

РАЗРАБОТКА СОСТАВА МАГНИЕВОГО СПЛАВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВРЕМЕННЫХ ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИХ УСТРОЙСТВ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ В НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

© 2019 г. А.Г. Ракоч, Н.А. Предеин, А.А. Гладкова, А.В. Колтыгин, В.В. Ворожцова

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 05.06.18 г., доработана 28.09.18 г., подписана в печать 04.10.18 г.

Разработан состав и определен режим термообработки получения интенсивно растворяющегося магниевого сплава для использования его в качестве шаровых пробок в условиях подготовки к работе нефтяных скважин, т.е. для герметизации различных участков скважин с последующим практически полным разрушением этих шаров в течение короткого времени (до 11 ч). Выявлено, что причиной высокой скорости растворения Mg-сплава, по составу близкого к высокопрочному МЛ6, является повышенное содержание в нем никеля (до 0,19 %). Соединения этого элемента располагаются по границам зерен, что приводит к интенсивной межкристаллитной коррозии сплава в среде, содержащей хлор-ионы. Показано, что эффективным способом управления скоростью растворения Mg-сплава является получение на его поверхности покрытий различной толщины методом плазменно-электролитической обработки (ПЭО) в водном растворе, содержащем 110 г/л технического жидкого стекла. Этот способ позволил наносить покрытия толщиной от 10 до 41 мкм на экспериментальный магниевый сплав, содержащий повышенную концентрацию никеля (~0,19 %), за короткий период времени (от 10 до 20 мин) при небольшой заданной плотности переменного тока (4 А/дм²) – гальваностатический режим проведения процессов ПЭО. Коррозионные исследования проводили в 3 %-ном водном растворе KCl при температуре 93 ± 2 °С, а покрытия методом ПЭО на магниевом сплаве получали с помощью емкостной установки. Условия коррозионных испытаний материалов, используемых в качестве шаровых пробок в герметизирующих устройствах нефтяных скважин, являлись аналогичными тем, что приводятся в зарубежных исследованиях.

Ключевые слова: магниевые сплавы, плазменно-электролитическая обработка, герметизирующие устройства, нефтяные скважины, саморастворяющиеся шаровые пробки.

Ракоч А.Г. – докт. хим. наук, проф. кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: rakoch@mail.ru.

Предеин Н.А. – аспирант той же кафедры. E-mail: predein.nik@mail.ru.

Гладкова А.А. – канд. хим. наук, доцент той же кафедры. E-mail: sascha-gladkova@yandex.ru.

Колтыгин А.В. – канд. хим. наук, доцент кафедры литейных технологий и художественной обработки материалов НИТУ «МИСиС». E-mail: misistlp@mail.ru.

Ворожцова В.В. – аспирант кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов НИТУ «МИСиС». E-mail: victory.vorozhtsova@gmail.com.

Для цитирования: Ракоч А.Г., Предеин Н.А., Гладкова А.А., Колтыгин А.В., Ворожцова В.В. Разработка состава магниевого сплава для создания временных герметизирующих устройств, используемых в нефтяной промышленности. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 3. С. 68–76. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-68-76.

Rakoch A.G., Predein N.A., Gladkova A.A., Koltygin A.V., Vorozhtsova V.V.

Development of high-magnesium alloy composition to create a temporary seals used in oil industry

Alloy composition was developed and heat treatment conditions were selected to obtain an intensively dissolving magnesium alloy to be used as a ball plug under oil-well precommissioning conditions, i.e. to seal various well sections with further near-complete destruction of these plugs for a short time (up to 11 h). It was found that the reason of high dissolution rate of Mg alloy with a composition similar to high-strength ML6 is a higher nickel content (up to 0,19 %). The compounds of this element are located along the grain boundaries, and it leads to intense intercrystalline corrosion of the alloy in a medium containing chlorine ions. It is shown that an effective method for controlling the Mg alloy dissolution rate is to synthesize coatings on its surface with various thicknesses by plasma electrolytic treatment (PET) in aqueous solution containing 110 g/l of commercial water glass. This method allowed synthesizing coatings with a thickness from 10 to 41 μm on the experimental magnesium alloy with increased nickel concentrations (~ 0,19 %) in a short period of time (from 10 to 20 min) with low set AC current density (4 A/dm²) – galvanostatic mode of PET processes. Corrosion investigations were carried out in 3 % KCl aqueous solution at 93 ± 2 °C. PET coatings were obtained on the magnesium alloy using a capacitive unit. Corrosion tests conditions for materials used as ball plugs in oil well seals were similar to that cited in foreign researches.

Keywords: magnesium alloys, plasma electrolytic treatment, sealing devices, oil wells, self-dissolving ball plugs.

Rakoch A.G. — Dr. Sci. (Chem.), prof. of the Department «Metallurgy of steel, new production technologies and protection of metals», National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: rakoch@mail.ru.

Predein N.A. — postgraduate student of the Department «Metallurgy of steel, new production technologies and protection of metals», NUST «MISIS». E-mail: predein.nik@mail.ru.

Gladkova A.A. — Cand. Sci. (Chem.), associate prof. of the Department «Metallurgy of steel, new production technologies and protection of metals», NUST «MISIS». E-mail: sascha-gladkova@yandex.ru.

Koltygin A.V. — Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of the Department of foundry technologies and materials art working, NUST «MISIS». E-mail: misistlp@mail.ru.

Vorozhtsova V.V. — postgraduate student of the Department «Metallurgy of steel, new production technologies and protection of metals», NUST «MISIS». E-mail: victory.vorozhtsova@gmail.com.

Citation: Rakoch A.G., Predein N.A., Gladkova A.A., Koltygin A.V., Vorozhtsova V.V. Development of high-magnesium alloy composition to create a temporary seals used in oil industry. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 3. P. 68–76 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-68-76.

Введение

На протяжении многих лет применяется различное, временно устанавливаемое скважинное оборудование. В нем используются герметизирующие устройства, помещаемые в уже пробуренную и обсаженную скважину путем спуска на кабеле или сброса в буровую трубу. Пробки герметизирующих устройств должны оставаться в скважине в течение заданного срока. Когда необходимо разгерметизировать скважину, устройства извлекают или разбуривают пробки — это трудоемкие и затратные операции [1].

В последнее время за рубежом применяются растворимые шары, размещаемые в герметизирующих устройствах [2]. Они должны выдерживать давление до 70 МПа. Чаще всего в качестве «растворимых» сплавов используют высокопрочные магниевое-алюминиево-цинковые сплавы, содержащие небольшие концентрации других элементов. Механизм растворения сплавов — электрохимический: магний или интерметаллиды, его содержащие, в частности Mg_2Al_3 , — аноды, а соединения, включающие элементы Ni, Cu, Fe, — катоды [3, 4]. Необходимая длительность работы герметизирующих устройств должна быть различной.

К сожалению, до настоящего времени в России отсутствует технология получения интенсивно растворяющегося магниевого сплава, который бы использовался в качестве шаровых пробок в условиях работы нефтяных скважин при герметизации различных их участков в течение короткого времени (от 0,5 до 7 ч) с последующим практически полным их разрушением (от 3 до 11 ч), а также не найден эффективный способ

управления скоростью растворения магниевых сплавов.

В связи с этим целью данной работы являлось определение состава и режима термообработки магниевого сплава, обладающего высокой скоростью растворения в условиях, близких (или более агрессивных) к функционированию герметизирующих устройств при подготовке к работе нефтяных скважин, и установление эффективного способа управления этой скоростью.

Методика проведения экспериментов

В работе оценивали скорость коррозии высокопрочных промышленных магниевых сплавов МЛ5, МЛ6 (ГОСТ 2856-79), а также специально приготовленного опытного магниевого сплава МЛН, представляющего собой сплав МЛ6 с добавлением никеля, в литом и термообработанном (ТО) состояниях. Отливка из сплава МЛН была приблизительно в форме шара ($d \approx 90$ мм). Шар проходил термообработку, а затем из него вырезали полуцилиндрические образцы. Термообработку сплавов проводили по режиму Т6 [5]: гомогенизация, закалка на воздухе и искусственное старение (табл. 1).

Коррозионные испытания проводили в 3 %-ном водном растворе KCl при температуре 93 ± 2 °C, используя термостат «Lauda Ecoline re 304» (Lauda Ecoline, Германия) в соответствии с рекомендациями [2].

Внешние условия при работе нефтяных скважин, как правило, менее агрессивны, чем реко-

Таблица 1

Режимы термической обработки изучаемых сплавов

Сплав	Температура гомогенизации, °С	Время, ч	Закалочная среда	Температура старения, °С	Время, ч
МЛ5 (ГОСТ 17535-77)	410–420	10	Воздух	185–195	10
МЛ6, МЛН	1-я ступень двухступенчатой обработки [5, 6]				
	360	3	—	—	—
	2-я ступень двухступенчатой обработки [5, 6]				
	410	5	Воздух	190	8

Таблица 2

Элементный состав магниевых сплавов

Сплав	Al	Mn	Zn	Fe	Cu	Ni	Si	Mg	Примечание
МЛ5	7,5–9,0	0,15–0,5	0,2–0,8	До 0,06	До 0,1	До 0,01	До 0,25	Основа	ГОСТ 2856-79
МЛ6	9,0–10,2	0,1 – 0,5	0,6–1,2	До 0,06	До 0,1	До 0,01	До 0,25	Основа	ГОСТ 2856-79
МЛН	10,210	0,469	1,090	0,060	0,092	0,194	0,181	Основа	По данным микро- рентгеноспектрального анализа

мендованные в [2]. Следовательно, длительность работы герметичного устройства будет больше, чем установленная в лабораторных условиях, что не является критичным. Критичным было бы более быстрое нарушение герметичности устройств в нефтяной скважине, чем показали данные лабораторных исследований, так как при гидравлических разломах следующих пластов для создания отверстий при поступлении нефти в скважину происходило бы ее загрязнение.

Элементный состав рассматриваемых сплавов представлен в табл. 2.

Размеры образцов магниевых сплавов были практически одинаковыми (площадь 12 см², высота 1 см). Соблюдение последнего было необходимо, так как при коррозии магниевых сплавов в средах, содержащих ионы хлора, не только происходит их равномерная коррозия, но и протекают ее локальные виды (в частности, интенсивные питтинговая, межкристаллитная), в значительной степени изменяющие истинную площадь образцов. В связи с этим оценку скорости коррозии и разрушения образцов Mg-сплавов, имеющих практически одинаковые размеры и форму, проводили по относительному изменению их массы за определенное время: $(\Delta m/m_n) \cdot 100\%$, где m_n — начальная масса образцов. Массу образцов до и после испытания определя-

ли при помощи аналитических весов AND HR-120 (AND, Япония).

Как правило, относительное уменьшение массы образцов из магниевых сплавов более 20 % обуславливает достаточное изменение их формы и/или геометрических размеров (такой пример приведен в следующем разделе), чтобы была нарушена целостность герметизирующего устройства. Для его надежного функционирования выбрано относительное изменение массы образцов, не превышающее 10 %.

Аналогичные испытания проводили и для образцов из магниевых сплавов с покрытиями на основе аморфного оксида кремния, полученными методом плазменно-электролитической обработки (ПЭО).

Метод ПЭО не требует сложного оборудования, предварительной тщательной обработки поверхности изделий из магниевых сплавов и позволяет наносить покрытия с высокой скоростью при низких заданных плотностях переменного тока [7–19]. При этом покрытия различной толщины будут, вероятно, иметь различную открытую пористость, а следовательно, будут обладать различной антикоррозионной способностью. Для осуществления ПЭО использовалась емкостная установка, краткое описание которой дано в [20]. При проведении

ПЭО между электродами пропускали переменный ток с заданной плотностью (4 А/дм^2), обычно применяемой при получении покрытий на магниевых сплавах [8]. Ток был стабилизирован по его средневыпрямленному значению. Для получения покрытий процессы проводили в щелочном ($\text{pH} \approx 12,1$) водном растворе, содержащем 110 г/л технического жидкого стекла ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, плотность $1,45 \text{ г/см}^3$). При его концентрациях более 100 г/л на поверхности вентильных металлов и сплавов на их основе формируются покрытия на основе аморфного диоксида кремния [21, 22]. Измерение pH электролита проводили при помощи прибора «pH 211» (HANNA Instruments, Германия). Толщину покрытий оценивали посредством толщинометра «Fischer Dual Scope FMP10» (Helmut Fischer, Германия), который предварительно калибровали с применением материала подложки и соответствующих эталонов. Выполняли не менее 15 замеров на различных участках покрытия, а затем определяли среднюю толщину и отклонения от нее.

Микроструктуру сплава МЛН в литом и термообработанном состояниях исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) «Zeiss EVO 40» (Carl Zeiss Group, Германия). Элементный состав границ зерен был получен с помощью дисперсионного рентгеновского анализа (EDX) с использованием энергодисперсионного рентгеновского флуоресцентного спектрометра EDX-800HS (Shimadzu, Япония).

Далее в табл. 3 и на рис. 1, 4 приводятся средние значения массы образцов и их относительные изменения после проведения не менее трех экспериментов для каждого сплава и сплава МЛН, прошедшего термическую обработку, с разной толщиной покрытия.

Результаты опытов и их обсуждение

Экспериментально было установлено (табл. 3), что массы образцов из промышленных высокопрочных магниевых сплавов МЛ5 и МЛ6 при длительностях выдержки до 96 ч в 3% -ном водном растворе KCl при температуре $93 \pm 2^\circ \text{C}$ незначительно увеличиваются, а площади их практически не изменяются. Следовательно, их можно рекомендовать для изготовления герметизирующих шаров, которые могут использоваться в нефтяных скважинах в течение длительного времени (не менее 96 ч). Однако эти сплавы нельзя применять, если

требуются быстрое (до 1 ч или нескольких часов) нарушение герметичности устройства и практически полное разрушение шаров за короткий промежуток времени.

Таблица 3

Массы образцов из высокопрочных промышленных магниевых сплавов (МЛ5, МЛ6) и их относительные изменения после различных длительностей выдержек в водном растворе, содержащем 3% KCl, при $t = 93 \pm 2^\circ \text{C}$

Время, ч	МЛ6		МЛ5	
	$m, \text{ г}$	$(\Delta m/m_n) \cdot 100 \%$	$m, \text{ г}$	$(\Delta m/m_n) \cdot 100 \%$
0	21,83		21,53	
1	21,83	0,0	21,58	0,23
2	21,83	0,0	21,58	0,22
4	21,83	0,0	21,58	0,23
6	21,84	0,05	21,58	0,23
8	21,85	0,09	21,58	0,22
24	21,86	0,14	21,58	0,23
48	21,91	0,36	21,58	0,22
72	21,92	0,43	21,58	0,22
96	21,95	0,55	21,58	0,22

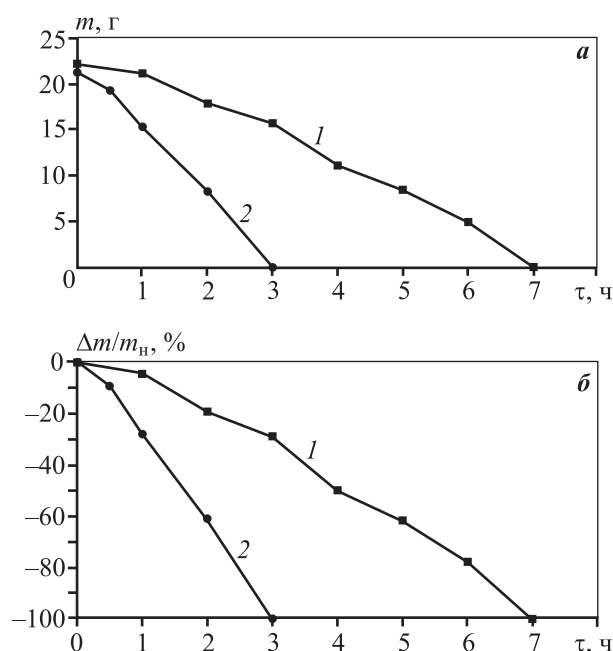


Рис. 1. Масса сплава МЛН (а) в литом состоянии (1) и после ТО (2) и относительное изменение массы после различных длительностей выдержек в водном растворе, содержащем 3% KCl, при $t = 93 \pm 2^\circ \text{C}$ (б)

Вместе с тем скорость растворения магниевого сплава МЛН является очень высокой и увеличивается после его термообработки (рис. 1). Использование шаров из этого сплава, прошедшего термообработку, может позволить разгерметизироваться устройству через 30 мин, а полное их разрушение возможно за 3 ч.

Следует отметить, что скорость коррозии магния возрастает при наличии в нем Fe, Ni, Co, Cu [23]. Так, коррозионная стойкость сплава МЛ5пч (повышенной чистоты) в 3 %-ном растворе NaCl при концентрациях в сплаве 0,0006 % Ni и до 0,05 % Fe в 12 раз выше по сравнению со сплавом МЛ5, содержащим до 0,06 % Fe и 0,01 % Ni. Однако наличие марганца (см. табл. 1) в магневом сплаве,

содержащем железо, даже повышает его стойкость, так как, легируя богатые железом включения, он повышает на них перенапряжения водорода [4, 23]. Вместе с тем авторы [24] предполагают, что марганец обволакивает частицы железа и они перестают выполнять функцию интенсивных локальных катодов.

Выделение никеля или интерметаллидов, его содержащих, по границам зерен может приводить к тому, что они становятся эффективными катодами. Части зерен, прилегающих к границам, или других соединений, расположенных по границам, — аноды; они будут интенсивно растворяться и приводить к последующему разрушению сплава [25]. Кроме того, по аналогии с коррози-

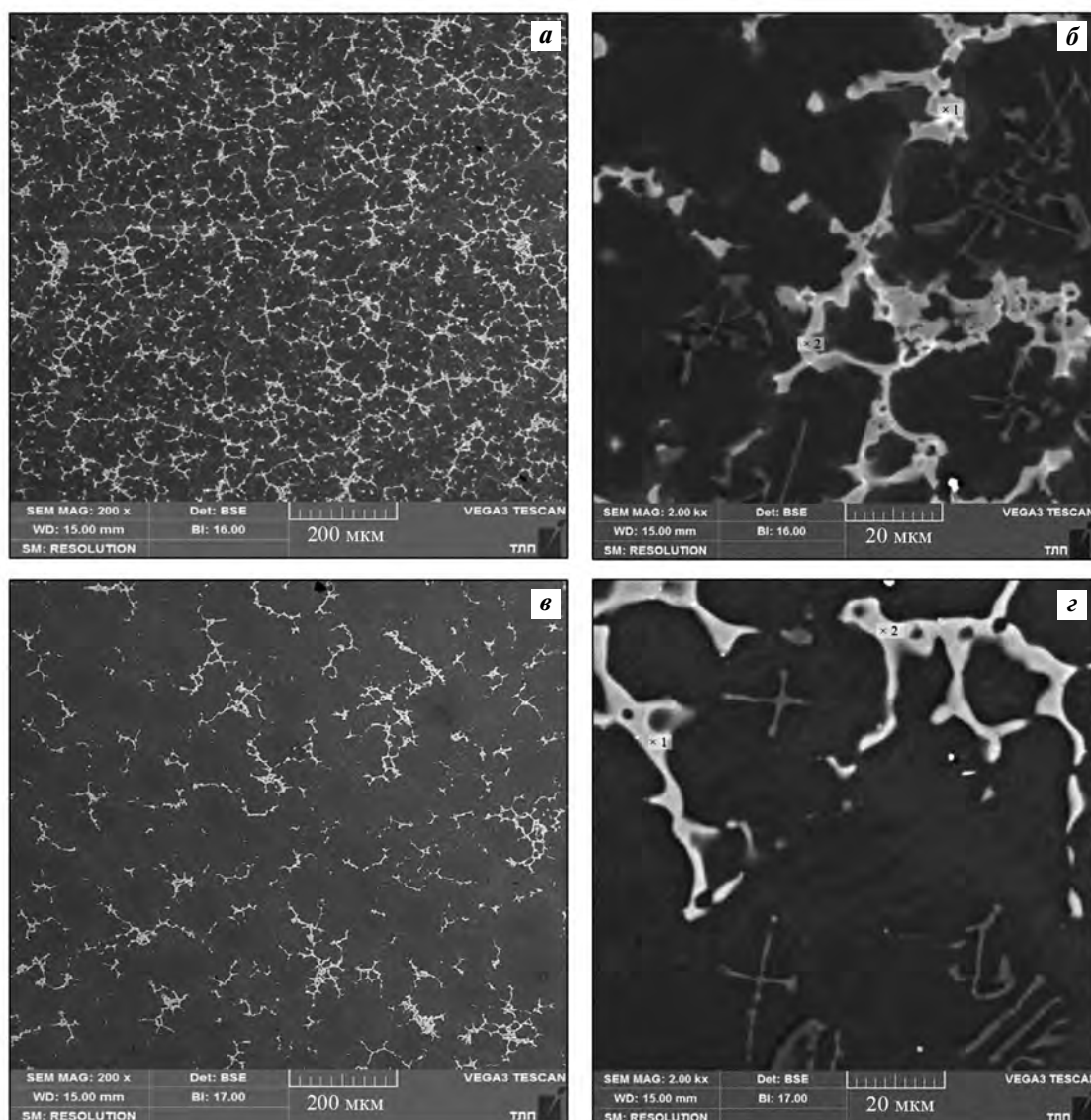


Рис. 2. Микрофотографии (СЭМ) сплава МЛН до (а, б) и после (в, г) термообработки при разном увеличении

Таблица 4
Элементный состав границ зерен сплава МЛН
до (1) и после (2) термообработки

Образец	Элементный состав, мас. %					
	Локальная точка на рис. 2	Mg	Al	Zn	Ni	Si
1	1	35,0	61,1	0,4	3,5	—
	2	37,8	55,6	0,3	6,0	0,3
2	1	36,0	54,2	3,0	6,6	0,2
	2	35,4	54,9	0,2	9,3	0,2

ей CuAl_2 [23], необходимо учитывать, что может происходить саморазрушение интерметаллидов, содержащих никель, под действием собственной их субмикроразногностической гетерогенности (Ni — катод, другой элемент или элементы интерметаллидов — аноды).

Действительно, на присутствие никеля и, что более вероятно, интерметаллидов, его содержащих, расположенных в магниевом сплаве

по границам зерен (рис. 2), указывают данные, представленные в табл. 4. Наличие катодов вызывает интенсивное растворение анодов, расположенных как на границах зерен, так и на прилегающих к ним участках сплава; т.е. протекает не только общая, но и межкристаллитная коррозия. При этом скорость растворения и полного разрушения сплава МЛН в значительной степени возрастает с увеличением содержания никеля и интерметаллидов, его содержащих, на границах зерен и дендритов (см. рис. 2, табл. 4). Повышение содержания никеля на границах зерен происходит после термообработки (табл. 4). Если концентрация Ni в сплаве МЛН составляет $\sim 0,18\%$, то на границах зерен она достигает $6,6\text{--}9,3\%$ (табл. 2, 4).

На рис. 3 показан внешний вид образцов до и после испытаний в термостате при различных выдержках как в литом, так и в ТО состояниях.

После выдержки в течение 2 ч литых образцов из сплава МЛН в водном растворе, содержащем 3% KCl, при $t = 93 \pm 2^\circ\text{C}$ относительное уменьшение их массы достигает 20% , а образцы практически сохраняют геометрические разме-

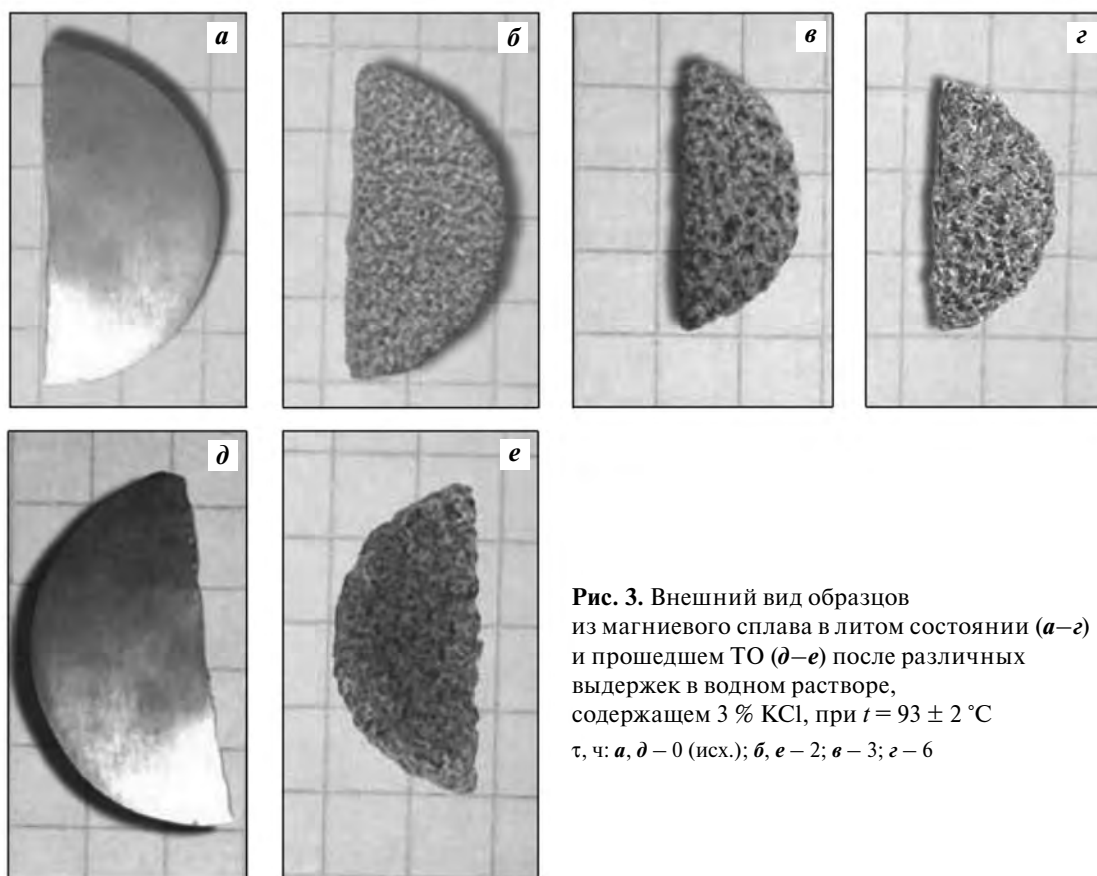


Рис. 3. Внешний вид образцов из магниевого сплава в литом состоянии (а–с) и прошедшем ТО (д–е) после различных выдержек в водном растворе, содержащем 3% KCl, при $t = 93 \pm 2^\circ\text{C}$ т, ч: а, д — 0 (исх.); б, е — 2; в — 3; з — 6

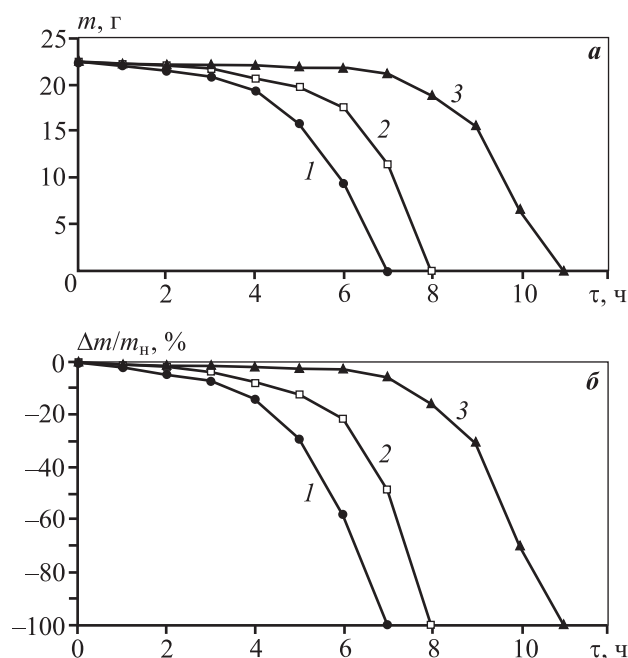


Рис. 4. Изменение массы образцов экспериментального сплава с покрытиями различной толщины (h) и ее относительное изменение при разном времени выдержки в водном растворе, с 3 % KCl при $t = 93 \pm 2^\circ\text{C}$
 h , мкм: $10,5 \pm 1,0$ (1); $19,5 \pm 1,5$ (2); $41,5 \pm 2,0$ (3)

ры. Следовательно, выбранное значение относительного уменьшения массы шаров (10 %, см. методику проведения экспериментов) позволит гарантировать надежность функционирования герметизирующих устройств.

Медь и никель, а скорее всего, интерметаллиды, их содержащие, выделяющиеся в теле зерна, не вызывают интенсивную коррозию и быстрое разрушение магниевых сплавов.

Из приведенных экспериментальных данных следует, что в герметизирующих устройствах в зависимости от длительности их гарантированного функционирования, вероятно, можно использовать следующие магниевые сплавы: МЛ5, МЛ6 — более 96 ч; МЛН (без ТО) — не более 1 ч; МЛН (с ТО) — не более 0,5 ч. Длительность полного растворения этих сплавов значительно больше: МЛ5, МЛ6 — намного больше 96 ч; МЛН (без ТО) — 7 ч; МЛН (с ТО) — 3 ч.

Следует отметить, что для изготовления шаров герметизирующих устройств, функционирующих относительно небольшое время (но более 1 ч), можно не использовать ряд новых разработанных магниевых сплавов. Для эффективного функци-

онирования герметизирующего устройства в течение заданного времени на шары из магниевого сплава МЛН, прошедшего термообработку, следует, очевидно, наносить покрытия, обладающие различной степенью его защиты.

Наиболее эффективно применять с этой целью метод плазменно-электролитической обработки данного магниевого сплава.

Действительно, аморфные покрытия на основе SiO_2 [21, 22], полученные способом ПЭО, в зависимости от их толщины, в различной степени увеличивают продолжительность работы магниевого сплава (до 10 % уменьшения его массы), как и время полного разрушения этого сплава (см. рис. 4). Следовательно, использование покрытий на шарах из магниевого сплава МЛН, подвергнутого термообработке, позволит продлить их работоспособность от 0,5 до 7 ч.

Таким образом применение шаров из сплава МЛН, прошедшего ТО, как с покрытиями, так и без них, обеспечит функционирование герметизирующих устройств в относительно небольшом заданном временном интервале.

Выводы

1. Разработан магниевый сплав с высокой скоростью его растворения и последующего разрушения в водном растворе, содержащем 3 г/л KCl, при температуре $93 \pm 2^\circ\text{C}$. Его состав такой же, как у сплава МЛ6, но содержание никеля в нем не менее чем в 13 раз больше рекомендуемого ГОСТом 2856-79.

2. Установлено, что повышенное содержание никеля в магниевом сплаве типа МЛ6, прошедшем ТО, приводит к его интенсивной межкристаллитной коррозии и быстрому (до 3 ч) разрушению в водном растворе, содержащем 3 % KCl, при $t = 93 \pm 2^\circ\text{C}$.

3. Показан наиболее рациональный путь управления скоростью растворения магниевого сплава. В его основе — получение покрытий различной толщины методом ПЭО.

4. Разработанная технология получения магниевого сплава с покрытиями разной толщины рекомендуется для изготовления растворяющихся с заданной скоростью шаров герметизирующих устройств, используемых при подготовке нефтяных скважин к работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-53-76008).

Литература/References

1. Aviles I., Dardis M., Jacob G. Degradable alternative to risky mill-out operations in plug and perf. In: *SPE/ICoTA Coiled Tubing & Well Intervention Conference & Exhibition* (Woodlands, Texas, USA, 2015). P. 1—10. <https://doi.org/10.2118/173695-MS>.
2. Fripp M., Walton Z. Degradable metal for use in a fully dissolvable frac plug. In: *Offshore technology conference* (Houston, Texas, USA, 2016). P. 1—9. <https://doi.org/10.4043/27187-MS>.
3. Chali E. Corrosion resistance of aluminium and magnesium alloys: understanding, performance and testing. New Jersey: John Wiley and Sons, 2010. DOI:10.1002/9780470531778.
4. Энциклопедия современной техники. Строительство. URL: <http://www.bibliotekar.ru/spravochnik-181-2/145.htm>. Encyclopedia of modern technology. Building. URL: <http://www.biblioteka.ru/spravochnik-181-2/145/htm> (In Russ.).
5. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Материаловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: МИСиС, 2001. Kolachev B.A., Elagin V.I., Livanov V.A. Materials science and thermal processing non-ferrous metals and alloys. Moscow: MISIS, 2001 (In Russ.).
6. Курдюмов А.В., Пикунев М.В., Чурсин В.М., Бибииков Е.Л. Производство отливок из сплавов цветных металлов: Учеб. для вузов. М.: МИСиС, 1996. Kurdyumov A.V., Pikunov M.V., Chursin V.M., Bibikov E.L. Manufacture of castings from non-ferrous alloys. Moscow: MISIS, 1996 (In Russ.).
7. Ракоч А.Г., Дуб А.В., Гладкова А.А. Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая нанотехнология. М.: Старая Басманная, 2012. Rakoch A.G., Dub A.V., Gladkova A.A. Anodizing of light alloys under different electrical modes. Plasma-electrolytic nanotechnology. Moscow: Staraya Basman-naya, 2012 (In Russ.).
8. Снежко Л.А., Руднев В.С. Анодно-искровое оксидирование магния. М.: Техника. ТУМА ГРУПП, 2014. Snezhko L.A., Rudnev V.S. Spark anodizing oxidation of magnesium. Moscow: Tekhnika. TUMA GRUPP, 2014 (In Russ.).
9. El Mahallawy N.A., Shoeib M.A., Abouelenain M.H. AZ91 Magnesium alloys: anodizing of using environmental friendly electrolytes. *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.* 2011. No. 1. P. 62—72. DOI:10.4236/jsemat.2011.12010.
10. Yang Y., Wu H. Effect of current density on corrosion resistance of micro-arc oxide coatings on magnesium alloy. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2010. Vol. 20. P. 688—692. [http://doi.org/10.1016/S1003-6326\(10\)60563-8](http://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60563-8).
11. Arrabal R., Mota J.M., Criado A., Pardo A., Mohedano M., Matykina E. Assessment of duplex coating combining plasma electrolytic oxidation and polymer layer on AZ31 magnesium alloy. *Surf. Coat. Technol.* 2012. Vol. 206. P. 4692—4703. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.091>.
12. Guo H., An M. Effect of surfactants on surface morphology of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation. *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 500. P. 186—189. <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.11.045>.
13. Tang Y., Zhao X., Jiang K., Chen J., Zuo Y. The Influence of duty cycle on the bonding strength of AZ31B magnesium alloy by microarc oxidation treatment. *Surf. Coat. Technol.* 2010. Vol. 205. P. 1789—1792. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.05.016>.
14. Cai Q., Wang L., Wei B. Electrochemical performance of microarc oxidation films formed on AZ91D magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 200. P. 3727—3733. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.05.039>.
15. Wang Y.M., Wang F.H., Xu M.J., Zhao B., Guo L.X., Ouyang J.H. Microstructure and corrosion behavior of coated AZ91 alloy by microarc oxidation for biomedical application. *Appl. Surf. Sci.* 2009. Vol. 255. P. 9124—9131. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.06.116>.
16. Ma Y., Nie X., Northwood D., Hu H. Systematic study of the electrolytic plasma oxidation process on Mg alloy for corrosion protection. *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 494. P. 296—301. <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.156>.
17. Zhang P., Nie X., Hua H., Liu Y. TEM analysis and tribological properties of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on magnesium engine AJ62 alloy. *Surf. Coat. Technol.* 2010. Vol. 205. P. 1508—1514. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.10.015>.
18. Yerokhin A.L., Shatrov A., Samsonov V., Shashkov P., Leyland A., Matthews A. Fatigue properties of Keronite coatings on a magnesium alloy. *Surf. Coat. Technol.* 2004. Vol. 182. P. 78—84. [http://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00877-6](http://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00877-6).

19. *Barbosa D.P., Knornschild G., Strunk H.P.* Electron microscopic studies of anodic oxide films on the AZ91HP alloy. *Mater. Res.* 2003. Vol. 6. P. 103—106. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392003000100018>.
20. *Rakoch A.G., Gladkova A.A., Zayar Linn, Strekalina D.M.* The evidence of cathodic micro-discharges during plasma electrolytic oxidation of light metallic alloys and micro-discharge intensity depending on pH of the electrolyte. *Surf. Coat. Technol.* 2015. Vol. 269. P. 138—144. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.026>.
21. *Хохлов В.В., Ракоч А.Г., Хла Мо, Жаринов П.М., Байтин В.А., Бардин И.В.* Влияние силиката натрия на механизм роста оксидно-керамических покрытий при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов. *Коррозия: материалы, защита*. 2007. No. 1. С. 28—33.
Hohlov V.V., Rakoch A.G., Hla Mo, Zharinov P.M., Bautin V.A., Bardin I.V. Impact of sodium silicate to the ceramic oxide coating growth mechanism at micro-arc oxidation of aluminum alloys. *Korroziya: materialy, zashchita*. 2007. No. 1. P. 28—33 (In Russ.).
22. *Ракоч А.Г., Гладкова А.А., Дуб А.В.* Плазменно-электролитическая обработка алюминиевых и титановых сплавов. М.: Изд. дом МИСиС, 2017.
Rakoch A.G., Gladkova A.A., Dub A.V. Plasma-electrolytic treatment of aluminum and titanium alloys. Moscow: MISIS, 2017 (In Russ.).
23. *Томашов Н.Д., Чернова Г.П.* Теория коррозии и коррозионно-стойкие сплавы: Учеб. пос. для вузов. М.: Металлургия, 1993.
Tomashov N.D., Chernova G.P. Theory of corrosion and corrosion-resistant alloys: A manual for universities. Moscow: Metallurgiya, 1993 (In Russ.).
24. *Uhlig Herbert H., Revie R.* Winston. Corrosion and corrosion control: An introduction to corrosion science and engineering. 4th ed. John Wiley and Sons, Inc., Publ., 2008.
25. *Barchiche C.-E., Rocca E., Juers C., Hazan J., Steinmetz J.* Corrosion resistance of plasma-anodized AZ91D magnesium alloy by electrochemical methods. *Electrochim. Acta*. 2007. Vol. 53. P. 417—425. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.04.030>.