

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Чан Ван Туан

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ
ДЕФОРМИРУЕМЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ДЕКОРАТИВНЫМИ ЧЕРНЫМИ
ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМИ ПОКРЫТИЯМИ

Специальность 2.6.9 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор А.Г. Ракоч

Москва 2023

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Деформируемые алюминиевые сплавы находят широкое применение в различных областях промышленности после получения на их поверхности защитных декоративных покрытий. Необходимость получения на деформируемых алюминиевых сплавах таких покрытий обусловлена низкой или недостаточной коррозионной стойкостью изделий из этих сплавов в большом ряде сред, в том числе, в водных средах, содержащих хлор-ионы, и приданием им требуемого цвета, в частности, черного. Черный цвет является необходимым при получении широкого ряда корпусов различных приборов, спортивного оружия, инвентаря, медицинских и других изделий из деформируемых алюминиевых сплавов. Кроме того, их применяют в аэрокосмической и электронной промышленности, так как они обладают высокой степенью поглощения света, ультрафиолета, инфракрасного излучения, интенсивным рассеиванием тепла.

В большинстве случаев изделия из алюминиевых сплавов подвергают предварительным тщательным поверхностным обработкам, включающим промывки водой, обезжиривание, травление, осветление, а затем их анодируют и ингибируют или наносят лакокрасочные покрытия, придавая им требуемый цвет и повышенную коррозионную стойкость.

Применение способов плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) позволяет избежать многочисленных операций тщательной предварительной подготовки поверхности перед основными операциями получения на их поверхности защитных декоративных покрытий, в том числе под их окраску. Это обусловлено высокой температурой анодных плазменных микрозарядов, «перемещающихся» по поверхности рабочего электрода, и с введением в состав электролита специальных компонентов. Этот метод ряд российских исследователей называют микродуговым оксидированием или анодно-искровым оксидированием, другие исследователи, в основном зарубежные, – плазменно-электролитическим оксидированием.

Вместе с тем рост плазменно-электролитических (ПЭ) покрытий при функционировании в системах «поверхностный слой металлической основы – пористое покрытие» анодных плазменных микрозарядов происходит не только из-за окисления вентильных металлов и сплавов на их основе, но и вследствие электролиза анионов и/или полианионов, а также электрофореза диполей, реализующихся под действием высокой напряженности электрического поля. Кроме того, протекает и плазменно-термохимическая обработка водного раствора, приводящая к образованию соединений на поверхности покрытий. Следовательно, покрытия растут и из соединений (в большинстве случаев оксидов), которые образуются из специально введенных в электролит компонентов.

Именно возможность образования соединений из компонентов электролита, их взаимодействие с оксидами, получаемыми вследствие окисления металлической основы при

функционировании плазменных микрозарядов в системе «поверхностный слой металлической основы – покрытие», позволит получать широко востребованные в промышленности антикоррозионные твердые с различным цветом, в том числе черным, декоративные ПЭ покрытия на алюминиевых сплавах.

Степень разработанности вопроса

Во многих работах описаны способы получения черных покрытий при ПЭО алюминиевых сплавов. Однако они обладают рядом недостатков. В одних работах предлагаются сложные составы электролитов, которые в рамках серийного получения на алюминиевых сплавах черных покрытий трудно корректировать. Они не обеспечивают стабильность технологических процессов и качества получаемых покрытий. В других работах применяли экологически грязные электролиты, содержащие токсичные соединения, в частности, ванадаты, бихроматы, ферроцианиды, молибдаты щелочных металлов или проводят процессы ПЭО в несколько стадий, применяя различные электролиты в каждой стадии. При этом декоративные черные покрытия на алюминиевых сплавах, полученные по приведенным в научной литературе технологическим режимам, имеют невысокую антикоррозионную способность.

Вместе с тем сотрудниками НИТУ МИСИС был разработан технологический режим, позволяющий получать износостойкие черные плазменно-электролитические (ПЭ) покрытия на сплаве Д16. При этом обязательно в щелочно-силикатный водный раствор вводили оксид ванадия (V_2O_5), который чрезвычайно токсичен (первый класс опасности). Кроме того, не был разработан способ получения относительно тонких (менее 60 мкм) черных ПЭ покрытий на сплаве Д16. Они не провели электрохимические испытания сплава Д16 без покрытий и с декоративными ПЭ покрытиями. «Высокая антикоррозионная способность покрытий толщиной не менее 60 мкм» была ими оценена по изменению внешнего вида покрытий. Вместе с тем только совокупность исследований электрохимического и коррозионного поведения алюминиевого сплава без покрытий и с декоративными ПЭ покрытиями может дать объективную оценку антикоррозионной способности последних.

К сожалению, до настоящего времени не установлен наиболее вероятный механизм образования внутреннего антикоррозионного слоя ПЭ покрытий и закрытия пустот, которые первоначально образуются между внутренним и внешним слоями ПЭ покрытий, и не установлены причины зависимости микростроения, фазового состава, защитной способности декоративных ПЭ покрытий при нахождении образцов в водных растворах, содержащих хлор-ионы, от природы и концентрации основных легирующих элементов в деформируемых алюминиевых сплавах.

Цель работы – разработать экологически чистый состав электролита для получения на деформируемых сплавах Д16Т, В95Т1, АМг6М антикоррозионных декоративных черных

двухслойных ПЭ покрытий, а также модельные представления их формирования, и установить наиболее вероятные причины зависимости микростроения, фазового состава, защитной способности черных ПЭ покрытий при нахождении образцов в растворе, содержащем хлор-ионы, от природы и концентрации легирующих элементов в деформируемых алюминиевых сплавах. Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

1) устанавливали состав водного раствора для получения черных ПЭ покрытий различной толщины на сплаве Д16Т;

2) определяли цвета и оттенки ПЭ покрытий различной толщины после их получения в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 5 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, до и после введения в него 1,5 г/л $\text{CoOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$;

3) исследовали строение, фазовый и элементный состав ПЭ покрытий различной толщины, полученных на сплаве Д16Т в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 5 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, до и после введения в него 1,5 г/л $\text{CoOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$;

4) разрабатывали модельные представления формирования двухслойных, в том числе черных, ПЭ покрытий на сплаве Д16Т;

5) проводили электрохимические исследования для установления влияния толщины ПЭ покрытий и введенного $\text{CoOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в водный раствор, содержащий 3 г/л NaOH, 5 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, на их защитные свойства;

6) устанавливали зависимости антикоррозионной способности ПЭ покрытий различной толщины, в том числе черных, от длительности нахождения в водной среде, содержащей хлор-ионы;

7) разрабатывали эквивалентную электрическую схему после получения данных при использовании метода электрохимического импеданса для черных покрытий, сформированных на сплаве Д16Т;

8) устанавливали применимость разработанного технологического режима получения черных покрытий после ПЭО сплава Д16Т для формирования практически аналогичных по цвету покрытий этим методом на других деформируемых сплавах: В95Т1, АМг6М;

9) сравнивали кинетики роста толщин ПЭ покрытий и напряжений при проведении процессов ПЭО, строения черных покрытий, сформированных на различных деформируемых сплавах;

10) оценивали применимость модельных представлений, разработанных после исследования формирования и строения черных ПЭ покрытий различной толщины на сплаве Д16Т, для их образования на деформируемых алюминиевых сплавах В95Т1 и АМг6М;

11) выявляли наиболее вероятные причины зависимостей фазового состава, микростроения, микротвердости, антикоррозионной способности внутренних слоев черных ПЭ

покрытий от природы и концентрации легирующих элементов в деформируемых алюминиевых сплавах.

Научная новизна работы

1. Разработаны модельные представления образования внутренних рабочих слоев в двухслойных ПЭ покрытиях и закрытия продольных пустот с увеличением толщины покрытий. Продольные пустоты первоначально образовались между металлической основой и покрытиями, а затем между внутренними и внешними их слоями вследствие повышения температуры и рН электролита в их сквозных порах. Если рост толщины ПЭ покрытий происходит вследствие реализации анодных плазменных микрозарядов в их поперечных порах, пронизывающих всю их толщину, то образование и дальнейший рост их внутренних слоев происходит вследствие: а) реализации микрозарядов в порах под внешними слоями покрытий, в том числе в порах, над которыми располагаются продольные пустоты; б) диффузии и конвективного переноса алюминия через расплавленные локальные участки внутреннего слоя покрытия в местах, где функционировали микрозаряды и прилегающих к ним. С увеличением энергии, выделяемой в микрозарядах, что реализуется с увеличением доли закрытых поперечных пор с возрастанием длительности протекания процессов ПЭО, происходит интенсивный рост внутренних слоев, и практически закрываются продольные пустоты.

2. Установлен основной механизм роста двухслойных ПЭ покрытий при небольшой концентрации $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (5 г/л) в щелочном электролите (рН $\approx 12,6$). Формирование как внешних, так и внутренних слоев при ПЭО деформируемых алюминиевых сплавов протекает в основном по механизму окисления металлической основы. Черный цвет ПЭ покрытий обусловлен небольшой концентрацией в них оксидов, содержащих кобальт, вследствие электрофореза гидроксида этого металла, введенного в электролит, и плазменно-электрохимического преобразования его слоя, расположенного вблизи рабочего электрода при протекании тока в анодный «полупериод».

3. Предложены механизмы: а) более высокой антикоррозионной способности черных ПЭ покрытий со средней толщиной приблизительно 17 мкм, чем у значительно более толстых ПЭ покрытий, сформированных на деформируемых сплавах (Д16Т, В95Т1) и практически независимости этой способности у черных покрытий от их толщины, сформированных на сплаве АМг6М, при небольших (до 24 ч) длительностях выдержки в 0,5 % водном растворе NaCl. Большей антикоррозионной способности у толстых ПЭ покрытий, в том числе черных, чем у относительно тонких при длительной (не менее 168 ч) выдержке в этом водном растворе; б) влияния основных легирующих элементов в деформируемых сплавах на микростроение, состав, микротвердость и антикоррозионную способность черных ПЭ покрытий.

Практическая значимость работы

Установлен экологически чистый состав водного раствора (3 г/л NaOH, 5 г/л $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,9\text{SiO}_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 1,5 г/л $\text{CoOON}\cdot \text{H}_2\text{O}$), позволяющий получать декоративные черные покрытия на деформируемых сплавах: Д16Т, В95Т1, АМг6М. При средних толщинах черных ПЭ покрытий приблизительно 82 мкм внутренние слои имеют высокие микротвердость, а, следовательно, износостойкость, адгезию к металлической основе, и обеспечивают высокую коррозионную стойкость алюминиевых сплавов при длительных выдержках в жидких средах, содержащих хлор-ионы, от коррозии. Основные результаты диссертационной работы были: 1) включены в научные статьи и отчеты при выполнении гранта РФФИ (проект № 18-53-76008) в рамках проекта АСТICOAT (Era.Net RUS Plus Call 2017, проект 477); 2) использованы в учебных курсах для магистрантов при чтении лекций: «Модификация поверхности конструкционных сплавов для создания материалов нового поколения»; «Защитные покрытия на металлопродукции».

Методология и методы исследования

Только понимание механизмов образования покрытий при ПЭО деформируемых алюминиевых сплавов позволяет разрабатывать состав экологически чистого электролита для получения черных антикоррозионных покрытий на этих сплавах. В связи с этим первоначально исследовали строение и состав, антикоррозионную способность ПЭ покрытий, образованных на сплаве Д16Т, который имеет очень низкую коррозионную стойкость, в том числе в нейтральных водных средах, содержащих хлор-ионы. При помощи электрохимических исследований было установлено, что ПЭО сплава Д16Т в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 5 г/л $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,9\text{SiO}_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$, значительно увеличивает его коррозионную стойкость. На основе полученных результатов были разработаны модельные представления: а) формирования двухслойных ПЭ покрытий на сплаве Д16Т; б) зависимости антикоррозионной способности покрытий от их толщины и длительности выдержки в водных средах, содержащих хлор-ионы. Разработанный состав водного раствора (3 г/л NaOH, 5 г/л $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,9\text{SiO}_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 1,5 г/л $\text{CoOON}\cdot \text{H}_2\text{O}$) для образования черных ПЭ покрытий на сплаве Д16Т позволил получать черные декоративные покрытия и на других деформируемых алюминиевых сплавах: В95Т1, АМг6М. При этом созданные модельные представления оказались корректны для объяснения формирования на деформируемых сплавах ПЭ покрытий, зависимостей их антикоррозионной способности от толщины и длительности выдержки в водных средах, содержащих хлор-ионы. При проведении работы были использованы емкостная лабораторная установка, следующие приборы и методы исследования строения, состава и свойств ПЭ покрытий: спектрофотометрия, рентгенофазовый анализ, рентгеновский фотоэлектронный анализ, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ, потенциодинамический метод и электрохимическая

импедансная спектроскопия, толщиномер Dualscope FMP20, микротвердомер Buehler Micromet 5101, адгезиметр Elcometer 510.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Состав электролита, позволяющий получать на деформируемых сплавах черные антикоррозионные покрытия с твердыми внутренними слоями и высокой их адгезией к металлическим основам.

2. Модельные представления роста двухслойных, в том числе черных, покрытий при ПЭО деформируемых алюминиевых сплавов. В них обосновано, что формирование внешних слоев покрытий происходит при реализации микроразрядов, пронизывающих всю толщину покрытий, а внутренних и при их функционировании под внешними слоями.

3. Механизмы наиболее высокой антикоррозионной способности относительно тонких (менее 20 мкм) черных ПЭ покрытий при небольших выдержках (до 24 ч) в 0,5 % водном растворе NaCl и большей коррозионной стойкости этих сплавов после получения на их поверхности толстых (приблизительно 82 мкм) черных ПЭ покрытий при длительных выдержках в этом растворе.

4. Наиболее вероятные причины зависимостей фазового состава, микростроения, микротвердости и антикоррозионной способности внутренних слоев черных ПЭ покрытий от природы и концентрации легирующих элементов в деформируемых алюминиевых сплавах.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов этой работы несомненна, так как при ее выполнении использован комплекс методов исследования, включающих современное оборудование. Экспериментальные результаты многократно воспроизводились и они не противоречат данным других исследователей по кинетике роста толщины ПЭ покрытий на алюминиевых сплавах. Материалы диссертации были апробированы на международных конференциях: IX International Scientific Conference “ACTUAL PROBLEMS OF SOLID STATE PHYSICS” (APSSP-2021), Minsk, 22 – 26 November 2021, International conference “Materials science of the future: research, development, scientific training” (MSF 2022), Lobachevsky University, Nizhny Novgorod, 5-7 April 2022, XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера «Химия и химическая технология в XXI веке» (ХХТ-2022), ТПУ, Томск, 16-19 мая 2022 г., IX Международная молодежная научная конференция, посвященная 100-летию со дня рождения профессора С. П. Распопина «ФИЗИКА. ТЕХНОЛОГИИ. ИННОВАЦИИ.» (ФТИ-2022), УрФУ, Екатеринбург, 16-20 мая 2022 г. По результатам диссертационной работы опубликованы: 1) в журналах, входящих в базы данных Scopus, Web of Science 3 статьи; 2) 4 тезиса докладов; получено НОУ-ХАУ.

Объем и структура диссертации

В диссертации приведены введение, 3 части, 8 глав, выводы, список цитируемых источников из 149 наименований. Она изложена на 118 страницах, содержит 10 таблиц и 48 рисунков.

Личный вклад автора

После критического анализа литературных данных по механизмам ПЭ титановых (ВТ6, ВТ1-0), магниевого (МЛ5) и алюминиевого (Д16) сплавов, способов получения черных ПЭ покрытий на алюминиевых сплавах, участвовал в постановке цели исследования, провел основные эксперименты, разработал экологически чистый состав электролита, позволяющий получать черные антикоррозионные покрытия на деформируемых алюминиевых сплавах, принял активное участие в создании модельных представлений: а) формирования двухслойных ПЭ покрытий на этих сплавах; б) зависимости антикоррозионной способности ПЭ покрытий от их толщины и длительностей выдержек в водных средах, содержащих хлор-ионы, участвовал в написании 3 статей, 4 тезисов и НОУ-ХАУ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведены цель и задачи исследования, обоснованы необходимости усовершенствования модельных представлений ПЭ деформированных алюминиевых сплавов и разработки экологически чистого электролита для получения антикоррозионных твердых черных покрытий на этих сплавах, что указывает на большую актуальность диссертационной работы.

В первой главе: 1) приведены три наиболее вероятных механизма роста ПЭ покрытий на титановых, алюминиевых и магниевых сплавах и описаны два основных механизма их роста на алюминиевых сплавах. При этом указано, что отсутствуют модельные представления формирования двухслойных покрытий на алюминиевых сплавах; 2) приведены опубликованные способы получения черных ПЭ покрытий на алюминиевых сплавах и указаны их недостатки.

Во второй главе приведены: 1) химический состав высокопрочных алюминиевых сплавов Д16Т, В95Т1, АМг6М; 2) размеры образцов; 3) щелочные (3 г/л NaOH) водные растворы, содержащие небольшие концентрации технического жидкого стекла ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), для получения ПЭ покрытий в основном из Al_2O_3 , и от 1 до 1,5 г/л $\text{CoOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, вводимого в электролит для придания покрытиям различного, в том числе черного цвета; 4) стандартная лабораторная емкостная установка; 5) заданная плотность переменного тока (15 А/дм²) при проведении процессов ПЭО; 6) механизмы самопроизвольного перехода «симметричных» в асимметричные напряжения и реализации локального катода над парогазовой фазой при проведении процессов ПЭО.

В третьей главе описаны методики: оценки средних толщин ПЭ покрытий после их измерений при помощи толщиномера ISOSCOPE FMP10 (HELMUT FISHER); приготовления поперечных шлифов из сплавов с ПЭ покрытиями; определения фазового состава ПЭ покрытий, полученных на сплаве Д16Т при помощи дифрактометра Bruker D8 Advance X-ray (Karlsruhe, Germany), и полученных черных ПЭ покрытий на сплавах В95Т1 и АМг6М с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV при использовании монохроматизированного $\text{Cu K}\alpha$ -излучения, синхротрона PETRA III (DESY, Гамбург, Германия) (высокоэнергетический рентгенодифракционный анализ), рентгенофотоэлектронного анализа с поверхности черного ПЭ покрытия, средняя толщина которого приблизительно 82 мкм, при помощи прибора KRATOS AXIS Ultra DLD (Kratos Analytical, Манчестер), оснащенного монохроматическим анодом $\text{Al K}\alpha$; получения микрофотографии поперечных шлифов покрытий при помощи сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA3 S; оценки распределения элементов по поверхности покрытий и на различных участках их толщины при помощи указанного выше микроскопа и приставки EDX; определения цвета покрытий с помощью светометра spectro2guide 45/0 (BYK-Gardner, США) с использованием стандартного источника света D65, который выражает цвет в цветовом пространстве $L^*a^*b^*$; коррозионных испытаний в камере соляного тумана модели SST-9MS (Terchy Environmental Technology, Тайвань) в соответствии с требованиями ГОСТ 9.308-85; электрохимических испытаний – при помощи потенциостатов Gamry Interface 1000 (Gamry, Warminster, USA) и потенциостата IPC-Pro 3A (Вольта, Россия). Устанавливали значения стационарных потенциалов, получали поляризационные кривые, электрохимические импедансы при нахождении сплава Д16Т как без покрытия, так и с ПЭ покрытиями, сплавов АМг6М, В95Т1 без покрытий и с черными ПЭ покрытиями в 0,5 % водном растворе NaCl. Измерение электрохимических импедансов при различных длительностях выдержки в этом электролите (до 168 ч) проводили при значениях стационарных потенциалов в диапазоне частот от 0,01 Гц до 1 МГц, используя возмущающий сигнал синусоидальной формы с амплитудой 10 мВ. После получения экспериментальных данных методом электрохимического импеданса для системы «электролит - черное покрытие на сплаве Д16Т» строили эквивалентную электрическую схему и проводили подгонку значений ее электрических элементов, используя программу ZView; измерения микротвердости внутренних слоев ПЭ покрытий проводили с помощью аналогового микротвердомера MicroMet 5101 (Buehler) с алмазным индентором (100 г, выдержка 10 сек); оценки адгезии внешних слоев ПЭ покрытий к внутренним и последним к алюминиевым сплавам определяли, используя клей Araldite Standard 2K, прочность которого не менее 52 МПа, и гидравлический автоматический адгезиметр Elcometer 510.

В четвертой главе приведен разработанный состав водного раствора (3 г/л NaOH, 5 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 1,5 г/л $\text{CoOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$), позволяющий получать черные покрытия на сплаве

Д16Т. Без введения в этот раствор гидроксида кобальта цвет покрытий после ПЭО сплава Д16Т с увеличением их толщины изменяется от светлого (17 мкм) до темного (48 мкм) серо – коричневого, а затем (82 мкм) становится неявно бело-коричневым (рисунок 1).

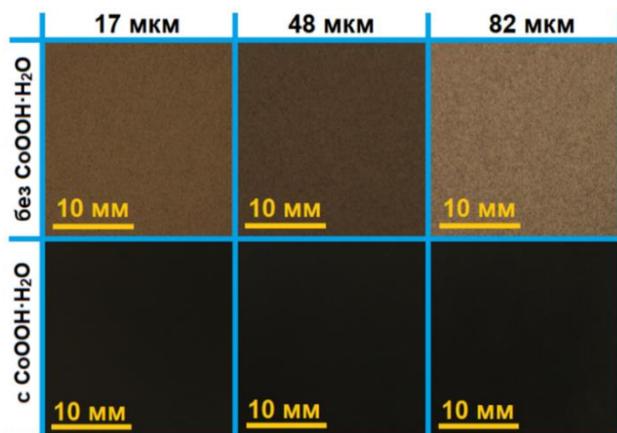


Рисунок 1 – Внешний вид покрытий, полученных методом ПЭО на сплаве Д16Т в щелочно-силикатном электролите до и после введения в него 1,5 г/л $\text{CoOOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$

С увеличением толщины черных ПЭ покрытий изменяется только их оттенок. Чем толще черное покрытие, тем в большей степени проявляется синий оттенок.

В пятой главе приведено строение ПЭ покрытий, сформированных на сплаве Д16Т. Из микрофотографий (рисунок 2) следует, что ПЭ покрытия, в том числе черные, являются двухслойными и до средней их толщины приблизительно 82 мкм, между слоями имеются пустоты.

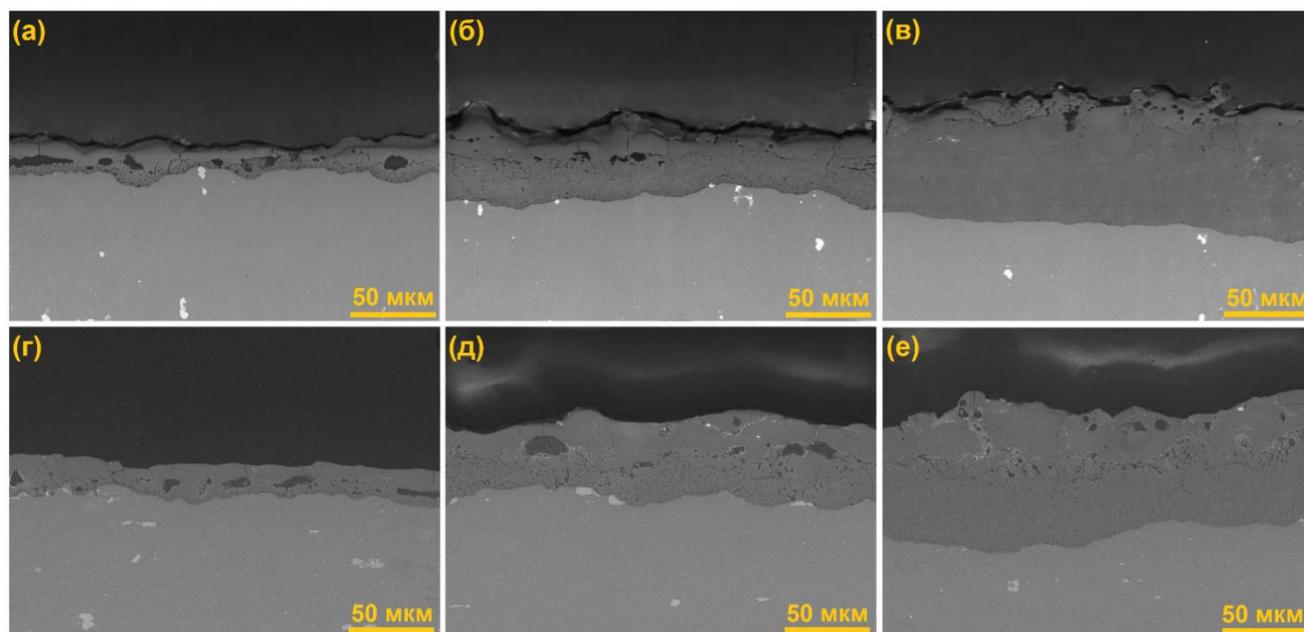


Рисунок 2 – Микрофотографии поперечных шлифов покрытий с различной толщиной: 17 (а, г), 48 (б, д), 82 мкм (в, е), полученных способами ПЭО в щелочно-силикатном электролите до (а, б, в) и после введения в него 1,5 г/л $\text{CoOOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (г, д, е)

Основой покрытий, в том числе черных, является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рисунок 3). Соединения, содержащие Co, в черных покрытиях рентгенофазовым анализом не выявляются. Однако данные микрорентгеноспектрального анализа указали на наличие соединений, содержащих кобальт, в черных ПЭ покрытиях. Использование более чувствительного синхротронного излучения позволило обнаружить одиночные пики Co_2SiO_4 и Co_3O_4 в черных покрытиях. Окончательно идентифицировать оксиды кобальта (CoO , Co_3O_4) и силикат кобальта (Co_2SiO_4) на поверхности черного ПЭ покрытия позволил рентгенофотоэлектронный анализ (рисунок 4).

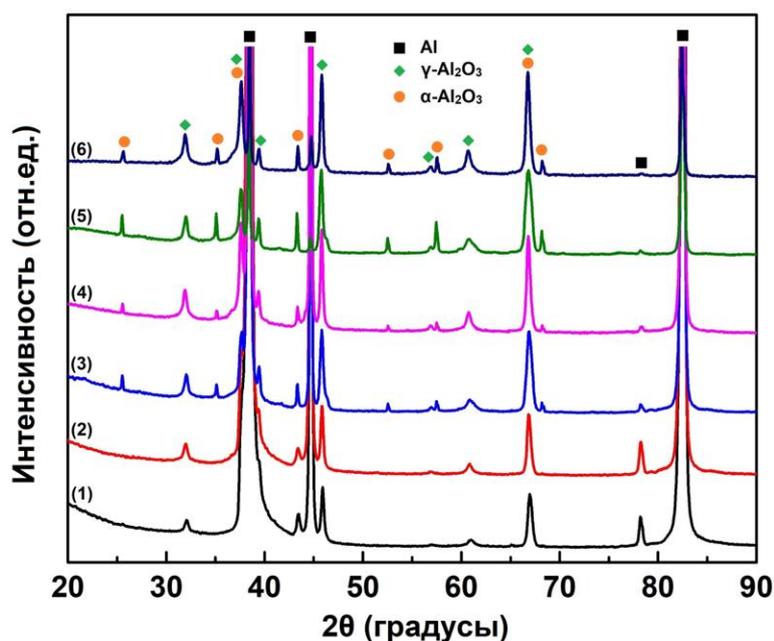


Рисунок 3 – Дифрактограммы покрытий, полученных ПЭО сплава Д16Т в щелочно-силикатном электролите до (1, 3, 5) и после добавления в него $\text{CoOOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2, 4, 6); средняя толщина покрытий приблизительно: 1, 2) – 17; 3, 4) – 48; 5, 6) – 82 мкм

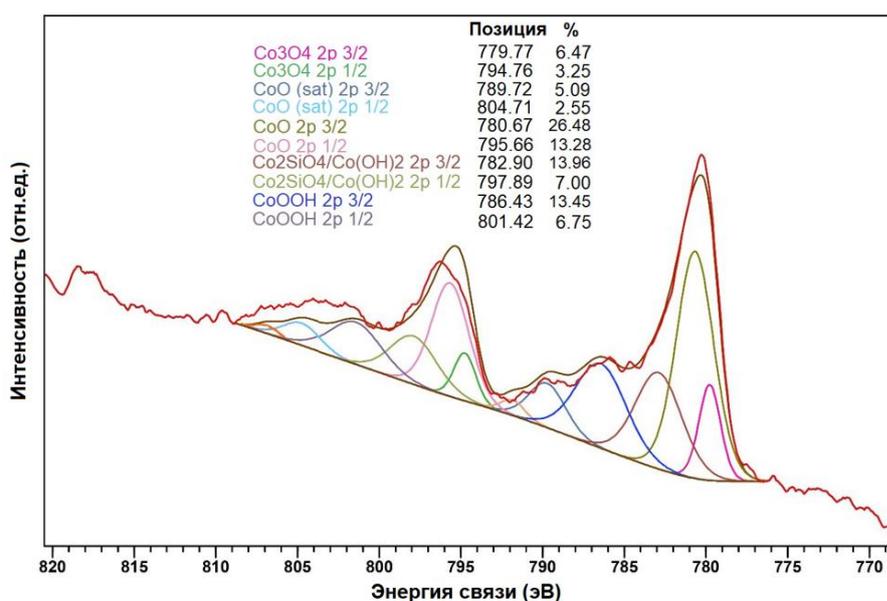


Рисунок 4 – Рентгеновский фотоэлектронный спектр Co 2p, полученный с черного покрытия со средней толщиной приблизительно 82 мкм, сформированного на сплаве Д16Т

В главе 6 представлены модельные представления формирования двухслойных ПЭ покрытий на сплаве Д16Т, в которых приведены следующие последовательные стадии: 1) анодирование сплава с образованием пористой анодной пленки; 2) образование диэлектрического слоя вследствие заполнения пор пленки паром и кислородом; 3) подъем анодного напряжения до напряжения пробоя парогазовой фазы (рисунок 5а); 4) формирование пористого ПЭ слоя и образование продольных пустот на его границе со сплавом вследствие травления металлической основы и выносом компонентов сплава в плазму (рисунок 5б); 5) уменьшение тока, протекающего через плазму, образованную в поперечных порах вследствие их уменьшения; б) расход заданной энергии не только на рост пористого слоя, но и на анодирование сплава под продольными пустотами с последующей реализацией процесса ПЭО под внешним первоначально образованным слоем покрытия (рисунок 5в); 7) образование внутреннего рабочего слоя покрытия и закрытие продольных пустот (рисунок 5г) вследствие: а) реализации микроарядов в порах под внешними слоями покрытий, в том числе в порах, над которыми располагаются продольные пустоты; б) диффузии и конвективного переноса алюминия через расплавленные локальные участки внутреннего слоя покрытия, в местах, где функционировали микроаряды и прилегающих к ним.

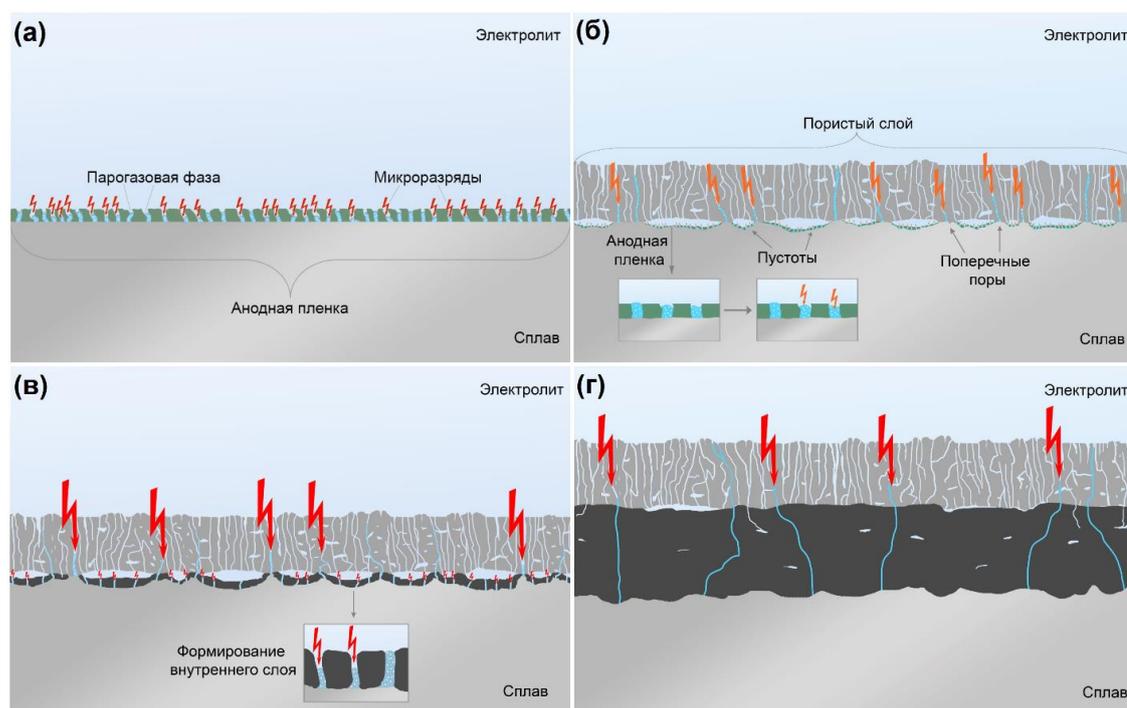
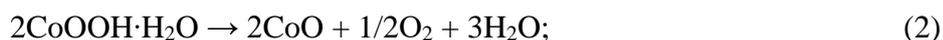
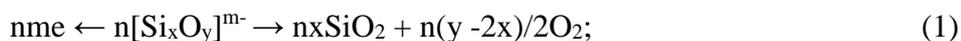


Рисунок 5 – Схема стадийного образования двухслойного покрытия при ПЭО сплава Д16Т в щелочно-силикатном электролите и реализация микроарядов: а) в порах анодной пленки; б) в сквозных поперечных порах внешнего слоя покрытия и в порах анодной пленки, сформированной на дне продольных пустот; в) в сквозных поперечных порах внешнего слоя покрытия и в поперечных порах формирующегося внутреннего слоя; г) в сквозных поперечных порах покрытия

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, кроме реакций окисления компонентов сплава, и реакции:



В главе 7 приведены данные электрохимических исследований, из которых следует, что в 0,5 % водном растворе NaCl антикоррозионная способность покрытий, полученных после ПЭО сплава Д16Т в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 5 г/л $Na_2O \cdot 2,9SiO_2 \cdot 18H_2O$, возрастает с увеличением их толщины (рисунки 6а, 7). Однако после введения в данный водный раствор 1,5 г/л $CoOOH \cdot H_2O$ наименьшие анодные и катодные токи на поляризационных кривых (рисунок 6б), наибольшие значения электрохимических импедансов (рисунок 7) при небольших (до 24 ч) выдержках в водном растворе, содержащем хлор-ионы, имеет относительно тонкое (приблизительно 17 мкм) черное ПЭ покрытие по сравнению со значительно более толстыми (до 82 мкм) ПЭ покрытиями.

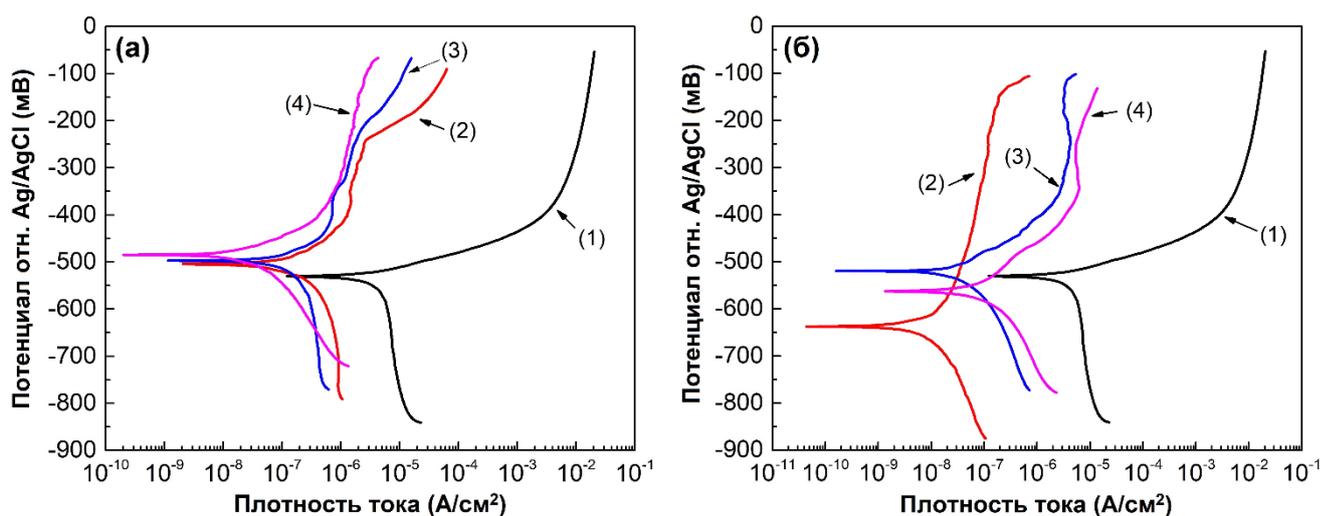


Рисунок 6 – Поляризационные кривые, полученные при нахождении образцов в 0,5 % водном растворе NaCl без (1) и с ПЭ покрытиями на сплаве Д16Т, полученными в щелочно – силикатном электролите (а) и после введения в него 1,5 г/л $CoOOH \cdot H_2O$ (б); средние толщины покрытий приблизительно: 17 (2); 48 (3); 82 (4) мкм

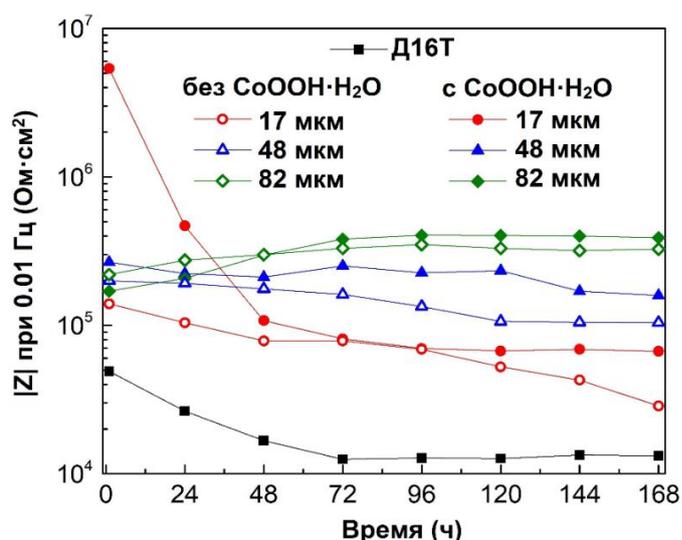


Рисунок 7 – Зависимость изменения значений модуля импеданса ($|Z|$) при частоте 0,01 Гц для образцов из сплава Д16Т без покрытия и с ПЭ покрытиями различной толщины от длительности выдержки в 0,5 % растворе NaCl

Несомненно, чем меньше количество и поперечное сечение пор во внутренних слоях ПЭ покрытий, тем больше значения модуля импеданса и меньше анодные и катодные токи на поляризационных кривых, а, следовательно, тем меньше вероятность питтинговых пробоев – больше антикоррозионная способность ПЭ покрытий. Количество пор во внутреннем слое ПЭ покрытий уменьшается не только с увеличением толщины ПЭ покрытий, но и с их перекрытием какими-либо соединениями, вероятно, Co_2SiO_4 . Это перекрытие поперечных пор, контактирующих с пустотами, разделяющими внутренние и внешние слои в черном покрытии, средняя толщина которого приблизительно 17 мкм, наибольшее. 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 указывают и данные микрорентгеноспектрального анализа (рисунок 8).

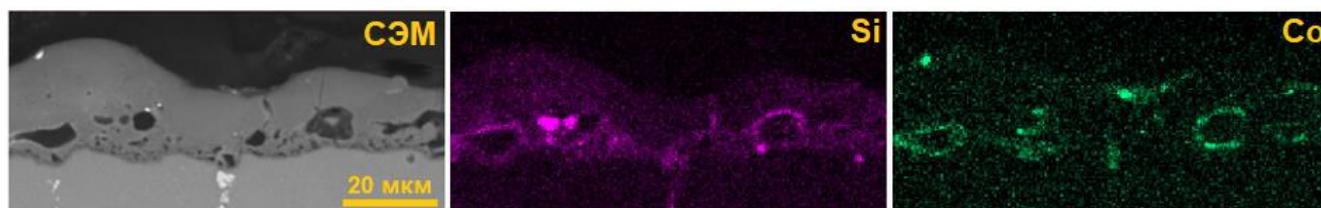


Рисунок 8 – Карты распределения Si в Co в черном ПЭ покрытии, средняя толщина которого приблизительно 17 мкм

Так как количество пустот, разделяющих внутренний и внешний слои у черного покрытия, толщина которого приблизительно 17 мкм, значительно больше, чем у черных покрытий, толщина которых приблизительно 48; 82 мкм, то более тонкое покрытие имеет большую антикоррозионную способность (большее перекрытие поперечных пор) при небольших

длительностях выдержек (до 24 ч) в водном растворе, содержащем хлор-ионы. Таким образом, количество поперечных пор, в которых электролит контактирует с пассивными слоями, образованными во внутреннем слое черного относительно тонкого ПЭ покрытия значительно меньше по сравнению с их количеством в других покрытиях, в том числе в черном покрытии, средняя толщина которого приблизительно 82 мкм. Результатом этого является минимальный ток и большие величины модуля импеданса в более тонких черных покрытиях при длительностях выдержки в 0,5 % растворе NaCl до 24 ч. С увеличением длительности протекания процесса ПЭО уменьшается поверхностная плотность микропор, но возрастает мощность, выделяемая в них, что приводит к хаотичному распределению соединений содержащих Co и Si в основном в высокопористом внешнем слое покрытия при практическом отсутствии пустот, разделяющих его внутренний и внешний слои покрытия (рисунок 2). Вероятно, образующиеся вторичные продукты коррозии при длительном нахождении сплава Д16Т с черным покрытием, средняя толщина которого 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 образуются относительно плотные образования из вторичных продуктов коррозии. На последнее и указало значительное снижение значений модуля импеданса после 24 ч выдержки в водном растворе, содержащем хлор-ионы. Вероятно, причиной большой антикоррозионной способности толстых ПЭ покрытий (толщина приблизительно 82 мкм), полученных после ПЭО сплава Д16Т в этих электролитах, после длительной (168 ч) выдержки в водном растворе, содержащем хлор-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 в поперечных порах во внутренних слоях ПЭ покрытий.

Соответствующим данным, полученным методом электрохимической импедансной спектроскопии, подобрана эквивалентная электрическая схема (рисунок 9а), в которой R_s – сопротивление раствора, а R_{out} , R_{in} и элементы постоянной фазы CPE_{out} , CPE_{in} описывают сопротивления и емкости внешнего слоя ПЭ покрытий (R_{out} , CPE_{out}) и внутреннего слоя (R_{in} , CPE_{in}). Сопротивление переносу заряда и емкость двойного слоя представлены как R_{ct} и CPE_{dl} соответственно. В электрической схеме использованы не идеальные конденсаторы, а элементы постоянной фазы вследствие наличия пор в ПЭ покрытиях и неомогенности их слоев.

Из представленных данных следует практическое соответствие расчетных и экспериментальных данных (рисунок 9б). Расчетные данные (таблица 1) подтвердили, что при относительно небольшой длительности выдержки (24 ч) в 0,5 % растворе NaCl, черное тонкое покрытие (приблизительно 17 мкм) имеет наиболее высокие значения сопротивлений

внутреннего слоя и переноса заряда. Однако, при большой длительности выдержки (168 ч) в растворе эти сопротивления существенно уменьшаются. Вместе с тем значения сопротивлений внутренних слоев и переноса заряда у толстых (приблизительно 82 мкм) значительно увеличиваются после выдержки 168 ч в водном растворе, содержащем хлор-ионы (таблица 1).

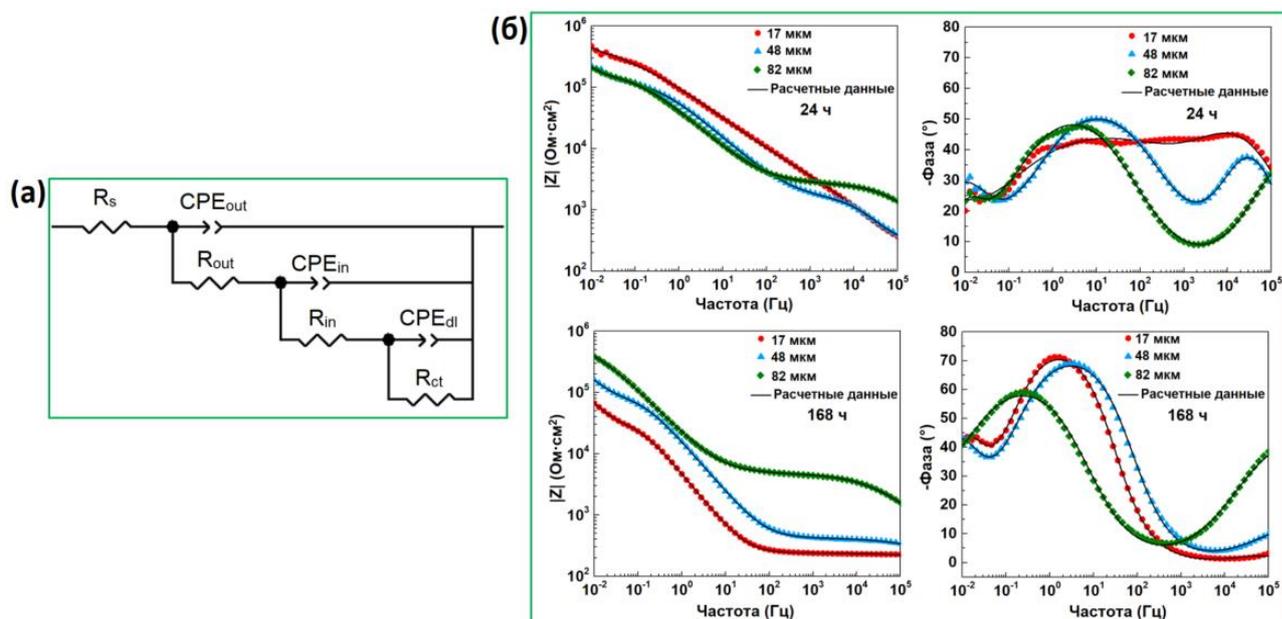


Рисунок 9 – Эквивалентная электрическая схема (а) и сравнительные электрохимические импедансные спектры для систем «сплав Д16Т-черное ПЭ покрытие» при их нахождении в 0,5 % растворе NaCl: точки – экспериментальные; сплошные кривые – расчетные данные (б)

Таблица 1 – Расчетные значения элементов эквивалентной электрической схемы

Средние толщины черных покрытий, мкм	17		48		82	
	24	168	24	168	24	168
Время, ч	24	168	24	168	24	168
$R_s, \Omega \cdot \text{cm}^2$	192	226	180	186	202	195
$CPE_{out}, \text{мкм}\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{c}^n$	0,42	-	0,22	0,95	0,05	0,12
n_{out}	0,69	-	0,72	0,6	0,7	0,63
$R_{out}, \text{к}\Omega \cdot \text{cm}^2$	4,2	-	1,65	0,237	2,5	4,59
$CPE_{in}, \text{мкм}\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{c}^n$	3,16	42,47	3,93	12,26	6,64	12,44
n_{in}	0,51	0,87	0,66	0,84	0,66	0,73
$R_{in}, \text{к}\Omega \cdot \text{cm}^2$	529,61	40,2	140,01	103,35	183,97	743,74
$CPE_{dl}, \text{мкм}\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{c}^n$	50,82	246,68	53,4	85,34	131,8	125,11
n_{dl}	0,84	0,99	0,79	0,9	0,97	0,98
$R_{ct}, \text{к}\Omega \cdot \text{cm}^2$	410,92	93,56	372,84	428,63	140,91	716,03

Коррозионные испытания подтвердили корректность данных, полученных после изучения электрохимического поведения систем «деформируемый сплав-черное ПЭ покрытие». При длительных выдержках (168 ч) в 0,5 % водном растворе NaCl, и в камере солевого тумана (336 ч) только на поверхности ПЭ покрытий со средней толщиной приблизительно 82 мкм отсутствовали видимые следы коррозии.

В 8 главе приводятся данные, указывающие, что технологический режим (плотность переменного тока, состав электролита, длительность проведения процессов ПЭО и амплитудные катодные и анодные напряжения при их протекании) получения черных покрытий на деформируемых сплавах практически один и тот же. Следовательно, несмотря на то, что цвет ПЭ покрытий в значительной степени зависит от природы основных легирующих элементов в деформируемых сплавах (рисунки 1, 10), вхождение оксидов, содержащих Co, в покрытия придает им черный цвет и одинаковую зависимость оттенков от их толщины (рисунки 1, 10).

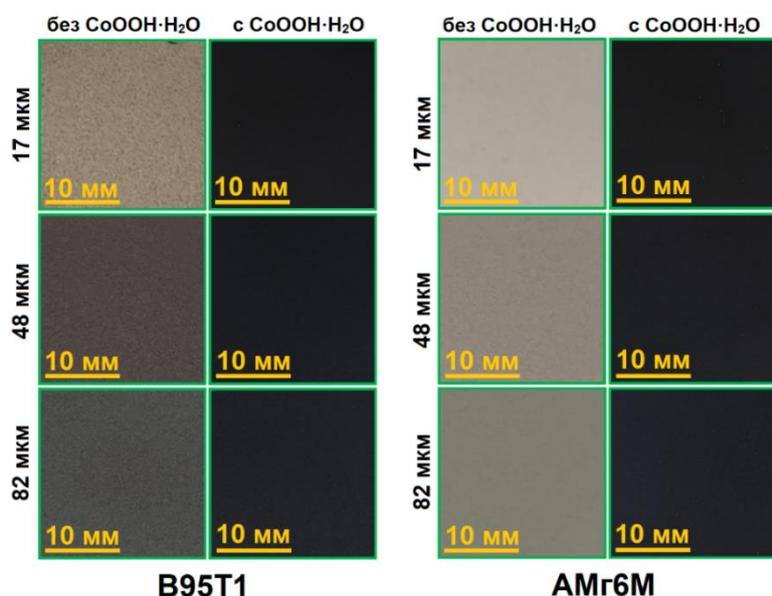


Рисунок 10 – Внешний вид ПЭ покрытий различной толщины на алюминиевых сплавах В95Т1, АМг6М, полученных в щелочно-силикатном электролите без и с добавкой $\text{CoOOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Формирование на сплавах В95Т1, АМг6М двухслойных черных ПЭ покрытий, зависимости их антикоррозионной способности от толщины и длительности выдержки в 0,5 % растворе NaCl укладываются в рамки модельных представлений, разработанных при изучении их образования на сплаве Д16Т и их специфических особенностей защитных свойств от коррозии этого сплава. Особенности: а) наиболее низкие плотности анодного и катодного токов для системы «сплав В95Т1 – тонкое (приблизительно 17 мкм) черное ПЭ покрытие» и наиболее высокий модуль электрохимического импеданса при выдержке не более 24 ч в 0,5 % растворе NaCl, чем у аналогичных систем, но с более толстыми черными ПЭ покрытиями (рисунки 11а, 12а); б) практически одинаковые значения этих плотностей тока для системы «сплав АМг6М – черное ПЭ тонкое (приблизительно 17 мкм) покрытие» и больший модуль электрохимического

импеданса у этой системы при выдержке 24 ч в растворе, используемом для электрохимических испытаний, чем у аналогичных систем, но с более толстыми покрытиями (рисунки 11б, 12б)

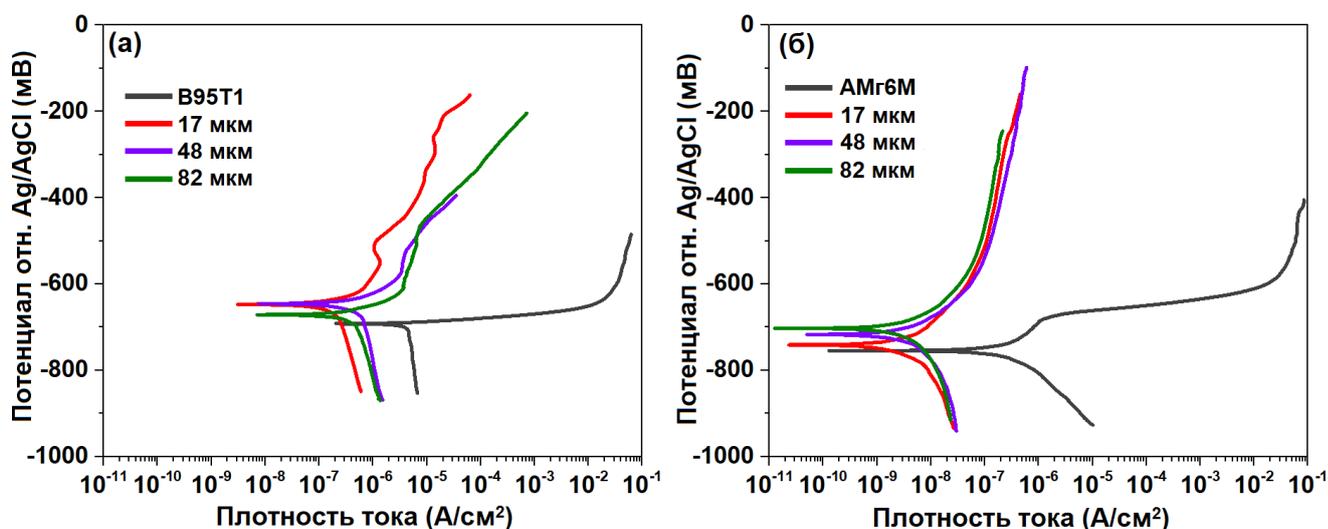


Рисунок 11 – Поляризационные кривые, снятые в водном растворе 0,5% NaCl для сплавов V95T1 (а), AMr6M (б) без - и с черными ПЭ покрытиями

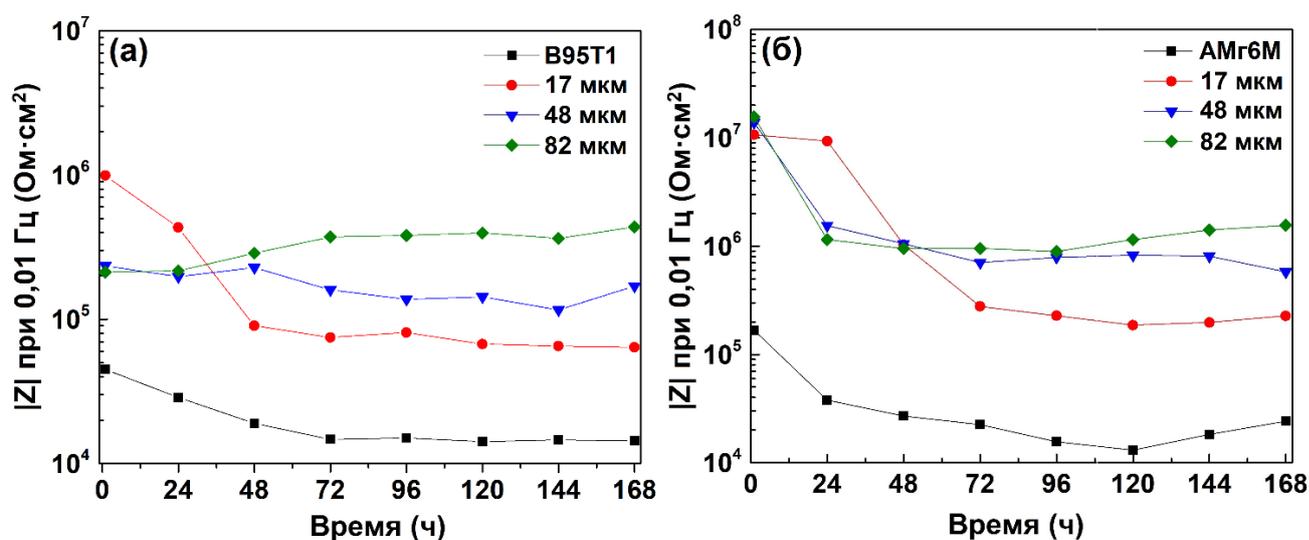


Рисунок 12 – Зависимость изменения значений модуля импеданса ($|Z|$) при частоте 0,01 Гц для образцов из сплавов V95T1 (а) и AMr6M (б) без покрытия и с черными ПЭ покрытиями различной толщины от длительности выдержки в 0,5 % растворе NaCl

О различных механизмах формирования внутренних и внешних слоев черных ПЭ покрытий (в том числе и при отсутствии крупных пустот между ними) указывает и невысокая их адгезия между собой (9 ± 2 МПа). Вместе с тем адгезия внутренних слоев ПЭ покрытий, со средней толщиной приблизительно 82 мкм, к сплавам Д16Т, V95T1, AMr6M является высокой: 44 ± 5 ; 43 ± 4 ; 39 ± 3 МПа соответственно. Вместе с тем концентрация α -Al₂O₃ в ПЭ покрытиях,

степень их антикоррозионной способности после образования на деформируемых алюминиевых сплавах при одних и тех условиях проведения процессов ПЭО в значительной степени зависит от природы легирующих элементов и их концентраций. Различные легирующие элементы и их концентрации в деформируемых алюминиевых сплавах в разной степени изменяют микроструктуру внутренних рабочих слоев ПЭ покрытий, концентрацию $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в ПЭ покрытиях на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, и приводят к существенно отличающимся их пористости (образованию мелких трещин и пор). Чем больше этих дефектов во внутренних слоях покрытий, тем больше их охлаждение и меньше вероятность фазового перехода $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Образование дефектов во внутренних слоях покрытий, несомненно, обусловлено частичным выносом основных легирующих элементов в электролит – их концентрация в ПЭ покрытиях меньше, чем в сплавах (таблица 2). Большая разница концентраций Zn в сплаве В95Т1 и в черных ПЭ покрытиях толщиной 48 мкм и более на его поверхности. Конвективный перенос этого элемента через расплавленные участки внутренних слоев покрытий, в том числе расположенных вблизи плазменных микроразрдов, и последующий вынос через поры внешних слоев покрытий в электролит приводит к их микро- и нанопористости и, как следствие, к меньшей антикоррозионной способности, содержанию $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунда), чем у аналогичных по толщине черных покрытий, сформированных на сплаве Д16Т. Вместе с тем содержание Mg в сплаве АМг6М и в черных покрытиях, сформированных на его поверхности, отличаются незначительно (таблица 2). Последнее, возможно, обусловлено большим его сродством к окислителям и, как следствие, меньшим его выносом через расплавленные участки внутреннего слоя покрытия. Казалось бы, что черные ПЭ покрытия, сформированные на этом сплаве, должны иметь наибольшее содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, наиболее высокие у них микротвердость и антикоррозионную способность, чем у черных покрытий, сформированных на дюралюминии.

Таблица 2 – Средние концентрации основных легирующих элементов в сплавах ($C^{\text{спл}}$ – числитель) и их средняя концентрация в покрытиях ($C^{\text{п}}$ – знаменатель), рассчитанная без учёта в них концентраций кислорода (масс. %)

Сплав	Толщина, мкм	$C^{\text{спл}}_{\text{Zn}} / C^{\text{п}}_{\text{Zn}}$	$C^{\text{спл}}_{\text{Mg}} / C^{\text{п}}_{\text{Mg}}$	$C^{\text{спл}}_{\text{Cu}} / C^{\text{п}}_{\text{Cu}}$
Д16Т	17	-	1,60/1,20	3,90/2,80
	48	-	1,60/1,45	3,90/1,15
	82	-	1,60/1,35	3,90/1,60
В95Т1	17	6,55 /4,90	2,75/2,30	1,75/1,50
	48	6,55 /1,10	2,75/2,10	1,75/0,75
	82	6,55/1,30	2,75/2,25	1,75/0,65
АМг6М	17	-	6,30/5,35	-
	48	-	6,30/5,50	-
	82	-	6,30/6,00	-

Однако при ПЭО алюминиевых сплавов может значительно уменьшаться вероятность перехода $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ вследствие его легирования оксидами металлов, валентность которых меньше, чем валентность Al. Пленка на основе оксида алюминия при высокой окислительной способности газовой среды является полупроводником p-типа. При указанном ее легировании уменьшается концентрация катионных вакансий или междоузельных анионов кислорода, но увеличивается количество электронных вакансий, и, как следствие, возрастает ее электропроводность и теплопроводность. Вследствие этого уменьшается нагрев внутреннего слоя ПЭ покрытия, так как происходит интенсивный отвод тепла в металлическую основу. Как следствие, не реализуется интенсивный переход I рода $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Следовательно, оксиды двухвалентных металлов, растворяясь в ПЭ покрытиях, образующихся на основе Al_2O_3 , являются «стабилизаторами» низкотемпературной модификации оксида алюминия; т.е. не позволяют, как и поры в них, формироваться в покрытиях высокой концентрации высокотемпературной модификации оксида алюминия.

Меньшая концентрация $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в толстых (82 мкм) черных ПЭ покрытиях, сформированных на сплавах В95Т1, АМг6, приводит к меньшей микротвердости их внутренних слоев (1540 ± 210 , 1380 ± 200 HV соответственно), чем – на сплаве Д16Т (1780 ± 180 HV).

Следовательно, основными причинами наиболее высоких свойств у внутренних слоев черных ПЭ покрытий, сформированных на сплаве Д16Т, по сравнению с таковыми у аналогичных по толщине черных покрытий на сплавах АМг6, В95Т1, вероятно, являются меньшие выносы из них основных легирующих элементов (Cu, Mg) в электролит, чем Zn из черных покрытий, формирующихся на сплаве В95Т1, формирования твердых растворов замещения (MgO и CuO или Cu_2O в Al_2O_3), чем образование твердого раствора MgO в Al_2O_3 во внутренних слоях черных покрытий, растущих при ПЭО сплава АМг6М.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что добавление 1,5 г/л гидроксида кобальта ($\text{CoOOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) в водный раствор, содержащий 3 г/л NaOH, 5 г/л $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,9\text{SiO}_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ позволяет получать черные покрытия на деформируемых сплавах Д16Т, В95Т1, АМг6М, оттенки которых зависят от их толщины.

2. Предложены модельные представления: а) образования внутреннего рабочего слоя ПЭ покрытий и закрытия пустот у толстых (приблизительно 82 мкм) покрытий, которые первоначально образовались между металлическими основами и покрытиями, а затем между внутренним и внешним слоями ПЭ покрытий; б) увеличения антикоррозионной способности ПЭ покрытий, полученных в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 5 г/л $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,9\text{SiO}_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$, с увеличением их толщины; в) изменения антикоррозионной способности черных ПЭ покрытий

различной толщины независимо от природы и концентраций легирующих элементов в деформируемых сплавах с увеличением длительности выдержки в 0,5 % растворе NaCl.

3. Выявлено при помощи поляризационных кривых и импедансных спектров, что при относительно небольших длительностях (до 24 ч) в 0,5% растворе NaCl наибольшей защитной способностью (на сплавах Д16Т, В95Т1) или практически одинаковой (на сплаве АМг6М) обладают относительно тонкие (приблизительно 17 мкм) черные покрытия по сравнению с толстыми (до 82 мкм) покрытиями, полученными после ПЭО этих сплавов в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 5 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9 \text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ без и с введением в него 1,5 г/л гидроксида кобальта. Однако при больших длительностях выдержки в этом водном растворе наибольшей защитной способностью обладают значительно более толстые, чем 17 мкм, ПЭ покрытия. При этом защитная способность ПЭ покрытий возрастает с увеличением их толщины. Коррозионные испытания подтвердили корректность данных, полученных после изучения электрохимического поведения систем «деформируемый сплав-черное ПЭ покрытие».

4. Предложены наиболее вероятные причины зависимостей фазового состава, микростроения, микротвердости, антикоррозионной способности внутренних слоев черных ПЭ покрытий от природы и концентрации легирующих элементов в деформируемых алюминиевых сплавах: а) наибольший вынос из покрытий элементов, имеющих намного меньшее сродство к кислороду, чем Al, (в частности, Zn, Cu). Происходит увеличение их пористости, и, как следствие, уменьшение защитных свойств внутренних слоев покрытий и быстрое затвердевание в них расплавленных локальных участков, приводящее к уменьшению вероятности образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; б) образование метастабильных твердых растворов замещения на основе Al_2O_3 и оксидов легирующих элементов, имеющих валентность меньше трех. Последнее, вероятно, приводит к более интенсивному отводу тепла в металлическую основу вследствие увеличения концентрации электронных вакансий, как следствие, возрастанию теплопроводности внутренних слоев ПЭ покрытий, а, следовательно, уменьшается вероятность перехода первого рода $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Основные положения диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. A.G. Rakoch, Y.I. Kuznetsov, Tran Van Tuan, Z.V. Khabibullina, A.A. Gladkova, A.A. Chirkunov, A.M. Semiletov, Black decorative anticorrosion coatings obtained on AA2024 alloy by plasma–electrolytic treatment and inhibition, International Journal of Corrosion and Scale Inhibition, 2021, Vol. 10, no. 2, 562–579. (WoS/Scopus)

2. A G. Rakoch, Tran Van Tuan, Z. V. Khabibullina, C Blawert, M. Serdechnova, N. Scharnagl, M. L. Zheludkevich, A. A. Gladkova, Role of cobalt additive on formation and anticorrosion properties

of PEO coatings on AA2024 alloy in alkali-silicate electrolyte, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 433, 2022, 128075. (WoS/Scopus)

3. A.G. Rakoch, Tran Van Tuan, E.P. Monakhova, 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, Vol. 11, no. 4, 1763-1786. (WoS/Scopus)

4. Ной-Хай № 12-691-2021 ОИС от 24 ноября 2021 г. Технологии получения плазменно-электролитических декоративных покрытий, увеличивающих коррозионную стойкость изделий из алюминиевых сплавов / Ракоч А.Г., Хабибуллина З.В, Чан Ван Туан.

5. Tran Van Tuan, Z.V. Khabibullina, A.G. Rakoch. Plasma-electrolytic method for synthesizing black wear-resistant anticorrosion coatings on AA2024 aluminum alloy // IX International Scientific Conference “ACTUAL PROBLEMS OF SOLID STATE PHYSICS” (APSSP-2021), Minsk, 22-26 November 2021.

6. Tran Van Tuan, A.G. Rakoch. Black PEO coating with enhanced corrosion resistance on Al alloy // International conference “Materials science of the future: research, development, scientific training” (MSF 2022), Lobachevsky University, Nizhny Novgorod, 5-7 April 2022.

7. Чан Ван Туан, А.Г. Ракоч. Изменение строения и цвета покрытий, сформированных на сплаве Д16 способом ПЭО в щелочно-силикатном электролите, с увеличением их толщины // XXIII Международной научно -практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера «Химия и химическая технология в XXI веке» (ХХТ-2022), ТПУ, Томск, 16-19 мая 2022 г.

8. Чан Ван Туан, З. В. Хабибуллина, А. Г. Ракоч. Антикоррозионные свойства ПЭО покрытий, полученных на сплаве Д16 способом ПЭО // IX Международная молодежная научная конференция, посвященная 100-летию со дня рождения профессора С. П. Распопина «ФИЗИКА. ТЕХНОЛОГИИ. ИННОВАЦИИ.» (ФТИ-2022), УрФУ, Екатеринбург, 16-20 мая 2022 г.