

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Горно-металлургический институт имени О. А. Байконурова

Кафедра Материаловедение, нанотехнологии и Инженерной физики



SATBAYEV
UNIVERSITY

Қыдырмолла Мағжан Қайратұлы

Влияние состава электролита на структуру и свойства поверхностного слоя
алюминиевых сплавов при плазменно-электролитической обработке

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Образовательная программа

7M07103 Материаловедение и технология новых материалов

Алматы, 2024

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

СӨТПАЕВ УНИВЕРСИТЕТИ

Горно-металлургический институт имени О. А. Байконурова

УДК 544.654.2

На правах рукописи

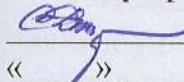
МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

Название диссертации Влияние состава электролита на структуру и
свойства поверхностного слоя алюминиевых сплавов
при плазменно-электролитической обработке

Направление подготовки 7M07103 – «Материаловедение и технология новых
материалов»

Научный руководитель
д.т.н., профессор кафедры «МНиИФ»

 Смагулов Д.У.
« » 2024 г.

Рецензент
доктор PhD, ассоциированный профессор
Зав. лаб. «Нанобиотехнологии»

 Досжанов Е.О.
« » 2024 г.

Нормконтроль

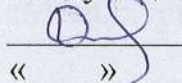
ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Магистр технических наук,
ассистент кафедры «МНиИФ»

 Этиш Т. Е.
« » 2024 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
НАО «КазНУТУ им. К.И. Сатпаева»
Горно-металлургический институт
им. О.А. Байконурова

Заведующий кафедрой «МНиИФ»

 Кудайбергенов К.К.
« » 2024 г.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

СӨТПАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Горно-металлургический институт имени О. А. Байконурова

7M07103 – Материаловедение и технология новых материалов



УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой «МНиИФ»

Д-р философии (PhD)

Кудайбергенов К.К.

» _____ 2024 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Қыдырмолла Мағжан Қайратұлы

Тема: Влияние состава электролита на структуру и свойства поверхностного слоя алюминиевых сплавов при плазменно-электролитической обработке.

Утверждена приказом руководителя по университету № 477-М

Сроки сдачи законченного проекта «___» _____ 2024 г.

Исходные данные к диссертационной работе: Влияние состава электролита на структуру и свойства поверхностного слоя алюминиевых сплавов при плазменно-электролитической обработке.

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

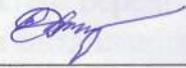
а) Выполнить обзор литературных источников по теме диссертации;

б) Расчет и экспериментальное построение фазовых диаграмм многокомпонентной системы на основе алюминия;

Рекомендуемая литература:

1. Мондольфо Л.Ф., Структура и свойства сплавов/пер. с англ. -М: Металлургия, 1979. -640 с.
2. Диаграммы состояния металлических систем. -М.: ВИНТИ, 1955–1995, -Вып.
3. Геллер Ю.А., Рахштат А.Г. Материаловедение – издание 6-е. Переработанное и дополненное. -М.: «Металлургия». -1989. -456 с.

ГРАФИК подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю и консультантам	Примечание
Анализ имеющейся литературы по теме исследования	январь 2022 г. - май 2022 г.	
Изучить особенности формирование фазового состава и строения поверхностных слоев алюминиевых сплавов в зависимости от режимов плазменно-электролитического оксидирование	сентябрь 2022 г. – декабрь 2022 г.	
Результаты исследования и их обсуждения	январь 2023 г. – декабрь 2023 г.	

Подписи
консультантов и нормоконтролёра на законченную магистерскую диссертацию с
указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименование разделов	Консультанты, (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Нормоконтролёр	Магистр техн. наук, ассистент кафедры «МНиИФ» Етиш Т.Е.		

Научный руководитель



Смагулов Д.У.

Задание принял к исполнению магистрант



Қыдырмолла М.Қ.

Дата

« ____ » _____ 2024 г

ОТЗЫВ

НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ

на магистерскую диссертацию

(наименование вида работы)

Қыдырмолла Мағжан Қайратұлы

(Ф.И.О. обучающегося)

7М07103 – Материаловедение и технология новых материалов

(шифр и наименование ОП)

Тема: Влияние состава электролита на структуру и свойства
поверхностного слоя алюминиевых сплавов при плазменно-
электролитической обработке

Магистерская диссертация Қыдырмолла М.Қ. выполнена на актуальную научно-прикладную тему по специальности 7М07103-«Материаловедение и технология новых материалов».

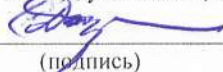
Объектом изучения является широко применяемые на практике образцы промышленных алюминиевых сплавов. Было исследовано влияние химического состава электролита и режимов электролитно-плазменной обработки на структуру и электрофизические свойства поверхностного слоя алюминиевых сплавов. Полученные результаты представляет интерес с точки зрения получения тонких, прочных и износостойких наноструктурных покрытий на поверхностном слое изделий.

Магистерская диссертация представляет собой законченную исследовательскую работу и считаю, что она заслуживает высокую оценку 95 % (отлично), а ее автор магистрант Қыдырмолла М.Қ. - заслуживает присуждения ему степени магистра по специальности «Материаловедение и технология новых материалов».

Научный руководитель

Д.Т.Н., профессор

(должность, уч. степень, звание)



(подпись)

Д.У.Смагулов

« ____ » _____ 2024 г.

о проверке на наличие неавторизованных заимствований (плагиата)

Автор: Қыдырмолла Мағжан Қайратұлы

Соавтор (если имеется):

Тип работы: Магистерская диссертация

Название работы: Влияние состава электролита на структуру и свойства поверхностного слоя алюминиевых сплавов при плазменно-электролитической обработке

Научный руководитель: Смагулов Даулетхан Уялович

Коэффициент Подобия 1: 1

Коэффициент Подобия 2: 0

Микропробелы: 0

Знаки из здругих алфавитов: 5

Интервалы: 0

Белые Знаки: 0

После проверки Отчета Подобия было сделано следующее заключение:

☒ Заимствования, выявленные в работе, является законным и не является плагиатом. Уровень подобия не превышает допустимого предела. Таким образом работа независима и принимается.

☐ Заимствование не является плагиатом, но превышено пороговое значение уровня подобия. Таким образом работа возвращается на доработку.

☐ Выявлены заимствования и плагиат или преднамеренные текстовые искажения (манипуляции), как предполагаемые попытки укрытия плагиата, которые делают работу противоречащей требованиям приложения 5 приказа 595 МОН РК, закону об авторских и смежных правах РК, а также кодексу этики и процедурам. Таким образом работа не принимается.

☐ Обоснование:

Дата

16.01.2024



Заведующий кафедрой

Кудайбергенов К.К.

РЕЦЕНЗИЯ

на магистерскую диссертацию
(наименование вида работы)

Қыдырмолла Мағжан Қайратұлы
(Ф.И.О. обучающегося)

7М07103 – «Материаловедение и технология новых материалов»
(шифр и наименование ОП)

На тему: Влияние состава электролита на структуру и свойства поверхностного
слоя алюминиевых сплавов при плазменно-электролитической обработке.

Выполнено:

- а) графическая часть на _____ листах
б) пояснительная записка на _____ страницах

ЗАМЕЧАНИЯ К РАБОТЕ

Структура работы состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и обсуждения, заключения и списка использованной литературы. Такой способ структурирования распространён в научной практике и является удобным для восприятия.

Во введении сформулированы цели и задачи, описан объект исследования, указаны теоретические и методологические способы изучения предмета работы, а также разъяснены причины актуальности рассматриваемой темы. Первая часть посвящена литературному обзору. Вторая часть описывает выбор материалов и методы исследования. Третья часть описывает полученные характеристики образцов алюминиевых сплавов: изменения напряжения с течением заданных параметров времени, морфология и химический состав, свойства фотолюминесценций, и содержит выводы по проделанной работе.

Оценка работы

К преимуществам оцениваемой магистерской диссертации можно отнести понятную логику построения текста, использование зарубежной тематической литературы, упор на экспериментальные методы исследования. Среди недостатков отмечены грамматические неточности, опечатки, а также не совсем корректные с научной точки зрения формулировки определений.

В целом рассматриваемая дипломная работа представляет собой комплексную, законченную исследовательскую работу и считаю, что она заслуживает высокую оценку 90% (отлично), а ее автор магистрант Қыдырмолла М.Қ. - заслуживает присуждения ему степени магистра по ОП «Материаловедение и технология новых материалов».

Рецензент

доктор PhD, ассоциированный профессор

Зав. лаб. «Нанобиотехнологии»

(должность, уч. степень, звание)

Досжанов Е.О.

(подпись)

«__» _____ 2024 г.

АНДАТПА

"Плазмалық-электролиттік өңдеу кезінде электролит құрамының алюминий қорытпаларының беткі қабатының құрылысы мен қасиеттеріне әсері" магистрлік диссертациясы электролит химиялық құрамының плазмалық-электролиттік әсер ету әдісімен өңделген алюминий қорытпаларының беткі қабатының негізгі параметрлеріне әсерін терең талдау болып табылады. Зерттеу технологиялық процестерді оңтайландыру және материалдың функционалдық қасиеттерін жақсарту мақсатында электролит құрамы мен металл беті арасындағы өзара әрекеттесу механизмдерін ашуға бағытталған.

Жұмыста электролиттердің ZnO қосылысы қолданылады, бұл әртүрлі химиялық компоненттердің беткі қабаттың құрылымына әсерін жан-жақты талдауға мүмкіндік береді. Зерттеу әдістеріне микроскопия, рентгендік талдау, механикалық қасиеттерді өлшеу және үлгілердің химиялық құрамдас бөлігін талдау жатады.

Эксперименттік деректер металл жабынының қалыптасу процестеріне, соның ішінде кристалдық құрылымдағы, беттік морфологиядағы және механикалық қасиеттердегі өзгерістерге маңызды түсініктер береді. Зерттеу нәтижелерін алюминий қорытпаларын өңдеу параметрлерін оңтайландыру үшін өнеркәсіптік технологияларда қолдануға болады, бұл олардың жоғары механикалық және коррозиялық өнімділікті қажет ететін салаларда қолданылуын көрсетеді.

Алынған тұжырымдар металдарды өңдеу әдістерін жетілдіруге ұмтылатын инженерлер мен ғылыми зерттеушілер үшін, сондай-ақ өнеркәсіптік және ғылыми салаларда жақсартылған функционалдық қасиеттері бар жаңа материалдарды әзірлеумен айналысатындар үшін маңызды болады.

АННОТАЦИЯ

Исследование "Влияние состава электролита на структуру и свойства поверхностного слоя алюминиевых сплавов при плазменно-электролитической обработке" нацелено на раскрытие влияния химического состава электролита на формирование структуры и свойств поверхностного слоя алюминиевых сплавов в процессе плазменно-электролитической обработки. Данное исследование представляет актуальную проблему в области поверхностной обработки металлов, так как она непосредственно влияет на функциональные характеристики материалов.

Методы анализа включают в себя использование ZnO электролита с измененным химическим составом при проведении плазменно-электролитической обработки алюминиевых сплавов. Исследование ориентировано на изучение морфологии поверхности, микроструктуры и механических свойств обработанных образцов. Анализ полученных данных позволяет выявить оптимальные условия обработки для достижения желаемых характеристик поверхностного слоя.

Результаты исследования могут быть применимы в промышленности для улучшения технологических процессов обработки алюминиевых сплавов с целью повышения их прочности, коррозионной стойкости и других ключевых свойств. Понимание влияния состава электролита на формирование структуры поверхностного слоя сплавов предоставляет базу для разработки эффективных методов улучшения качества и функциональности алюминиевых материалов в различных применениях, от авиации до современных технологий.

ANNOTATION

The study "The effect of electrolyte composition on the structure and properties of the surface layer of aluminum alloys during plasma electrolytic treatment" is aimed at revealing the influence of the chemical composition of the electrolyte on the formation of the structure and properties of the surface layer of aluminum alloys during plasma electrolytic treatment. This study presents an urgent problem in the field of surface treatment of metals, as it directly affects the functional characteristics of materials.

The analysis methods include the use of a *ZnO* electrolyte with a modified chemical composition during plasma electrolytic treatment of aluminum alloys. The study focuses on the study of surface morphology, microstructure and mechanical properties of the treated samples. The analysis of the data obtained allows us to identify the optimal processing conditions to achieve the desired characteristics of the surface layer.

The results of the study can be applied in industry to improve the technological processes of processing aluminum alloys in order to increase their strength, corrosion resistance and other key properties. Understanding the effect of electrolyte composition on the formation of the structure of the surface layer of alloys provides the basis for the development of effective methods to improve the quality and functionality of aluminum materials in various applications, from aviation to modern technologies.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	9
1. Литературный обзор.....	10
1.1. Анализ современного состояния	
плазменно-электролитических процессов	10
1.2. Механизм нанесения ПЭО-покрытия	13
1.3. Условия обработки, влияющие на процесс ПЭО	16
1.3.1. Воздействие электролитического тока	16
1.3.2. Воздействие электролитов	22
1.3.3. Воздействие добавок	27
1.3.4. Нанокompозитные покрытия	28
1.4. Основные признаки разряда ПЭО	29
1.4.1. Анализ спектров излучения, формируемого ПЭО	29
1.4.2. Характеристики электрического разряда	29
1.5. Влияние усталостной нагрузки.....	33
1.6. Остаточные напряжения.....	33
1.7. Влияние условий окружающей среды	35
1.8. Воздействия коррозий	35
1.9. Тепловые и оптические свойства	35
2. Методы и материалы	37
2.1. Приготовление образцов к исследованию.....	37
3. Результаты исследований.....	38
3.1. Морфология, химические и фазовые составы ПЭО покрытий	40
3.2. Свойства фотолюминесценций.....	55
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	57
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	58

ВВЕДЕНИЕ

Алюминий и его сплавы широко применяются в различных отраслях промышленности благодаря своей легкости, прочности и устойчивости к коррозии. Однако совершенствование их поверхностных свойств остается актуальной задачей для обеспечения долговечности и эффективности материалов в условиях современной технологической среды. В последние десятилетия плазменно-электролитическая обработка стала перспективным методом улучшения характеристик поверхностных слоев алюминиевых сплавов. Однако вопрос влияния состава электролита на результаты этого процесса остается недостаточно исследованным.

Цель настоящей магистерской диссертации заключается в глубоком анализе влияния химического состава электролита Na_2WO_4 и с добавлением 1 г/л ZnO на структуру и свойства поверхностного слоя алюминиевых сплавов АА5754 и АА1050 при плазменно-электролитической обработке. Этот метод обработки представляет собой перспективную технологию, позволяющую модифицировать металлические поверхности с высокой точностью, создавая тем самым новые возможности для улучшения механических и функциональных свойств материала.

Важность данного исследования обусловлена не только потребностью в повышении эффективности алюминиевых сплавов, но и необходимостью разработки экологически устойчивых технологических процессов. Плазменно-электролитическая обработка является относительно низкзатратным и экологически безопасным методом, что делает его привлекательным для применения в промышленности.

Диссертация структурирована следующим образом: первая глава посвящена обзору современных методов поверхностной обработки алюминиевых сплавов и роли, которую играет электролит в плазменных процессах. Вторая глава фокусируется на методологии исследования, включая выбор электролитов и параметров обработки. Третья глава представляет результаты исследования, включая анализ изменений в структуре и свойствах поверхностного слоя сплавов, выводы и определяет перспективы дальнейших исследований в данной области.

Ожидается, что результаты этой магистерской диссертации внесут вклад в понимание процессов плазменно-электролитической обработки алюминиевых сплавов, а также обеспечат основу для оптимизации технологических процессов и создания материалов с улучшенными функциональными характеристиками.

1. Литературный обзор.

1.1. Анализ современного состояния плазменно-электролитических процессов.

Плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) – это новый многообещающий метод электрохимической обработки поверхности, который позволяет создавать толстое, твердое и плотное керамическое покрытие на подложках из алюминия, титана, магния и других легких сплавов. Этот процесс также часто называют микродуговым оксидированием (МДО), плазмохимическим оксидированием (ПХО) или анодным окислением искровым разрядом. В ПЭО используются экологически чистые слабощелочные, а также кислые электролиты, в которых оксидные покрытия образуются под действием высоких электрических напряжений [1,2]. В ходе этого процесса толщина оксидных покрытий на подложке увеличивается в диапазоне от десятков до сотен микрон, что позволяет значительно улучшить коррозионную стойкость, износостойкость и термобарьерные свойства. Процесс нанесения покрытия ПЭО активно участвует в исследованиях в течение длительного периода и считается лучшим подходом для биомедицинских, электронных, аэрокосмических и автомобильных применений, чем другие традиционные процессы обработки поверхности [3].

Явление плазменного электролитического разряда было впервые обнаружено и описано Слугиновым [4], а позже этот процесс был дополнительно исследован Гюнтершульце и Бетцем в 1920 году как особенность разработки электролитических конденсаторов [5]. Эти явления были успешно изучены в начале 1970-х годов Брауном и его сотрудниками и использованы для создания керамических покрытий на подложках из алюминиевых сплавов в щелочных электролитах [6]. Они назвали этот подход анодно-искровым осаждением. С тех пор исследователи продолжили исследование этого процесса, и после существенных модификаций, внесенных между 1980 и 1990 годами, практическое применение стало возможным [7,8,9,10]. С появлением промышленного производства и совершенствованием технологии этот процесс получил название процесса нанесения покрытия ПЭО. В настоящее время этот процесс коммерчески разработан и практикуется такими компаниями, как Keronite в Соединенном Королевстве; Innovent, Cermanod, Meotec в Германии; и биоинженерные компании, такие как Nobel Biocare в Швейцарии; Keystone Dental в США; и Nano Prime в Польше, и это лишь некоторые из них.

Формирование ПЭО-покрытий представляет собой сложный процесс, поскольку включает одновременно три операции: электрохимические реакции, плазмохимические реакции и реакции термодиффузии кислорода. Покрытия, полученные в результате этих реакций, обычно представляют собой

трехслойные структуры с пористым внешним слоем, плотным промежуточным слоем и тонким внутренним плотным слоем.

Для клапанных металлов и их сплавов было разработано множество подходов к нанесению покрытий. Примеры этих покрытий включают химическое конверсионное покрытие, анодирование, химическое и гальваническое покрытия, органическое покрытие, лазерную обработку поверхности, осаждение из пара (физического пара и химического пара) и термическое/холодное напыление [11]. В большинстве этих методов для создания покрытия на подложке используются токсичные или вредные химические вещества, и они требуют соответствующего ухода и контроля во время эксплуатации. Упомянутые выше процессы нанесения покрытий могут иметь некоторые ограничения по отношению к подложке или основному материалу, в основном вызванные низкими силами адгезии, расслоением поверхности покрытия, порами и ростом трещин, что приводит к потенциальному выходу оборудования из строя. Напротив, ПЭО менее сложен, поскольку в нем обычно используется неопасный и экологически чистый раствор для производства покрытий, и достигается максимальная эффективность оксидного покрытия при меньших затратах и более высоком сроке службы. Сравнение некоторых распространенных методов обработки поверхности, а также их ограничений показано на рисунке 1.



Рисунок 1 – Сравнение распространенных методов обработки поверхности, ограничение для клапанных металлов и сплавов [12].

Анодирование или анодное оксидирование – классический метод обработки поверхности вентильных металлов и их сплавов с целью образования защитного оксидного слоя [13]. В этом процессе между двумя

электродами в электролитическом растворе применяется однородное напряжение или ток для создания толстого оксидного слоя на металлической подложке анода. Анодирование впервые было использовано в промышленных масштабах в 1923 году для защиты гидросамолетов из алюминия от коррозии [14]. Процесс анодирования щавелевой кислотой был запатентован в 1923 году (в Японии) и использовался в основном в архитектурных целях. Процесс анодирования обычно проводится при низкой рабочей температуре и высокой плотности тока. Здесь структуру поверхности и химический состав поверхностной оксидной пленки можно изменить путем настройки таких параметров, как концентрация и состав электролита, электрические параметры и состав подложки.

Процесс ПЭО – это усовершенствованная версия метода анодирования, в которой используется более высокий потенциал для стимулирования химической, термической и плазменной реакции на подложке с целью формирования толстого и плотного керамического оксидного покрытия. Процесс ПЭО также позволяет формировать новые поверхности с различными цветами и текстурами, которые в конечном итоге обеспечивают повышенную износостойкость и коррозионную стойкость, термическую стабильность, диэлектрические свойства, лучшую биологическую активность и биосовместимость [1,15]. Более похожим на ПЭО процессом является твердое анодирование, поскольку оно обеспечивает более толстое и прочное покрытие, чем обычное анодирование. В таблице 1 суммированы некоторые основные различия между процессами ПЭО и жесткого анодирования (ЖА).

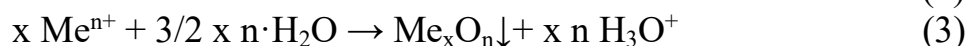
Таблица 1 – Основные различия между процессом ПЭО и жестким анодированием (ЖА) [12,16].

Параметры обработки поверхности	Различия
Напряжение и плотность электрического тока	Для ПЭО выше, чем для ЖА
Скорость нанесения покрытия	ПЭО быстрее, чем ЖА
Механизм процесса оксидирования	ПЭО включает плазменные реакции помимо обычных электрохимических реакций ЖА
Микроструктура	ПЭО имеет как кристаллические, так и аморфные пористые внешние слои, тогда как ЖА имеет только аморфный пористый слой.
Устойчивость к оксидированию и коррозии	Для ПЭО выше, чем для ЖА
Твердость	В ПЭО твердость выше, чем ЖА
Устойчивость к износу	ПЭО противостоит износу лучше, чем ЖА
Тепловая защита	Относительно выше для ПЭО, чем для ЖА
Электролит	Щелочная природа для ПЭО и кислая природа для ЖА.
Диэлектрическая прочность	Значение выше для ПЭО и ниже для ЖА.

1.2. Механизм нанесения ПЭО-покрытия.

В процессе ПЭО изменение режима тока между переменным током (АС), постоянным током (DC), униполярным и биполярным режимами тока может привести к существенно различным модификациям поверхности. Основные параметры, такие как плотность электрического тока, интенсивность электрического напряжения, частота колебаний импульсов и положительный/отрицательный рабочий цикл, влияют на процедуру ПЭО и полученные характеристики покрытия [17]. Более того, эти параметры также влияют на характеристики процесса ПЭО, такие как развитый пробой напряжения, локальное плавление и окисление подложки, процессы закалки и рекристаллизации и, в свою очередь, существенно влияют на микроструктуру и свойства покрытия. В процессе ПЭО используется широкий диапазон напряжений (от 95 В до 750 В), а также источник переменного или постоянного тока между катодом и анодом. При замыкании электрической цепи катод и анод подчиняются законам Фарадея и Ома. Здесь металлическая подложка действует как рабочий электрод (анод) наряду с противоэлектродом (катод, обычно выполненный из нержавеющей стали или графита) [18]. Оба электрода погружены в слабый щелочной электролит. Затем электроды подключаются к внешнему источнику электропитания, чтобы начать процесс нанесения покрытия. Во время процесса ПЭО на аноде происходят электрохимические реакции выделения кислорода и окисления металла (уравнения (1) и (2)). В процессе происходит анодное выделение кислорода из-за высокого электрического поля, и анионы кислорода (O^{2-}) мигрируют к аноду таким образом, что они образуют оксид металла с подложкой. В зависимости от подложки, состава электролита и химической активности это может привести либо к растворению поверхности, либо к образованию пленки анодного оксида (уравнение (3)). В то же время на поверхности катода происходит интенсивное выделение газообразного водорода (уравнение (4)) и восстановление катионов (уравнение (5)). Благодаря выделению газа и реакции разряда полученное покрытие может быть более пористым по сравнению с оксидной пленкой, полученной в процессе жесткого анодирования.

Общими уравнениями, используемыми в процессе ПЭО, являются [19,20,21]:



где М обозначает металлический материал, на котором должен быть выполнен ПЭО, n - количество перенесенных электронов, e^- электрон, а Cat - катион.

Снежко и др. [22] сообщили, что фарадеевский процесс связан с обычным твердым анодированием, но были обстоятельства, при которых нефарадеевские явления наблюдались одновременно с реакциями разряда. Позже было подчеркнуто, что в процессе ПЭО также участвуют нефарадеевские процессы, такие как термическая дезинтеграция воды. Помимо этих двух процессов, настоящее исследование ПЭО в основном сосредоточено на двух аспектах. В первом аспекте проводятся исследования, направленные на лучшее понимание основ процесса ПЭО, таких как реакции электрического разряда, выделение газа [22] и акустическая эмиссия [23,24]. Второй аспект связан с различными свойствами покрытий, такими как стойкость к коррозии и окислению [25,26,27,28], характеристики износостойкости покрытия [29,30], фотокаталитическая эффективность [31,32,33], биологическая активность [34,35] и устойчивость к тепловому удару [36,37]. Все эти аспекты важны для формируемого покрытия. Общими механизмами, которые имеют место во время процесса ПЭО, являются (а) образование оксидного слоя на границе между металлом и электролитом, (б) увеличение разности потенциалов на двух сторонах слоя диэлектрического оксида и (в) разрушение слоя диэлектрического оксида [38]. В начале процесса окисления происходит первоначальное утолщение оксидного слоя наружу, за которым следует утолщение оксидного слоя внутрь [39]. Этот процесс проиллюстрирован на рисунке 2.



Рисунок 2 – Принципиальная схема, объясняющая формирование покрытия ПЭО на подложке из Al 1060 [40].

Полученный оксидный слой часто приводит к более жесткой и кристаллической структуре, поскольку электрические разряды выделяют значительное количество тепла, что приводит к увеличению кристаллизации вокруг оксидного слоя [41]. Покрытия, подвергнутые ПЭО, имеют высокий уровень пористости, но относительно более износостойкие, чем

анодированные покрытия [41]. Диэлектрический пробой происходит между тонким оксидным слоем у основания глубокой поры в покрытии. В процессе ПЭО более высокое напряжение и переменный ток приводят к интенсивным искрам из-за микродуговых разрядов, которые приводят к образованию разрушающихся оксидных слоев.

Существуют некоторые существенные различия в характеристиках ПЭО по сравнению с процессом анодирования. Слой, образованный в результате анодирования, имеет относительно однородную форму, а толщина полученного оксидного слоя невелика из-за низкой электропроводности оксидного слоя. Образовавшийся слой пассивирует металлическую поверхность в процессе анодирования и ограничивает ее дальнейший рост (рис. 3: этапы I–II). С другой стороны, в процессе ПЭО более высокие напряжения вызывают интенсивное искрение из-за дуг микроразряда, которые разрушают оксидный слой (рис. 3: этапы I–III). В выпускных каналах возникают высокие температуры и давления, которые создают сложные процедуры фазового превращения, приводящие к образованию компактного, толстого и твердого слоя, обладающего стойкостью к истиранию и коррозии. Несмотря на то, что слои ПЭО имеют сравнительно более высокую пористость, они могут эффективно защищать основной металл от коррозии, поскольку поры, образованные разрядом, впоследствии могут быть залечены расплавленными оксидами из-за высокой локальной температуры в области каналов плазменного разряда. Следовательно, ПЭО-покрытия непроницаемы для агрессивных сред.

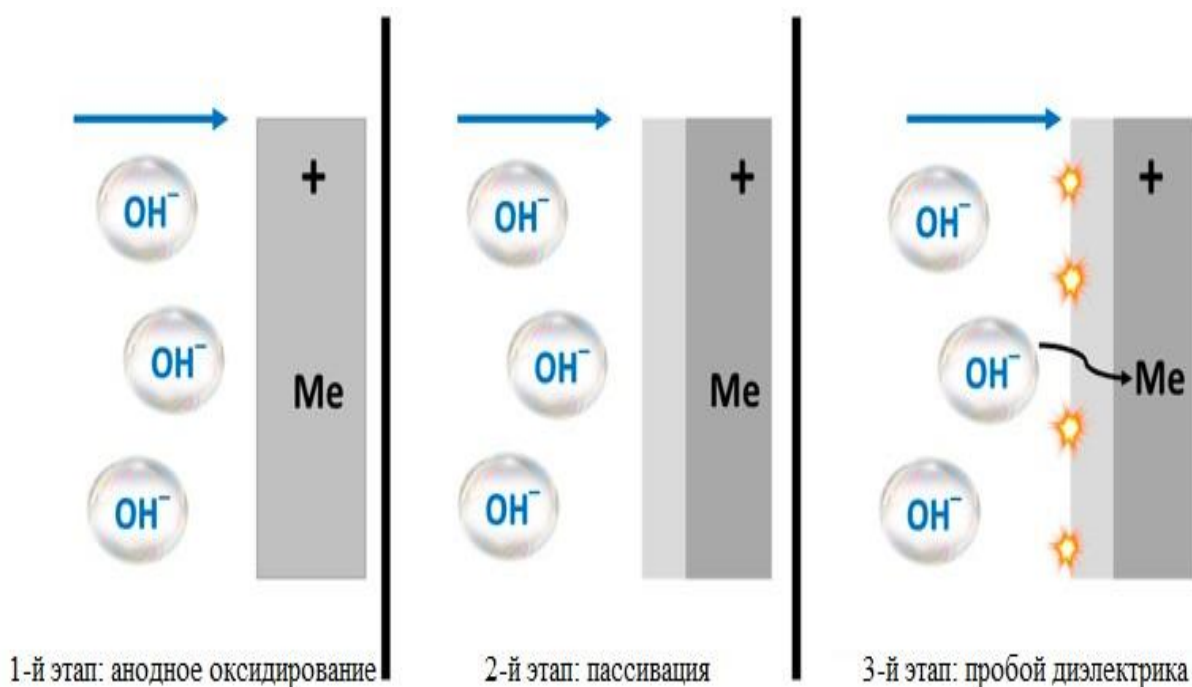


Рисунок 3 – Принципиальная схема, объясняющая основные этапы формирования оксидного слоя в процессе анодирования и ПЭО [38].

На процесс ПЭО влияют различные параметры, такие как природа материала подложки, компоненты электролита, плотность тока, тип тока, напряжение, частота, рабочий цикл, добавки, включенные частицы, время нанесения покрытия и рабочая температура [3,42,43,44,45,46,47,48,49,50,51]. Хотя этот процесс широко используется для таких материалов, как алюминий и его сплавы [50,52,53,54,55], а также магний и его сплавы [56,57,58,59,60], в центре внимания более поздних исследований ПЭО-покрытий находятся другие клапанные металлы, такие как титан [61,62,63,64,65], тантал [66,67,68,69,70], цирконий [71,72,73,74,75], и ниобий и все их различные сплавы [76,77,78,79,80]. Более того, также сообщалось о значительных работах по модификации цинка методом ПЭО [81,82,83,84]. Помимо вышеупомянутых материалов, было проведено несколько исследований с другими менее распространенными металлами, такими как гафний [85], бериллий [86] и латунь [87].

1.3. Условия обработки, влияющие на процесс ПЭО.

В процессе нанесения покрытия на качество покрытия влияют различные параметры, такие как состав электролита, материал подложки, время процесса, напряжение и тип тока, т. е. переменный или постоянный. В дополнение к вышеупомянутым параметрам существуют и другие факторы, влияющие на покрытие, такие как образующиеся пузырьки газа, развитие мягких плазменных разрядов на более поздних стадиях процесса, испускаемое электромагнитное излучение, которое также известно, как явление гальванолюминесценции, температура плазмы, быстрое движение дисперсных частиц в электролит при приложении электрического поля, которое также известно, как электрофорез, и энергия, потребляемая в ходе процесса [2]. Морфология, микроструктура и фазовые составляющие ПЭО-покрытия в итоге определяют эксплуатационные характеристики покрытия.

1.3.1. Воздействие электрического тока.

Тип мощности, используемой в процессе ПЭО, влияет на морфологию получаемого покрытия, структуру покрытия, скорость увеличения толщины покрытия, твердость покрытия и величину пористости [88]. Как упоминалось ранее, в процессе ПЭО могут использоваться различные режимы электрического тока: постоянный и переменный, с однополярным и биполярным током для конкретных применений. Хотя постоянный ток может использоваться для нанесения покрытий в процессе ПЭО, процесс становится более эффективным при использовании переменного тока. Постоянный ток более полезен в приложениях, где требуются пористые и тонкие покрытия [89]. Кроме того, режим постоянного тока поддерживает получение покрытий, в

которых скорость образования слоя оксидного роста относительно ниже, что приводит к получению структур с более высокой пористостью. Этот режим тока обеспечивает меньший контроль и меньшие настраиваемые характеристики разряда, но если используется импульсный режим постоянного тока, то это позволит лучше контролировать продолжительность разряда и, возможно, снизить энергопотребление [90,91]. Применение постоянного тока также относительно дешевле и удобнее, чем переменного. С другой стороны, преимущество использования режима переменного тока заключается в том, что он останавливает поляризацию электрода и помогает управлять процессом путем прерывания дуги [92]. Было замечено, что режимы биполярного импульсного тока позволяют получать более высокие и толстые покрытия с превосходной коррозионной стойкостью, поскольку это снижает эффект высокоинтенсивных плазменных разрядов, а также высокотемпературных скачков при использовании в процессе ПЭО [88,93].

Что касается режимов постоянного напряжения, Стоядинович и др. [94] исследовали его влияние на процесс ПЭО со сплавом циркония (*Zr*) в присутствии лимонной кислоты. Они использовали оптическую эмиссионную спектроскопию (ОЕМ) для характеристики микроразрядов вовремя ПЭО. В исследовании подчеркивалось, что оптимальный выбор экспериментальных параметров, таких как тип и объем электролита, играет важную роль в определении характеристик формируемого покрытия. Другие факторы, такие как температура и электронная плотность, позволили более детально понять процесс ПЭО, а также текущие механизмы. Чжао и др. [95] использовали постоянный ток для улучшения характеристик поверхности нескольких образцов сплавов *Al-Zn-Mg-Mn-Zr*. Этот процесс характеризовался образованием искр микроразряда на четырех различных стадиях. Было замечено, что на первой стадии происходило образование пассивирующей пленки под действием сильного электрического поля, тогда как на остальных трех стадиях пассивирующая пленка образовывалась под действием понижающего напряжения. Они обнаружили, что покрытие имело более толстый слой при меньшей плотности тока и с меньшим количеством внутренних дефектов. Напротив, высокая плотность тока оказывала вредное влияние на состав и свойства покрытия. Сова и др. [96] изучали влияние постоянного тока на покрытие ПЭО из чистого *Zr* в присутствии электролитов ацетата кальция и глицеролфосфата кальция. Процесс проводился при напряжении 200, 300 и 400 В. Было замечено, что при 200 В получается наиболее стойкое к коррозии покрытие без какой-либо пористой структуры. Этот тип покрытия был весьма предпочтителен для биомедицинских применений. При проведении процесса при 300 В и 400 В в результате получались покрытия с меньшей коррозионной стойкостью, что контрастирует с процессом при 200 В. Кроме того, было обнаружено, что толщина и шероховатость полученных покрытий увеличиваются с увеличением напряжения. Влияние компонентов электролита на характеристики

поверхности было незначительным. Было обнаружено, что стойкость циркония к точечной коррозии улучшилась после нанесения покрытий ПЭО независимо от применяемых параметров.

В другом исследовании Акбар и др. [97] проанализировали влияние рабочего цикла на толщину ПЭО-покрытия, работающего при однополярном питании постоянным током. Было замечено, что толщина покрытия уменьшается с увеличением рабочего цикла, и сделан вывод, что постоянный ток влияет на покрытие ПЭО различными способами, и могут быть проведены дальнейшие исследования для модификации покрытия.

Покрытия ПЭО были нанесены на различные металлические подложки различными электролитами в режиме переменного тока [23,98,99,100]. Наейни и др. [101] исследовали биосовместимый керамический слой из наночастиц TiO_2 и гидроксиапатита (ЖА), нанесенный на чистый титан (Ti) с использованием ПЭО-покрытия на основе переменного тока. В эксперименте в качестве анода использовался титановый образец, а в качестве катода - нержавеющая сталь. В экспериментах использовались пять различных типов электролитов с различной молярной концентрацией, как показано в таблице 2.

Таблица 2 – Состав и концентрация используемых электролитов [101].

Электролит	Композиция	Концентрация (М)
1	NaH_2PO_4	0.030
	$Ca(CH_3COO)_2$	0.020
2	NaH_2PO_4	0.020
	$Ca(CH_3COO)_2$	0.013
	NA_2 (ЭДТА)	0.120
3	$Ca(CH_3COO)_2$	0.055
	Na-Beta G	0.012
4	$Ca(H_2PO_4)_2$	0.020
	NA_2 (ЭДТА)	0.030
	$Ca(CH_3COO)_2$	0.028
5	$Ca(H_2PO_4)_2$	0.050
	NA_2 (ЭДТА)	0.045
	$Ca(CH_3COO)_2$	0.036

Среди всех электролитов было замечено, что электролит 4 обеспечивает самую высокую толщину покрытия. Более того, для всех электролитов после достижения пробивного напряжения это приводило к уменьшению толщины образца. Это можно объяснить тем фактом, что локальное выделение тепла во время процесса ПЭО и образование разряда повлияли на толщину образца [102]. Также было замечено, что образцы с покрытием из наночастиц ЖА подвергались меньшей коррозии, чем образцы с покрытием без наночастиц ЖА. Из полученных результатов этого исследования можно сделать вывод, что добавление наночастиц ЖА значительно улучшает свойства материала образцов титана. На рисунке 4 показано изменение толщины покрытия, получаемого для всех электролитов с постепенным увеличением времени.

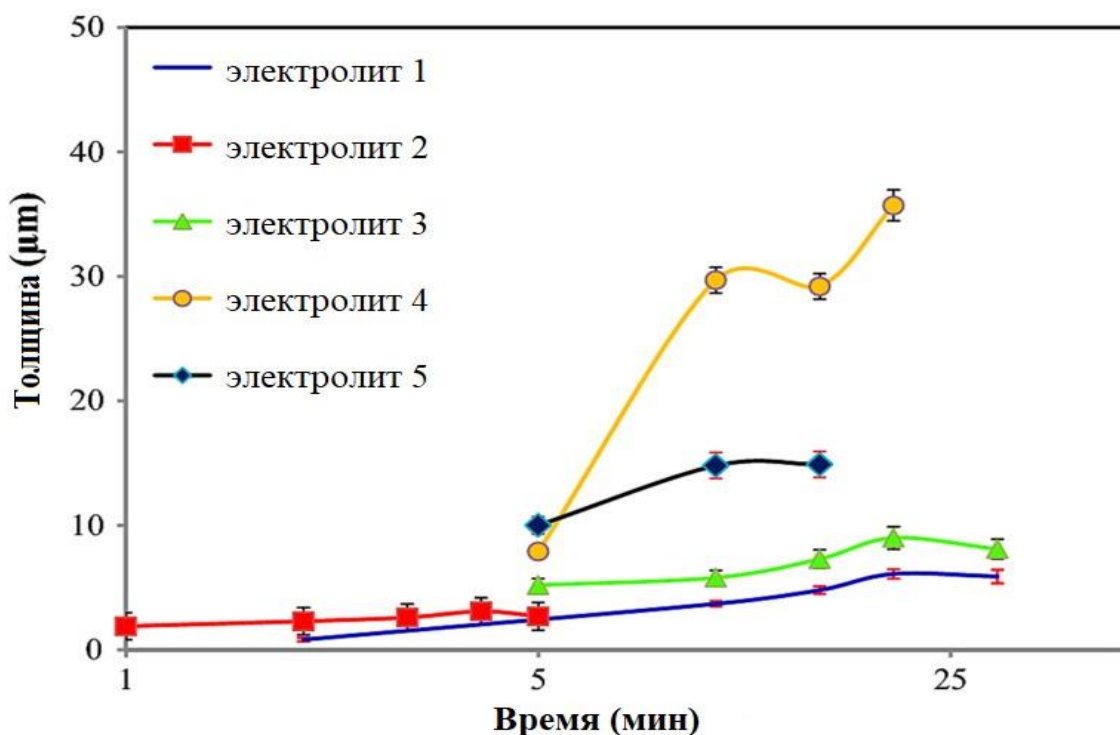


Рисунок 4 – Сравнение толщины покрытия, полученного из электролитов, с течением времени [101].

Во время процесса ПЭО, проводимого при переменном токе, было замечено, что при разрушении анода образуются поры. Эти поры восстанавливаются жидкими оксидами, образующимися во время соответствующего анодного импульса. Кроме того, электролит вблизи образца восстанавливается, и образующиеся новые оксидные слои становятся более однородными. Как правило, для процесса ПЭО используется синусоидальное переменное напряжение частотой 50–60 Гц в диапазоне 100–600 В [103].

Было предложено, чтобы ПЭО, выполняемое с помощью переменного тока, проходило следующие этапы [16,20,103]:

(а) На границе между металлом и электролитом в течение первого анодного полупериода образуется барьерный оксидный слой.

(б) Разность потенциалов на обеих сторонах оксидного слоя увеличивается с увеличением анодного полупериода.

(в) Когда диэлектрический слой разрушается, за этим следуют электрические искры. Во время разрушения на поверхность металла вводятся новые объемы электролита до тех пор, пока напряжение не станет достаточным для новых событий пробоя, что приведет к проникновению и расширению оксидных слоев.

(г) Релаксация металлического и оксидного слоев и частичное восстановление окисленных образцов происходят в течение катодных полупериодов.

(д) Образование зародышей и аннигиляция пузырьков газа во время процесса влияют на эволюцию оксидного слоя.

Эти механические этапы ПЭО, выполняемые в режиме переменного тока, отличаются от процесса анодирования, который уже завершен на этапе (а) и не идет дальше.

Чтобы понять важность характеристик напряжения и времени обработки, участвующих в процессе ПЭО, было проведено сравнение двух исследований (а) сплава *AJ62 Mg*, использующего режим биполярного тока, и (б) сплава *AM50 Mg*, работающего в режиме постоянного тока, как показано на рисунке 7 [12].

Сплавы *AJ* – это сплавы для литья под давлением на основе магния, обладающие оптимальной стойкостью к ползучести при более высоких температурах.

Сплавы *AM* содержат алюминий и марганец, обладают хорошей литейностью и используются в автомобильной промышленности для изготовления приборных панелей, рулевых колес и каркасов сидений. Были сформированы четыре последовательные стадии разряда, которые были уникальными для каждого из исследований. Стадия I: Эта стадия указывала на начальную фазу процесса ПЭО, когда происходят быстрые электрохимические реакции на зарождающейся оксидной пленке. Здесь напряжение пробоя все еще не было получено. Стадия II: во время этой стадии наблюдалось падение и понижение уровня напряжения, которое отличалось несколькими искрами разряда, быстро распространяющимися по всей площади поверхности образца. Это явление свидетельствовало о начале разрушения оксидного слоя наряду с повышением температуры в процессе, приводящим к плавлению металла подложки. Стадия III: во время этой стадии наблюдалось уменьшение скорости увеличения напряжения, которое отличалось большим количеством пронумерованных, но медленнее распространяющихся искр разряда. Стадия IV: во время этой стадии наблюдалось, что разница в скорости повышения напряжения была медленнее, чем на стадии III. Здесь интенсивные разряды формируются в виде сравнительно более значительных и продолжительных искр. В некоторых случаях эти интенсивные разряды могут привести к необратимому разрушению покрытий на стадии IV. На рисунке 5 показаны (а) выходное анодное напряжение (АН) и катодное напряжение (КН) в зависимости от времени обработки в процессе ПЭО сплава *AJ62 Mg*, использующего режим биполярного тока, и (б) зависимость напряжения от времени обработки сплава *AM50 Mg*, использующего режим постоянного тока.

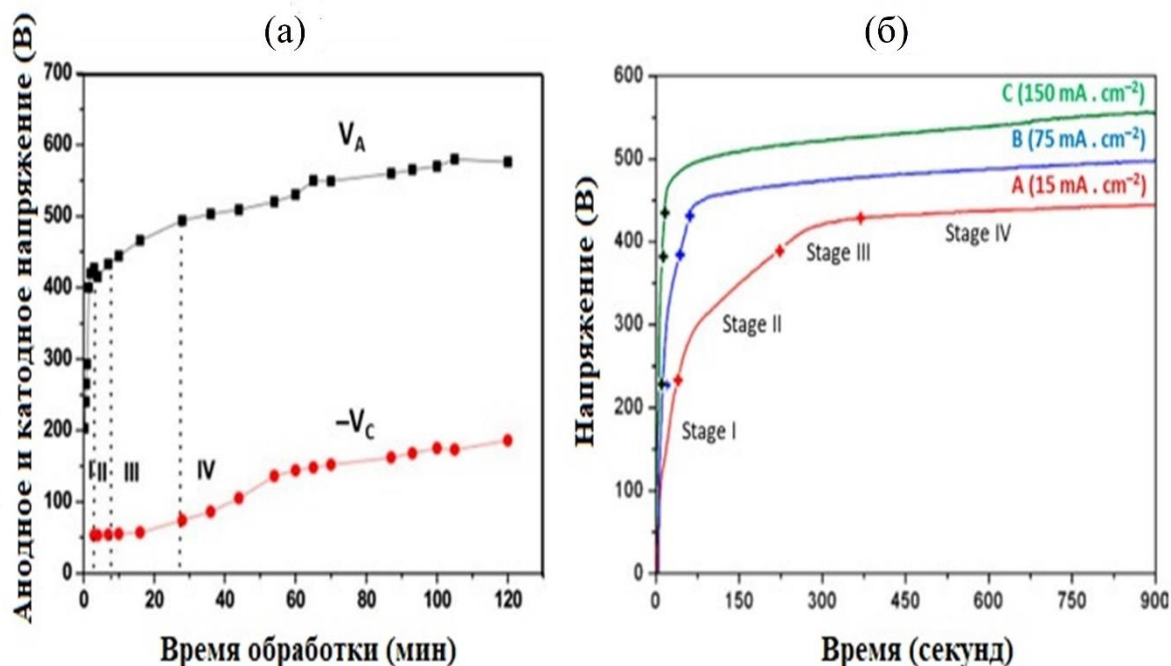


Рисунок 5 – Графики зависимости напряжения от времени для процесса ПЭО, относящиеся к (а) сплаву AJ62 Mg и (б) сплаву AM50 Mg [12].

В другом исследовании Манкузо и др. [104] исследовали последовательность изображений из видео с высокой частотой кадров покрытия ПЭО в режиме переменного тока, нанесенного на сплав 2214-Т6 Al, как показано на рисунке 6. Изображения были проанализированы на предмет частоты микроразрядов в зависимости от размера и цвета. На начальной стадии процесса на поверхности сплава наблюдается сильное выделение газа наряду с заметной люминесценцией. Это сопровождается случайными искрами, вспыхивающими по всей поверхности сплава, как показано на рисунке 6-а. Рисунок 6-б показывает увеличение частоты микроразрядов. На рисунке 6-в показано постепенное преобразование микроискр в микродуги. На рисунке 6-д показан весь режим микродуг. На рисунке 6-д показаны конечные стадии процесса ПЭО, приводящие к необратимому разрушению образовавшегося оксидного слоя.

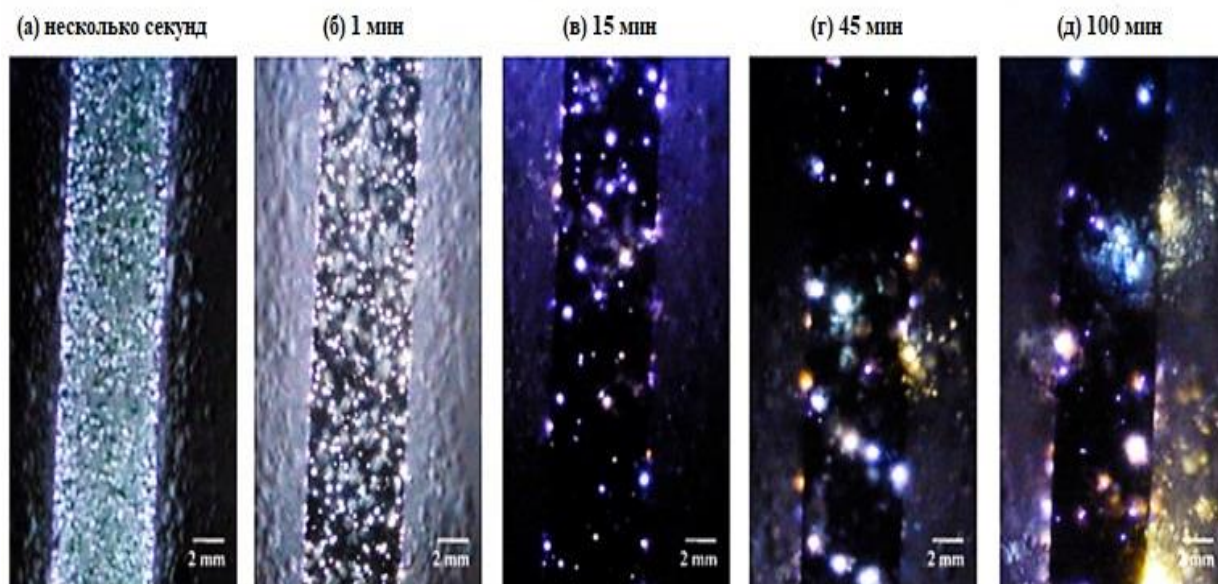


Рисунок 6 – Моментальные снимки во время нанесения ПЭО-покрытия, изображающие размер и цвет микроразрядов, образующихся при длительности (а) нескольких секунд, (б) 1 мин, (в) 15 мин, (г) 45 мин и (д) 100 мин [104].

1.3.2. Воздействие электролитов.

Состав, природа (сильная или слабая) и концентрация электролитов играют жизненно важную роль в определении покрытия, формируемого в процессе ПЭО. Как правило, электролиты, используемые в процессе ПЭО, являются щелочными и слабыми. Электролиты позволяют перемещаться электрическим зарядам, которые образуют цепь и могут соответствующим образом регулировать электропроводность [105]. Старение электролитов является существенным фактором процесса нанесения ПЭО-покрытий [106]. Кроме того, значения pH электролитов играют значительную роль в процессе ПЭО, которые могут влиять на микроструктуру и свойства получаемого покрытия.

Гасеми и др. [107] создали покрытия ПЭО на сплавах *AM50 Mg*, используя КОН в качестве электролита с различными добавками, такими как силикат, фосфат и алюминат, соответственно. Этот сплав широко используется в автомобилестроении, но его применение затруднено из-за низкой механической прочности и коррозионной стойкости. Из процесса ПЭО было замечено, что покрытие, полученное из силиката, имело наибольшую толщину покрытия около 8 мкм, а покрытие, полученное из алюмината, имело наименьшую толщину покрытия около 1 мкм. Кроме того, было обнаружено, что покрытия, полученные из этих электролитов, содержат различные фазовые составляющие. Кроме того, ПЭО-покрытие, полученное в электролитах с одинаковыми добавками, но разной концентрацией, может иметь различные

характеристики. Было доказано, что увеличение концентрации электролита обычно приводит к получению более толстых покрытий и влияет на пористость покрытия.

Ван и др. [40] выполнили процесс ПЭО на сплаве 1060 *Al* в присутствии трех электролитов (возможно, с разными значениями электропроводности), а именно силиката, фосфата и смеси силиката и фосфата. Этот сплав обладает превосходной электропроводностью, коррозионной стойкостью и широко используется в электротехнической и химической промышленности. Было замечено, что напряжение пробоя для силикатной системы составляло 240 В, фосфатной - 300 В, а для смешанных электролитов - 280 В. Самая быстрая и высокая толщина покрытия наблюдалась для силикатных, за ними следовали фосфатные и, наконец, система со смешанным электролитом. Было обнаружено, что электролиты влияют на шероховатость поверхности формируемых покрытий. Профиль поверхности, сформированный силикатным покрытием, демонстрировал максимальные колебания, за ним следовал фосфатный электролит, а затем смешанный электролит. На рисунке 7 показана морфология поверхности, а также распределение элементов в ПЭО-покрытии, полученном с помощью трех электролитов. Все поверхности, покрытые ПЭО, были заполнены структурами в форме блинов, а отдельные блины имели крошечную пору в центре, которая была тесно связана с выделением газа и разрядом плазмы. Далее, из рисунка 7-а можно наблюдать, что поверхность ПЭО-покрытия, полученного из силикатного электролита, в дополнение к блинчатым структурам, также обладала большим количеством рыхлых узловатых выступов, которые были однородно распределены вокруг блинов. На рисунке 7-б показано, что в фосфатном электролите блинчатые структуры с закрытыми центрами были основной особенностью покрытия, хотя вокруг блинов было распределено немного пор. На рисунке 7-в показано, что в смешанном электролите блинчатые структуры были основной особенностью покрытия. Однако пор было относительно меньше по сравнению с покрытием, образованным фосфатным электролитом. Вокруг блинчиков наблюдалось несколько зернистых модулей, но их форма и размер были меньше, чем у тех, которые образуются при использовании силикатного электролита. Можно сделать вывод, что тип электролитов играет жизненно важную роль в морфологии поверхности и шероховатости покрытия, формируемого ПЭО-покрытиями.

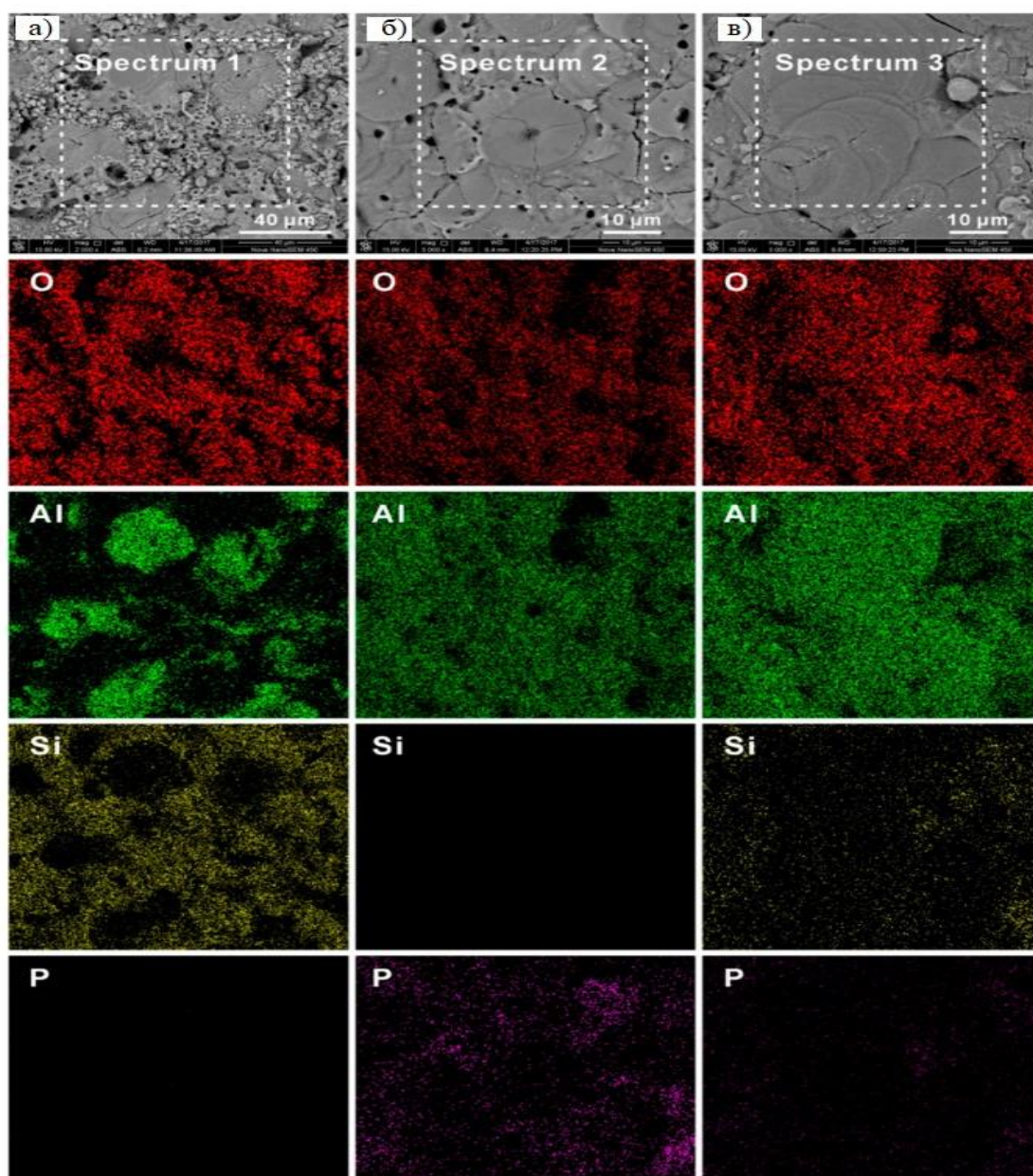


Рисунок 7 – Изображение морфологии поверхности и распределения элементов для ПЭО-покрытия, полученного с помощью (а) силикатного электролита, (б) фосфатного электролита и (в) смешанного электролита из силиката и фосфата [40].

Спектры EDS на рисунке 8 показали, что для (а) *Si*-покрытия содержание *Si* в % было относительно выше. Однако для (б) *P*-покрытия содержание *P* в % было незначительным. Кроме того, для покрытия со смешанным электролитом (с) содержание как *Si*, так и *P* в % было очень небольшим. Распределение элемента О было сравнительно равномерным для всех трех типов покрытий.

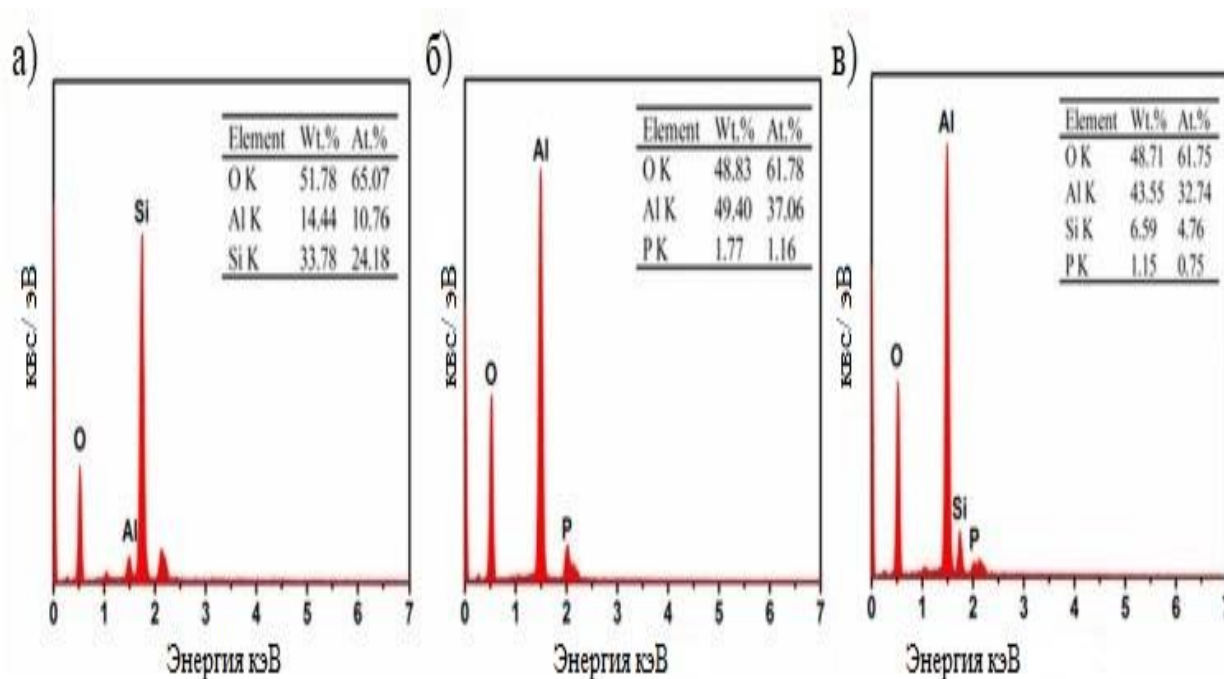


Рисунок 8 – Спектры EDS для (а) *Si*-покрытия, (б) *P*-покрытия и (в) смешанного покрытия методом погружения [40].

Шин и др. [108] исследовали влияние двух различных электролитов на покрытие *Ti* методом ПЭО. Образец был разработан для биомедицинских исследований. В качестве электролитов использовались пирофосфат калия ($K_4P_2O_7$) и трифосфат калия (K_3PO_4), оба из которых безвредны для организма человека. Оба электролита имеют одинаковый pH. Эксперименты с нанесением ПЭО-покрытий проводились при комнатной температуре для изучения роли шероховатости поверхности и состава оксидных пленок на титане. Покрытие было использовано для дальнейшего изучения тенденции образования биомиметического апатита в моделируемой жидкости организма (SBF). На изображениях СЭМ (рис. 9) было обнаружено, что $K_4P_2O_7$ образует кратероподобные структуры микропор, что приводит к повышению шероховатости поверхности. Поверхность с меньшим размером пор способствовала более легкому образованию слоя апатита. Рентгенологическое исследование из того же источника показало, что $K_4P_2O_7$ продуцирует больше анатазных фаз, что приводит к быстрому росту биомиметического апатита. Следовательно, можно сделать вывод, что $K_4P_2O_7$ был лучшим электролитом для нанесения ПЭО-покрытия на титан, относящегося к биомедицинским применениям.

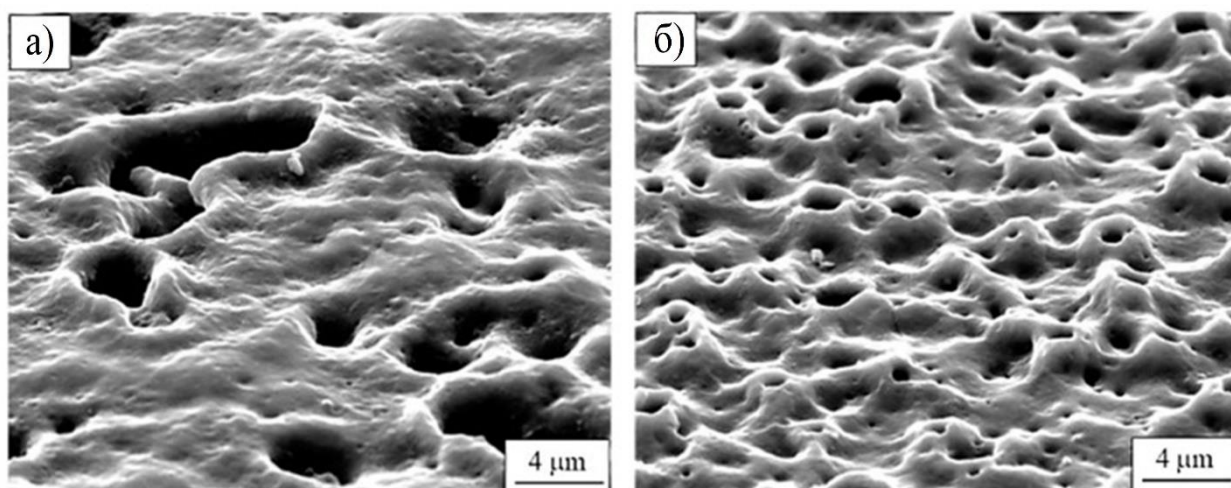


Рисунок 9 – СЭМ-изображения, полученные после процесса ПЭО на образце титана в присутствии (а) электролита K_3PO_4 и (б) электролита $K_4P_2O_7$ [108].

Оно и др. [109] проанализировали влияние концентрации электролита на сплавы *AZ31 Mg*, подвергнутые покрытию ПЭО. Электролитами, использованными в этом исследовании, были фосфат натрия, силикат натрия и алюминат натрия. В ходе исследования было замечено, что толщина и коррозионная стойкость пленок ПЭО, полученных для одного и того же источника электропитания, увеличивались с уменьшением объема электролита, несмотря на плотность тока среди всех электролитов. Во-вторых, для всех электролитов было отмечено, что начальное напряжение пробоя линейно возрастало с логарифмом уменьшения объема электролита, независимо от плотности тока. В-третьих, химический состав пленок ПЭО был сходным и не зависел от объема электролита, плотности тока и времени реакции. Было обнаружено, что коррозионная стойкость пленок ПЭО увеличивается в зависимости от логарифма толщины пленки, независимо от типа электролита и условий реакции.

Луо и др. [61] исследовали влияние концентрации электролита на сплав *Ti-6Al-4V*, подвергающийся процессу ПЭО. Электролитами, использованными в этом исследовании, были $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$, ЭДТА и $NaOH$. Из эксперимента было замечено, что параметры концентрации электролита оказывают незначительное влияние на фазовый состав получаемого покрытия. Было обнаружено, что порядок иерархии параметров концентрации электролита на эффективность покрытий составляет:

(а) Коррозионная стойкость покрытия: ЭДТА > $NaOH$ > $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ > $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$;

(б) Прочность сцепления покрытия: $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ > $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ > $NaOH$ > ЭДТА.

Наконец, в других экспериментах было подробно исследовано влияние электролитов на ПЭО-покрытия, такое как способность к инъекции

электронов, улучшение адгезионной прочности и термодинамической стабильности [110,111,112].

1.3.3. Воздействие добавок.

Чжао и др. [113] исследовали влияние различных количеств добавок оксида графена (*GO*) (1, 2 и 3 г/л *GO*) на сплав *AZ31 Mg* в электролитах $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ и *KOH*, подвергнутый покрытию ПЭО. Было обнаружено, что во всех ПЭО-покрытиях добавление добавок *GO* уменьшило количество микропор. Электрохимические исследования показали, что добавление добавок *GO* повысило коррозионную стойкость ПЭО-покрытия. Два грамма *GO* в электролитах на литр обеспечивают максимально равномерное покрытие, максимальный объем углерода и максимальную коррозионную стойкость по сравнению с другими электролитами. Было отмечено, что содержание электролитов выше 2 г/л вызывает увеличение числа микропор наряду со снижением однородности микроструктуры покрытия. Это привело к снижению коррозионной стойкости покрытия [113].

В другом исследовании Ли и соавт. [114] изучали влияние фосфатных добавок на магний–литиевый сплав (*Mg-Li*) с помощью процесса нанесения покрытия ПЭО. Причиной выбора сплава *Mg-Li* было то, что он имеет широкий спектр применений в различных областях и подвержен коррозии. В этом исследовании были рассмотрены два различных вида электролитов. Первый электролит, использованный в этом исследовании, был приготовлен из раствора Na_2SiO_3 , *KOH* и *KF* в дистиллированной воде. Второй электролит был приготовлен из Na_2SiO_3 , *KOH* и *KF* в дистиллированной воде в присутствии фосфатной добавки $(NaPO_3)_6$. В исследовании подчеркивается, что добавление фосфатной добавки способствовало однородной морфологии покрытия с большей толщиной, твердостью, смачиваемостью и меньшим количеством дефектов микроструктуры покрытия. Было замечено, что коррозионная стойкость покрытия улучшилась при введении фосфатной добавки. Было отмечено, что покрытие В может задержать начало локальной коррозии и обеспечить долговременную защиту от коррозии на 300 ч. Эта хорошая защита от коррозии может стать прочной основой для разработки высокоэффективных ПЭО-покрытий на основе сплавов *Mg-Li* для использования в различных областях применения.

Джунджи и др. [115] исследовали влияние нескольких добавок на сплав *AZ31 Mg*, исследованный для процесса нанесения покрытия ПЭО в присутствии щелочного фосфата в качестве основного электролита. Три различные добавки, Na_2SiO_3 , $NaAlO_2$ и K_2ZrF_6 , были добавлены в одинаковых количествах (2,5 г/л) в базовый электролит отдельно. Последующий процесс ПЭО показал, что образец с базовым электролитом приводил к меньшему и обильному количеству искр на образце с покрытием. Искры, полученные в результате добавления добавок к электролиту, были относительно большими,

поскольку их конечные напряжения были больше. Более высокие разрядные искры от добавок были полезны, поскольку в разрядный канал поступало больше ионов и образовывалось большее количество оксидов. В ходе исследования было замечено, что базовый электролит придавал покрытию более шероховатую поверхность. С другой стороны, было обнаружено, что все образцы с добавками делают поверхность покрытия более гладкой. Было отмечено, что добавка K_2ZrF_6 обеспечивает более равномерное искрение и демонстрирует лучшую микроструктуру с меньшим количеством дефектов и толстым и однородным слоем покрытия по сравнению со всеми образцами. Кроме того, добавки K_2ZrF_6 показали лучшую коррозионную стойкость покрытия по сравнению с другими добавками.

1.3.4. Нанокompозитные покрытия.

Введение наночастиц является эффективным методом улучшения качества ПЭО-покрытий. Эти наночастицы, встроенные в структуру покрытия, позволяют ПЭО производить композитные покрытия. Хотя значительное количество внедренных наночастиц может проникать во внутренние фрагменты покрытия, большинство из них остаются диффузно распределенными вблизи внешнего слоя покрытия [116]. Следовательно, структура покрытия модифицируется. Встроенные наночастицы в структуру покрытия не только улучшают его коррозионные и трибологические характеристики, но и улучшают адгезию и твердость к подложке. Эти нанокompозитные покрытия используются в автомобильной, нефтехимической, биомедицинской, морской и электронной промышленности, и это лишь некоторые из них.

Арунелаяпан и соавт. [117] нанесли наночастицы $\alpha-Al_2O_3$ и $m-ZrO_2$ на сплав AA7075 Al в присутствии стеариновой и миристиновой кислот методом ПЭО, что привело к образованию нанокompозитных покрытий. Было обнаружено, что эти наночастицы увеличивают толщину, а также коррозионную стойкость покрытия. Было обнаружено, что добавление стеариновой и миристиновой кислот делает покрытие гидрофобным по своей природе и дополнительно повышает коррозионную стойкость.

Шарифи и др. [118] использовали обработку ПЭО чистого Ti путем включения наночастиц $\alpha-Al_2O_3$ вместе с нетоксичным ингибитором коррозии кетоконазолом для получения плотного нанокompозитного покрытия. Присутствие кетоконазола способствовало поглощению наночастиц, делало покрытие плотным и уменьшало его пористость. Было обнаружено, что нанокompозитное покрытие также обладает повышенной твердостью и износостойкостью.

Атапур и др. [119] исследовали влияние наночастиц церия (CeO_2) на сплав $AM50\ Mg$ для разработки ПЭО-покрытия на основе алюмината. Было замечено, что введение оксида церия уменьшает пористость и шероховатость

нанокompозитного покрытия. В будущем могут быть проведены исследования по функционализации наночастиц для получения более качественных покрытий.

1.4. Основные признаки разряда ПЭО.

1.4.1. Анализ спектров излучения, формируемого плазмой ПЭО.

Исследование природы плазмы является сложной задачей из-за ее временной фазы. Спектроскопические радиационные исследования показали, что средняя температура, при которой происходит процесс ПЭО, колеблется от 3000 до 15000 К [120,121,122,123]. Здесь плотности электронов обычно варьируются от 10^{21} до 10^{22} м⁻³ [85,122,123,124]. ПЭО-плазмы содержат различные группы, такие как подложка, само покрытие и используемый электролит [82,125,126,127]. Полные результаты о различных группах, существующих в плазме, зависят от состава подложки и электролита, а также от электрических условий, которые влияют на образование и природу плазмы. Из литературы было отмечено, что в плазме образуется сравнительно больший объем металлической подложки, и при охлаждении плазмы образуется первичный оксид покрытия. После охлаждения оксид металла конденсируется в жидкость, быстро перераспределяясь в микроструктуре покрытия.

1.4.2. Характеристики электрического разряда

Микроразряды, возникающие в процессе ПЭО, имеют время жизни порядка нескольких микросекунд, учитывая, что инкубационный период составляет от нескольких миллисекунд до микросекунд. Были проведены исследования, в которых спектральные разряды выделяются как объединенные данные многих отдельных разрядов.

Номин и др. [128] попытались понять отдельные локализованные каскады разрядов, образующиеся в процессе ПЭО на подложках из алюминия 6082, используя высокоскоростное устройство видеозахвата (скорость получения 180 000 кадров в секунду). В ходе эксперимента было замечено, что отдельные разряды происходили каскадами в определенном месте, и каждая последовательность включала десятки или сотни отдельных разрядов. Отдельные разряды были различимы благодаря уровню фоновой освещенности. Исследование показало, что последовательность разрядов происходила в определенном месте для толстого покрытия, как показано на рисунке 10-а. С другой стороны, для тонкого покрытия серия разрядов происходила в четырех разных местах (рисунок 10-б).

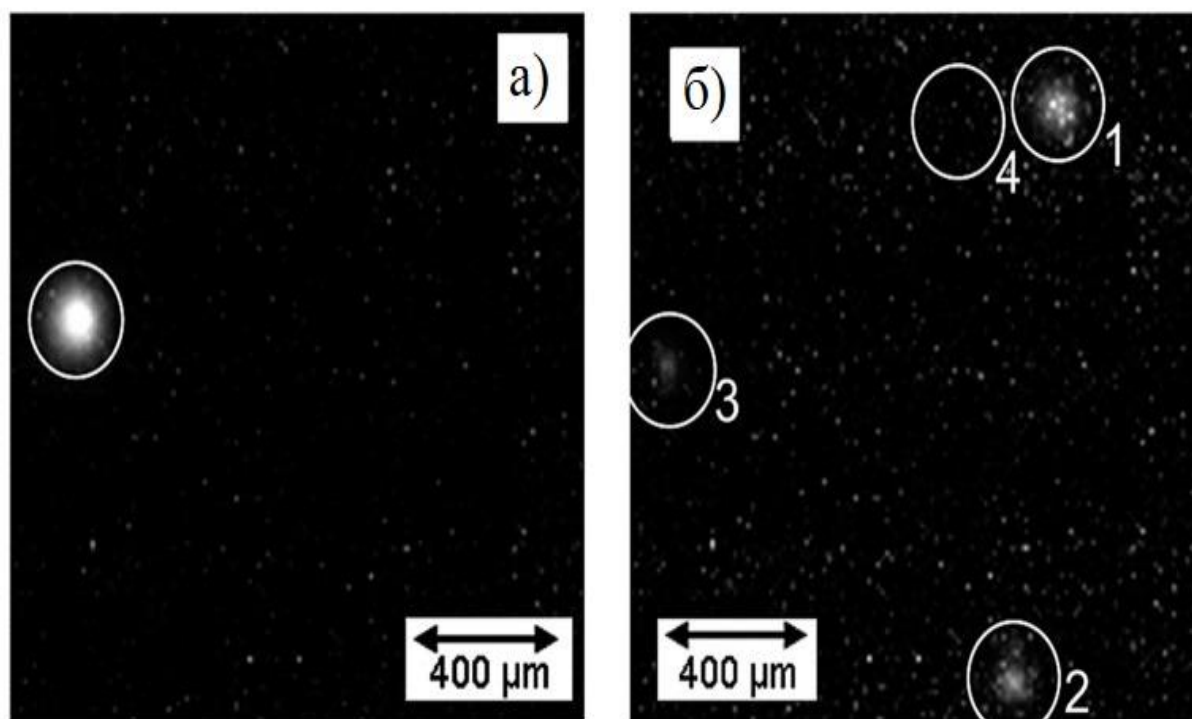


Рисунок 10 – Изображение разряда, полученное высокоскоростной камерой при нанесении на (а) толстое покрытие и (б) тонкое покрытие [128].

Далее было замечено, что в четко определенном месте покрытия происходил специфический каскад, и происходили последовательные события испускания света с одинаковыми радиусами вокруг одной и той же точки. По мере увеличения толщины покрытия большинство характеристик оставалось неизменным, за исключением того, что было отмечено, что излучение света имеет больший радиус и более высокую интенсивность при более толстых покрытиях. На рисунке 11 объясняется механизм одиночного разряда, происходящего в этом эксперименте.

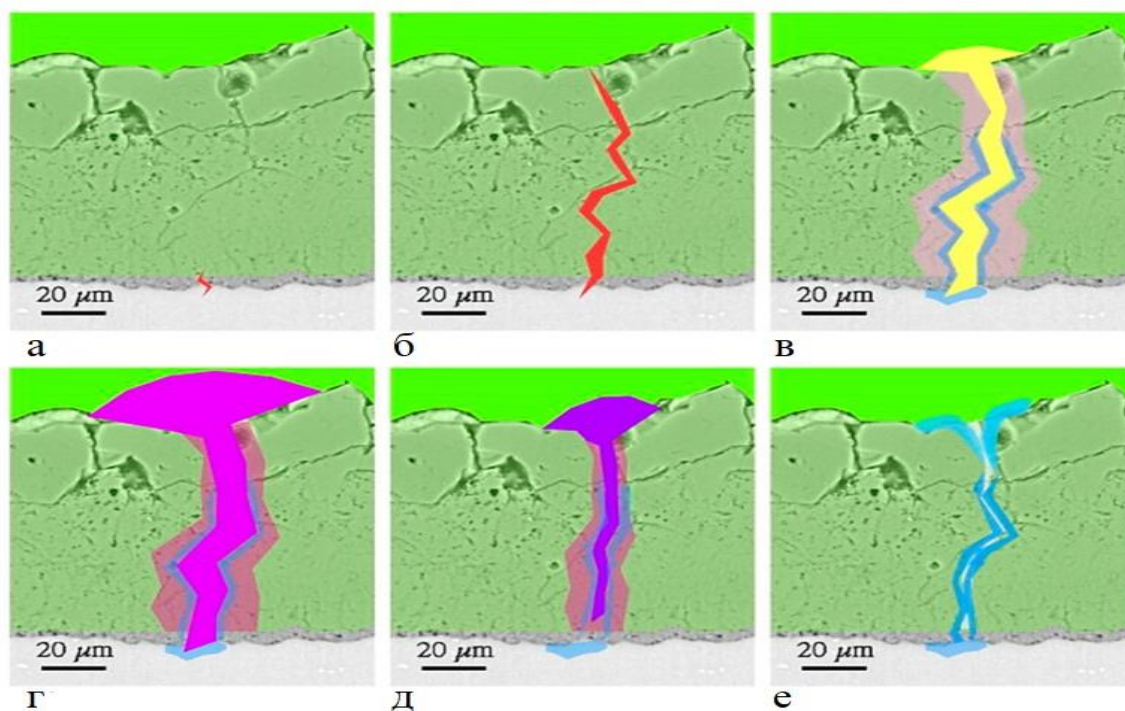


Рисунок 11 – Описание событий, происходящих во время одиночного разряда: (а) разрушение в начале, (б) образование плазменного канала через покрытие, (в) начало роста пузырьков и образования оксида, (г) увеличение пузырька и нагрев прилегающей области, (д) уменьшение площади пузырька из-за охлаждения и (е) последняя стадия, означающая закалку и удаление сжиженного оксида из выпускного канала [128].

Продолжительность каскада часто может быть слишком большой (около секунды), но в действительности во время процесса ПЭО, выполняемого переменным током, искровые разряды возникают только во время анодной части процесса ПЭО [129]. В это время напряжение превышает пороговый предел, который ограничивает продолжительность непрерывной цепи менее чем периодом полупериода, который составляет несколько миллисекунд.

Были проведены исследования для корреляции внешних условий характеристик электрического разряда и свойств получаемых покрытий [130,131,132]. Были проведены и другие исследования, чтобы соотнести энергию одиночных разрядов с энергией всего процесса ПЭО [128,133,134]. Было обнаружено, что помимо этих факторов важную роль в искровых разрядах играют физические факторы, такие как расстояние между электродами.

Ма и др. [135] провели эксперимент ПЭО на сплавах *AM50 Mg* в щелочном электролите с различными расстояниями между электродами и равномерными электрическими напряжениями. Схема проведения эксперимента показана на рисунке 12 ниже:

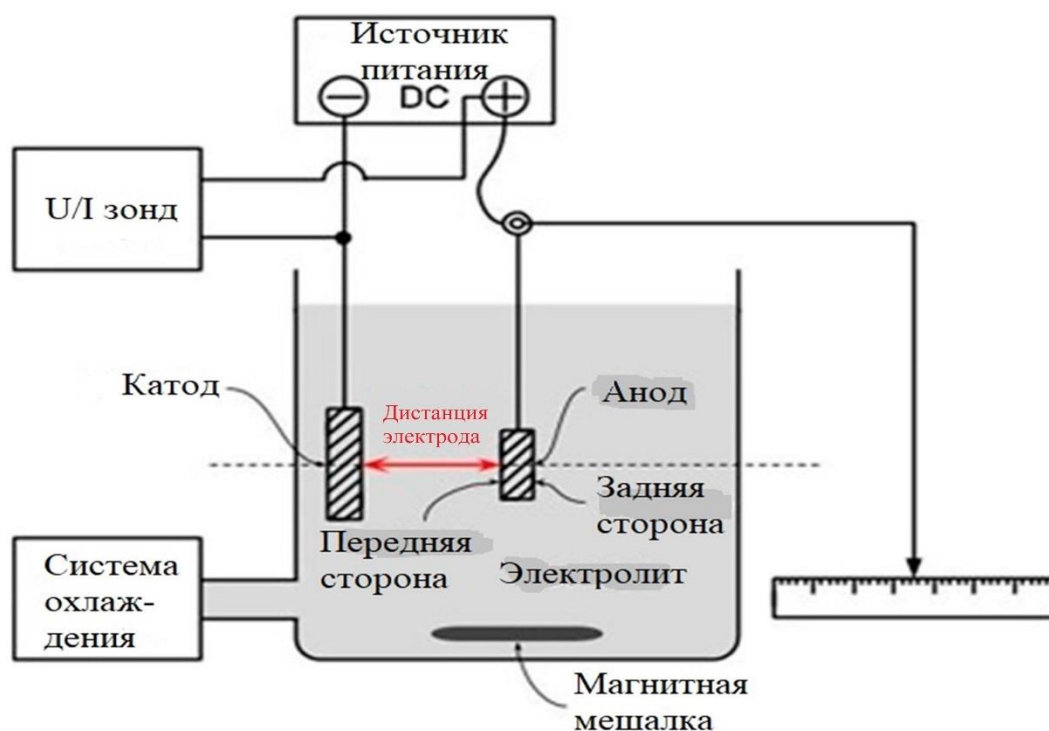


Рисунок 12 – Эскиз экспериментальной установки ПЭО с нержавеющей сталью в качестве катода и сплавом *AM50* в качестве анода [135].

Во время эксперимента катод и анод находились друг от друга на произвольных расстояниях 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, и 240 мм. Было замечено, что с увеличением расстояния между электродами наблюдалось нелинейное уменьшение средней плотности тока как на передней, так и на обратной стороне подложки, что подразумевает все более равномерное распределение тока, как показано на рисунке 13-а. Нанесенное покрытие толщиной от 10 до 40 мм имело шероховатую поверхность. В диапазоне от 60 до 80 мм полученные поверхности оказались гладкими. В диапазоне от 80 до 240 мм поверхности снова были шероховатыми, но с измененным внешним видом. Было даже замечено, что толщина покрытия нелинейно уменьшалась как на передней, так и на обратной стороне анода, как показано на рисунке 13-б. Толщина покрытия на лицевой стороне была относительно выше, чем на обратной, независимо от расстояния между электродами. Исследование также показало, что элементный состав покрытия, морфология поверхности и толщина зависят от расстояния между электродами, но не оказывают влияния на фазовый состав. Из эксперимента можно сделать вывод, что расстояние между электродами действительно играет значительную роль в процессе ПЭО.

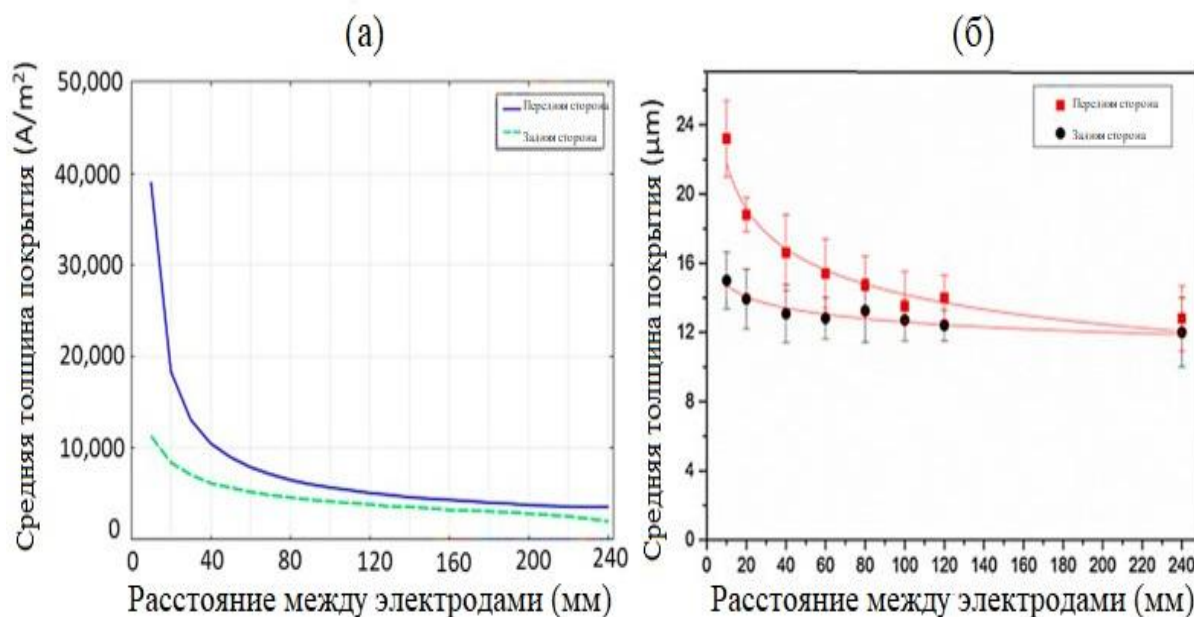


Рисунок 13 – Графики, показывающие (а) среднюю плотность тока на лицевой и оборотной сторонах подложки в зависимости от расстояния между электродами и (б) среднюю толщину получаемого покрытия в зависимости от расстояния между электродами, равного 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, и 240 мм как для лицевой, так и для оборотной сторон [135].

1.5. Влияние усталостной нагрузки.

На устойчивость к циклическим усталостным нагрузкам оказывали влияние эволюция трещин и начальный период роста трещин. Поскольку эти явления происходят на поверхности, крайне важно проанализировать, увеличат или уменьшат ПЭО-покрытия устойчивость к этим поверхностным изменениям. Коррозия также может влиять на эти процессы развития поверхности. В покрытиях из ПЭО часто возникают остаточные напряжения, которые по своей природе являются сжимающими и являются относительно низкими. Потеря сжимающих напряжений в самом металле привела бы к разрушению поверхности, что не является полезным. Следовательно, важна предварительная обработка поверхностей перед проведением процесса ПЭО.

Уинтер и соавт. [136] выполнили процесс нанесения покрытия ПЭО на сплав 6082 Al , чтобы понять среднюю чувствительность к напряжениям, влияющую на усталостную долговечность сплава. 6082 Al – сплав средней прочности с замечательной коррозионной стойкостью, который используется для транспортировки. Предыдущие исследования показали, что алюминиевые сплавы, обработанные ПЭО, демонстрируют низкие усталостные характеристики по сравнению со сплавами без покрытия. С увеличением толщины покрытия происходит дальнейшее снижение усталостных характеристик алюминиевого сплава с ПЭО покрытием. Снижение

усталостной прочности могло быть связано с пористой природой оксидной пленки, которая инициировала раннее распространение трещин. Для исследования усталостных характеристик сплава *Al* были использованы три различных коэффициента приложенной нагрузки (R), равные -1, 0,0 и 0,1 соответственно. Коэффициент приложенной нагрузки определяется как соотношение минимальной и максимальной нагрузок, учитываемых в процессе усталостного нагружения. В ходе эксперимента время процесса ПЭО было сокращено для получения тонкопленочного покрытия, которое уменьшило бы негативное влияние на усталостную прочность. Максимальное напряжение, которое может быть приложено к материалу в течение определенного количества циклов без разрушения, называется его усталостной прочностью. После завершения процесса наблюдалось значительное снижение усталостной прочности образцов, обработанных ПЭО, при всех трех соотношениях нагрузок. Было отмечено, что процесс ПЭО сводит к нулю влияние среднего напряжения на усталостную долговечность покрытия. Были отмечены другие исследования, в которых сообщалось о снижении усталостной долговечности для других сплавов *Al* и *Mg* [137,138,139]. Однако для процесса ПЭО, выполненного на сплаве *Ti6Al4V*, никаких изменений в усталостной долговечности не произошло [140]. После завершения процесса ПЭО в покрытии остались остаточные электролиты. Если этот остаточный электролит не смыть полностью, может начаться коррозия. Следовательно, при проведении процесса необходимо соблюдать максимальную осторожность и проверять каждый этап. С другой стороны, обработка ПЭО компании Keronite обеспечивает плотный и однородный оксидный слой с мелкозернистой микроструктурой, тем самым улучшая усталостные свойства материала.

1.6. Остаточные напряжения.

Покрытие, полученное в процессе ПЭО, многократно реструктурируется микроразрядами, следовательно, остаточные напряжения, образующиеся в процессе окисления, постоянно снижаются по величине. Кроме того, сравнительно низкая жесткость ПЭО-покрытий препятствует созданию высоких напряжений. Но в нескольких случаях, отмеченных в литературных исследованиях, сообщалось о высоких остаточных напряжениях [90,141]. Однако в этих результатах имеются различия. Эти высокие значения остаточных напряжений были получены из графиков дифракции рентгеновских лучей. Нанесение этого метода на ПЭО-покрытия является сложной работой, поскольку микроструктуры покрытия содержат зерна очень малого размера, содержат различные фазы, и существует вероятность существенной модификации микроструктуры покрытия. Чтобы преодолеть это ограничение, был использован новый метод, называемый измерением кривизны. С помощью этого метода было обнаружено, что общие уровни

напряжений в покрытиях ПЭО составляют приблизительно 50 МПа для *Al* и 150 МПа для *Mg* [142].

1.7. Влияние условий окружающей среды.

Различные факторы окружающей среды влияют на покрытия, получаемые методом ПЭО. Некоторые из них описаны ниже.

1.8. Воздействие коррозии.

ПЭО-покрытия в основном используются для улучшения коррозионной стойкости конкретных материалов [143,144,145]. Улучшение свойств коррозионной стойкости более значительно для сплавов *Mg*, поскольку они более подвержены коррозионному разрушению в отсутствие обработки поверхности [146,147]. Основное преимущество использования ПЭО-покрытий заключается в том, что они прочно прилипают к поверхности, в то время как другие покрытия обычно этого не делают. Коррозионная стойкость покрытий может быть улучшена путем настройки состава электролита таким образом, чтобы в покрытие можно было вводить посторонние частицы для повышения его эксплуатационных характеристик [41]. Также необходимо будет обеспечить, чтобы любые жидкости не попадали легко в покрытие, следовательно, необходимо использовать различные типы процессов поверхностной герметизации.

1.9. Тепловые и оптические свойства.

Среди исследователей возник значительный интерес к настройке тепловых и оптических свойств ПЭО-покрытий. Как правило, металлы, подвергающиеся процессу ПЭО, являются хорошими теплопроводниками, но структуры из металла и сплавов, покрытые ПЭО, обладают низкой теплопроводностью. Часто эти покрытия действуют как теплозащитные барьеры [148,149,150] из-за увеличения их толщины. Терморегулирующее покрытие – это традиционный метод поддержания температуры поверхности путем регулирования коэффициента поглощения излучения поверхностью покрытия. Существует, в основном, два вида терморегулирующих покрытий (а) покрытия с низким коэффициентом поглощения и (б) покрытия с высоким коэффициентом поглощения. Наблюдается, что покрытия ПЭО обладают высоким коэффициентом поглощения. Процесс ПЭО является многообещающей перспективой для разработки терморегулирующих покрытий.

Яо и др. [151] провели процесс ПЭО на сплаве *Ti6Al4V* в присутствии щелочного электролита. Покрытия обладали высокой излучательной способностью и низкой поглощающей способностью при оптимальных

рабочих параметрах. Поскольку ожидается, что разработанные покрытия будут работать в экстремальных условиях, они были подвергнуты испытаниям на термический удар. Поверхность покрытия до и после испытания на термический удар была практически одинаковой, а толщина покрытия существенно не изменилась. Однако размер пор покрытия немного увеличился из-за отслаивания (рис. 14), и произошло увеличение шероховатости поверхности покрытия. Полученное покрытие было термостойким и обладало хорошей адгезией к подложке. Кристаллизация покрытия немного улучшилась, и его излучательная способность и поглощающая способность практически не изменились.

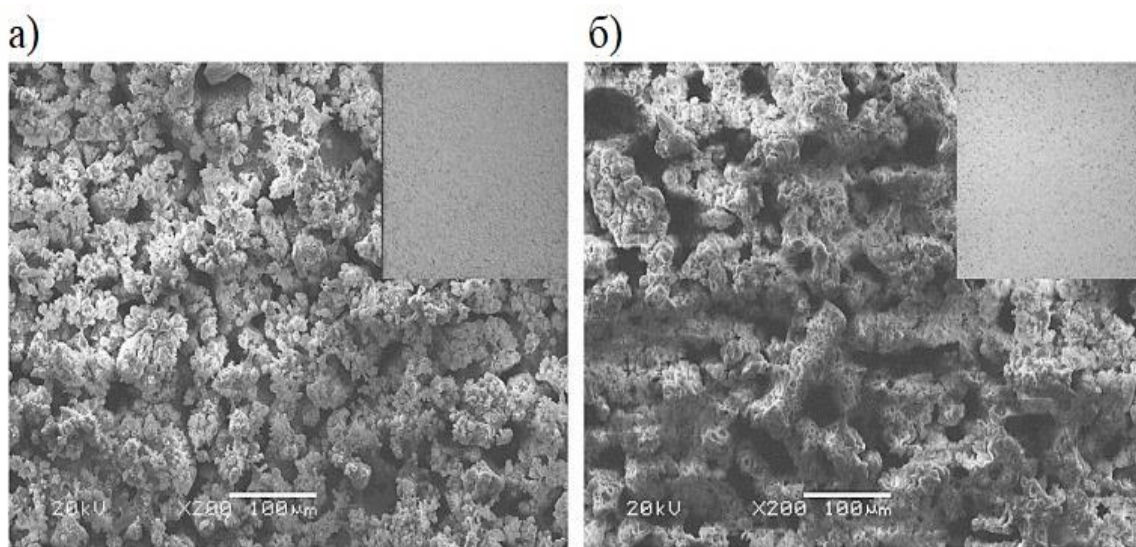


Рисунок 14 – СЭМ-микрофотография покрытия (а) перед испытанием на термический удар (б) после испытания на термический удар [151].

Дальнейший интерес направлен на настройку оптических свойств ПЭО-покрытия в соответствии с индивидуальными требованиями применения. Оптические свойства, относящиеся к поглощению в видимом спектре, представляют большой интерес, поскольку они определяют цвет поверхности с покрытием. В результате экспериментов с ПЭО были получены желтый [65], зеленый [152,153], серый [154], красный [155], синий [156], черный [157,158] и другие цвета покрытия. Было проведено исследование по изготовлению пористого и шероховатого керамического покрытия, которое могло бы отражать активные или пассивные инфракрасные лучи [159]. Ожидается, что в будущем будут проведены междисциплинарные исследования для получения высококачественных покрытий от ПЭО.

2. Методика исследований.

2.1. Приготовление образцов к исследованию.

Образцы алюминия марки АА1050 толщиной 0,25 мм, чистотой 99,5% и АА5754 толщиной 1 мм, чистотой 97,8% были вырезаны размером 30×15 мм и заклеены герметизирующей лентой, оставив только доступную активную поверхность размером 15×15 мм, доступный для электролита.

Процесс ПЭО проводили в электролизере, содержащем водный раствор $\approx 0,01M Na_2WO_4$ в качестве электролита без и с добавлением 1 г/л наночастиц ZnO . Во время ПЭО электролит циркулировал по системе камера-резервуар, и их температура поддерживалась на уровне $(20 \pm)^\circ C$. ПЭО проводился при постоянной плотности тока 450 mA/cm^2 в течение 5, 10 и 15 минут. После ПЭО образцы промывали в дистиллированной воде, чтобы предотвратить выпадение компонентов электролита в осадок, и сушили в потоке теплого воздуха.

Кристалличность и фазовый состав оксидных покрытий анализировали методом рентгеновской дифракции (XRD) с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV в геометрии Брэгга–Брентано с фильтрованным Ni излучением $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). Дифракционные данные были получены при угле рассеяния 2θ от 20° до 80° с шагом $0,020^\circ$ и скоростью сбора $2^\circ/\text{мин}$. Для дальнейшей характеристики морфологии полученных покрытий использовали атомно-силовой микроскоп (АСМ; Veeco Instruments, модель Dimension V: Veeco, Плейнвью, Нью-Йорк, США).

Сканирующий электронный микроскоп (SEM) JSM-6610 LV, оснащенный энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (EDS) Xplore 30 (Oxford Instruments), использовался для характеристики морфологии и химического состава сформированных оксидных покрытий.

Спектральные измерения PL проводились на спектрофлуорометре Horiba Jobin Yvon Fluorolog FL-3-22 (PL, Эдисон, Нью-Джерси, США) при комнатной температуре с лампой Хе мощностью 450 Вт в качестве источника возбуждающего света. Полученные спектры были скорректированы с учетом спектрального отклика измерительной системы и спектрального распределения лампы Хе.

3. Результаты и обсуждения.

Эволюция напряжения во время ПЭО сплавов АА1050 и АА5754 при постоянной плотности тока показана на рис. 15 и 16. Графики показывают изменение потенциала образцов во время процесса ПЭО при постоянном токе плотностью 450 мА/см^2 в электролите $0.01 \text{ М Na}_2\text{WO}_4$, содержащие без и с 1 г/л ZnO с наночастицами.

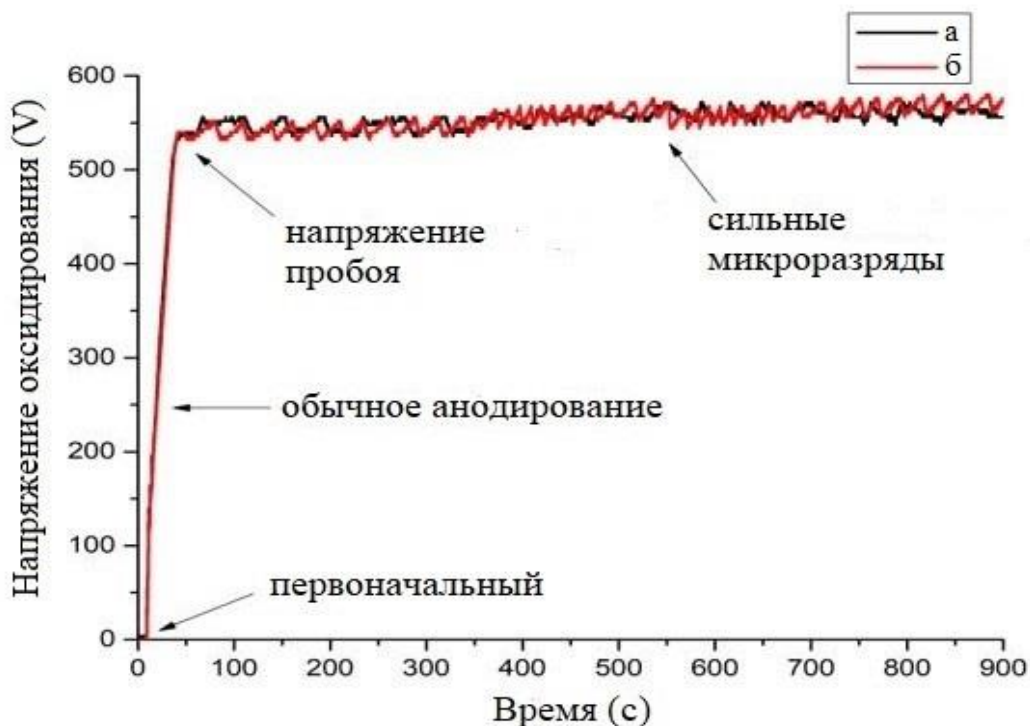


Рисунок 15 – Напряжение меняется с течением времени в процессе плазменно-электролитического оксидирования алюминиевой подложке АА1050 на 450 мА/см^2 (15 минут) в электролите, содержащем $0,01 \text{ М Na}_2\text{WO}_4$: а) без ZnO ; б) с добавлением 1 г/л ZnO .

В течение первых 50–60 секунд происходит быстрое увеличение напряжения анодирования, что указывает на быстрое электрохимическое формирование исходной оксидной пленки [162]. Как подробно обсуждалось ранее [163-165], происходит резкое и неожиданное повышение напряжения в течение короткого периода, за которым следует внезапное уменьшение наклона кривой V-T (напряжение-время). Это изменение наклона указывает на начало пробивного напряжения. Впоследствии происходит ряд микромасштабных явлений, включая удаление накали [166-167], выделение газа [166] и контактное искрение [168], которые являются уникальными компонентами процесса ПЭО [166].

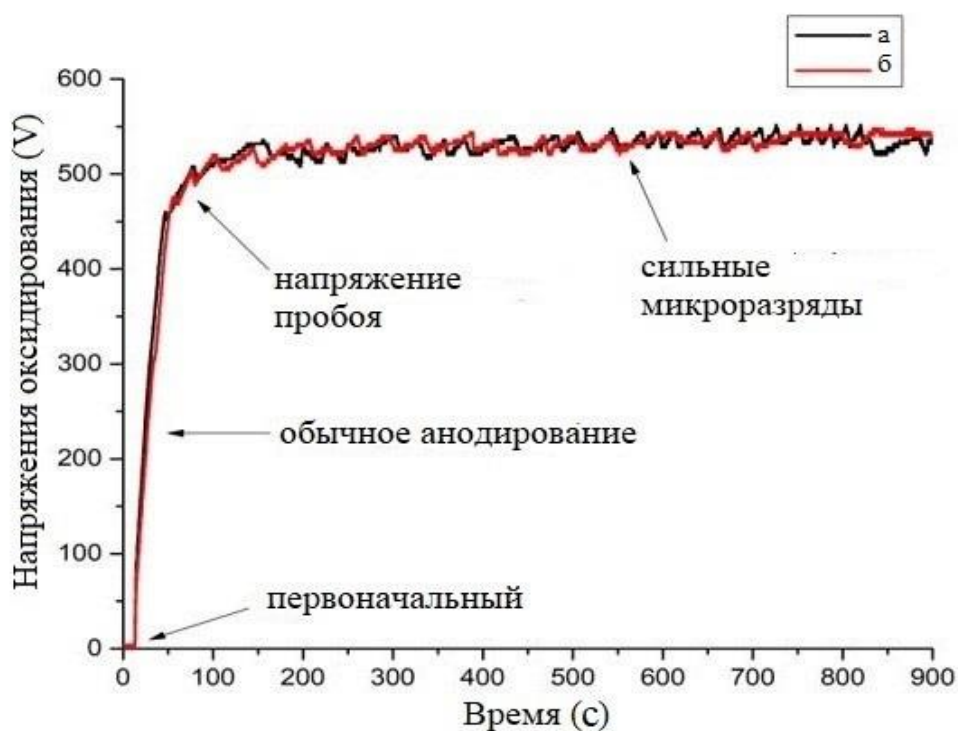


Рисунок 16 – Напряжение меняется с течением времени в процессе плазменно-электролитического оксидирования алюминиевой подложке AA5754 на 450 мА/см^2 (15 минут) в электролите, содержащем $0.01 \text{ M Na}_2\text{WO}_4$: а) без ZnO ; б) с добавлением 1 г/л ZnO .

Исходя из результатов, изображенных на рисунках, напряжение постепенно увеличивается и достигает плато в диапазоне от 500 В до 550 В. Добавление частиц ZnO существенно не изменяет траекторию кривых V-T.

На протяжении всей процедуры ПЭО наблюдается последовательная эволюция цвета, интенсивности и толщины микроразрядов. Эти микроразряды претерпевают трансформацию от слегка сине-белого оттенка к желтому и в конечном итоге переходят к оранжевому, сопровождающуюся увеличением интенсивности и уменьшением толщины [161].

Локализованные эффекты нагрева, вызванные специфическими процессами, происходящими в макро- и микродефектах внутри оксида (такими как заполненные электролитом трещины, микропоры и дефекты), ответственны за инициирование разрушения оксидных пленок [172]. Корреляция между предварительной обработкой поверхности и люминесценцией и разрушением при анодировании алюминия в $\sim 0,01 \text{ M Na}_2\text{WO}_4$ согласуется с более ранними результатами в области неорганических электролитов. В этих предыдущих исследованиях было обнаружено, что люминесценция связана с наличием дефектов в оксидных пленках, которые образовались из-за примесей, поступающих с поверхности [172,173].

3.1. Морфология, химический и фазовый составы ПЭО-покрытий.

Элементный состав поверхности ПЭО-покрытий был изучен методом дифракции рентгеновских лучей (XRD). Пример рентгеновского спектра для алюминия марки AA1050 показан на рисунке 17, а для AA5754 - на рисунке 18.

Образцы демонстрируют дифракционные пики, соответствующие α - Al_2O_3 , Al и WO_3 . Кроме того, в электролитах, содержащих наночастицы, был обнаружен незначительный дифракционный пик ZnO (рис. 17-б). Согласно литературным источникам [169,172], расплавленный оксид алюминия выбрасывается из выпускных каналов во время процесса ПЭО и подвергается воздействию электролита, подвергающегося быстрому затвердеванию, что приводит к образованию метастабильной фазы, известной как α - Al_2O_3 .

Кроме того, результаты дифракции, показанные на рисунках 17 и 18, подтверждают, что процесс ПЭО с участием вольфрамата индуцирует образование вольфрама, что согласуется с предыдущими результатами, о которых сообщалось в [170-172].

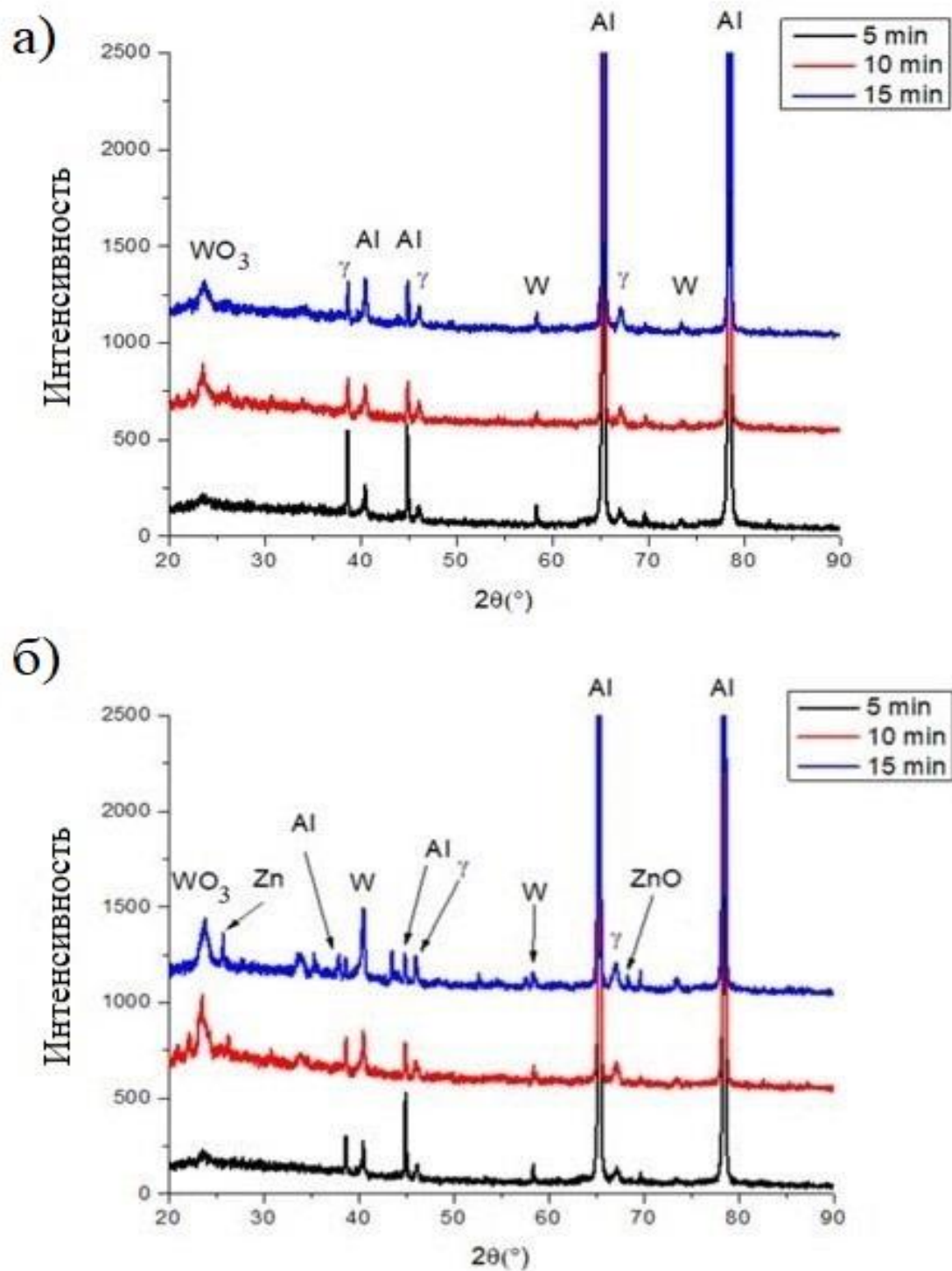


Рисунок 17 – (а) рентгенограммы оксидных покрытий на АА1050, содержащих 0,01M Na_2WO_4 , полученные при различном времени обработки ПЭО.

(б) Рентгенограммы оксидных покрытий на АА1050, содержащих 0,01M Na_2WO_4 с 1 г/л ZnO, полученные при различном времени обработки ПЭО.

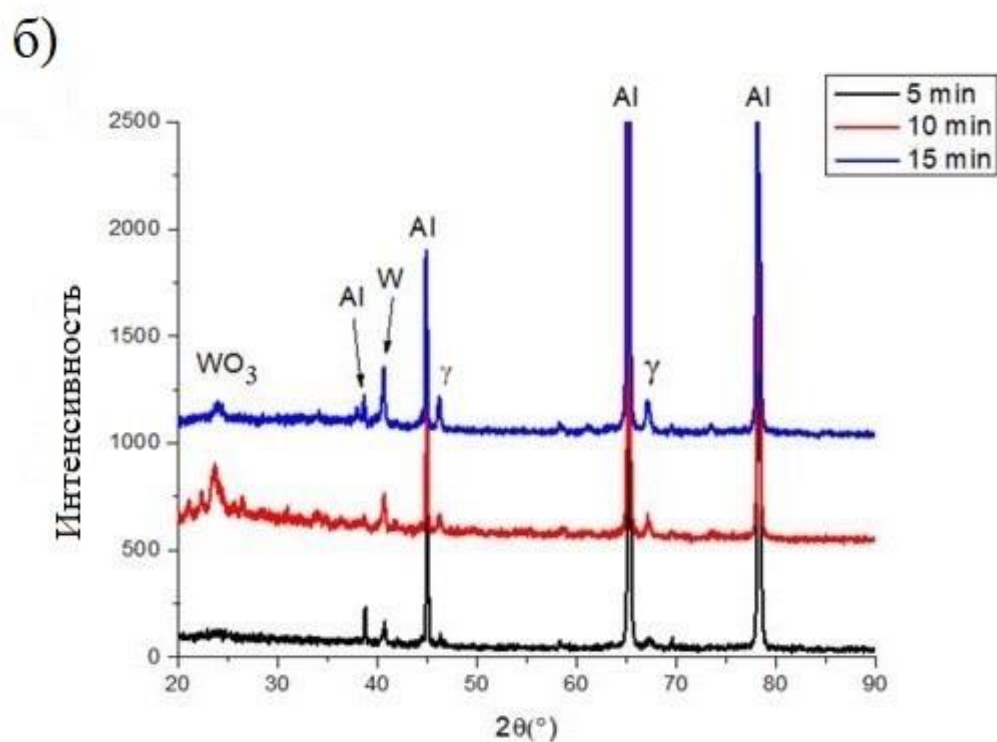
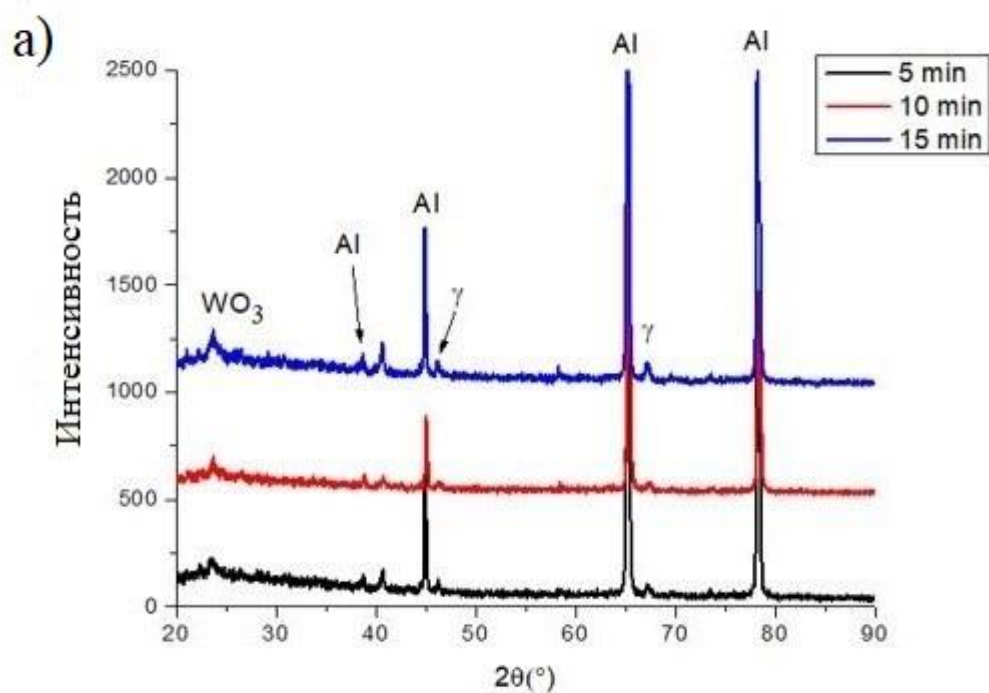


Рисунок 18 – (а) рентгенограммы оксидных покрытий на АА5754, содержащих $0,01M Na_2WO_4$ (3,29 г/л), полученные при различном времени обработки ПЭО.

(б) Рентгенограммы оксидных покрытий на АА5754, содержащих $0,01M Na_2WO_4$ (3,29 г/л) 1 г/л ZnO , полученные при различном времени обработки ПЭО.

Чтобы изучить морфологию поверхности и химический состав алюминиевых покрытий, полученных с помощью процесса ПЭО, был проведен анализ SEM/EDS. На рисунках 19 и 20 представлена изменяющаяся морфология поверхности ПЭО-покрытий при применяемых параметрах обработки, в то время как на рисунках 21, 22, 23 и 24 показаны виды поперечного сечения этих покрытий, сформированных в тех же условиях. Поверхность оксидных покрытий обнаруживает наличие пор различной формы и размера, а также областей, которые имеют вид расплава. Эти расплавленные участки образуются в результате быстрого охлаждения электролита, что является характеристикой, присущей самому процессу ПЭО.

СЭМ-микрофотографии на рисунках 19-20 иллюстрируют морфологию поверхности образцов, покрытых ПЭО. Как правило, покрытия демонстрируют множество пор и трещин, распределенных по всей поверхности. Основными элементами, наблюдаемыми в покрытиях, являются *Al*, *O* и *W*. Наличие коррозионных трещин может быть объяснено снятием напряжения с нативной пассивирующей пленки в результате образования продуктов коррозии внутри подложки [160]. Распределение элементов на поверхности ПЭО-покрытий было определено с помощью поверхностного анализа EDS, и соответствующие результаты представлены в таблице 1.

На поверхности всех образцов четко различимы две отдельные области: (а) значительная часть поверхности характеризуется кратерами, которые напоминают вулканоподобные микроструктуры, образовавшиеся в результате отдельных событий микроаряда, и (б) мелкозернистая структура, состоящая из мелких частиц [163, 172].

Изображения поверхности покрытия, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) в присутствии наночастиц *ZnO* в электролите, выявили отчетливую и обширную регулярную сеть светлых областей, соответствующую покрытию, украшенному частицами *ZnO*.

Изучение СЭМ-микрофотографий на рисунках 21 и 22 подтверждает, что покрытия, синтезированные в электролитах, содержащих наночастицы *ZnO*, демонстрируют меньшее количество трещин и открытых пор на своих поверхностях. Это наблюдение позволяет предположить, что эти поверхностные дефекты были частично заполнены наночастицами *ZnO*. Сравнение результатов EDS показало, что количество *Zn* увеличивалось в образцах при более длительном времени обработки ПЭО.

Таблица 3 – Процентное соотношения указанных химических элементов на поверхности образцов.

Элементы		Al	O	W	Zn	Mg
AA1050 Na_2WO_4	5 min	75,30	19,75	0,35	-	-
	10 min	71,79	26,14	0,70	-	-
	15 min	68,19	26,91	0,77	-	-
AA1050 $Na_2WO_4 + ZnO$	5 min	72,54	22,64	0,47	-	-
	10 min	65,71	30,88	1,09	0,05	-
	15 min	75,96	21,44	1,15	0,07	-
AA5754 Na_2WO_4	5 min	77,19	19,30	1,01	-	2,36
	10 min	71,51	24,47	0,85	-	2,24
	15 min	65,23	29,82	2,01	-	2,00
AA5754 $Na_2WO_4 + ZnO$	5 min	73,14	22,50	0,49	-	2,25
	10 min	66,35	27,85	1,13	0,04	2,13
	15 min	74,61	21,50	0,34	0,05	2,29

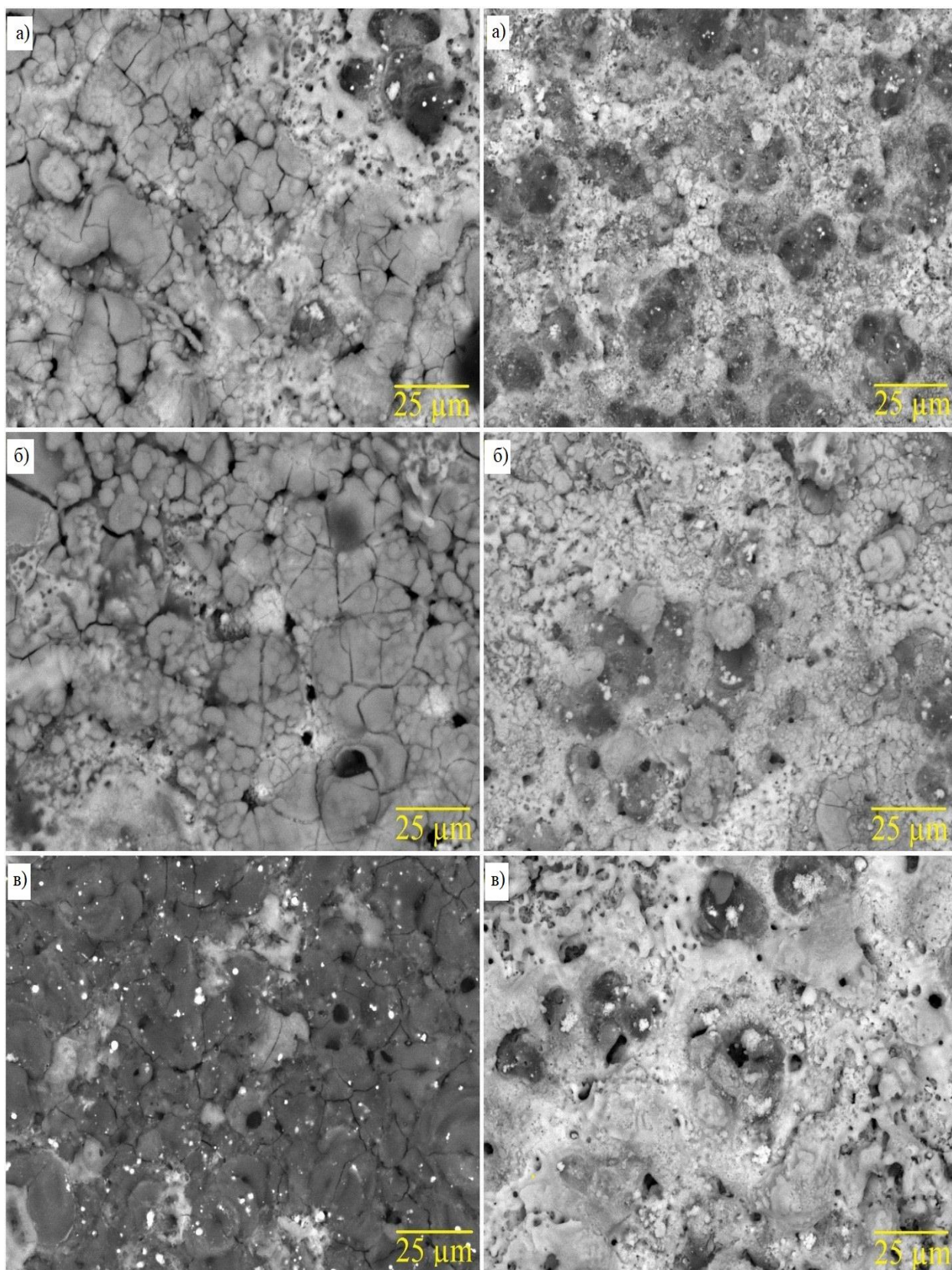


Рисунок 19 – СЭМ-микрофотографии покрытий, полученных в электролите с концентрацией $0,01M Na_2WO_4$ без (левая колонка) и с (правая колонка) добавлением ZnO после различной продолжительности процесса ПЭО алюминия марки AA1050: (а) 5 мин; (б) 10 мин; (в) 15 мин.

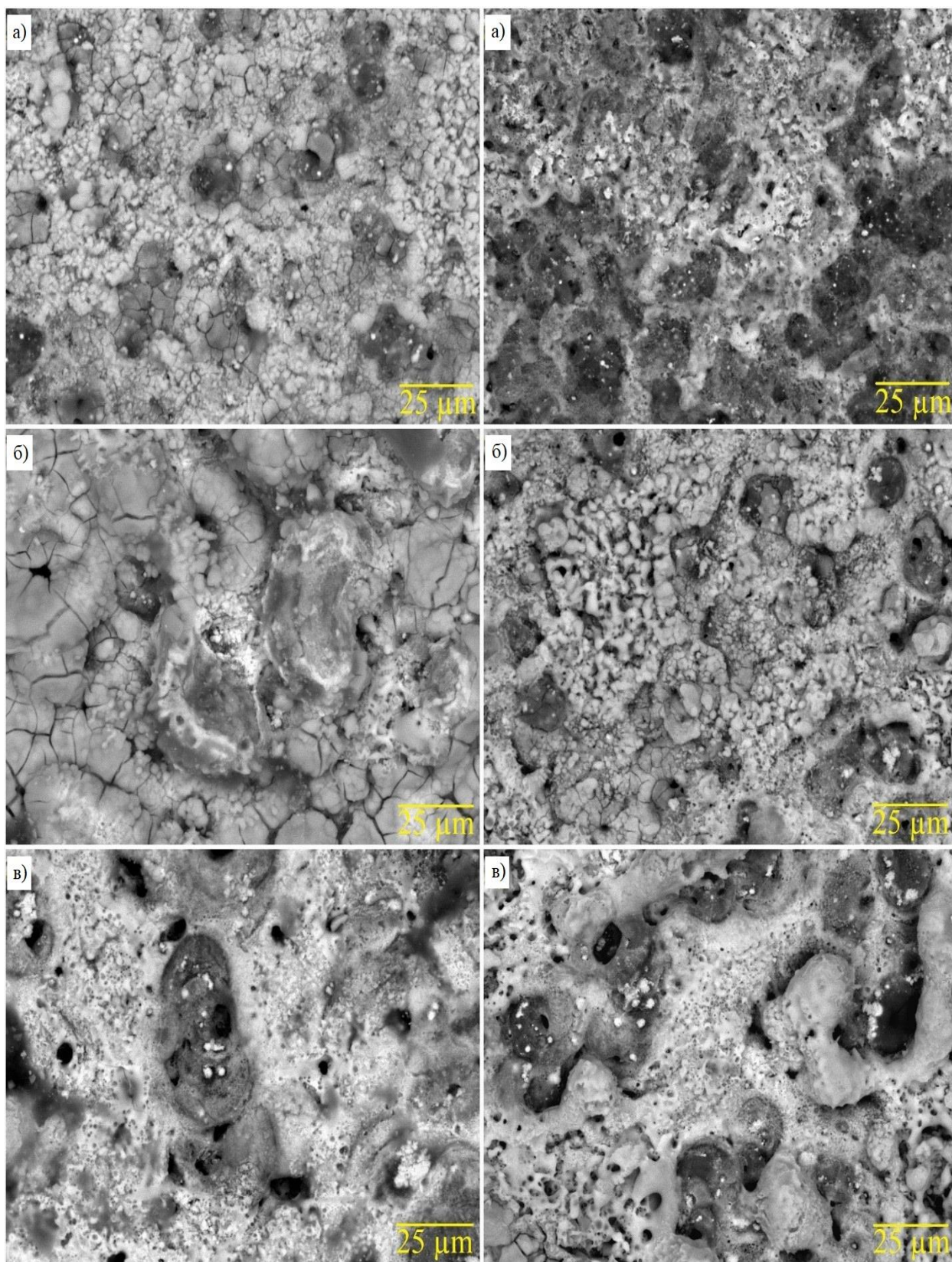


Рисунок 20 – СЭМ-микрофотографии покрытий, полученных в электролите с концентрацией $0,01M Na_2WO_4$ без (левая колонка) и с (правая колонка) добавлением ZnO после различной продолжительности процесса ПЭО алюминия марки AA5754: (а) 5 мин; (б) 10 мин; (в) 15 мин.

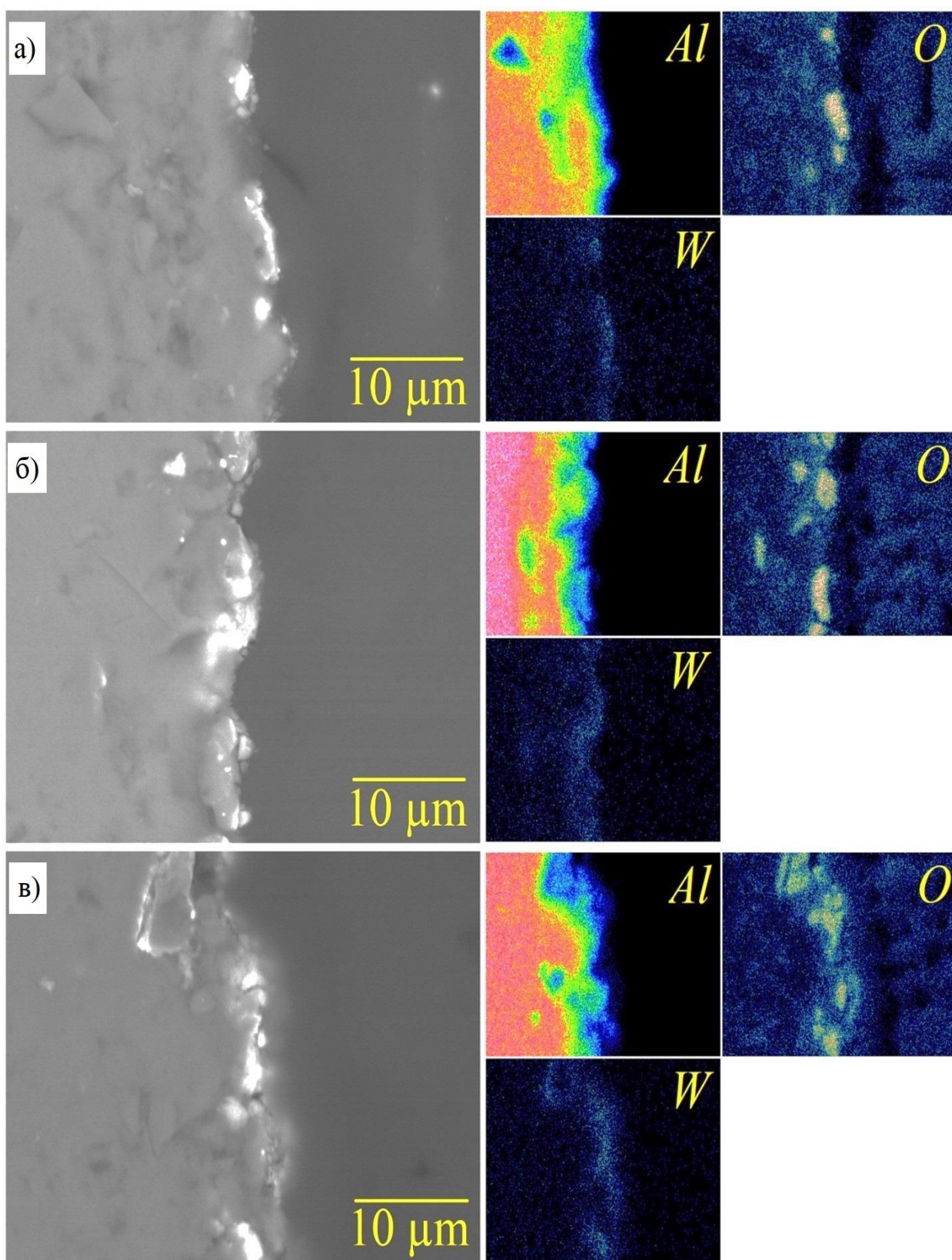


Рисунок 21 – Поперечные сечения покрытий, полученных в электролите $0,01M Na_2WO_4$ после различной продолжительности процесса ПЭО из алюминия марки AA1050, и карты EDS соответствующих областей: (а) 5 мин; (б) 10 мин; (в) 15 мин.

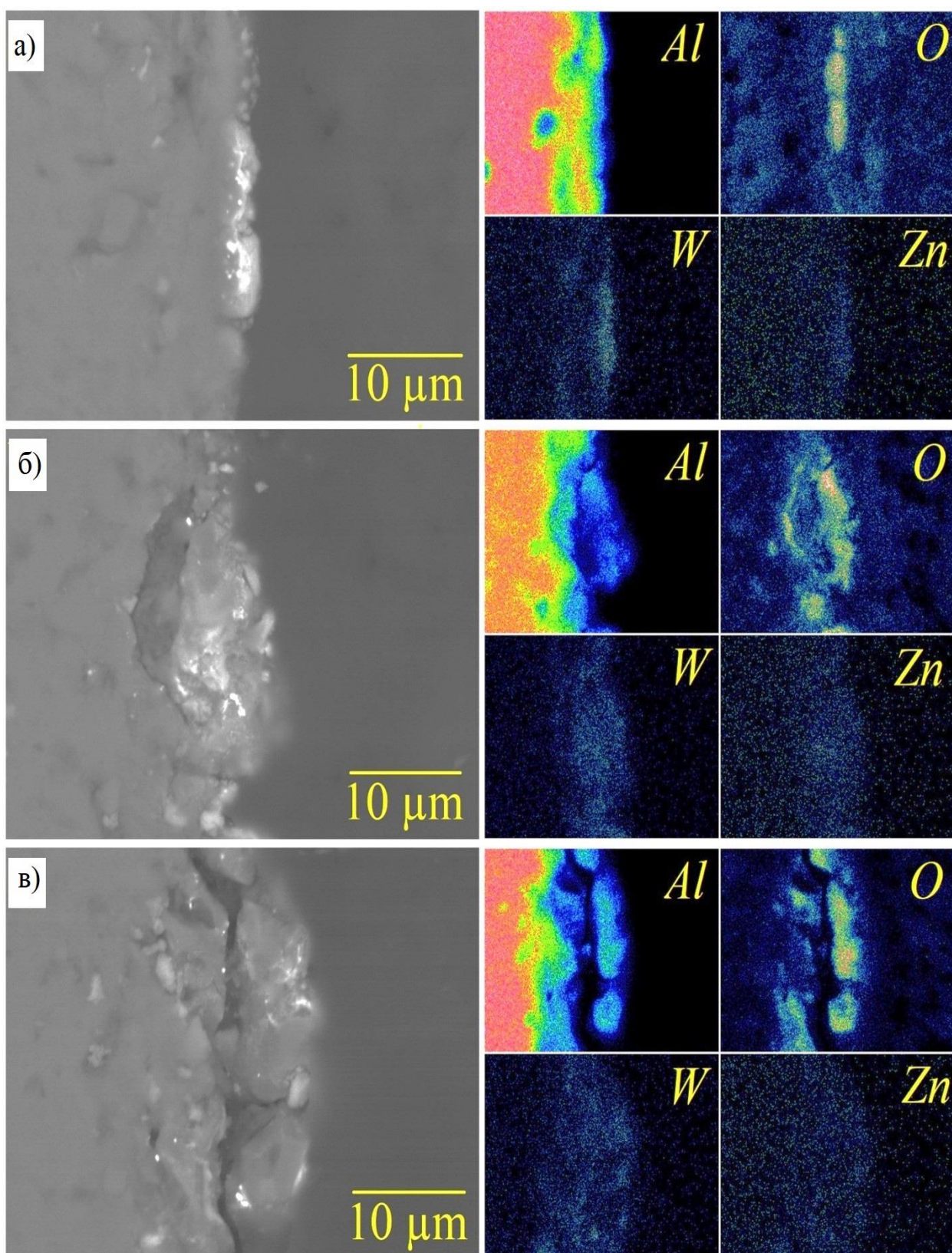


Рисунок 22 – Поперечные сечения покрытий, полученных в электролите $0,01M Na_2WO_4$ с 1 г/л ZnO после различной продолжительности процесса ПЭО алюминия марки AA1050 и карты EDS соответствующих областей: (а) 5 мин; (б) 10 мин; (с) 15 мин.

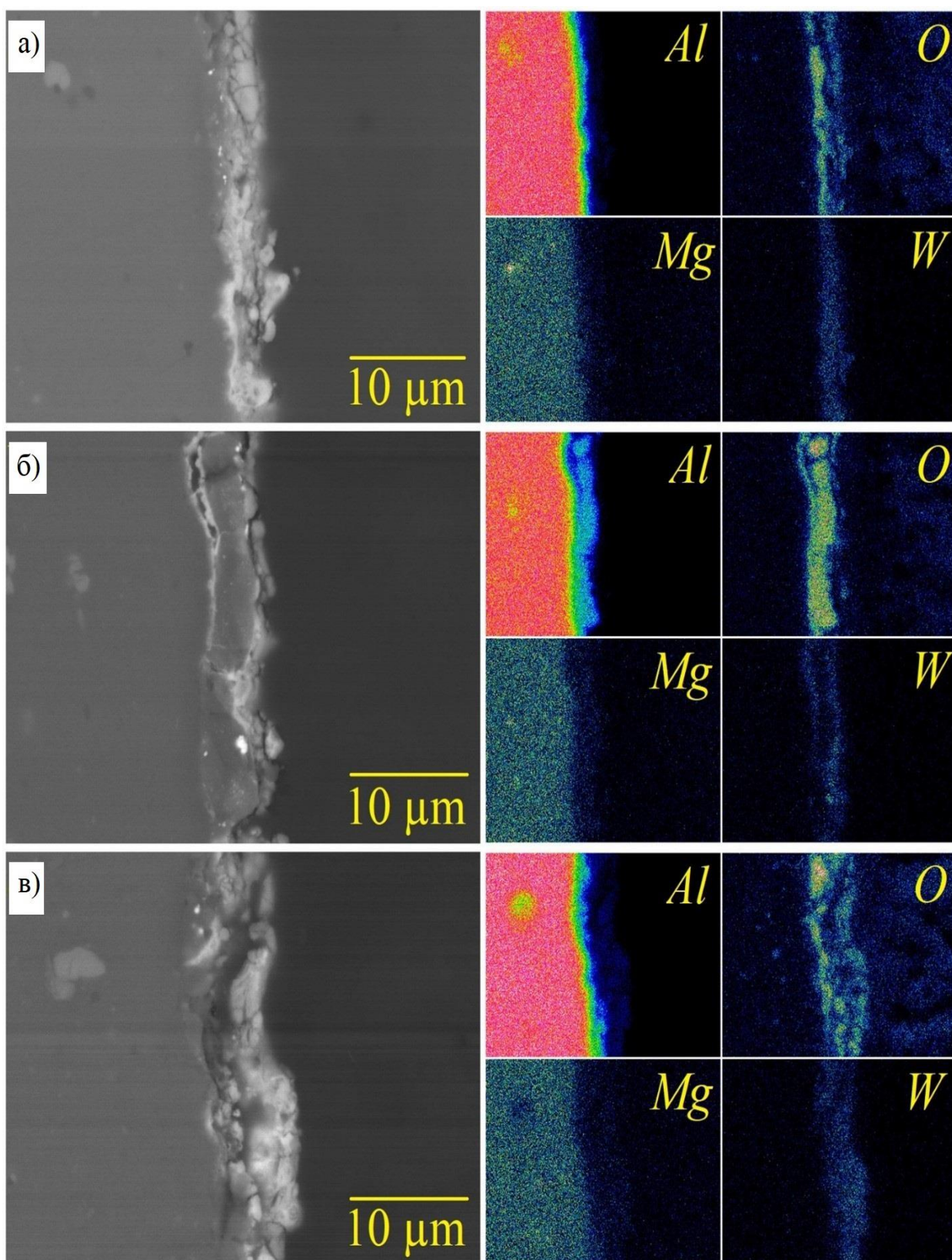


Рисунок 23 – Поперечные сечения покрытий, полученных в электролите $0,01M Na_2WO_4$ после различной продолжительности процесса ПЭО из алюминия марки AA5754 и карты EDS соответствующих областей: (а) 5 мин; (б) 10 мин; (в) 15 мин.

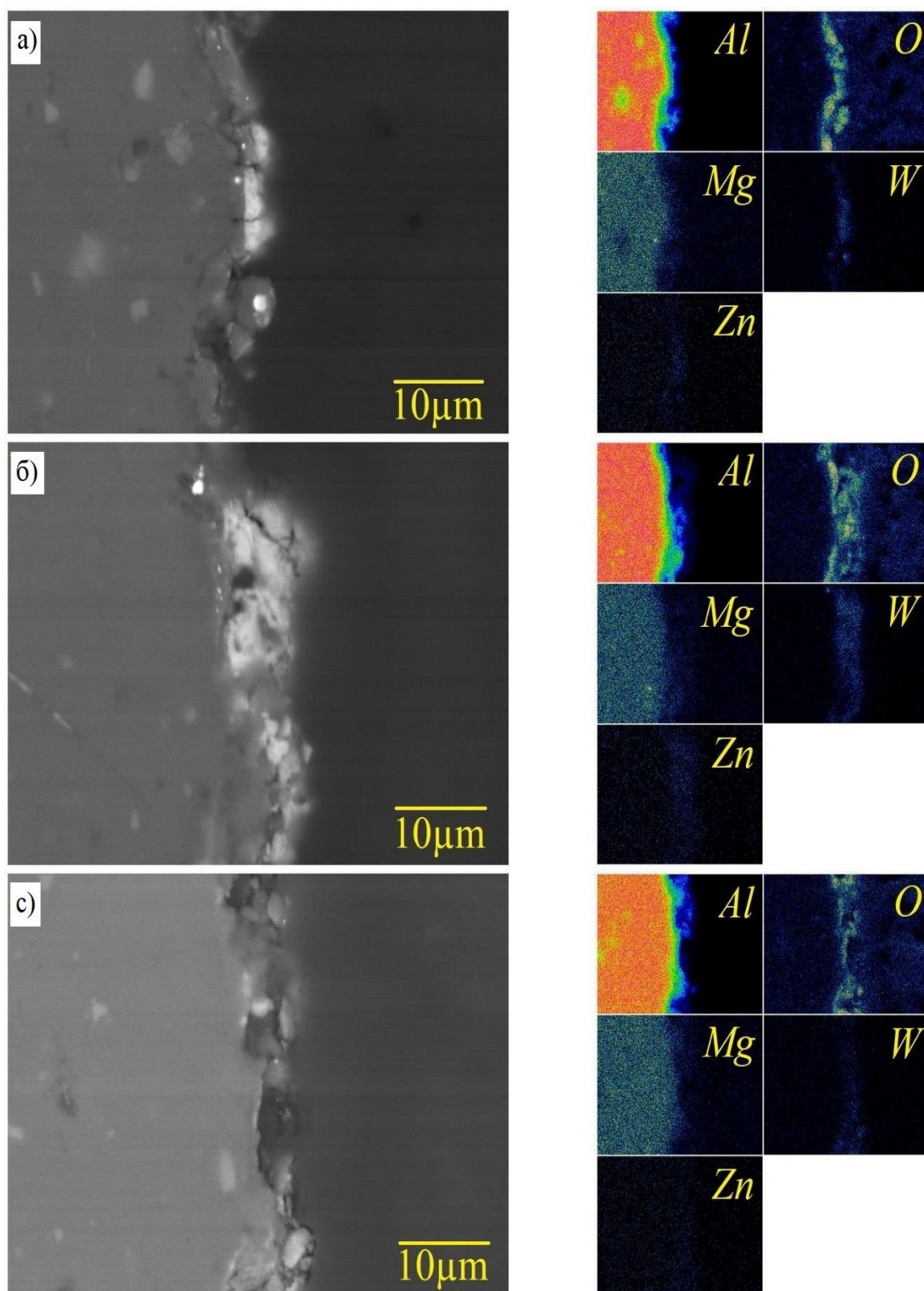


Рисунок 24 – Поперечные сечения покрытий, полученных в электролите $0,01M Na_2WO_4$ с $1 \text{ г/л } ZnO$ после различной продолжительности процесса ПЭО из алюминия марки AA5754, и карты EDS соответствующих областей:
(а) 5 мин; (б) 10 мин; (в) 15 мин.

Эволюция морфологии поверхности ПЭО-покрытий, представленных на трехмерных АСМ-изображениях, при различном времени обработки в электролите на водной основе Na_2WO_4 с добавлением ZnO и без него показана на рисунках 25, 26, 27 и 28.

На рисунках видно, что в течение 5 и 10 минут обработки ПЭО происходит увеличение неоднородностей, а затем происходит резкое уменьшение роста в течение 15 минут обработки.

Более толстые покрытия имеют высокую шероховатость поверхности, поскольку на начальном этапе ПЭО выпускные каналы хорошо распределены, а оксидные покрытия имеют меньшую шероховатость поверхности.

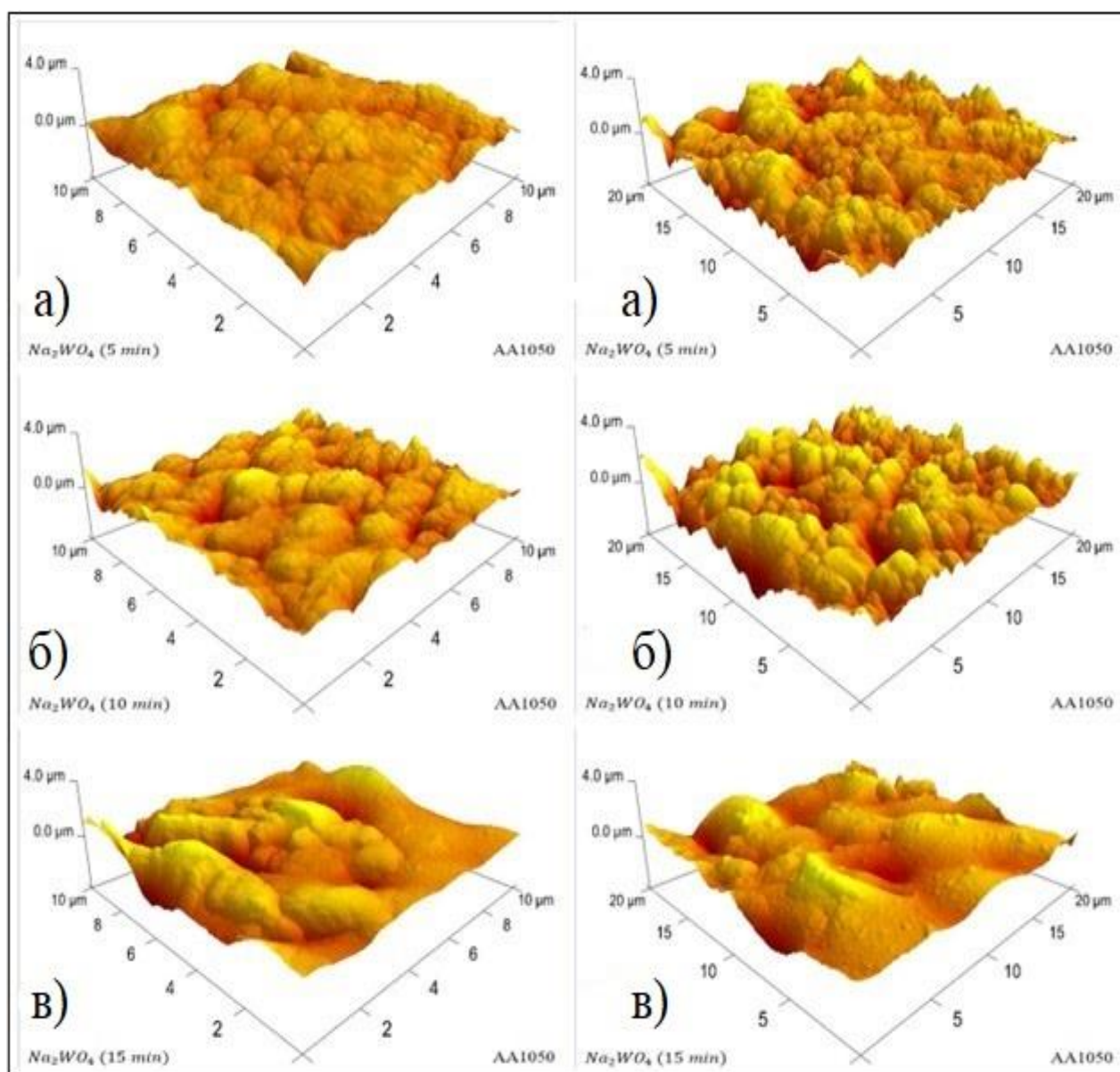


Рисунок 25 – Трехмерные АСМ-изображения оксидных покрытий (AA1050), сформированных в поддерживающих электролитах $0,01M Na_2WO_4$ на различных стадиях процесса ПЭО: (а) 5 мин; (б) 10 мин; (в) 15 мин.

Таблица 4 – Увеличения роста поверхности после ПЭО.

АА1050 Время ПЭО [мин]	Шероховатость [10 μm]
5	0.223
10	0.337
15	0.423

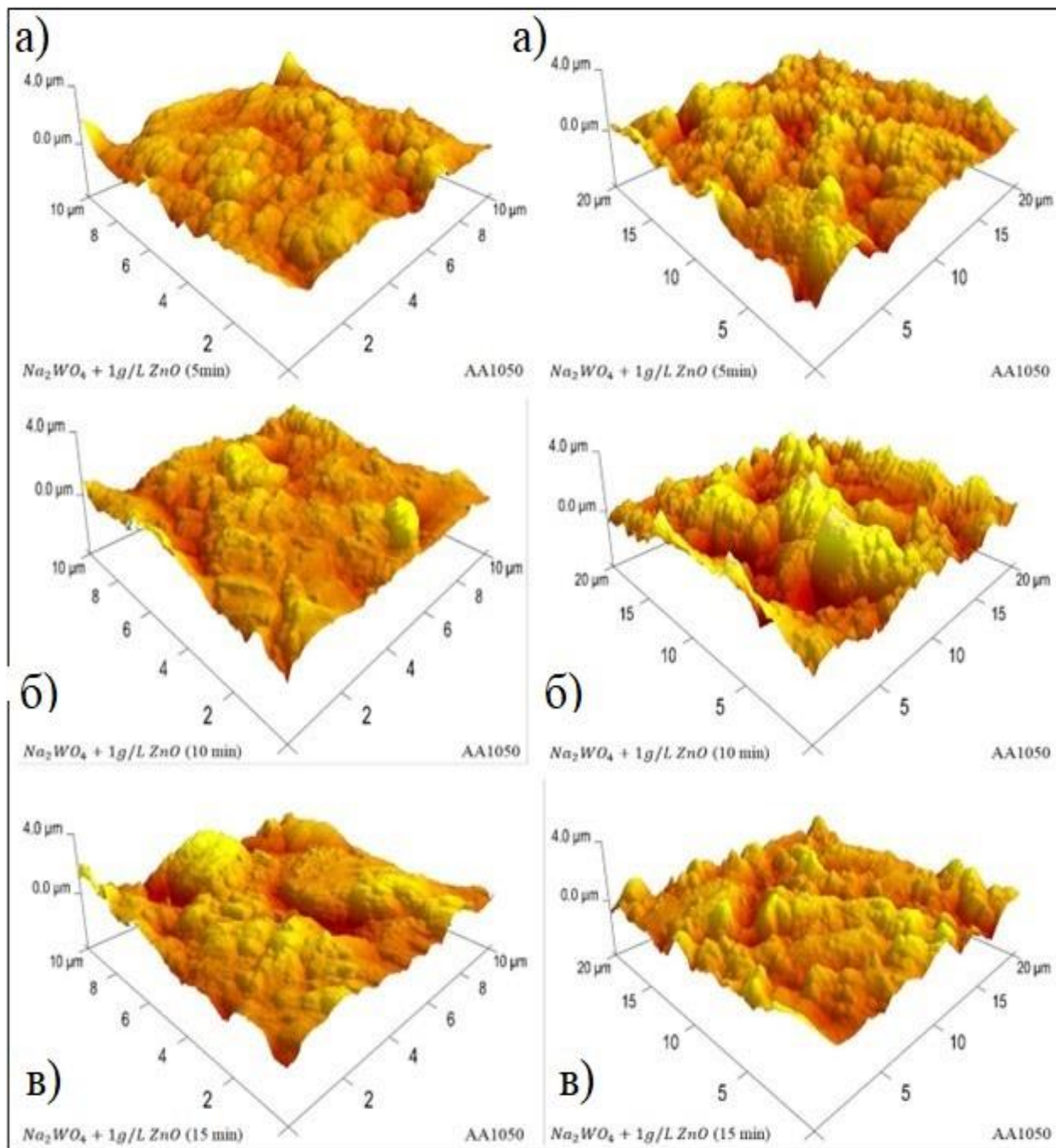


Рисунок 26 – Трехмерные АСМ-изображения оксидных покрытий (АА1050), сформированных в поддерживающих электролитах 0,01М Na_2WO_4 1 г/л ZnO на различных стадиях процесса ПЭО: (а) 5 мин; (б) 10 мин; (в) 15 мин.

Таблица 5 – Увеличения роста поверхности после ПЭО.

АА1050 Время ПЭО [мин]	Шероховатость [10 μm]
5	0.288
10	0.275
15	0.441

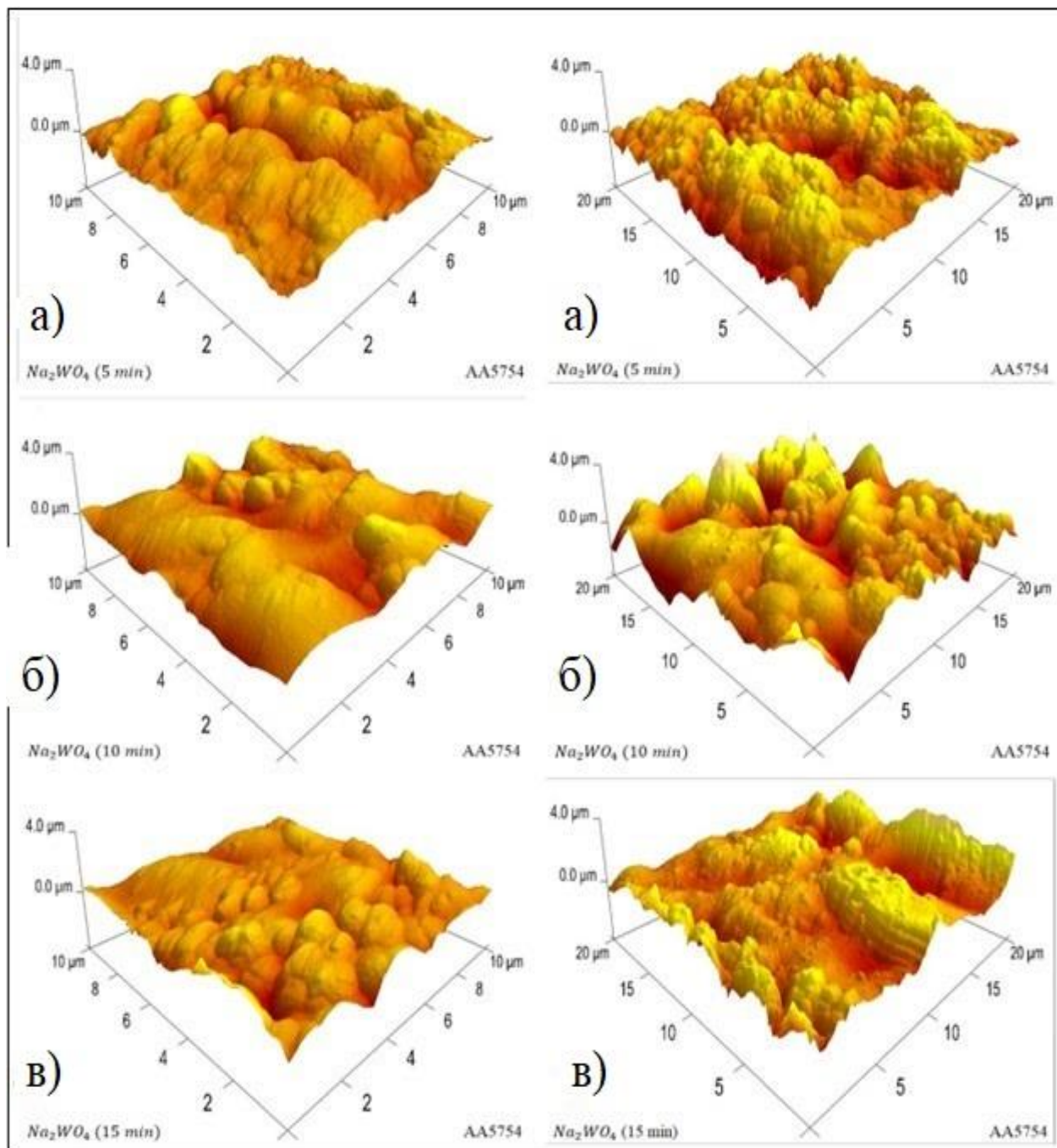


Рисунок 27 – Трехмерные АСМ-изображения оксидных покрытий (АА5754), сформированных в поддерживающих электролитах $\approx 0,01\text{M Na}_2\text{WO}_4$ на различных стадиях процесса ПЭО: (а) 5 мин; (б) 10 мин; (в) 15 мин.

Таблица 6 – Увеличения роста поверхности после ПЭО.

АА5754 Время ПЭО [мин]	Шероховатость [10 μm]
5	0.285
10	0.367
15	0.251

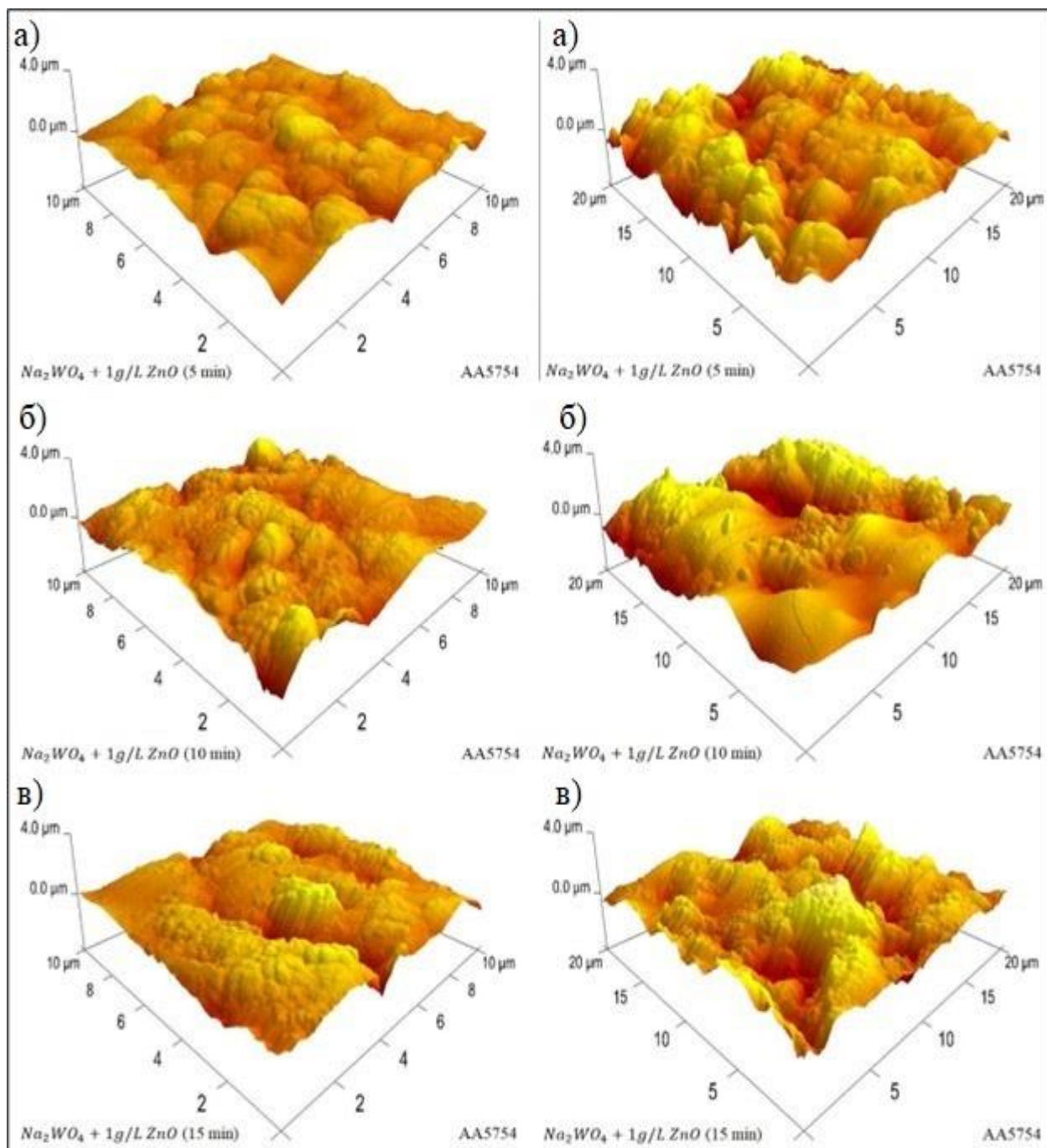


Рисунок 28 – Трехмерные АСМ-изображения оксидных покрытий (АА5754), полученных в поддерживающих электролитах 0,01М Na_2WO_4 1 г/л ZnO на различных стадиях процесса ПЭО: (а) 5 мин; (б) 10 мин; (в) 15 мин.

Таблица 7 – Увеличения роста поверхности после ПЭО.

АА5754 Время ПЭО [мин]	Шероховатость [10 μm]
5	0.238
10	0.452
15	0.343

3.2. Свойства спектрофлуориметрий.

Метод спектрофотометрии (PL) дает ценную информацию об оптических свойствах формованных покрытий, и поскольку ZnO является хорошо известным оптическим материалом, мы протестировали подготовленное покрытие на предмет его свойств PL.

На рис. 29-а показаны спектры излучения PL-покрытий, сформированных с помощью ПЭО в электролите-носителе, содержащем $\approx 0,01M Na_2WO_4$. Эти спектры демонстрируют очень интенсивную и узкую полосу в ультрафиолетовом диапазоне с центром приблизительно в 325 нм.

На рис. 29-б представлены спектры излучения покрытий, сформированных в электролите, дополненном частицами ZnO , с центром, указывающим приблизительно на 375 нм. Очевидно, что интенсивность PL покрытий, сформированных в присутствии частиц ZnO , ниже по сравнению с их аналогами, сформированными только в поддерживающем электролите [174].

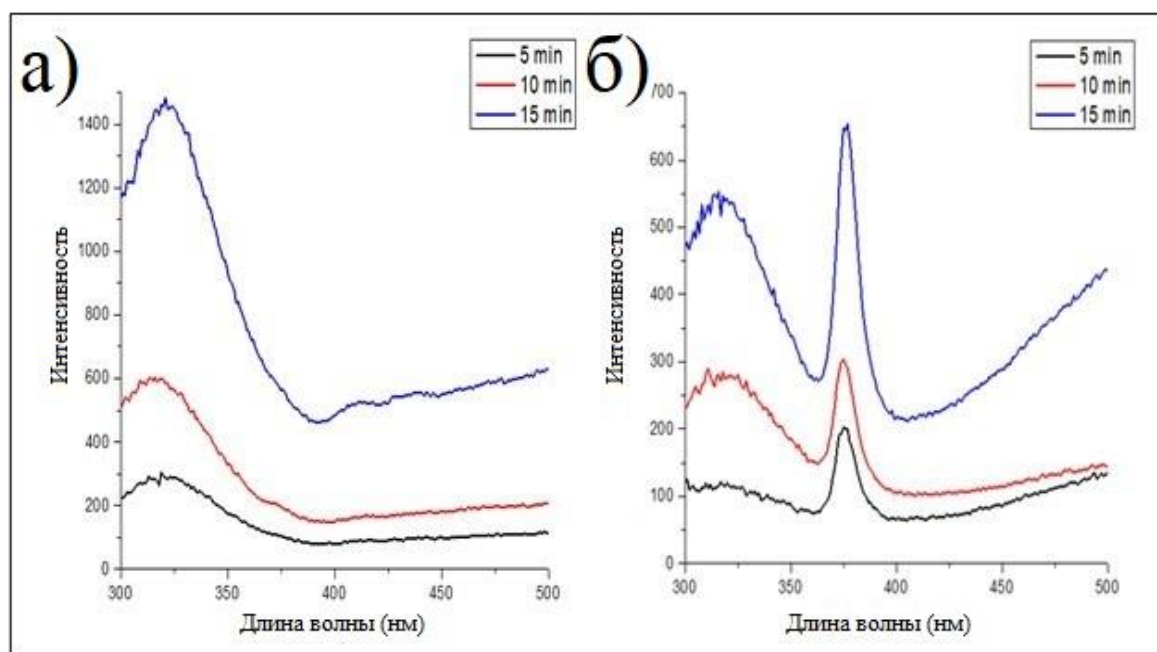


Рисунок 29 – Спектры излучения спектрофлуориметрии ПЭО-покрытий, сформированных на подложке АА1050 в поддерживающем электролите: а) без; б) с 1 г/л ZnO .

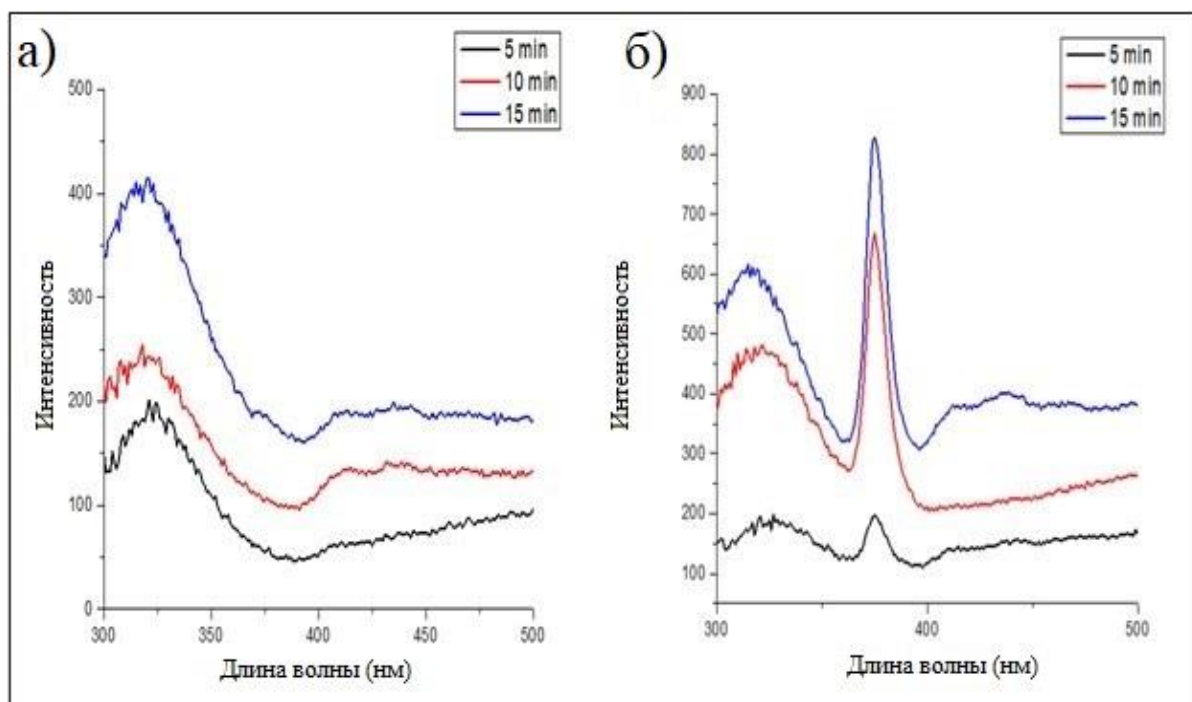


Рисунок 30 – Спектры излучения спектр спектрофлуориметрии ПЭО-покрытий, сформированных на подложке АА5754 в поддерживающем электролите: а) без; б) с 1 г/л ZnO .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы исследовали эффект добавления ZnO в электролит на водной основе из вольфрамата натрия при плазменном электролитическом окислении алюминиевых сплавов AA1050 и AA5754 с использованием источника постоянного тока постоянного тока. Основными компонентами сформированных ПЭО-покрытий являются Al , W , O и Zn . Оксидные покрытия частично кристаллизованы и в основном состоят из γ -оксида алюминия и ZnO . Мы смогли идентифицировать химические элементы в покрытиях, происходящие как из электролита, так и из подложки.

Морфология оксидных покрытий сильно зависит от времени ПЭО. Кроме того, экспериментальные результаты показали, что Zn в основном концентрируется в верхних частях покрытий, а также вблизи границы раздела покрытие-подложка. Спектр люминесценции во время ПЭО имеет несколько интенсивных полос излучения в спектральном диапазоне от 350 нм до 500 нм. Спектры флуориметрий (PL) оксидных покрытий показывают отчетливые и заметные полосы из-за присутствия оксидов алюминия и ZnO .

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lu X., Mohedano M., Blawert C., Matykina E., Arrabal R., Kainer K.U., Zheludkevich M.L. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions—A review. *Surf. Coat. Technol.* 2016;307:1165–1182
2. Kaseem M., Fatimah S., Nashrah N., Ko Y.G. Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance. *Prog. Mater. Sci.* 2020;117:100735.
3. Rapheal G., Kumar S., Scharnagl N., Blawert C. Effect of current density on the microstructure and corrosion properties of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on AM50 Mg alloy produced in an electrolyte containing clay additives. *Surf. Coat. Technol.* 2016;289:150–164.
4. Sluginov N. On luminous phenomenon, observed in liquids during electrolysis. *Russ. Phys. Chem. Soc.* 1880;12:193–203.
5. Simchen F., Sieber M., Kopp A., Lampke T. Introduction to plasma electrolytic oxidation-An overview of the process and applications. *Coatings.* 2020;10:628.
6. Brown S., Kuna K., Van T.B. Anodic spark deposition from aqueous solutions of NaAlO_2 and Na_2SiO_3 . *J. Am. Ceram. Soc.* 1971;54:384–390.
7. Kurze P., Krysmann W., Schneider H. Application fields of ANOF layers and composites. *Cryst. Res. Technol.* 1986;21:1603–1609.
8. Malyshev V., Markov G., Fedorov V., Petrosyants A., Terleeva O. Features of the structure and properties of coatings applied by the method of microarc oxidation. *Chem. Pet. Eng.* 1984;20:41–43.
9. Krysmann W., Kurze P., Dittrich K.H., Schneider H. Process characteristics and parameters of anodic oxidation by spark discharge (ANOF) *Cryst. Res. Technol.* 1984;19:973–979.
10. Yerokhin A., Voevodin A., Lyubimov V., Zabinski J., Donley M. Plasma electrolytic fabrication of oxide ceramic surface layers for tribotechnical purposes on aluminium alloys. *Surf. Coat. Technol.* 1998;110:140–146.
11. Seshan K. *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques.* William Andrew; Norwich, NY, USA: 2001.
12. Hussein R.O., Northwood D.O. *Developments in Corrosion Protection.* IntechOpen; Rijeka, Croatia: 2014. Production of anti-corrosion coatings on light alloys (Al, Mg, Ti) by plasma-electrolytic oxidation (PEO) pp. 201–239.
13. Chu P., Wu G. *Surface Modification of Magnesium and Its Alloys for Biomedical Applications.* Elsevier; London, UK: 2015. Surface design of biodegradable magnesium alloys for biomedical applications; pp. 89–119.
14. Ebnesajjad S., Ebnesajjad C. *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding.* William Andrew; Norwich, NY, USA: 2013.
15. Rizwan M., Alias R., Zaidi U.Z., Mahmoodian R., Hamdi M. Surface modification of valve metals using plasma electrolytic oxidation for antibacterial applications: A review. *J. Biomed. Mater. Res. Part A.* 2018;106:590–605.

16. Lugovskoy A., Lugovskoy S. Production of hydroxyapatite layers on the plasma electrolytically oxidized surface of titanium alloys. *Mater. Sci. Eng. C*. 2014;43:527–532.
17. Martin J., Melhem A., Shchedrina I., Duchanoy T., Nomine A., Henrion G., Czerwicz T., Belmonte T. Effects of electrical parameters on plasma electrolytic oxidation of aluminium. *Surf. Coat. Technol.* 2013;221:70–76.
18. Gao Y. Investigation of Plasma Electrolytic Oxidation of Commercially Pure Magnesium For Biomedical Applications. University of Sheffield; Sheffield, UK: 2014.
19. Parfenov E., Yerokhin A., Nevyantseva R., Gorbatskov M., Liang C.-J., Matthews A. Towards smart electrolytic plasma technologies: An overview of methodological approaches to process modelling. *Surf. Coat. Technol.* 2015;269:2–22.
20. Yerokhin A., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surf. Coat. Technol.* 1999;122:73–93.
21. Li G., Wang Y., Qiao L., Zhao R., Zhang S., Zhang R., Chen C., Li X., Zhao Y. Preparation and formation mechanism of copper incorporated micro-arc oxidation coatings developed on Ti-6Al-4V alloys. *Surf. Coat. Technol.* 2019;375:74–85.
22. Snizhko L., Yerokhin A., Gurevina N., Patalakha V., Matthews A. Excessive oxygen evolution during plasma electrolytic oxidation of aluminium. *Thin Solid Films*. 2007;516:460–464.
23. Arrabal R., Matykina E., Hashimoto T., Skeldon P., Thompson G. Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys. *Surf. Coat. Technol.* 2009;203:2207–2220.
24. Boinet M., Verdier S., Maximovitch S., Dalard F. Plasma electrolytic oxidation of AM60 magnesium alloy: Monitoring by acoustic emission technique. Electrochemical properties of coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2005;199:141–149.
25. Gu X., Li N., Zhou W., Zheng Y., Zhao X., Cai Q., Ruan L. Corrosion resistance and surface biocompatibility of a microarc oxidation coating on a Mg–Ca alloy. *Acta Biomater.* 2011;7:1880–1889.
26. Gu Y., Chen C.-F., Bandopadhyay S., Ning C., Zhang Y., Guo Y. Corrosion mechanism and model of pulsed DC microarc oxidation treated AZ31 alloy in simulated body fluid. *Appl. Surf. Sci.* 2012;258:6116–6126.
27. Hwang D.Y., Kim Y.M., Park D.-Y., Yoo B., Shin D.H. Corrosion resistance of oxide layers formed on AZ91 Mg alloy in KMnO₄ electrolyte by plasma electrolytic oxidation. *Electrochim. Acta*. 2009;54:5479–5485.
28. Barchiche C.-E., Rocca E., Juers C., Hazan J., Steinmetz J. Corrosion resistance of plasma-anodized AZ91D magnesium alloy by electrochemical methods. *Electrochim. Acta*. 2007;53:417–425.
29. Zhang X., Zhao Z., Wu F., Wang Y., Wu J. Corrosion and wear resistance of AZ91D magnesium alloy with and without microarc oxidation coating in Hank's solution. *J. Mater. Sci.* 2007;42:8523–8528.

30. Jin F., Chu P.K., Xu G., Zhao J., Tang D., Tong H. Structure and mechanical properties of magnesium alloy treated by micro-arc discharge oxidation using direct current and high-frequency bipolar pulsing modes. *Mater. Sci. Eng. A*. 2006;435:123–126.
31. Jiang H., Shao Z., Jing B. Effect of electrolyte composition on photocatalytic activity and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on pure titanium. *Procedia Earth Planet. Sci.* 2011;2:156–161.
32. Wu X., Ding X., Qin W., He W., Jiang Z. Enhanced photo-catalytic activity of TiO₂ films with doped La prepared by micro-plasma oxidation method. *J. Hazard. Mater.* 2006;137:192–197.
33. Yao Z., Jia F., Tian S., Li C., Jiang Z., Bai X. Microporous Ni-doped TiO₂ film photocatalyst by plasma electrolytic oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2010;2:2617–2622.
34. Huang P., Xu K.-W., Han Y. Preparation and apatite layer formation of plasma electrolytic oxidation film on titanium for biomedical application. *Mater. Lett.* 2005;59:185–189.
35. Han Y., Hong S.-H., Xu K. Structure and in vitro bioactivity of titania-based films by micro-arc oxidation. *Surf. Coat. Technol.* 2003;168:249–258.
36. Xu Y., Yao Z., Jia F., Wang Y., Jiang Z., Bu H. Preparation of PEO ceramic coating on Ti alloy and its high temperature oxidation resistance. *Curr. Appl. Phys.* 2010;10:698–702.
37. Jiang Z., Xiaobin Z., Zhongping Y. Preparation of micro-arc oxidation coatings on magnesium alloy and its thermal shock resistance property. *Rare Met.* 2006;25:270–273.
38. Lugovskoy A., Zinigrad M. *Materials Science-Advanced Topics*. IntechOpen; Rijeka, Croatia: 2013. Plasma electrolytic oxidation of valve metals; pp. 85–102.
39. Darband G.B., Aliofkhazraei M., Hamghalam P., Valizade N. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications. *J. Magnes. Alloys*. 2017;5:74–132.
40. Wang S., Liu X., Yin X., Du N. Influence of electrolyte components on the microstructure and growth mechanism of plasma electrolytic oxidation coatings on 1060 aluminum alloy. *Surf. Coat. Technol.* 2020;381:125214.
41. Clyne T.W., Troughton S.C. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. *Int. Mater. Rev.* 2019;64:127–162.
42. Shokouhfar M., Dehghanian C., Montazeri M., Baradaran A. Preparation of ceramic coating on Ti substrate by plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance: Part II. *Appl. Surf. Sci.* 2012;258:2416–2423.
43. Hussein R., Nie X., Northwood D. Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure. *Surf. Coat. Technol.* 2010;205:1659–1667.

44. Laurindo C.A., Bemben L.M., Torres R.D., Mali S.A., Gilbert J.L., Soares P. Influence of the annealing treatment on the tribocorrosion properties of Ca and P containing TiO₂ produced by plasma electrolytic oxidation. *Mater. Technol.* 2016;31:719–725.
45. Parfenov E., Yerokhin A., Matthews A. Frequency response studies for the plasma electrolytic oxidation process. *Surf. Coat. Technol.* 2007;201:8661–8670.
46. Dehnavi V., Luan B.L., Shoesmith D.W., Liu X.Y., Rohani S. Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behavior. *Surf. Coat. Technol.* 2013;226:100–107.
47. Sreekanth D., Rameshbabu N., Venkateswarlu K. Effect of various additives on morphology and corrosion behavior of ceramic coatings developed on AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation. *Ceram. Int.* 2012;38:4607–4615.
48. Montazeri M., Dehghanian C., Shokouhfar M., Baradaran A. Investigation of the voltage and time effects on the formation of hydroxyapatite-containing titania prepared by plasma electrolytic oxidation on Ti–6Al–4V alloy and its corrosion behavior. *Appl. Surf. Sci.* 2011;257:7268–7275.
49. Savguira Y., Ni Q., Sobrinho P.H., North T.H., Thorpe S.J. Effect of process parameters on the corrosion resistance properties of peo coatings produced on AZ31B magnesium alloy. *ECS Trans.* 2016;72:91.
50. Yerokhin A., Snizhko L., Gurevina N., Leyland A., Pilkington A., Matthews A. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium. *J. Phys. D Appl. Phys.* 2003;36:2110.
51. Li Q., Liang J., Wang Q. Plasma electrolytic oxidation coatings on lightweight metals. *Mod. Surf. Eng. Treat.* 2013;4:75.
52. Wielage B., Alisch G., Lampke T., Nickel D. Anodizing—a key for surface treatment of aluminium. *Key Eng. Mater.* 2008;384:263–281.
53. Patel V.K., Bhowmik S. Plasma processing of aluminum alloys to promote adhesion: A critical review. *Rev. Adhes. Adhes.* 2017;5:79–104.
54. Loghman Z.M., Fattah-alhosseini A., Gashti S.O. Study of Sodium Aluminate Concentration Influence on the Corrosion Behavior of Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Coatings on 6061 Al Alloy. *Anal. Bioanal. Electrochem.* 2018;10:1247–1258.
55. Zhang Y., Wu Y., Chen D., Wang R., Li D., Guo C., Jiang G., Shen D., Yu S., Nash P. Micro-structures and growth mechanisms of plasma electrolytic oxidation coatings on aluminium at different current densities. *Surf. Coat. Technol.* 2017;321:236–246.
56. Narayanan T.S., Park I.S., Lee M.H. Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges. *Prog. Mater. Sci.* 2014;60:1–71.
57. Lu X., Blawert C., Huang Y., Ovri H., Zheludkevich M.L., Kainer K.U. Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO₂ particles. *Electrochim. Acta.* 2016;187:20–33.

58. Apelfeld A., Krit B., Ludin V., Morozova N., Vladimirov B., Wu R. The characterization of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ41 magnesium alloy. *Surf. Coat. Technol.* 2017;322:127–133.
59. Chen D., Wang R., Huang Z., Wu Y., Zhang Y., Wu G., Li D., Guo C., Jiang G., Yu S. Evolution processes of the corrosion behavior and structural characteristics of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ31 magnesium alloy. *Appl. Surf. Sci.* 2018;434:326–335.
60. Lu X., Blawert C., Kainer K.U., Zhang T., Wang F., Zheludkevich M.L. Influence of particle additions on corrosion and wear resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy. *Surf. Coat. Technol.* 2018;352:1–14.
61. Luo S., Wang Q., Ye R., Ramachandran C.S. Effects of electrolyte concentration on the microstructure and properties of plasma electrolytic oxidation coatings on Ti-6Al-4V alloy. *Surf. Coat. Technol.* 2019;375:864–876.
62. Han J.-X., Cheng Y.-L., Tu W.-B., Zhan T.-Y., Cheng Y.-L. The black and white coatings on Ti-6Al-4V alloy or pure titanium by plasma electrolytic oxidation in concentrated silicate electrolyte. *Appl. Surf. Sci.* 2018;428:684–697.
63. Roknian M., Fattah-alhosseini A., Gashti S.O., Keshavarz M.K. Study of the effect of ZnO nanoparticles addition to PEO coatings on pure titanium substrate: Microstructural analysis, antibacterial effect and corrosion behavior of coatings in Ringer's physiological solution. *J. Alloys Compd.* 2018;740:330–345.
64. Yavari S., Necula B., Fratila-Apachitei L., Duszczyk J., Apachitei I. Biofunctional surfaces by plasma electrolytic oxidation on titanium biomedical alloys. *Surf. Eng.* 2016;32:411–417.
65. Jiang Y., Wang J., Hu B., Yao Z., Xia Q., Jiang Z. Preparation of a novel yellow ceramic coating on Ti alloys by plasma electrolytic oxidation. *Surf. Coat. Technol.* 2016;307:1297–1302.
66. Wang C., Wang F., Han Y. Structural characteristics and outward–inward growth behavior of tantalum oxide coatings on tantalum by micro-arc oxidation. *Surf. Coat. Technol.* 2013;214:110–116.
67. Gao H., Jie Y., Wang Z., Wan H., Gong L., Lu R., Xue Y., Li D., Wang H., Hao L. Bioactive tantalum metal prepared by micro-arc oxidation and NaOH treatment. *J. Mater. Chem. B.* 2014;2:1216–1224.
68. Rokosz K., Hryniewicz T., Chapon P., Raaen S., Ricardo Zschommler Sandim H. XPS and GDOES characterization of porous coating enriched with copper and calcium obtained on tantalum via plasma electrolytic oxidation. *J. Spectrosc.* 2016;2016:7093071.
69. Zhao Q.-M., Li G.-Z., Yang H.-L., Gu X.-F. Surface modification of biomedical tantalum by micro-arc oxidation. *Mater. Technol.* 2017;32:90–95.
70. Antonio R.F., Rangel E.C., Mas B.A., Duek E.A., Cruz N.C. Growth of hydroxyapatite coatings on tantalum by plasma electrolytic oxidation in a single step. *Surf. Coat. Technol.* 2019;357:698–705.
71. Sandhyarani M., Prasadrao T., Rameshbabu N. Role of electrolyte composition on structural, morphological and in-vitro biological properties of

plasma electrolytic oxidation films formed on zirconium. *Appl. Surf. Sci.* 2014;317:198–209.

72. Lu S.-F., Lou B.-S., Yang Y.-C., Wu P.-S., Chung R.-J., Lee J.-W. Effects of duty cycle and electrolyte concentration on the microstructure and biocompatibility of plasma electrolytic oxidation treatment on zirconium metal. *Thin Solid Films.* 2015;596:87–93.

73. Cengiz S., Azakli Y., Tarakci M., Stanciu L., Gencer Y. Microarc oxidation discharge types and bio properties of the coating synthesized on zirconium. *Mater. Sci. Eng. C.* 2017;77:374–383.

74. Savushkina S., Ashmarin A., Apelfeld A., Borisov A., Vinogradov A., Polyansky M., Bogdashkina N. Investigation of zirconia tetragonal phase coatings formed by plasma electrolytic oxidation. *J. Phys. Conf. Ser.* 2017;1:012037.

75. Malayoğlu U., Tekin K.C., Malayoğlu U., Belevi M. Mechanical and electrochemical properties of PEO coatings on zirconium alloy. *Surf. Eng.* 2020;36:800–808.

76. Rudnev V., Boguta D., Yarovaya T., Nedorozov P. Coatings based on niobium oxides and phosphates formed on niobium alloy. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2014;50:360–362.

77. Stojadinović S., Vasilić R. Orange–red photoluminescence of Nb₂O₅:Eu³⁺, Sm³⁺ coatings formed by plasma electrolytic oxidation of niobium. *J. Alloys Compd.* 2016;685:881–889.

78. Pereira B.L., Lepienski C.M., Mazzaro I., Kuromoto N.K. Apatite grown in niobium by two-step plasma electrolytic oxidation. *Mater. Sci. Eng. C.* 2017;77:1235–1241.

79. Pereira B.L., da Luz A.R., Lepienski C.M., Mazzaro I., Kuromoto N.K. Niobium treated by Plasma Electrolytic Oxidation with calcium and phosphorus electrolytes. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2018;77:347–352.

80. Ge Y., Wang Y., Cui Y., Zou Y., Guo L., Ouyang J., Jia D., Zhou Y. Growth of plasma electrolytic oxidation coatings on Nb and corresponding corrosion resistance. *Appl. Surf. Sci.* 2019;491:526–534.

81. Rocca E., Veys-Renaux D., Guessoum K. Electrochemical behavior of zinc in KOH media at high voltage: Micro-arc oxidation of zinc. *J. Electroanal. Chem.* 2015;754:125–132.

82. Stojadinović S., Tadić N., Vasilić R. Formation and characterization of ZnO films on zinc substrate by plasma electrolytic oxidation. *Surf. Coat. Technol.* 2016;307:650–657.

83. Li G., Mao Y., Li Z., Wang L., DaCosta H. Tribological and corrosion properties of coatings produced by plasma electrolytic oxidation on the ZA27 alloy. *J. Mater. Eng. Perform.* 2018;27:2298–2305.

84. Yuan W., Li B., Chen D., Zhu D., Han Y., Zheng Y. Formation mechanism, corrosion behavior, and cytocompatibility of microarc oxidation coating on absorbable high-purity zinc. *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2018;5:487–497.

85. Stojadinović S., Tadić N., Vasilić R. Plasma electrolytic oxidation of hafnium. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2017;69:153–157.
86. He S., Ma Y., Ye H., Liu X., Dou Z., Xu Q., Wang H., Zhang P. Ceramic oxide coating formed on beryllium by micro-arc oxidation. *Corros. Sci.* 2017;122:108–117.
87. Cheng Y., Zhu Z., Zhang Q., Zhuang X., Cheng Y. Plasma electrolytic oxidation of brass. *Surf. Coat. Technol.* 2020;385:125366.
88. Dehnavi V. Ph.D. Thesis. The Western University; London, ON, Canada: 2014. Surface modification of aluminum alloys by plasma electrolytic oxidation.
89. Khan R., Yerokhin A., Li X., Dong H., Matthews A. Surface characterisation of DC plasma electrolytic oxidation treated 6082 aluminium alloy: Effect of current density and electrolyte concentration. *Surf. Coat. Technol.* 2010;205:1679–1688.
90. Khan R., Yerokhin A., Pilkington T., Leyland A., Matthews A. Residual stresses in plasma electrolytic oxidation coatings on Al alloy produced by pulsed unipolar current. *Surf. Coat. Technol.* 2005;200:1580–1586.
91. Jiang B., Wang Y. *Surface Engineering of Light Alloys*. Elsevier; London, UK: 2015. Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys; pp. 110–154.
92. Famiyeh L., Xiaohu H. Plasma electrolytic oxidation coatings on aluminum alloys: Microstructures, properties, and applications. *Mod. Concepts Mater. Sci.* 2019;2:000526.
93. Hussein R., Zhang P., Nie X., Xia Y., Northwood D. The effect of current mode and discharge type on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloy AJ62. *Surf. Coat. Technol.* 2011;206:1990–1997.
94. Stojadinović S., Radić-Perić J., Vasilić R., Perić M. Spectroscopic investigation of direct current (DC) plasma electrolytic oxidation of zirconium in citric acid. *Appl. Spectrosc.* 2014;68:101–112.
95. Zhao Z., Pan Q., Yan J., Ye J., Liu Y. Direct current micro-arc oxidation coatings on Al-Zn-Mg-Mn-Zr extruded alloy with tunable structures and properties templated by discharge stages. *Vacuum.* 2018;150:155–165.
96. Sowa M., Simka W. Effect of DC plasma electrolytic oxidation on surface characteristics and corrosion resistance of zirconium. *Materials.* 2018;11:723.
97. Akbar A., Qaiser M.A., Hussain A., Mustafa R.A., Xiong D. Surface modification of aluminum alloy 6060 through plasma electrolytic oxidation. *Int. J. Eng. Work.* 2017;4:114–123.
98. Matykina E., Arrabal R., Skeldon P., Thompson G., Wang P., Wood P. Plasma electrolytic oxidation of a zirconium alloy under AC conditions. *Surf. Coat. Technol.* 2010;204:2142–2151.
99. Guan Y., Xia Y., Li G. Growth mechanism and corrosion behavior of ceramic coatings on aluminum produced by autocontrol AC pulse PEO. *Surf. Coat. Technol.* 2008;202:4602–4612.

100. Matykina E., Arrabal R., Skeldon P., Thompson G. Investigation of the growth processes of coatings formed by AC plasma electrolytic oxidation of aluminium. *Electrochim. Acta*. 2009;54:6767–6778.
101. Naeini M.S., Ghorbani M., Chambari E. Synthesis of composite coating containing TiO₂ and HA nanoparticles on titanium substrate by AC plasma electrolytic oxidation. *Metall. Mater. Trans. A*. 2019;50:3310–3319.
102. Aliasghari S., Němcová A., Čížek J., Gholinia A., Skeldon P., Thompson G. Effects of reagent purity on plasma electrolytic oxidation of titanium in an aluminate–phosphate electrolyte. *Trans. IMF*. 2016;94:32–42.
103. Sah S.P., Tsuji E., Aoki Y., Habazaki H. Cathodic pulse breakdown of anodic films on aluminium in alkaline silicate electrolyte—understanding the role of cathodic half-cycle in AC plasma electrolytic oxidation. *Corros. Sci.* 2012;55:90–96.
104. Jaspard-Mécuson F., Czerwec T., Henrion G., Belmonte T., Dujardin L., Viola A., Beauvir J. Tailored aluminium oxide layers by bipolar current adjustment in the Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) process. *Surf. Coat. Technol.* 2007;201:8677–8682.
105. Rogov A., Shayapov V. The role of cathodic current in PEO of aluminum: Influence of cationic electrolyte composition on the transient current-voltage curves and the discharges optical emission spectra. *Appl. Surf. Sci.* 2017;394:323–332.
106. Martin J., Leone P., Nomine A., Veys-Renaux D., Henrion G., Belmonte T. Influence of electrolyte ageing on the plasma electrolytic oxidation of aluminium. *Surf. Coat. Technol.* 2015;269:36–46.
107. Ghasemi A., Raja V., Blawert C., Dietzel W., Kainer K. The role of anions in the formation and corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2010;204:1469–1478.
108. Shin K.R., Ko Y.G., Shin D.H. Effect of electrolyte on surface properties of pure titanium coated by plasma electrolytic oxidation. *J. Alloys Compd.* 2011;509:S478–S481.
109. Ono S., Moronuki S., Mori Y., Koshi A., Liao J., Asoh H. Effect of electrolyte concentration on the structure and corrosion resistance of anodic films formed on magnesium through plasma electrolytic oxidation. *Electrochim. Acta*. 2017;240:415–423. doi: 10.1016/j.electacta.2017.04.110.
110. Venkateswarlu K., Rameshbabu N., Sreekanth D., Sandhyarani M., Bose A., Muthupandi V., Subramanian S. Role of electrolyte chemistry on electronic and in vitro electrochemical properties of micro-arc oxidized titania films on Cp Ti. *Electrochim. Acta*. 2013;105:468–480.
111. Saikiran A., Hariprasad S., Arun S., Rameshbabu N. Effect of electrolyte composition on morphology and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on aluminized steel. *Surf. Coat. Technol.* 2019;372:239–251.
112. Simchen F., Sieber M., Lampke T. Electrolyte influence on ignition of plasma electrolytic oxidation processes on light metals. *Surf. Coat. Technol.* 2017;315:205–213. doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.02.041.

113. Zhao J., Xie X., Zhang C. Effect of the graphene oxide additive on the corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coating of the AZ31 magnesium alloy. *Corros. Sci.* 2017;114:146–155.
114. Li Z., Ren Q., Wang X., Kuang Q., Ji D., Yuan R., Jing X. Effect of phosphate additive on the morphology and anti-corrosion performance of plasma electrolytic oxidation coatings on magnesium—Lithium alloy. *Corros. Sci.* 2019;157:295–304.
115. Zhuang J., Song R., Li H., Xiang N. Effect of various additives on performance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on AZ31 magnesium alloy in the phosphate electrolytes. *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* 2018;33:703–709.
116. Bahramian A., Raeissi K., Hakimzad A. An investigation of the characteristics of Al₂O₃/TiO₂ PEO nanocomposite coating. *Appl. Surf. Sci.* 2015;351:13–26. doi: 10.1016/j.apsusc.2015.05.107.
117. Arunnellaiappan T., Arun S., Hariprasad S., Gowtham S., Ravisankar B., Rameshbabu N. Fabrication of corrosion resistant hydrophobic ceramic nanocomposite coatings on PEO treated AA7075. *Ceram. Int.* 2018;44:874–884.
118. Sharifi H., Aliofkhazraei M., Darband G.B., Rouhaghdam A.S. Tribological properties of PEO nanocomposite coatings on titanium formed in electrolyte containing ketoconazole. *Tribol. Int.* 2016;102:463–471. doi: 10.1016/j.triboint.2016.06.013.
119. Atapour M., Blawert C., Zheludkevich M. The wear characteristics of CeO₂ containing nanocomposite coating made by aluminate-based PEO on AM 50 magnesium alloy. *Surf. Coat. Technol.* 2019;357:626–637.
120. Klapkiv M., Chuchmarev O., Sydor P.Y., Posuvailo V. Thermodynamics of the interaction of aluminum, magnesium, and zirconium with components of an electrolytic plasma. *Mater. Sci.* 2000;36:66–79.
121. Jovović J., Stojadinović S., Šišović N., Konjević N. Spectroscopic study of plasma during electrolytic oxidation of magnesium-and aluminium-alloy. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 2012;113:1928–1937.
122. Yang X., Chen L., Qu Y., Liu R., Wei K., Xue W. Optical emission spectroscopy of plasma electrolytic oxidation process on 7075 aluminum alloy. *Surf. Coat. Technol.* 2017;324:18–25.
123. Stojadinović S., Tadić N., Šišović N.M., Vasilić R. Real-time imaging, spectroscopy, and structural investigation of cathodic plasma electrolytic oxidation of molybdenum. *J. Appl. Phys.* 2015;117:233304.
124. Hussein R., Nie X., Northwood D., Yerokhin A., Matthews A. Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process. *J. Phys. D Appl. Phys.* 2010;43:105203.
125. Liu C., He D., Yan Q., Huang Z., Liu P., Li D., Jiang G., Ma H., Nash P., Shen D. An investigation of the coating/substrate interface of plasma electrolytic oxidation coated aluminum. *Surf. Coat. Technol.* 2015;280:86–91.

126. Hsiao C.-H., Teng H.-P., Lu F.-H. Formation of zirconia coatings on ZrN-coated substrates by plasma electrolytic oxidation. *Surf. Coat. Technol.* 2015;269:295–301. doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.02.038.
127. Sieber M., Simchen F., Morgenstern R., Scharf I., Lampke T. Plasma electrolytic oxidation of high-strength aluminium alloys—substrate effect on wear and corrosion performance. *Metals*. 2018;8:356.
128. Nomine A., Troughton S., Nominé A., Henrion G., Clyne T. High speed video evidence for localised discharge cascades during plasma electrolytic oxidation. *Surf. Coat. Technol.* 2015;269:125–130.
129. Troughton S., Nominé A., Dean J., Clyne T.W. Effect of individual discharge cascades on the microstructure of plasma electrolytic oxidation coatings. *Appl. Surf. Sci.* 2016;389:260–269.
130. Melhem A., Henrion G., Czerwec T., Briançon J., Duchanoy T., Brochard F., Belmonte T. Changes induced by process parameters in oxide layers grown by the PEO process on Al alloys. *Surf. Coat. Technol.* 2011;205:S133–S136.
131. Habazaki H., Tsunekawa S., Tsuji E., Nakayama T. Formation and characterization of wear-resistant PEO coatings formed on β -titanium alloy at different electrolyte temperatures. *Appl. Surf. Sci.* 2012;259:711–718.
132. Martin J., Nominé A., Brochard F., Briançon J.-L., Noël C., Belmonte T., Czerwec T., Henrion G. Delay in micro-discharges appearance during PEO of Al: Evidence of a mechanism of charge accumulation at the electrolyte/oxide interface. *Appl. Surf. Sci.* 2017;410:29–41.
133. Troughton S., Nomine A., Nominé A., Henrion G., Clyne T. Synchronised electrical monitoring and high speed video of bubble growth associated with individual discharges during plasma electrolytic oxidation. *Appl. Surf. Sci.* 2015;359:405–411. doi: 10.1016/j.apsusc.2015.10.124.
135. Matykina E., Arrabal R., Pardo A., Mohedano M., Mingo B., Rodríguez I., González J. Energy-efficient PEO process of aluminium alloys. *Mater. Lett.* 2014;127:13–16. doi: 10.1016/j.matlet.2014.04.077.
136. Winter L., Morgenstern R., Hockauf K., Lampke T. The effect of plasma electrolytic oxidation on the mean stress sensitivity of the fatigue life of the 6082 aluminum alloy; Proceedings of the 18th Chemnitz Seminar on Materials Engineering, Werkstofftechnisches Kolloquium; Chemnitz, Germany. 10–11 March 2016.
137. Klein M., Lu X., Blawert C., Kainer K., Zheludkevich M., Walther F. Influence of plasma electrolytic oxidation coatings on fatigue performance of AZ31 Mg alloy. *Mater. Corros.* 2017;68:50–57.
138. Dejun K., Hao L., Jinchun W. Effects of micro arc oxidation on fatigue limits and fracture morphologies of 7475 high strength aluminum alloy. *J. Alloys Compd.* 2015;650:393–398. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.07.262.
139. Němcová A., Skeldon P., Thompson G., Morse S., Čížek J., Pacal B. Influence of plasma electrolytic oxidation on fatigue performance of AZ61 magnesium alloy. *Corros. Sci.* 2014;82:58–66.

140. Potomati F., Giordani E.J., Duarte L.T., Alcântara N.G.D., Bolfarini C. Fatigue behavior and physical characterization of surface-modified Ti-6Al-4V ELI alloy by micro-arc oxidation. *Mater. Res.* 2012;15:305–311.
141. Ao N., Liu D., Zhang X., Fan K., Shi H., Liu Z., Liu C. The effect of residual stress and gradient nanostructure on the fretting fatigue behavior of plasma electrolytic oxidation coated Ti-6Al-4V alloy. *J. Alloys Compd.* 2019;811:152017. doi: 10.1016/j.jallcom.2019.152017.
142. Dean J., Gu T., Clyne T. Evaluation of residual stress levels in plasma electrolytic oxidation coatings using a curvature method. *Surf. Coat. Technol.* 2015;269:47–53. doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.11.006.
143. Yu L., Cao J., Cheng Y. An improvement of the wear and corrosion resistances of AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation in a silicate–hexametaphosphate electrolyte with the suspension of SiC nanoparticles. *Surf. Coat. Technol.* 2015;276:266–278.
144. Liu C., Liang J., Zhou J., Li Q., Peng Z., Wang L. Characterization and corrosion behavior of plasma electrolytic oxidation coated AZ91-T6 magnesium alloy. *Surf. Coat. Technol.* 2016;304:179–187. doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.021.
145. White L., Koo Y., Neralla S., Sankar J., Yun Y. Enhanced mechanical properties and increased corrosion resistance of a biodegradable magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation (PEO) *Mater. Sci. Eng. B.* 2016;208:39–46.
146. Mori Y., Koshi A., Liao J., Asoh H., Ono S. Characteristics and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ31B Mg alloy formed in phosphate–Silicate mixture electrolytes. *Corros. Sci.* 2014;88:254–262.
147. Mohedano M., Blawert C., Zheludkevich M. Silicate-based plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings with incorporated CeO₂ particles on AM50 magnesium alloy. *Mater. Des.* 2015;86:735–744.
148. Curran J., Kalkanç H., Magurova Y., Clyne T. Mullite-rich plasma electrolytic oxide coatings for thermal barrier applications. *Surf. Coat. Technol.* 2007;201:8683–8687.
149. Akatsu T., Kato T., Shinoda Y., Wakai F. Thermal barrier coating made of porous zirconium oxide on a nickel-based single crystal superalloy formed by plasma electrolytic oxidation. *Surf. Coat. Technol.* 2013;223:47–51.
150. Shen X., Nie X., Hu H., Tjong J. Effects of coating thickness on thermal conductivities of alumina coatings and alumina/aluminum hybrid materials prepared using plasma electrolytic oxidation. *Surf. Coat. Technol.* 2012;207:96–101.
151. Yao Z., Shen Q., Niu A., Hu B., Jiang Z. Preparation of high emissivity and low absorbance thermal control coatings on Ti alloys by plasma electrolytic oxidation. *Surf. Coat. Technol.* 2014;242:146–151.
152. Liu C.-Y., Tsai D.-S., Wang J.-M., Tsai J.T., Chou C.-C. Particle size influences on the coating microstructure through green chromia inclusion in plasma electrolytic oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017;9:21864–21871.

153. Wang J.-M., Tsai D.-S., Tsai J.T., Chou C.-C. Coloring the aluminum alloy surface in plasma electrolytic oxidation with the green pigment colloid. *Surf. Coat. Technol.* 2017;321:164–170. doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.04.038.
154. Yang W., Wang J., Xu D., Li J., Chen T. Characterization and formation mechanism of grey micro-arc oxidation coatings on magnesium alloy. *Surf. Coat. Technol.* 2015;283:281–285.
155. Shao Z., Zhang Q., Yang L., Wang M., Gao H. Preparation of dark-red membrane by micro-arc oxidation on AM50 alloys. *Mater. Manuf. Process.* 2015;30:1505–1509.
156. Wang Z., Nie X., Hu H., Hussein R.O. In situ fabrication of blue ceramic coatings on wrought Al Alloy 2024 by plasma electrolytic oxidation. *J. Vac. Sci. Technol. A Vac. Surf. Films.* 2012;30:021302.
157. Yao Z., Hu B., Shen Q., Niu A., Jiang Z., Su P., Ju P. Preparation of black high absorbance and high emissivity thermal control coating on Ti alloy by plasma electrolytic oxidation. *Surf. Coat. Technol.* 2014;253:166–170.
158. Dou Q., Li W., Zhang G., Wan X. Preparation and characterisation of black ceramic coating on AZ91D magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation with reduced energy consumption. *Mater. Res. Innov.* 2015;19:S2-23–S2-27.
159. Jin F.-Y., Wang K., Zhu M., Shen L.-R., Li J., Hong H.-H., Chu P.K. Infrared reflection by alumina films produced on aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation. *Mater. Chem. Phys.* 2009;114:398–401.
160. W. Lei, Y. Wang, Z. Yu, J.H. Ouyang, L. Guo, D. Jia, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2687-2696.
161. G. Sundararajan, L. Rama Krishna, Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology, *Surf. Coatings. Technol.* 167 (2003) 269-277.
162. 19. R.O. Hussein, X. Nie, D.O. Northwood, *Electrochim. Acta.* 112 (2013) 111-119.
163. F. Monfort, A. Berkani, E. Matykina, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, et al. “Development of anodic coatings on aluminum under sparking conditions in silicate electrolyte”, *Corros., Sco.*, 2007, 49: 672-693.
164. G. Lu, W. Gu, H. Chen, W. Feng, M.L. Khasa, L. Li, et al, “Characteristic of ceramic coatings on aluminum by plasma electrolytic oxidation in silicate and phosphate electrolyte”, *Appl., Surg., Sci.*, 2006, 253: 2947-2952.
165. K.M. Lee, Y.G. Ko, D.H. Shin, “Incorporation of multi-walled carbon nanotubes into the oxide layer on a 7075 Al alloy coated by plasma electrolytic oxidation: Coating structure and corrosion properties”, *Curr., Appl., Phys.*, (2011), 11: 55-59.
166. R.O. Hussein, N. Xie, D.O. Northwood, A.L. Yerokhin, A. Matthews, “Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behavior during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process”, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, (2010), 43: 105203-105216.

167. H. Wu, J. Wang, B.B. Long, Z. Jin, W. Naidan, F. Yu, et al, "Ultra-hard ceramic coatings fabricated through micro-arc oxidation on aluminum alloy", *Appl. Surf. Sci.*, 2005, 252: 1545-1552.
168. A.L. Yerokhin, L.O. Snizhko, N.L. Gurevina, A. Leyland, A. Pilkington, A. Matthews, "Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminum", *J.Phys. D. Appl. Phys.*, 2003, 36: 2110-2120.
169. K. Shimizu, G.E. Thompson, G.C. Wood, *Thin Solid Films* 92 (1982) 231–241.
170. S. Stojadinovic, R. Vasilic, I. Belca, M. Tadic, B. Kasalica, Lj. Zekovic, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 2845–2850.
171. B. Kasalica, M. Petkovic, I. Belca, S. Stojadinovic, Lj. Zekovic, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 3000–3004.
172. S. Xin, L. Song, R. Zhao, X. Hu, Influence of cathodic current on composition, structure and properties of coatings on aluminum alloy prepared by micro-arc oxidation process, *Thin Solid Films* 515 (2006) 326-332.
173. H. Zheng, Y. Wang, B. Li, G. Han, The effects of concentration on the properties of micro-arc oxidation coatings on aluminum alloy, *Mater. Lett.* 59 (2005) 139-142.
174. C.C. Tseng, J.L. Lee, T.H. Kuo, S.N. Kuo, K.H. Tseng, The influence of sodium tungstate concentration and anodizing conditions on micro-arc oxidation (MAO) coatings for aluminum alloy, *Surf. Coating. Technol.* 206 (2012) 3437- 3443.