



**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

**MATERIALS AND EQUIPMENT
FOR CORROSION PROTECTION**

doi:10.31615/j.corros.prot.2023.110.4-2

**Электрохимическое поведение и коррозионная стойкость
деформируемых алюминиевых сплавов с декоративными черными
плазменно-электролитическими покрытиями**

А.Г. Ракоч¹, Чан Ван Туан¹, Е.П. Монахова²

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
РФ, 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, стр. 1

²ООО «Центр Сертификации»,
РФ, 107497, г. Москва, ул. Амурская, д. 9/6, стр. 8

e-mail: rakoch@mail.ru

Аннотация. В статье предложен состав электролита, позволяющего получать способом плазменно-электролитического оксидирования черные декоративные покрытия на деформируемых алюминиевых сплавах. Предложены механизмы достижения наиболее высокой антикоррозионной способности относительно тонких покрытий (приблизительно 17 мкм) при относительно небольших (24 ч) выдержках в водном растворе, содержащем хлорид-ионы, а толстых покрытий (48, 82 мкм) – при больших длительностях выдержек в этом растворе.
Ключевые слова: электрохимическое поведение, коррозионные исследования, алюминиевые сплавы, плазменно-электролитические покрытия.

Для цитирования: Ракоч А. Г., Чан В. Т., Монахова Е. П. Электрохимическое поведение и коррозионная стойкость деформируемых алюминиевых сплавов с декоративными черными плазменно-электролитическими покрытиями // Практика противокоррозионной защиты. – 2023. – Т. 28, № 4. – С. 18-21. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.110.4-2

Статья получена 20.04.2023, опубликована 01.09.2023.

**Electrochemical behavior and corrosion resistance
of wrought aluminum alloys with decorative black
plasma-electrolytic coatings of silicon-on-sapphire chip substrates**

A.G. Rakoch¹, Van Tuan Tran¹, E.P. Monakhova²

¹University of Science and Technology «MISIS»,
b. 1, 4, Leninsky av., Moscow, 119049, Russian Federation

²LLC «Certification Authority»,
b. 8, 9/6, Amurskaya st., Moscow, 107497, Russian Federation

e-mail: rakoch@mail.ru

Abstract. In this article, a electrolyte composition for obtaining black decorative coatings on wrought aluminum alloys by plasma-electrolytic oxidation is proposed. The mechanisms of the highest anticorrosion ability of relatively thin coatings (approximately 17 μm) at relatively short (24 h) exposures in an aqueous solution containing chloride ions, and thick coatings (48, 82 μm) - at long exposure times in this solution, are proposed.
Keywords: electrochemical, corrosion studies, aluminum alloys, plasma-electrolytic coatings.

For citation: Rakoch, A. G., Tran, Van Tuan, & Monakhova, E. P. (2023). Electrochemical behavior and corrosion resistance of wrought aluminum alloys with decorative black plasma-electrolytic coatings. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 28(4), 18-21. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.110.4-2

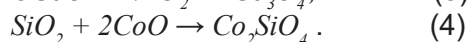
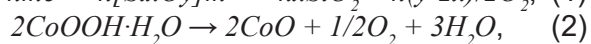
Received April 20, 2023. Published September 01, 2023.

Введение

В настоящее время перспективным получением антикоррозионных износостойких декоративных, в том числе черных, покры-

тий на изделиях из алюминиевых сплавов является плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) [1-3]. В разработанном составе экологически чистого водного

раствора, содержащего 3 г/л NaOH , 7 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 1,5 г/л $\text{CoOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, были получены черные покрытия, у которых при больших толщинах (приблизительно 48 мкм и более) проявляется синий оттенок [4]. При протекании процессов ПЭО реализуются процессы: окисление металлической основы (основной механизм роста покрытий), электролиз, электрофорез, плазменно-термохимическая обработка участков электролита и покрытий, расположенных над плазменными микроразрядами и вблизи них, т.е. протекают и реакции:



Однако не установлена оптимальная толщина декоративных черных покрытий, которая обеспечивает высокую антикоррозионную способность систем «алюминиевый сплав – покрытие» при длительной выдержки в электролитах, в частности, в водных растворах, содержащих хлорид-ионы. Оценка коррозионной стойкости этих систем только по полученным поляризационным кривым может привести к некорректному выводу.

Целью данной работы являлось оценка антикоррозионной способности черных плазменно-электролитических (ПЭ) покрытий различной толщины, полученных на алюминиевых сплавах Д16Т, В95Т1, АМг6М при различных выдержках в водном растворе, содержащем 0,5% NaCl .

Основная часть

Из микрофотографий шлифов покрытий следовало, что количество пор, в том числе продольных пустот, в черных ПЭ покрытиях уменьшается с их толщиной. Для примера на *рис. 1* приведены микрофотографии шлифов ПЭ покрытий различной толщины, полученных на сплаве Д16Т.

Однако наименьшие анодные и катодные токи на поляризационных кривых (например, *рис. 2a*), наибольшие значения электрохимических импедансов (например, *рис. 2b*) при небольших (до 24 ч) выдержках в водном растворе, содержащем хлорид-ионы – у относительно тонких (приблизительно 17 мкм) черных ПЭ покрытий по сравнению с этой способностью у значительно более толстых (до 82 мкм) ПЭ покрытий. Количество пор во внутреннем слое ПЭ покрытий уменьшается не только с увеличением их толщины, но и с их перекрытием какими-либо соединениями, в частности, Co_2SiO_4 . Это перекрытие поперечных пор, контактирующих с пустотами, разделяющими внутренние и внешние слои в черных покрытиях, средняя толщина которых приблизительно 17 мкм, наибольшая. Под воздействием анодных микроразрядов, функционирующих во внутренних слоях покрытия, происходит оплавление этих соединений, а следовательно, и перекрытие участков поперечных пор, расположенных над и под пустотами. О вероятности образования соединений, содержащих кремний и кобальт, в частности, ортосиликата кобальта в покрытиях на границе пустот в поперечных порах свидетельствуют данные микро-рентгеноспектрального анализа.

Вместе с тем, образующиеся вторичные

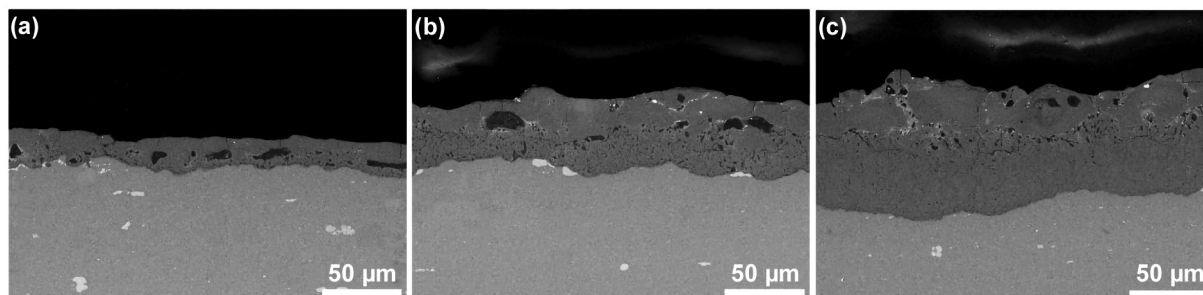


Рис. 1. Микрофотографии поперечных шлифов черных ПЭ покрытий, полученных на сплаве Д16Т, средняя толщина которых приблизительно: 17 (a), 48 (b), 82 (c) мкм

Fig. 1. Micrographs of transverse sections of black PE coatings obtained on the D16T alloy, the average thickness of which is approximately: 17 (a), 48 (b), 82 (c) μm

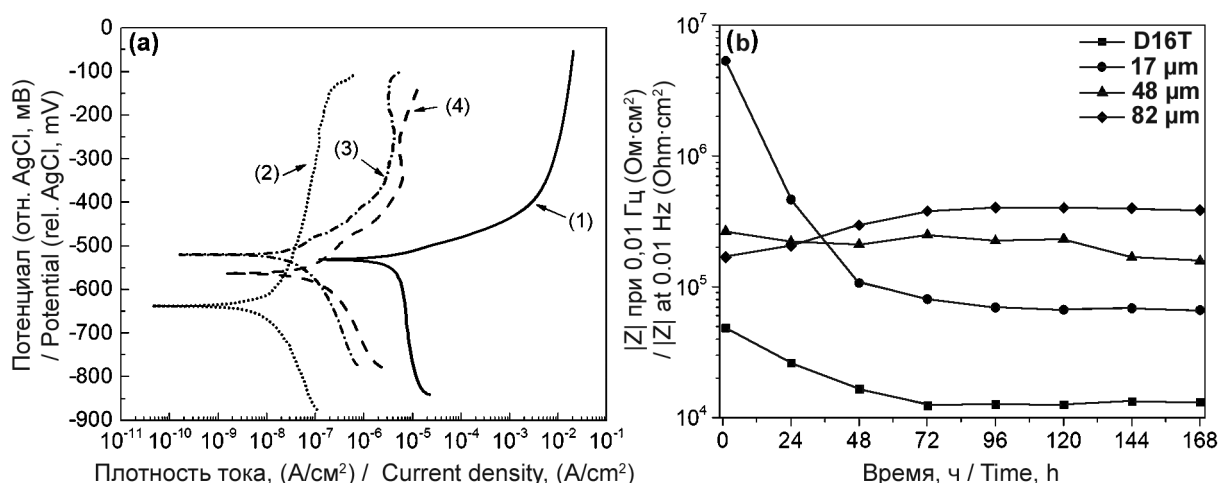


Рис. 2. Поляризационные кривые (а) и зависимости изменения значений модуля импеданса ($|Z|$) при частоте 0,01 Гц для образцов из сплава Д16Т без покрытия (1) и с черными ПЭ покрытиями от длительности выдержки в 0,5% растворе $NaCl$ (b); средние толщины покрытий приблизительно: 17 (2); 48 (3); 82 (4) мкм

Fig. 2. Polarization curves (a) and dependences of the change in the values of the impedance modulus ($|Z|$) at a frequency of 0.01 Hz for samples from the D16T alloy without coating (1) and with black PE coatings on the exposure time in 0,5% $NaCl$ solution (b); average coating thicknesses approximately: 17 (2); 48 (3); 82 (4) μm

продукты коррозии при длительном нахождении деформируемых сплавов с черными покрытиями, средняя толщина которых приблизительно 17 мкм, в 0,5% растворе $NaCl$ не могут заполнить крупные, практически продольные, пустоты. Вследствие этого, в небольшом количестве не перекрытых ортосиликатом кобальта поперечных пор, соединенных с пустотами, не формируются относительно плотные образования из вторичных продуктов коррозии. Интенсифицируется протекание коррозии под покрытиями. На последнее указало значительное снижение значений модуля импеданса после 24 ч выдержки в водном растворе, содержащем хлорид-ионы. Вероятно, причиной большой антикоррозионной способности толстых черных покрытий (толщина приблизительно 82 мкм), полученных после ПЭО деформированных алюминиевых сплавов, после длительной (168 ч) выдержки в водном растворе, содержащем хлорид-ионы, и в камере солевого тумана (выдержка 336 ч), является заполнение микропор с небольшими поперечными сечениями, возможно, и нанопор в покрытиях вторичными продуктами коррозии. Эти продукты коррозии образуются после пробоев

участков пассивных слоев, расположенных на дне поперечных пор в ПЭ покрытиях.

Закключение

Установлен состав экологически чистого водного раствора, позволяющего получать черные ПЭ покрытия на деформируемых сплавах Д16Т, АМг6М, В95Т1.

После электрохимических испытаний установлено, что при относительно небольших длительностях (до 24 ч) в 0,5% растворе $NaCl$ наибольшей антикоррозионной способностью обладают относительно тонкие (приблизительно 17 мкм) черные ПЭ покрытия по сравнению с толстыми (до 82 мкм) ПЭ покрытиями. Однако при больших длительностях выдержки в этом водном растворе наибольшей защитной способностью обладают значительно более толстые, чем 17 мкм, черные ПЭ покрытия. При этом защитная способность этих покрытий возрастает с увеличением их толщины. Предложены наиболее вероятные механизмы зависимостей антикоррозионной способности черных ПЭ покрытий от их толщины и длительности выдержек в водном растворе, содержащем хлорид-ионы.



Литература

1. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Сергиенко В.И. Композиционные многофункциональные покрытия на металлах и сплавах, формируемые плазменным электролитическим оксидированием. – Владивосток: Дальнаука, 2013. – 460 с.
2. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А. В. [и др.]. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. Т. 2. – М.: Техносфера, 2011. – 511 с.
3. Ракоч А.Г., Гладкова А.А., Дуб А.В. Плазменно-электролитическая обработка алюминиевых и титановых сплавов. – Москва: Издательский Дом МИСИС, 2017. – 159 с.
4. Rakoch A.G., Tran Van Tuan, Monakhova E.P. Studies on the effect of the composition of wrought alloys (D16, AMg6 and V95) on the formation kinetics, structure, and electrochemical behavior of black plasma-electrolytic coatings // *International Journal of*

Corrosion and Scale Inhibition. – 2022. – V. 11, № 4. – P. 1763-1786.

References

1. Gnedenkov, S. V., Sinebryukhov, S. L., & Sergienko, V. I. (2013). *Composite multifunctional coatings on metals and alloys formed by plasma electrolytic oxidation*. Vladivostok: Dalnauka.
2. Suminov, I. V., Belkin, P. N., Epelfeld, A. V. [and etc.] (2011). *Plasma-electrolytic modification of the surface of metals and alloys*. V. 2. Moscow: Technosfera.
3. Rakoch, A. G., Gladkova, A. A., & Dub, A. V. (2017). *Plasma-electrolytic treatment of aluminum and titanium alloys*. Moscow: MISIS Publishing House.
4. Rakoch, A. G., Tran, Van Tuan, & Monakhova, E. P. (2022). Studies on the effect of the composition of wrought alloys (D16, AMg6 and V95) on the formation kinetics, structure, and electrochemical behavior of black plasma-electrolytic coatings. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 11(4), 1763-1786.

Информация об авторах

Ракоч Александр Григорьевич, д.х.н., профессор, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», г. Москва, Российская Федерация

Чан Ван Туан, аспирант, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», г. Москва, Российская Федерация

Монахова Евгения Петровна, к.т.н., главный специалист по коррозионной защите, ООО «Центр Сертификации», г. Москва, Российская Федерация

Information about authors

Alexander G. Rakoch, Doctor of Chemistry, Professor, National Research Technological University «MISIS», Moscow, Russian Federation

Van Tuan Chan, postgraduate student, National Research Technological University «MISIS», Moscow, Russian Federation

Evgenia P. Monakhova, Ph.D. in Technical Sciences, Chief Specialist in Corrosion Protection, Certification Center LLC, Moscow, Russian Federation