

УДК 620.193:620.194:1620.197

ВПЛИВ ПОРУВАТОСТІ ПЛАЗМО-ЕЛЕКТРОЛІТНОГО ПОКРИВУ НА КОРОЗІЙНУ ТРИВКІСТЬ СПЛАВУ Д16

М. М. СТУДЕНТ¹, І. Б. ІВАСЕНКО¹, В. М. ПОСУВАЙЛО¹,
Г. Г. ВЕСЕЛІВСЬКА¹, А. Ю. ПОХМУРСЬКИЙ²,
Я. Я. СІРАК¹, В. М. ЮСЬКІВ³

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Brandenburgische Technische Universität Cottbus, Senftenberg;

³ Національний університет "Львівська політехніка"

Вивчено вплив товщини покриття на корозійну тривкість та пористість оксидокерамічних покриттів на сплаві Д16. Покриття синтезували в лужному розчині впродовж 10, 60 і 120 min за щільності струму 10 A/dm². На поверхні сплаву утворено покриття товщиною ~ 8...12, 50...70 і 80...120 μm відповідно. Корозійну тривкість покриттів досліджували в умовах слабокислого дощу та 3%-го водного розчину NaCl. Встановлено кореляцію між пористістю і корозійною тривкістю покриттів. Оксидокерамічні покриття, синтезовані на сплаві Д16 впродовж 60 min, мають найменшу пористість і найвищу корозійну тривкість.

Ключові слова: сплав Д16, ПЕО покриття, корозійна тривкість, оксидокерамічні покриття, пори.

Плазмо-електролітні окисовані (ПЕО) покриття володіють високими фізико-механічними та експлуатаційними властивостями [1–8]. Важливою їх характеристикою є поруватість, насамперед з огляду на їх корозійну тривкість. Пори можуть бути як наскрізними, що проходять до металу основи, так і оплавленими (закритими), причому останні утворюються внаслідок згасання та оплавлення розрядних каналів [2, 9–11].

Хоча оксидокерамічні покриття хімічно інертні [10, 12], наскрізні пори в них зумовлюють підплівкову корозію у вигляді локалізованих пошкоджень – пітингів, які виникають внаслідок розчинення інтерметалічних складових сплаву [13–15]. Це не дає можливості повністю використовувати захисний потенціал оксидної структури в корозивних технологічних середовищах. Отже, необхідна така модифікація поверхневого шару, яка дозволила б "залікувати" пори. У сучасній літературі описані різні методи модифікації плівок: холодне та гаряче наповнення, фарбування, просочування неорганічними розчинами силкатів, створення багат шарових захисних систем з оксидною плівкою з шаром, заповненим полімером (епоксидні смоли, поліуретани), і покритих потім одним або декількома шарами фарби [16–18]. Проте, не дивлячись на численні вже існуючі способи поліпшення властивостей покриттів, постійно ведуться роботи зі створення методу наповнення, здатного надійно ізолювати поверхню виробу від агресивного впливу навколишнього середовища за невеликої кількості технологічних операцій. Найпростіший з вищенаведених способів заповнення пор (ущільнення) – кип'ятіння оксидокерамічних покриттів у дистильованій воді для часткової гідратації оксидного шару, що зумовлює збільшення його об'єму і залікування пор.

Контактна особа: М. М. СТУДЕНТ, e-mail: student@ipm.lviv.ua

В основному дослідження плазмо-електролітичного оксидування спрямовані на вибір режимів синтезу, які б забезпечували максимальну товщину покриття з високою зносотривкістю без огляду на енергозатрати.

Мета роботи – дослідити вплив товщини (енергозатрат) оксидокерамічних покриттів, а також їх ущільнення на корозійну тривкість сплаву Д16 в середовищах слабокислого дощу та 3%-му водному розчину NaCl.

Матеріали та методи досліджень. Досліджували сплав Д16 (3,8...4,5% Cu; 1,2...1,8% Mg; 0,5% Fe; 0,4...0,8% Mn; решта Al) з подальшим формуванням ПЕО шарів на установці ІМПЕЛІОМ в електролітній плазмі складу 3 g/l KOH + 2 g/l $n\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$, решта дистильована вода [19]. Густина струму 10 A/dm², співвідношення між $I_c / I_a = 1$, тривалість синтезу покриття № 1 – 10 min, № 2 – 60 min та № 3 – 120 min. Зразки перед нанесенням покриттів шліфували до появи металічного блиску, після цього промивали в дистильованій воді та знежирювали етиловим спиртом. Після синтезу оксидокерамічних покриттів, зразки промивали дистильованою водою та висушували.

Характеристики корозійних процесів досліджували в потенціодинамічному режимі з використанням вольтамперометричної системи СВА-1БМ. Електрод порівняння – хлоридсрібний типу ЭВЛ-1М1. Потенціодинамічні вимірювання здійснювали за розгортки потенціалу зі швидкістю 1 mV/s. Поляризаційні криві використовували для визначення швидкості корозії та отримання інформації про характер корозійного процесу. Швидкість корозії визначали екстраполяцією лінійних ділянок поляризаційних кривих на потенціал корозії або за ділянками, що відповідали пасивному стану. Для електрохімічних досліджень робочу частину поверхні зразка виокремлювали циліндричними комірками площею 2 cm².

Модифікували оксидокерамічний шар кип'ятінням (наповненням) метало-оксидної структури в дистильованій воді впродовж 30 min, заповнюючи пори покриття ізолюючим компонентом.

Корозивними середовищами слугували слабокислий дощ складу: 3,18 mg/l H₂SO₄ + 4,62 mg/l (NH₄)₂SO₄ + 3,20 mg/l Na₂SO₄ + 1,58 mg/l HNO₃ + 2,13 mg/l NaNO₃ + 8,48 mg/l NaCl, (pH 4,5) та 3%-ий водний розчин NaCl (pH 6,4), що моделює морську воду.

Корозійні пошкодження поверхні на зразках вивчали на сканівному електронному мікроскопі Zeiss EVO-40XVP зі системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy 350. Аналізували морфологію поверхні зразків за раніше викладеною [20, 21] та апробованою [22, 23] методикою.

Результати та їх обговорення. Під час ПЕО на сплаві Д16 після 10 min синтезу формується покриття товщиною 8...12 μm, після 60 min – 50...70 μm, а після 120 min товщина покриття зростає до 80...120 μm.

Методом сегментації проаналізували зображення поверхні оксидокерамічного покриття на сплаві Д16, отриманих впродовж 10 min (рис. 1a), 60 min (рис. 1b) та 120 min (рис. 1c) синтезу, та розрахували параметри дефектів (табл. 1), а саме: загальну кількість N та площу S_{def} ; густину об'єктів на одиницю площі поверхні N/S_{surf} ; відношення площі дефектів до площі поверхні $S_{\text{def}}/S_{\text{surf}}$; площу мінімального S_{min} та максимального S_{max} дефектів.

Структура пор на рис. 1a суттєво відрізняється від двох інших. Дефекти мають подовгасту форму і на дні видно білі включення, які є інтерметалідами, а відповідно катодними включеннями. Покриття № 2 (рис. 1b) має майже у два рази менші кількість дефектів та їх густину порівняно з покриттями № 1 та № 3, хоча інші параметри майже однакові (табл. 1).

Впродовж перших 10 min синтезу на поверхні зразків реалізуються мікроіскрові розряди. Вони характеризуються великою кількістю і малою тривалістю існування іскор [24] та температурою електронів в плазмі 8000...10000 K. Зро-

стання часу синтезу до 60 min спричиняє перехід мікроіскрового розряду в іскровий, за якого температура електронів плазми становить 6000...8000 К, кількість розрядів зменшується, проте зростає їхня тривалість. Після 100 min синтезу потужність розрядів істотно зростає, іскровий режим переходить в мікродуговий. Він характеризується зменшенням кількості розрядів, збільшенням їхньої тривалості, зростанням розмірів та зниженням температури електронів плазми до 5000...6000 К. Внаслідок цього формуються пори більшого діаметра. Крім цього, на поверхні оксидокераміки формуються тріщини (рис. 1с).

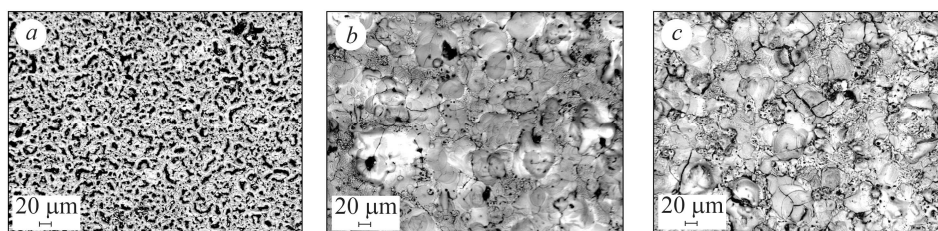


Рис. 1. Поверхня оксидокерамічного покриття, синтезованого впродовж різного часу на сплав Д16: *a* – 10 min; *b* – 60 min; *c* – 120 min.

Fig. 1. Surface of the oxide ceramic coating synthesized for different time on the D16 alloy: *a* – 10 min; *b* – 60 min; *c* – 120 min.

Таблиця 1. Параметри дефектів покриття

Покрив	N	$S_{\text{def}}, \text{m}^2$	$N/S_{\text{surf}}, 1/\text{m}^2$	$S_{\text{def}}/S_{\text{surf}}$	$S_{\text{min}}, \text{m}^2$	$S_{\text{max}}, \text{m}^2$
№ 1	9811	$5,999 \cdot 10^{-8}$	$5,757 \cdot 10^9$	0,03521	$3,086 \cdot 10^{-13}$	$1,088 \cdot 10^{-9}$
№ 2	4439	$7,367 \cdot 10^{-8}$	$2,605 \cdot 10^9$	0,04323	$1,235 \cdot 10^{-12}$	$1,434 \cdot 10^{-9}$
№ 3	8054	$6,731 \cdot 10^{-8}$	$4,726 \cdot 10^9$	0,0395	$1,235 \cdot 10^{-12}$	$1,494 \cdot 10^{-10}$

Експериментально встановлено, що інтенсивне утворення високотемпературних модифікацій оксиду алюмінію в робочому шарі оксидокерамічного покриття відбувається після того, як його товщина починає перевищувати 40 μm. Більшість дослідників вважають [25, 26], що за прогрівання локальних обсягів покриття розрядами з температурою 2500...10000 К аморфний покриття переходить спочатку в η- (або γ-), δ-, а потім і в α-модифікацію оксиду алюмінію, тобто оксид алюмінію через серію проміжних фаз повинен перетворитися в тривку кристалічну форму α-Al₂O₃ (корунд).

Результати досліджень електрохімічної поведінки неущільнених ПЕО покриттів різної товщини та після їх ущільнення в киплячій дистильованій воді наведено на рис. 2 та в табл. 2.

На рис. 2 (криві 1–3) показано, що зразки з покриттями мають кращі корозійні характеристики, ніж вихідний сплав Д16. Поляризація оксидокерамічних покриттів № 2 та № 3 у середовищі слабкого дощу призводить до зсуву їх потенціалів корозії (E_{corr}) на 300 mV в анодну область порівняно з вихідним матеріалом (рис. 2a). В середовищі 3%-го розчину NaCl спостерігаємо протилежну поведінку, проте зміщення в область негативніших потенціалів відбувається лише на 70 mV (рис. 2b). Значення E_{corr} основи та покриття № 1 перебувають в одних межах незалежно від середовища. Форма кривих свідчить про ідентичність процесів, які відбуваються на електроді у катодній області потенціалів за даних умов. Незалежно від середовища швидкість катодної реакції ущільнених покриттів менша порівняно з неущільненими.

Аналіз анодних віток потенціодинамічних поляризаційних кривих (рис. 2) показує, що поступове зміщення потенціалу в анодну область значень від потен-

ціалу корозії супроводжується суттєвим зростанням швидкості розчинення основи. Анодні струми насичення для покриттів № 2 та № 3 майже однакові.

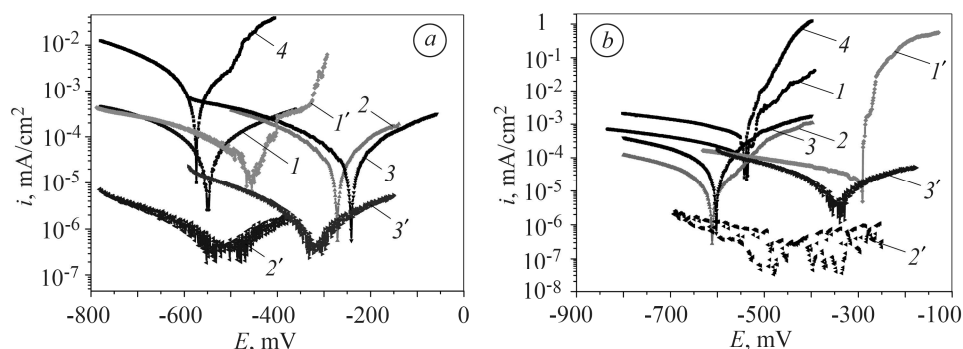


Рис. 2. Електрохімічна поведінка сплаву Д16 з неущільненими (1–3) та ущільненими (1'–3') ПЕО покриттями різної товщини у середовищі слабкого дощу (а) та 3%-му розчині NaCl (b): 1, 1' – покритв № 1; 2, 2' – покритв № 2; 3, 3' – покритв № 3; 4 – основа без покритву.

Fig. 2. Electrochemical behavior of the D16 alloy with unsealed (1–3) and sealed (1'–3') plasma-electrolytic oxidized (PEO) coatings of different thicknesses in the medium of weak acid rain (a) and in 3% NaCl solution (b): 1, 1' – coating № 1; 2, 2' – coating № 2; 3, 3' – coating № 3; 4 – the base without coating.

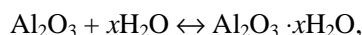
Проаналізувавши результати потенціодинамічних досліджень ПЕО покриттів різної товщини та розрахувавши коефіцієнти рівняння Тафеля (табл. 2), можна встановити, що електрохімічна корозія в слабкому дощі відбувається з незначною перевагою анодного контролю ($b_a \geq b_c$), що може свідчити про можливе формування плівки продуктів корозії на дні пори (рис. 2a), водночас у 3%-му розчині NaCl (рис. 2b) – з катодним контролем ($b_c > b_a$), тобто корозійний струм більше контролюється швидкістю катодної реакції, а саме відновленням кисню, причому поступове зміщення потенціалу в анодну область значень від потенціалу корозії супроводжується досить повільним зростанням швидкості розчинення без чітко вираженої області пасивності.

Таблиця 2. Корозійна тривкість сплаву з ПЕО покриттями в слабкому середовищі та 3%-му розчині NaCl

Показники корозії	Середовище							
	Основа Д16	слабокислий дощ			3%-ий розчин NaCl			
		ПЕО покритви різної товщини, μm			Основа Д16	ПЕО покритви різної товщини, μm		
		~8...12	~50...70	~80...120		~8...12	~50...70	~80...120
E_{corr} , mV	-563	-557	-282	-253	-553	-585	-584	-601
$i_{\text{corr}} \cdot 10^{-5}$, mA/cm ²	7,69	4,95	4,52	3,31	54,4	19,7	1,49	5,53
b_c	0,138	0,165	0,239	0,155	0,311	0,318	0,209	0,187
b_a	0,103	0,191	0,280	0,181	0,040	0,076	0,065	0,093

Виявлено, що значення струмів корозії зразків Д16 з ПЕО покриттями № 2 та № 3 у середовищі 3%-го розчину NaCl на порядок менші, порівняно з вихідним сплавом та покритвом № 1.

Для підвищення корозійної тривкості та зменшення поруватості ПЕО покриттів наповнюють пори методом кип'ятіння у дистильованій воді [27]. Наповнення відбувається внаслідок адсорбції компонентів електроліту оксидною плівкою, що призводить до збільшення її маси та екранування пори, а також гідратації $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ за реакцією



де $x = 2 \dots 3$.

Через велику кількість пор у покритті № 1 та складну їх конфігурацію і малу товщину заповнення відбувається не повністю. Ущільнення ПЕО покриттів № 2 та № 3 призводить до появи флуктуації поляризаційної кривої в зоні Тафелівських кривих (рис. 2, крива 2' та 3'). Найінтенсивніша флуктуація на покритті № 2. Таку поведінку може спричинити різний ступінь та швидкість наповнення пор, кількість $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ у покритті, а також нанопори. Припинення доступу корозивного середовища до основи внаслідок ущільнення зумовлює зниження струмів корозії ПЕО шарів на 1–2 порядки порівняно з неущільненими, а потенціал корозії зміщується в анодну область потенціалів (табл. 3).

Таблиця 3. Корозійна тривкість сплаву з ущільненими ПЕО покриттями в слабкокислому середовищі та 3%-му розчині NaCl

Показники корозії	Середовище					
	слабокислий дощ			3%-ий розчин NaCl		
	ПЕО покриття різної товщини, μm			ПЕО покриття різної товщини, μm		
	$\sim 8 \dots 12$	$\sim 50 \dots 70$	$\sim 80 \dots 120$	$\sim 8 \dots 12$	$\sim 50 \dots 70$	$\sim 80 \dots 120$
$E_{\text{corr}}, \text{mV}$	-296	~ -510	-347	-447	~ -513	-315
$i_{\text{corr}} \cdot 10^{-5}, \text{mA/cm}^2$	2,51	$\sim 0,01$	0,21	2,41	$\sim 0,039$	0,105
b_c	0,291	–	0,168	0,244	–	0,175
b_a	0,012	–	0,161	0,040	–	0,181

Проаналізувавши морфологію поверхні та одержані результати електрохімічних досліджень, можна встановити кореляцію між густиною дефектів у ПЕО покритті та його корозійною тривкстю (рис. 3).

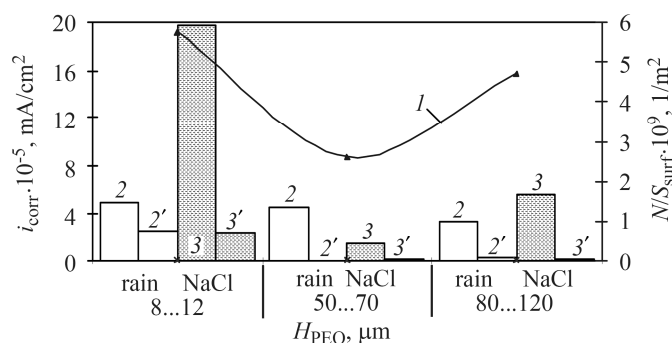


Рис. 3. Взаємозв'язок між густиною дефектів ПЕО покриття різної товщини (1) та корозійною тривкстю до (2, 3) та після його ущільнення в киплячій воді (2', 3').

Fig. 3. Relationship between the density of the PEO coating defects of different thickness (1) and corrosion resistance before (2, 3) and after its sealing in boiling water (2', 3').

Розрахувавши коефіцієнти рівняння Тафеля ущільнених покривів (табл. 3), виявили, що електрохімічна корозія покриву № 1 (табл. 3, рис. 2, крива 1') відбувається зі значною перевагою катодного контролю ($b_c > b_a$), причому поступове зміщення потенціалу в анодну область значень від потенціалу корозії супроводжується стрімким зростанням швидкості розчинення без області пасивності. Електрохімічна корозія ущільнених покривів № 2 та № 3 протікає зі змішаним контролем ($b_c \approx b_a$).

ВИСНОВКИ

Розраховано параметри дефектів оксидокерамічних покривів різної товщини, одержаних на сплаві Д16 методом плазмо-електролітичного оксидування. Встановлено кореляцію між густиною дефектів ПЕО покриву та його струмами корозії. Виявлено, що оксидокерамічні покриви товщиною $\sim 50\text{...}70 \mu\text{m}$ мають найвищу корозійну тривкість, що зумовлено найменшими кількістю та густиною дефектів порівняно з покривами № 1 – 10 min (товщина $\sim 8\text{...}12 \mu\text{m}$) та № 3 – 120 min ($\sim 80\text{...}120 \mu\text{m}$). Це дало змогу зменшити енергозатрати на формування корозійнотривких покривів у два рази. Ущільнення поруватих покривів кип'ятінням у дистильованій воді призводить до закриття пор гідроксидом Al, що спричиняє підвищення корозійної тривкості ПЕО покривів на 1–2 порядки порівняно з неущільненими та 3–4 порядки стосовно вихідного сплаву.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние толщины покрытия на коррозионную стойкость и пористость оксидокерамических покрытий на сплаве Д16. Покрытия синтезировали в щелочном растворе в течение 10, 60 и 120 min при плотности тока 10 A/dm^2 . На поверхности сплава сформированы покрытия толщиной $\sim 8\text{...}12$, $50\text{...}70$ и $80\text{...}120 \mu\text{m}$ соответственно. Коррозионную прочность покрытий исследовали в условиях слабокислого дождя и 3%-го водного раствора NaCl. Установлена корреляция между пористостью и коррозионной прочностью покрытий. Оксидокерамические покрытия, синтезированные на сплаве Д16 в течение 60 min, имеют минимальную пористость и максимальную коррозионную стойкость.

SUMMARY. The effect of coating thickness on corrosion resistance and porosity of oxide-ceramic coatings on the Д16 alloy was investigated. The coatings were synthesized in an alkaline solution for 10, 60 and 120 min at a current density of 10 A/dm^2 . On the surface of the alloy the coatings with a thickness of $\sim 8\text{...}12$, $50\text{...}70$ and $80\text{...}120 \mu\text{m}$ respectively were formed. The corrosive durability of the coatings was investigated in the environment of weak acid rain and in 3% aqueous NaCl solution. Correlation between the porosity and corrosion durability of the coatings was established. The oxide ceramic coatings synthesized on the Д16 alloy for 60 min had the least porosity and the highest corrosion resistance.

1. *Corrosion and wear behavior of alumina coatings obtained by various methods* / T. Lampke, D. Meyer, G. Alisch, B. Wielage, H. Pokhmurska, M. Klapkiv, M. Student // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2010. – **46**, № 5. – С. 23–29.
(*Corrosion and wear behavior of alumina coatings obtained by various methods* / T. Lampke, D. Meyer, G. Alisch, B. Wielage, H. Pokhmurska, M. Klapkiv, M. Student // Materials Science. – 2011. – **46**, № 5. – P. 591–598.)
2. *Microarc oxidation of 2024 Al alloy using spraying polar and its influence on microstructure and corrosion behavior* / Lei Wen, Yarning Wang, Ying Jin, Bing Liu Yu Zhou, Dongbai Sun // Surf. Coat Technol. – 2013. – **228**. – P. 92–99.
3. *Electrochemical characteristics of PEO treated electric arc coatings on lightweight alloys* / H. M. Nykyforchyn, V. I. Pokhmurskii, M. D. Klapkiv, M. M. Student, J. Ippolito // Advanced Materials Research. – 2010. – **138**. – P. 55–62.
4. *Корозійна тривкість плазмо-електролітних шарів на сплавах та покривах системи Al–Cu–Mg за різної термообробки* / М. М. Студент, В. М. Посувайло, Г. Г. Веселівська, Я. Я. Сірак, Р. А. Яцюк // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2017. – **53**, № 6. – С. 42–47.

- (*Corrosion resistance of plasma-electrolytic layers on alloys and coatings of the Al-Cu-Mg system for various modes of heat treatment / M. M. Student, V. M. Posuvailo, H. H. Veseliv's'ka, Ya. Ya. Sirak, R. A. Yatsyuk // Materials Science. – 2018. – 53, № 6. – P. 789–795.*)
5. *Електрохімічні властивості ПЕО-покривів на магнієвому сплаві AZ31, виготовленому за різними технологіями / Г. В. Похмурська, М. Д. Клапків, В. М. Посувайло, М. М. Студент, С. Мюкліх, І. Оздемір // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2015. – 51, № 1. – С. 102–107.*
(*Electrochemical properties of the PEO coatings on AZ31 magnesium alloy produced by different technologies / H. V. Pokhmurs'ka, M. D. Klapkiv, V. M. Posuvailo, S. Muecklich, I. Ozdemir // Materials Science. – 2015. – 51, № 1. – P. 114–120.*)
 6. *Оцінювання механічних властивостей комбінованих металооксидокерамічних шарів на алюмінієвих сплавах / М. М. Студент, В. В. Шмирко, М. Д. Клапків, І. М. Лясота, Л. Н. Добровольська // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2014. – 50, № 2. – С. 116–121.*
(*Evaluation of the Mechanical Properties of Combined Metal-Oxide-Ceramic Layers on Aluminum Alloys / M. M. Student, V. V. Shmyrko, M. D. Klapkiv, I. M. Lyasota, L. N. Dobrovol'ska // Materials Science. – 2014. – 50, № 2. – P. 290–295.*)
 7. *Трибологічні властивості комбінованих метало-оксидокерамічних шарів на легких сплавах / М. М. Студент, В. М. Довгунік, М. Д. Клапків, В. М. Посувайло, В. В. Шмирко, А. Р. Киця // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – 48, № 2. – С. 55–64.*
(*Tribological properties of combined metal-oxide-ceramic layers on light alloys / M. M. Student, V. M. Dovhunyk, M. D. Klapkiv, V. V. Shmyrko, E. E. Kytsya // Materials Science. – 2012. – 48, № 2. – P. 180–190.*)
 8. *Фрикційна поведінка залізвуглецевих сплавів у парі із ПЕО шарами, синтезованими на сплаві Д16Т / М. М. Студент, В. М. Довгунік, В. М. Посувайло, І. В. Ковальчук, В. М. Гвоздецький // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2017. – 53, № 2. – С. 63–70.*
(*Friction behavior of iron-carbon alloys in couples with plasma-electrolytic oxide-ceramic layers synthesized on D16T alloy / M. M. Student, V. M. Dovhunyk, V. M. Posuvailo, I. V. Koval'chuk, V. M. Hvozdet's'kyi // Materials Science. – 2017. – 53, № 2. – P. 359–367.*)
 9. *Gonzales J. A., Lopez V., and Bautista A. Characterization of porous oxide films from a.c. impedance measurements // J. Appl. Electrochem. – 1999. – 29, № 2. – P. 229–238.*
 10. *Пористість і корозія електролітичних плазмових покривів на магнієвих сплавах / В. Діцель, М. Клапків, Г. Никифорчин, С. Бляверт // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2004. – 40, № 5. – С. 13–17.*
(*Porosity and corrosion properties of electrolyte plasma coatings on magnesium alloys / W. Dietzel, M. Klapkiv, H. Nykyforchyn, V. Posuvailo, C. Blawert // Materials Science. – 2004. – 40, № 5. – P. 585–590.*)
 11. *Gibbs energy calculation of electrolytic plasma channel with inclusions of copper and copper oxide with Al-base / V. M. Posuvailo, M. D. Klapkiv, M. M. Student, H. V. Pokhmurs'ka, Y. Y. Sirak // Mater. Sci. and Engng. – 2017. – 181 012045. – P. 157–168.*
 12. *Curran J. A. and Clyne T. W. Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium // Surf. and Coat. Technol. – 2005. – 199. – P. 168–176.*
 13. *Rusyn B., Tors'ka R., and Kobasyar M. Application of the cellular automata for obtaining pitting images during simulation process of their growth // Advances in intelligent systems and computing. – 2014. – 242. – P. 299–306.*
 14. *Похмурський А. Ю., Русин Б. П., Обух Ю. В. Оцінювання впливу пітінгоподібних дефектів на міцність тонколистового сплаву Д16Т // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – 48, № 1. – С. 95–99.*
(*Pokhmurs'kyi A. Y., Rusyn B. P., and Obukh Y. V. Evaluation of the influence of pit-like defects on the strength of D16T sheet alloy // Materials Science. – 2012. – 48, № 1. – P. 101–105.*)
 15. *Corrosion behavior and structure of plasma electrolytic oxidation coated aluminium alloy // Y. Zhang, W. Fan, H. Q. Du, Y. W. Zhao / Int. J. Electrochem. Sci. – 2017. – 12. – P. 6788–6800.*
 16. *Шатров А. С. Эффективные системы защиты поверхности деталей из магниевых сплавов. I. Формирование и защитные свойства оксидных покрытий // Коррозия: материалы, защита. – 2006. – № 10. – С. 31–40.*

17. *Fernandes J. C. S., Picciochi R., and Da Cunha Belo M.* Capacitance and photoelectrochemical studies for the assessments of anodic oxide films on aluminium // *Electrochim. acta.* – 2004. – **49**. – P. 4701–4707.
18. *Gonzales J. A., Feliu S., and Bautista A.* Changes in cold sealed aluminium during ageing // *J. Appl. Electrochem.* – 1999. – **29**, № 7. – P. 845–854.
19. *Клапків М. Д.* Визначення фізико-хімічних параметрів процесу синтезу в електролітній плазмі оксидо-керамічних покриттів на алюмінієвих сплавах. – Автреф. дис. канд. техн. наук. – Львів, 1996. – 19 с.
20. *Івасенко І. Б., Боцяк В. В., Воробель Р. А.* Виділення контурів субзерен на зображеннях сталі 2,25Cr–1Mo з використанням методу водорозділу викидів // *Відбір і обробка інформації.* – 2012. – Вип. 36 (112). – С. 98–102.
21. *Івасенко І. Б., Посувайло В. М., Клапків М. Д.* Сегментація пор на зображеннях оксидо-керамічних покриттів // *Відбір і обробка інформації.* – 2013. – Вип. 38 (114). – С. 108–111.
22. *Експрес-метод визначення дефектності поверхні оксидокерамічних покриттів* / І. Б. Івасенко, В. М. Посувайло, М. Д. Клапків, В. А. Винар, С. І. Остап'юк // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2009. – **45**, № 3. – С. 123–127.
(*Express method for determining the presence of defects of the surface of oxide-ceramic coatings* / I. B. Ivasenko, V. M. Posuvailo, M. D. Klapkiv, V. A. Vynar, S. I. Ostap'yuk // *Materials Science.* – 2009. – **45**, № 3. – P. 460–464.)
23. *Вплив мікроструктури на корозійні пошкодження поверхні ЕДП з дроту Al–Mn у вихідному стані та з плазмоелектролітними покриттями* / І. Б. Івасенко, В. М. Посувайло, М. М. Студент, Г. Г. Веселівська, Я. Я. Сірак, Ю. М. Коваль, Н. Ю. Імбірович // *Міжвуз. зб. “Наукові нотатки”.* – Луцьк, 2016. – Вип. 54. – С. 141–145.
24. *Клапків М. Д., Никуфорчин Г. М., Посувайло В. М.* Спектральний аналіз електролітної плазми в умовах синтезу оксиду алюмінію // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 1994. – **30**, № 3. – С. 70–81.
(*Klapkiv M. D., Nykyforchyn H. M., and Posuvailo V. M.* Spectral analysis of an electrolytic plasma in the process of synthesis of aluminum oxide // *Materials Science.* – 1995. – **30**, № 3. – P. 333–343.)
25. *Tran Bao Van, Brown S. D., and Wirtz G. P.* Mechanism of Anodic Spark Deposition // *Amer. Ceram. Bull.* – 1977. – **56**, № 6. – P. 563–568.
26. *Process characteristics and parameters of anodic oxidation by spark discharge (ANOF)* / W. Krysmann, P. Kurze, K.-H. Dittrich, H. G. Schneider // *Crystal Res. and Technol.* – 1984. – **19**, № 7. – P. 973–979.
27. *Вплив додатків води на якість наповненого анодно-оксидного покриття* / В. Т. Яворський, І. П. Мерцало, М. Д. Клапків, Л. В. Савчук, В. Т. Олинець // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2003. – **39**, № 5. – С. 114–117.
(*Influence of additions of water on the quality of filled anodic oxide coatings* / V. T. Yavors'kyi, I. P. Mertsalo, M. D. Klapkiv, L. V. Savchuk, V. T. Olynets' // *Materials Science.* – 2003. – **39**, № 5. – P. 745–749.)

Одержано 07.08.2018