

February 2022

## FEATURES OF THE FORMATION OF THE COATING STRUCTURE ON TITANIUM-BASED ALLOYS

Uchkun RAKHIMOV

*Tashkent State Transport University, Tashkent, Uzbekistan, uchqun.raximov.1991@mail.ru*

Nasiba ABDURAIMOVA

*Institute of General and Inorganic Chemistry, Tashkent, Uzbekistan, titenash@mail.ru*

Yulbarskhon MANSUROV

*Tashkent State Transport University, Tashkent, Uzbekistan, yulbarsmans@gmail.com*

Follow this and additional works at: <https://cce.researchcommons.org/journal>

 Part of the [Materials Science and Engineering Commons](#)

---

### Recommended Citation

RAKHIMOV, Uchkun; ABDURAIMOVA, Nasiba; and MANSUROV, Yulbarskhon (2022) "FEATURES OF THE FORMATION OF THE COATING STRUCTURE ON TITANIUM-BASED ALLOYS," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2021: No. 4, Article 1.

DOI: 10.51348/cce202141

Available at: <https://cce.researchcommons.org/journal/vol2021/iss4/1>

This Article is brought to you for free and open access by Chemistry and Chemical Engineering. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of Chemistry and Chemical Engineering.

## FEATURES OF THE FORMATION OF THE COATING STRUCTURE ON TITANIUM-BASED ALLOYS

Uchkun RAKHIMOV<sup>1</sup> (uchqun.raximov.1991@mail.ru), Nasiba ABDURAIMOVA<sup>2</sup> (titenash@mail.ru),  
Yulbarskhon MANSUROV<sup>1</sup> (yulbarsmans@gmail.com)  
<sup>1</sup>Tashkent State Transport University, Tashkent, Uzbekistan  
<sup>2</sup>Institute of General and Inorganic Chemistry, Tashkent, Uzbekistan

Previously shown that coatings formed on titanium by plasma electrolytic oxidation (PEO) in an electrolyte with zirconium sulfate  $Zr(SO_4)_2$  consisted of  $ZrO_2$  and  $TiO_2$  oxides, their surface layer is enriched with zirconium, they have good protective properties in chlorine-containing media. The resulting layers have a fairly regular distribution of relatively small pores, with a diameter of about  $1 \mu m$  or less, on the surface. The composition and structure of PEO layers depend on both the composition of the electrolyte and the modes of formation. It is of scientific and practical interest to elucidate the effect of the conditions for the formation of coatings with  $ZrO_2$  on titanium and its alloys on their anticorrosive properties in chlorine-containing media. Samples for research were formed under anodic, (unipolar) conditions at the same current density and different formation times. The samples were formed in modes with current density  $0.08 A/cm^2$  and processing time (minutes) – 8.5; 9.5; 10; 11; 12; 13; 14; 15; 20; 30; 40; 60. The duration of treatment was chosen as to maximally repeat the anticorrosive characteristics obtained in the previous case. The work uses modern research methods, including electron microscopy, presents the results of further study of  $ZrO_2 + TiO_2 / Ti$  systems formed in an electrolyte with zirconium sulfate  $Zr(SO_4)_2$ . It has been established that coatings are formed on titanium and its alloys in an electrolyte with zirconium sulfate under galvanostatic conditions of the PEO process at  $i = 0.08 A/cm^2$  during a processing time of 11-15 min. There is a correlation between the stages of galvanostatic formation of coatings and their anticorrosive properties.

**Keywords:** isotherm, corrosion properties, coatings, plasma-spark oxidation, structure

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВАХ С ТИТАНОВОЙ ОСНОВОЙ

Учкун РАХИМОВ<sup>1</sup> (uchqun.raximov.1991@mail.ru), Насиба АБДУРАИМОВА<sup>2</sup> (titenash@mail.ru),  
Юлбарсхон МАНСУРОВ<sup>1</sup> (yulbarsmans@gmail.com)  
<sup>1</sup>Ташкентский государственный транспортный университет, Ташкент, Узбекистан  
<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии, Ташкент, Узбекистан

Ранее показано, что покрытия, сформированные на титане методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) в электролите с сульфатом циркония  $Zr(SO_4)_2$ , состоят из оксидов  $ZrO_2$  и  $TiO_2$ , их поверхностный слой обогащен цирконием, они обладают хорошими защитными свойствами в хлорсодержащих средах. Полученные слои имеют достаточно регулярное распределение пор относительно небольших размеров, диаметром около или меньше  $1 \mu m$ , на поверхности. Состав и строение ПЭО-слоев зависят как от состава электролита, так и режимов формирования. Представляет научный и практический интерес выяснить влияние условий образования покрытий с  $ZrO_2$  на титане и его сплавах на их противокоррозионные свойства в хлорсодержащих средах. Образцы для исследований формировали в анодных (однополярных) условиях при одинаковой плотности тока и разном времени формирования. При этом образцы формировали в режимах с плотностью тока  $0,08 A/cm^2$  и длительностью обработки (минут) – 8,5; 9,5; 10; 11; 12; 13; 14; 15; 20; 30; 40; 60. Длительность обработки выбрана из расчета на то, чтобы максимально повторить противокоррозионные характеристики, полученные в предыдущем случае. В работе использованы современные методы исследования, включая электронную микроскопию, представлены результаты дальнейшего изучения  $ZrO_2 + TiO_2 / Ti$  систем, сформированных в электролите с сульфатом циркония  $Zr(SO_4)_2$ . Установлено, что покрытия формируются на титане и его сплавах в электролите с сульфатом циркония в гальваностатических условиях процесса ПЭО при  $i = 0,08 A/cm^2$  за время обработки 11-15 мин. Наблюдается корреляция между стадиями гальваностатического формирования покрытий и их противокоррозионными свойствами.

**Ключевые слова:** коррозионные свойства, покрытия, плазменно-искровое оксидирование, структура

## TITAN ASOSLI QOTISHMALARDA QOPLAMA TUZILISHINING SHAKLLANISH XUSUSIYATLARI

Uchkun RAKHIMOV<sup>1</sup> (uchqun.raximov.1991@mail.ru), Nasiba ABDURAIMOVA<sup>2</sup> (titenash@mail.ru),  
Yulbarskhon MANSUROV<sup>1</sup> (yulbarsmans@gmail.com)  
<sup>1</sup>Toshkent davlat transport universiteti, Toshkent, O'zbekiston  
<sup>2</sup>Umumiy va noorganik kimyo instituti, Toshkent, O'zbekiston

Ilgari zirkonium sulfat  $Zr(SO_4)_2$  bo'lgan elektrolitda plazma elektrolitik oksidlanish (PEO) natijasida titanda hosil bo'lgan qoplamalar  $ZrO_2$  va  $TiO_2$  oksidlaridan tashkil topganligi, ularning sirt qatlami zirkonium bilan boyitilgani, ular xlorli muhitda yaxshi himoya xususiyatlariga ega ekanligi ko'rsatilgan. Hosil bo'lgan qatlamlar diametric taxminan  $1 \mu m$  yoki undan kam bo'lgan nisbatan kichik o'lchamdagi teshiklarning yuzada muntazam ravishda taqsimlanishiga ega. PEO qatlamlarining tarkibi va tuzilishi ham elektrolitlar tarkibiga, ham hosil bo'lish usullariga bog'liq.  $ZrO_2$  bilan qoplamalarni hosil qilish shartlarining titan va uning qotishmalariga xlorli muhitda korroziyaga qarshi xususiyatlariga ta'sirini aniqlash ilmiy va amaliy qiziqish uyg'otadi. Tadqiqot uchun namunalari anodli (bir qutbli) sharoitda bir xil oqim zichligida va har xil hosil bo'lish vaqtlarida hosil qilingan. Namunalari oqim zichligi  $0,08 A/cm^2$  va ishlov berish vaqi (daqqa) 8,5; 9,5; 11; 12; 13; 14; 15; 20; 30; 40; 60. Qayta ishlov davomiyligi oldingi holatda olingan korroziyaga qarshi xususiyatlarini maksimal darajada takrorlash uchun tanlangan. Ishda zamonaviy tadqiqot usullari, shu jumladan elektron mikroskopi qo'llanilgan,  $Zr(SO_4)_2$  zirkonyum sulfat bilan elektrolitda hosil bo'lgan  $ZrO_2 + TiO_2 / Ti$  tizimlarini keyingi o'rganish natijalari keltirilgan. Ishlov berish muddati-11-15 daqqa. Qoplamalarning galvanostatik shakllanish bosqichlari va ularning korroziyaga qarshi xossalari o'rtasida o'zaro bog'liqlik mavjud.

**Kalit so'zlar:** korroziya xususiyatlari, qoplamalar, plazma-uchqunli oksidlanish, tuzilish

DOI: 10.51348/cee202141

### Введение

Титан и его сплавы, благодаря удачному сочетанию высокой удельной прочности, достаточной технологичности, малой, по сравнению со сталями, плотностью и хорошей коррозионной стойкостью получают всё более широкое применение в медицине для изготовления хирургических имплантатов, медицинских инструментов [1-5]. Титан широко используется в ракетно-космической и авиационной технике, в судостроении и транспортном машиностроении,

где особенно важную роль играют малая плотность в сочетании с высокой прочностью и сопротивляемостью коррозии [6-10].

В то же время, при применении в конструкциях, состоящих из разнородных металлов, например, титана и железа, стоит проблема снижения токов гальванопар [11-13]. При применении титана в медицине стоит проблема растворения титана, повышения биосовместимости титана с живой тканью [14-16]. При использовании титана в конструкциях катализаторов, необ-

ходимо нанести слой, повышающий адгезию к титану каталитически активной массы. Все эти проблемы могут быть решены нанесением на титан инертной оксидной пленки или покрытия.

В последнее время интенсивно ведется поиск принципиально новых методов нанесения пленок и покрытий, одним из которых является метод плазменно-электролитического оксидирования, который заключается в анодной обработке металлов в электролитах в режиме искровых или микродуговых электрических разрядов на поверхности вентильных металлов [17-20]. Особенности процесса позволяют получать слои, состоящие, как из оксидов обрабатываемого металла в различных фазовых модификациях, так и из соединений, включающих в свой состав элементы обрабатываемого металла и электролита или преимущественно элементы электролита [21-25].

Проблема формирования и изучения свойств оксидных покрытий на металлах, полученных методом плазменно-электролитического оксидирования, является особенно актуальной в связи с широким спектром их практического применения. Метод ПЭО является высокотехнологичным и позволяет получать на поверхности вентильных металлов и сплавов керамикоподобные оксидные слои с разнообразным составом, структурой и свойствами [26-30].

Ранее показано, что в электролите с  $Zr(SO_4)_2$  методом плазменно-электролитического оксидирования формируются покрытия, содержащие как оксид циркония, так и оксид титана [31]. Причем поверхностный слой покрытий обогащен цирконием. Первые оценочные эксперименты показали, что такие слои проявляют хорошие защитные свойства в хлорсодержащих средах [32]. Учитывая этот факт, а также биоинертные свойства оксида циркония, представляет значительный практический и научный интерес выяснить влияние режимов формирования покрытий с оксидами циркония и титана на противокоррозионные характеристики покрытий, выявить корреляции между составом, строением покрытий и их противокоррозионными характеристиками.

Цель настоящей работы – получить данные о влиянии условий плазменно-электролитического формирования (время, токовые режимы), на структуру, строение и противокоррозионные свойства цирконийсодержащих оксидных слоев на титане.

Для достижения цели в работе решены следующие задачи:

- получены покрытия на титане и сплавах на его основе при различных условиях формирования (длительность процесса, плотность тока);
- получены данные о противокоррозионных свойствах сформированных покрытий;

- исследованы структура, морфология и состав покрытий.

### Методы исследования

Оксидные покрытия формировали на образцах из технического чистого титана марки ВТ1-0 (Fe – 0.25, C – 0.07, Si – 0.1, N – 0.04, Ti – 99.24 – 99.7, O – 0.2, H – 0.1, прочие 0,3 мас. %).

Также использовали образцы из сплавов на основе титана – Вt5-1, Ot4-1, ВТ6, с основными легирующими элементами алюминием, оловом, марганцем, содержание которых в сплавах отвечало требованиям межгосударственного стандарта ГОСТ 22178-76 «Листы из титана и титановых сплавов. Технические условия».

Использовали плоские образцы из листового титана (ВТ1-0) 20×20 мм. Перед анодированием плоские образцы подвергали механической обработке с целью скруглить острые углы и убрать заусенцы.

Для снятия поверхностного слоя металла и стандартизации поверхности титановые образцы полировали в смеси плавиковой и азотной кислот  $HF : HNO_3 = 1 : 3$  при 70 °С. Смесь кислот помещали в пластиковый стакан, который подогревали на водяной бане. После полирования все образцы промывали вначале проточной водопроводной, затем дистиллированной водой и сушили на воздухе.

ПЭО-слои на техническом титане и его сплавах формировали в гальваностатическом режиме в течение 1-120 мин при эффективной плотности тока 0,08 А/см<sup>2</sup>. Для получения оксидных покрытий на титане использовали растворы сульфата циркония. В качестве источника тока в установке по нанесению покрытий использовали тиристорный преобразователь ТЕР-100/460Н-2-2УХЛ4 с импульсной формой тока положительной полярности.

Величину напряжения искрения оценивали визуально по появлению первых искр на поверхности анода или из анализа кривых (по началу отклонения зависимости напряжение на электродах – время от линейной). За проработку электролита  $Q^*$  (Кл·л<sup>-1</sup>) принимали нормированное на объем раствора количество электричества, пропущенное через электрохимическую ячейку на данный момент времени.

Фазовый состав полученных покрытий исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на основе анализа рентгенограмм, полученных на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) по методу Брег – Брета-но с вращением образца в  $CuK\alpha$  – излучении.

Данные об элементном составе и морфологии поверхности образцов получали на рентгеноспектральном микроанализаторе JXA 8100 (Япония) с энергодисперсионной приставкой INCA (Англия).

Информацию о строении поверхности и

распределении элементов в составе отдельных морфологических структур получали с помощью электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения HITACHI S-5500 (Япония) с приставкой для энергодисперсионного анализа Thermo Scientific (США).

### Результаты и обсуждение

Ранее показано, что покрытия, сформированные на титане и его сплавах методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) в электролите с сульфатом циркония  $Zr(SO_4)_2$ , состоят из оксидов  $ZrO_2$  и  $TiO_2$ , их поверхностный слой обогащен цирконием, они обладают хорошими защитными свойствами в хлорсодержащих средах [1, 2]. Полученные слои имеют достаточно регулярное распределение пор относительно небольших размеров, диаметром около или меньше 1 мкм, на поверхности. Состав и строение ПЭО-слоев зависят, как от состава электролита, так и режимов формирования. Представляет научный и практический интерес выяснить влияние условий образования покрытий с  $ZrO_2$  на титане и его сплавах на их противокоррозионные свойства в хлорсодержащих средах.

В данной работе представлены результаты дальнейшего изучения  $ZrO_2+TiO_2/Ti$  систем, сформированных в электролите с сульфатом циркония  $Zr(SO_4)_2$ .

Поскольку свойства оксидов циркония широко используют в практике, в частности в катализе, в том числе, высокотемпературном, в медицине, в составе защитных слоев, на первом этапе представляло интерес выяснить, как проработка электролита влияет на защитные характеристики ПЭО-покрытий. С точки зрения практического применения на производстве систем  $ZrO_2+TiO_2/Ti$  проработка электролита является весьма значимым фактором, влияющим на повторяемость свойств готовых объектов, таких как состав, строение, толщина, морфология поверхности и защитные характеристики. Именно защитные характеристики систем  $ZrO_2+TiO_2/Ti$ , сформированных в свежем и проработанном электролитах явились отправной точкой дальнейших исследований.

Полученные зависимости времени электростимулированного образования питтинга  $\tau_p$  от времени формирования покрытий  $t_f$  представлены на рисунке 1. В целом зависимости образования питтинга, полученные на образцах, сформированных в свежем и проработанном электролитах схожи. Касательно проработанного электролита, при увеличении  $t_f$  до ~8 мин величина  $\tau_p$  плавно увеличивается. При  $t_f$  9-11 мин наблюдается резкое возрастание времени образования питтинга. Затем величина  $\tau_p$  при  $t_f > 11$  мин также резко уменьшается. То есть с увеличением времени формирования поведение

противокоррозионных свойств покрытий меняется не монотонно, а скачкообразно, что ранее в литературе не отмечалось.

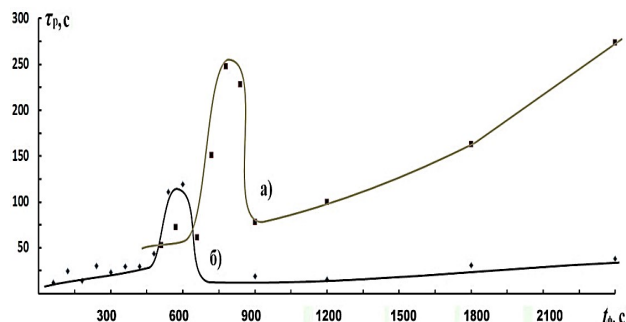


Рисунок 1. Коррозионная стойкость покрытий сформированных в свежем (а) и проработанном электролите (б).

В свежем электролите зависимость времени образования питтинга  $\tau_p$  идентична. Таким образом, можно сделать вывод о том, что вне зависимости от проработанности электролита, получение качественных покрытий с удовлетворительными противокоррозионными характеристиками возможно в определенных временных условиях.

Анализ зависимости изменения напряжения на электродах от времени формирования показал, что в области перехода от искровой стадии к микродуговой наблюдаются также перегибы на зависимостях  $h=f(t_f)$ ,  $\theta=f(t_f)$ , что также свидетельствует об изменениях в механизме образования и строении покрытий – значение напряжения искрения  $U_i$  при плотностях тока формирования  $i \geq 0,08$  А/см<sup>2</sup> составляет около 70 В, увеличиваясь с ростом плотности тока. При этом стадия микродуг начинается с напряжения около 120 В, что на 20 В выше, чем в проработанном электролите. При этом внешний вид покрытий не меняется (рис. 2).

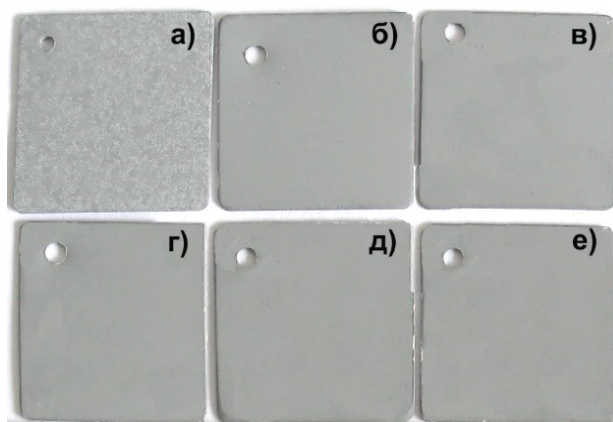


Рисунок 2. Внешний вид покрытий а – 9,5, б – 14, в – 15, г – 20, д – 30, е – 40 мин.

При увеличении времени обработки на титане образуются достаточно плотные оксидные слои (рис. 3). Они имеют относительно не-

большие по размерам (диаметром меньше или около 1 мкм) выходящие на поверхность устья пор, при их достаточно регулярном расположении.

Формирование покрытий происходит в 2 этапа. После образования первичного Zr-содержащего покрытия, на его поверхности наблюдался рост вторичного слоя по островковому механизму. В нашем случае поверхность становится грубой, количество крупных пор увеличивается (рис 3).

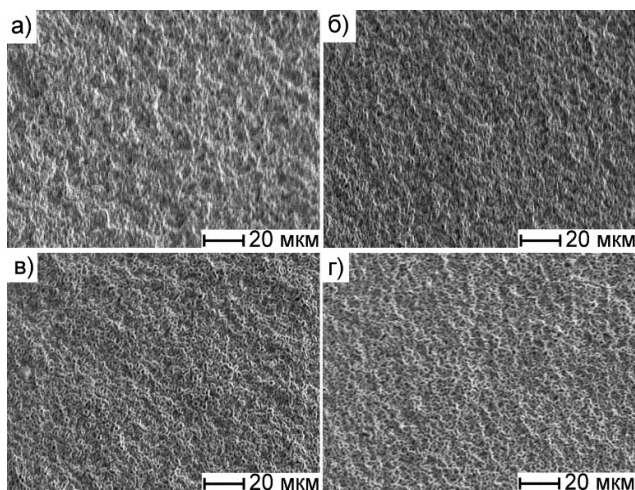


Рисунок 3. ЭСМ-изображения покрытий, сформированных при плотности тока  $0,08 \text{ A/cm}^2$  и длительности обработки (минут): а – 14, б – 20, в – 30, г – 40.

При увеличении длительности формирования на рентгенограммах преобладают рефлексы, соответствующие  $\text{ZrO}_2$  моноклинной и тетрагональной модификации, уменьшается интенсивность рефлексов соответствующих диоксиду титана модификации рутил.

Анализ при больших увеличениях структуры поверхности покрытий, сформированных при изменении (увеличении) времени формирования, показал, что на поверхности чередуются поры (на снимках темные округлые или овальные участки), поднятия вокруг пор и впадины между поднятиями. Наиболее характерные диаметры устьев пор для исследуемой поверхности до  $\sim 0,3 \text{ мкм}$ , при этом наблюдаются отдельные поры диаметром до 2 мкм (рис. 4). Покрытия, сформированные при разных  $t_f$ , соответствуют наиболее характерным диаметрам пор и мало зависят от стадии образования покрытий, плотность пор на единицу поверхности с временем формирования покрытий уменьшаются.

На некоторых участках поверхности имеются вытянутые в длину нанообразования – вис커ры (рис. 5). Образования диаметром 60-200 нм и длиной 0,4-4 мкм сосредоточены в окрестностях пор.

Определение элементного состава, выполненное на площадках  $2 \times 2 \text{ мкм}^2$  с помощью дисперсионной приставки электронного сканирующего микроскопа, показало, что в беспористой

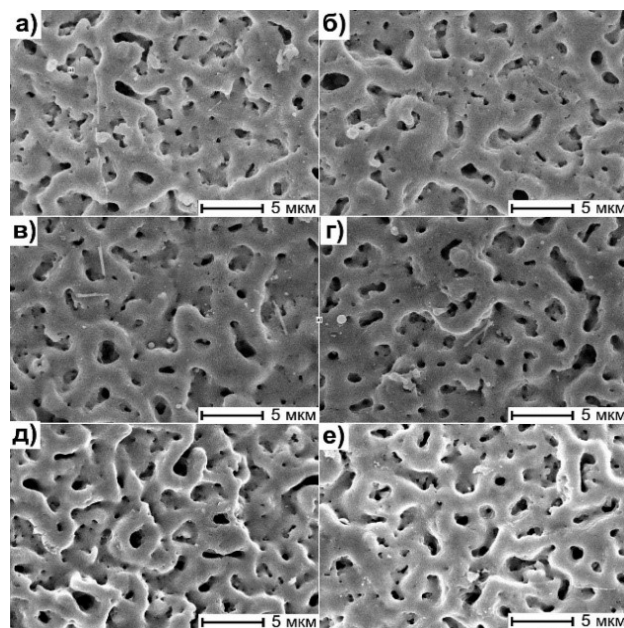


Рисунок 4. Поверхность покрытий сформированных при плотности тока  $0,08 \text{ A/cm}^2$  и длительности обработки (минут): а – 9,5, б – 14, в – 15, г – 20, д – 30, е – 40.

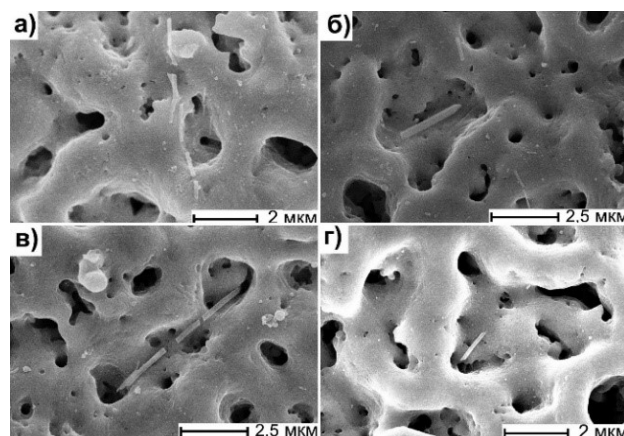


Рисунок 5. Строение отдельных пор и вис커ры в окрестностях пор для покрытий, сформированных при плотности тока  $0,08 \text{ A/cm}^2$  и а – 9,5, б – 15, в – 20, г – 30 мин.

части покрытий, в среднем, содержится, ат. %: 15,2 Zr; 17,1 Ti и 67,7 O.

Как и в случае с проработанным электролитом измерения с помощью энергодисперсионной приставки к электронному сканирующему микроскопу показали, что дно и стенки пор содержат только восстановленные металлы, преимущественно титан и основные равновесные фазы сплавов. Для большинства «лежащих» на поверхности вискерев элементный состав близок к составу покрытия. При предварительном определении состава вискерев, находящихся в поре, фиксируются только титан и цирконий. Однако, этот факт требует дополнительных более глубоких изучений и продолжения исследований в этом направлении.

Касательно коррозионных свойств покрытий необходимо отметить, что при гальваноста-

тическом формировании с ростом  $t_{\phi}$  происходит смена стадий роста покрытий: доискровая, искровая и микродуговая. В стадии микродуг при  $t_{\phi} \geq 15$  мин время образования питтинга, отнесенное к единице толщины покрытий, заметно ниже, чем для покрытий, сформированных в искровой стадии. То есть, в искровой стадии образуются более плотные и менее дефектные покрытия, чем в микродуговой. Резкое увеличение времени образования питтинга для покрытий, сформированных во временном интервале 11-15 мин, по видимому связано с особенностями строения покрытий, подвергнутых действию распространяющихся разрядов.

Значения времени образования питтинга, формируемых покрытий схожи. При увеличении времени формирования  $t_{\phi}$  до ~11 минут плавно растет время образования питтинга. При  $t_{\phi}$  11-15 мин наблюдается заметное увеличение времени образования питтинга. Затем величина  $t_{\phi}$  при  $t_{\phi} > 15$  мин резко уменьшается. То есть противокоррозионные характеристики в свежеприготовленном электролите и проработанном ведут себя одинаково, с той лишь разницей, что в свежеприготовленном происходит небольшой сдвиг, и покрытия с высокими противокоррозионными характеристиками формируются на 3 - 4 минуты дольше. Кроме того, в свежеприготовленном электролите значения времени образования питтинга в 2,5 раза выше.

#### Заключение

Проведенные исследования показали, что в свежеприготовленном электролите, с точки зрения противокоррозионных свойств, представ-

ляют интерес покрытия, сформированные на титане и его сплавах в электролите с сульфатом циркония в гальваностатических условиях процесса ПЭО при  $i=0.08$  А/см<sup>2</sup> за время обработки 11-15 минут.

При гальваностатическом формировании с ростом  $t_{\phi}$  происходит смена стадий роста покрытий: доискровая, искровая и микродуговая. В стадии микродуговой при  $t_{\phi} \geq 15$  мин время образования питтинга, отнесенное к единице толщины покрытий, заметно ниже, чем для покрытий, сформированных в искровой стадии. То есть, в искровой стадии образуются более плотные и менее дефектные покрытия, чем в микродуговой. Резкое увеличение времени образования питтинга для покрытий, сформированных во временном интервале 11-15 мин, по видимому, связано с особенностями строения покрытий, подвергнутых действию распространяющихся разрядов. При этом наблюдается корреляция между стадиями гальваностатического формирования покрытий и их противокоррозионными свойствами.

Электронно-микроскопические исследования показали, что многие поры имеют многоуровневое строение. Измерения с помощью энергодисперсионной приставки показали, что дно и стенки пор содержат только восстановленные металлы. Для большинства «лежащих» на поверхности вискероэлементный состав близок к составу покрытия. При определении состава вискероэлементных пор, находящихся в поре, фиксируются в основном только титан и цирконий, что требует более глубокого изучения процесса образования вискероэлементных пор.

#### REFERENCES

1. Rudnev V.S., Kilin K.N., Malyshev I.V., Yarovaya T.P., Nedozorov P.M., Popovich A.A. Plazmenno-elektroliticheskoe oksidirovaniye titana v elektrolite s  $Zr(SO_4)_2$  [Plasma-electrolytic oxidation of titanium in electrolyte with  $Zr(SO_4)_2$ ]. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov*, 2010, vol. 46, no. 6, pp. 634-639.
2. Rudnev V.S., Yarovaya T.P., Nedozorov P.M., Ustinov A.Yu., Tirina L.M., Malyshev I.V., Egorkin V.S. Polucheniyе plazmenno-elektroliticheskim oksidirovaniyem titana v kompozitsiyi  $ZrO_2+CeO_x+TiO_2/Ti$  i issledovaniye ikh kharakteristik. [Obtaining by plasma-electrolytic oxidation of titanium into composites  $ZrO_2+CeO_x+TiO_2/Ti$  and study of their characteristics]. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov*, 2011, vol. 47, no. 5, pp. 517-524.
3. Urusov V.S., Eremen N.N. *Atomisticheskoye modelirovaniye struktury i svoystv neorganicheskikh kristallov i mineralov, ikh defektov i tverdykh rastvorov* [Atomistic modeling of the structure and properties of inorganic crystals and minerals, their defects and solid solutions]. Moscow, GEOS Publ., 2012. 428 p.
4. Kaluderović M.R., Schreckenbach J.P., Graf H.-L. Zirconia coated titanium for implants and their interactions with osteoblast cells. *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.*, 2014, vol. 44, pp. 254-261. DOI: 10.1016/j.msec.2014.08.032.
5. Reddy B.M., Reddy G.K., Rao K.N., Ganesh I., Ferreira J.M. Characterization and photocatalytic activity of  $TiO_2-M_xO_y$  ( $M_xO_y = SiO_2, Al_2O_3, \text{ and } ZrO_2$ ) mixed oxides synthesized by microwave-induced solution combustion technique. *Journal of Materials Science*, 2009, vol. 18, pp. 4874-4882.
6. Kim B., Kim D., Cho D., Cho S. Bactericidal effect of  $TiO_2$  photocatalyst on selected food-borne pathogenic bacteria. *Chemosphere*, 2003, vol. 1, pp. 277-281.
7. Paulose M., Shankar K., Yoriya S., Prakasam H.E., Varghese O.K., Mor G.K., Latempa T.A., Fitzgerald A., Grimes C.A. Anodic growth of highly ordered  $TiO_2$  nanotube arrays to 134  $\mu m$  in length. *The Journal of Physical Chemistry*, 2006, vol. 33, pp. 16179-16184.
8. Suminov I.V., Epelferd A.V., Lyudin V.B. *Mikrodugovoye oksidirovaniye (teoriya, tekhnologiya, oboronovaniye)* [Microarc oxidation (theory, technology, equipment)]. Moscow, KOMET Publ., 2005. 368 p.
9. Arrabal R., Matykina E., Viejo F.R., Skeldon P., Thompson G.E., Merino M.C. AC plasma electrolytic oxidation of magnesium with zirconia nanoparticles. *Applied Surface Science*, 2008, vol. 21, pp. 6937-6942.
10. Rudnev V.S., Kilin K.N., Yarovaya T.P., Nedozorov P.M., Ustinov A.Yu., Kaydalova T.A. Oksidno-fosfatniy sloy s soyedineniyami tsirkoniya na titane [Oxide-phosphate layer with zirconium compounds on titanium.]. *Zashchita metallov*, 2007, vol. 6, pp. 600-606.
11. Rudnev V.S., Yarovaya T.P., Nedozorov P.M., Kaydalova T.A. Oksidnyye sloi s fosfatami titana i tsirkoniya [Oxide layers with titanium and zirconium phosphates]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, 2008, vol. 9, pp. 1445-1450.
12. Gnedenkov S.V., Khrisanova O.A., Zavidnaya A.G. *Plazmennoye elektro-liticheskoye oksidirovaniye metallov i splavov v*

- tartratsoderzhashchikh rastvorakh* [Plasma electrolytic oxidation of metals and alloys in tartrate-containing solutions]. Vladivostok, Dalnauka Publ., 2008. 144 p.
13. Rudnev V.S., Kilin K. N., Yarovaya T.P. *Sposob polucheniya na titane i yego splavakh pokrytiy, soderzhashchikh oksid tsirkoniya* [A method of obtaining coatings on titanium and its alloys containing zirconium oxide.]. Patent RU, no. 2323278, 2008.
  14. Thompson G.E., Matykina E., Arrabal R., Monfort F., Sceldon P. Incorporation of zirconia into coatings formed by DC plasma electrolytic oxidation of aluminium in nanoparticle suspensions. *Applied Surface Science*, 2008, vol. 5, pp. 255.
  15. Thompson G.E., Merino M.C., Arrabal P., Matykina E., Viejo F.R. Skeldon AC plasma electrolytic oxidation of magnesium with zirconia nanoparticles. *Applied Surface Science*, 2008, vol. 21, pp. 254.
  16. Rudnev V.S., Maleshev I.V., Lukiyanchuk I.V., Kuryaviy V.G. Sostav, stroeniye poverkhnosti i temperaturnoye povedeniye kompozitsiy  $ZrO_2+TiO_2/Ti$  i  $ZrO_2+CeO_x+TiO_2/Ti$ , sformirovannykh metodom plazmenno-elektroliticheskogo oksidirovaniya [Composition, surface structure and temperature behavior of  $ZrO_2+TiO_2/Ti$  i  $ZrO_2+CeO_x+TiO_2/Ti$ , compositions formed by plasma electrolytic oxidation]. *Fizikokimiya poverkhnosti i zashita materialov*, 2012, vol. 4, pp. 391-397.
  17. Oleynik S.V., Rudnev V.S., Kuzenkov Yu.A., Jarovaja T.P., Trubetskaja L.F., Degtiarenko N.N., Nedozorov P.M. The protective properties of coatings on a magnesium alloy formed by plasma electrolytic oxidation in silicate electrolytes. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 2018, vol. 1, pp. 78-86.
  18. Mansurov Yu.N., Reva V.P., Mansurov S.Yu., Beloborodov M.V. Economic and social basis of material science development in the far east. *Tsvetnyye metally*, 2016, vol. 11, pp. 88 – 93.
  19. Rudnev, V.S., Nedozorov, P.M., Yarovaya, T.P., Mansurov, Yu.N. Local plasma and electrochemical oxygenating on the example of AMg5 (AMr5) alloy. *Tsvetnyye metally*, 2017, vol 1, pp. 59 - 64.
  20. Rudnev V.S., Yarovaya T.P., Nedozorov P.M., Mansurov Y.N. Wear-resistant oxide coatings on aluminum alloy formed in borate and silicate aqueous electrolytes by plasma electrolytic oxidation. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2017, vol. 53, no. 3, pp. 466 - 474. DOI: 10.1134/S2070205117030200
  21. Mamayev A.I., Khokhryakov E.V., Butyagin P.I. *Elektrolit dlya polucheniya chernogo keramicheskogo pokrytiya na ventil'nykh metallakh i ikh splavakh, sposob yego polucheniya i pokrytiye, poluchennoye dannym sposobom* [Electrolyte for obtaining a black ceramic coating on valve metals and their alloys, the method of its production and the coating obtained by this method]; Patent no 2285066, 10.10.2006.
  22. Arunnellaippan T.A. [et al.] Fabrication of multifunctional black PEO coatings on AA7075 for spacecraft applications. *Surface & Coatings Technology*. 2016, vol. 307, pp. 735–746.
  23. Li K., Li W., Zhang G., Guo P. Preparation of black PEO layers on Al-Si alloy and the coloring analysis. *Vacuum*. 2015, vol. 111, pp. 131–136. DOI: 10.1016/j.vacuum.2014.10.008
  24. Hwang I.J. [et al] Formation of black ceramic layer on aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation in electrolyte containing  $Na_2WO_4$ . *Materials Transactions*. 2012, vol. 53, pp. 559–564.
  25. Rakoch A.G., Gladkova A.A., Dub A.V. *Plazmenno-elektroliticheskaya obrabotka alyuminiyevykh i titanovykh splavov* [Plasma-electrolytic treatment of aluminum and titanium alloys. – izdatel'ckiy dom MIIChS, 2017. p 159.
  26. Projega M.B., [i dr.]. Vliyaniye formy toka na iznosostoykost' pokrytiy, poluchennykh na titanovom splave VT6 metodom PEO [Vliyaniye formi toka na iznococtoykost' pokritiy, poluchennix na titanovim splave VT6 metodom]. *PEO Trenie b Lznoc*, 2019, vol. 40, no. 5, pp. 581-589.
  27. Gladkova A., Rakoch A., Savva V., Strelalina D. Kinetic features of wear-resistant coating growth on titanium alloy formed in alkaline-aluminate solution by plasma electrolytic oxidation. *5th International Conference on Electrochemical and Plasma Electrolytic Modification of Metal Surfaces*. Kostroma, Russia, May 16–20, 2016, p. 47.
  28. Rakoch A. G., Dub A.V., Gladkova A.A. *Anodirovaniye legkikh splavov pri razlichnykh elektricheskikh rezhimakh. Plazmenno-elektroliticheskaya nanotekhnologiya* [Anodizing of light alloys under various electrical conditions. Plasma Electrolytic Nanotechnology]. M. Staraya Basmannaya, 2012. 496 p.
  29. Tu W., Cheng Y., Wang X., Zhan T., Han J., Cheng Y. Plasma electrolytic oxidation of AZ31 magnesium alloy in aluminate - tungstate electrolytes and coating formation mechanism. *Journal of alloys and Compounds*, 2017, vol. 725, pp. 199–216. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.07.117
  30. Toorani M., Aliofkhaezai M. Toorani M. Review of electrochemical properties of hybrid coating systems on Mg with plasma electrolytic oxidation process as pretreatment. *Surfaces and Interfaces*, 2019, vol. 14, pp. 262–295.
  31. Ono S. [et al.] Effect of electrolyte concentration on the structure and corrosion resistance of anodic films formed on magnesium through plasma electrolytic oxidation. *Electrochimica Acta*, 2017, vol. 240, pp. 415–423. DOI: 10.1016/j.clect.2018.01.001.
  32. Nokhrin A., Andreev P., Boldin M., Chuvil'deev V., Chegurov M., Smetanina K., Gryaznov M., Shotin S., Nazarov A., Shcherbak G., Murashov A., Nagicheva G. Investigation of microstructure and corrosion resistance of Ti-Al-V titanium alloys obtained by Spark Plasma Sintering. *Metals*, 2021, vol. 11, no. 6, ArticleID 945. DOI: 10.3390/met11060945