

УДК 539.216.2: 537.52

DOI: 10.30838/J.PMNTM.2413.241120.69.693

МОЖЛИВОСТІ ФАЗОВО-СТРУКТУРНОЇ ІНЖЕНЕРІЇ І ВЛАСТИВОСТІ МІКРОДУГОВИХ ОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ НА СПЛАВІ АМГЗ

СУББОТІНА В. В.^{1*}, канд. техн. наук, доц.,
СОБОЛЬ О. В.², докт. фіз.-мат. наук, проф.,
БІЛОЗЕРОВ В. В.³, канд. техн. наук, доц.

^{1*} Кафедра матеріалознавства, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Кирпичова, 2, 61002, Харків, Україна, тел. +38 (067) 933-20-68, e-mail: subbotina.valeri@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-3882-0368

² Кафедра матеріалознавства, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Кирпичова, 2, 61002, Харків, Україна, тел. +38 (099) 772-18-07, e-mail: sool@kpi.kharkov.ua, ORCID ID: 0000-0002-4497-4419

³ Кафедра матеріалознавства, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Кирпичова, 2, 61002, Харків, Україна, тел. +38 (067) 575-2914, e-mail: belozerov.valerii@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-7623-3658

Анотація. *Мета* роботи: встановлення закономірностей впливу складу лужно-силікатного електроліту й умов електролізу під час мікродугового оксидування алюмінієвого сплаву АМГЗ на кінетику формування оксидного покриття, його структуру та умови формування α -Al₂O₃ фази. **Результати.** Визначено можливість формування високощільних МДО-покриттів на алюмінієвому сплаві АМГЗ за електролізу в лужно-силікатних електролітах. Виявлено закономірності кінетики зростання МДО-покриттів за різного складу електроліту та часу оксидування. Встановлено, що фазовий склад МДО-покриттів складається з наступних фаз – α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃ і муліт (3Al₂O₃ × 2SiO₂), співвідношення яких змінюється за зміною кількості силікату натрію (Na₂SiO₃). З'ясовано, що введення добавки в електроліт неорганічної розчинної солі, яка має в складі кисень (K₂Cr₂O₇), викликає якісні зміни фазового складу – збільшення кількості фази α -Al₂O₃ у складі покриттів і зростання твердості. При цьому з'являється можливість отримати МДО-покриття малої товщини (до 90 мкм) з великим вмістом фази α -Al₂O₃ (до 40 %), що не вдається реалізувати в лужно-силікатному електроліті. Аналіз впливу високотемпературних відпалів МДО-покриттів на вигляд дифракційного спектра дозволив виявити появу тетрагональності в кристалічній ґратці γ -Al₂O₃ фази. Структурний стан із тетрагонально викривленими ґратками – це етап γ -Al₂O₃ → α -Al₂O₃ перетворення. **Наукова новизна.** Встановлено, що у разі використання для електролізу лужно-силікатного електроліту додавання рідкого скла (Na₂SiO₃) зумовлює збільшення швидкості зростання покриття, але при цьому стимулює формування муліту (3Al₂O₃ × 2SiO₂) як фазової складової. Збільшення лужної (КОН) складової спричинює зменшення швидкості зростання (до 0,6...0,7 мкм/хв) та стимулює формування γ -Al₂O₃ фази. Формування α -Al₂O₃ (корунду) фази стимулюється при великій тривалості процесу, коли збільшується товщина діелектричного шару й потужність пробою. Збільшення кількості α -Al₂O₃ викликає підвищення твердості покриттів. Ізотермічні відпали з температурою яка перевищує 1 000 °С, стимулюють γ -Al₂O₃ → α -Al₂O₃ поліморфне перетворення. Початковим етапом такого перетворювання стає поява тетрагональності в кристалічній ґратці γ -Al₂O₃ фази. **Практичне значення.** Проведене дослідження дозволяє запропонувати добавку до лужно-силікатного електроліту у вигляді солі K₂Cr₂O₇, яка підвищує швидкість формування МДО-покриттів до ≈ 1,4 мкм/хв, при цьому якісно і кількісно змінює фазовий склад покриттів, підвищуючи його твердість.

Ключові слова: мікродугове оксидування; склад електроліту; покриття; кінетика зростання; фазовий склад; поліморфне перетворення; твердість

ВОЗМОЖНОСТИ ФАЗОВО-СТРУКТУРНОЙ ИНЖЕНЕРИИ И СВОЙСТВА МИКРОДУГОВЫХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВЕ АМГЗ

СУББОТИНА В. В.^{1*}, канд. техн. наук, доц.,
СОБОЛЬ О. В.², докт. фіз.-мат. наук, проф.,
БЕЛОЗЕРОВ В. В.³, канд. техн. наук, доц.

^{1*} Кафедра матеріалознавства, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», ул. Кирпичева, 2, 61002, Харків, Україна, тел. +38 (067) 933-20-68, e-mail: subbotina.valeri@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-3882-0368

² Кафедра матеріалознавства, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», ул. Кирпичева, 2, 61002, Харків, Україна, тел. +38 (099) 772-18-07, e-mail: sool@kpi.kharkov.ua, ORCID ID: 0000-0002-4497-4419

³ Кафедра матеріалознавства, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», ул. Кирпичева, 2, 61002, Харків, Україна, тел. +38 (067) 575-2914, e-mail: belozarov.valerii@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-7623-3658

Анотація. Цель работы: установление закономерностей влияния состава щелочно-силикатного электролита и условий электролиза при микродуговом окислении алюминиевого сплава АМг3 на кинетику формирования оксидного покрытия, его структуру и условия формирования α -Al₂O₃ фазы. **Результаты.** Определена возможность формирования высокоплотных МДО-покрытий на алюминиевом сплаве АМг3 при электролизе в щелочно-силикатных электролитах. Выявлены закономерности кинетики роста МДО-покрытий при различном составе электролита и времени окисления. Установлено, что фазовый состав МДО-покрытий состоит из следующих фаз – α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃ и муллита (3Al₂O₃ × 2SiO₂), соотношение которых меняется при изменении количества силиката натрия (Na₂SiO₃). Установлено, что введение добавки в электролит неорганической растворимой соли, которая имеет в составе кислород (K₂Cr₂O₇), приводит к качественному изменению фазового состава – увеличению количества фазы α -Al₂O₃ в составе покрытий и росту твердости. При этом появляется возможность получить МДО-покрытия малой толщины (до 90 мкм) с большим содержанием фазы α -Al₂O₃ (до 40 %), что не удается реализовать в щелочно-силикатном электролите. Анализ влияния высокотемпературных отжигов МДО-покрытий на вид дифракционного спектра позволил выявить появление тетрагональности в кристаллической решетке γ -Al₂O₃ фазы. Структурное состояние с тетрагонально искаженной решеткой является этапом γ -Al₂O₃ → α -Al₂O₃ превращения. **Научная новизна.** Установлено, что при использовании для электролиза щелочно-силикатного электролита добавления жидкого стекла (Na₂SiO₃) приводит к увеличению скорости роста покрытия, но при этом стимулирует формирование муллита (3Al₂O₃ × 2SiO₂) в качестве фазовой составляющей. Увеличение щелочной (KOH) составляющей приводит к уменьшению скорости роста (до 0,6...0,7 мкм/мин.) и стимулирует формирование γ -Al₂O₃ фазы. Формирование α -Al₂O₃ (корунда) фазы стимулируется при большой длительности процесса, когда увеличивается толщина диэлектрического слоя и мощность пробоя. Увеличение количества α -Al₂O₃ приводит к повышению твердости покрытий. Изотермические отжиги с температурой, превышающей 1 000 °С, стимулируют γ -Al₂O₃ → α -Al₂O₃ полиморфное превращение. В качестве начального этапа такого превращения отмечено появление тетрагональности в кристаллической решетке γ -Al₂O₃ фазы. **Практическое значение.** Проведенное исследование позволяет предложить добавку к щелочно-силикатному электролиту в виде соли K₂Cr₂O₇, которая повышает скорость формирования МДО-покрытий до ≈ 1,4 мкм/мин. и при этом качественно и количественно изменяет фазовый состав покрытий, повышая его твердость.

Ключевые слова: микродуговое окисление; состав электролита; покрытие; кинетика роста; фазовый состав; полиморфное превращение; твердость

POSSIBILITIES OF PHASE-STRUCTURAL ENGINEERING AND PROPERTIES OF MICROARC OXIDE COATINGS ON THE AMg3 ALLOY

SUBBOTINA V.V., *Cand. Sc. (Tech.), Ass. Prof.*

SOBOL O.V., *Dr. Sc. (Phys.-Math.), Prof.*

BILOZEROV V.V., *Cand. Sc. (Tech.), Ass. Prof.,*

^{1*} Department of Materials Science, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, 2, Kyrpychova Str., 61002, Kharkiv, Ukraine, tel. +38 (067) 933-20-68, e-mail: subbotina.valeri@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-3882-0368

² Department of Materials Science, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, 2, Kyrpychova Str., 61002, Kharkiv, Ukraine, tel. +38 (099) 772-18-07, e-mail: sool@kpi.kharkov.ua, ORCID ID: 0000-0002-4497-4419

³ Department of Materials Science, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, 2, Kyrpychova Str., 61002, Kharkiv, Ukraine, tel. +38 (067) 575-2914, e-mail: belozarov.valerii@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-7623-3658

Abstract. Purpose of the work: to establish the regularities of the alkali-silicate electrolyte composition influence and the conditions of electrolysis during microarc oxidation of the AMg3 aluminum alloy on the kinetics of the oxide coating formation, its structure and the conditions for the formation of the α -Al₂O₃ phase. **Results.** The possibility of forming high-density MAO coatings on the AMg3 aluminium alloy during electrolysis in alkali-silicate electrolytes has been determined. The regularities of the kinetics of MAO coatings growth at different electrolyte composition and

oxidation time were revealed. It was found that the phase composition of MAO coatings consists of the following phases – α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, and mullite (3Al₂O₃•2SiO₂), the ratio of which changes with a change in the amount of sodium silicate (Na₂SiO₃). It was found that addition of an inorganic soluble salt dopant to the electrolyte, which contains oxygen (K₂Cr₂O₇), leads to a qualitative change in the phase composition – an increase in the amount of α -Al₂O₃ phase in the coating composition and an increase in hardness. In this case, it becomes possible to obtain MAO coatings of small thickness (up to 90 μ m) with a high content of the α -Al₂O₃ phase (up to 40 %), which cannot be carried out in an alkali-silicate electrolyte. Analysis of the effect of high-temperature annealing of MAO coatings on the shape of the diffraction spectrum made it possible to reveal the appearance of tetragonality in the crystal lattice of the γ -Al₂O₃ phase. The structural state with a tetragonally distorted lattice is a stage of γ -Al₂O₃ → α -Al₂O₃ transformation. **Scientific novelty.** It was found that when using an alkaline-silicate electrolyte for electrolysis, the addition of liquid glass (Na₂SiO₃) leads to an increase in the growth rate of the coating, but at the same time it stimulates the formation of mullite (3Al₂O₃ × 2SiO₂) as a phase component. An increase in the alkaline (KOH) component leads to a decrease in the growth rate (to 0,6...0,7 μ m/min) and stimulates the formation of the γ -Al₂O₃ phase. The formation of the α -Al₂O₃ (corundum) phase is stimulated with a long process duration, when the thickness of the dielectric layer and the breakdown power increase. An increase in the amount of α -Al₂O₃ leads to an increase in the hardness of the coatings. Isothermal annealing at temperatures exceeding 1 000 °C stimulates the γ -Al₂O₃ → α -Al₂O₃ polymorphic transformation. The initial stage of such a transformation is the appearance of tetragonality in the crystal lattice of the γ -Al₂O₃ phase. **Practical value.** This study allows us to propose an additive to the alkali-silicate electrolyte in the form of a K₂Cr₂O₇ salt, which increases the rate of formation of MAO coatings to 1,4 μ m/min and, at the same time, qualitatively and quantitatively changes the phase composition of the coatings, increasing its hardness.

Keywords: *microarc oxidation; electrolyte composition; coating; growth kinetics; phase composition; polymorphic transformation; hardness*

Постановка проблеми. Мікродугове оксидування дозволяє одержувати багатфункціональні керамікоподібні покриття з унікальним комплексом властивостей, у тому числі зносостійкі, корозійностійкі, теплостійкі, електроізоляційні та декоративні покриття, що характеризуються високими експлуатаційними показниками [1; 2]. Одним із підтверджень того, що покриття, сформовані МДО, мають унікальний комплекс властивостей, служить той факт, що в останнє десятиліття кількість праць з їх дослідження і практичного застосування в різних галузях значно збільшилася [3].

Основна відмінність процесу мікродугового оксидування полягає у використанні енергії електричних розрядів, що мігрують по оброблюваній поверхні, зануреній в електроліт, у результаті чого формуються керамікоподібні покриття з регульованими в широкому діапазоні елементним і фазовим складом, структурою і властивостями [4–6].

Суть методу полягає у формуванні на поверхні деталі в умовах впливу мікродугових розрядів високоомічного зносостійкого покриття (МДО-покриття) [7]. У процесі мікродугового оксидування алюмінієвих сплавів найвищі властивості

досягаються під час утворення фази α -Al₂O₃ (корунду), формування якої відбувається в результаті γ -Al₂O₃ → α -Al₂O₃ поліморфного перетворення [8; 9].

Це вимагає детальних досліджень умов формування фази α -Al₂O₃ (корунду) у процесі мікродугового оксидування

Аналіз публікацій. Відомо, що якість сформованого в процесі мікродугового оксидування покриття залежить від декількох факторів: хімічного складу оброблюваного матеріалу, складу електроліту, електричних режимів і тривалості оброблення. Як параметри для дослідження і контролю звичайно використовуються товщина, мікротвердість, структура і пористість МДО-шару [10; 11].

У результаті експериментальних досліджень показано можливість одержання покриттів із високими функціональними властивостями (високою твердістю, зносостійкістю, стійкістю до агресивних середовищ) на алюмінієвих сплавах систем: Al–Cu–Mg, Al–Zn–Mg, Al–Mg–Si та ін. [12–15]. При цьому встановлено закономірність у підвищенні властивостей зі збільшенням вмісту α -Al₂O₃ (корунду).

Мета статті. – встановлення закономірностей впливу складу лужно-силікатного електроліту й умов електролізу

у процесі мікродугового оксидування алюмінієвого сплаву АМg3 на кінетику формування оксидного покриття, його структуру та умови формування α -Al₂O₃ фази.

Методика одержання і дослідження. МДО-оброблення проводили на зразках зі сплаву алюмінію АМg3 (склад основних елементів Al – (93,8...96 %), Mg – (3,2...3,8 %) %, Mn – (0,3...0,6 %), Si – (0,5...0,8%), Ti – до 0,1 %, Fe – до 0,5 %), які мали форму циліндрів діаметром 30 мм і висотою 10 мм.

Мікродугове оксидування проводилося у ванні об'ємом 100 літрів. Під час МДО процесу забезпечувалося охолодження і барботування електроліту. Середнє значення напруги становило 380 В. Початкова щільність струму становила 20 А/дм². Вибір такого значення щільності струму зумовлений результатами попередніх досліджень [8; 9]. Установлено, що за

низької щільності струму не забезпечуються високі експлуатаційні властивості покриттів у зв'язку зі зміною фазового складу і, як наслідок, не достатньо високої твердості. За високої щільності струму ($j > 25$ А/дм²) погіршується якість покриттів, з'являються кратери у структурі покриттів, а за тривалості оксидування понад 60 хв з'являються дугові розряди.

Тривалість оброблення варіювалася від 30 до 180 хвилин.

Процес мікродугового оксидування здійснювався в лужно-силікатному електроліті за початкової рН = 10,0...13,0 і $\rho = 100...350$ Ом•см. Однак для одержання якісного оксидного покриття на цих сплавах необхідне було остаточне коректування рН і ρ . Електроліти та режими МДО, застосовувані для оптимізації технології нанесення покриттів на сплав АМg3, наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Типи та характеристики електролітів, використаних для мікродугового оксидування

№ п/п	Склад електроліту, г/л		рН	ρ , Ом•см
	КОН	Na ₂ SiO ₃		
1	1	6	11,60	254
2	2	12	11,90	150
3	2	6	12,4	130

З метою підвищення ефективності оксидування для електроліту з найменшим умістом елементів у розчині (склад 1 г/л КОН, 6 г/л Na₂SiO₃) використано добавку, яка містить кисень у вигляді розчинної солі K₂Cr₂O₇. Вміст добавки в кількості 2,5 г/л зумовлено тим, що за більшої кількості (5 г/л) виникали складнощі в організації процесу МДО через нестійкий процес мікродугового режиму. Що ж до складу електроліту 1 г/л КОН, 6 г/л Na₂SiO₃ та 2,5 г/л K₂Cr₂O₇, вдалося реалізувати МДО процес за початкової щільності струму $j_n = 40$ А/дм² (для розпалювання зразка) і робочої густини $j = 20$ А/дм².

Визначення фазового складу МДО-покриттів здійснювали за результатами рентгенофазового аналізу. Дослідження проводили на установці ДРОН-3 у

монохроматизованому Ка – Си випромінюванні. Дифракційні спектри знімали за схемою Брега – Брентано на відбиття [16]. Знімали як у безперервному, так і в поточковому режимі із кроком $2\theta = 0,1^\circ$. Отримані в роботі результати належать до базового шару покриття (технологічний шар видаляли шляхом зачищення на абразивному папері).

Для проведення кількісного фазового аналізу застосовували метод еталонних сумішей [17].

Для визначення впливу високо-температурних відпалів на зміну періоду ґратки фази γ -Al₂O₃ були відділені МДО-покриття, фазовий склад включав тільки γ -Al₂O₃ і α -Al₂O₃ фази й не містив мулітної складової. Відділення МДО-покриття здійснене шляхом розчиняння алюмінієвої основи з витриманням у 18 % розчині

соляної кислоти протягом 20...30 хв. (до повного розчинення алюмінієвої основи). Відсутність алюмінію основи контролювали за дифракційними спектрами.

Відпал відділених покриттів проводився протягом 60 хв. за температур 600, 700, 800, 900, 1 000, 1 100, 1 120, 1 280 °С.

Після впливу кожної температури методом рентгенівської дифрактометрії вивчали фазовий склад покриттів і період гратки γ - Al_2O_3 і α - Al_2O_3 фаз.

Рентгенодифрактометричні дослідження проводили на рентгенівській установці ДРОН-3 з поточною реєстрацією

дифракційних відбиттів. Для визначення параметрів гратки γ - Al_2O_3 і α - Al_2O_3 фаз зйомку проводили в λ -Сг випромінюванні з V фільтром. Концентрацію фаз визначали з використанням реперних точок для кожної з можливих фаз. Сканування здійснювали в поточковому режимі із кроком сканування $\Delta(2\theta) = 0,02^\circ$ і часом накопичення імпульсів у кожній точці 20 с. Для складних дифракційних профілів проводили їх декомпозицію з виділенням складових піків. Декомпозицію здійснювали з використанням програмного пакета «new_profile 3.4» [18].

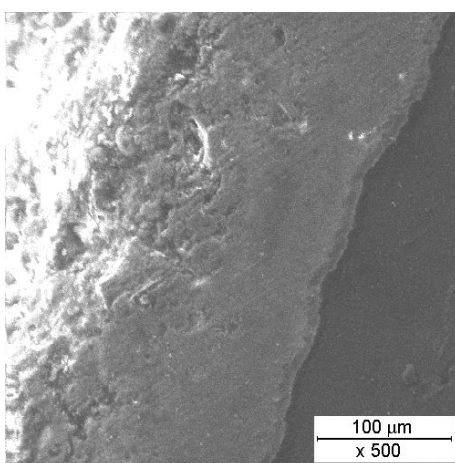


Рис. 1. Морфологія бічного перетину покриття, одержаного мікродуговим оксидуванням сплаву АМг3

Товщину покриття визначали на вихровому товщиномірі ВТ-10 НЦ. Погрішність у вимірюванні товщини покриття становить не більше 5 % за найменшої товщини покриття (близько 10 мкм). За більшої товщини покриття точність її визначення підвищується (наприклад, за товщини 50 мкм погрішність виміру становить не більш 2 %).

Мікротвердість визначали на приладі ПМТ-3.

Результати досліджень. На рисунку 1 показано характерну структуру МДО-покриття на сплаві АМг3. Виразна межа між основою та покриттям, відсутність пор і включень та відшарувань свідчать про добру адгезію покриття з основою.

Також з виду бічного перетину на рисунку 1 спостерігається характерна двошарова будова покриття. Основу зовнішнього (верхнього) шару, за даними рентгеноструктурного аналізу, складає фаза, яка ідентифікується як муліт ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Внутрішні шари покриття дають під час рентгенівського аналізу яскраво виражену кристалічну картину, яка відповідає фазам γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 та $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Залежно від типу електроліту під час електролізу та тривалості оксидування визначено кінетику зростання мікродугового оксидного покриття. На рисунку 2 наведено залежності зміни товщини покриттів від тривалості процесу оксидування.

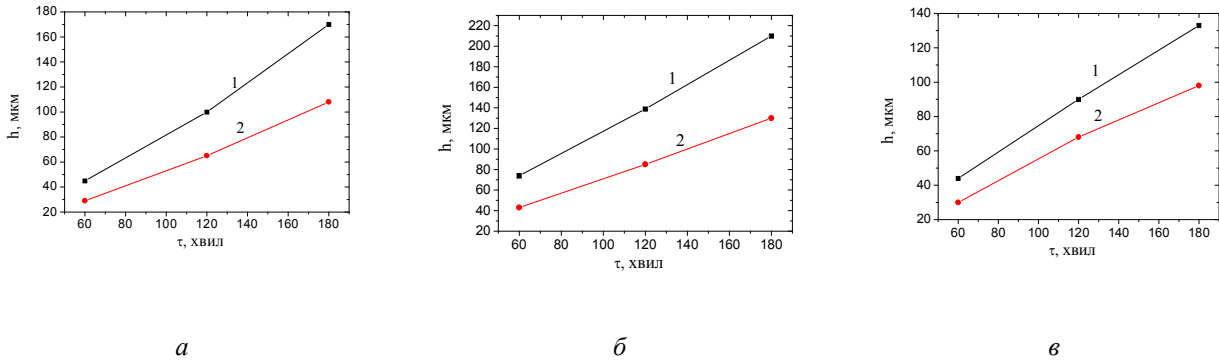


Рис. 2. Кінетика формування товщини покриття на сплаві Ам23 для під час електролізу в електроліті: а – складу 1 г/л KOH + 6 г/л Na₂SiO₃ (електроліт 1-го типу в таблиці 1); б – 2 г/л KOH + 12 г/л Na₂SiO₃ (електроліт 2-го типу в таблиці 1); в – 2 г/л KOH + 6 г/л Na₂SiO₃ (електроліт 3-го типу в таблиці 1): 1 – загальна товщина покриття; 2 – товщина базового шару

Як видно з отриманих результатів, збільшення відносного вмісту рідкого скла (Na₂SiO₃) у твердому розчині електроліту збільшує швидкість зростання оксидного покриття (порівняємо рисунки 2 а та б). Певна за зміною товщини від часу швидкість зростання покриття при цьому збільшується від $V_1 = 1,04$ мкм/хв (швидкість зростання базового шару $V_{1b} = 0,67$ мкм/хв) до $V_2 = 1,14$ мкм/хв (швидкість зростання базового шару $V_{2b} = 0,73$ мкм/хв). Збільшення вмісту у розчині електроліту луку, навпаки, зменшує

швидкість зростання покриття (порівняємо рисунки 2 а та в). В абсолютних значеннях швидкість зростання зменшується від $V_1 = 1,04$ мкм/хв (швидкість зростання базового шару $V_{1b} = 0,67$ мкм/хв) до $V_3 = 0,74$ мкм/хв (швидкість зростання базового шару $V_{13} = 0,57$ мкм/хв).

Як універсальну характеристику механічних властивостей МДО-покриттів визначено їх твердість. На рисунку 3 наведено гістограму зміни твердості від тривалості процесу оксидування і типу обраного електроліту.

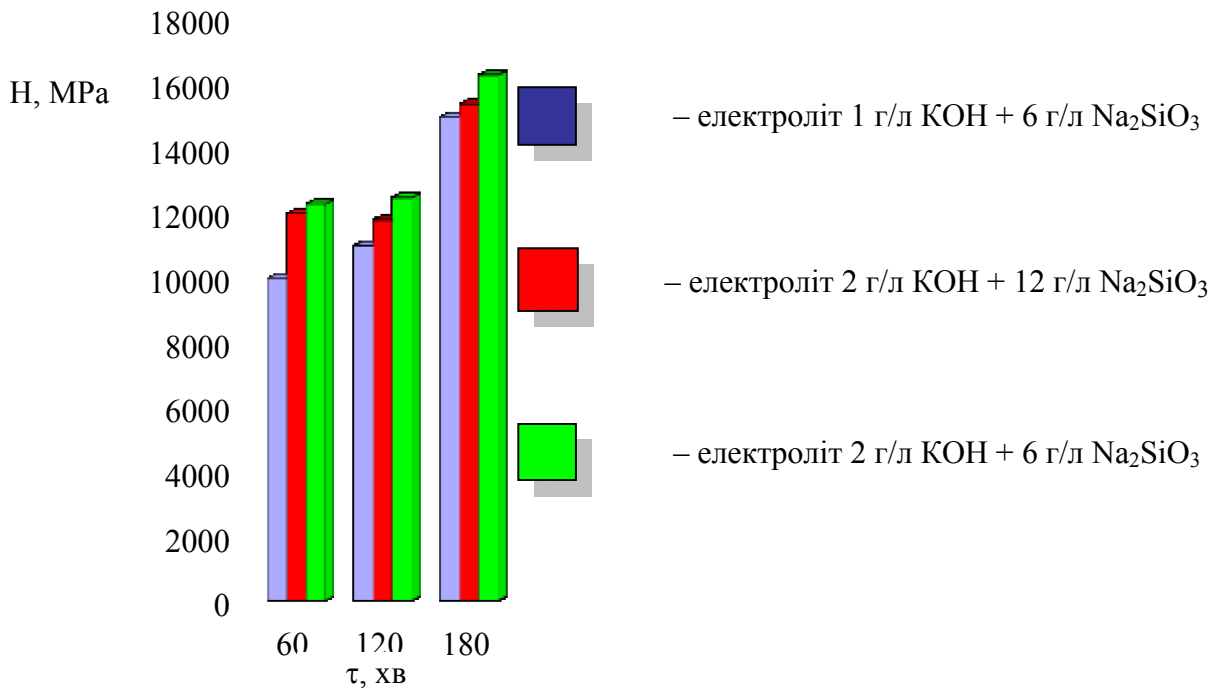


Рис. 3. Твердість МДО-покриттів на сплаві Ам23 залежно від типу електроліту і часу МДО-процесу τ, хв

Бачимо, що збільшення тривалості процесу сприяє підвищенню твердості покриттів, а також впливає на твердість і склад електроліту. Покриття з найбільшою твердістю (до 16 500 МПа) формуються в електроліті складу 2 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 (рис. 3).

Для дослідження фазового складу МДО-покриттів застосовано рентгенодифракційний метод у випромінюванні мідного анода, що дозволяло отримувати інтегральні дані з найбільшої (до 20 мкм) товщини оксидних покриттів на алюмінієвих сплавах.

На рисунку 4 показано типовий дифракційний спектр МДО-покриття базового шару, отриманого в електроліті 3-го складу (табл. 1).

Як бачимо з дифракційного спектра, для цього типу покриттів характерне утворення у ньому політипних фаз $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Крім цих фаз. у базовому шарі МДО-

покриттів було виявлено формування фази муліту ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

Результати дослідження фазового складу МДО-покриттів на сплаві АМг3 наведені в таблиці 2.

Як бачимо з таблиці 2, відносно невеликий вміст складових в електроліті 1-го типу (1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3) зумовлює переважне формування $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази в покритті. Збільшення вмісту рідкого скла 2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3 , хоча й збільшує швидкість зростання покриття (рис. 2 а), однак при цьому значно зростає вміст найменш твердої фази – муліту ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Двофазний стан із базових $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фаз досягається тільки в процесі електролізу в електроліті 3-го типу (2 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3). При цьому з результатів, наведених на рисунку 3 і в таблиці 2, прослідковується зв'язок між кількістю $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ у складі покриттів і твердістю покриття.

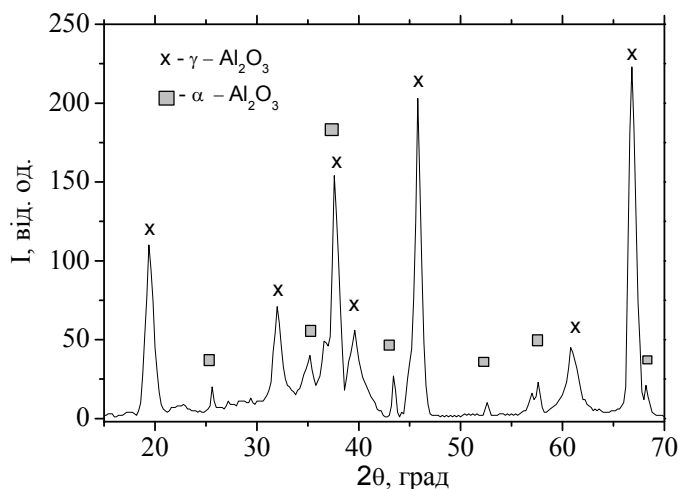


Рис. 4. Ділянка дифракційного спектра оксидного покриття, отриманого в електроліті складу 2 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 за тривалості електролізу 60 хв

Експерименти з використанням додаткового компонента (солі $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) у складі електроліту для підвищення окисної здатності в процесі оксидування показали зміну (порівняно з експериментами в базовому 1 г/л КІН + 6 г/л Na_2SiO_3) як фазового складу, так і твердості покриттів.

Результати дослідження МДО-покриттів, сформованих на сплаві АМг3, у лужно-силікатному електроліті з добавкою $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, наведені в таблиці 3.

Аналіз результатів таблиці 3 показує, що введення в електроліт солі $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ сприятливо впливає на склад МДО-покриттів і на їх твердість. Збільшення кількості фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ у складі отриманих покриттів викликає підвищення їх твердості. Слід зазначити, що в електроліті з $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ МДО-покриття мають у своєму складі значно більшу кількість фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ вже за малою товщини ($h_{\text{очн}} \sim 90$ мкм), в той час як у лужно-силікатному електроліті таку кількість, якщо і можливо отримати, то

тільки за значних товщин ($h \sim 150$ мкм), що дуже важливо на практиці, адже це дозволяє понизити енерговитрати і при цьому одержувати покриття з високими експлуатаційними характеристиками.

Ми припускаємо, що причина підвищення кількості α - Al_2O_3 у складі покриттів за наявності солі $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ пов'язана з наявністю іонів Cr у складі електроліту, які знижують стійкість фази γ - Al_2O_3 .

Таблиця 2

Технічні умови одержання й фазовий склад МДО-покриттів, отриманих у різних електролітах на сплаві АМГ3

Параметри МДО			Фазовий склад, %		
Тип електроліту	Щільність струму, A/m^2	Тривалість, хв	α - Al_2O_3	γ - Al_2O_3	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
№1 $\text{pH} = 11.60$, $\rho \approx 254 \text{ Ом} \cdot \text{см}$	20	60	–	97	3
	20	120	–	99	1
	20	180	–	98	2
№2 $\text{pH} = 11.90$, $\rho = 150 \text{ Ом} \cdot \text{см}$	20	60	–	50	50
	20	120	–	60	40
	20	180	10	55	35
№3 $\text{pH} = 12.40$, $\rho = 130 \text{ Ом} \cdot \text{см}$	20	60	10	90	–
	20	120	13	87	–
	20	180	18	82	–

Таблиця 3

Фазовий склад та твердість МДО-покриттів, сформованих у лужно-силікатному електроліті з добавкою 2,5 г/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Матеріал	j , $\text{A}/\text{дм}^2$	τ , хв	$h_{\text{заг}}$, мкм	$h_{\text{осн}}$, мкм	α - Al_2O_3	γ - Al_2O_3	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	HV, МПа
АМГ3	40→20	75	140	90	37	63	0	16 300

Зазначимо, що недолік застосування добавки солі $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ полягає в необхідності підвищувати первинну потужність, щоб здійснити пробій сформованої бар'єрної плівки й організувати процес МДО. Потім процес МДО здійснюється за звичайними параметрами ($U = 220 \text{ В}$, $j = 20 \text{ A}/\text{дм}^2$).

Порівнявши результати фазового аналізу МДО-покриттів, одержаних у різних електролітах із приблизно однаковою товщиною основного шару, можна зробити висновок, що наявність в електроліті $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ викликає збільшення у складі покриттів фази α - Al_2O_3 і зниження (практично до нуля) кількості фази $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, яка має найнижчу твердість $\sim 10 500$ МПа.

Як відомо [3], у початковий момент часу в МДО-процесі на алюмінієвих сплавах формується γ - Al_2O_3 фаза. Ця фаза метастабільна за кімнатної (R_T) температури та її стабілізація зумовлена високою

нерівноважністю процесу термалізації оксиду з розплавом [19].

Кристалічна ґратка γ - Al_2O_3 фази належить до кубічної сингонії структурного типу – шпінелі. У структурі шпінелі ($\text{Me}^{2+}\text{Me}^{23+}\text{O}_4$) елементарна комірка включає 32 аніони O^{2-} , які утворюють щільну кубічну упаковку з 64 тетраедричними (катіони займають 8) і 32 октаедричними (катіони займають 16) порожнечами. У таких порожнечах повинно перебувати 24 іони металу.

Елементарна комірка γ - Al_2O_3 містить 32 іони кисню (тобто аніонна частина відповідає заповненню для класичної шпінелі), однак на катіонну частину доводиться $21 \frac{1}{3}$ іона металу (тобто втримується 8 молекул Al_2O_3). Це пов'язано з тим, що в γ - Al_2O_3 іон Al^{3+} відіграє роль і Me^{2+} , і Me^{3+} катіонів. Іони Al^{3+} розподілені статистично за 8 тетраедричним і 16 октаедричним положенням. Тому структуру

γ - Al_2O_3 називають структурою шпінелі дефектного типу й за температурного впливу може відбуватися перерозподя іонів Al^{3+} по октаедричних і тетраедричних положенням, що впливає на період ґратки [20].

Через наявність вакансійної підсистеми та можливості заміщення катіонами легуючих елементів сплаву, період ґратки γ - Al_2O_3 фази може суттєво змінюватися. Для його прецизійного визначення в роботі використовували рентгенівську дифрактометрію у випромінюванні хромового анода, в якому відбиття від площини (440) з відносно великою інтенсивністю зміщаються в область більших кутів $2\theta \approx 110^\circ$. На рисунку 5 наведено залежність зміни міжплощинної

відстані (440) γ - Al_2O_3 у напрямку перпендикулярному площині зростання.

Бачимо, що зі збільшенням тривалості оксидування відбувається збільшення міжплощинної відстані в γ - Al_2O_3 фазі. Зважаючи на відносно низький рівень напружень в МДО-покриттях на алюмінієвих сплавах (менше 200 МПа) [8], найбільш імовірні причини збільшення міжплощинної відстані (і відповідно періоду ґратки в кубічній сингонії) – це поява надлишкових (нерівноважних) вакансій через різну валентність Al^{3+} і легуючого елемента Mg^{2+} при заміщенні катіонів у вузлах кристалічної ґратки, а також у результаті появи тетрагональності. Останнє являє собою проміжну стадію γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 поліморфного перетворення [21].

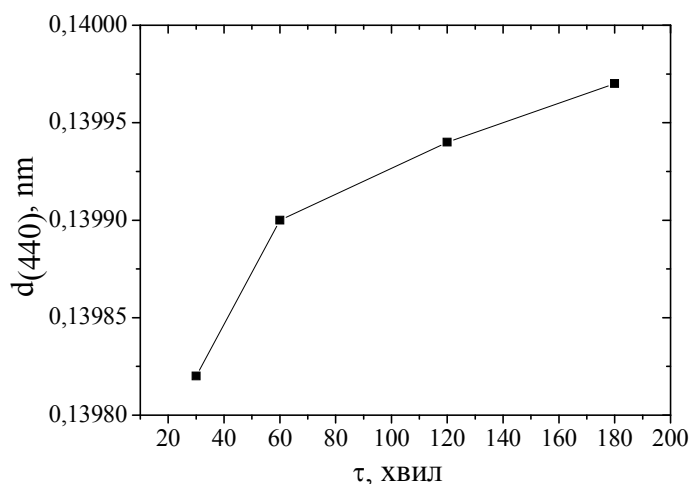


Рис. 5. Зміна міжплощинної відстані $d(440)$ γ - Al_2O_3 фази покриття за різної тривалості цього формування у процесі мікродугового оксидування

Для вивчення зазначеного ефекту зміни міжплощинної відстані (а відповідно й зміни періоду ґратки) проведено детальне дослідження цього параметра під час високотемпературних відпалів. Для цього керамічне покриття відділяли від, основи, що має низьку температуру плавлення (алюмінієвий сплав АМґ3).

Відмінність такого ізотермічного відпалу полягає в його безперервності порівняно з мікросекундною тривалістю високотемпературного процесу за мікродугової технології [3].

Для досліджень були використані відділені покриття, отримані під час оксидування в електроліті 3-го типу (табл. 1,

2 г/л KOH + 6 г/л Na_2SiO_3), у яких формувався тільки 2 фазний склад з γ - Al_2O_3 і α - Al_2O_3 фаз. Як показав рентгенофазовий аналіз, відпал за температури вище $1\,000^\circ\text{C}$ викликає зміни співвідношення фаз у покритті у бік збільшення відносного вмісту α - Al_2O_3 фази (рис. 6).

Зміна фазового складу повинна проявлятися й у змінах на рівні структурного стану кристалічних ґраток. У цьому випадку метастабільною фазою стає γ - Al_2O_3 . Дослідження структурних змін проводилося за дифракційними ефектами від площини (440), що у випромінюванні хромового анода дозволило проводити дослідження на більших кутах $2\theta \approx 110^\circ$. Як

видно з типового виду спектра покриття, за температури відпалу менше 1 000 °С (рис. 7, спектр 1) у досліджуваному інтервалі кутів виявляються два дифракційні піки: (124) α - Al_2O_3 фази й (440) γ - Al_2O_3 фази.

Зі збільшенням температури спостерігається зсув дифракційного піка (440) γ - Al_2O_3 у бік більших кутів, що відповідає збільшенню міжплощинної відстані від 0,13987 нм до 0,13996 нм (за 1 000 °С). Дифракційний пік (124) α - Al_2O_3 свого положення не змінює. Для покриттів, відпалених за більш високої температурі дифракційний пік (124) α - Al_2O_3 також практично не змінює свого положення, при цьому відбувається великий

зсув піка (440) γ - Al_2O_3 фази й поява додаткового піка на куті $2\theta \approx 109^\circ$ (рис. 7, спектр 2).

Виявлений дифракційний ефект характерний для утворення тетрагонального викривлення кубічних кристалічних ґраток γ - Al_2O_3 фази.

Як відомо, утворення структурного стану з тетрагонально – викривленою ґраткою – це етап γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 поліморфного фазового перетворення [22].

За температури відпалу 1 100 °С тетрагональні викривлення становлять 1,7 %. Зі збільшенням температури відпалу до 1 280 °С тетрагональність підвищується до 2,1 %.

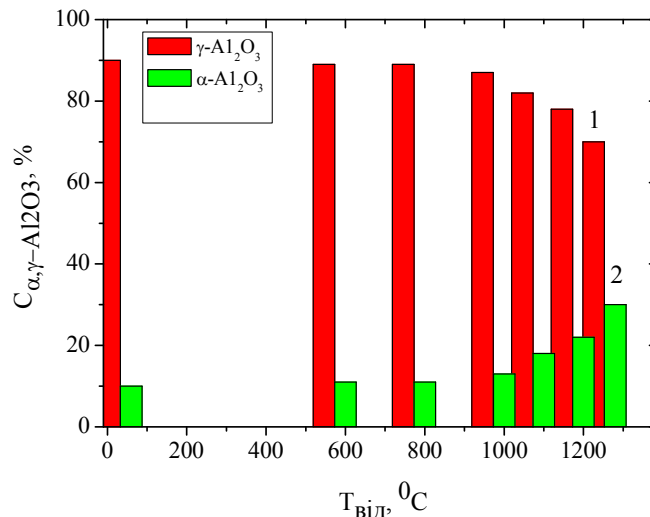


Рис. 6. Фазовий склад МДО-покриттів на сплаві АМг3 після їх відпалу за температур 600...1 280 °С: 1 – γ - Al_2O_3 ; 2 – α - Al_2O_3

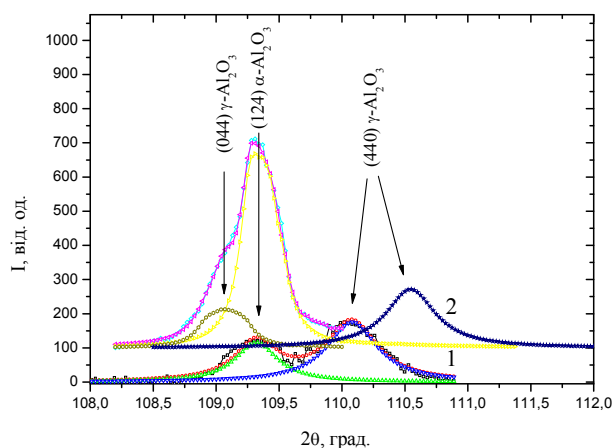


Рис. 7. Ділянки дифракційних спектрів (з декомпозицією на складові) МДО-покриттів, отриманих на сплаві АМг3 після відпалу протягом 60 хв за температур 800 °С (1) та 1 280 °С (2)

Обговорення результатів. Склад лужно-силікатного електроліту і час електролізу впливають на кінетику

зростання, фазовий склад і твердість покриттів, отриманих мікродуговим окисдуванням алюмінієвого сплаву АМг3.

Збільшення вмісту рідкого скла (Na_2SiO_3) сприяє збільшенню кінетики зростання МДО-покриття (рис. 2), однак при цьому стимулюється утворення мулітної складової ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), що має відносно низьку щільність і твердість (табл. 2, рис. 3).

Збільшення лужної складової в електроліті зумовлює більш низьку швидкість зростання, а фазовий склад при малому часі окисдування полягає в основному з $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази. Поява $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази в основному відбувається за більшого часу процесу (понад 60 хв), коли діелектрична плівка, що утворюється на металі, вимагає високої потужності пробою. Відповідно в цьому випадку значно збільшується температура в області формування оксидної фази.

Двофазний стан з $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фаз вдалося одержати в покриттях, сформованих в електроліті 2 г/л КІН + 6 г/л Na_2SiO_3 . При цьому збільшення вмісту $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази в складі покриттів викликає зростання його твердості. Найбільша твердість 16 500 МПа була досягнута за вмісту 18 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Слід зазначити, що у процесі анодного окиснювання необхідне безперервне надходження кисню в оксидному шарі, що зростає [3]. Оскільки кисень міститься не тільки у воді, а й у розчинених в електроліті сполуках, що містять кисень, характер електрохімічних реакцій, що відбуваються на межі оксид – електроліт та поставляють кисень в оксидний шар, може бути різним [23].

Як показали отримані в роботі результати, введення для цього в розчин електроліту $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ складової сприяє якісним змінам фазового складу – збільшенню кількості фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ у складі покриттів і зростанню твердості.

Оскільки в багатьох роботах раніше вважалось, що основним джерелом кисню можуть бути тільки молекули води, а всі інші джерела кисню не можуть здійснювати якийсь помітний вплив на кінетику окиснення [24], отриманий у роботі результат дозволяє розширити область використовуваних методик підвищення

ефективності окиснювання під час мікродугового процесу.

Аналіз впливу високотемпературних відпалювань МДО-покриттів на вигляд дифракційного спектра дозволив виявити появу тетрагональності в кристалічній ґратці $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази. Структурний стан із тетрагонально викривленою ґраткою – це етап $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ перетворення, що також підтверджується збільшенням відносного вмісту $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ у результаті високотемпературних відпалів із температурою, що перевищує 1 000 °С.

Слід зазначити, що, на відміну від мікросекундної тривалості високотемпературного плазмового процесу під час мікродугового окисдування, за безперервних високотемпературних відпалів перетворення повинні відбуватись в умовах, більше наближених до рівноважних (і розтягнутих у часі в результаті менших температур порівняно з областю реакції під час МДО), що дозволило зафіксувати стадію тетрагонального викривлення в нашому експерименті.

Висновки. Встановлено закономірності впливу складу лужно-силікатного електроліту й умов електролізу під час мікродугового окисдування алюмінієвого сплаву АМг3 на кінетику формування оксидного покриття, його структуру та твердість.

З'ясовано, що за використання для електролізу лужносилікатного електроліту додавання рідкого скла (Na_2SiO_3) викликає збільшення швидкості зростання, але стимулює формування муліту ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) як фазової складової.

Збільшення лужної (КОН) складової спричинює зменшення швидкості зростання (до 0,6...0,7 мкм/хв) та стимулює формування $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази.

Формування $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунду) фази стимулюється за великої тривалості процесу, коли збільшується товщина діелектричного шару і потужність пробою.

Властивості покриттів, зокрема, його твердість, залежать від фазового складу. Збільшення кількості $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ зумовлює підвищення твердості покриттів.

Установлено, що введення добавки в електроліт неорганічної розчинної солі, яка має в складі кисень ($K_2Cr_2O_7$), викликає якісні зміни фазового складу – збільшення кількості фази $\alpha-Al_2O_3$ у складі покриттів і зростання твердості. При цьому з'являється можливість отримати МДО-покриття малої товщини (до 90 мкм) з великим умістом фази $\alpha-Al_2O_3$ (до 40 %), що не вдається реалізувати в лужно-силікатному електроліті.

Виявлено, що ізотермічні відпали з температурою, яка перевищує 1 000 °С,

стимулюють $\gamma-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$ поліморфне перетворення. Початковий етапом такого перетворення виступає поява тетрагональності в кристалічній ґратці $\gamma-Al_2O_3$ фази.

Одержані результати дозволяють оптимізувати технологічні умови мікродугового оксидування алюмінієвого сплаву АМг3, що допомогло досягти в роботі високої твердості покриття 16 500 МПа.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Cui S.H., Han J.M., Du Y.P., Li W. Corrosion resistance and wear resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on metal matrix composites. *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 201, iss. 9–11. Pp. 5306–5309. URL : <https://pdfslide.net/documents/corrosion-resistance-and-wear-resistance-of-plasma-electrolytic-oxidation-coatings.html>
2. Chen J., Wang Z., Lu S. Effects of electric parameters on microstructure and properties of MAO coating fabricated on ZK60 Mg alloy in dual electrolyte. *Rare Metals*. 2012. Vol. 31. Pp. 172–177.
3. Clyne T. W., Troughton S. C. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. *International materials reviews*. 2019. Vol. 64, iss. 3. pp. 127–162. URL : <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09506608.2018.1466492>
4. Lu X., Blawert C., Kainer K. U., Zheludkevich M. L. Investigation of the formation mechanisms of plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy AM50 using particles. *Electrochimica Acta*. 2016. Vol. 196. Pp. 680–691.
5. Martin J., Leone P., Nomine A., Veys-Renaux D., Henriona G., Belmonte T. Influence of electrolyte ageing on the plasma electrolytic oxidation of aluminium. *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 269. Pp. 36–46.
6. Matykina E., Arrabal R., Pardo A., Mohedano M., Mingo B., Rodríguez I., González J. Energy-efficient PEO process of aluminium alloys. *Materials letters*. 2014. Vol. 127. Pp. 13–16.
7. Tseng C. C., Lee J. L., Kuo T. H., Kuo S.-N., Tseng K.-H. The influence of sodium tungstate concentration and anodizing conditions on microarc oxidation (MAO) coatings for aluminum alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2012. Vol. 206, iss. 16. Pp. 3437–3443.
8. Belozherov V., Sobol O., Mahatilova A., Subbotina V., Tabaza T. A., Al-Qawabeha U. F., Al-Qawabah S. M. Effect of electrolysis regimes on the structure and properties of coatings on aluminum alloys formed by anode-cathode micro arc oxidation. *Eastern-european journal of enterprise technologies*. 2018. Vol. 1, iss. 12 (91). Pp. 43–47. URL: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/121744/119351>
9. Subbotina V. V., Al-Qawabeha U. F., Sobol' O. V., Belozherov V. V., Schneider V. V., Tabaza T. A., Al-Qawabah S. M. Increase of the $\alpha-Al_2O_3$ phase content in MAO-coating by optimizing the composition of oxidated aluminum alloy. *Functional materials*. 2019. Vol. 26, iss. 4. Pp. 752–758. URL : <http://functmaterials.org.ua/contents/26-4/fm264-752.pdf>
10. Asadi S., Kazeminezhad M. Multi directional forging of 2024 Al alloy after different heat treatments: microstructural and mechanical behavior. *Transactions of the indian institute of metals*. 2017. Vol. 70 (7). Pp. 1707–1719.
11. Wen L., Wang Y., Jin Y., Liu B., Zhou Y., Sun D. Microarc oxidation of 2024 Al alloy using spraying polar and its influence on microstructure and corrosion behavior. *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 228. Pp. 92–99.
12. Xue W., Chao W., Hua T., Yongchun L. Corrosion behaviors and galvanic studies of microarc oxidation films on Al-Zn-Mg-Cu alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 201, iss. 21. Pp. 8695–8701.
13. Melhem A., Henrion G., Czerwicz T., Briançon J. L., Duchanoy T., Brochard F., Belmonte T. Changes induced by process parameters in oxide layers grown by the PEO process on Al alloys. *Surface and Coatings Technology*. 2011. Vol. 205, supplement 2. Pp. S133–S1S6.
14. Javidi M., Fadaee H. Plasma electrolytic oxidation of 2024-T3 aluminum alloy and investigation on microstructure and wear behavior. *Applied surface science*. 2013. Vol. 286. Pp. 212–219.
15. Lv P. X., Chi G. X., Wei D. B., Di S. C. Design of scanning micro-arc oxidation forming ceramic coatings on 2024 aluminium alloy. *Advanced materials research*. 2011. Vol. 189–193. Pp. 1296–1300.

16. Sobol' O. V., Shovkoplyas O. A. On advantages of X-ray schemes with orthogonal diffraction vectors for studying the structural state of ion-plasma coatings. *Technical physics letters*. 2013. Vol. 39 (6). Pp. 536–539. URL : <https://link.springer.com/content/pdf/10.1134/S1063785013060126.pdf>
17. Клопотов А. А., Абзаев Ю. А., Потекаев А. И., Волокитин О. Г. Основы рентгеноструктурного анализа в материаловедении. Томск : ТГАСУ, 2012. 275 с. URL : <https://www.twirpx.com/file/1251095/>
18. Решетняк М. В., Соболев О. В. Расширение возможностей анализа структуры и субструктурных характеристик нанокристаллических конденсированных и массивных материалов квазибинарной системы $W_2B_5 - TiB_2$ при использовании программы обработки рентгendifракционных данных «new_profile». *Фізична інженерія поверхні*. 2008. Т. 6, № 3–4. С. 180–188. URL : <http://dspace.nbu.gov.ua/bitstream/handle/123456789/7885/09-Reshetnyak.pdf?sequence=1>
19. Curran J. A., Clyne T. W. Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium. *Surface and Coatings Technology*. 2005. Vol. 199. Pp. 168–176. URL : <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.706.1013&rep=rep1&type=pdf>
20. Trueba M., Trasatti S. P. γ -Alumina as a support for catalysts: a review of fundamental aspects. *European journal of inorganic chemistry*. 2005. Iss. 17. Pp. 3393–3403. URL : https://www.researchgate.net/profile/Pradip_Pachfule/post/Is_alumina_as_a_support_in_heterogenous_acid_catalysis/attachment/59d61dd779197b807797aa74/AS%3A273664275091456%401442258055060/download/Alumina+as+a+Support+for+Catalysts+A+Review+of+Fundamental+Aspects.pdf
21. Prins R. Location of the spinel vacancies in γ - Al_2O_3 . *Angewandte chemie*. 2019. Vol. 13, iss. 43. Pp. 15694–15698.
22. Paglia G., Buckley C. E., Rohl A. L., Hart, R. D., Winter K., Studer A. J., Hunter B. A., Hanna J. V. Boehmite derived γ -alumina system. P. 1. Structural evolution with temperature, with the identification and structural determination of a new transition phase, γ' -alumina. *Chemistry of materials*. 2004. Vol. 16, iss. 2. Pp. 220–236.
23. Zhou R. S., Snyder R. Structures and transformation mechanisms of the η , γ and θ transition aluminas. *Acta crystallographica section B*. 1991. Vol. 47, iss. 5. Pp. 617–630.
24. Одинец Л. Л., Орлов В. М. Анодные оксидные пленки. Ленинград : Наука, 1990. 200 с.
25. Grosed M. Study of the source of oxygen in the anodic oxidation. *Journal of the electrochemical society*. 1971. Vol. 118, № 5. Pp. 717–727.

REFERENCES

1. Cui S. H., Han J.M., Du Y.P. and Li W. Corrosion resistance and wear resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on metal matrix composites. *Surface and Coatings Technology*. 2007, vol. 201, iss. 9–11, pp. 5306–5309. URL : <https://pdfslide.net/documents/corrosion-resistance-and-wear-resistance-of-plasma-electrolytic-oxidation-coatings.html>
2. Chen J., Wang Z. and Lu S. Effects of electric parameters on microstructure and properties of MAO coating fabricated on ZK60 Mg alloy in dual electrolyte. *Rare Metals*. 2012, vol. 31, pp. 172–177.
3. Clyne T.W. and Troughton S.C. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. *International materials reviews*. 2019, vol. 64, iss. 3, pp. 127–162. URL : <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09506608.2018.1466492>
4. Lu X., Blawert C., Kainer K.U. and Zheludkevich M.L. Investigation of the formation mechanisms of plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy AM50 using particles. *Electrochimica Acta*. 2016, vol. 196, pp. 680–691.
5. Martin J., Leone P., Nomine A., Veys-Renaux D., Henrion G. and Belmonte T. Influence of electrolyte ageing on the plasma electrolytic oxidation of aluminium. *Surface and Coatings Technology*. 2015, vol. 269, pp. 36–46.
6. Matykina E., Arrabal R., Pardo A., Mohedano M., Mingo B., Rodríguez I. and González J. Energy-efficient PEO process of aluminium alloys. *Materials letters*. 2014, vol. 127, pp. 13–16.
7. Tseng C. C., Lee J. L., Kuo T. H., Kuo S. -N. and Tseng K. -H. The influence of sodium tungstate concentration and anodizing conditions on microarc oxidation (MAO) coatings for aluminum alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2012, vol. 206, iss. 16, pp. 3437–3443.
8. Belozеров V., Sobol O., Mahatilova A., Subbotina V., Tabaza T.A., Al-Qawabeha U.F. and Al-Qawabah S.M. Effect of electrolysis regimes on the structure and properties of coatings on aluminum alloys formed by anode-cathode micro arc oxidation. *Eastern-european journal of enterprise technologies*. 2018, vol. 1, iss. 12 (91), pp. 43–47. URL : <http://journals.urau.ua/eejet/article/view/121744/119351>
9. Subbotina V.V., Al-Qawabeha U.F., Sobol' O.V., Belozеров V.V., Schneider V.V., Tabaza T.A. and Al-Qawabah S.M. Increase of the α - Al_2O_3 phase content in MAO-coating by optimizing the composition of oxidized aluminum alloy. *Functional materials*. 2019, vol. 26, iss. 4, pp. 752–758. URL : <http://functmaterials.org.ua/contents/26-4/fm264-752.pdf>
10. Asadi S. and Kazeminezhad M. Multi directional forging of 2024 al alloy after different heat treatments: microstructural and mechanical behavior. *Transactions of the indian institute of metals*. 2017, vol. 70 (7), pp. 1707–1719.

11. Wen L., Wang Y., Jin Y., Liu B., Zhou Y. and Sun D. Microarc oxidation of 2024 Al alloy using spraying polar and its influence on microstructure and corrosion behavior. *Surface and Coatings Technology*. 2013, vol. 228, pp. 92–99.
12. Xue W., Chao W., Hua T. and Yongchun L. Corrosion behaviors and galvanic studies of microarc oxidation films on Al-Zn-Mg-Cu alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2007, vol. 201, iss. 21, pp. 8695–8701.
13. Melhem A., Henrion G., Czerwiec T., Brianc̆on J.L., Duchanoy T., Brochard F. and Belmonte T. Changes induced by process parameters in oxide layers grown by the PEO process on Al alloys. *Surface and Coatings Technology*. 2011, vol. 205, supplement 2, pp. S133–S1S6.
14. Javidi M. and Fadaee H. Plasma electrolytic oxidation of 2024-T3 aluminum alloy and investigation on microstructure and wear behavior. *Applied surface science*. 2013, vol. 286, pp. 212–219.
15. Lv P.X., Chi G. X., Wei D.B. and Di S.C. Design of scanning micro-arc oxidation forming ceramic coatings on 2024 aluminium alloy. *Advanced materials research*. 2011, vol. 189–193, pp. 1296–1300.
16. Sobol' O.V. and Shovkoplyas O.A. On advantages of X-ray schemes with orthogonal diffraction vectors for studying the structural state of ion-plasma coatings. *Technical physics letters*. 2013, vol. 39 (6), p. 536–539. URL : <https://link.springer.com/content/pdf/10.1134/S1063785013060126.pdf>
17. Klopotov A.A., Abzaev Yu.A., Potekaev A.I. and Volokitin O.G. *Osnovy rentgenostrukturnogo analiza v materialovedenii* [Fundamentals of X-ray structural analysis in materials science]. Tomsk : TGASU, 2012, 275 p. URL : <https://www.twirpx.com/file/1251095/> (in Russian).
18. Reshetnyak M.V., Sobol O.V. *Rasshirenie vozmozhnostey analiza struktury i substrukturnykh charakteristik nanokristallicheskiy kondensirovannykh i massivnykh materialov kvazibinarykh sistem W2B5 – TiB2 pri ispolzovanii programmy obrabotki rentgendifraktsionnykh dannykh "new_profile"* [Expanding the possibilities of analyzing the structure and substructural characteristics of nanocrystalline condensed and bulk materials of a quasi-binary system W2B5 – TiB2 when using the X-ray diffraction data processing program "new_profile"]. *Fizichna inzheneriya poverhni* [Physical Surface Engineering]. 2008, vol. 6, no. 3–4, pp. 180–188. URL : <http://dspace.nbu.gov.ua/bitstream/handle/123456789/7885/09-Reshetnyak.pdf?sequence=1> (in Ukrainian).
18. Curran J. A. and Clyne T.W. Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium. *Surface and Coatings Technology*. 2005, vol. 199, pp. 168–176. URL : <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.706.1013&rep=rep1&type=pdf>
19. Trueba M. and Trasatti S.P. γ -Alumina as a support for catalysts : a review of fundamental aspects. *European journal of inorganic chemistry*. 2005, iss. 17, pp. 3393–3403. URL : https://www.researchgate.net/profile/Pradip_Pachfule/post/Is_alumina_as_a_support_in_heterogenous_acid_catalysis/attachment/59d61dd779197b807797aa74/AS%3A273664275091456%401442258055060/download/Alumina+as+a+Support+for+Catalysts+A+Review+of+Fundamental+Aspects.pdf
20. Prins R. Location of the spinel vacancies in γ -Al₂O₃. *Angewandte chemie*. 2019, vol. 131, iss. 43, pp. 15694–15698.
21. Paglia G., Buckley C.E., Rohl A.L., Hart, R.D., Winter K., Studer A. J., Hunter B.A. and Hanna J.V. Boehmite derived γ -alumina system. P. 1. Structural evolution with temperature, with the identification and structural determination of a new transition phase, γ' -alumina. *Chemistry of materials*. 2004, vol. 16, iss. 2, pp. 220–236.
22. Zhou R.S. and Snyder R. Structures and transformation mechanisms of the η , γ and θ transition aluminas. *Acta crystallographica section B*. 1991, vol. 47, iss. 5, pp. 617–630.
23. Odynets L.L. and Orlov V.M. *Анодные оксидные пленки* [Anodic oxide films]. Leningrad : Nauka Publ., 1990, 200 p. (in Russian).
24. Grose M. Study of the source of oxygen in the anodic oxidation. *Journal of the electrochemical society*. 1971, vol. 118, no. 5, pp. 717–727.

Надійшла до редакції: 11.11.2020.