

## ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА НА АНОДЕ ПРИ ПЛАЗМЕННОМ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ОКСИДИРОВАНИИ АЛЮМИНИЯ

Л. А. СНЕЖКО<sup>1</sup>, А. Л. ЕРОХИН<sup>2</sup>, О. А. КАЛИНИЧЕНКО<sup>1</sup>,  
Д. А. МИСНЯНКИН<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ДВНЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”, Днепропетровск;

<sup>2</sup> Университет г. Шеффилда, Великобритания

Преимущественное выделение водорода на аноде при плазменном электролитическом оксидировании (ПЭО) – результат термохимической реакции диспергированного в искровых разрядах алюминия с водяным паром. Установлено, что продуктами взаимодействия могут быть гидроксиды и оксиды алюминия, при этом глубина окисления и максимальная эффективность ПЭО достигается при подавлении гидратации металла и обеспечении достаточного количества кислорода в зоне реакции. Выявлено, что соединения в электролите, способные адсорбироваться на алюминии, и катодная составляющая тока подавляют гидратацию алюминия, способствуя формированию оксида.

**Ключевые слова:** электролитическое оксидирование, катодная составляющая, оксид, искровой разряд.

Плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) – весьма перспективный метод нанесения коррозионно- [1], износо- [2] и теплостойких [3] покрытий на алюминий, титан и магний. Процесс обычно сопровождается бурным выделением газа на аноде, при этом его состав и “аномальное” количество не удавалось объяснить [4] с помощью известных электрохимических закономерностей. Многократные измерения разрядов различными методами [5–8] привели к единству мнений об их характеристиках (длительность 0,2...1,0 с, температура  $10^3...10^4$  К, давление в области кратера  $10^2...10^3$  МПа [9]), однако не прояснили природу термохимических процессов в них. Экспериментальные данные, полученные ранее [10, 11], указывают на высокое содержание водорода в анодном газе при анодной поляризации, что можно объяснить только конверсией алюминия.

В настоящей работе исследована скорость газовой выделенной при ПЭО алюминия и проанализирована природа термохимических процессов, реализуемых в искровых разрядах.

**Методика эксперимента.** ПЭО исследовали на установке, изображенной на рис. 1. Анодом служил сплав алюминия BS 6082 (0,4...1,0 mass% Mn; до 0,5 Fe; 0,6...1,2 Mg; 0,7...1,3 Si; до 0,1 Cu; до 0,2 Zn; до 0,1 Ti; до 0,25 Cr; Al – остальное). Площадь образцов колебалась в пределах 900...1600 мм<sup>2</sup>. Электролиз осуществляли в растворе, содержащем (g/l): 1 KOH; 2 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> и 1,5 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O. Температуру электролита поддерживали в пределах 30°C при помощи водяного теплообменника.

Предварительная обработка образцов включала механическую шлифовку абразивной бумагой (до высоты неровностей  $R_a \sim 20$  nm) и обезжиривание ацетоном в ультразвуковой ванне. Образец завешивали на резьбовом соединении внутри перевернутой стеклянной воронки так, чтобы весь газ, выделяющийся с поверх-

ности, проходил через расходомер и газоанализатор. Электролизовали 600 с в гальваностатическом режиме на постоянном токе в одно- и биполярном импульсном режимах (см. таблицу).

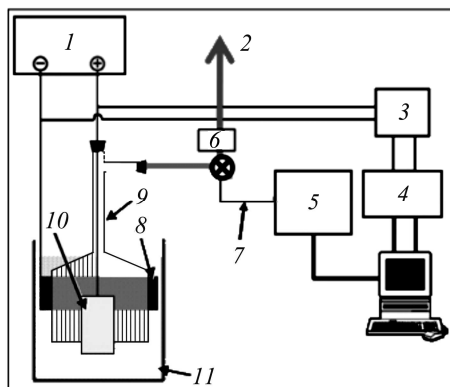


Рис. 1. Установка для осуществления ПЭО с одновременным сбором анодного газа: 1 – источник питания; 2 – выход газа; 3 – зонды для измерения тока и напряжения; 4 – осциллограф; 5 – газоанализатор; 6 – расходомер; 7 – подогреваемый капилляр; 8 – катод; 9 – воронка; 10 – анод (рабочий электрод); 11 – ванна с электролитом.

Fig. 1. Experimental set for plasma electrolytic oxidation (PEO) with simultaneous collection of anodic gas: 1 – power supply; 2 – gas exit; 3 – probe for current and voltage measurement; 4 – oscilloscope; 5 – gas analyser; 6 – flowmeter; 7 – heated capillary; 8 – cathode; 9 – funnel; 10 – anode (working electrode); 11 – electrolytic bath.

### Режимы ПЭО

№ режима	Его параметры
1	Постоянный ток $i = 300 \text{ A/m}^2$
2	– // – $600 \text{ A/m}^2$
3	– // – $900 \text{ A/m}^2$
4	Однополярный импульсный $i_{av} = 900 \text{ A/m}^2; f = 100 \text{ Hz}$
5	– // – $900 \text{ A/m}^2; 1000 \text{ Hz}$
6	– // – $900 \text{ A/m}^2; 10000 \text{ Hz}$
7	Биполярный импульсный, $+900 / -450 \text{ A/m}^2; 1000 \text{ Hz}$
8	– // – $+900 / -900 \text{ A/m}^2; 1000 \text{ Hz}$

Мониторинг параметров процесса осуществляли с помощью осциллографа Tektronix TDS 430A, оснащенного соответствующими зондами (модели А6303-ТМ502А и Р5200А). Среднее значение тока и напряжения переходных процессов регистрировали картой NI-PXI-5922 с частотой дискретизации  $1 \text{ s}^{-1}$ . Плотность заряда рассчитывали по формуле

$$Q = \frac{1}{S} \int i(t) dt, \quad (1)$$

где  $i(t)$  – средняя плотность тока в момент времени  $t$ ;  $S$  – поверхность образца. Эффективность тока  $x_\delta$  (%), затраченного на формирование покрытия толщиной  $\delta$ , определяли из соотношения

$$x_\delta = \frac{Q_\delta}{Q} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где  $Q_\delta$  – количество электричества ( $\text{K/m}^2$ ), затраченное на получение покрытия толщиной  $\delta$ .

Для анализа расхода и состава газа использовали систему, включающую расходомер MASS-STREAM (M+W Instruments) и газоанализатор Hiden QGA-200. Газ предварительно пропускали через нагретый капилляр для осушки. Расходомер калибровали по кислороду при стандартных условиях (25°C, 101,325 kPa).

Если поток газа содержит  $n$  компонентов, фактическую скорость выделения определенного в момент времени  $t$  можно рассчитать по формуле

$$v(t) = \frac{v_r(t)}{C_{O_2} \sum_{i=1}^n \frac{v_i(t)}{C_i}}, \quad (3)$$

где  $C_{O_2} = 0,98$  – коэффициент преобразования газообразного кислорода;  $v_r(t)$  – экспериментально измеренный расходомером поток газа;  $v_i(t)$  – объемная его доля в момент времени  $t$ ;  $C_i$  – фактор конверсии  $i$ -го компонента в газовой смеси.

Величины  $v_i(t)$  можно получить из результатов газового анализа:

$$v_i(t) = \frac{P_i(t)}{\sum_{i=1}^n [P_i(t)]}. \quad (4)$$

Здесь  $P_i(t)$  – парциальное давление  $i$ -го компонента в газовой смеси в момент времени измерения  $t$  газоанализатором.

Общее количество газовой смеси  $V_{\text{mix}}$ , образующейся в процессе ПЭО, можно вычислить интегрированием уравнения (3):

$$V_{\text{mix}} = \int v(t) dt. \quad (5)$$

Допуская, что газовую смесь собирают при нормальном давлении, молярный объем газа находим так:

$$V_N = \frac{PV_{\text{mix}}}{RT}. \quad (6)$$

Здесь  $P = 101,325$  kPa – атмосферное давление;  $R = 8,314$  J/(K·mol) – газовая постоянная и  $T = 298$  K.

Поверхность образцов изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL 6400, 15 kV. Среднюю пористость покрытий  $\alpha$  рассчитывали по изображению их поверхности с применением пакета программного обеспечения Image J, толщину измеряли на шлифах (брали среднее значение из 15 измерений).

**Результаты и обсуждение.** Установили (рис. 2), что напряжение на электроде увеличивается с разной скоростью. На стадии I – быстро, примерно до 200 V. В течение первых 13 s скорость роста  $\sim 43$  V/s, что, по всей вероятности, обусловлено быстрым окислением алюминия. На стадии II продолжительностью 13...48 s напряжение возрастает до  $\sim 500$  V со скоростью 8,6 V/s, при этом одновременно на аноде появляются первые пузырьки газа и мелкие искры. На стадии III скорость снижается до 0,1 V/s, а газовыделение становится более интенсивным. Для одинаковых частот кривые для одно- и биполярных импульсов на этапе III практически совпадают.

Анализ морфологии поверхности выявил (табл. 2), что все ПЭО покрытия имеют пористую структуру, при этом размер пор зависит от плотности тока и режима электролиза. В режимах № 1–3 с ростом плотности тока от 300 до 900 A/m<sup>2</sup> их диаметр увеличивался в три раза, а средняя пористость – на 8,11%. В режимах № 4–6 с возрастанием частоты импульсов размер пор уменьшался и пористость снижалась почти вдвое при увеличении частоты импульсов от 100 до 10000 Hz. Покрытия, сформированные в режимах № 7 и 8, имели более мелкопористую

структуру, нежели, сформированные в режимах постоянного тока и на однополярных импульсах. Размеры пор уменьшались с ростом отрицательной составляющей тока от  $-450$  до  $-900 \text{ A/m}^2$ , при этом наиболее плотные покрытия с пористостью  $6,84\%$  получены в режиме № 8. Установили (рис. 3), что газовая смесь состоит, в основном, из водорода, азота, кислорода и атомарных частиц H и OH. Толщина покрытий  $\delta$ , полученных в различных режимах ПЭО, такова: № 1 –  $0,95 \pm 0,32 \text{ }\mu\text{m}$ ; № 2 –  $2,55 \pm 0,83$ ; № 3 –  $3,76 \pm 0,73$ ; № 4 –  $4,52 \pm 1,22$ ; № 5 –  $4,21 \pm 0,85$ ; № 6 –  $3,64 \pm 0,59$ ; № 7 –  $2,98 \pm 0,79$ ; № 8 –  $3,57 \pm 0,44 \text{ }\mu\text{m}$ .

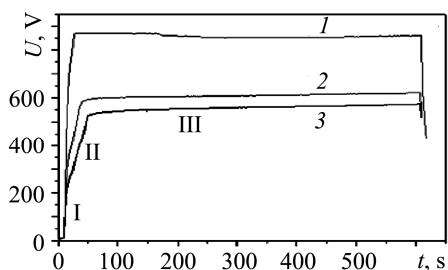


Рис. 2. Зависимости напряжение–время, полученные при плотности тока  $900 \text{ A/m}^2$  в различных режимах электролиза: I–III – стадии процесса; I – режим № 7; 2 – 5; 3 – 3.

Fig. 2. Voltage-time dependences obtained for the current density  $900 \text{ A/m}^2$  under different electrolysis modes: I–III – process stages; I – regime № 7; 2 – 5; 3 – 3.

Полагая, что азот и гидроксильные группы появляются в газовой смеси из примесей воздуха и воды, в дальнейшем их не рассматривали, и нормализовали газовую смесь по кислороду и водороду.

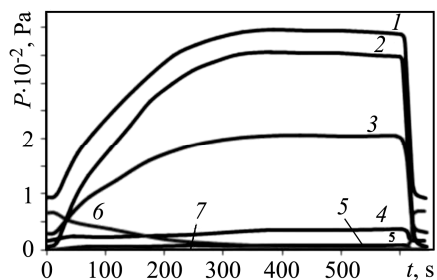


Рис. 3. Парциальные давления компонентов анодного газа при ПЭО на постоянном токе ( $900 \text{ A/m}^2$ ): 1 – смесь газов; 2, 3 – молекулярный ( $\text{H}_2$ ) и атомарный (H) водород; 4 – молекулярный кислород ( $\text{O}_2$ ); 5 – влага; 6 – азот; 7 – гидроксильная группа (OH).

Fig. 3. Partial pressures of anodic gas components in PEO at direct current ( $900 \text{ A/m}^2$ ): 1 – total gas amount; 2, 3 – molecular ( $\text{H}_2$ ) and atomic (H) hydrogen; 4 – molecular oxygen ( $\text{O}_2$ ); 5 – moisture; 6 – nitrogen; 7 – hydroxyl group (OH).

Общее количество молекулярного водорода рассчитывали с учетом половинного количества атомарного. Для выяснения взаимосвязи между скоростью роста напряжения и газовой выделением соответствующие кривые совмещали на одном графике (рис. 4).

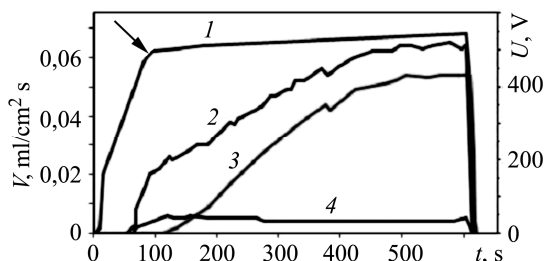


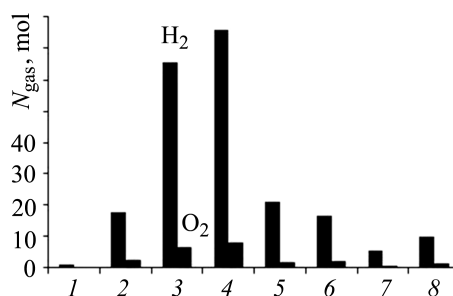
Рис. 4. Зависимости напряжение–время ( $I$ ) и количество выделенного газа при ПЭО на постоянном токе ( $600 \text{ A/m}^2$ ): 2 – общий поток газа; 3 – водород; 4 – кислород.

Fig. 4. Voltage – time dependences ( $I$ ) and kinetics of gas evolution in PEO at direct current ( $600 \text{ A/m}^2$ ): 2 – total gas flow; 3 – hydrogen; 4 – oxygen.

Заметное газовыделение наблюдается лишь при появлении устойчивого искрения в начале стадии III (при напряжении порядка 500 V), ориентировочно после 48 s электролиза (для режима постоянного тока). Для остальных режимов время начала сбора газа определяли экспериментально, при этом его состав начинали исследовать лишь после заполнения трубок измерительной системы. Выявили, что именно при выходе процесса в режим устойчивого искрения водород является основным компонентом анодного газа, при этом выделение кислорода подавляется (рис. 5).

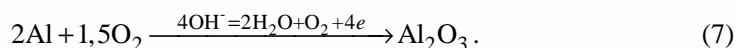
Рис. 5. Экспериментальные соотношения содержания водорода и кислорода, полученные при ПЭО алюминия в различных режимах (1–8) поляризации.

Fig. 5. Experimental correlation between hydrogen and oxygen content obtained in PEO at different current modes (1–8).

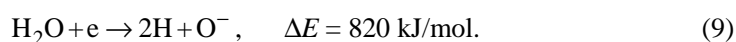


При всех режимах электролиза количество водорода значительно выше, чем кислорода, что не соответствует электрохимическим представлениям о природе анодного процесса. С ростом плотности тока с 300 до 900 А/м<sup>2</sup> удельное выделение водорода возрастает с 1,1 до 49,4, а кислорода – с 0,08 до 4,6 ml/cm<sup>2</sup>. Его генерацию подавляет отрицательная составляющая тока. Например, в режимах № 7 и 8 при ее увеличении с 450 до 900 А/м<sup>2</sup> она снижается с 63,9 до 32,6 ml/cm<sup>2</sup>. Влияние частоты импульсов на газовыделение более сложно. Наибольшее количество газа выделяется при частоте 100 Hz, наименьшее – при 1000 Hz. Тем не менее, очевидно, что с ростом частоты импульсов (режимы № 4–6) количество водорода снижается.

Анализ скорости газовыделения позволил предположить, что окислирование в искровом разряде можно рассматривать как стадийный процесс. Вначале формируется первичный оксидный слой



Затем, при появлении искровых разрядов, температура которых достигает нескольких тысяч градусов, атомизуются химические элементы:



Следует учитывать, что реакции (8) и (9) весьма энергозатратные, в результате чего их доля в общем потреблении энергии не превышает 10...15% [12].

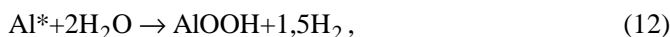
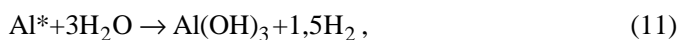
Если бы основными источниками водорода были реакции разложения воды (8) и (9), его мольное содержание  $N_{\text{H}_2}^{\text{H}_2\text{O}}$  было бы в два раза больше, чем кислорода (рис. 5). Тогда количество такого водорода можно было бы легко рассчитать по экспериментальному содержанию кислорода в газовой смеси:

$$N_{\text{H}_2}^{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot N_{\text{O}_2}^{\text{exp}}. \quad (10)$$

Тем не менее, экспериментально полученное содержание в ней существенно выше, что предполагает иной источник генерации водорода.

Считали, что основной реакцией, поставляющей водород в газовую смесь, является водяная конверсия алюминия, диспергированного в искровых разрядах.

Пробой оксида вызывает локальный разогрев подложки и выброс микрочастиц металла  $Al \rightarrow Al^*$  в канал разряда, где протекают экзотермические реакции с водяным паром

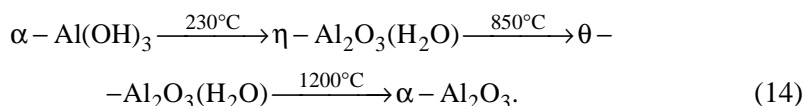


Реакции (11)–(13) термодинамически вероятны в широком диапазоне температур, вплоть до плавления алюминия ( $660^\circ C$ ). Их тепловой эффект соответственно 16,3; 15,5 и 15,1 MJ/kg Al [13, 14].

В результате взаимодействия эжектированных микрочастиц алюминия с водой и атомарным кислородом формируются различные гидроксиды в зависимости от стехиометрического соотношения между реагентами. При недостатке атомарного кислорода незащищенный алюминий реагирует с водой, образуя преимущественно байеритные формы гидроксида ( $Al(OH)_3$ ), а при избытке – бемит ( $AlOOH$ ) или оксид  $Al_2O_3$ .

Установили [15, 16], что на поверхности анода возникают продукты различной гидратации. Количество атомарного кислорода существенно зависит от вида и концентрации вводимой в электролит добавки. Для образования кислорода из воды в искровом разряде, даже с участием электронов, необходимы довольно большие затраты энергии, поэтому из-за недостатка кислорода основными продуктами электроэрозии алюминия в воде будут различные формы гидроксида алюминия с преобладанием байеритной формы. Если концентрация кислорода на поверхности достаточна, оксидная пленка  $Al_2O_3$  препятствует взаимодействию металлических частиц с водой [17].

Появления оксида алюминия в  $\alpha$ -форме – результат реакций термического разложения байерита [18]:



Вещества, содержащие полимерные силикат- или фосфат-анионы, формируют гели типа  $SiO_2 \cdot nH_2O$ , которые адсорбируются на поверхности частиц алюминия и защищают их от гидратации [19]. Гидролиз силикатов и дальнейшее взаимодействие с гидроксидом алюминия можно описать следующими реакциями:



Учитывая состав ПЭО покрытий ( $\alpha$ - и  $\beta$ - $Al_2O_3$ ) и соотношение тепловых эффектов реакций (11)–(13), можно с большой вероятностью предположить протекание в разрядах реакции (13). Мольное количество водорода  $N_{H_2}^{Al}$ , которое могло бы выделиться по этой реакции, находили из разности между экспериментально найденным его количеством  $N_{H_2}^{exp}$  и рассчитанным по реакции разложения воды:

$$N_{H_2}^{Al} = N_{H_2}^{exp} - N_{H_2}^{H_2O}. \quad (17)$$

Затем по реакции (13) рассчитывали мольное количество оксида алюминия  $N_{Al_2O_3}$  и алюминия, эжектированного в разрядах  $N_{Al}$ :

$$N_{\text{Al}_2\text{O}_3} = N_{\text{H}_2}^{\text{Al}}/3, \quad (18)$$

$$N_{\text{Al}} = N_{\text{H}_2}^{\text{Al}} * 2/3. \quad (19)$$

Экспериментально полученное количество оксида ( $N_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\delta}$ ) находили по толщине пленки  $\delta$ :

$$N_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\delta} = \delta \cdot S \cdot \rho \cdot (1 - \alpha) / M_{\text{Al}_2\text{O}_3}, \quad (20)$$

где  $\alpha$ ,  $\rho$  и  $S$  – пористость, плотность  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $3400 \text{ kg/m}^3$ ) и площадь образца соответственно;  $M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  – молярная масса оксида алюминия.

Рис. 6. Соотношение между вычисленным и экспериментально полученным количеством  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , рассчитанным по выделению водорода ( $N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ) (1) и толщине пленки ( $N_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\delta}$ ) (2):  
1–8 – режимы поляризации.

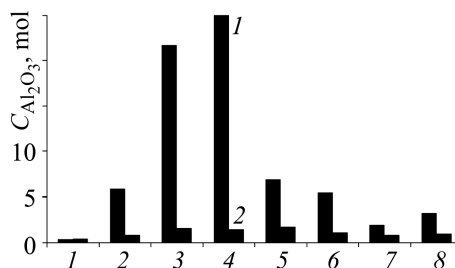


Fig. 6. Correlation between  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amount, calculated by hydrogen evolution ( $N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ) (1) and film thickness ( $N_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\delta}$ ) (2): 1–8 – polarization regimes.

Зафиксировали (рис. 6) существенную разницу между расчетным по реакции (13) и экспериментальным результатами. На наш взгляд, это может свидетельствовать о “проскоке” твердых продуктов реакций (11)–(13) в электролит. Для более детального обсуждения механизма необходимо исследовать содержание в электролите алюминия.

Поскольку газообразные продукты термохимических реакций выделяются через поры, сопоставление их количества и эффективности роста толщины покрытия вызывает интерес, чтобы обсудить механизм такого роста. Эффективность оксидирования (рис. 7)

$$\eta = \frac{N_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{N_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\delta}} \cdot 100\%.$$

Очевидно, что в режимах № 1–3 эффективность роста толщины покрытий падает с увеличением плотности тока, а пористость возрастает. Лишь при наименьшей плотности тока ( $300 \text{ A/m}^2$ ) наблюдается соответствие между вычисленным и действительным количеством оксида (эффективность оксидирования близка к 100%). Однако при увеличении плотности тока баланс нарушается: количество выделившегося водорода существенно превышает необходимое для окисления металла. Можно предположить, что в этом случае алюминий переходит либо в растворимую форму, образуя алюминаты в щелочных электролитах, либо в осадок гидроокиси  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

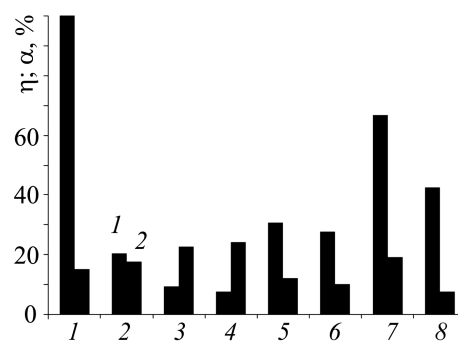


Рис. 7. Эффективность оксидирования (1) и пористость покрытий (2):  
1–8 – режимы поляризации.

Fig. 7. Effectiveness of oxidizing (1) and porosity of coatings (2):  
1–8 – polarization regime.

При плотности тока  $900 \text{ A/m}^2$  как в режиме постоянного тока, так и на однополярных импульсах с низкой частотой (100 Hz) пористость покрытий возрастает, а положительное влияние окислирования ослабевае. С ростом частоты, наоборот, эффективность процесса увеличивается, а пористость покрытий снижается. В биполярном режиме наблюдается сходный эффект. Таким образом, наблюдаемая корреляция между эффективностью процесса и пористостью покрытий косвенно подтверждает тот факт, что чем больше газа выделяется через каналы, тем менее производителен процесс.

Повышение эффективности процесса при наложении высокочастотных импульсов, вероятно, связано с сокращением длительности действия тока. Продолжительность искрового разряда, измеренная оптически методами, составляет в среднем  $0,02 \dots 0,10 \text{ ms}$  [6], что дает возможность предполагать реализацию оптимальных условий на электроде при совпадении длительности импульса со временем существования разряда. Отрицательная составляющая значительно увеличивает эффективность окислирования. Катодные импульсы способствуют выделению дополнительного количества водорода из-за восстановления воды ( $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ). Из термодинамических закономерностей следует, что дополнительное количество водорода подавит обе реакции, генерирующие водород: разложение воды и конверсию алюминия.

### ВЫВОДЫ

На основании анализа содержание анодного газа, состоящего преимущественно из водорода, установлено, что плазменное электролитическое окислирование – комбинированный процесс. Первая его стадия – электрохимическая реакция окисления компактного металла (ионный перенос), вторая – разряд гидроксил-ионов с выделением газообразного кислорода (электронный перенос) и третья – термохимическая конверсия алюминия, диспергированного в искровых разрядах. Выявлено, что конверсия алюминия может сопровождаться образованием гидроксидных и оксидных форм, при этом последняя наиболее желательна, поскольку способствует образованию покрытия. Глубина окисления алюминия и максимальная эффективность ПЭО достигается при обеспечении достаточного количества кислорода в зоне реакции. Это достигается при импульсном режиме, сокращающем время воздействия разрядов и количество диспергированного алюминия; наличии в электролите соединений, способных адсорбироваться на алюминии, защищая его от гидратации, и введении катодной составляющей тока, благоприятствующей выделению водорода, подавляющего конверсию алюминия.

*РЕЗЮМЕ.* Переважальне виділення водню на аноді за плазмового електролітичного окисливання (ПЕО) – результат термохімічної реакції диспергованого в іскрових розрядах алюмінію з водяною парою. Встановлено, що продуктами взаємодії можуть бути гідроксиди та оксиди алюмінію, при цьому глибина окиснення і максимальна ефективність ПЕО досягається за придушення гідратації металу і забезпечення достатньої кількості кисню в зоні реакції. Виявлено, що з'єднання в електроліті, здатні адсорбуватися на алюмінії, і катодна складова струму пригнічують гідратацію алюмінію, сприяючи формуванню оксиду.

*SUMMARY.* Preferential release of hydrogen at the anode in plasma electrolytic oxidation (PEO) is the result of thermochemical reactions between dispersed aluminium and steam in spark discharges. Aluminium hydroxides or oxides can be formed depending on oxygen concentration in the reaction zone. The maximal effectiveness of the process is reached when particles adsorbed from electrolyte or cathodic pulses suppress the reaction of aluminium hydration.

1. *Corrosion resistance and wear resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on metal matrix composites* / S. Cui, J. Han, Y. Du, and W. Li // *Surf. and Coat. Techn.* – 2007. – **201**. –P. 5306–5309.



2. *The sliding wear resistance and frictional characteristics of surface modified aluminium alloys under extreme pressure* / P. A. Dearnley, J. Gummersbach, H. Weiss, A. A. Ogbu, and T. J. Davies // *Wear*. – 1999. – **225–229**. – P. 127–134.
3. *Curran J. A. and Clyne T. W. The thermal conductivity of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium and magnesium* // *Surf. and Coat. Techn.* – 2005. – **199**. – P. 177–183.
4. *Mizuno T., Akimoto T., and Ohmori T. Confirmation of anomalous hydrogen generation by plasma electrolysis* // 4<sup>th</sup> Meeting of Japan CF Research Society. – Iwate: Iwate University, 2003. – P. 10.
5. *Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation* / C. S. Dunleavy, I. O. Golosnoy, J. A. Curran, and T. W. Clyne // *Surf. and Coat. Techn.* – 2009. – **203**. – P. 3410–3419.
6. *Dunleavy C. S., Curran J. A., and Clyne T. W. Self-similar scaling of discharge events through PEO coatings on aluminium* // *Surf. and Coat. Techn.* – 2011. – **18**. – P. 3410–3419.
7. *Real-time imaging of coating growth during plasma electrolytic oxidation of titanium* / E. Matykina, A. Berkani, P. Skeldon, and G. E. Thompson // *Electrochimica Acta*. – 2007. – **53**. – P. 1987–1994.
8. *Spatial characteristics of discharge phenomena in plasma electrolytic oxidation of aluminium alloy* / A. L. Yerokhin, L. O. Snizhko, N. L. Gurevina, A. Leyland, A. Pilkington, and A. Matthews // *Surf. and Coat. Techn.* – 2004. – **177–178**. – P. 779–783.
9. *Wirtz G. P., Brown S. D., and Kriven W. M. Ceramic coatings by anodic spark deposition* // *Mater. Manuf. Proc.* – 1991. – **6**. – P. 87.
10. *Khokhryakov Ye. V., Butyagin P. I., and Mamaev A. I. Formation of dispersed particles during plasma oxidation* // *J. Mat. Sci.* – 2005. – **40**. – P. 3007–3008.
11. *Moon S. and Jeong Y. Generation mechanism of microdischarges during plasma electrolytic oxidation of Al in aqueous solutions* // *Corr. Sci.* – 2009. – **51**. – P. 1506–1512.
12. *Petrovic J. and Thomas G. Reaction of Aluminium with Water to Produce Hydrogen* // U.S. Department of Energy. – 2010. – P. 1–27.
13. *Макрокинетика взаимодействия электровзрывных нанопорошков алюминия с водой и водными растворами* / А. В. Коршунов, Е. Б. Голушкова, Д. О. Перевезенцева, А. П. Ильин // *Изв. Томск. политехн. ун-та*. – 2008. – **312**, № 3 – С. 5–10.
14. *Жилинский В. В., Локенбах А. К., Лепинь Л. К. Взаимодействие ультрадисперсного алюминия с водой и водными растворами* // *Изв. АН Латв. ССР. Сер. Химия*. – 1986. – № 2. – С. 151–161.
15. *Байрамов Р. К., Ермаков А. И., Ведерникова Н. Р. Влияние некоторых органических соединений на состав продуктов электроискрового диспергирования алюминия* // *Журн. прикл. химии*. – 2001. – **74**. – С. 1708–1710.
16. *Байрамов Р. К., Ведерникова Н. Р., Ермаков А. И. Электроискровое диспергирование алюминия и его последующая гидратация* // *Журн. прикл. химии*. – 2001. – **74**. – С. 1703–1705.
17. *Байрамов Р. К. Поведение металлических частиц, образовавшихся при электроискровом диспергировании алюминия в водных растворах* // *Журн. прикл. химии*. – 2003. – **76**. – С. 1067–1070.
18. *Preparation of nanocrystalline alumina under hydrothermal conditions* / O. V. Al'myasheva, E. N. Korytkova, A. V. Maslov, and V. V. Gusarov // *Inorganic Materials*. – 2005. – **41**, № 5. – P. 460–467. Translated from *Neorganicheskie Materialy*. – 2005. – **41**, № 5. – P. 460–467.
19. *Gel formation and the efficiency of anodic film growth on aluminium* / J. R. Morlidge, P. Skeldon, G. E. Thompson, H. Habazaki, K. Shimizu, and G. C. Wood // *Electrochimica Acta*. – 1999. – **44**. – P. 2423–2435.

Получено 19.11.2014