

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ МДО-ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХД. В. Раводина¹, Т. В. Трушкина², А. Е. Михеев¹, А. В. Гирн¹, И. И. Хоменко¹¹Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М. Ф. Решетнева
Российская Федерация, 660014, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31²ОАО «Красноярский машиностроительный завод»
Российская Федерация, 660014, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 29
E-mail: Dashaorlova12@yandex.ru

Одним из перспективных материалов, применяемых в различных областях техники, является титан и его сплавы. Это объясняется благоприятным сочетанием его физико-химических свойств и повышенной коррозионной стойкостью в атмосферных условиях. Однако в ряде агрессивных сред, особенно в присутствии абразивного износа, титан и его сплавы подвержены коррозионному разрушению. Гальванический метод, применяемый в настоящее время для повышения коррозионной стойкости металлов, имеет ряд недостатков: низкая экологическая безопасность процесса, связанная с агрессивностью применяемых электролитов; необходимость проведения дополнительных операций промывки, обезжиривания, травления; строгое выдерживание температурного режима в процессе обработки. Получаемые покрытия гальваническим методом не удовлетворяют требованиям по коррозионной стойкости в агрессивных средах, особенно в присутствии абразивного износа.

Предложен способ повышения коррозионной стойкости титана и его сплавов в агрессивных средах, особенно в присутствии абразивного износа, с помощью нанесения на поверхность металла защитного слоя микродуговым оксидированием. Были проведены исследования морфологии, химического состава и толщины покрытий. Данные исследования показали, что в МДО-покрытии образуется не только фаза $\gamma\text{-TiO}_2$, но и фаза $\alpha\text{-TiO}_2$, которая вносит основной вклад в упрочнение слоя. Упрочнение металлов при микродуговом оксидировании происходит за счет образования на их поверхности покрытия, которое состоит из оксида титана и оксидов химических элементов, входящих в состав электролита. Проведенные ускоренные лабораторные испытания коррозионной стойкости покрытий показали, что МДО-покрытия имеют более высокую коррозионную стойкость по сравнению с покрытиями, нанесенными гальваническим анодированием. Наибольшую коррозионную стойкость имеют образцы, обработанные в силикатно-щелочном электролите. Определены технологические режимы для нанесения коррозионно-стойкого покрытия на титане и его сплавах.

Ключевые слова: титановые сплавы, коррозия, защитные покрытия, микродуговое оксидирование.

Vestnik SibGAU
2014, No. 5(57), P. 180–186**CORROSION RESISTANCE MAO COATINGS ON TITANIUM ALLOY**D. V. Ravodina¹, T. V. Trushkina², A. E. Miheev¹, A. V. Girn¹, I. I. Khomenko¹¹Siberian State Aerospace University named after academician M. F. Reshetnev
31, Krasnoyarsky Rabochy Av., Krasnoyarsk, 660014, Russian Federation²ОАО «Красноярский машиностроительный завод»
29, Krasnoyarsky Rabochy Av., Krasnoyarsk, 660014, Russian Federation
E-mail: Dashaorlova12@yandex.ru

One of the promising materials used in various fields of technology, is titanium and its alloys. This is due to its favorable combination of physical and chemical properties and improved corrosion resistance to the atmospheric conditions. However, in certain corrosive media, especially in the presence of abrasion, titanium and its alloys is the subject to corrosive degradation. The electroplating method used currently to improve the corrosion resistance of metals, has several disadvantages: low ecological safety of the process associated with aggressive electrolytes used, the need for additional operations washing, degreasing, etching, strict observance of the temperature regime during processing. The resulting coatings electroplated not meet the requirements for corrosion resistance in corrosive environments, especially in the presence of abrasive wear.

The paper proposes a method for improving the corrosion resistance of titanium and its alloys in corrosive environments, especially in the presence of abrasion, the metal coating on the surface of the protective layer microarc oxidation. The studies of morphology, chemical composition and thickness of the coatings were conducted. These studies

have shown that in the MAO coating not only the phase γ -TiO₂ is formed, but also the phase α -TiO₂, which is a major contributor to the hardened layer. Hardening of microarc oxidation during metals due to the formation on the surface coating which consists of titanium oxide and oxides of chemical elements contained in the electrolyte composition. Accelerated Laboratory Test corrosion resistance coatings showed that the coatings have MAO higher corrosion resistance as compared to coatings deposited by galvanic anodizing. Samples treated in silicate-alkaline electrolyte have the highest corrosion resistance. Process conditions for applying a corrosion resistant coating on titanium and its alloys are defined.

Keywords: titanium alloys, corrosion, protective coating, microarc oxidation.

Введение. Одним из перспективных материалов, применяемых в различных областях техники, является титан и его сплавы. Это объясняется благоприятным сочетанием его физико-химических свойств и повышенной коррозионной стойкостью в атмосферных условиях. Однако в ряде агрессивных сред, особенно в присутствии абразивного износа, титан и его сплавы подвержены коррозионному разрушению.

Коррозионная стойкость титана обуславливается наличием на его поверхности естественной оксидной пленки. Однако она имеет небольшую толщину и быстро разрушается под действием абразивного износа [1–4].

В настоящее время распространенным методом повышения коррозионной стойкости металлов является гальваническое анодирование. К недостаткам гальванического метода можно отнести низкую экологическую безопасность процесса, связанную с агрессивностью применяемых электролитов, необходимость проведения дополнительных операций промывки, обезжиривания, травления, строгое выдерживание температурного режима в процессе обработки. Получаемые гальваническим методом покрытия на титане не удовлетворяют требованиям по коррозионной стойкости в агрессивных средах, особенно в присутствии абразивного износа.

Перспективным способом повышения коррозионной стойкости титановых сплавов является метод микродугового оксидирования (МДО), который позволяет получать multifunctional, керамико-подобные покрытия толщиной более 100 мкм [3–7].

В процессе формирования МДО-покрытия большую роль играют плазмохимические и термические процессы, в результате которых на поверхности образуются сложные химические соединения. МДО-покрытия формируются за счет возникновения микродуговых разрядов в электролите при повышенных значениях напряжения и плотности тока, что способствует образованию в покрытии не только фазы γ -TiO₂, но и фазы α -TiO₂, которая вносит основной вклад в упрочнение слоя. Кроме оксидов титана в покрытии образуются оксиды химических элементов, входящих в состав электролита [8–23].

По данной тематике содержится недостаточное количество информации, позволяющей полностью раскрыть механизм влияния технологических режимов процесса МДО на коррозионную стойкость титановых сплавов. Поэтому исследования в данном направлении являются актуальными.

Экспериментальная часть. Для проведения экспериментальных исследований были изготовлены

образцы из титанового сплава ВТ1-0 толщиной 2 мм, размером 55×15 мм.

Формирование покрытий проводили в трех электролитах (№ 1 – 30 г/л КОН + 50 г/л Na₂SiO₃; № 2 – 60 г/л Na₂HPO₄; № 3 – 15 г/л Na₃PO₄) на следующих режимах МДО: плотность тока 30...75 А/дм²; продолжительность оксидирования 10 мин; соотношение катодной и анодной составляющей силы тока I_k/I_a от 0,6 до 1,2; напряжение составило 340–480 В; температура электролита 15...40 °С.

На образцах были проведены исследования морфологии, химического состава, толщины (табл. 1) и коррозионной стойкости покрытия.

Таблица 1

Толщина покрытия

Состав электролита	Толщина покрытия
30 г/л КОН + 50 г/л Na ₂ SiO ₃	12 мкм
60 г/л Na ₂ HPO ₄	50 мкм
15 г/л Na ₃ PO ₄	30 мкм

При повышении плотности тока толщина покрытия увеличивается. Но при превышении его более 45 А/дм² рост толщины покрытия прекращается, и при дальнейшем его увеличении покрытие начинает разрушаться. Создание покрытия проходит в два этапа: 1 этап – создание керамического слоя; 2 этап – химическое растворение (травление слоя). На начальном этапе процесса МДО происходит быстрый рост покрытия за счет окисления основного металла в результате действия микроразрядов. С увеличением толщины слоя требуется больше энергии для прохождения и образования микроразрядов, поэтому активность процесса МДО снижается, что приводит к замедлению роста керамического слоя.

Дальнейшие исследования были проведены на образцах, обработанных в трех электролитах (№ 1 – 30 г/л КОН + 50 г/л Na₂SiO₃; № 2 – 60 г/л Na₂HPO₄; № 3 – 15 г/л Na₃PO₄) при следующих режимах МДО: плотность тока 40 А/дм²; продолжительность оксидирования 10 мин; соотношение катодной и анодной составляющей силы тока I_k/I_a 1,2; напряжение 340–480 В; температура электролита 15...40 °С.

Анализ химического состава и морфологии МДО-покрытий проводили с использованием рентгеновского энергодисперсионного спектрометра ARL QUANT'X Thermo Fisher Scientific. На рис. 1 представлены микрорентгенограммы морфологии поверхности полученных МДО-покрытий.

На рис. 2–4 представлены результаты анализа химического состава полученных покрытий.

Исследования показали, что характер поверхности, рельеф, пористость (точечная, поры-кратеры) зависит от применяемого электролита. По результатам стехиометрического анализа следует, что в покрытии преимущественно образуется оксид титана TiO_2 , а также оксиды элементов, входящих в состав электролита, небольшое содержание оксида фосфора либо оксида кремния, который сконцентрирован больше всего на внутреннем склоне кратера. Это можно объяснить тем, что при ослаблении разряда температура расплавленного оксида титана уменьшается, а скорость охлаждения увеличивается. Следовательно, вблизи кратера наблюдается повышенное содержание оксида титана, при удалении от кратера содержание оксида титана снижается, в то время как содержание оксида кремния и фосфора увеличивается.

Коррозионную стойкость оценивали проведением ускоренных лабораторных испытаний. Сущность метода заключается в выдержке образцов с нанесенны-

ми покрытиями в сосуде с «царской водкой» состава 35 % HNO_3 + 65 % HCl . Сосуд был помещен в печь для поддержания температуры 85 °С на 1 сутки. После выдержки образцы были вынуты из сосуда, промыты, с них были удалены остатки коррозии. После удаления продуктов коррозии образцы были высушены.

Для определения скорости коррозии образцы были взвешены до и после выдержки в агрессивной среде и определена потеря массы образцов: $\Delta m = m_0 - m_k$, где m_0 – масса образца до коррозионных испытаний; m_k – масса образца после коррозионных испытаний. Также был проведен внешний осмотр образцов с целью выявления характера и определения площади коррозионного разрушения. После этого были определены коррозионные потери: $K = \Delta m/S$, где S – площадь поверхности, подверженная коррозии. Результаты весового метода определения коррозионной стойкости покрытий представлены в табл. 2.

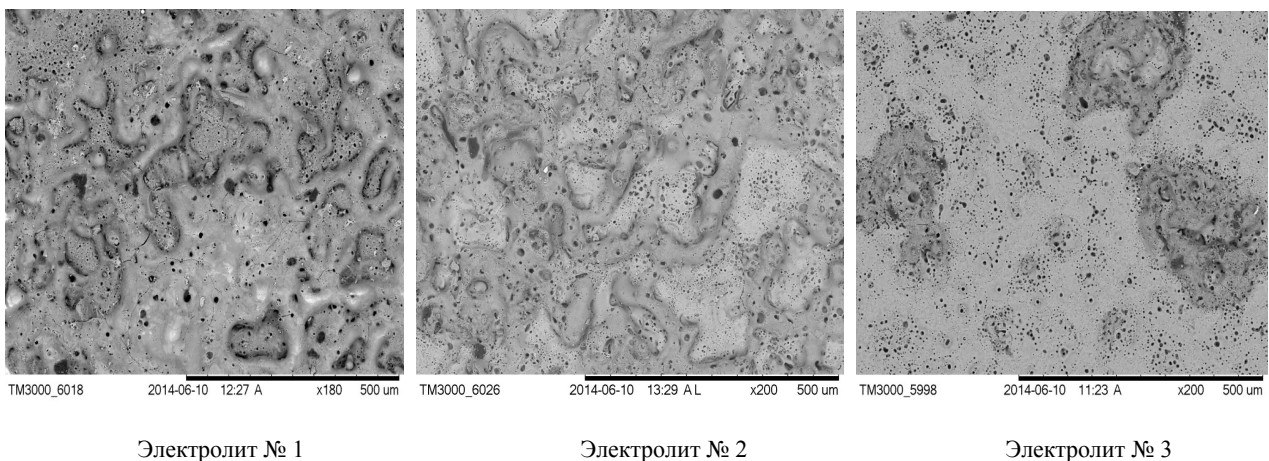


Рис. 1. Микрофотографии морфологии поверхности полученных покрытий

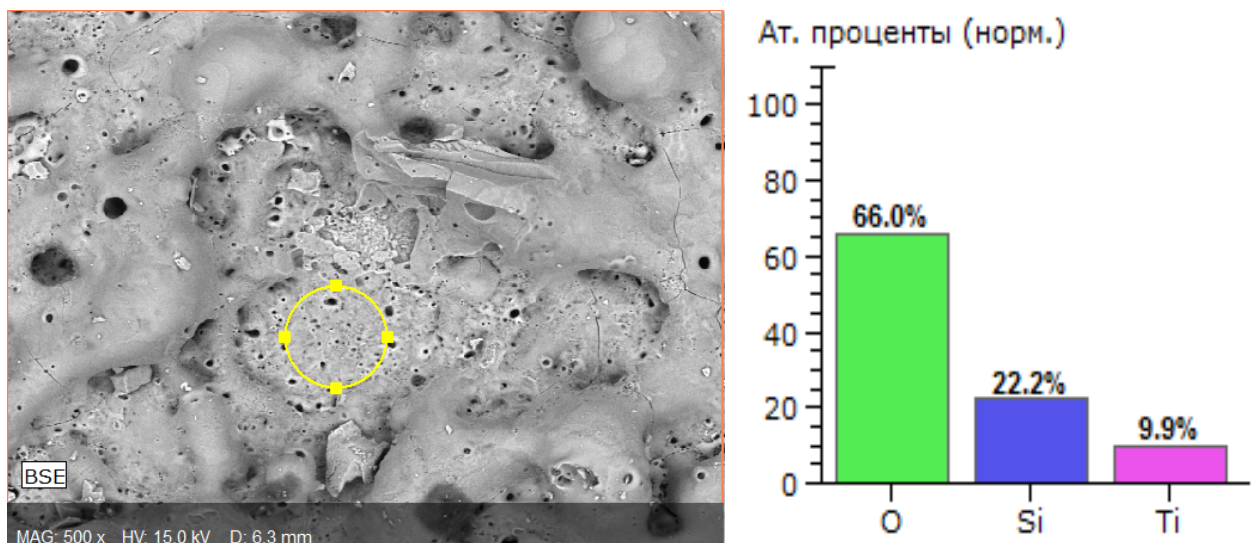
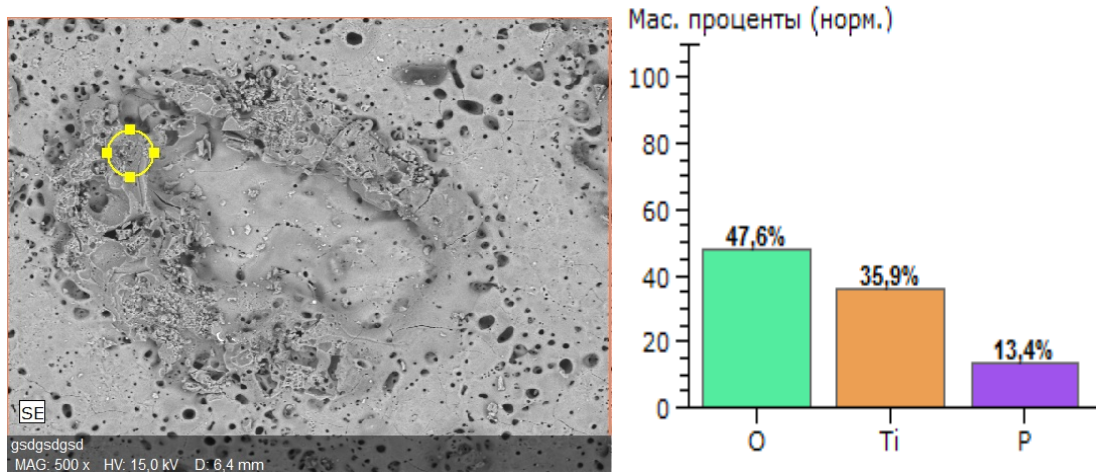
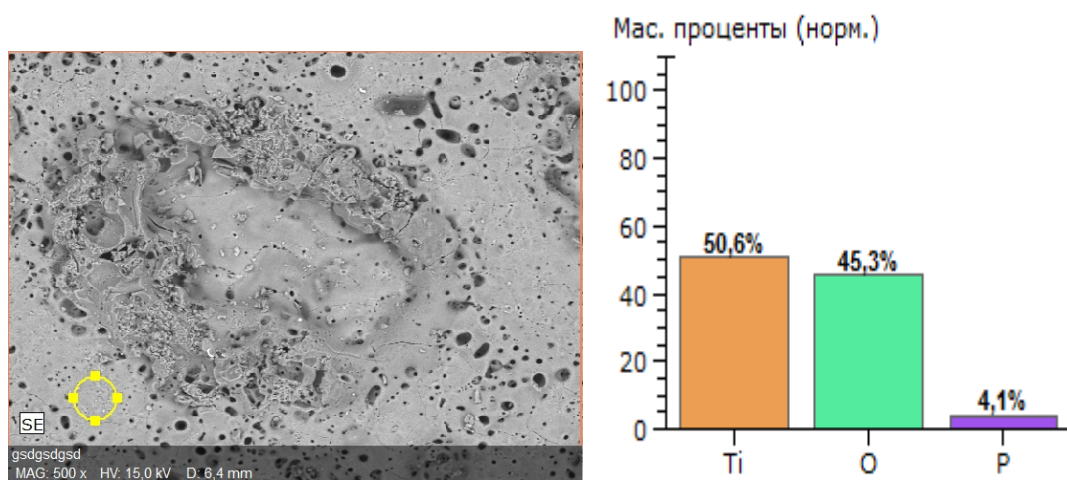


Рис. 2. Химический состав покрытия на образце BT1-0 в электролите № 1

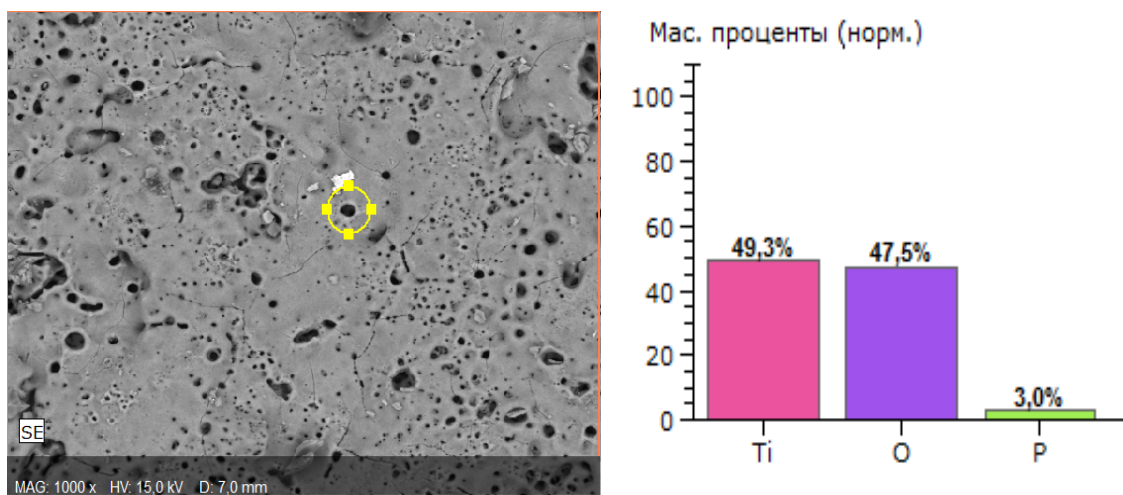


a



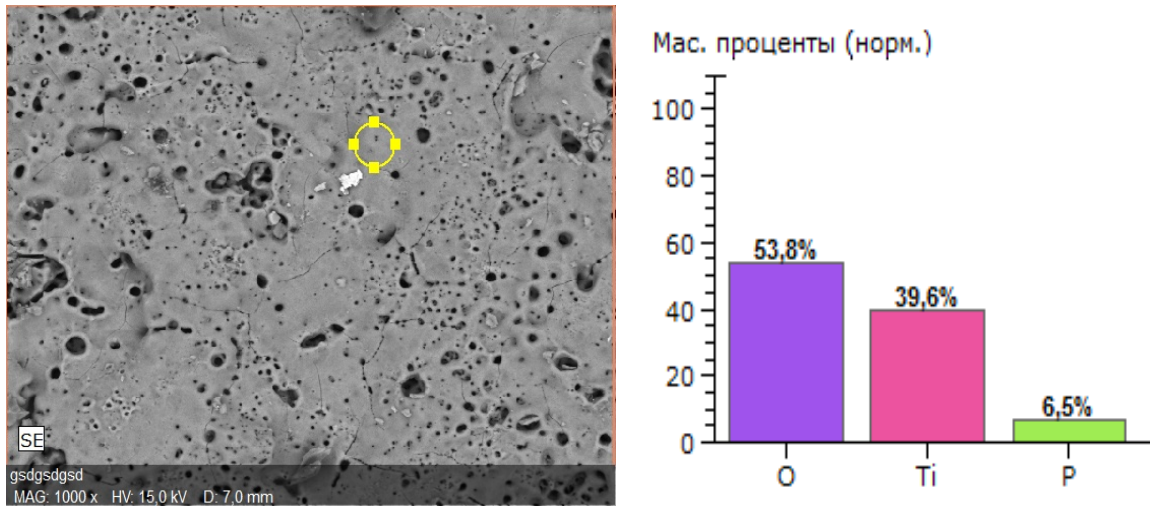
б

Рис. 3. Химический состав покрытия на образце ВТ1-0 в электролите № 2:
a – на кратере; *б* – вдали от кратера



a

Рис. 4. Химический состав покрытия на образце ВТ1-0 в электролите № 3:
a – в поре; *б* – вдали от поры (начало)



б

Рис. 4. (окончание)

Таблица 2

Коэффициенты коррозионной стойкости покрытий

№ обр.	Электролит	Сплав	m_0 , г	m_k , г	Δm , г	Δm , %	$K \cdot 10^{-5}$, г/см ² ·сутки
1	KOH+Na ₂ SiO ₃	BT1-0	6,22	6,196	0,024	0,38	1,45
2	Na ₂ HPO ₄	BT1-0	5,949	5,866	0,083	1,39	5,03
3	Na ₃ PO ₄	BT1-0	5,792	5,754	0,038	0,65	2,3

Весовой метод и визуальный осмотр выявили, что высокой коррозионной стойкостью обладает покрытие на образце № 1, а образцы, обработанные в электролитах № 2 и № 3, подверглись сильному коррозионному разрушению. Таким образом, образцы, обработанные в силикатно-щелочном электролите, обладают высокой коррозионной стойкостью в агрессивной среде.

Заключение. В результате проведенных исследований установлено, что для получения коррозионно-стойких покрытий процесс МДО целесообразнее вести в силикатно-щелочном электролите состава KOH + Na₂SiO₃ при плотности тока 40 А/дм², соотношении $I_k/I_a = 1,2$ и времени обработки 10 мин. На образцах, обработанных в данном режиме, наблюдается фаза α -TiO₂, которая вносит основной вклад в упрочнение слоя и повышает износостойкость покрытия.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Российской Федерации, государственный контракт № 2.G2531.0043.

Acknowledgment. This work was financially supported by the Ministry of Education of the Russian Federation, the state contract № 2.G2531.0043.

Библиографические ссылки

1. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Пассивность и защита металлов от коррозии. М. : Наука, 1965. 208 с.
2. Воробьева Г. Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. 2-е изд., доп. и перераб. М. : Химия, 1975. 816 с.

3. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И. В. Суминов [и др.]. М. : ЭКОМЕТ, 2005. 368 с. : ил.

4. Гордиенко П. С., Гнеденков С. В. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов. Владивосток : Дальнаука, 1997. 185 с.

5. Технологические возможности микродугового оксидирования алюминиевых сплавов / Н. А. Терехин [и др.] // Вестник машиностроения. 2003. № 2. С. 56–63.

6. Влияние технологических параметров микродугового оксидирования на коррозионную стойкость покрытий / А. В. Гирн [и др.] // Миасс. Механика и процессы управления : материалы XXXI Всерос. симпозиума. Т. 3. М. : РАН, 2011. С. 168–173.

7. Трушкина Т. В., Гирн А. В. Коррозионная стойкость МДО-покрытий в агрессивных средах // Вестник СибГАУ. 2014. Вып. 1(53). С. 179–184.

8. Голенкова А. А., Ивасев С. С., Овсянников М. А. Анализ эффективности технологии для формирования износостойких покрытий на алюминиевых сплавах микродуговым способом // Вестник СибГАУ. 2007. Вып. 1 (14). С.108–111.

9. Влияние технологических параметров на элементный состав МДО-покрытий на алюминиевых и титановых сплавах / А. В. Гирн [и др.] // Вестник СибГАУ. 2012. Вып. 4 (44). С. 168–171.

10. Кузнецов Ю. А., Кулаков К. В., Гончаренко В. В. Особенности выбора электролита для получения толстослойных керамических покрытий. URL: http://science-bsea.narod.ru/2011/mashin_2011_14/kuznecov_texno.htm.

11. Николаев А. В., Марков Г. А., Пищевичный Б. Н. Новое явление в электролизе // Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. науки. 1977. Вып. 5. С. 32–33.

12. Пат. 1783004 Российская Федерация, МКИ⁵ С 25 D 11/02. Способ микродугового оксидирования вентильных металлов и их сплавов / Руднев В. С., Гордиенко П. С., Курносова А. Г., Орлова Т. И. Заявл. 17.10.89; опубл. 23.12.92, Бюл. № 47.

13. Пат. 2096534 Российская Федерация, МПК⁶ С 25 D 11/02, С 25 D 11/14. Способ получения оптически черных защитных покрытий на вентильных металлах / Яровая Т. П., Гордиенко П. С., Руднев В. С., Недозоров П. М. № 96114575/02; заявл. 18.07.1996; опубл. 15.03.1998.

14. Пат. 2061107 Российская Федерация, МПК⁶ С 25 D 11/06. Способ микродугового получения защитных пленок на поверхности металлов и их сплавов / Руднев В. С., Гордиенко П. С., Курносова А. Г., Орлова Т. И. № 5004969/02; заявл. 17.07.91; опубл. 27.05.96.

15. Пат. 2046156 Российская Федерация, МПК⁶ С 25 D 11/04. Электролит для формирования покрытий на вентильных металлах / Гордиенко П. С., Гнеденко С. В., Хрисанфова О. А., Вострикова Н. Г., Ковряков А. Н. № 5043332/26; заявл. 21.05.92; опубл. 20.10.95.

16. Пат. 1156409 Российская Федерация, МПК⁶ С 25 D 11/26. Электролит для анодирования титана и его сплавов / Гордиенко П. С., Хрисанфова О. А., Нуждаев В. А., Звачайный В. П. № 3653463/02; заявл. 01.08.83; опубл. 10.06.96.

17. Бутягин П. И., Хохлаков Е. В., Мамаев А. И. Влияние состава электролита на износостойкость МДО-покрытий // Технология металлов. 2005. № 1. С. 36–40.

18. Жуков С. В. Исследование процессов и разработка технологии формирования многофункциональных покрытий МДО на титановых сплавах в приборостроении: автореф. дис. ... к-та техн. наук. М.: МАТИ: Российский государственный технологический университет им. К. Э. Циолковского, 2009.

19. Нечаев Г. Г. Микродуговое оксидирование титановых сплавов в щелочных электролитах // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14, № 4. С. 453–455.

20. Мамаев А. И., Мамаева В. А. Сильноточковые микроплазменные процессы в растворах электролитов Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 255 с.

21. Формирование покрытий на вентильных металлах и сплавах в электролитах с емкостным регулированием энергии при микродуговом оксидировании / П. С. Гордиенко [и др.] // Защита металлов. 2006. Т. 42, № 5.

22. Формирование наноструктурных неметаллических неорганических покрытий путем локализации высокоэнергетических потоков на границе раздела фаз / А. И. Мамаев [и др.]. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2010. 360 с.

23. Гордиенко П. С. Образование покрытий на аноднополяризованных электродах в водных электролитах при потенциалах искрения и пробоя Владивосток: Дальнаука, 1996. 216 с.

References

1. Tomashov N. D. *Passivnost' i zashchita metallov ot korrozii* [Passivity and protection of metals against corrosion]. Moscow, Nauka Publ., 1965, 208 p.

2. Vorob'eva G. Ya. *Korroziionnaya stoykost' materialov v agressivnykh sredakh khimicheskikh proizvodstv* [Material corrosion resistance in aggressive environments of chemical plants]. Moscow, Khimiya Publ., 1975, 816 p.

3. Suminov I. V. et al. *Mikrodugovoe oksidirovanie (teoriya, tekhnologiya, oborudovanie)* [Microarc oxidation (theory, technology, equipment)]. Moscow, EKOMET Publ., 2005, 368 p.

4. Gordienko P. S., Gnedenkov S. V. *Mikrodugovoe oksidirovanie titana i ego spлавov* [Microarc oxidation of titanium and its alloys]. Vladivostok, Dal'nauka Publ., 1997, 185 p.

5. Terekhin N. A., Statsura V. V., Golenkova A. A., Ivasev S. S., Girn A. V. [Technological capabilities of micro-arc oxidation of aluminum alloys]. *Vestnik mashinostroeniya*. 2003, no. 2, p. 56–63 (In Russ.).

6. Girn A. V., Vakhteev E. V., Trushkina T. V., Orlova D. V. [The influence of technological parameters of micro-arc oxidation on the corrosion resistance of coatings]. *Miass. Mekhanika i protsessy upravleniya. Materialy XXXI Vserossiyskogo simpoziuma* [Miass. Mechanics and management processes: materials XXXI Proc. symposium]. Moscow, RAN Publ., 2011, vol. 3, p. 168–173 (In Russ.).

7. Trushkina T. V., Girn A. V. [The corrosion resistance of MAO coatings in aggressive environments]. *Vestnik SibGAU*, 2014, vol 1(53), p. 179–184 (In Russ.).

8. Golenkova A. A., Ivasev S. S., Ovsiyannikov M. A. [Analysis of the effectiveness of technology for the formation of wear-resistant coatings on aluminum alloys microarc way]. *Vestnik SibGAU*, 2007, vol. 1 (14), p. 108–111. (In Russ.).

9. Girn A. V., Orlova D. V., Vakhteev E. V., Trushkina T. V. [Influence of process parameters on the elemental composition of MAO coatings on aluminum and titanium alloys] *Vestnik SibGAU*, 2012, vol. 4 (44), p. 168–171 (In Russ.).

10. Kuznetsov Yu. A., Kulakov K. V., Goncharenko V. V. *Osobennosti vybora elektrolita dlya polucheniya tolstosloynnykh keramicheskikh pokrytiy* [Features choice of electrolyte to produce thick ceramic coatings] (In Russ.). Available at: http://science-bsea.narod.ru/2011/mashin_2011_14/kuznecov_texno.htm.

11. Nikolaev A. V., Markov G. A., Pishchevichny B. N. [A new phenomenon in the electrolysis]. *Izv. SO AN SSSR. Ser. Khim. Nauk*, 1977, vol. 5, p. 32–33 (In Russ.).

12. Rudnev V. S. et al. *Sposob mikrodugovogo oksidirovaniya ventil'nykh metallov i ikh spлавov* [A method of micro-arc oxidation of valve metals and their alloys]. Patent RF, no 1783004, 1992.

13. Yarovaya T. P., Gordienko P. S., Rudnev V. S., Nedozorov P. M. *Sposob polucheniya opticheski chernykh zashchitnykh pokrytiy na ventil'nykh metallakh* [A method for producing an optically black coatings on valve metals]. Patent RF, no 2096534, 1998.

14. Rudnev V. S., Gordienko P. S., Kurnosova A. G., Orlova T. I. *Sposob mikrodogovogo polucheniya zashchitnykh plenok na poverkhnosti metallov i ikh splavov* [A method of micro-production of protective films on the surface of metals and their alloys]. Patent RF, no. 2061107, 1996.
15. Gordienko P. S., Gnedenko S. V., Khrisanfova O. A., Vostrikova N. G., Kovryakov A. N. *Elektrolit dlya formirovaniya pokrytiy na ventil'nykh metallakh* [The electrolyte for forming coatings on valve metals]. Patent RF, no. 2046156, 1995.
16. Gordienko P. S., Khrisanfova O. A., Nuzhdaev V. A., Zvachaynyy V. P. *Elektrolit dlya anodirovaniya titana i ego splavov* [Electrolyte for anodizing titanium and its alloys]. Patent RF, no. 1156409, 1996.
17. Butyagin P. I., Khokhryakov E. V., Mamaev A. I. [The influence of electrolyte composition on the wear resistance of MAO-coatings]. *Tekhnologiya metallov*, 2005, no. 1, p. 36–40.
18. Zhukov S. V. *Issledovanie protsessov i razrabotka tekhnologii formirovaniya mnogo-funktsional'nykh pokrytiy MDO na titanovykh splavakh v priborostroenii*. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk [Investigation of the processes of formation and development of the technology of multifunctional coatings on titanium alloys MDO in instrument. Author. dis. Cand. techn. Sciences]. Moscow, MATI Rossiyskiy gosudarstvennyy tekhn. universitet im. K. E. Tsiolkovskogo Publ., 2009.
19. Nechaev G. G. [Microarc oxidation of titanium alloys in alkaline electrolytes]. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy*. 2012, vol. 14, no. 4, p. 453–455. (In Russ.).
20. Mamaev A. I., Mamaeva V. A. *Sil'notokovyye mikroplazmennyye protsessy v rastvorakh elektrolitov* [High current microplasma processes in electrolyte solutions]. Novosibirsk, Izdatel'stvo SO RAN Publ., 2005, 255 p.
21. Gordienko P. S., Vasilenko V. S. [Formation of coatings on valve metals and alloys in electrolytes with a capacitive energy regulation at microarc oxidation]. *Zashchita metallov*, 2006, vol. 42, no. 5 (In Russ.).
22. Mamaev A. I., Mamaeva V. A., Borikov V. N., Dorofeeva T. I. *Formirovanie nanostrukturnykh nemetallicheskiykh neorganicheskikh pokrytiy putem lokalizatsii vysokoenergeticheskikh potokov na granitse razdela faz* [Formation of nanostructured inorganic non-metallic coatings by the localization of high-energy fluxes at the interface]. Tomsk, Izd-vo Tom. un-ta Publ., 2010, 360 p.
23. Gordienko P. S. *Obrazovanie pokrytiy na anodno-polyarizovannykh elektrodakh v vodnykh elektrolitakh pri potentsialakh iskreniya i proboya* [Forming a coating on the anode-polarized electrodes in aqueous electrolytes at potentials sparking and breakdown]. Vladivostok, Dal'nauka Publ., 1996, 216 p.