

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Хабибуллина Зухра Василевна

МЕХАНИЗМЫ И КИНЕТИКА РОСТА АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ  
В РАЗЛИЧНЫХ ВРЕМЕННЫХ ИНТЕРВАЛАХ ПРОВЕДЕНИЯ ПЭО ПЛАСТИН ИЗ  
СПЛАВА Д16Т

Специальность 2.6.9 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
Ракоч Александр Григорьевич

Москва – 2024

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Широко применяемые в различных областях промышленности алюминиевые сплавы занимают по распространенности второе место после сталей. Однако вследствие низких коррозионной стойкости и износостойкости конструкций и изделий, изготовленных из большого ряда алюминиевых сплавов, особенно дюралюминов, их в основном применяют после модификации их поверхности. Распространенным методом модификации их поверхности является анодирование. Наиболее перспективными способами в этом методе являются процессы плазменно-электролитической обработки (ПЭО). ПЭО легких конструкционных сплавов благодаря высокой температуре в плазменных анодных микрозарядах не требует предварительной тщательной поверхностной обработки, которая обычно состоит из ряда операций: обезжиривания, травления, осветления и промежуточных промывок между этими операциями в холодной и горячей воде. При ПЭО алюминиевых сплавов формируются двухслойные покрытия. Однако после промывки, сушки плазменно-электролитических (ПЭ) покрытий на металлическом дне их сквозных пор происходит образование пассивной пленки. В связи с этим некоторые исследователи указывают, что ПЭ покрытия являются трехслойными. При ПЭО алюминиевых сплавов в щелочных водных растворах, содержащих небольшие концентрации анионов или полианионов, в частности  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  $n[\text{Si}_x\text{O}_y]^{m-}$ , рост покрытий происходит в основном вследствие окисления металлической основы и электролиза полианионов с последующим плазменно-электрохимическим преобразованием продуктов покрытий.

Следует отметить, что механизмы окисления металлической основы значительно отличаются в различных временных интервалах ПЭО алюминиевых сплавов. У сформированных на их поверхности двухслойных покрытий пористость внутренних слоев значительно меньше, чем у внешних. Только внутренние слои ПЭ покрытий обеспечивают их высокие функциональные свойства; внешние высокопористые слои приводят только к увеличению геометрии изделий. Значительное увеличение отношения скоростей роста толщин внешнего слоя покрытий к внутреннему ( $V_{\text{внеш.}}/V_{\text{внут.}}$ ) при изменении задаваемых плотностей тока или длительности проведения процессов ПЭО нежелательно, так как приводит к непроизводительным затратам электроэнергии и ухудшению экологической обстановки на рабочем участке при сошлифовке внешних слоев. По этой причине знание технологических режимов получения способом ПЭО на алюминиевых сплавах покрытий, толщина внешнего пористого слоя которых была бы минимальной, является необходимым. Кроме того, выявление основных причин влияния длительности проведения процессов ПЭО и изменения задаваемой плотности тока на свойства внутренних слоев покрытий позволит

усовершенствовать предложенные в научных работах модельные представления о протекании процессов ПЭО.

Следует отметить и то, что до настоящего времени отсутствует способ, который позволял бы получать твердые антикоррозионные ПЭ покрытия практически одинаковой толщины на всей поверхности крупногабаритных пластин и изделий. Для устранения краевого эффекта и градиента толщины покрытия от краев пластин и изделий к их центру, вероятно, нужно использовать электролиты с достаточной рассеивающей способностью и вспомогательные электроды. Решение проблемы получения покрытий практически одинаковой толщины на всей поверхности крупногабаритных изделий значительно расширит область промышленного применения способов ПЭО.

### **Степень разработанности вопроса**

Многими как российскими, так и зарубежными учеными предложены модельные представления процессов формирования покрытий при ПЭО магниевых, титановых и алюминиевых сплавов, в том числе и сплава Д16Т. Вместе с тем в них представлены противоречивые суждения о механизмах влияния катодной составляющей тока на формирование ПЭ покрытий и их свойства, и недостаточно обоснован механизм формирования внутренних (рабочих) слоев ПЭ покрытий в различных временных интервалах протекания процессов ПЭО.

Вместе с тем при исследовании ПЭО сплава Д16Т было установлено, что при протекании процессов в щелочно-силикатном электролите в гальваностатическом режиме имеется четыре различных временных интервала формирования покрытия. Установление: 1) отношения скорости роста толщин внутренних и внешних слоев ПЭ покрытий в этих временных интервалах; 2) влияния на эти отношения наиболее часто задаваемых плотностей переменного тока при ПЭО алюминиевых сплавов; 3) основных механизмов формирования внутренних рабочих слоев покрытий в различных временных интервалах протекания процессов ПЭО; 4) возможности проведения ПЭО сплава Д16Т в водных растворах, содержащих только NaOH, позволит усовершенствовать модельные представления протекания ПЭО сплава Д16Т.

Кроме того, в научной литературе недостаточно внимания уделено влиянию удельной электропроводности электролитов, размеров вспомогательных противоэлектродов на получение способами ПЭО практически одинаковых по толщине и равномерных по свойствам покрытий на всех участках поверхности крупногабаритных пластин и плоских изделий из алюминиевого сплава.

**Цель работы** заключалась в усовершенствовании модельных представлений формирования двухслойных ПЭ покрытий на сплаве Д16Т при проведении его ПЭО в

гальваностатических режимах и разработке технологического режима получения антикоррозионных ПЭ покрытий, одинаковых по толщине, на всей поверхности пластин ( $\geq 2,5 \text{ дм}^2$ ) и изделий с острыми кромками из сплава Д16Т в электролите с высокой длительностью работоспособности.

Для решения поставленной цели в работе необходимо было решить следующие задачи:

1) установить средние скорости роста толщин внешних и внутренних слоев покрытий и их отношения в различных временных интервалах протекания ПЭО сплава Д16Т при плотностях переменного тока 15; 30; 45 А/дм<sup>2</sup>;

2) исследовать при плотностях переменного тока 15; 30; 45 А/дм<sup>2</sup> и различных длительностях проведения процессов ПЭО строение и элементный состав ПЭ покрытий;

3) оценить в среде, содержащей хлор-ионы, коррозионное и электрохимическое поведение сплава Д16Т с ПЭ покрытиями до и после сошлифовки их внешнего пористого слоя;

4) установить влияние внутренних слоев ПЭ покрытий на их адгезию к металлической основе и микротвердость;

5) выявить временной интервал ПЭО сплава Д16Т в гальваностатических режимах, при которых отношение скорости роста толщины внутреннего (рабочего) слоя покрытия к толщине внешнего становится наибольшим;

6) проанализировать по многочисленным экспериментальным и литературным данным влияние катодной поляризации рабочего электрода на строение, а также адгезию ПЭ покрытий к сплаву Д16Т;

7) усовершенствовать модельные представления формирования ПЭ покрытий на сплаве Д16Т в различных временных интервалах с учетом различных механизмов окисления металлической основы и чередующегося локального плавления участков их внутренних слоев при анодной поляризации рабочего электрода;

8) выявить возможность проведения процессов ПЭО на сплаве Д16Т в водном растворе, содержащем различные концентрации щелочи, и установить влияние рН на протекание его ПЭО;

9) установить основные причины снижения скорости роста толщины ПЭ покрытий на сплаве Д16Т, а также их предельных толщин с увеличением рН электролитов и их возрастания вследствие введения технического жидкого стекла ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) в эти электролиты;

10) установить влияние рН на длительность работоспособности электролитов и их рассеивающую способность при ПЭО пластин из сплава Д16Т различных размеров;

11) разработать технологический режим получения равномерных по толщине и свойствам ПЭ покрытий на крупногабаритных пластинах, в том числе с заостренными кромками, и изделия из сплава Д16Т с использованием вспомогательных противоэлектродов.

### **Научная новизна работы**

1. Установлены различные механизмы роста толщины покрытий, изменений размера сторон образцов из сплава Д16Т в четырех временных интервалах протекания процессов ПЭО в щелочных растворах, которые содержат 7 г/л  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , 3; 5 г/л NaOH.

2. Показано, что: а) интенсивное формирование внутреннего слоя ПЭ покрытий начинается во II временном интервале, когда загораются микрозаряды под первоначально сформированным их внешним слоем; б) причиной практического отсутствия изменения размеров образцов в III временном интервале, когда скорость роста внутреннего слоя покрытий значительно опережает рост толщины внешнего слоя, является значительный расход металлической основы на рост покрытия вследствие окисления алюминия, часть оксидов которого заполняют поры.

3. Установлено, что при заданных плотностях переменного тока анодное напряжение зависит от высоты парогазовой фазы, которая увеличивается в значительно меньшей степени, чем происходит рост толщины покрытий при ПЭО алюминиевого сплава. При этом ее высота при одной и той же толщине ПЭ покрытий практически не зависит от плотности тока.

4. Предложено два механизма окисления металлической основы, приводящих к интенсивному росту внутреннего слоя ПЭ покрытий на сплаве Д16Т: а) окисление дна сквозных пор в результате функционирования анодных микрозарядов под внешним слоем формирующегося покрытия, что приводит к образованию в них оксидов; б) конвекция, диффузия и миграция реагирующих частиц через «перемещающиеся» расплавленные локальные участки внутреннего слоя покрытия, близко расположенные к интенсивно горящим плазменным микрозарядам, реализующимся при максимальном напряжении при протекании переменного тока в анодный «полупериод».

### **Практическая значимость работы**

Установлено, что достаточно получать ПЭ покрытия толщиной приблизительно 80 мкм на сплаве Д16Т. При получении покрытий большей толщины увеличиваются затраты электроэнергии, значительно возрастает толщина внешнего пористого слоя, который в большинстве случаев подлежит сошлифовке, что значительно ухудшает экологическую обстановку на рабочем участке. Вместе с тем свойства внутреннего (рабочего) слоя

покрытия толщиной приблизительно 80 мкм (микротвердость, антикоррозионная способность, его адгезия к металлической основе) практически идентичны таковым при большей толщине ПЭ покрытия. При этом показано, что для отсутствия градиента толщины покрытий на сплаве Д16Т от краев пластин ( $\geq 2,5 \text{ дм}^2$ ) к ее центру процессы ПЭО следует проводить в щелочно-силикатных электролитах с высокой удельной электропроводностью (приблизительно  $37 \cdot 10^{-2} \text{ См/см}$ ). Кроме того, доказано, что повышение pH электролита приводит к значительному возрастанию длительности его работоспособности. Вышеперечисленным требованиям удовлетворяет водный раствор, содержащий 5 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС. Разработанные технологические режимы ПЭО имеют существенное практическое значение для получения твердых антикоррозионных покрытий на большом количестве пластин и изделий, изготовленных из алюминиевого сплава. Необходимо отметить, что результаты данной диссертационной работы были использованы при проведении занятий для магистрантов, специализирующихся на кафедре МЗМ НИТУ МИСИС, по курсу «Создание материалов нового поколения вследствие модификации поверхности легких конструкционных сплавов».

#### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Формирование двухслойных покрытий при ПЭО сплава Д16Т в щелочно-силикатном электролите протекает по различным механизмам в четырех временных интервалах.
2. Рост внутреннего (рабочего) слоя покрытий при ПЭО сплава Д16Т протекает в основном на III стадии, когда практически не происходит изменение размера сторон образцов. После завершения этой стадии становятся максимальными микротвердость, антикоррозионная способность этого слоя и его адгезия к металлической основе, которые практически не изменяются при дальнейшем проведении этого процесса.
3. Интенсивный рост внутреннего слоя происходит по двум механизмам окисления алюминиевого сплава: а) окисление дна сквозных пор покрытия после горения микроразрядов в анодный «полупериод» протекания переменного тока под внешним его слоем; б) миграция и диффузия реагирующих частиц через чередующиеся локальные расплавленные участки этого слоя, близко расположенные к интенсивно горящим плазменным микроразрядам, реализующимся при максимальном напряжении в анодный «полупериод» протекания переменного тока.
4. Получение ПЭ покрытий на алюминиевых сплавах, в состав которых входит магний, в водных растворах, содержащих только NaOH.

5. Увеличение удельной электропроводности электролитов приводит к повышению их рассеивающей способности и, как следствие, получению ПЭ покрытий, близких по толщине и свойствам на всей поверхности пластин.

6. Увеличение рН щелочного водного раствора до 13,36, который содержит 7 г/л  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9 \text{SiO}_2 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ , позволяет получать методом ПЭО твердые антикоррозионные покрытия на большой партии образцов из алюминиевого сплава без замены и корректировки электролита.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность результатов данной диссертационной работы является высокой, так как обусловлена применением современных физико-химических и физических методов исследования при использовании современного оборудования, а также неоднократной воспроизводимостью полученных экспериментальных данных и отсутствием противоречий основным положениям модельных представлений, опубликованных другими исследователями в научных работах, по механизму ПЭО алюминиевых сплавов, в частности, по реализации микроразрядов вследствие локальных пробоев парогазовой фазы в анодный «полупериод» протекания тока, по различной скорости окисления металлической основы в разных временных интервалах протекания этих процессов.

Результаты диссертационной работы были представлены на XXI Международной научно-практической конференции EUROPEAN RESEARCH, Пенза, 7 июня 2019 г.; VI Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы науки и практики», Уфа, 19 октября 2021 г.; IX International Scientific Conference “Actual Problems of Solid State Physics”, Минск, 22–26 ноября 2021 г.; Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2022», Минск, 23–24 марта 2022 г.; IX Международной молодежной научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения профессора С.П. Распопина, Екатеринбург, 16–20 мая 2022 г.

**Публикации.** Опубликовано 5 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК для защиты кандидатских диссертаций, в том числе Scopus, Web of Science (Q1); 5 тезисов докладов после выступления на международных и всероссийских конференциях; получено 1 ноу-хау.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 3 частей, 8 глав, выводов, списка монографий и статей - 179. Ее объем составляет 127 страниц, включающих 9 таблиц и 47 рисунков.

**Личный вклад автора.** После анализа большого ряда научных статей и монографий, в которых изложены модельные представления формирования ПЭ покрытий на алюминиевых сплавах, основные их свойства и структура, автор принял участие в

постановке цели и задач работы. Им проведены многочисленные эксперименты, усовершенствованы модельные представления о стадийном формировании покрытий при ПЭО сплава Д16Т, выявлена оптимальная толщина ПЭ покрытия, обеспечивающая получение покрытий с заданными свойствами на образцах из этого сплава. Кроме того, он экспериментально установил, что для получения покрытий практически одинаковой толщины на всей поверхности пластин, а также для большой длительности работоспособности водных растворов, содержащих щелочь и  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , необходимо проводить процессы при максимально возможной их удельной электропроводности, которая является функцией от рН электролитов. Он принимал активное участие в написании всех опубликованных в соавторстве научных работ. Полученное ноу-хау подтверждает практическую и научную значимость его работы.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснованы необходимость усовершенствования модельных представлений ПЭО сплава Д16Т и практическая значимость данной работы, что указало на большую ее актуальность, приведены цель и основные задачи исследования.

**В первой главе** приведена краткая коррозионная характеристика алюминия и деформируемых сплавов на его основе, в том числе сплава Д16Т, которые подвержены локальным видам коррозии, особенно в водных растворах, содержащих хлор-ионы. Описаны механизмы протекания питтинговой и межкристаллитной коррозии сплава Д16Т.

**Во второй главе** представлены вероятные механизмы зажигания анодных плазменных микроарядов при ПЭО сплавов на основе алюминия, формирования на них покрытий с учетом влияния катодной поляризации при пропускании переменного тока между электродами на их строение и максимальную (предельную) толщину до перехода процессов в дуговой режим. Кроме того, приведен критический анализ имеющихся способов получения ПЭ покрытий на крупногабаритных образцах из сплава Д16Т.

**В третьей и четвертой главах** описаны методики исследований. Процессы ПЭО на образцах из сплава Д16Т, имеющих размеры, мм: 36,5 x 20,0 x 3,0 (0,2 дм<sup>2</sup>), проводили, используя маломощную (номинальная мощность 1,0 кВт) емкостную установку, а на пластинах с размерами, мм: 150,0 x 80,0 x 1,0 (2,5 дм<sup>2</sup>), 300,0 x 135,0 x 1,0 (8,2 дм<sup>2</sup>), и изделиях из этого же сплава (17,5 дм<sup>2</sup>) – значительно более мощную (номинальная мощность 38 кВт) полупромышленную емкостную установку. Для установления кинетики и механизмов роста внутренних и внешних слоев покрытий в различных временных интервалах протекания ПЭО сплава Д16Т в гальваностатических режимах при плотностях переменного тока 15, 30, 45 А/дм<sup>2</sup> первоначально использовали рекомендуемый сотрудниками НИТУ МИСИС водный раствор, который содержит небольшие концентрации

щелочи и технического жидкого стекла - 3 г/л, 7 г/л соответственно. При исследовании скорости роста толщины покрытий и различных их слоев, изменения размера сторон образцов, их фазового, элементного составов, а также их строения и шероховатости использовали следующие приборы и установки: толщиномер ISOSCOPE® FMP10 (HELMUT FISHER), электронный сканирующий микроскоп VEGA3 SB (TESCAN), оснащенный энергодисперсионным спектрометром «Inca X-Act» (Oxford Instruments), микрометр 80800 (MEGEON), спектрометры Spectrolab M9 (Ametek-Spectro) и Q4 TASMAN (Bruker), рентгеновский дифрактомер D8 Advance (Bruker) с монохромным излучением Cu K $\alpha$ , портативный измеритель TIME 3221 (Beijing TIME High Technology). Кроме того, проводили монохромную высокоскоростную видеосъемку плазменных микрозарядов при помощи камеры FASTCAM SA5 (PHOTRON Limited). Заданная скорость съемки составляла 20 000 кадров в секунду. При исследовании возможности получения покрытий практически с одинаковой толщиной на всей поверхности пластин, площадь которых  $\geq 2,5$  дм<sup>2</sup>, использовали водные растворы, содержащие 7 г/л ТЖС и 0,5; 2; 3; 5; 6; 8; 20; 30; 60; 150 г/л NaOH. При исследовании возможности получения ПЭ покрытий на алюминиевых сплавах в водных растворах, содержащих только щелочь, применяли водные растворы, содержащие 2; 3; 5; 8 г/л NaOH.

pH и удельную электропроводность этих электролитов измеряли при помощи pH метра HI 2002 (HANNA Instruments) и кондуктометра МАРК-603/1 (ООО ВЗОР). При получении ПЭО покрытий на пластинах площадью 8,2 дм<sup>2</sup> и изделиях заменяли вспомогательный электрод, которым являлась ванна из нержавеющей стали, на небольшие противоэлектроды из нержавеющей стали 10X12H20T2 или никелевого сплава 201 с различным отношением их площади к рабочему электроду. Устанавливали причину уменьшения предельной толщины ПЭ покрытий, формируемых на сплаве Д16Т, с увеличением pH (от 13,1 до 13,6) водного раствора без введения в него ТЖС. Проводили длительные эксперименты по изменению длительности работоспособности водных растворов, содержащих 7 г/л ТЖС, с увеличением pH от 13,1 до 13,4. При этом сравнивали средние скорости роста не только всей толщины покрытий, но и их внутренних слоев после ПЭО сплава Д16Т при плотности переменного тока 15 А/дм<sup>2</sup>. При проведении ПЭО температуру электролитов в ваннах, рабочий объем которых 3 л и 300 л, поддерживали в интервале 18–21 °С. Практически на всех образцах, прошедших ПЭО в щелочно-силикатных электролитах, исследовали свойства их внутренних слоев, средняя толщина которых составляла приблизительно 50; 70 мкм. Микротвердости этих слоев ПЭ покрытий измеряли на предварительно полученных шлифах при помощи микротвердомера MicroMet 5101 (Buehler). Адгезию как внешних слоев покрытий к внутренним, так и последних к

металлической основе оценивали, используя адгезиметр Elcometer 510 и клей марки ВК-27. Сравнивали антикоррозионную способность ПЭ покрытий, средняя толщина которых составляла приблизительно 80; 130 мкм, с этим свойством внутренних слоев, средняя толщина которых после сошлифовки внешнего слоя покрытий оставалась приблизительно 50; 70 мкм. Коррозионные исследования были проведены в камере соляного тумана HD-160 (HAIDA INTERNATIONAL EQUIPMENT) в соответствии с требованиями ГОСТ 9.308-85; морфологию поверхности образцов после выдержки изучали на оптическом микроскопе Olympus GX51 (OM). Для подтверждения полученных данных после коррозионных испытаний провели и электрохимические эксперименты в водном растворе, содержащем 3% NaCl. Свободные потенциалы коррозии и поляризационные кривые были получены при нахождении сплава Д16Т как без покрытий, так и с ними в указанном выше водном растворе с использованием цифрового потенциостата IPC-Pro 3A, который был подключен персональному компьютеру. Управление потенциостатом осуществляли при помощи пакета программ IPC-2000. Применяли стандартную трехэлектродную электрохимическую ячейку. При получении поляризационных кривых первоначально смещали электродные потенциалы рабочих электродов отрицательнее свободных потенциалов коррозии, а затем осуществляли анодную поляризацию из катодной области с небольшой скоростью развертки – 0,2 мВ/с.

**В пятой главе** экспериментально установлено, что в рекомендованном сотрудниками НИТУ МИСИС водном растворе независимо от плотности переменного тока (15; 30; 45 А/дм<sup>2</sup>) при проведении ПЭО сплава Д16Т имеется четыре временных интервала, в которых изменение размера образцов (рис. 1) и их строение (рис. 2) значительно отличаются.

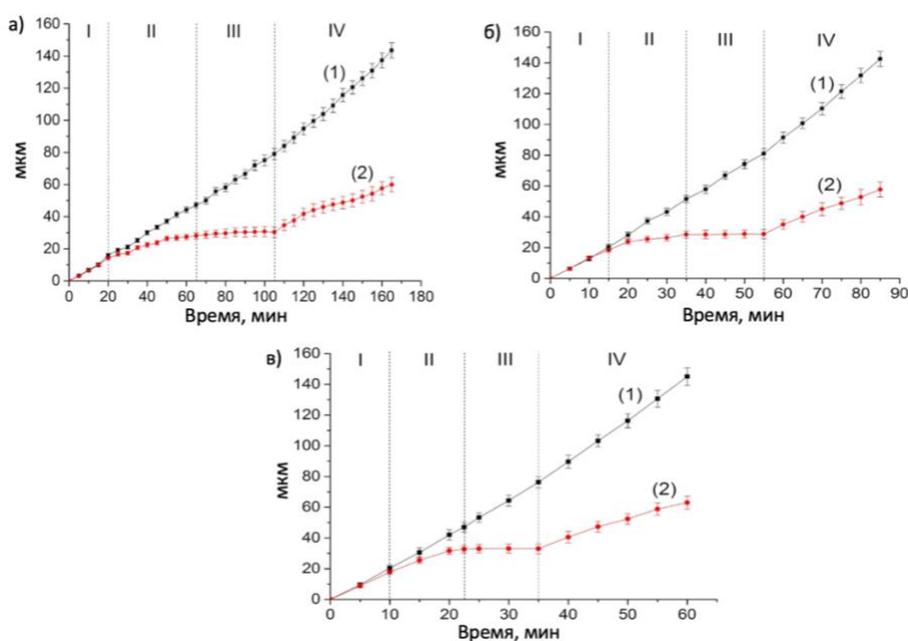


Рисунок 1 – Зависимости роста толщин ПЭ покрытий (1) и изменения размера сторон (2) образцов из сплава Д16Т в электролите (7 г/л ТЖС, 3 г/л щелочи) при плотностях тока 15 (а); 30 (б); 45 (в) А/дм<sup>2</sup>

При этом, начиная с первого интервала, формируется плотный внутренний слой, интенсивное образование которого происходит в третьем временном интервале протекания процессов ПЭО (рис. 2). Именно в этом интервале при интенсивном росте толщины ПЭ покрытий практически не изменяются размеры образцов. Эти данные однозначно указывают, что механизм роста двухслойных ПЭ покрытий изменяется с переходом от одного временного интервала протекания процессов ПЭО к другому.

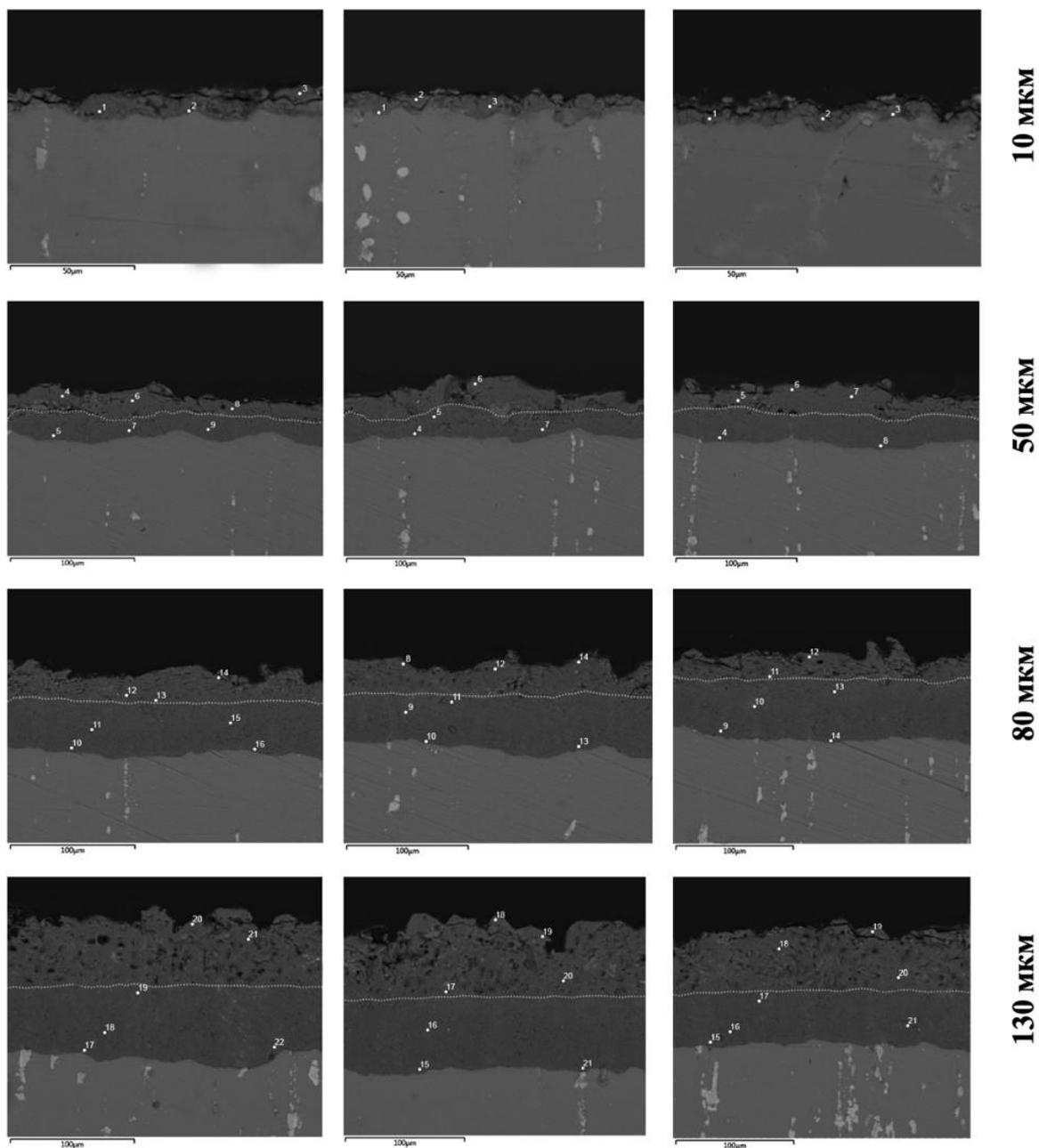


Рисунок 2 – Микрофотографии поперечного сечения образцов с ПЭ покрытиями, полученными при плотностях тока: а) 15; б) 30; в) 45 А/дм<sup>2</sup>; цифры справа по вертикали –средние толщины ПЭ покрытий

В шестой главе представлены усовершенствованные модельные представления формирования двухслойных ПЭ покрытий в щелочно-силикатном электролите. В I интервале процессов ПЭО (рис. 1) формируется в основном пористое покрытие (рис. 2). Согласно многочисленным литературным данным, тонкие покрытия состоят в основном из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и небольшой концентрации  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Во II интервале в анодный «полупериод» первоначально загораются мелкие плазменные микроразряды с большой поверхностной плотностью под первоначально сформированным пористым слоем покрытия вследствие микропробоев слабых мест парогазовой фазы. Микроразряды, функционирующие под внешним слоем покрытий, реализуются в анодный «полупериод», когда напряжение не достигает максимальных значений (рис. 2, 3). Под действием микроразрядов, функционирующих под внешним слоем покрытий (рис. 3а), не происходит вынос расплава оксидов на поверхность покрытия – расплав застывает внутри покрытия. В этом же анодном «полупериоде» при достижении максимального напряжения зажигаются и более крупные интенсивно горящие микроразряды (рис. 3а, 4а), приводящие к росту и внешнего слоя покрытий в каждый анодный «полупериод» протекания тока (рис. 3б, 4б).

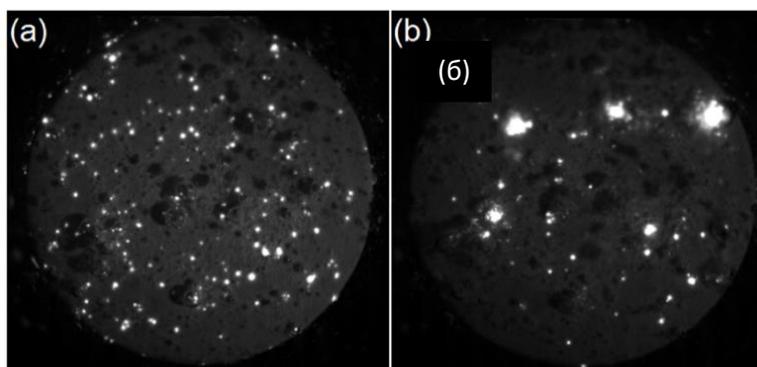


Рисунок 3 - Типичный вид микроразрядов на II и III стадиях протекания ПЭО сплава Д16Т в интервалах анодного «полупериода»: а) 2–5; б) 6–8 мс

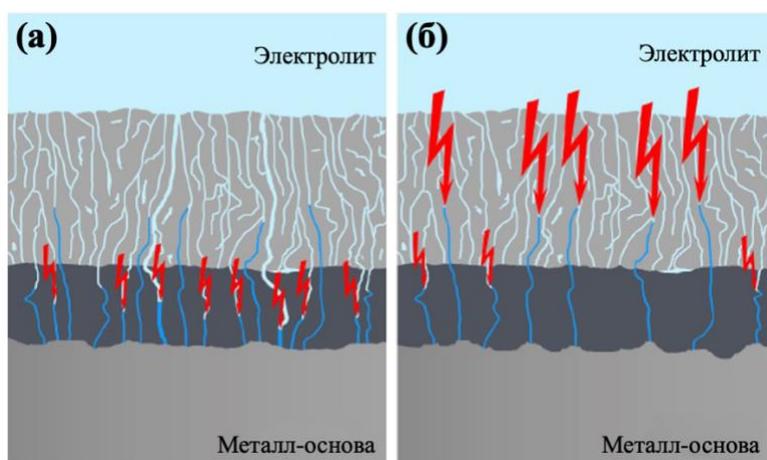


Рисунок 4 – Схема реализации мелких микроразрядов под внешними слоями покрытий (а) и их одновременное существование с крупными интенсивно горящими микроразрядами (б)

Высокопористый внешний слой    Плотный внутренний слой  
 Парогазовая фаза

Интенсивно горящие крупные плазменные микроаряды приводят к выносу расплава в основном из оксида алюминия на ПЭ покрытия и, таким образом, к росту его внешних слоев с образованием кратерообразных микродефектов на внешней поверхности. Вместе с тем возрастание энергии в анодных плазменных микроарядах приводит к увеличению площади чередующихся расплавленных участков внутреннего слоя покрытия и сплава, прилегающих к ним. В них рост внутренних слоев покрытий в основном протекает по механизмам конвекции, диффузии и миграции заряженных частиц. Наиболее интенсивные рост и уплотнение внутренних слоев покрытий происходит в III временном интервале протекания ПЭО сплава Д16Т. Большая скорость роста внутреннего слоя в этом интервале, несомненно, обусловлена и увеличивающейся площадью расплавленных участков внутренних слоев покрытий при анодной поляризации образцов, находящихся в электролите. При этом скорости роста внутренних слоев ПЭ покрытий значительно опережают скорости роста внешних при всех заданных плотностях тока (рис. 1). Значительный расход алюминия как на образование его оксида в порах, так и на рост толщины покрытий приводит к тому, что изменение размера сторон образцов в III временном интервале стремится к нулю. В конце этого временного интервала отношения скоростей роста внутреннего слоя ПЭ покрытия к внешнему ( $V_{h_{внут}} / V_{h_{внеш}}$ ) становятся не менее, чем 2,5 (табл. 1). Средние скорости роста толщин покрытий в этом интервале увеличиваются практически во столько же раз, во сколько возрастает плотность заданного переменного тока: при плотностях тока 15; 30; 45 А/дм<sup>2</sup> средние скорости роста толщины ПЭ покрытия составляют приблизительно 0,75; 1,55; 2,4 мкм/мин соответственно. Несмотря на высокие средние скорости роста толщины покрытий, скорость изменения размера сторон образцов в III временном интервале стремится к 0 (рис. 1).

Таблица 1 – Средние скорости роста внутренних ( $V_{h_{внут}}$ ) и внешних ( $V_{h_{внеш}}$ ) слоев покрытий, их отношения при ПЭО сплава Д16Т при заданных плотностях переменного тока в различных (II–IV) временных интервалах

| Плотность тока, А/дм <sup>2</sup> | Временной интервал | $V_{h_{внут}}$ , мкм/мин | $V_{h_{внеш}}$ , мкм/мин | $V_{h_{внут}}/V_{h_{внеш}}$ |
|-----------------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| 15                                | II                 | 0,50                     | 0,20                     | 2,50                        |
|                                   | III                | 0,65                     | 0,15                     | 4,30                        |
|                                   | IV                 | 0,25                     | 0,85                     | 0,30                        |
| 30                                | II                 | 1,10                     | 0,45                     | 2,40                        |
|                                   | III                | 1,15                     | 0,35                     | 3,30                        |
|                                   | IV                 | 0,50                     | 1,55                     | 0,30                        |
| 45                                | II                 | 1,40                     | 0,80                     | 1,80                        |
|                                   | III                | 1,65                     | 0,65                     | 2,50                        |
|                                   | IV                 | 0,70                     | 2,00                     | 0,35                        |

Чередующееся плавление участков покрытия приводит к уплотнению внутреннего слоя покрытия и, вероятно, к низкой его адгезии к внешнему слою (меньше, чем 10 МПа). В IV временном интервале протекания процессов ПЭО поверхностная плотность плазменных микроарядов уменьшается и, как следствие, в анодный «полупериод» увеличивается

площадь поверхности электрода, не закрытая парогазовой фазой. Начинают, в отличие от протекания процессов ПЭО в первых трех временных интервалах, более интенсивно протекать электролиз  $n[\text{Si}_x\text{O}_y]^{m-}$  на разогретые участки поверхностных слоев покрытий и термохимическая обработка слоя электролита, прилегающего к образцам и находящегося в порах покрытия. Количество соединений, содержащих Si, в поверхностных слоях ПЭ покрытия значительно возрастает (рис. 2, табл. 2). Как следствие, на IV стадии протекания процесса ПЭО происходит более интенсивный рост внешних, чем внутренних слоев ПЭ покрытий (табл. 1). При этом отношение  $V_{\text{внут}}/V_{\text{внеш}}$  стремится к 0,30–0,35 (табл. 1).

Таблица 2 – Элементный состав ПЭ покрытий в точках, в которых были сняты спектры (см. рис. 2)

| Плотность тока, А/дм <sup>2</sup> | Спектры     | Al        | O         | Si        | Cu      | Mg      | Mn      |
|-----------------------------------|-------------|-----------|-----------|-----------|---------|---------|---------|
| 15                                | 1,2,3       | 41,7–48,7 | 47,7–55,1 | 1,1–2,6   | 0,2–0,4 | 0,1–0,7 | 0,2–0,3 |
|                                   | 4,6,8       | 47,7–50,4 | 47,1–48,3 | 1,0–3,3   | 0–0,7   | 0,3–0,4 | 0–0,2   |
|                                   | 5,7,9       | 44,5–51,4 | 48,2–53,7 | 0–1,2     | 0,1–0,6 | 0,2–0,6 | 0,1–0,3 |
|                                   | 10,11,15,16 | 48,7–51,3 | 45,6–48,9 | 0–1,8     | 0,5–2,1 | 0,6–1,3 | 0–0,2   |
|                                   | 12,13,14    | 47–51,2   | 43,2–50,3 | 1,2–3,2   | 1,0–1,9 | 0,4–0,7 | 0,1–0,3 |
|                                   | 20,21       | 37,1–45,8 | 38,1–40,2 | 11,4–22,7 | 1,6–1,8 | 0,4–0,7 | 0,1     |
|                                   | 17,18,19,22 | 49,5–52,9 | 44,5–48,8 | 0,2–1,4   | 0,6–1,5 | 0,5–0,7 | 0,2–0,4 |
| 30                                | 1,2,3       | 45,7–49,7 | 47,2–52,4 | 0,9–2,0   | 0–0,3   | 0,1–0,7 | 0,1–0,3 |
|                                   | 4,5,7       | 48,7–49,9 | 48,4–48,8 | 0–0,4     | 0,8–1,9 | 0,3–0,4 | 0,2–0,3 |
|                                   | 6           | 47,3      | 51,5      | 1,0       | 0       | 0,2     | 0       |
|                                   | 9,10,11,13  | 49,7–51,2 | 47,5–48,4 | 0–0,3     | 0,7–1,7 | 0,2–0,7 | 0–0,2   |
|                                   | 8,12,14     | 45,6–47,1 | 48,5–49,0 | 2,2–3,3   | 0,9–1,9 | 0,3–0,5 | 0,1–0,2 |
|                                   | 15,16,21    | 49,9–52,1 | 46,0–47,3 | 0–0,6     | 0,5–2,5 | 0,4–1,0 | 0–0,3   |
| 45                                | 1,2,3       | 46,7–49,8 | 48,7–52,1 | 0,4–1,6   | 0,2–0,4 | 0,1–0,2 | 0,1–0,3 |
|                                   | 4,8         | 50,9–51,3 | 47,5–47,9 | 0,2–0,3   | 0,3–0,7 | 0,2–0,3 | 0,1–0,2 |
|                                   | 5,6,7       | 47,5–49,6 | 47,7–49,5 | 1,4–2,7   | 0,1–1,0 | 0,2–0,5 | 0–0,3   |
|                                   | 9,10,13,14  | 48,2–50,1 | 47,3–50,0 | 0–0,7     | 0,8–1,4 | 0,3–0,4 | 0–0,2   |
|                                   | 11,12       | 47,1–47,4 | 47,3–48,7 | 2,2–3,6   | 1,4–1,5 | 0,2–0,3 | 0,1–0,2 |
|                                   | 15,16,17,21 | 45,9–50,7 | 47,0–49,1 | 0,2–3,2   | 1,3–2,6 | 0,3–0,7 | 0–0,2   |
|                                   | 18,19,20    | 30,4–46,8 | 43,2–48,5 | 8,9–17,4  | 0,8–3,4 | 0,1–0,4 | 0–0,2   |

Большую роль в формировании покрытий играет и катодная составляющая переменного тока. Наиболее корректным подходом к началу понимания механизма влияния катодной поляризации образцов с покрытиями при проведении в анодно-катодном режиме процессов ПЭО являются представления о наличии «эффективных» и «неэффективных» пор. «Эффективные» поры – это поры, в которых после микропробоев парогазовой фазы энергия, выделяющаяся в них, является достаточной для реализации формирования покрытий. «Неэффективные» поры возникают вследствие образования в них рыхлых малорастворимых соединений алюминия и кремния, в которых образуются газовые или паровые пузыри (рис. 5). В таких «неэффективных» порах происходят микропробои газовых или паровых пузырей, но малая выделяемая мощность не влияет на формирование покрытия, а приводит к

непроизводительному расходу энергии, которую затрачивают при получении ПЭ покрытий на алюминиевом сплаве.

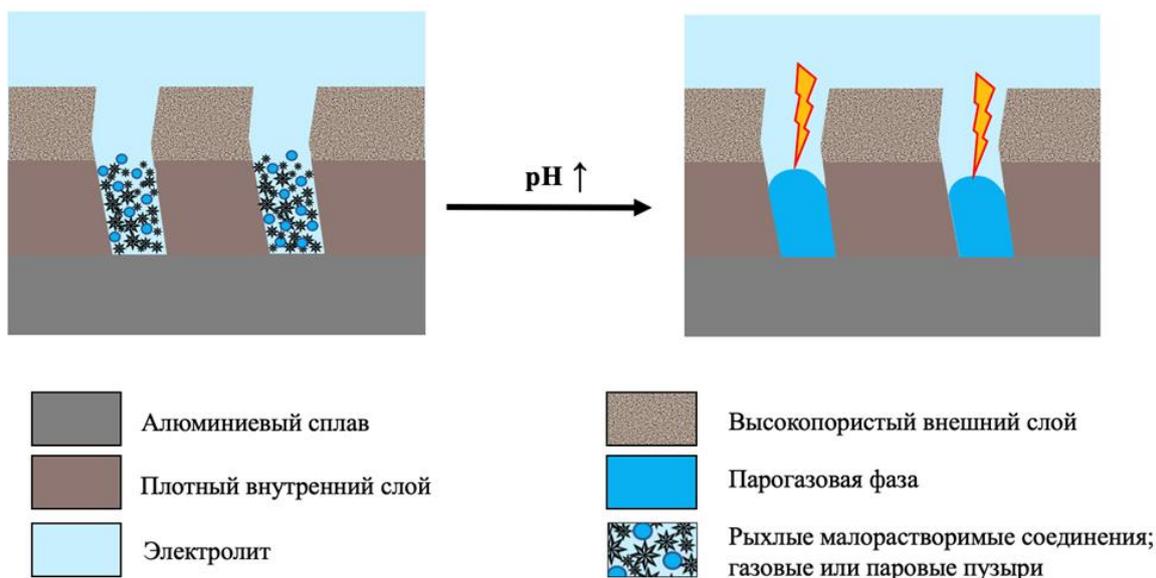


Рисунок 5 – Схема перехода от поры с рыхлыми соединениями к поре, электролит в которой содержит большое количество анионов тетрагидроксоалюмината

Значительное уменьшение количества «эффективных» пор приводит к возрастанию энергии в плазменных микроразрядах, реализующихся в них, и, как следствие, к возникновению дуговых разрядов, приводящих к кратерообразным локальным нарушениям сплава и покрытий. Катодная составляющая переменного тока необходима, чтобы увеличить щелочность в сквозных порах и перевести «неэффективные» поры в «эффективные». Количество «эффективных» сквозных пор повышается, и, как следствие, предельная толщина ПЭ покрытий возрастает. Вместе с тем увеличивается pH электролита не только в поперечных сквозных порах, но и продольных, контактирующих с ними, при катодной поляризации образцов, находящихся в электролите. Последнее приводит к локальному растворению металлической основы, оксидных (в частности,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ) и гидроксидных (типа  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ,  $Al(OH)_3$ ) соединений. Следует отметить, что только на поверхности небольших по размеру образцов с относительно простой формой получают близкие по толщине и практически одинаковые по свойствам покрытия на всей их площади. Однако на крупногабаритных пластинах или плоских изделиях реализуется краевой эффект, приводящий к отличающимся свойствам покрытий на различных участках их поверхности.

В **седьмой главе** представлены основные функциональные свойства ПЭ покрытий, полученных на сплаве Д16Т при различных плотностях тока в водном растворе, содержащем (г/л): 3 NaOH, 7 ТЖС. Адгезия внешних слоев ПЭ покрытий к внутренним, толщина которых

около 80; 130 мкм, полученных на сплаве Д16Т в этом электролите при плотностях переменного тока 15; 30; 45 А/дм<sup>2</sup>, невысокая и составляет менее 10 МПа, вероятно, это связано с плавлением участков внутреннего слоя, приводящих к его уплотнению и низкому сцеплению с внешним. Адгезия внутреннего слоя ПЭ покрытия (толщиной приблизительно 50; 70 мкм) к металлической основе не зависит от заданных плотностей тока и превышает 30,5 МПа. Средняя микротвердость внутренних слоев ПЭ покрытий является высокой (не менее 1640 НВ), что несомненно, обусловлено большой концентрацией высокотемпературной модификации оксида алюминия ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в них.

После выдержки в камере соляного тумана в течение 480 ч с соблюдением требований ГОСТ 9.308-85 образцов из сплава Д16Т с ПЭ покрытиями, средняя толщина которых 80, 130 мкм, и образцов после сошлифовки их внешних слоев до толщин приблизительно 50; 70 мкм (внутренние слои) соответственно на их поверхности отсутствовали коррозионные поражения; в то время как на поверхности образцов с ПЭ покрытиями, полученными по окончании II временного интервала со средней толщиной 50 мкм, они обнаружены были. Свободные потенциалы коррозии сплава Д16Т с ПЭ покрытиями со средней толщиной 80; 130 мкм до и после сошлифовки внешнего их слоя в 3% водном растворе NaCl смещаются в отрицательную сторону. Вероятно, что причиной такого смещения потенциалов является значительное торможение катодного процесса вследствие наличия в покрытиях узких извилистых пор, в которых появляется застойная зона электролита. Вместе с тем на высокую антикоррозионную способность внутренних слоев ПЭ покрытий, полученных при различных заданных плотностях переменного тока, как до, так и после сошлифовки их внешнего слоя, указывает значительное уменьшение анодного и катодного токов. При этом при средней толщине внутреннего слоя ПЭ покрытия приблизительно 50 мкм плотность внешнего тока практически равна таковому при его толщине 70 мкм. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что: 1) высокую антикоррозионную способность ПЭ покрытий обеспечивают только их внутренние слои; 2) антикоррозионная способность покрытий со средними толщинами 80 мкм и 130 мкм, полученных после окончания III и в IV временных интервалах ПЭО соответственно, является практически одинаковой.

В **восьмой главе** описаны многочисленные эксперименты, проведение которых было необходимо для установления технологического режима, позволяющего получать одинаковые по толщине и свойствам ПЭ покрытия на большой партии изделий из алюминиевого сплава. С этой целью получали покрытия на относительно крупногабаритных пластинах (2,5 дм<sup>2</sup>) в водном растворе, содержащем (г/л): 3 NaOH; 7 ТЖС. Однако в отличие от образцов площадью приблизительно 0,2 дм<sup>2</sup> на данных пластинах был получен градиент

толщины ПЭ покрытия вследствие реализации «краевого эффекта»: в центре пластины толщина покрытия составила приблизительно 80 мкм, а на ее краях – 110 мкм (рис. 6).

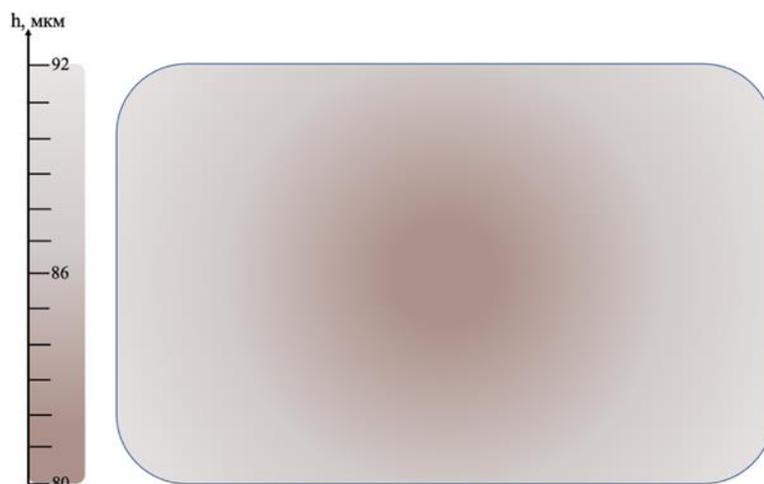


Рисунок 6 – Градиент толщины (мкм) ПЭ покрытия на сплаве Д16Т, полученного в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH и 7 г/л ТЖС на пластине площадью 2,5 дм<sup>2</sup>

Очевидно, что увеличение рассеивающей способности (удельной электропроводности) электролита позволит ликвидировать «краевой эффект». Учитывая, что удельная электропроводность электролитов является функцией от концентрации щелочи, увеличивали ее концентрацию до 20 г/л и более. Однако, при таких концентрациях щелочи процессы ПЭО реализовать не удалось даже после увеличения заданной плотности тока до значений 20–60 А/дм<sup>2</sup> вследствие высокой скорости травления алюминиевого сплава. При проведении ПЭО сплава Д16Т в водном растворе, содержащем 8 г/л щелочи (рН=13,56) и 7 г/л ТЖС, когда средняя толщина покрытия достигала значений 60 мкм, происходило отслаивание участков покрытия от металлической основы вследствие травления металлической основы и слоя оксидного покрытия, прилегающего к ней. Лишь проведение ПЭО пластин (2,5 дм<sup>2</sup>) в электролите с удельной электропроводностью 0,37 См/см, содержащем 5 г/л щелочи, 7 г/л технического жидкого стекла, позволило получить практически одинаковые по толщине ( $\approx 80$  мкм) покрытия на всей их поверхности (рис. 7).

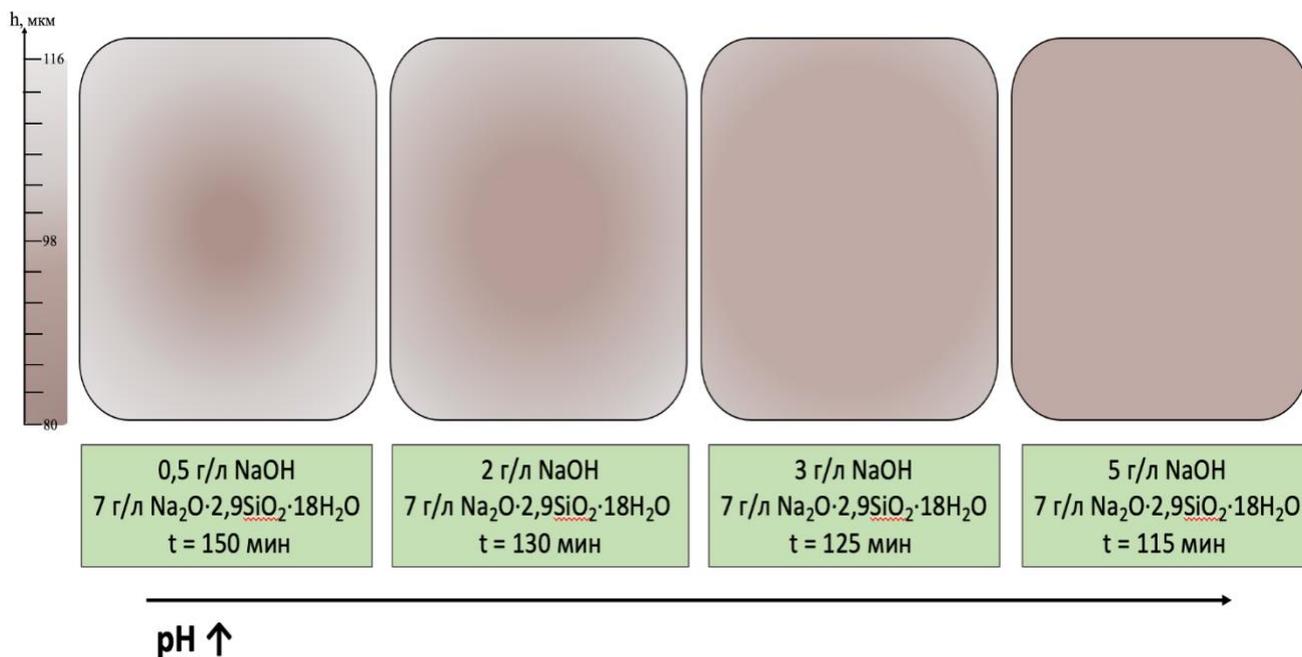


Рисунок 7 – Внешний вид образцов и градиент толщины покрытий по поверхности пластин ( $\approx 2,5 \text{ дм}^2$ ) из сплава Д16Т, полученных после их ПЭО до толщины в центре покрытия приблизительно 80 мкм

Согласно полученным экспериментальным данным, механизм стадийного образования ПЭ покрытий в электролите, содержащем (г/л): 5 NaOH, 7 ТЖС, и их свойства аналогичны таковым как и при проведении процесса ПЭО в водном растворе, содержащем (г/л): 3 NaOH, 7 ТЖС. На последнее указывают практически одинаковые: 1) кинетики роста толщины ПЭ покрытий и изменения толщин сторон образцов (рис. 1, 8); 2) строение сформированных покрытий после различных стадий проведения процессов ПЭО в этом электролите (рис. 2, 9); 3) адгезия внутреннего слоя ПЭ покрытия толщиной приблизительно 50 мкм к сплаву ( $39,2 \pm 6,2 \text{ МПа}$ ); 4) микротвердость внутреннего слоя ПЭ покрытия ( $1790 \pm 180 \text{ НВ}$ ); 5) элементный состав ПЭ покрытий (рис. 9, табл. 3); 6) отсутствие на поверхности образцов с покрытиями толщиной 80 и 130 мкм локальных коррозионных поражений после выдержки в камере соляного тумана в течение 480 ч с соблюдением требований ГОСТ 9.308-85. Свойства внутренних слоев покрытий толщиной приблизительно 50 и 70 мкм (микротвердость, антикоррозионная способность, анодные и катодные токи, их адгезия к металлической основе) после сошлифовки внешних практически идентичны.

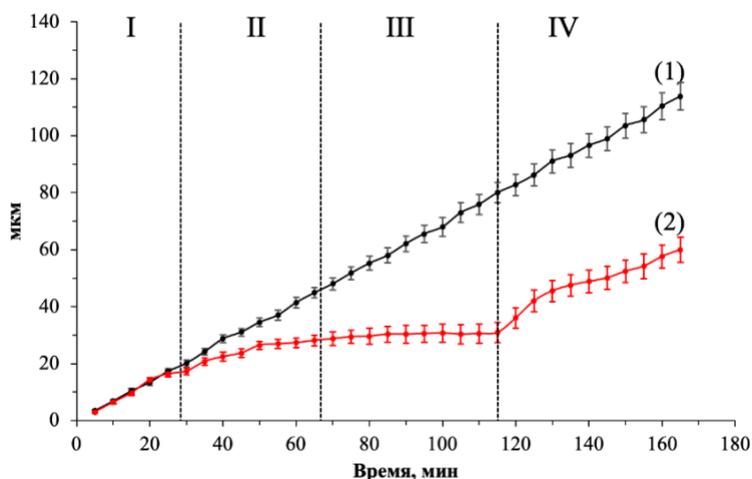


Рисунок 8 – Кинетическая кривая роста толщины покрытия (1) и изменения размера стороны образцов (2) при ПЭО сплава Д16Т в водном растворе, содержащем (г/л) 5 NaOH; 7 ТЖС, при заданной плотности переменного тока 15 А/дм<sup>2</sup>

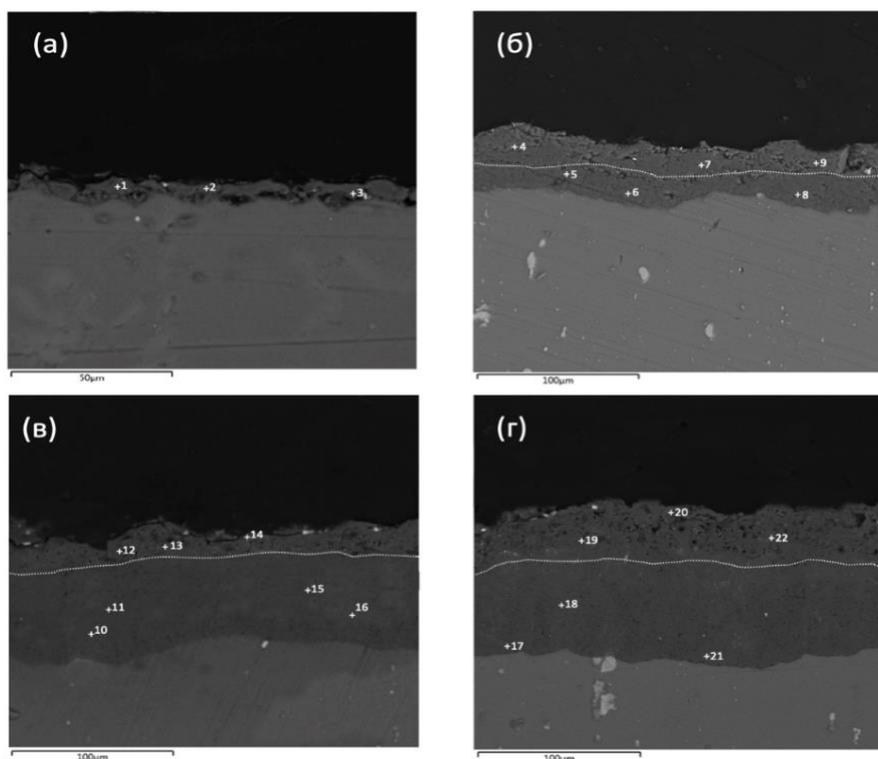


Рисунок 9 – Микрофотографии поперечного сечения образцов из сплава Д16Т с ПЭ покрытиями толщиной (мкм): а) 10 (I стадия); б) 50 (II стадия); в) 80 (III стадия); г) 130 (IV стадия), полученными в водном растворе, содержащем (г/л): 5 NaOH; 7 ТЖС

Таблица 3 – Элементный состав ПЭ покрытий в точках, в которых были сняты спектры (см. рис. 9)

| Плотность тока, А/дм <sup>2</sup> | Спектры     | Al        | O         | Si      | Cu      | Mg      | Mn    |
|-----------------------------------|-------------|-----------|-----------|---------|---------|---------|-------|
| 15                                | 1,2,3       | 49,9–50,8 | 46,3–48,3 | 0,6–1,8 | 0–0,7   | 0,4–0,7 | 0–0,2 |
|                                   | 5,6,8       | 50,4–52,2 | 45,5–48,3 | 0–0,9   | 0,3–1,1 | 0,1–0,4 | 0–0,1 |
|                                   | 4,7,9       | 48,0–49,5 | 47,1–47,9 | 2,1–3,1 | 0,5–0,9 | 0,2–0,5 | 0–0,4 |
|                                   | 10,11,15,16 | 48,1–49,8 | 48,0–49,6 | 0–0,2   | 0,2–0,6 | 0,3–0,8 | 0–0,3 |

|  |          |           |           |         |         |         |         |
|--|----------|-----------|-----------|---------|---------|---------|---------|
|  | 12,13,14 | 48,7–49,0 | 45,2–48,3 | 2,6–3,3 | 0,2–1,8 | 0–0,7   | 0–0,3   |
|  | 17,18,21 | 48,7–51,9 | 45,7–48,9 | 0       | 1,2–1,6 | 0,5–0,7 | 0,2     |
|  | 19,20,22 | 48,2–48,5 | 46,2–47,7 | 2,7–3,5 | 0,2–1,6 | 0,4–0,7 | 0,1–0,2 |

Однако после ПЭО тонких пластин большего размера (8,2 дм<sup>2</sup>, толщина 2,5 мм) в электролите, содержащем (г/л): 5 NaOH, 7 ТЖС, вновь был обнаружен относительно небольшой градиент толщины покрытия по их поверхности. Для устранения «краевого эффекта» были применены два противоэлектрода, изготовленные из нержавеющей стали или никелевого сплава (рис. 10).

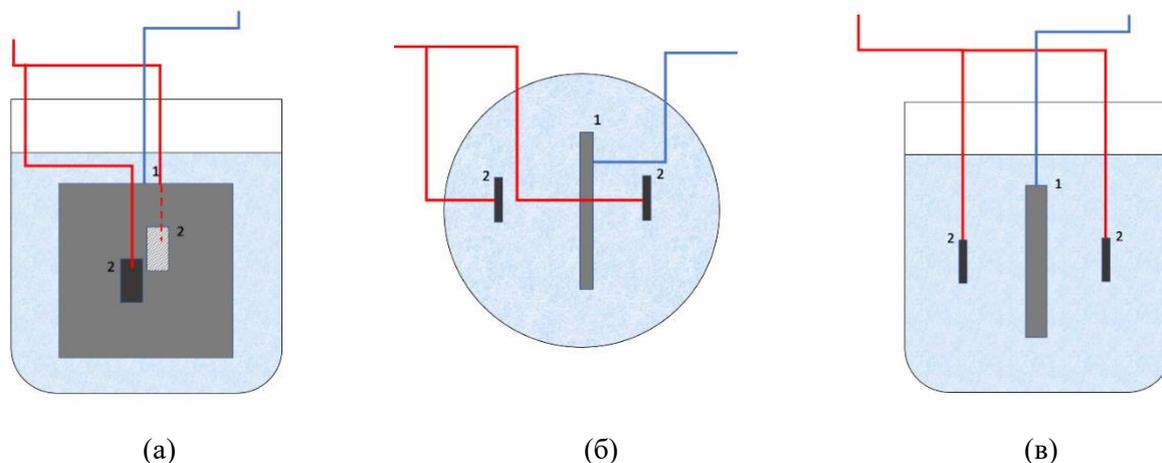


Рисунок 10 – Схема расположения противоэлектродов из нержавеющей стали 10X12H20T2 относительно пластины; виды: а) – спереди; б) – сверху; в) – сбоку

По данному технологическому режиму было получено практически равномерное по толщине покрытие ( $83 \pm 3,5$  мкм) на поверхности передней и задней крышек статора из сплава Д16Т роторно-поршневого двигателя. Следует отметить, что для промышленного применения процессов ПЭО необходимо, чтобы и длительность работоспособности электролита была высокой. При увеличении содержания щелочи от 3 до 5 г/л в водном растворе, содержащем 7 г/л ТЖС, длительность работоспособности электролита возросла в 8 раз. Установлена и возможность корректировки электролита (7 г/л ТЖС и 5 г/л NaOH): дополнительное введение в электролит 0,7 г/л ТЖС и щелочи до pH = 13,4 после 600 ч его эксплуатации. При этом при дальнейшем проведении ПЭО сплава Д16Т средняя скорость роста толщины покрытий составляла 0,70 мкм/мин, то есть оставалась неизменной в течение 32 ч проведения ПЭО; суммарная длительность нахождения электролита в рабочей ванне составила 696 ч.

## Выводы

1. Усовершенствованы модельные представления формирования покрытий при различных заданных плотностях тока и длительностях ПЭО сплава Д16Т в щелочных электролитах, содержащих 7 г/л ТЖС. В модельных представлениях дополнено, что формирование покрытий на этом сплаве в четырех временных интервалах ПЭО протекает по различным механизмам.

2. Выявлена большая вероятность того, что формирование внутренних слоев в двухслойных ПЭ покрытиях протекает в основном по двум механизмам. Первый реализуется во II и III интервалах - образование внутреннего слоя покрытий и заполнение в основном оксидом алюминия ряда пор, находящихся в этом слое и в части объема внешнего слоя, прилегающего к внутреннему, после зажигания микрозарядов, когда анодное напряжение не достигает максимальных значений. Второй механизм – в этих же интервалах и IV после возникновения высокоэнергетических микрозарядов происходит конвективный, диффузионный и миграционный перенос ионов алюминия и кислорода через расплавленные локальные участки этого слоя покрытий и сплава.

3. Показано, что практически не происходит изменение размера сторон образцов в III временном интервале ПЭО вследствие расхода алюминия как на рост внутреннего слоя, так и на заполнение пор в покрытии. При этом по окончании этого интервала толщина внутреннего слоя покрытий значительно больше внешнего (приблизительно в 1,7 раз).

4. Установлено, что значительное изменение заданной плотности тока (в 3 раза) приводит только к возрастанию средней скорости роста толщин покрытий при ПЭО сплава Д16Т, но остается количество интервалов (четыре), в которых изменяются механизмы формирования толщин покрытий. Однако при изменении заданной плотности тока практически не изменяются микротвердость, антикоррозионная способность, адгезия внутренних слоев ПЭ покрытий к металлической основе при их толщине приблизительно 50 мкм.

5. Показано, что для получения твердого антикоррозионного внутреннего слоя покрытий процессы ПЭО при всех заданных плотностях тока (15–45 А/дм<sup>2</sup>) следует проводить до окончания III временного интервала. При этом средние толщины ПЭ покрытий при этих заданных плотностях тока – приблизительно 80 мкм.

6. Показано, что для получения на поверхности пластин ( $\geq 2,5$  дм<sup>2</sup>) из сплава Д16Т антикоррозионных, твердых, с минимальной шероховатостью и высокой адгезией к металлической основе внутренних слоев покрытий и минимальной толщиной внешнего пористого слоя процессы ПЭО необходимо проводить в водном растворе, содержащем 5 г/л NaOH и 7 г/л ТЖС.

7. Рекомендован технологический режим, позволяющий получать равномерные по толщине ПЭ покрытия на большой партии изделий, в том числе крупногабаритных и имеющих острые кромки.

**Основные положения диссертационной работы изложены в следующих публикациях:**

1. Rakoch A.G., Khabibullina Z.V., Volkova O.V., Borko A.V., Tran Van Tuan, Suminov I.V., Zhukov S.V. Influence of current density and duration of PET of AA2024 alloy on the rate and growth mechanisms of a coating's wear-resistant anticorrosive inner layer // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2021. V. 10. P. 1621–1637.

2. Rakoch A.G., Tran Van T., Khabibullina Z.V., Blawert C., Serdechnova M., Scharnagl N., Zheludkevich M.L., Gladkova A.A. Role of cobalt additive on formation and anticorrosion properties of PEO coatings on AA2024 alloy in alkali-silicate electrolyte // Surface and Coatings Technology. – 2022. – V. 433. – 128075.

3. Rakoch A.G., Kuznetsov Yu.I., Tran Van Tuan, Khabibullina Z.V., Gladkova A.A., Chirkunov A.A., Semiletov A.M. Black decorative anticorrosion coatings obtained on AA2024 alloy by plasma–electrolytic treatment and inhibition // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2021. – V. 10. – № 2. – P. 562–579.

4. Ракоч А.Г., Гладкова А.А., Пустов Ю.А., Зайяр Линн, Хабибуллина З.В. Многофункциональность катодной составляющей тока при получении покрытий методом МДО // Физика и химия обработки материалов. 2014. № 5. С. 30–35.

5. Rakoch A.G., Monakhova E.P., Khabibullina Z.V., Serdechnova M., Blawert C., Zheludkevich M.L., Gladkova A.A. Plasma electrolytic oxidation of AZ31 and AZ91 magnesium alloys: Comparison of coatings formation mechanism // Journal of Magnesium and Alloys. – 2020. – V. 8. – P. 587–600.

6. Технологии получения плазменно-электролитических декоративных покрытий, увеличивающих коррозионную стойкость изделий из алюминиевых сплавов / Ракоч А.Г., Хабибуллина З.В., Чан Ван Туан; Депозитарий ноу-хау НИТУ «МИСиС» № 12-691-2021 ОИС от 24 ноября 2021 г.

7. Ракоч А.Г., Монахова Е.П., Предеин Н.А., Хабибуллина З.В. Модельные представления роста покрытий при плазменно-электролитической обработке сплавов Д16, ВТ6, МЛ5 // Сборник статей XXI Международной научно-практической конференции EUROPEAN RESEARCH, Пенза, 07 июня 2019 г., С. 36–38.

8. Хабибуллина З.В., Ракоч А.Г., Чан Ван Туан, Модельные представления формирования покрытий при плазменно-электролитическом оксидировании сплава Д16Т в щелочно-силикатном электролите // Сборник научных статей по материалам VI Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы науки и практики», Уфа, 19 октября 2021 г., С. 14–23.

9. Tran Van Tuan, Khabibullina Z.V., Rakoch A.G. Plasma-electrolytic method for synthesizing black wear-resistant anticorrosion coatings on AA2024 aluminum alloy // IX International Scientific Conference “Actual Problems of Solid State Physics”, Minsk, Belarus, 22 – 26 November 2021.

10. Хабибуллина З.В., Чан Ван Туан, Ракоч А.Г. Основные функциональные свойства внутренних слоев ПЭ покрытий, полученных на сплаве Д16Т // Сборник

материалов Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2022», Минск, Беларусь, 23 – 24 марта 2022 г., с. 401–403.

11. Чан Ван Туан, Хабибуллина З.В., Ракоч А.Г. Антикоррозионные свойства покрытий, полученных на сплаве Д16 способом ПЭО // Сборник тезисов докладов IX Международной молодежной научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения профессора С.П. Распопина, Екатеринбург, 16–20 мая 2022 г., с. 644.