

DOI: 10.21122/2227-1031-2016-15-5-435-441

УДК 691.9.048.4

Как «научить» сплавы магния противостоять эксплуатационным рискам

Докт. техн. наук Н. М. Чигринова¹⁾, магистрант Е. И. Воробьева¹⁾, В. Е. Чигринов¹⁾

¹⁾Белорусский национальный технический университет (Минск, Республика Беларусь)

© Белорусский национальный технический университет, 2016
Belarusian National Technical University, 2016

Реферат. Изучены закономерности и механизмы структуро- и фазообразования в поверхностных слоях магниевых сплавов при их обработке методом микродугового оксидирования. Определено, что для всех видов покрытий на поверхности магниевых и алюминиевых сплавов характерны одинаковые особенности структурообразования: наличие тонкого плотного внутреннего подслоя и более толстого с развитой пористостью наружного. Такое структурное состояние защитного покрытия не является гарантированной защитой объектов от эксплуатационных воздействий, учитывая области их преимущественного использования – авиа-, автомобиле-, приборостроение, строительство и т. п. Проанализировано влияние щелочных электролитов с изменяющимся химическим составом за счет добавок фторидов натрия или калия на структуру и свойства указанных сплавов, а также на уровень основных эксплуатационных характеристик слоев, формируемых в таких электролитах. На основании этого сделан вывод о возможности продления их ресурса в эксплуатационных условиях. Выявлено, что существующие приемы и способы управления процессом микродугового оксидирования алюминиевых и магниевых сплавов, в частности режимы обработки и мощность технологического оборудования, определяют характер структурообразования и изменение фазового состава формируемых покрытий.

Ключевые слова: микродуговое оксидирование, структурообразование, электролит, фториды

Для цитирования: Чигринова, Н. М. Как «научить» сплавы магния противостоять эксплуатационным рискам / Н. М. Чигринова, Е. И. Воробьева, В. Е. Чигринов // *Наука и техника*. 2016. Т. 15, № 5. С. 435–441

How to Make Magnesium Alloys Be Resistant to Operational Risks

N. M. Chigrinova¹⁾, E. I. Vorobiova¹⁾, V. E. Chigrinov¹⁾

¹⁾Belarusian National Technical University (Minsk, Republic of Belarus)

Abstract. The paper studies regularities and mechanisms of structure and phase formation in the surface layers of magnesium alloys when they are processed by method of micro-arc oxidation [MAO]. It has been determined that the same specific features of structure formation, namely: existence of a thin dense inner sublayer and a thicker outer sublayer with developed porosity are common for all types of coatings on the surface of magnesium and aluminum alloys. Such structural state of a protective coating can not be considered as a guaranteed protection against operational impacts, taking into account the fields of their primary application that is aviation construction, automotive construction, instrumentation, building construction, etc. The paper has analyzed the effect of alkaline electrolytes with varying chemical composition due to additions of sodium fluoride or potassium on the structure and properties of these alloys as well as on the level of basic performance characteristics of the layers formed in such electrolytes. On the basis of the analysis a conclusion has been made that it is possible to extend their life-span under operational conditions. It has been revealed that the existing techniques and methods for process control of MAO aluminum and magnesium alloys, particularly processing modes and technological equipment capacity determine a nature of structure formation and changes in a phase composition of the formed coatings.

Keywords: micro-arc oxidation, structure formation, electrolyte, fluorides

For citation: Chigrinova N. M., Vorobiova E. I., Chigrinov V. E. (2016) How to Make Magnesium Alloys Be Resistant to Operational Risks. *Science & Technique*. 15 (5), 435–441 (in Russian)

Адрес для переписки

Чигринова Наталья Михайловна
Белорусский национальный технический университет
просп. Независимости, 67,
220013, г. Минск, Республика Беларусь
Тел.: +375 17 293-95-81
tiro@bntu.by

Address for correspondence

Chigrinova Natalija M.
Belarusian National Technical University
67 Nezavisimosty Ave.,
220013, Minsk, Republic of Belarus
Tel.: +375 17 293-95-81
tiro@bntu.by

Введение

Среди металлов и сплавов, находящихся широкое применение в авиа-, машино-, приборостроении, оптике и медицине, следует отметить класс вентильных металлов (это сплавы алюминия, титана, тантала, циркония, ниобия, магния), поскольку обработка их поверхности различными методами, приводящая к созданию на поверхности функциональных покрытий, позволяет настолько изменить их структурное состояние и свойства, что очевидной становится возможность улучшения их «поведения» в эксплуатационных условиях. Серьезное внимание в этой связи следует уделять магнию и его сплавам, имеющим весьма привлекательный набор физико-механических характеристик:

- малую плотность (1,35–1,85 г/см³), что в 1,5–2 раза меньше, чем у алюминиевых сплавов, в 4–5 раз меньше, чем у сталей, и не превышает плотности наиболее часто используемых сегодня высокопрочных конструкционных пластмасс;

- высокие механические, конструкционные и служебные свойства в интервале температур от минус 273 до плюс 350 °С, прежде всего высокие показатели удельной прочности;

- превосходное свойство электромагнитного экранирования;

- исключительную способность поглощать энергию удара и вибрационные колебания, высокие демпфирующие свойства (по данному показателю превосходство перед алюминиевыми сплавами в 100 раз);

- высокий предел ползучести, хорошую свариваемость, высокие ударную вязкость и пригодность к переработке для вторичного использования, также хорошую тепловую и электрическую проводимость;

- хорошие технологические свойства при обработке резанием, литье (прежде всего, при литье под высоким давлением на машинах с холодной и горячей камерами прессования) и горячей обработке давлением;

- отсутствие эффекта «старения» (охрупчивания) в отличие от конструкционных пластмасс, которые магниевые сплавы могут адекватно заменить, обеспечив при этом ряд эксплуатационных и технологических преимуществ.

Однако практически все вентильные металлы имеют и ряд недостатков, ограничивающих их использование в аэрокосмической от-

расли, приборостроении, автомобильной, медицинской и других отраслях промышленности. Так, алюминиевые и магниевые сплавы обладают относительно невысокой износостойкостью, особенно при неблагоприятных условиях окружающей среды, а также низкой коррозионной стойкостью в водных растворах многих солей и кислот. В связи с этим для обеспечения надежной эксплуатации объектов из таких материалов на их критические поверхности, подвергающиеся серьезным эксплуатационным рискам, наносятся защитные покрытия, способные повысить уровень перечисленных характеристик.

Метод и технология нанесения покрытий

Одним из перспективных направлений в технологиях нанесения покрытий с набором таких свойств, как повышенные износо-, коррозионно-, термостойкости, является микродуговое оксидирование (МДО). Особенность этого метода состоит в пропускании через электролит, в который погружен металлический объект, высоких анодных токов, при которых на поверхности оксидируемого металла возникают локальные микроплазменные разряды, приводящие к растворению его поверхности и активному взаимодействию с кислородом с образованием оксидных слоев. Температура в этих разрядах достигает 7000–10000 °С, что вызывает оплавление созданных оксидных покрытий, наделяя их уникальными физико-химическими свойствами. Так, оксидный слой, несмотря на относительно большую пористость, тем не менее эффективно защищает оксидируемый металл от коррозии вследствие того, что именно в порах происходит наиболее интенсивный рост оксидов. Указанные слои могут создаваться в различных типах электролитов, чьи компоненты растворяют основной металл (кислые и щелочные электролиты), пассивируют его (фосфатные и полимерные электролиты) или взаимодействуют с ним более сложными и менее понятными способами (фторидные электролиты).

Поскольку у алюминиевых и магниевых сплавов зарегистрировано существенное улучшение устойчивости к коррозии в результате МДО по сравнению с чистыми металлами, поведение этих сплавов при их оксидировании в различных электролитах представляет немалый интерес для исследователей, о чем свидетельствует огромное число публикаций. Так,

в [1–7] показано, что добавление ионов фторида к щелочному электролиту для МДО алюминиевых и магниевых сплавов вызывает существенные изменения в структуре и свойствах покрытия. Однако механизм этих изменений еще полностью не изучен.

Установлено, что добавление фторидов к щелочным электролитам значительно улучшает технологические показатели покрытий на магниевых сплавах [1]. Фторид магния более слабый диэлектрик с относительной диэлектрической постоянной $\epsilon_0 = 4-5$ Ф/м в зависимости от кристаллографической оси, чем фторид алюминия, относительная диэлектрическая постоянная которого $\epsilon_0 = 2,2$ Ф/м. Поэтому для разложения фторидов алюминия требуется больше энергии. При МДО магниевых сплавов добавление фторидов благоприятствует образованию диэлектрического слоя фторида магния, в котором затем происходят пробои, вызывающие плазменные разряды. Фактически это означает, что фторид служит катализатором процесса МДО для магниевых сплавов. Добавление фторида калия KF в электролиты на основе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{--KOH}$ приводит к уменьшению диаметра пор и поверхностной шероховатости, увеличению их плотности, поверхностной твердости и износостойкости [2]. Фактически фторид калия становится стандартным компонентом различных электролитов для производства покрытия на магнии и его сплавах.

Морфология покрытий МДО, характерная для магниевых [8] и алюминиевых [1] сплавов, иллюстрирующая наличие «вулканических», хаотично распределенных пор, представлена на рис. 1.

Анализ приведенных снимков позволил заключить, что характер и размеры пор, их плотность определяются видом оксидируемого материала. Так, в выбранном для изучения типичном фрагменте оксидного слоя на поверхности магниевых сплавов AZ9110D зафиксирована достаточно равномерная пористость малых размеров (1–3 мкм) в отличие от покрытия на алюминиевом сплаве A5052, где наблюдаются отдельно расположенные поры больших размеров (≥ 8 мкм), а поры малых размеров (1,0–2,5 мкм) в большом количестве сосредоточены на небольших участках покрытия. Средние показатели пористости слоя на магниевом сплаве составляют 17 %, а в слое на алюминиевом – 31 %.

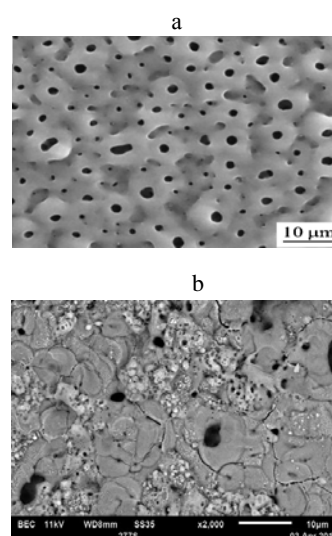


Рис. 1. Типовая морфология покрытия микродуговым оксидированием на сплаве: а – магниевом AZ9110D; б – алюминиевом A5052

Fig. 1. Typical morphology of micro-arc oxidation coating using alloy: a – magnesium AZ9110D; b – aluminum A5052

Однако надо отметить, что вследствие меньшей равномерности распределения пористости по всей площади покрытия, а не на единичном фрагменте, общее количество пор, выходящих на поверхность покрытия алюминиевого сплава, заметно меньше в сравнении с покрытием на магниевом сплаве (рис. 2).

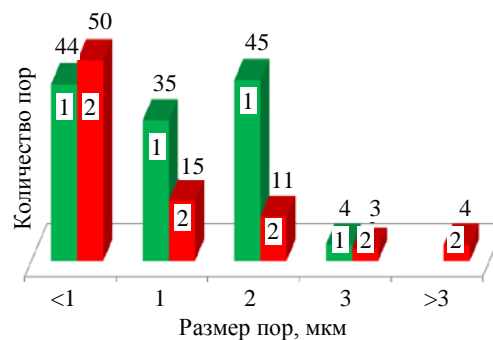


Рис. 2. Показатели пористости покрытий на поверхностях сплавов: 1 – магниевый AZ91; 2 – алюминиевый A5052

Fig. 2. Indicators of coating porosity on surfaces of alloys: 1 – magnesium AZ91; 2 – aluminum A5052

Элементный состав покрытий, полученных в электролите, содержащем 0,08 моль/л KOH, 0,08 моль/л Na_2SiO_3 , 0,2 моль/л KF в одинаковых условиях на поверхностях магниевых и алюминиевых сплавов, приведен в табл. 1 [1].

Элементный состав покрытий
Elemental composition of coatings

Точка	Магнийевый сплав AZ91	Точка	Алюминиевый сплав A5052
1	Mg 82 at%, Al 8 at%, O 9 at%, Si 1 at%	1	Al 94 at%, Mg 2 at%, O 4 at%
2	Mg 67 at%, Al 13 at%, O 17 at%, Si 3 at%	2	Al 61 at%, Mg 3.5 at%, O 34 at%, Si 1.5 at%
3	Mg 60 at%, Al 9 at%, O 27 at%, Si 4 at%	3	Al 70 at%, Mg 2.5 at%, O 15 at%, Si 9.5 at%, K 3 at%

Из табл. 1 видно, что металлическая составляющая, определяющая состав основного металла в сформированных покрытиях, на поверхности алюминия выше, чем после МДО магниевого сплава. Однако в покрытиях на поверхности магниевого сплава в большем количестве присутствует кремний, что позволяет надеяться на его более высокую износостойкость при эксплуатации.

Микроструктура и сечение покрытий, полученных на поверхности магниевого AZ9110D и алюминиевого A5052 сплавов в электролите, содержащем 0,08 моль/л KOH, 0,08 моль/л Na₂SiO₃, 0,2 моль/л KF, после 15 мин оксидирования, приведены на рис. 3.

Как видно из рис. 3 и табл. 1, оксидный слой на магниевом сплаве не только более толстый, но и более однородный, чем на алюминиевом сплаве, в котором между основным металлом и оксидным слоем образуются пустоты, содержащие относительно большое количество кислорода. Заслуживает внимания, что процентное содержание кислорода меньше, чем ожидаемое, согласно стехиометрии оксидов магния и алюминия (Mg:O = 1:1 и Al:O = 2:3) [1]. Из этого можно заключить, что оксидный слой состоит не только из оксидов основных, но и оксидов примесных металлов. Данные выводы

подтверждаются элементным составом покрытий, приведенным в табл. 1.

Многие исследователи отмечают, что структура оксидных слоев, создаваемых на поверхности магневых сплавов, изменяется с введением в электролит добавок фторидов и состоит из двух различающихся подслоев [1, 3, 4]. При неизменной общей толщине слоя его внутренний подслой имеет толщину не более 2–3 мкм и содержит приблизительно 70 % Mg, 25 % O и 5 % Al, а внешний подслой толщиной 15–18 мкм является пористым с пустотами и содержит 50–60 % O, 35–40 % Mg, 10 % Si и 2–4 % Al. Этот факт может быть связан с наличием большого количества в покрытии свободного кремния, препятствующего формированию оксидов магния.

В [1] отмечается, что по мере возрастания содержания KF в электролите структура слоев не изменяется, но в покрытии обнаруживается существенное количество фтора. Максимальное количество фторида обнаруживается в самой глубинной части внешнего подслоя. Поверхность оксидного слоя на поверхности магниевого сплава состоит из MgO (77 %) и Mg (23 %). Более глубокие слои покрытия демонстрируют увеличение Mg за счет MgO. Другие фазы, содержащие фтор, с уверенностью не определены.

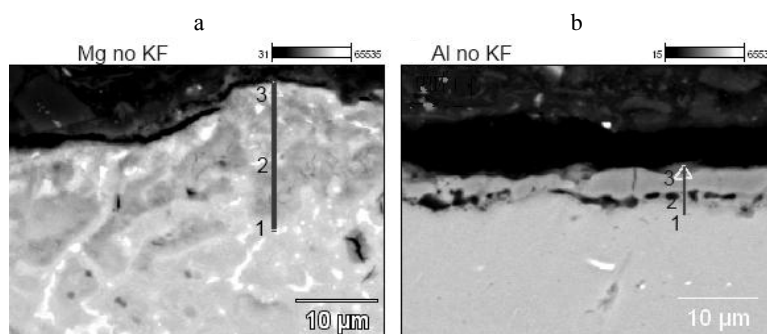


Рис. 3. Изображения сканирующего электронного микроскопа (×3000) при линейном сканировании ЭДС поперечного сечения покрытий, выполненных микродуговым оксидированием на магниевом AZ9110D (a) и алюминиевом A5052 (b) сплавах после 15 мин оксидирования [1]

Fig. 3. SEM images (×3000) with EDS linear scans of cross-sectioned PEO coatings deposited with the help of micro-arc oxidation on (a) magnesium AZ9110D and (b) aluminum A5052 alloys after 15-minute oxidation [1]

Добавление KF к электролитам вносит коррективы и в динамику нарастания оксидного слоя. В то время как для более низких концентраций KF (<0,05 моль/л) характерно образование только очень тонкого и пористого слоя покрытия, более высокое содержание KF приводит к образованию оксидного слоя 5–10 мкм в течение одного и того же временного промежутка.

Следует отметить, что при проведении МДО магния и алюминия в одинаковых условиях более интенсивный процесс образования и роста покрытий наблюдается на поверхности магниевых сплавов. Если для всех изученных сплавов магния после 15 мин МДО в одном и том же электролите были получены покрытия толщиной 20 мкм, то на алюминиевых сплавах толщина покрытия не превышала 5–10 мкм.

Известно [9, 10], что процессы МДО осуществляются обычно в анодном гальваностатическом режиме при эффективной плотности анодного тока 0,4–0,5 А/см². Оксидирование при плотности анодного тока меньше заявляемого приводит к формированию тонких, с нарушенной сплошностью пленок, практически состоящих только из оксида магния MgO и не обеспечивающих требуемой антикоррозионной защиты. Оксидирование при плотности анодного тока, выше заявляемых значений, приводит к сильному разогреву электролита и газообразованию, обуславливающему появление дефектов в формируемом покрытии, образование наростов и пятен на его поверхности. При этом выделяющиеся газы могут привести к «подрыву» и отслоению покрытия, что также отрицательно сказывается на его антикоррозионных свойствах. Разогрев электролита, в свою очередь, провоцирует более активный рост толщины керамических слоев одновременно с ухудшением качества (повышенная пористость, неравнотолщинность, увеличенная шероховатость).

Как же «научить» магниевые сплавы противостоять эксплуатационным рискам?

Анализ существующих публикаций показал следующее. Авторы [3] предлагают вести оксидирование при температуре 10–21 °С на переменном симметричном токе, который самопроизвольно переходит в асимметричный. Минимальная продолжительность оксидирования равна времени, при котором отношение величин амплитудных значений анодного напряжения к катодному находится в соотношении 1:4 или 1:6. Кроме того, погружение изделия в

электролит производят постепенно по частям или одновременно полным его погружением в зависимости от мощности установки для проведения микроплазменного оксидирования при жестком контроле концентрации фторидов. Такой процесс весьма трудоемок и нестабилен вследствие необходимости жестко контролировать последовательность действий и температуру электролита.

Авторами [4] предложена и опробована двухстадийная МДО – обработка, при которой образцы сначала в течение 54 мин оксидировали в электролите, содержащем 2 г/л гидроксида калия и 3 мл/л жидкого стекла, а затем в течение 40 мин – в электролите, содержащем 4 г/л гидроксида калия и 6 мл/л жидкого стекла. Основываясь на анализе экспериментальных данных, наблюдали, что сначала на обрабатываемой поверхности магниевого сплава формируется плотная (малопористая) структура, а затем в более концентрированном электролите активно нарастет толщина покрытия, что позволяет эффективно повысить его коррозионно-защитную способность. Однако такая двухстадийная обработка достаточно продолжительная и энергоемкая.

Менее энергоемкий способ нанесения покрытия на магниевые сплавы предлагают авторы [5]. Процесс осуществляется в течение 8–20 мин в растворе электролита, содержащем 12–30 г/л силиката натрия и 5–10 г/л фторид натрия, в котором электрохимическая обработка происходит на переменном токе с плотностью 0,5–1,0 А/см² при увеличении напряжения от 0 до 250–300 В со скоростью 0,25–0,28 В/с и с соотношением периодов анодной и катодной поляризации $\tau_a/\tau_k = 1$. Однако в таких условиях не удастся получить равномерное по толщине и пористости покрытие на деталях сложной конфигурации. При этом адгезия покрытия к основе ухудшается, снижаются его антикоррозионные свойства. В [6] отмечено, что при воздействии огнем такое покрытие на магниевом сплаве не обеспечивает защиту от воспламенения.

Некоторые авторы утверждают, что получение защитных оксидных покрытий методом МДО с введением фторида позволяет увеличить производительность процесса более чем в 5,5 раза, снизить энергоемкость процесса в 9 раз и гарантировать при этом высокие антикоррозионные свойства. Длительность защитного действия таких покрытий может быть дополнительно увеличена после их обработки в растворе каучука и синтетических смол (табл. 2).

**Параметры процесса микродугового оксидирования
и характеристики получаемых покрытий [3]**

Parameters of micro-arc oxidation process and characteristics of obtained coatings [3]

Состав электролита, г/л	h, мкм	Работоспособность электролита, мес.	Коррозионная стойкость		W/hS, Вт·ч/(мкм·дм ²)
			1, 10 ч	2, 144 ч	
2 NaOH, 4 Na ₆ P ₆ O ₁₈ , 3 NH ₄ F	51	Более 6	Без видимых следов коррозии	Точечная коррозия	68
2 NaOH, 4 Na ₆ P ₆ O ₁₈ , 10 NH ₄ F	53	Более 6			65
4 NaOH, 10 Na ₂ SiO ₃ , 0.5 NH ₄ F	11	5,5			148
4 NaOH, 10 Na ₂ SiO ₃ , 3 NH ₄ F	19	5,5			127
53 KOH, 55 KF, 140 Na ₃ PO ₄	2	Менее 2	Интенсивное коррозионное разрушение с выделением водорода		1297
53 KOH, 55 KF, 140 Na ₃ PO ₄ , 98 NaAlO ₂	0,8	Менее 2			1217

Таким образом, проведенный анализ способов получения защитных покрытий методом микродугового оксидирования в щелочных электролитах с изменяющимся химическим составом за счет добавок фторидов натрия или калия с анализом уровня основных эксплуатационных характеристик слоев, формируемых в таких электролитах, показал, что для всех видов покрытий на поверхности магниевых и алюминиевых сплавов характерны одинаковые особенности структурообразования: наличие тонкого (не более 1–2 мкм) плотного внутреннего подслоя и более толстого, с развитой пористостью наружного. Такое структурное состояние защитного покрытия не является гарантированной защитой объектов от эксплуатационных воздействий, учитывая области их преимущественного использования – авиа-, автомобиле-, приборостроение, строительство и т. п.

ВЫВОДЫ

1. Характер структурообразования и изменение фазового состава формируемых покрытий в немалой степени определяются мощностью и режимами обработки технологического оборудования. Проведенные исследования показывают, что для интенсификации нарастания толщины формируемых слоев в большинстве случаев либо наращивается мощность серийных установок, что приводит к повышению

энергоёмкости процесса, либо усложняется само оборудование, позволяя чередовать анодно-катодную обработку, что увеличивает его стоимость. При этом не гарантируется получение высокоплотных слоев, а себестоимость покрытий, получаемых с помощью дорогостоящего и более энергоёмкого оборудования, выше.

2. Решая задачи увеличения рабочего ресурса изделий для перечисленных отраслей промышленности с обеспечением возможности противостоять эксплуатационным рискам, следует учитывать и необходимость снижения энергоёмкости процессов их изготовления. Весьма немаловажным является экологическая чистота технологических процессов.

3. Проведенный анализ позволяет заключить, что один из эффективных путей решения указанных задач – разработка технологии микродугового оксидирования с оптимизацией параметров микроплазменного воздействия и составов электролитов при формировании керамикоподобных покрытий перспективного назначения на поверхности легких, в частности магниевых, сплавов при использовании традиционного микродугового оксидирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kazanski B. The Influence of Fluoride Additives on the Properties of Oxide Layer Produced by Plasma Electrolytic Oxidation / B. Kazanski, A. Kossenko, A. Lugovskoy,

- M. Zinigrad // Defect and Diffusion Forum. 2012. Vol. 326–328. P. 498–503.
2. Effects of Fluoride on the Structure and Properties of Micro-arc Oxidation Coating on Aluminium Alloy / Z. Wang [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. 2010. Vol. 505, No 1. P. 188–193.
 3. Способ получения защитных покрытий на поверхности изделий из магния и сплавов на его основе: пат. России № 2260078: МПК C25D11/30 / В. В. Хохлов, Н. М. Вавилкин, А. Г. Клевцов, В. А. Баутин, А. Г. Ракоч, А. Е. Кутырев, Ю. В. Магурова; дата публ.: 10.09.2005.
 4. Владимирова, Б. В. Влияние состава электролита на свойства сплава МА2-1 при микродуговом оксидировании / Б. В. Владимирова // Известия Томского политехнического университета. 2014. Т. 324, № 2. С. 143–148.
 5. Способ получения защитных покрытий на сплавах магния: патент России № 2357016: МПК C25D11/30 / С. В. Гнеденков, О. А. Хрисанфова, А. Г. Завидная, С. Л. Синебрюхов, В. С. Егоркин, М. В. Нистратова; дата публ.: 27.05.2009.
 6. Способ получения защитных покрытий на магниевых сплавах: пат. России № 2447202: МПК C25D11/30 / С. А. Каримова, И. А. Козлов, Т. Г. Павловская; дата публ.: 10.04.2012.
 7. Хла, Мо. Оптимизация процесса микродугового оксидирования алюминиевых и магниевых сплавов / Мо Хла. Москва, 2007. 133 с.
 8. Influence of Post-Annealing on the Oxide Layer of AZ91 Mg Alloy Prepared by Plasma Electrolytic Oxidation / D. Y. Hwang [et al.] // Materials Transactions. 2010. Vol. 51, No 2. P. 408–412.
 9. Аверьянов, Е. Е. Справочник по анодированию / Е. Е. Аверьянов. М.: Машиностроение, 1988. С. 81–82.
 10. Khaselev, O. Anodizing of Pure Magnesium in KOH-Aluminate Solutions under Sparkling / O. Khaselev, D. Weiss, J. Yahalom // Journal of the Electrochemical Society. 1999. Vol. 146, No 5. P. 1757–1761.
- Поступила 25.02.2016
Подписана в печать 26.04.2016
Опубликована онлайн 26.09.2016

REFERENCES

1. Kazanski B., Kossenko A., Lugovskoy M. (2012) The Influence of Fluoride Additives on the Properties of Oxide Layer Produced by Plasma Electrolytic Oxidation. *Defect*

- and Diffusion Forum*, 326–328, 498–503. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.326-328.498.
2. Wang Z., Wu L., Cai W., Shan A., Zhaohua J. (2010) Effects of Fluoride on the Structure and Properties of Micro-arc Oxidation Coating on Aluminium Alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 505 (1), 188–193. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.06.027>.
 3. Khokhlov V. V., Vavilkin N. M., Klevtsov A. G., Bautin V. A., Rakoch A. G., Kutyrev A. E., Magurova Yu. V. (2005) Method for Obtaining Protective Coatings on the Surface of Products Made from Magnesium and Magnesium-Based Alloys. Patent of Russian Federation No 2260078. (in Russian).
 4. Vladimirov B. V. (2014) Influence of Electrolyte Composition on MA2-1-Alloy Properties During Micro-arc Oxidation. *Izvestiia Tomskogo Politehnicheskogo Universiteta* [Proceedings of Tomsk Polytechnic University], 324 (2), 143–148 (in Russian).
 5. Gnedenkov S. V., Khrisanfova O. A., Zavidnaya A. G., Sinebryukhov S. L., Egorkin V. S., Nistratova M. V. (2009) Method for Obtaining Protective Coatings While Using Magnesium Alloys. Patent of Russian Federation No 2357016. (in Russian).
 6. Karimova S. A., Kozlov I. A., Pavlovskaya T. G. (2012) Method for Obtaining Protective Coatings While Using Magnesium Alloys. Patent of Russian Federation No 2447202. (in Russian).
 7. Khla Mo. (2007) *Optimization of Micro-arc Oxidation Process for Aluminium and Magnesium Alloys*. Moscow. 133 (in Russian).
 8. Hwang D. Y., Ko Y. G., Kim Y. M., Yoo B., Shin D. H. (2010) Influence of Post-Annealing on the Oxide Layer of AZ91 Mg Alloy Prepared by Plasma Electrolytic Oxidation. *Materials Transactions*, 51 (2), 408–412 DOI: 10.2320/matertrans.M2009290.
 9. Averyanov E. E. (1988) *Anodizing Guide*. Moscow, Mashinostroyeniye, 81–82 (in Russian).
 10. Khaselev O., Weiss D., Yahalom J. (1999) Anodizing of Pure Magnesium in KOH-Aluminate Solutions under Sparkling. *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (5), 1757–1761. DOI: 10.1149/1.1391838.

Received: 25.02.2016

Accepted: 26.04.2016

Published online: 26.09.2016