

На правах рукописи

**Сидорова Марина Владимировна**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ,  
ФОРМИРУЕМЫХ НА МАГНИЕВЫХ СПЛАВАХ  
МЕТОДОМ ПЭО**

02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой  
степени кандидата химических наук

Владивосток – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор  
**Гнеденков Сергей Васильевич**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук  
**Колзунова Лидия Глебовна**  
(заведующая лабораторией электрохимии  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Института химии ДВО  
РАН)

доктор химических наук, профессор  
**Ракоч Александр Григорьевич**  
(профессор кафедры коррозии и защиты  
металлов Национального исследовательского  
технологического университета «МИСиС»)

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт металлургии и  
материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
г. Москва

Защита состоится **22 июня 2012 г.** в **10<sup>00</sup>** часов на заседании диссертационного  
совета Д 005.020.01 при Федеральном государственном бюджетном учрежде-  
нии науки Институте химии ДВО РАН по адресу: г. Владивосток, проспект  
100-летия Владивостока, 159, ИХ ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО  
РАН.

Автореферат разослан **18 мая 2012 г.**

Ученый секретарь  
диссертационного совета к.х.н.

О.В. Бровкина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В последнее десятилетие магниевые сплавы интенсивно внедряются в те научные и промышленные сферы, в которых традиционно использовались сплавы алюминия. Вместе с тем некоторые сплавы на основе Mg, применяемые в настоящее время в авиации (МА8, МА2-1), уже не в полной мере отвечают современным требованиям, предъявляемым конструкторами при проектировании новой техники (например, улучшенные прочностные и антикоррозионные свойства), а попытки повысить качество сплавов методом легирования не всегда обеспечивают желаемый результат. Обладая рядом уникальных свойств – низкой плотностью, высокой прочностью, хорошим электромагнитным экранированием, удовлетворительным запасом пластичности, легкостью в механической обработке и возможностью вторичной переработки, магниевые сплавы все же уступают лидирующие места по практической востребованности стали и сплавам алюминия. Широкому распространению магния и его сплавов в промышленности препятствуют два значимых недостатка – низкая износостойкость и сопротивляемость коррозии.

Одним из способов, позволяющих решить проблему, является модификация поверхности материала, не меняющая его объемных свойств. Метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО), интенсивно развивающийся в течение последних двадцати лет, является перспективным и практически востребованным методом поверхностной обработки металлов и сплавов. ПЭО обеспечивает формирование равномерных гетерооксидных керамикоподобных слоев, обладающих значительной коррозионной стойкостью, на образцах любых форм и размеров в экологически безопасных электролитических системах. Плазменные разряды, реализуемые в процессе ПЭО, способствуют формированию покрытий, в состав которых входят как элементы материала подложки, так и элементы электролита. Варьированием состава электролита и режимов ПЭО формируют покрытия с заданными свойствами, отвечающие поставленным требованиям.

Метод ПЭО неплохо адаптирован для титановых и алюминиевых сплавов и сравнительно малоизучен для сплавов магния. В этой связи отработка методологических подходов к формированию защитных гетерооксидных слоев как на модельном сплаве МА8 системы Mg–Mn–Ce, так и для более сложных систем (Mg–Zn–Zr, Mg–Al–Zn–Mn, Mg–Zn–Zr–Y и Mg–Zr–Nd), применяемых в авиационной технике, является актуальной и значимой, ускоряющей практическое использование метода ПЭО.

**Целью** диссертации является разработка способов формирования на сплавах магния, применяемых в авиационной промышленности, антикоррозионных ПЭО-покрытий, обладающих приемлемыми для практики механическими характеристиками и термостойкостью.

Для достижения цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- установить влияние режимов плазменного электролитического оксидирования на физико-химические свойства и состав защитных покрытий на магниевом сплаве МА8, формируемых в силикатно-фторидном электролите;

- с использованием выявленных закономерностей в получении ПЭО-покрытий, отработанных на сплаве МА8, сформировать на сплавах систем Mg–Zn–Zr, Mg–Al–Zn–Mn, Mg–Zn–Zr–Y и Mg–Zr–Nd, применяемых в авиации, гетерооксидные слои, обладающие повышенными антикоррозионными свойствами и износостойкостью;

- установить взаимосвязь электрохимических и механических свойств ПЭО-покрытий с химическим составом сплава;

- разработать способы создания композиционных защитных покрытий, получаемых с использованием наноразмерных полимерных материалов с целью повышения антикоррозионных и механических характеристик поверхностных слоев;

- разработать электролитические системы, образуемые с использованием наноразмерных неорганических материалов, и установить влияние наноразмерных частиц на состав и свойства формируемых ПЭО-слоев.

### **Научная новизна:**

– впервые установлена и объяснена зависимость защитных свойств ПЭО-слоев, полученных на магниевых сплавах систем Mg–Mn–Ce, Mg–Zn–Zr, Mg–Al–Zn–Mn, Mg–Zn–Zr–Y и Mg–Zr–Nd, применяемых в настоящее время в авиастроении в качестве конструкционных материалов, от типа легирующих добавок и их количества;

– разработан уникальный способ формирования композиционного полимерсодержащего ПЭО-покрытия, существенно повышающего сопротивление переменному току (на 5 порядков) и снижающего значение коэффициента трения (на порядок).

### **Практическая значимость:**

– покрытия, сформированные методом ПЭО на магниевых сплавах систем Mg–Mn–Ce, Mg–Zn–Zr, Mg–Al–Zn–Mn, Mg–Zn–Zr–Y и Mg–Zr–Nd, могут быть применены в качестве деталей обшивки самолетов, фюзеляжа, кронштейнов, рукоятей, приборных панелей, конструкций, выдерживающих повышенные нагрузки;

– обнаруженная зависимость свойств ПЭО-покрытий от химического состава материала-подложки позволяет прогнозировать и регулировать уровень защитных свойств покрытий, формируемых на различных сплавах;

– разработанные способы получения антикоррозионных, антифрикционных покрытий с улучшенными механическими характеристиками на указанных сплавах могут быть успешно приняты за основу при формировании защитных покрытий на магниевых сплавах других систем.

**Соответствие паспорту научной специальности.** Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах: 5 («Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений»), 11 («Физико-химические основы химической технологии»).

**Достоверность полученных результатов** обеспечена применением аттестованных измерительных приборов и апробированных методик измерения, исполь-

зованием взаимодополняющих методов исследования, соблюдением принципов комплексного подхода при анализе и интерпретации экспериментальных данных, повторяемостью результатов, применением статистических методов оценки погрешностей и обработки данных эксперимента.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

– закономерности процессов формирования ПЭО-покрытий на магниевых сплавах систем Mg–Mn–Ce, Mg–Zn–Zr, Mg–Al–Zn–Mn, Mg–Zn–Zr–Y и Mg–Zr–Nd в силикатсодержащих электролитах;

– разработанный способ формирования защитных покрытий на магниевых сплавах, обеспечивающий повышение антикоррозионных и механических свойств обрабатываемого сплава;

– совокупность экспериментальных данных и теоретических представлений, позволяющих объяснить взаимосвязь свойств ПЭО-покрытий на магниевых сплавах с составом материала подложки;

– установленная взаимосвязь между морфологией, химическим составом ПЭО-покрытий на магниевых сплавах указанных систем и их антикоррозионными и механическими характеристиками;

– разработанный способ формирования электролитической системы с применением наноразмерных частиц с целью внедрения их в состав покрытия в процессе ПЭО-обработки;

– способ формирования композиционных антикоррозионных антифрикционных покрытий на магниевых сплавах с использованием органических наноразмерных материалов.

**Апробация работы.** Общее содержание диссертации и отдельные ее результаты были изложены в докладах на следующих научных, научно-технических конференциях: V Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов (Москва, 2008); International Conference «Mathematical modeling and computer simulation of material technologies MMT-2008» (Israel, 2008); The Second Asian Symposium on Advanced Materials «Chemistry of Functional Materials (ASAM-2)» (China, 2009); Межрегиональной конфе-

ренции молодых ученых по физике полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов (Владивосток, 2009); XII Всероссийской молодежной школе-конференции по актуальным проблемам химии и биологии (Владивосток, 2009); International Conference «EUROCORR`2010» (Moscow, 2010); Asian school-conference «Physics and technology of nanostructured materials» (Vladivostok, 2011); VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов» (Москва, 2011).

**Публикации.** По результатам выполненных исследований опубликовано 17 печатных работ, в том числе 8 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 3 статьи в других периодических изданиях, 5 материалов конференций и один патент РФ.

**Личный вклад автора.** Работа выполнена под руководством д.х.н., профессора Сергея Васильевича Гнеденкова, которому принадлежат постановка целей и задач исследования, участие в обсуждении результатов. Соискатель выполнил анализ литературных данных по теме исследования, провел основную часть экспериментов, осуществив обработку результатов и их анализ, участвовал в обсуждении полученных результатов и написании публикаций. Часть экспериментальных исследований проведена при участии сотрудников ИХ ДВО РАН

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка использованной литературы из 205 наименований. Содержание диссертации изложено на 153 страницах машинописного текста, содержит 21 таблицу и 44 рисунка.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы ее цель и задачи. Отражены научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы на научных конференциях и публикациях по теме диссертации.

**В первой главе** представлен обзор отечественной и зарубежной литературы, посвященный анализу существующих методов защиты магниевых сплавов. Установлено, что функциональные свойства покрытий, формируемых различными методами, в т. ч. и ПЭО, недостаточно высоки, чтобы обеспечить сплавам на магниевой основе адекватную защиту от воздействия агрессивных сред. Анализ литературных данных показывает, что к настоящему времени отсутствует четкая картина взаимосвязи между условиями формирования, составом магниевого сплава и физико-химическими свойствами ПЭО-слоев. Это обусловлено многообразием факторов, влияющих на морфологию, фазовый и химический состав получаемых покрытий. На основании анализа литературных данных сформулированы цели и основные задачи диссертационной работы.

**Во второй главе** представлены экспериментально-методические аспекты работы: установка для формирования покрытий методом ПЭО, установки для исследования электрохимических свойств покрытий методами электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) и поляризационных кривых; методики и приборы для исследования состава и структуры покрытий методами электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА), рентгенофазового анализа (РФА), рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС); приборная база для изучения механических свойств поверхностных слоев методами динамической ультрамикротвердометрии, скретч-тестирования и исследования морфологии поверхности методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а также установка для проведения исследований на термостабильность формируемых покрытий методом дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии.

**В третьей главе** представлены результаты исследований свойств ПЭО-покрытий, сформированных на сплавах магния систем Mg–Mn–Ce, Mg–Zn–Zr, Mg–Al–Zn–Mn, Mg–Zn–Zr–Y и Mg–Zr–Nd.

Подбор условий формирования защитных покрытий (состав электролита и режим ПЭО) осуществляли на сплаве МА8, содержащем наименьшее число и количество легирующих элементов. В результате проделанной работы были



выбраны силикатно-фторидный электролит в качестве рабочего и биполярный режим формирования ПЭО-покрытий, который по совокупности свойств формируемых покрытий обладает значительными преимуществами над монополярным. В частности, показано, что, несмотря на качественно идентичный фазовый состав ( $MgO$  и  $Mg_2SiO_4$ ) покрытий, полученных в различных условиях поляризации, обнаружены существенные отличия в количественном содержании ортосиликата магния. Интенсивность РФА-пиков на дифрактограмме образца, обработанного в условиях анодно-катодной поляризации, выше, чем соответствующие пики для покрытия, сформированного в монополярном режиме. Эта тенденция подтверждена данными ЭЗМА (рис. 1), где показано также, что количество кремния выше в приповерхностных слоях покрытия, а фтор, напротив, преимущественно содержится в беспористом подслое покрытия, обеспечивая тем самым самую большую коррозионную стойкость ПЭО-слоя.

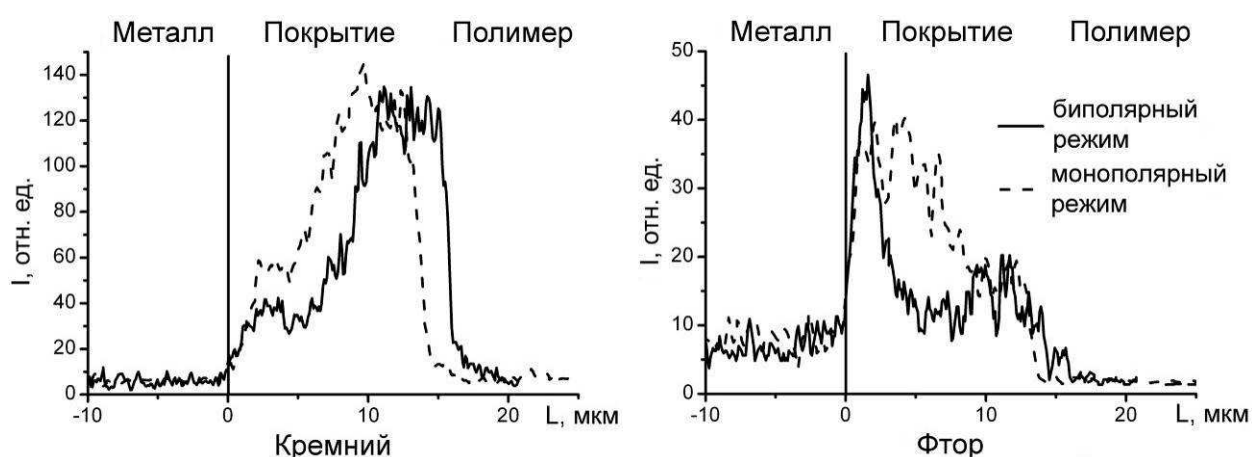


Рис. 1. Распределение химических элементов по толщине слоев, сформированных в моно- и биполярном режимах в силикатно-фторидном электролите

Показано, что режим оксидирования существенно влияет на морфологию формируемого ПЭО-слоя. Использование биполярного режима поляризации образца позволило повысить толщину ПЭО-слоя с 8–10 мкм до 16–18 мкм по сравнению с монополярным режимом, снизить пористость внешнего слоя покрытия более чем в 3,5 раза и увеличить плотность внутреннего подслоя, в значительной степени определяющего антикоррозионные свойства покрытия в целом. Указанные морфологические особенности и повышенное по сравнению с

покрытием, сформированным в монополярном режиме, содержание в поверхностном слое ортосиликата магния обуславливают высокие механические свойства ПЭО-покрытия, полученного в биполярном режиме (табл. 1). Его микротвердость ( $H_{\mu}$ ) в 8 раз больше, чем у металла, и в 5 раз больше, чем у покрытия, сформированного в монополярном режиме.

Таблица 1. Режимы формирования, состав и физико-химические свойства покрытий на сплаве магния МА8

№ образца	Состав электролита, ПЭО-режим формирования покрытия	Фазовый состав покрытия	$d$ , мкм	$H_{\mu}$ , ГПа	$R_{п}$ , Ом·см <sup>2</sup>	$I_{к}$ , А/см <sup>2</sup>	$E_{к}$ , В
1	Без ПЭО-обработки	–	–	0,6±0,1	4,9·10 <sup>2</sup>	5,3·10 <sup>-5</sup>	-1,56
2	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O, 1,5 г/л; монополярный (п/с $U = 200$ В, $t = 5$ мин)	MgO	8±1	0,4±0,1	1,1·10 <sup>4</sup>	2,2·10 <sup>-6</sup>	-1,56
3	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O, 1,5 г/л; NaF, 5 г/л; монополярный (п/с $U = 200$ В, $t = 5$ мин)	MgO, Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	11±3	0,9±0,4	1,5·10 <sup>5</sup>	1,7·10 <sup>-7</sup>	-1,53
4	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O, 1,5 г/л; NaF, 5 г/л; биполярный (фаза А: $U_{нач} = 30$ В, $U_{кон} = 300$ В; фаза В: $U = -30$ В, $t = 10$ мин)	MgO, Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	16±2	4,6±0,9	3,3·10 <sup>5</sup>	7,8·10 <sup>-8</sup>	-1,50

Примечание. П/с – потенциостатический режим,  $U$  – напряжение,  $t$  – время,  $d$  – толщина ПЭО-покрытий,  $H_{\mu}$  – микротвердость,  $R_{п}$  – поляризационное сопротивление,  $I_{к}$  – ток коррозии,  $E_{к}$  – потенциал свободной коррозии.

В соответствии с данными электрохимических измерений (табл. 1) поверхностные слои, сформированные в биполярном режиме ПЭО, обладают также лучшими антикоррозионными свойствами в сравнении с покрытиями, полученными в монополярных режимах. Анализ данных, полученных методом потенциодинамической поляризации образцов в 3 % растворе NaCl (рис. 2, табл. 1), показывает, что наибольшим поляризационным сопротивлением обладает покрытие, полученное в условиях анодно-катодной поляризации (рис. 2, кривая 4). Покрытие, сформированное таким образом имеет минимальное значение тока коррозии. Введение фторид-ионов в силикатный электролит также оказывает влияние на величину поляризационного сопротивления, увеличивая ее на порядок (табл. 1, рис. 2, кривые 2, 3). Вероятно, такое поведение связано с активацией поверхности магния фторид-ионами и формированием более толстого по-

крытия с меньшей пористостью. Присутствие  $MgF_2$  в ПЭО-покрытии было установлено методом РФЭС.

Оценка антикоррозионных свойств покрытий, сформированных в различных режимах ПЭО на магниевом сплаве МА8, проведенная с применением современных методов исследования, однозначно свидетельствует о преимуществе биполярного режима над монополярным. По сравнению с материалом подложки происходит облагораживание стационарного электродного потенциала, от-

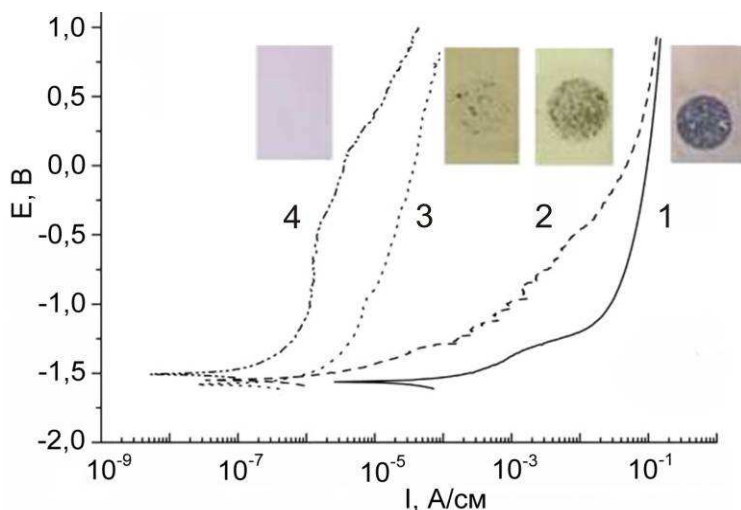


Рис. 2. Поляризационные кривые для образцов из сплава магния МА8 с покрытиями, полученными в различных электролитах и режимах ПЭО. Нумерация образцов представлена в соответствии с табл. 1. Приведены фотографии образцов после проведения коррозионных испытаний

мечаются снижение токов коррозии и повышение поляризационного сопротивления на 3 порядка. Моделированием экспериментальных импедансных данных с применением эквивалентных электрических схем (ЭЭС) были количественно оценены параметры слоев, формируемых в различных условиях. Установлено, что в сравнении с монополярным биполярный режим

позволяет получать покрытия, у которых сопротивления пористого и беспористого слоев увеличиваются в два и в пять раз соответственно.

Экспериментальные результаты, полученные при плазменном электролитическом оксидировании сплава МА8, были использованы при отработке режимов формирования защитных гетерооксидных покрытий на магниевых сплавах, применяемых в авиации (МА14, МА20 и ВМД10-1) и имеющих более сложный состав и структуру. На данном этапе осуществлялась оптимизация катодной составляющей ПЭО с целью получения покрытий с наилучшими защитными свойствами. В табл. 2 приведены основные антикоррозионные и ме-

ханические характеристики образцов без покрытий и с ПЭО-слоями, сформированными в силикатно-фторидном электролите в двух режимах, отличающихся катодной составляющей: в режиме № 1 она гальваностатически была зафиксирована на значении плотности тока  $0,08 \text{ А/см}^2$ , в режиме № 2 – потенциостатически стабилизирована на значении 30 В. Анодная составляющая в обоих режимах изменялась потенциодинамически от 30 до 300 В. Время оксидирования составляло 10 мин.

Анализ полученных данных показал, что улучшение свойств различных сплавов в результате ПЭО происходит неодинаково. Уровень защиты покрытий, формируемых методом ПЭО, в определенной степени зависит от легирующих элементов, входящих в их состав. Значения модуля импеданса ( $|Z|_{f=0,01}$ ) и поляризационного сопротивления увеличиваются на 2–5 порядков, на эту же величину снижаются токи коррозии покрытий по сравнению с необработанными методом ПЭО сплавами (табл. 2).

Таблица 2. Влияние режима обработки методом ПЭО на свойства образцов из магниевых сплавов

Сплав/ система	Режим обработки	$ Z _{f=0,01}$ , Ом·см <sup>2</sup>	$E_k$ , В	$I_k$ , А/см <sup>2</sup>	$R_p$ , Ом·см <sup>2</sup>	$H_\mu$ , ГПа	$d$ , мкм	$F_{Me}$ , Н
МА8/ Mg–Mn–Ce	б/о	$8,9 \cdot 10^2$	–1,56	$7,7 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^2$	$0,62 \pm 0,01$	–	–
	№ 1	$5,4 \cdot 10^4$	–1,53	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$9,5 \cdot 10^4$	$2,1 \pm 0,6$	$16 \pm 2$	13,6
МА14/ Mg–Zn–Zr	б/о	$7,7 \cdot 10^2$	–1,50	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^1$	$0,9 \pm 0,2$	–	–
	№ 1	$4,8 \cdot 10^5$	–1,43	$4,9 \cdot 10^{-8}$	$5,3 \cdot 10^5$	$1,9 \pm 0,5$	18,4	11,1
	№ 2	$4,7 \cdot 10^6$	–1,42	$4,1 \cdot 10^{-9}$	$6,4 \cdot 10^6$	$2,9 \pm 0,9$	17,9	16,4
МА20/ Mg–Zn–Zr	б/о	$3,2 \cdot 10^1$	–1,57	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^1$	$0,9 \pm 0,3$	–	–
	№ 1	$5,3 \cdot 10^5$	–1,55	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$5,3 \cdot 10^5$	$2,9 \pm 0,6$	22,2	14,5
	№ 2	$1,3 \cdot 10^6$	–1,48	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$3,8 \cdot 10^6$	$3,0 \pm 0,6$	19,2	16,6
ВМД10-1/ Mg–Zn–Zr–Y	б/о	$2,2 \cdot 10^3$	–1,70	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^3$	$1,1 \pm 0,3$	–	–
	№ 1	$1,7 \cdot 10^5$	–1,63	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^5$	$3,1 \pm 0,8$	26,7	17,4
	№ 2	$1,5 \cdot 10^5$	–1,71	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^5$	$2,8 \pm 1,0$	19,4	18,0

Примечание. Б/о – образец без обработки,  $|Z|_{f=0,01}$  – модуль импеданса на частоте  $f = 0,01$  Гц,  $E_k$  – потенциал свободной коррозии,  $I_k$  – ток коррозии,  $R_p$  – поляризационное сопротивление,  $H_\mu$  – микротвердость,  $d$  – толщина ПЭО-покрытий,  $F_{Me}$  – сила, при которой происходит процарапывание индентором пленки до металла при скретч-тестировании.

Детальный анализ данных (табл. 2), полученных комплексом методов, включающих электрохимическую импедансную спектроскопию, метод поляризационных кривых, а также анализ изображения поперечных шлифов (рис. 3) позволяют говорить о влиянии режима ПЭО-процесса на морфологию полученных покрытий. При использовании режима № 2 формируются слои с меньшей пористостью и развитостью поверхности, а следовательно, с большей плотностью. Очевидное улучшение антикоррозионных свойств пленок, сформированных с применением режима № 2 (рис. 4), отмечается для сплавов системы Mg–Zn–Zr (сплавы МА14, МА20). Однако свойства покрытий на сплаве ВМД10-1 (система Mg–Zn–Zr–Y) заметных изменений не претерпевают. Тем

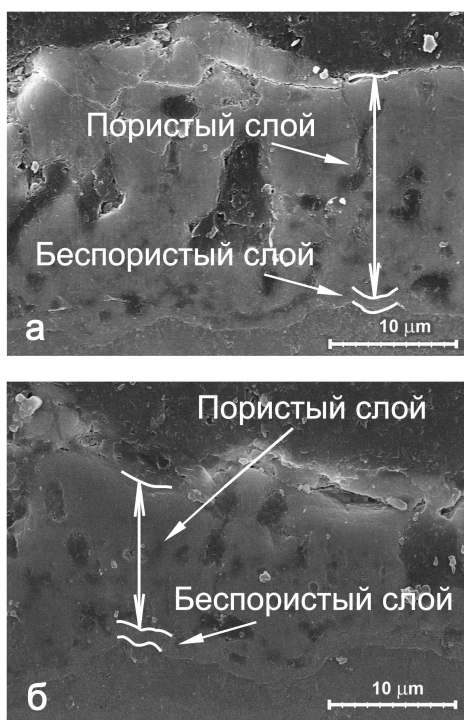


Рис. 3. СЭМ-изображения поперечных шлифов покрытий, сформированных на сплаве ВМД10-1: а – в режиме № 1, б – в режиме № 2

не менее снижение толщины слоев на сплаве ВМД10-1, увеличение их плотности при сохранении порядка значений электрохимических параметров может рассматриваться как положительная динамика в выборе оптимального режима для формирования защитных гетерооксидных покрытий на этом сплаве. Анализ импедансных данных также показал, что с использованием режима № 2 формируются покрытия, имеющие большую толщину беспористого подслоя.

Согласно экспериментальным данным (табл. 2), микротвердость покрытий, сформированных в силикатно-фторидном электролите в режиме № 2, увеличивается для сплавов МА14 и МА20 в среднем в 3 раза, а для сплава

ВМД10-1 – в 2,5 раза по сравнению с микротвердостью металлов без покрытий.

Изменение катодной составляющей в процессе формирования покрытий (режимы № 1 и 2) не оказало существенного влияния на твердость и износостойкость получаемых слоев.

Таким образом, согласно результатам эксперимента потенциостатический катодный режим поляризации (30 В) позитивнее влияет на свойства образуемых пленок в сравнении с гальваностатическим ( $0,08 \text{ A/cm}^2$ ) режимом. Суть такого влияния обусловлена спецификой поляризующего воздействия при раз-

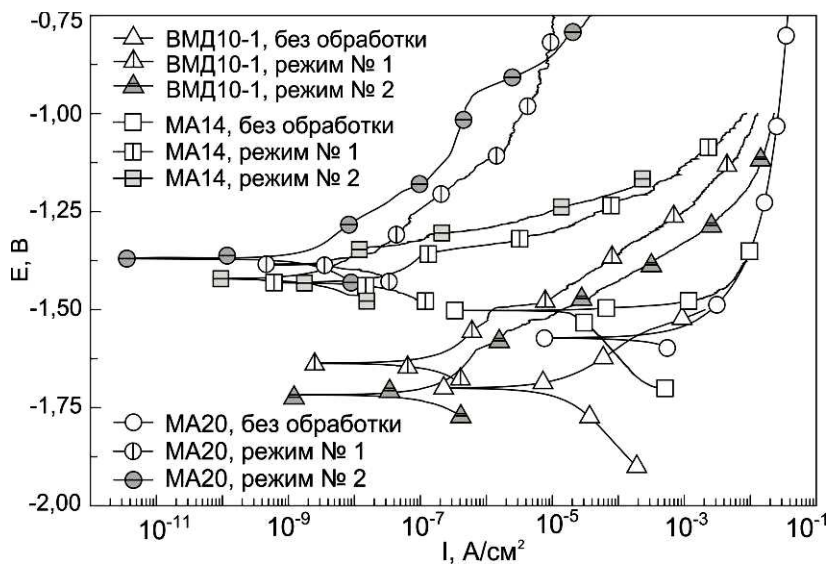


Рис. 4. Поляризационные кривые, полученные в 3 % растворе NaCl, для образцов из магниевых сплавов без покрытий и с ПЭО-покрытиями, сформированными в различных режимах

№ 2. Несмотря на большее число и количество легирующих компонентов, фазовый состав сформированных покрытий не отличается от состава для покрытий, полученных на модельном сплаве МА8 – все покрытия состоят из оксида и ортосиликата магния. Однако исследования, проведенные с помощью ЭЗМА и РФЭС, позволяют говорить об особенностях химического состава слоев, сформированных на различных сплавах магния.

Анализ данных, полученных методом ЭЗМА, показывает, что не все легирующие элементы, присутствующие в сплавах, входят в состав покрытия. Так, цирконий, содержащийся в сплавах МА14 и VMД10-1, отсутствует в составе формируемых на них ПЭО-слоев. Методом РФЭС было установлено, что из всех легирующих элементов, присутствующих в исследуемых сплавах, в состав ПЭО-покрытий вошли только иттрий (сплав VMД10-1) в виде  $\text{YF}_3$  и цинк (сплавы МА14 и VMД10-1) в виде  $\text{ZnO}$  и  $\text{ZnF}_2$ .

личных режимах ПЭО на состояние границы раздела сложная многокомпонентная система магниевого сплава/многокомпонентный электролит.

В связи с этим сплавы, принадлежащие к системам Mg–Zn–Zr, Mg–Al–Zn–Mn, Mg–Zn–Zr–Y и Mg–Zr–Nd, были обработаны в условиях, соответствующих режиму

Экспериментальные данные (рис. 5, б) позволяют выявить влияние легирующих элементов подложки на антикоррозионные свойства покрытий, сформированных на используемых в авиакосмической технике деформируемых сплавах магния.

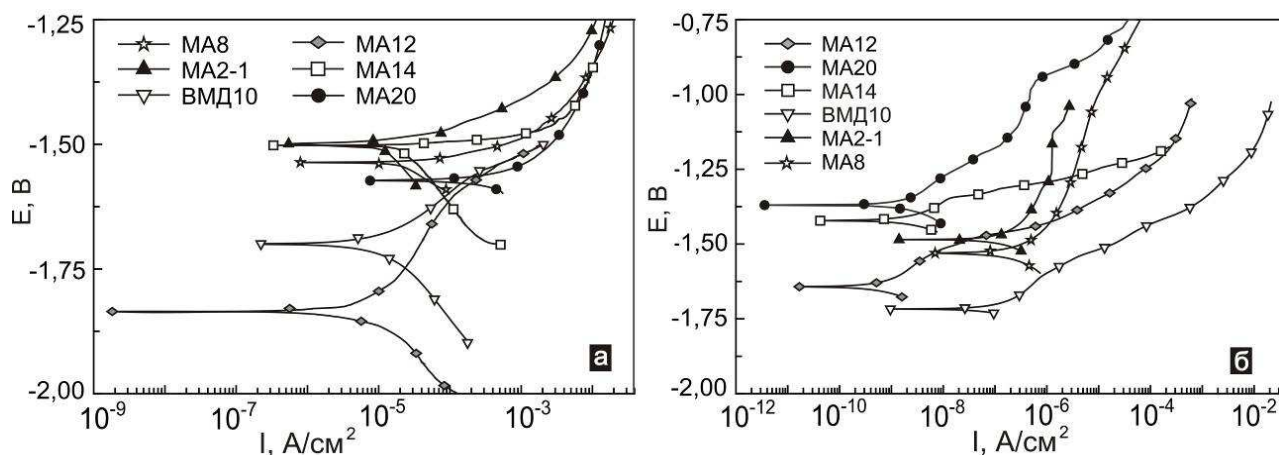


Рис. 5. Поляризационные кривые, полученные в 3 % растворе NaCl, для образцов из различных сплавов магния: а – без обработки, б – с ПЭО-покрытиями

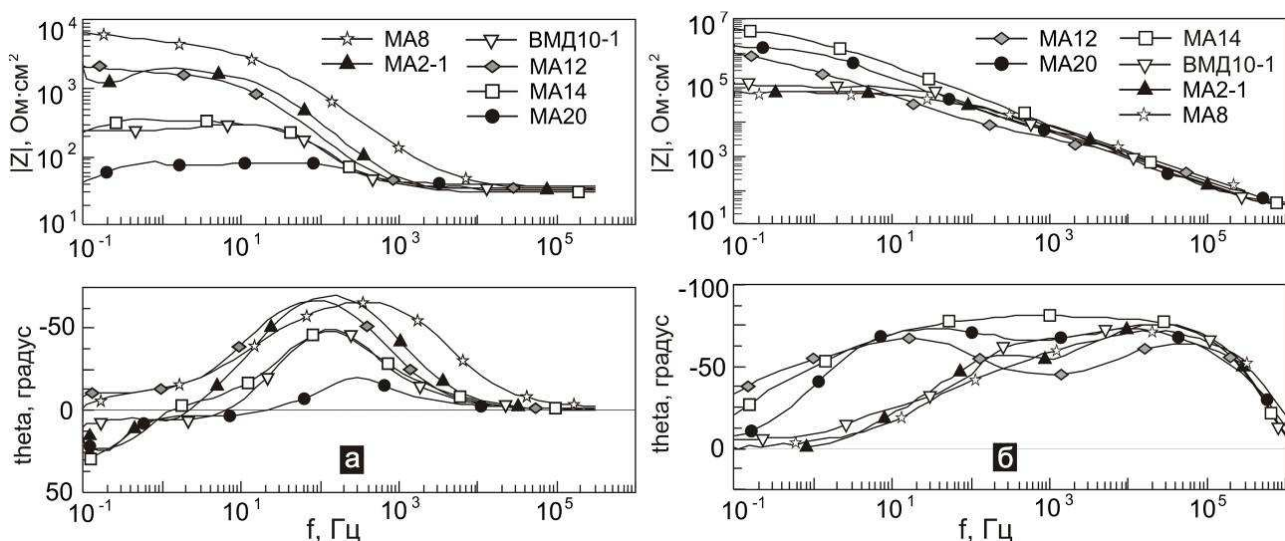


Рис. 6. Диаграммы Боде, полученные в 3 % растворе NaCl, для образцов из различных сплавов магния: а – без обработки, б – с ПЭО-покрытиями

Анализ полученных результатов (табл. 3) показывает, что обработка сплавов методом ПЭО снижает ток коррозии исследуемых образцов на 1–5 порядков в зависимости от состава обрабатываемого сплава. Установлено, что уровень защитных свойств сплавов, принадлежащих к одной системе, приблизительно одинаков. Сопоставляя данные табл. 2 и 6, можно выделить системы

сплавов, ПЭО-покрытия на которых демонстрируют наиболее высокие антикоррозионные свойства. Так, наилучшими защитными свойствами обладает ПЭО-слой, сформированный на сплаве МА12 с содержанием неодима и циркония (система сплава Mg–Zr–Nd). К системе, обладающей меньшими защитными свойствами, относятся покрытия на сплавах МА14 и МА20, содержащие в своем составе цирконий и цинк, затем сплав ВМД10-1 с содержанием иттрия, циркония и кадмия. Обработка сплавов систем Mg–Al–Zn–Mn (МА2-1) и Mg–Mn–Ce (МА8) методом ПЭО повышает их сопротивление коррозии, но в наименьшей степени по сравнению со сплавами других исследуемых систем. Данные электрохимических исследований свидетельствуют о том, что антикоррозионные свойства ПЭО-слоев не определяются электрохимическими свойствами обрабатываемого сплава, о чем свидетельствуют данные последней колонки в табл. 3.

Таблица 3. Антикоррозионные характеристики образцов из магниевых сплавов

Тип образцов		$E_k$ , В	$I_k$ , А/см <sup>2</sup>	$R_p$ , Ом·см <sup>2</sup>	$ Z _{f=0,1 \text{ Гц}}$ , Ом·см <sup>2</sup>	Убывание свойств*
МА12	без покрытия	-1,84	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^3$	1
	с ПЭО-покрытием	-1,64	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^6$	<b>1</b>
МА20	без покрытия	-1,57	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^1$	$4,6 \cdot 10^1$	6
	с ПЭО-покрытием	-1,37	$2,9 \cdot 10^{-9}$	$9,2 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^6$	<b>2</b>
МА14	без покрытия	-1,5	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$	5
	с ПЭО-покрытием	-1,42	$4,1 \cdot 10^{-9}$	$6,4 \cdot 10^6$	$4,7 \cdot 10^6$	<b>3</b>
ВМД10-1	без покрытия	-1,66	$9,5 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^3$	2
	с ПЭО-покрытием	-1,71	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	<b>4</b>
МА2-1	без покрытия	-1,51	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^3$	3
	с ПЭО-покрытием	-1,48	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^5$	<b>5</b>
МА8	без покрытия	-1,56	$7,7 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^2$	$6,3 \cdot 10^3$	4
	с ПЭО-покрытием	-1,53	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$9,5 \cdot 10^4$	$7,5 \cdot 10^4$	<b>6</b>
Улучшение свойств, порядок			1–5	2–5	2–5	

\* Номер в порядке убывания антикоррозионных свойств образцов.

Примечание.  $E_k$  – потенциал свободной коррозии,  $I_k$  – ток коррозии,  $R_p$  – поляризационное сопротивление,  $|Z|_{f=0,1}$  – модуль импеданса на частоте  $f = 0,1$  Гц.

Моделирование экспериментальных импедансных данных с использованием ЭЭС позволило сделать вывод о том, что электрохимические свойства исследуемых ПЭО-слоев определяются в значительной степени сопротивлением



беспористого слоя. Последовательность, составленная в порядке убывания полученных значений, совпадает с порядком убывания антикоррозионных свойств гетерооксидных ПЭО-слоев на исследуемых сплавах (табл. 3). Поскольку Zr образует устойчивые интерметаллиды в магниевых сплавах, то наличие оксида этого металла можно ожидать только в тонких слоях, прилегающих непосредственно к подложке, состав которых установить используемыми в данной работе аналитическими методами невозможно. Однако, учитывая высокие диэлектрические свойства оксида циркония, можно утверждать, что наличие даже небольшой по толщине пленки этого соединения в оксидном слое, прилегающем к металлу, может заметно влиять на антикоррозионные свойства покрытия в целом. Этим и обусловлены наилучшие антикоррозионные свойства ПЭО-слоев, сформированных на сплавах, содержащих цирконий: МА12, МА20, МА14 и ВМД10-1 (табл. 3).

В диссертации показано, что наряду с повышением антикоррозионных свойств магниевых сплавов обработка методом ПЭО позволяет усилить механические характеристики, придать сплавам большую микротвердость и износостойкость, тем самым продлевая срок эксплуатации изделий. Микротвердость покрытий по сравнению с материалами подложки увеличивается в несколько раз в зависимости от обрабатываемого сплава (более чем в 2 раза для сплава ВМД10-1 и более чем в 7,5 раз для сплава МА8).

С применением метода скретч-тестирования была произведена оценка адгезионных и антифрикционных свойств формируемых покрытий с определением коэффициента трения и силы адгезии покрытия к материалу подложки, а также проанализированы механические свойства покрытия посредством сопоставления данных акустической эмиссии и оптических наблюдений. Установлено, что значения силы, при которой происходит процарапывание пленки до металла ( $F_{Me}$ ), варьируются для разных сплавов от 14,4 до 19 Н. На основании приведенных данных можно говорить о формировании методом ПЭО на сплавах магния различного состава прочных износостойких антифрикционных покрытий.

Таким образом, исследование свойств покрытий, сформированных методом ПЭО на сплавах магния систем Mg–Mn–Ce, Mg–Zn–Zr, Mg–Al–Zn–Mn, Mg–Zn–Zr–Y и Mg–Zr–Nd, совместно с изучением образцов без ПЭО-обработки показало, что ПЭО-слои в зависимости от марки сплава, на котором они сформированы, снижают уровень токов коррозии от 1 до 5 порядков и увеличивают поляризационное сопротивление от 2 до 5 порядков по сравнению с материалом подложки. Установлено, что химический и фазовый состав обрабатываемого сплава оказывает влияние на морфологию и физико-химические свойства формируемых ПЭО-покрытий, антикоррозионные свойства которых определяются сопротивлением беспористого подслоя на границе раздела металл/покрытие.

**В четвертой главе** представлены результаты исследования свойств композиционных покрытий, формируемых с применением наноразмерных материалов. Одним из представленных в данной главе способов является обработка низкомолекулярными фракциями ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) ПЭО-покрытий, полученных на сплаве магния МА8 с использованием анодно-катодного режима поляризации в базовом силикатно-фторидном электролите.

Результаты морфологических исследований показывают, что формируемые методом ПЭО покрытия обладают мезопористой кластерной структурой, которая может служить подходящей основой (матрицей) для нанесения полимерных соединений в целях улучшения антикоррозионных, антифрикционных свойств, увеличения гидрофобности, снижения шероховатости, уменьшения негативного влияния различных дефектов.

Частицы УПТФЭ наносили на покрытие трибоэлектрическим методом, после чего сформированный таким образом композиционный слой подвергли температурной обработке (ТО) при  $t = 260$  °С в течение 1 ч. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии частица УПТФЭ состоит из нанопленок, закрученных в вилочку. При небольшом давлении, реализуемом при трибоэлектрическом нанесении полимера, такая частица легко распадается с образованием нанопленок на поверхности обрабатываемого материала.

По результатам электрохимических испытаний были сделаны выводы о положительном влиянии наноразмерных материалов на антикоррозионные свойства композиционных ПЭО-слоев. Поляризационные кривые и график зависимости модуля импеданса от частоты (рис. 7, 8) наглядно иллюстрируют улучшение антикоррозионных свойств композиционных слоев по сравнению с другими образцами. Установлено, что пятикратная обработка ПЭО-покрытий с применением УПТФЭ (кривая 4) приводит к снижению токов коррозии более чем на 4 порядка и повышению модуля импеданса, измеренного на низких частотах ( $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$ ), на 5 порядков относительно образца без покрытия (кривая 1). По сравнению с базовым ПЭО-слоем (кривая 2) после пятикратной обработки ток коррозии снижается более чем в 260 раз, а модуль импеданса повышается на 3 порядка. Однократная обработка ПЭО-покрытия УПТФЭ (кривая 3) также обеспечивает определенное улучшение антикоррозионных свойств формируемых слоев.

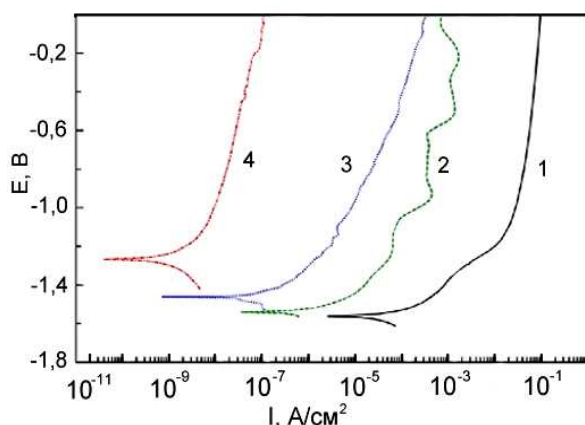


Рис. 7. Поляризационные кривые для образцов из магниевого сплава МА8, полученные в 3 % растворе NaCl. Обозначения образцов в тексте

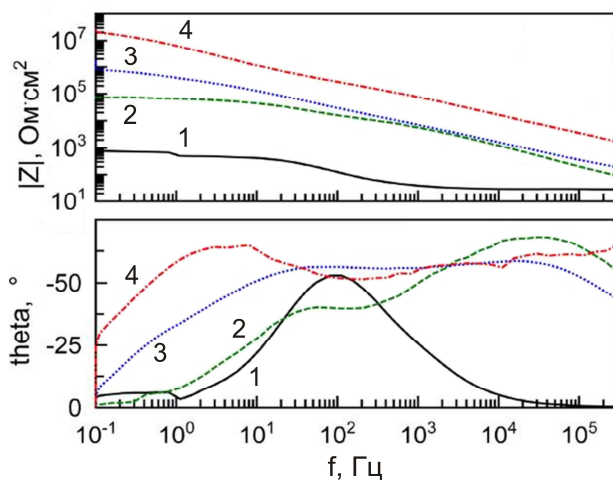


Рис. 8. Диаграмма Бode для образцов из магниевого сплава МА8, полученная в 3 % растворе NaCl. Обозначения образцов в тексте

График зависимости фазового угла  $theta$  от частоты (рис. 8, б) отражают изменения в морфологических свойствах, гетерогенности образцов при формировании на их поверхности различных слоев. Изменения, происходящие с пористым и беспористым слоями композиционного ПЭО-покрытия, описываются эквивалентной схемой с двумя  $R-CPE$ -цепочками, приведенной на рис. 9.

Результаты трибологических исследований композиционных покрытий свидетельствуют о повышенных их антифрикционных свойствах (рис. 10). Композиционные слои с тщательно запечатанными порами (рис. 9) обеспечивают изделиям из магниевых сплавов не только максимальную антикоррозионную защиту, но и снижение коэффициента трения более чем в 8 раз по сравнению с исходными ПЭО-слоями. Это способствует значительному повышению защищенности покрытий от механических повреждений.

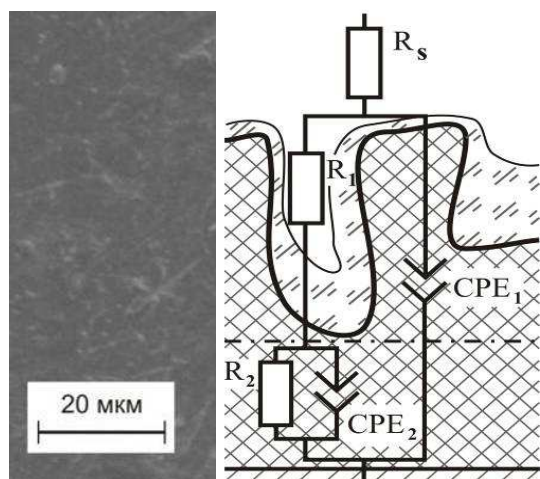


Рис. 9. СЭМ-изображение поверхности, схематическое строение композиционного покрытия и соответствующая ему ЭЭС

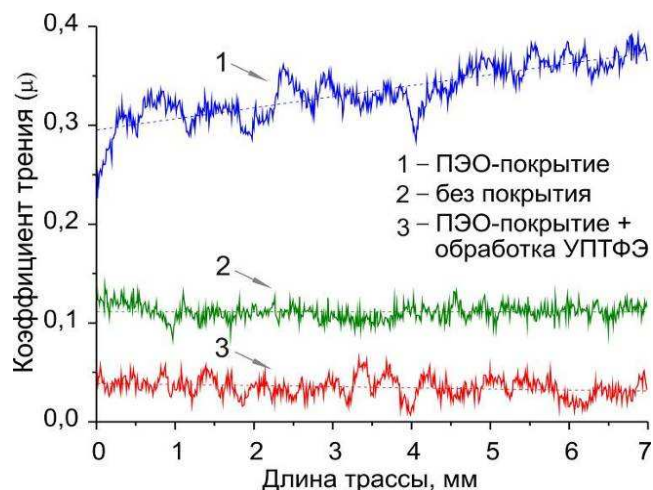


Рис. 10. Зависимость коэффициента трения пары стальной шарик 100Cr6/образец от вида обработки поверхности сплава МА8 ( $F = 7$  Н)

Следует заметить, что значение коэффициента трения для базового ПЭО-покрытия в 3,5 раза выше, чем для образца из магниевого сплава МА8 без ПЭО-обработки. Увеличение угла наклона *кривой 1* (рис. 10) объясняется постоянным обновлением площади контактирующих поверхностей (ПЭО-покрытия и стального шарика) в процессе трибологического испытания, вследствие чего в зоне контакта усиливается химическое взаимодействие материала покрытия со сталью, что приводит к увеличению коэффициента трения. Однако тенденция изменения коэффициента трения для композиционного покрытия с пятикратной обработкой УПТФЭ демонстрирует отрицательный угол наклона кривой, что обусловлено характером взаимодействия стального шарика с политетрафторэтиленом на поверхности композиционного покрытия. В ходе эксперимента материал поверхностного полимерсодержащего слоя под действием

нагрузки уплотняется, обеспечивая снижение коэффициента трения, а следовательно, уменьшая вероятность механического повреждения композиционного покрытия в процессе эксплуатации.

Из анализа представленных данных можно заключить, что заполнение матрицы, в роли которой выступает ПЭО-покрытие, полимерным материалом с последующей термической обработкой позволяет создавать на магниевых сплавах композиционные полимерсодержащие слои, обладающие высокими антикоррозионными и антифрикционными свойствами.

Для создания композиционных покрытий использовали также неорганические наноструктурные материалы (с размером частиц до 100 нм): порошки кобальта (Co) и оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ), полученные в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН к.т.н. А.В. Самохиным под руководством академика Ю.В. Цветкова в результате плазменно-термического синтеза. Для эффективного внедрения наночастиц в состав покрытия были решены две основные задачи: изменение знака заряда наноразмерных частиц с целью их лучшего внедрения в покрытие в процессе ПЭО и достижение достаточной седиментационной и агрегативной устойчивости электролитической системы.

Установлено, что добавление поверхностно-активного вещества (ПАВ) – додецилсульфата натрия в водный раствор, содержащий наноразмерные порошки ( $Al_2O_3$  или Co), позволило придать частицам отрицательный заряд, обеспечив перемещение частиц в процессе ПЭО к поверхности обрабатываемого электрода. Применение ультразвукового диспергирования в водной среде позволило в данной работе разделить агрегаты наночастиц, а присутствие в электролитической системе анионного ПАВ обеспечило системе стабильность во времени.

Согласно данным, полученным методом энергодисперсионной спектроскопии, содержание наночастиц в покрытиях, сформированных в электролитах с ПАВ, составило для алюминия около 6,5 ат. %, для кобальта – около 1 ат. %. В отсутствие ПАВ алюминий и кобальт были обнаружены в покрытии на уровне десятых долей процента, что, вероятно, связано только с сорбцией частиц на поверхности.

Анализ антикоррозионных и механических свойств полученных композиционных покрытий показывает, что формирование ПЭО-слоев в электролите, содержащем наночастицы, обуславливает более низкие значения токов коррозии по сравнению с ПЭО-слоем, полученным в базовом электролите (БЭ) (рис. 10).

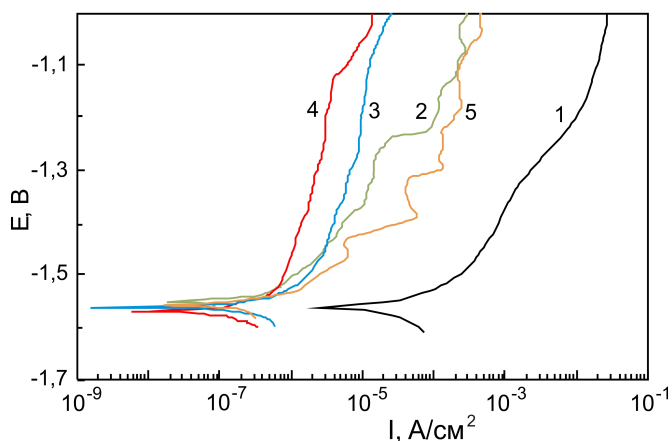


Рис. 10. Поляризационные кривые, полученные в 3 % растворе NaCl, для образцов из магниевого сплава МА8 без ПЭО-обработки (1), с ПЭО-слоями, сформированными в базовом электролите (2), в БЭ с добавлением наночастиц  $Al_2O_3$  (3), в БЭ с  $Al_2O_3$  и ПАВ (4) и ПЭО-слоев, полученных в БЭ с наночастицами Co и ПАВ (5)

те, содержащем ПАВ и диспергированные наночастицы, улучшение защитных свойств ПЭО-слоев следует связывать со снижением их пористости. Установлено, что фактором, в значительной степени определяющим защитные свойства покрытий, является сопротивление внутреннего беспористого подслоя. Причем значение сопротивления беспористого подслоя ( $R_2$ ) для покрытий, сформированных в присутствии в электролите ПАВ и наноразмерных соединений, существенно выше по сравнению с  $R_2$  для покрытий, сформированных в отсутствие ПАВ. Также установлено, что влияние наночастиц кобальта на электрохимическое поведение формируемых ПЭО-слоев выражено менее ярко, чем влияние частиц оксида алюминия.

Объяснение замеченным различиям в электрохимическом поведении исследуемых поверхностных слоев было дано на основании анализа результатов моделирования экспериментальных импедансных спектров с помощью ЭЭС. Анализ полученных расчетных значений свидетельствует о том, что ПАВ в электролите обуславливает формирование покрытия с большей толщиной и меньшей пористостью. В соответствии с результатами исследования микроструктуры покрытий, сформированных в электролите,

Внедрение наночастиц в состав ПЭО-слоев повышает их механические свойства. Сравнительный анализ особенностей царапин и критических нагрузок при скретч-тестировании свидетельствует об отличительных особенностях механических характеристик покрытий, сформированных в различных условиях. Наибольшей прочностью поверхностных слоев обладают покрытия, содержащие наночастицы кобальта. Значения нагрузки ( $L_{cl}$ ), при которых появляются первые трещины на этих покрытиях, приблизительно в 1,5 раза выше аналогичных значений для базового ПЭО-слоя и для покрытий с наноразмерным порошком оксида алюминия. Такой результат может быть объяснен как химической природой взаимодействия наночастиц Co с материалом покрытия, так и более однородным распределением в поверхностном слое наночастиц. Улучшенные механические свойства ПЭО-покрытий, сформированных в электролитических системах с наноразмерными порошками, также могут быть связаны с армирующим упрочнением покрытий более твердыми наночастицами, входящими в их состав.

Разработанные электролитические системы, включающие в свой состав наночастицы  $Al_2O_3$  в присутствии поверхностно-активных веществ, способствуют улучшению антикоррозионных характеристик покрытий как при значениях стационарного потенциала, так и при более высоких потенциалах анодной поляризации. Применение наночастиц кобальта, существенно не изменяя коррозионное поведение покрытий, положительно влияет на адгезионные характеристики поверхностных слоев. Установлено, что наноразмерные материалы в составе композиционных слоев оказывают положительное влияние на их механические характеристики в целом.

## **ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ**

1. Разработан способ формирования защитного антикоррозионного ПЭО-покрытия, улучшающего механические характеристики поверхности, на низколегированном сплаве магния МА8. Установлено, что использование биполярного режима ПЭО в силикатно-фторидном электролите приводит к формированию покрытий на магниевом сплаве, обладающих меньшей пористостью, большей однородностью и толщиной по сравнению со слоями, полученными в

монополярном режиме. Такие поверхностные слои содержат в своем составе фторид и ортосиликат магния, улучшающие антикоррозионные и механические свойства соответственно.

2. Впервые установлена зависимость защитных свойств ПЭО-слоев, полученных на магниевых сплавах систем Mg–Zn–Zr, Mg–Al–Zn–Mn, Mg–Zn–Zr–Y и Mg–Zr–Nd, применяемых в настоящее время в авиастроении и космической технике в качестве конструкционных материалов, от типа легирующих добавок и их количества. На сплавах магния расширенных легирующих систем разработаны защитные гетерооксидные слои, обладающие повышенными антикоррозионными и механическими характеристиками. Установлены причины, обуславливающие различие свойств сформированных ПЭО-слоев.

3. С использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгенофазового анализа и электронно-зондового микроанализа определены соединения, входящие в состав ПЭО-слоев. Установлено, что химический и фазовый состав обрабатываемого сплава оказывает влияние на морфологию и физико-химические свойства формируемых ПЭО-покрытий, антикоррозионные свойства которых определяются сопротивлением беспористого подслоя на границе раздела металл/покрытие.

4. Разработан уникальный способ нанесения на поверхность магниевых сплавов защитного полимерсодержащего композиционного слоя, сформированного на базе ПЭО-покрытия с использованием наноразмерных полимерных материалов (низкомолекулярных фракций ультрадисперсного политетрафторэтилена). Такой композиционный слой повышает сопротивление переносу заряда на пять порядков ( $|Z| = 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ) по сравнению с незащищенной поверхностью магниевого сплава и снижает коэффициент трения почти на порядок, по сравнению с базовым ПЭО-слоем, существенно уменьшая вероятность коррозионного и механического повреждения защитного ПЭО-покрытия в процессе эксплуатации.

5. Разработаны электролитические системы, обеспечивающие транспорт наноразмерных частиц к поверхности обрабатываемого электрода во время анодной поляризации ПЭО с последующим внедрением наноразмерных объектов в формируемый на магнии поверхностный слой. Такой результат был до-



стигнут за счет добавления в базовый электролит ПАВ в качестве химического диспергатора и соединения, обеспечивающего отрицательный дзета-потенциал наночастиц оксида алюминия.

6. Установлено, что использование электролитов, содержащих в своем составе наноразмерные частицы  $Al_2O_3$  и  $Co$ , позволяет существенно улучшить электрохимические и механические характеристики получаемого покрытия (повысить модуль импеданса на два порядка, микротвердость – на 25 %) по сравнению с поверхностным слоем, сформированным в базовом электролите.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

***Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК:***

1. Нистратова М.В. Защитные оксидные покрытия на магниевых сплавах, сформированные методом плазменного электролитического оксидирования // Перспективные материалы. – 2008. – Т. 5. – С. 674–679.
2. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Синебрюхов С.Л., Нистратова М.В., Пузь А.В. Формирование на титане поверхностных слоев, содержащих гидроксиапатит // Коррозия: материалы, защита. – 2008. – № 8. – С. 24–30.
3. Gnedenkov S.V., Khrisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Nistratova M.V., Yerokhin A., Matthews A. PEO coatings obtained on an Mg–Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicate-containing electrolytes // Surface & Coatings Technology. – 2010. – Vol. 204. – P. 2316–2322.
4. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Егоркин, В.С. Машталяр Д.В., Сидорова М.В., Гнеденков А.С., Волкова Е.Ф. Свойства покрытий, сформированных на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования // Вестник ДВО РАН. – 2010. – № 5. – С. 35–46.
5. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., В.С. Егоркин, Машталяр Д.В., Сидорова М.В., Гнеденков А.С., Ерохин А.Л. Защитные покрытия на сплаве магния МА8 // Коррозия: материалы, защита. – 2010. – № 12. – С. 18–30.
6. Минаев А.Н., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Сидорова М.В., Цветков Ю.В., Самохин А.В. Композиционные покрытия, формируемые плазменным электролитическим оксидированием // Коррозия: материалы, защита. – 2011. – № 3. – С. 1–10.
7. Синебрюхов С.Л., Сидорова М.В., Егоркин В.С., Недозоров П.М., Устинов А.Ю., Гнеденков С.В. Антикоррозионные, антифрикционные покрытия на магниевых сплавах для авиации // Вестник ДВО РАН. – 2011. – № 5. – С. 95–105.

8. Синебрюхов С.Л., Сидорова М.В., Егоркин В.С., Недозоров П.М., Устинов А.Ю., Волкова Е.Ф., Гнеденков С.В. Защитные покрытия на магниевых сплавах, применяемых в авиации // Физикохимия поверхности и защита металлов. – 2012. – Т. 48, № 5. – С. 493–508.

***Статьи, опубликованные в других периодических изданиях:***

1. Минаев А.Н., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Сидорова М.В., Цветков Ю.В., Самохин А.В. Антинакипные композиционные покрытия, полученные с помощью плазменно-электролитической технологии // Вестник Дальневосточного государственного технического университета (Электронное периодическое издание Технические науки). – 2011. – № 1(6). – С. 31–49.

2. Минаев А.Н., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Сидорова М.В., Цветков Ю.В., Самохин А.В. Наноразмерные материалы в плазменно-электролитическом формировании композиционных защитных покрытий // Вестник РФФИ. – 2011. – № 1(69). – С. 81–90.

3. Sidorova M.V., Sinebrukhov S.L., Khrisanfova O.A., Gnedekov S.V. Effect of PEO-modes on the electrochemical and mechanical properties of coatings on MA8 magnesium alloy // Physics Procedia. – 2012. – Vol. 23. – P. 90–93.

***Патенты:***

1. Патент РФ № 2357016. Способ получения защитных покрытий на сплавах магния / С.В. Гнеденков, О.А. Хрисанфова, А.Г. Завидная, С.Л. Синебрюхов, В.С. Егоркин, М.В. Нистратова. Заявл. 08.05.2008, опубл. 27.05.2009, Б.И. № 15.

***Материалы конференций:***

1. Nistratova M.V., Gnedekov S.V., Khrisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S. Protective Coatings Formed by Plasma Electrolytic Oxidation on Magnesium Alloys // Proceedings of the Second Asian Symposium on Advanced Materials (ASAM-2), October 11–14, 2009, Shanghai, China. – P. 301–302.

2. Sidorova M.V., Sinebryukhov S.L., Krisanfova O.A., Gnedekov S.V. Effect of PEO-modes on electrochemical and mechanical properties of coatings on MA8 magnesium alloy // Proceedings of Asian school-conference on physics and technology of nanostructured materials, Vladivostok, 21–28 August, 2011. – P. 189–190.

3. Сидорова М.В. Состав и свойства защитных ПЭО-покрытий на магниевых сплавах, применяемых в авиационной и космической технике // Сборник материалов VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов». Москва, 15–18 ноября 2011 г. – С. 632–633.