

УДК 541.138.2

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-44-50

## Износостойкое декоративное черное покрытие на титановых сплавах, получаемое методом плазменно-электролитического оксидирования

© 2016 г. А.Г. Ракоч, Д.М. Стрекалина, А.А. Гладкова, К.С. Мелконьян

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 28.07.15 г., доработана 19.11.15 г., подписана в печать 25.11.15 г.

Установлены технологические режимы проведения процессов плазменно-электролитической обработки титановых сплавов ВТ6, ВТ1-0, позволяющие получать с высокой скоростью ( $>5$  мкм/мин при плотности переменного тока  $10$  А/дм<sup>2</sup>) декоративные черные аморфные покрытия на основе SiO<sub>2</sub> на их поверхности. Покрытие, нанесенное на сплав ВТ6, более чем в 2 раза увеличивает его износостойкость. Предложен механизм образования декоративных покрытий черного цвета на титановых сплавах. Он основан на образовании обсидиана вследствие быстрого затвердевания расплава из SiO<sub>2</sub> и на вхождении в покрытие на основе аморфного SiO<sub>2</sub> небольших концентраций оксида ванадия. При этом если черное декоративное покрытие на сплаве ВТ6 получается из-за наличия в покрытии на основе обсидиана оксида ванадия (4,3 %), то для создания аналогичного по декоративному цвету покрытия на сплаве ВТ1-0 необходимо в водный раствор вводить ванадат натрия при проведении процесса плазменно-электролитической обработки.

**Ключевые слова:** плазменно-электролитическое оксидирование, титановый сплав ВТ6, электролиты, износостойкость, покрытия на основе оксидов алюминия и титана, микротвердость, высокотемпературная модификация оксида алюминия.

**Ракоч А.Г.** – докт. хим. наук, профессор кафедры защиты металлов и технологии поверхности (ЗМиТП) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (495) 638-46-83. E-mail: rakoch@mail.ru.

**Стрекалина Д.М.** – аспирант, ассистент кафедры ЗМиТП. E-mail: dasha\_367@mail.ru.

**Гладкова А.А.** – канд. хим. наук, ассистент кафедры ЗМиТП. E-mail: sascha-gladkova@yandex.ru.

**Мелконьян К.С.** – аспирант кафедры ЗМиТП. E-mail: editoroak@hotmail.com.

**Для цитирования:** Ракоч А.Г., Стрекалина Д.М., Гладкова А.А., Мелконьян К.С. Износостойкое декоративное черное покрытие на титановых сплавах, получаемое методом плазменно-электролитического оксидирования // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 1. С. 44–50. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-44-50.

Rakoch A.G., Strekalina D.M., Gladkova A.A., Melkonyan K.S.

### **Wear-resistant black decorative coating produced by the plasma electrolytic oxidation method on titanium alloys**

The study determines the technological mode of plasma electrolytic treatment (PET) processes for the VT6 (Ti-6Al-4V) and VT1-0 titanium alloys allowing to obtain SiO<sub>2</sub>-based amorphous black decorative coatings on their surfaces at high speed ( $>5$  μm/min at  $10$  A/dm<sup>2</sup> AC density). The coating applied to the VT6 alloy increases its wear resistance more than twice. The mechanism of black decorative coating formation on titanium alloys is proposed. It is based on the obsidian formation due to rapid solidification of the SiO<sub>2</sub> melt and the penetration of small vanadium oxide amounts into the amorphous SiO<sub>2</sub>-based coating. While decorative black coating on the VT6 alloy is obtained due to the presence of vanadium oxide (4,3 %) in the obsidian-based coating, in order to create the coating of the same decorative colour on the VT1-0 alloy it is necessary to introduce sodium vanadate into aqueous solution during the plasma electrolytic treatment.

**Keywords:** plasma electrolytic oxidation, VT6 titanium alloy, electrolytes, wear resistance, aluminium and titanium oxide based coatings, microhardness, high-temperature alumina modification.

**Rakoch A.G.** – Dr. Sci. (Chem.), prof., Department of metal protection and surface treatment (MP&ST) of National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). Tel.: (495) 638-46-83. E-mail: rakoch@mail.ru.

**Strekalina D.M.** – postgraduate student, teaching assistant, Department of MP&ST, NUST «MISIS». E-mail: dasha\_367@mail.ru.

**Gladkova A.A.** – PhD, associate prof., Department of MP&ST, NUST «MISIS». E-mail: sascha-gladkova@yandex.ru.

**Melkonyan K.S.** – postgraduate student, Department of MP&ST, NUST «MISIS». E-mail: editoroak@hotmail.com.

**Citation:** Rakoch A.G., Strekalina D.M., Gladkova A.A., Melkonyan K.S. Iznosostoiikoe dekorativnoe chernoe pokrytie na titanovykh splavakh, poluchaemoe metodom plazmenno-elektroliticheskogo oksidirovaniya. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 1. С. 44–50. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-44-50.

## Введение

Титановые сплавы, благодаря их высокой коррозионной стойкости в большом ряду агрессивных сред и удельной прочности, находят широкое при-

менение в различных отраслях промышленности [1, 2]. Среди известных методов нанесения защитных покрытий на легкие конструкционные спла-

вы значительное распространение в последние годы получил метод микродугового оксидирования (МДО) [3–7]. Процесс МДО включает образование большого числа короткоживущих плазменных микрозарядов на поверхности рабочего электрода, температура в которых может достигать 19500 [8], 20000 °С [3]. Высокая температура в микрозарядах и обеспечивает преимущества этого метода перед другими способами получения покрытий на изделиях из легких конструкционных сплавов [3–6].

В работах [3, 9–11] для получения твердых покрытий на титановых сплавах процесс МДО проводили в щелочно-алюминатных электролитах. Однако скорость роста толщины покрытий при заданной плотности переменного тока ( $i$ ) является низкой, что приводит к большим затратам электроэнергии при нанесении износостойких оксидно-керамических покрытий. Например, при  $i = 10 \text{ А/дм}^2$  она не превышает 1 мкм/мин, и при получении покрытия толщиной 60 мкм на изделиях из титанового сплава в этих электролитах удельные энергозатраты составляют не менее 380 кВт/м<sup>2</sup>. Кроме того, в вышеприведенных работах не рассматривалась возможность получения износостойких покрытий декоративного черного цвета на поверхности титановых сплавов методами высокопроизводительной плазменно-электролитической обработки (ПЭО). Черный цвет покрытий необходим, в частности, в очулярах, применяемых в оптике, на корпусах приборов и деталях оружия, изготовленных из высокопрочных титановых сплавов.

Метод ПЭО в значительной степени отличается от МДО. В ходе процесса ПЭО практически не наблюдается окисление металлической основы, а вследствие функционирования плазменных микрозарядов на поверхности рабочего электрода протекает термохимическое преобразование соединений электролита, контактирующего с

образцом или изделием. В результате происходит осаждение на них соединений, в частности оксидов кремния или алюминия, если в водном растворе находился силикат или алюминат щелочного металла соответственно. При этом производительность процесса получения покрытий методом плазменно-электролитической обработки, по сравнению с микродуговым оксидированием, как правило, более чем на порядок выше при одинаковом значении заданной плотности тока [6, 12].

Целью данной работы являлось установление возможности получения методом ПЭО износостойких декоративных черных покрытий, увеличивающих твердость и износостойкость титанового сплава ВТ6 при минимальных затратах электроэнергии.

### Методика проведения экспериментов

С целью создания декоративных черных износостойких покрытий плазменно-электролитическую обработку титановых сплавов проводили в охлаждаемых щелочных ( $\text{pH} = 11,9\text{--}12,3$ ) водных растворах, содержащих 40–110 г/л технического жидкого стекла — ТЖС ( $\text{SiO}_2 \cdot 2,9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; плотность 1,47 г/см<sup>3</sup>). Получение таких покрытий, возможно, будет обусловлено теми же причинами, что и образование черной или темно-серой аморфной разновидности  $\text{SiO}_2$  — обсидиана, формирующегося при быстром застывании вулканической лавы, которая не успевает закристаллизоваться [13].

Объем каждого электролита поддерживали постоянным — 10 л.

Элементный состав сплавов, на которые нанесли покрытия методом ПЭО, представлен в табл. 1.

Перед проведением процесса ПЭО терморегулятором ТРМ1-Щ1.УР устанавливали температуру электролитов 10 °С и поддерживали ее неизменной перекачкой электролита через теплообменник

Таблица 1. Элементный состав, мас.%, титановых сплавов

Сплав	Ti	V	Al	Fe	C	Si	N	O	H	Zr	Примечание
ВТ6	86,45–90,9	3,5–5,3	5,3–6,8	0,60	0,1	0,10	0,05	0,2	0,015	0,3	[1, 2]
ВТ6	Основа	4,3	5,7	0,57	–	0,12	–	–	–	0,3	Спектральный анализ
ВТ1-0	99,24–99,7	–	–	0,25	0,07	0,10	0,04	0,2	0,01	–	[1, 2]
ВТ1-0	Основа	–	–	0,2	–	0,12	–	–	–	–	Спектральный анализ

APVU265R в течение всей длительности эксперимента.

Процесс ПЭО проводили при помощи емкостной установки, краткое описание которой приведено в работах [6, 14]. Между электродами пропускали как переменный, так и постоянный ток, используя гальваностатический режим и задавая различные плотности тока в интервале  $i = 10 \div \pm 40$  А/дм<sup>2</sup>.

Толщину покрытий оценивали посредством толщиномера «Fischer Duel Scope FMP 10» (Helmut Fisher GmbH & Co. KG, Германия). Предварительно прибор калибровали с применением материала подложки и соответствующих эталонов.

Микротвердость покрытий толщиной ~60 мкм измеряли на поперечных шлифах с использованием микротвердомера «Buehler Micro Met® 5101» (Buehler, США). Программное обеспечение «Omni Met®» позволяло проводить математическую обработку результатов (не менее 15 замеров) для определения среднего значения микротвердости.

Износостойкость сплава ВТ6 с покрытиями и без них изучали с помощью автоматической машины трения «High-temperature Tribometer» (CSM Instruments, Швейцария). Для испытаний образцов использовали схему «шарик—диск». Контролем служил шарик диаметром 6 мм из оксида алюминия. Он фиксировался неподвижно в торце полого стержня, перпендикулярно к которому закрепляли образец.

Нагрузка на стержень составляла  $P = 1$  и  $10$  Н, линейная скорость —  $10$  см/с. Для определения скорости износа материалов осуществляли измерение профиля полученной дорожки контактным профилометром «SurfTest SJ-402» (Mitutoyo Corp., Япония).

Скорость износа покрытия рассчитывали по формуле

$$V = 2\pi RA/(Pl),$$

где  $A$  — площадь поперечного сечения канавки износа, мм<sup>2</sup>;  $l = 200$  м — пройденная шариком дистанция;  $R = 3,4$  мм — радиус дорожки износа;  $\pi = 3,1415$  — трансцендентное число.

Измерение pH электролитов проводили с помощью pH-метра «pH 211» (Hanna Instruments, Германия).

Строение и элементный состав покрытий исследовали на сканирующем электронном микроскопе «CamScan MX2500» (CamScan Electron Optics, Великобритания).

Съемку рентгеновских спектров образцов с покрытиями проводили на рентгеновском дифрактометре «Rigaku Ultima IV» (Tokyo Boeki, Япония) с использованием монохроматизированного  $\text{CoK}\alpha$ -излучения.

## Результаты опытов и их обсуждение

После проведения процессов ПЭО в щелочных электролитах при концентрациях ТЖС  $70\text{--}80$  г/л и плотностях переменного тока  $10\text{--}20$  А/дм<sup>2</sup> на титановом сплаве ВТ6 формируется декоративное черное аморфное покрытие (рис. 1). При  $i > 20$  А/дм<sup>2</sup> при прочих одинаковых условиях проведения процессов ПЭО на поверхности ВТ6 образуется серо-белое покрытие, а при  $i < 10$  А/дм<sup>2</sup> — серое.

У черного покрытия толщиной  $60$  мкм на основе аморфного диоксида кремния средняя микротвердость ( $970 \pm 220$  НВ) выше, чем у покрытий такой же толщины, сформированных в щелочно-алюминатных водных растворах (не более  $750$  НВ) [9, 10].

Декоративное черное покрытие более чем в 2 раза увеличивает износостойкость сплава ВТ6. В частности, при нагрузке  $10$  Н средняя скорость износа покрытия толщиной  $60$  мкм после проведения процесса ПЭО в щелочном водном растворе, содержащем  $70$  г/л ТЖС, составляет  $2,6 \cdot 10^{-4}$  мм<sup>3</sup>/(м·Н), а сплава —  $5,3 \cdot 10^{-4}$  мм<sup>3</sup>/(м·Н). Примеры образцов, прошедших испытания на износостойкость при  $P = 10$  Н, приведены на рис. 2.

При нагрузке  $1$  Н черное покрытие, в отличие от сплава ВТ6, практически не подвержено износу (рис. 3).

На начальной стадии проведения процессов ПЭО происходят осаждение (электролиз) поли-

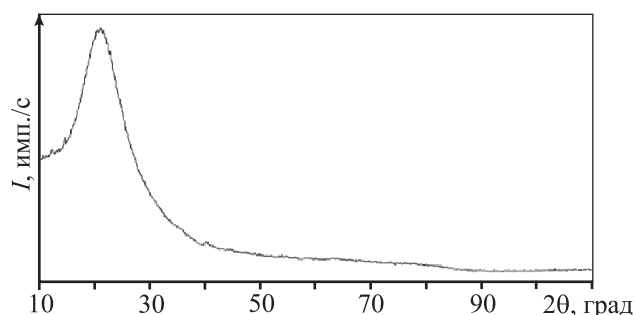
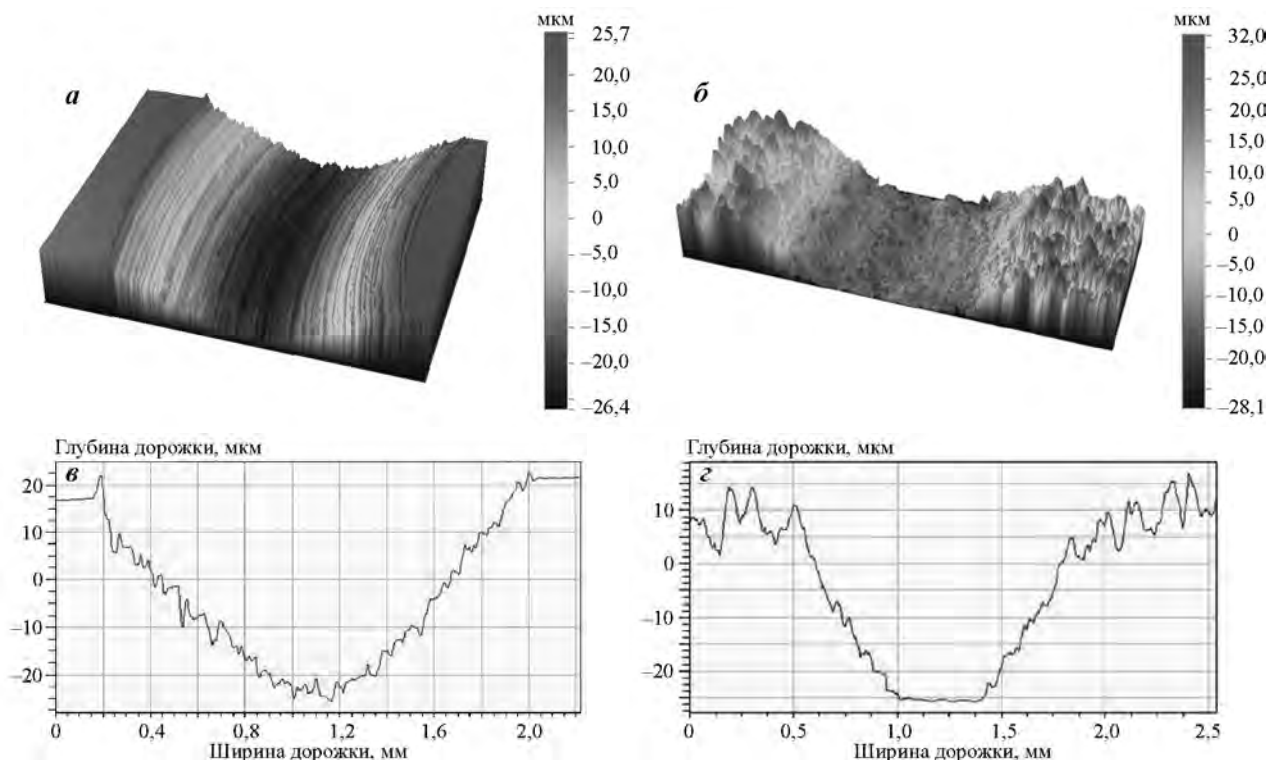
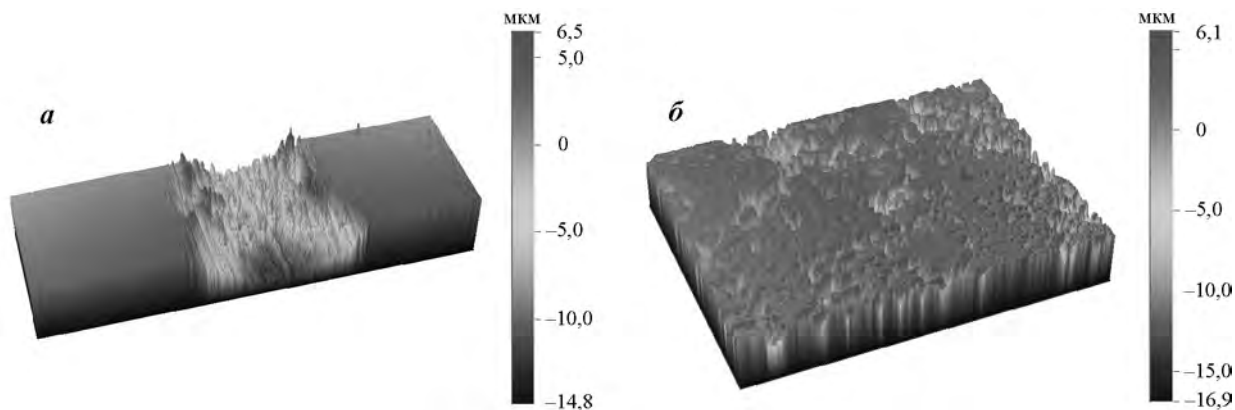


Рис. 1. Рентгеновский спектр покрытия, сформированного на сплаве ВТ6 после проведения его ПЭО в щелочном водном растворе, содержащем  $70$  г/л ТЖС



**Рис. 2.** Трехмерные изображения (*а, б*) и профиль дорожек износа (*в, з*) образцов после испытаний при нагрузке 10 Н

*а, в* – сплав ВТ6; *б, з* – покрытие толщиной 60 мкм, полученное в щелочном водном растворе, содержащем 70 г/л ТЖС



**Рис. 3.** Трехмерные изображения образцов после испытаний при нагрузке 1 Н

*а* – сплав ВТ6; *б* – покрытие толщиной 60 мкм, полученное на этом сплаве в щелочном водном растворе, содержащем 70 г/л ТЖС

анионов, содержащих кремний [15, 16], на сплав и его анодирование. В сформированных пористых покрытиях наблюдается образование парогазовой фазы вследствие тепловыделения и анодного выделения кислорода в сквозных порах. Последнее приводит к повышению анодного напряжения до величины пробоя парогазовой фазы — так возникают плазменные микроразряды [6].

При проведении процессов ПЭО в водных растворах, содержащих 60–70 г/л ТЖС, происходит образование покрытия из аморфного диоксида

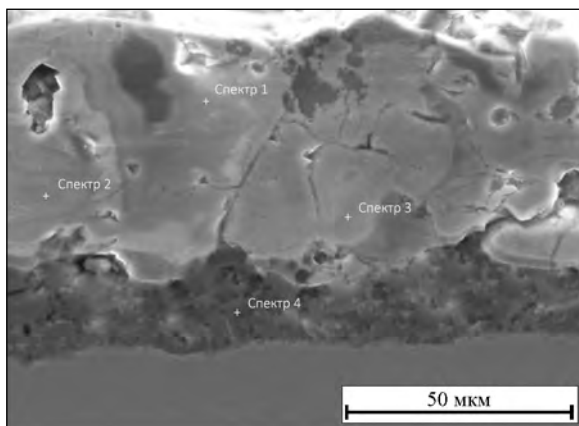
кремния с относительно небольшим количеством сквозных пор по сравнению с их количеством в случае использования электролитов с меньшей концентрацией ТЖС. С ростом толщины покрытия большая мощность, выделяемая в плазменных анодных микроразрядах, увеличивается, что приводит к плавлению диоксида кремния на участках покрытия, расположенных вблизи них. После гашения микроразрядов, длительность существования которых не превышает 3,5 мс [17], происходит быстрое затвердевание диоксида кремния,

т.е. выполняется условие образования обсидиана [13]. При этом скорость роста покрытия при  $i = 10 \text{ А/дм}^2$  достигает 5,1 мкм/мин, а удельные энергозатраты при получении покрытия толщиной 60 мкм не превышают 45 кВт/м<sup>2</sup>.

При концентрациях ТЖС более 70 г/л происходит значительное закрытие сквозных пор в покрытиях. Это приводит к недопустимому росту мощности, выделяемой в плазменных разрядах. На поверхности рабочего электрода загораются дуговые разряды, а на участках покрытия, прилегающих к ним, образуются серо-белые наросты.

Эти модельные представления о формировании покрытия из обсидиана подтверждаются тем, что с увеличением степени нагрева покрытия не обеспечивается достаточно быстрое остывание расплава диоксида кремния, т.е. не выполняется одно из основных условий получения обсидиана.

Нагрев покрытий происходит при пропускании между электродами: 1) постоянного тока; 2) переменного тока с  $i > 20 \text{ А/дм}^2$ . Такая большая плотность тока обусловлена тем, что выделяющийся водород при катодной поляризации рабочего электрода обеспечивает перемешивание электролитов,



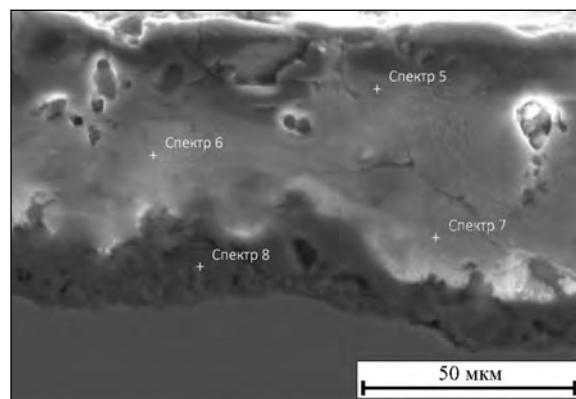
**Рис. 4.** Типичный внешний вид поперечного шлифа образца сплава ВТ6 с покрытием, полученным методом ПЭО в щелочном (рН = 12,1) водном растворе, содержащем 70 г/л ТЖС

**Таблица 2. Элементный состав (мас.%) покрытия в исследуемых точках (см. рис. 4)**

Спектр	O	Si	Ti	Al	V
1	57,1	41,8	0,8	0,2	0,1
2	55,0	42,5	1,9	0,4	0,2
3	54,1	44,2	1,0	0,4	0,3
4	50,9	41,9	6,2	0,6	0,4

**Таблица 3. Элементный состав (мас.%) покрытия в исследуемых точках (см. рис. 5)**

Спектр	O	Si	Ti	Al	V
5	55,2	43,7	0,6	0,1	0,4
6	53,4	45,2	0,8	0,3	0,3
7	53,4	44,6	1,3	0,4	0,3
8	49,0	43,9	5,9	1,1	0,1



**Рис. 5.** Типичный внешний вид поперечного шлифа образца сплава ВТ1-0 с покрытием, полученным методом ПЭО в щелочном (рН = 12,1) водном растворе, содержащем 70 г/л ТЖС и 1 г/л ванадата натрия

находящихся в сквозных порах и в объеме ванны.

В черном аморфном покрытии имеет место очень низкая концентрация легирующих элементов титанового сплава (рис. 4, табл. 2).

Данные, приведенные в табл. 2, казалось бы, подтверждают, что только образование обсидиана обеспечивает декоративный черный цвет покрытий.

Вместе с тем после ПЭО сплава ВТ1-0 по режиму, при котором на образцах из сплава ВТ6 формировалось матовое черное покрытие, получали темно-серый цвет покрытия. При этом средняя скорость роста толщины покрытия на сплаве ВТ1-0 была практически такая же (5,05 мкм/мин при заданной  $i = 10 \text{ А/дм}^2$ ), как и при ПЭО сплава ВТ6.

Нами была высказана гипотеза, что цвет (матово-черный, а не темно-серый) покрытия, сформированного из обсидиана на сплаве ВТ6, обусловлен растворением небольшого количества оксида ванадия (см. рис. 4, табл. 2).

Для доказательства этой гипотезы ПЭО сплава ВТ1-0 провели в щелочном электролите, содержа-

шем 70 г/л ТЖС и 1 г/л ванадата натрия при плотности переменного тока 10 А/дм<sup>2</sup>. Аморфное (что видно из данных рентгеноструктурного анализа) покрытие в этом случае приобрело матовый черный цвет. Данные его микрорентгеноспектрального анализа, так же как и результаты установления элементного состава черного покрытия, сформированного на сплаве ВТ6, показали небольшое количество ванадия (рис. 5, табл. 3).

Таким образом, для получения черных износостойких покрытий на титановых сплавах методом ПЭО необходимо создавать не только условия образования обсидиана, но и обеспечивать вхождение в них оксида ванадия. При этом в аморфных покрытиях на основе диоксида кремния достаточной является низкая концентрация оксида ванадия.

Переходный слой, расположенный между сплавом и основным слоем покрытия из SiO<sub>2</sub>, формируется, главным образом, по механизму ПЭО титановых сплавов, однако следует учитывать и долю его образования по механизму оксидирования титанового сплава (см. рис. 4, 5, табл. 2, 3).

## Выводы

1. Выявлены технологические условия проведения процесса ПЭО титановых сплавов, позволяющие получать на их поверхности с высокой скоростью (>5 мкм/мин при плотности переменного тока 10 А/дм<sup>2</sup>) и низкими энергозатратами (до толщины покрытия 60 мкм — не более 45 кВт/м<sup>2</sup>) декоративные черные аморфные покрытия, не менее чем в 2 раза увеличивающие износостойкость поверхности образцов.

2. Предложен механизм образования черных аморфных покрытий на титановых сплавах методом ПЭО, включающий следующие основные стадии: а) плавление диоксида кремния на участках покрытия, расположенных вблизи от микроразрядов, и быстрое его остывание; б) растворение оксида ванадия в покрытии.

## Литература

1. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: МИСиС, 2001.
2. Ильин А.А., Колачев Б.А., Польшкин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. М.: ВИЛС—МАТИ, 2009.

3. Гордиенко П.С., Гнеденков С.В. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов. Владивосток: Дальнаука, 1997.
4. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). М.: ЭКОМЕТ, 2005.
5. Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. Л.: Химия, 1991.
6. Ракоч А.Г., Дуб А.В., Гладкова А.А. Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая нанотехнология. М.: Изд-во ООО «Старая Басманная», 2012.
7. Марков Г.А., Терлеева О.П., Шуленко Е.К. Микродуговые и дуговые методы нанесения защитных покрытий // Повышение износостойкости деталей газонфтяного оборудования за счет реализации эффекта избирательного переноса и создания износостойких покрытий: Науч. тр. МИНХиГП им. Губкина. 1985. Вып. 185. С. 54—64.
8. Dunleavy C.S., Golosnoy I.O., Curran J.A., Clyne T.W. Characterization of discharge events during plasma electrolytic oxidation // Surf. Coat. Technol. 2009. Vol. 203. P. 3410—3419.
9. Yerokhin A.L., Leyland A., Matthews A. Kinetic aspects of aluminium titanate layer formation on titanium alloys by plasma electrolytic oxidation // Appl. Surf. Sci. 2002. Vol. 200. P. 172—184.
10. 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. Т. 85. No. 13. С. 60—66.
11. Sun X.T., Jiang Z.H., Xin S.G., Yao Z.P. Composition and mechanical properties of hard ceramic coating containing  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produced by microarc oxidation on Ti—6Al—4V alloy // Thin Solid Films. 2005. Vol. 471. P. 194—199.
12. Хохлов В.В., Ракоч А.Г., Хла Мо, Жаринов П.М., Баутин В.А., Бардин И.В. Влияние силиката натрия на механизм роста оксидно-керамических покрытий при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов // Коррозия: Материалы. Защита. 2007. No. 4. С. 23—27.
13. Химическая энциклопедия. Т. 1. М.: Сов. энциклопедия, 1988.
14. Rakoch A.G., Gladkova A.A., Zayar Linn, Strekalina D.M. The evidence of cathodic micro-discharges during plasma electrolytic oxidation of light metallic alloys and micro-discharge intensity depending on pH of the electrolyte // Surf. Coat. Technol. 2015. Vol. 269. P. 138—144.
15. Hradcovsky R., Kozak O. Electrolytic production of glassy layers on metals: Pat. 3834999 (USA). 1974.

16. Roger A. Crawford, Howard H. Hoekje. Silica gels and their formation by electrolysis of silicate solutions: Pat. 4193851 (USA). 1980.
17. Yerokhin A.L., Snizhko L.O., Gurevina N.L., Leyland A., Pilkington A., Matthews A. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminum // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003. Vol. 36. P. 2110—2120.

## References

1. Kolachev B.A., Elagin V.I., Livanov V.A. Matallovedenie i termicheskaya obrabotka tsvetnykh metallov i splavov [Material science and heat treatment of non-ferrous metals and alloys]. Moscow: MISIS, 2001.
2. Il'in A.A., Kolachev B.A., Pol'kin I.S. Titanovye splavy. Sostav, struktura, svoistva [Titanium alloys. Composition, structure, properties]. Moscow: VILS—MATI, 2009.
3. Gordienko P.S., Gnedenkov S.V. Mikrodogovoe oksidirovanie titana i ego splavov [Microarc oxidation of titanium and its alloys]. Vladivostok: Dal'nauka, 1997.
4. Suminov I.V., Epel'fel'd A.V., Lyudin V.B., Krit B.L., Borisov A.M. Mikrodogovoe oksidirovanie (teoriya, tekhnologiya, oborudovanie) [Microarc oxidation (theory, technology, equipment)]. Moscow: EKOMET, 2005.
5. Chernenko V.I., Snezhko L.A., Papanova I.I. Poluchenie pokrytii anodno-iskrovym elektrolizom [Formation of coatings by anodic spark electrolysis]. Leningrad: Khimiya, 1991.
6. 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 modes. Plasma electrolytic nanotechnology]. Moscow: Izd-vo OOO «Staraya Basmanaya», 2012.
7. Markov G.A., Terleeva O.P., Shulepko E.K. Mikrodogovye i dugovye metody naneseniya zashchitnykh pokrytii [Microarc and arc methods of producing protective coatings]. In: *Povyshenie iznosostoikosti detalei gazoneftyanogo oborudovaniya za schet realizatsii effekta izbiratel'nogo perenosa i sozdaniya iznosostoikikh pokrytii [Increasing wear resistance of elements of gas and oil equipment by implementing the effect of specific transfer and creating wear resistant coatings]*: Nauchnye trudy MINKhiGP im. Gubkina. 1985. Vol. 185. P. 54—64.
8. Dunleavy C.S., Golosnoy I.O., Curran J.A., Clyne T.W. Characterization of discharge events during plasma electrolytic oxidation. *Surf. Coat. Technol.* 2009. Vol. 203. P. 3410—3419.
9. Yerokhin A.L., Leyland A., Matthews A. Kinetic aspects of aluminium titanate layer formation on titanium alloys by plasma electrolytic oxidation. *Appl. Surf. Sci.* 2002. Vol. 200. P. 172—184.
10. Zhukov S.V., Suminov I.V., Epel'fel'd A.V., Zheltukhin R.V., Kantaeva O.A. Fiziko-mekhanicheskie svoistva, struktura i fazovyi sostav MDO-pokrytii na titane [Physical-chemical properties and phase composition of MAO coatings on titanium]. *Vestnik MATI.* 2007. Vol. 85. No. 13. P. 60—66.
11. Sun X.T., Jiang Z.H., Xin S.G., Yao Z.P. Composition and mechanical properties of hard ceramic coating containing  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  produced by microarc oxidation on Ti—6Al—4V alloy. *Thin Solid Films.* 2005. Vol. 471. P. 194—199.
12. Khokhlov V.V., Rakoch A.G., Khla Mo, Zharinov P.M., Bautin V.A., Bardin I.V. Vliyanie silikata natriya na mekhanizm rosta oksidno-keramicheskikh pokrytii pri mikrodogovom oksidirovanii alyuminievnykh splavov [Influence of sodium silicate on growth mechanics of oxide-ceramics coatings during microarc oxidation of aluminium alloys]. *Korroziya: Materialy. Zashchita.* 2007. No. 4. P. 23—27.
13. Khimicheskaya entsiklopediya [Chemical encyclopedia]. Vol. 1. Moscow: Sovetskaya entsiklopediya, 1988.
14. Rakoch A.G., Gladkova A.A., Zayar Linn, Strekalina D.M. The evidence of cathodic micro-discharges during plasma electrolytic oxidation of light metallic alloys and micro-discharge intensity depending on pH of the electrolyte. *Surf. Coat. Technol.* 2015. Vol. 269. P. 138—144.
15. Hradcovsky R., Kozak O. Electrolytic production of glassy layers on metals: Pat. 3834999 (USA). 1974.
16. Roger A. Crawford, Howard H. Hoekje. Silica gels and their formation by electrolysis of silicate solutions: Pat. 4193851 (USA). 1980.
17. Yerokhin A.L., Snizhko L.O., Gurevina N.L., Leyland A., Pilkington A., Matthews A. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminum. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003. Vol. 36. P. 2110—2120.