,1	27,2	$A = 0,4760$ $C = 1,3007$

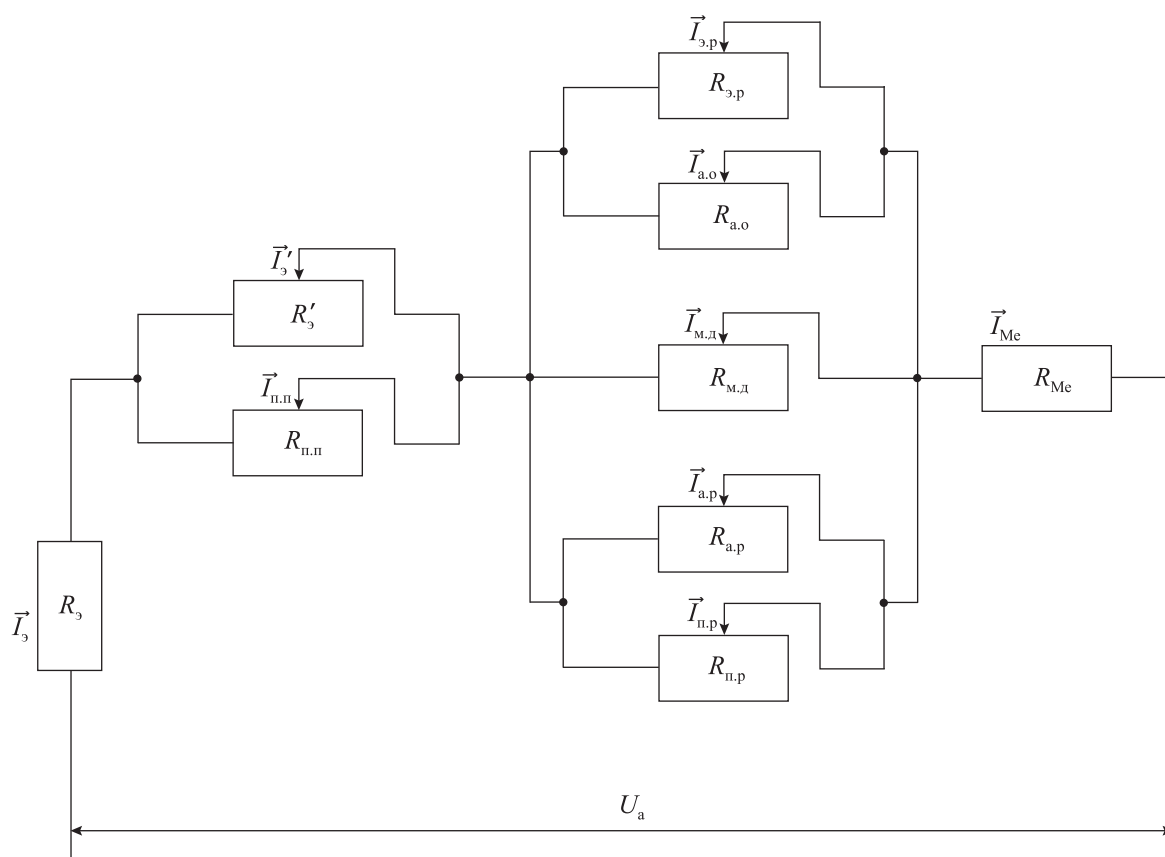


Рис. 5. Эквивалентная схема протекания анодной составляющей переменного тока при ПЭО титанового сплава

U_a — напряжение в анодный полупериод; I_{Me} , I_3 — измеряемые значения тока, протекающего соответственно через металлическую основу и электролит, находящийся в объеме рабочей ванны; $I_{а.р}$ — ток, протекающий через анодные реакции до образования парогазовой фазы в сквозных порах и/или идущий на зарядку поверхности раздела «барьерный слой — металлическая основа»; $I_{э.р}$ — ток, протекающий вследствие электролиза ионов и/или полианионов; $I_{а.о}$ — ток, протекающий в результате анодного выделения кислорода на разогретых участках покрытия, вблизи которых реализовались плазменные микроаряды; $I_{м.д}$ — ток, протекающий вследствие миграции и диффузии катионов металла и/или анионов кислорода к границам разделов «покрытие—электролит» и/или «металлическая основа — покрытие» на участках, прилегающих к микроарядам; $I_{п.р}$ — ток, протекающий через плазму в микроарядах; I'_3 , $I_{п.п}$ — токи соответственно через слой электролита, прилегающий к рабочему электроду [19, 20], и через плазму, образующуюся в результате пробоя газовых пузырей, реализующихся в этом слое [10]

скорости окисления металлического дна сквозных пор.

На корректность предлагаемого механизма роста покрытий при ПЭО титанового сплава указывают следующие экспериментальные данные:

а) отношение количеств молекул оксида алюминия к оксиду титана — рассчитанное из массовых долей оксидов с учетом их молекулярной массы, в том числе для TiO_2 и Al_2O_3 , входящих в оксид $TiAl_2O_5$, оно изменяется незначительно (1,47—1,60) с увеличением толщины покрытия от ~16 до ~80 мкм;

б) присутствие только $\gamma-Al_2O_3$ в относительно тонких (не более 30 мкм) покрытиях (а—в на рис. 3 и в таблице), когда оксид титана формируется в

основном по механизму миграции и диффузии катионов титана, и идентификация только $\alpha-Al_2O_3$ в более толстых покрытиях (г и д на рис. 3 и в таблице), когда образование оксида титана начинает интенсивно протекать и по механизму окисления металлической основы в сквозных порах покрытия (происходит разогрев не только внутренних, но и внешних слоев покрытия вследствие большой энергии, выделяющейся в анодных плазменных микроарядах (увеличение $I_{п.р}$ и U_a)).

Покрытие толщиной 80 мкм, полученное в результате ПЭО сплава ВТ6 в щелочно-алюминатном растворе при пропускании переменного ($I_a/I_k = 1$) тока между электродами, в значительной степени повышает износостойкость сплава ВТ6.

При нагрузке 10 Н средний приведенный износ покрытия толщиной ~ 80 мкм ($8,8 \cdot 10^{-5}$ мм³/(м·Н)) практически в 6,0 и 4,7 раз меньше, чем таковой у сплава ВТ6 без покрытия ($5,3 \cdot 10^{-4}$ мм³/(м·Н)) и с покрытием толщиной ~ 30 мкм ($4,0 \cdot 10^{-4}$ мм³/(м·Н)) соответственно. Высокая износостойкость покрытия толщиной 80 мкм, полученного методом ПЭО в щелочном электролите, содержащем 40 г/л NaAlO₂, несомненно, связана с наличием в нем (см. рис. 3 и таблицу) высокотемпературной модификации оксида алюминия (α -Al₂O₃).

Выводы

1. Предложены следующие механизмы кинетических особенностей роста покрытий на сплаве ВТ6 при его ПЭО в гальваностатическом режиме: а) первоначально резкое уменьшение скорости роста покрытия вследствие торможения миграции и диффузии катионов титана через оксидную пленку и электролиза полианионов тетрагидроксоалюмината из-за увеличения площади образца, закрываемой паровой фазой; б) дальнейший рост покрытия в основном за счет высокотемпературного окисления металлической основы дна сквозных пор и, с незначительно убывающей скоростью, электролиза полианионов тетрагидроксоалюмината.

2. Показано, что только на стадии, когда рост покрытия протекает в основном по механизмам окисления металлической основы дна сквозных пор и электролиза полианионов тетрагидроксоалюмината, в покрытии образуется на основе двойного оксида TiAl₂O₅ высокотемпературная модификация оксида алюминия (α -Al₂O₃), приводящая к высокой его износостойкости.

Литература

1. Колачев Б.А., Елисеев Ю.С., Братухин А.Г., Талалаев В.Д. Титановые сплавы в конструкциях и производстве и авиационно-конструкторской технике. М.: Изд-во МАИ, 2001.
2. Колачев Б.А., Ливанов В.А., Буханова А.А. Механические свойства титана и его сплавов. М.: Metallurgia, 1974.
3. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины: Справочник / Под. ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергозатрат, 1991.
4. Глазунов С.Г., Важенкин С.Ф., Зюков-Батырев Г.Д., Ратнер Я.Л. Применение титана в народном хозяйстве. Киев: Техника, 1975.
5. Глазунов С.Г., Моисеев В.Н. Конструкционные титановые сплавы. М.: Metallurgia, 1974.
6. Гордиенко П.С., Гнеденков С.В. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов. Владивосток: Дальнаука, 1997.
7. Yerokhin A.L., Leyland A., Matthews A. Kinetic aspects of aluminiumtitanate layer formation on titanium alloys by plasma electrolytic oxidation // Appl. Surf. Sci. 2002. Vol. 200. P. 172—184.
8. Жуков С.В., Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Желтухин Р.В., Кантаева О.А. Физико-механические свойства, структура и фазовый состав МДО-покрытий на титане // Вестн. МАТИ. 2007. No. 13 (85). С. 60—66.
9. Sun X.T., Jiang Z.H., Xin S.G., Yao Z.P. Composition and mechanical properties of hard ceramic coating containing α -Al₂O₃ produced by microarc oxidation on Ti—6Al—4V alloy // Thin Solid Films. 2005. No. 471. P. 194—199.
10. Cheng Yingliang, Peing Shaomei, Wu Xianguan, Jiu Hui Cao, Sheldon P., Thompson G.E. A comparison of plasma electrolytic oxidation of Ti—6Al—4V and Zircaloy-2 alloys in a silicate-hexametaphosphate electrolyte // Electrochim. Acta. 2015. No. 165. P. 301—313.
11. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A. Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti—6Al—4V alloy // Surf. Coat. Technol. 2000. Vol. 130. P. 195—206.
12. Wang Y.M., Jia D.C., Guo L.X., Lei T.Q., Jiang B.L. Effect of discharge pulsating on microarc oxidation coatings formed on Ti—6Al—4V alloy // Mater. Chem. Phys. 2005. Vol. 90. P. 128—139.
13. Sundararajan G., Rama Krishna L. Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology // Surf. Coat. Technol. 2003. Vol. 167. P. 269—277.
14. Баковец В.В., Полякова О.В., Долговесова И.В. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990.
15. Ракоч А.Г., Дуб А.В., Гладкова А.А. Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая нанотехнология. М: ООО «Старая Басманная», 2012.
16. Rakoch A.G., Gladkova A.A., Zayar Linn, Strekalina D.M. The evidence of cathodic microdischarges during plasma electrolytic oxidation of light metallic alloys and micro-discharge intensity depending on pH of the electrolyte // Surf. Coat. Technol. 2015. No. 269. P. 138—144.
17. Shelekhov E.V., Sviridova T.A. Programs for X-ray analysis of polycrystals // Met. Sci. Heat Treat. 2000. Vol. 42. No. 8. P. 309—313.
18. Аверьянов Е.Е. Справочник по анодированию. М: Машиностроение, 1988.

19. *Мамаев А.И., Мамаева В.А.* Сильноточковые микроплазменные процессы в растворах электролитов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005.
 20. *Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М.* Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). М.: ЭКОМЕТ, 2005.
- ## References
1. *Kolachev B.A., Eliseev Yu.S., Bratukhin A.G., Talalae V.D.* Titanovye splavy v konstruktsiyakh i proizvodstve i aviatsionno-konstruktorskoj tekhnike [Titanium alloys in structures and production and aircraft engineering]. Moscow: Izd-vo MAI, 2001.
 2. *Kolachev B.A., Livanov V.A., Bukhanova A.A.* Mekhanicheskie svoystva titana i ego splavov [Mechanical properties of titanium and its alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1974.
 3. *Babichev A.P., Babushkina N.A., Bratkovskii A.M.* et al. Fizicheskie velichiny: Spravochnik [Physical quantities: Reference book]. Eds. I.S. Grigor'ev, E.Z. Meilikhov. Moscow: Energozatr, 1991.
 4. *Glazunov S.G., Vazhenin S.F., Zyukov-Batyrev G.D., Ratner Ya.L.* Primenenie titana v narodnom khozyaistve [The use of titanium in the national economy]. Kiev: Tekhnika, 1975.
 5. *Glazunov S.G., Moiseev V.N.* Konstruktsionnye titanovye splavy [Structural titanium alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1974.
 6. *Gordienko P.S., Gnedenkov S.V.* Mikrodugovoe oksidirovanie titana i ego splavov [Microarc oxidation of titanium and its alloys]. Vladivostok: Dal'nauka, 1997.
 7. *Yerokhin A.L., Leyland A., Matthews A.* Kinetic aspects of aluminiumtitanate layer formation on titanium alloys by plasma electrolytic oxidation. *Appl. Surf. Sci.* 2002. Vol. 200. P. 172–184.
 8. *Zhukov S.V., Suminov I.V., Epel'fel'd A.V., Zheltukhin R.V., Kantaeva O.A.* Fiziko-mekhanicheskie svoystva, struktura i fazovyi sostav MDO-pokrytii na titane [Physico-mechanical properties, structure and phase composition of MAO coatings on titanium]. *Vestnik MATI*. 2007. No. 13 (85). P. 60–66.
 9. *Sun X.T., Jiang Z.H., Xin S.G., Yao Z.P.* Composition and mechanical properties of hard ceramic coating containing α - Al_2O_3 produced by microarc oxidation on Ti–6Al–4V alloy. *Thin Solid Films*. 2005. No. 471. P. 194–199.
 10. *Cheng Yingliang, Peing Shaomei, Wu Xianguan, Jiu Hui Cao, Sheldon P., Thompson G.E.* A comparison of plasma electrolytic oxidation of Ti–6Al–4V and Zircaloy-2 alloys in a silicate-hexametaphosphate electrolyte. *Electrochim. Acta*. 2015. No. 165. P. 301–313.
 11. *Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A.* Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti–6Al–4V alloy. *Surf. Coat. Technol.* 2000. Vol. 130. P. 195–206.
 12. *Wang Y.M., Jia D.C., Guo L.X., Lei T.Q., Jiang B.L.* Effect of discharge pulsating on microarc oxidation coatings formed on Ti–6Al–4V alloy. *Mater. Chem. Phys.* 2005. Vol. 90. P. 128–139.
 13. *Sundararajan G., Rama Krishna L.* Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology. *Surf. Coat. Technol.* 2003. Vol. 167. P. 269–277.
 14. *Bakovets V.V., Polyakova O.V., Dolgovesova I.V.* Plazmenno-elektroliticheskaya anodnaya obrabotka metallov [Plasma electrolytic anodic treatment of metals]. Novosibirsk: Nauka. Sibirskoe otделение, 1990.
 15. *Rakoch A.G., Dub A.V., Gladkova A.A.* Anodirovanie legkikh splavov pri razlichnykh elektricheskikh rezhimakh. Plazmenno-elektroliticheskaya nanotekhnologiya [Anodizing of light alloys under various electrical conditions. Plasma electrolytic nanotechnology]. Moscow: ООО «Staraya Basmannaya», 2012.
 16. *Rakoch A.G., Gladkova A.A., Zayar Linn, Strekalina D.M.* The evidence of cathodic microdischarges during plasma electrolytic oxidation of light metallic alloys and micro-discharge intensity depending on pH of the electrolyte. *Surf. Coat. Technol.* 2015. No. 269. P. 138–144.
 17. *Shelekhov E.V., Sviridova T.A.* Programs for X-ray analysis of polycrystals. *Met. Sci. Heat Treat.* 2000. Vol. 42. No. 8. P. 309–313.
 18. *Aver'yanov E.E.* Spravochnik po anodirovaniyu [Anodizing handbook]. Moscow: Mashinostroenie, 1988.
 19. *Mamaev A.I., Mamaeva V.A.* Sil'notokovye mikroplazmennyye protsessy v rastvorakh elektrolitov [High-current microplasma processes in electrolyte solutions]. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, 2005.
 20. *Suminov I.V., Epel'fel'd A.V., Lyudin V.B., Krit B.L., Borisov A.M.* Mikrodugovoe oksidirovanie (teoriya, tekhnologiya, oborudovanie) [Microarc oxidation (theory, technology, equipment)]. Moscow: EКОМЕТ, 2005.