

**БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ**  
**Институт по физикохимия „Акад. Ростислав Каишев“**  
Секция „Електрохимия и корозия“

---

**инж. Рени Алипиева Андреева**

**ПОЛУЧАВАНЕ И КОРОЗИОННО  
ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА КОНВЕРСИОННИ,  
НЕСЪДЪРЖАЩИ Cr<sup>6+</sup>, ЗАЩИТНИ ПОКРИТИЯ  
ВЪРХУ АЛУМИНИЙ**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

НА ДИСЕРТАЦИЯ ЗА ПРИСЪЖДАНЕ НА НАУЧНАТА И  
ОБРАЗОВАТЕЛНА СТЕПЕН „ДОКТОР“

НАПРАВЛЕНИЕ 4.2. ХИМИЧЕСКИ НАУКИ  
ЕЛЕКТРОХИМИЯ (ВКЛ. ХИМИЧЕСКИ ИЗТОЧНИЦИ НА ТОК)

Научен консултант: проф. дхн инж. Димитър Стойчев

Председател на НЖ: проф. д-р Николай Божков

Рецензенти: проф. дхн Райчо Райчев

проф. дхн Асен Гиргинов

Членове на НЖ: доц. д-р Любомир Петков

проф. дхн Димитър Стойчев.

**София, Ноември 2018 г**

## I. Въведение

Алуминият е един от най-разпространените в природата елементи. По съдържание в земната кора той заема трето място след кислорода и силиция. Относително ниската плътност, добра топлопроводност, висока електрическа проводимост, сравнително висока корозионна устойчивост, пластичност и други ценни свойства на алуминия и неговите сплави обуславят тяхното широко използване в различни отрасли на промишлеността. По мащаб на използване заема второ място след желязото и съществено го изпреварва по нарастването на темпа на производство. Наблюдават се тенденции към повишаване на използването на алуминия. Ако по-рано основното му потребление е била авиационната промишленост, то сега водеща роля намира приложението му в машиностроенето, електротехническата, автомобилната, строителната и други отрасли на промишлеността. Разширява се неговото използване и за битови нужди.

Паралелно с разширяването на областите на използване на алуминия се развиват и нови методи за повърхностната му обработка, които позволяват защита на изделията от корозия и придаване на необходимите експлоатационни и/или функционални свойства.

В зависимост от изискванията, предявявани към експлоатационните характеристики на детайлите и съоръженията, изработени от алуминий, са класифицирани три типа покрития върху тях:

- 1) защитни – използвани за защита от корозия.
- 2) защитно-декоративни – използвани за декоративна обработка с едновременна защита от корозия.
- 3) специални – използвани за придаване на повърхността на изделията нови функционални свойства (износоустойчивост, химическа устойчивост, твърдост, електроизолационни свойства, развита специфична повърхност - с цел нанасяне върху нея на каталитично-активни компоненти и др.).

Специфично положение заемат т.нар. конверсионни покрития. Те представляват относително тънки слоеве, формирани върху алуминиевата повърхност, с които, като правило, се цели едновременно изпълнение и на трите вида изброени по-горе изисквания.

Въз основа на направената литературна справка бе установено, че, с цел замяната на масово използваните до сега силно токсични разтвори на основата на  $\text{Cr}^{6+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  йони, най-перспективно и екологосъобразно е приложението на соли на метали от групата на лантанидите. Основание за това дават данните за силното инхибиторно действие на йоните на тези метали при корозията на алуминия и сплавите му както и свойствата на  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  да формират неразтворими хидрооксиди, които имат ниска токсичност. Наред с това, използването на лантанидите е икономически изгодно, т.к. някои от тях, в частност цериевите съединения, са относително широко разпространени в природата.

## II. Цели и задачи на дисертационния труд

Поставените цели пред дисертационния труд включваха:

- установяване на оптимални състав на разтвор и режим за отлагане на цериево-оксидни конверсионни покрития върху алуминий Al 1050 и сравнителното им (в корозионно-защитен аспект) изследване с конверсионни покрития, получени от стандартен  $\text{Cr}^{6+}$ -съдържащ разтвор както и от най-широко използваните понастоящем екологосъобразни търговски разтвори Alodine 400 и Alodine 1200 (Henkel GmbH, D.);
- изучаване и дефиниране на промените в химичния състав и химичното състояние на елементите на повърхността на Al 1050 при предварителните му обработки в алкални и кисели разтвори;
- установяване на влиянието на тези промени върху протичането на конверсионните процеси на отлагане на цериево-оксидни покрития от разтвори с различен състав, с цел изясняване механизма на тяхното формиране;
- охарактеризиране на корозионно-защитното поведение на системата „конверсионно покритие“/“алуминиева подложка“ като функция на предварителните и същинската конверсионна обработки на Al 1050;
- установяване на влиянието на формирането на „уплътняващ“ конверсионен цериево-оксиден слой върху корозионно-защитното поведение на предварително анодно формиран оксиден слой върху Al 1050.

За постигането на тези цели бяха поставени следните задачи:

- Получаване и изследване на защитната способност на химично и електрохимично формирани конверсионни защитни покрития върху Al 1050 от разтвори, съдържащи различни концентрации на  $\text{Cr}^{6+}$  (водни разтвори) или  $\text{Ce}^{3+}$  (съдържащи окислителен агент водни и неводен разтвори). Съпоставяне и сравнително охарактеризиране на корозионно-защитното им поведение;
- Получаване и охарактеризиране на защитната способност на химично формирани конверсионни защитни покрития върху Al 1050 от водни разтвори на основата на  $\text{CeCl}_3$ , които не съдържат окислителни компоненти. Системно изследване и охарактеризиране на влиянието на състава на разтвора и режима на формиране;
- Установяване и дефиниране на промените на химичния състав и дебелината на повърхностния оксиден слой на Al 1050 подложка след предварителните ѝ обработки в алкален и кисел разтвори;
- Изучаване на влиянието на предварителните обработки на Al 1050 върху защитната способност на химично формирани конверсионни слоеве от разтвори, съдържащи  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  йони.
- Формиране на конверсионни защитни покрития от  $\text{Ce}^{3+}$  съдържащи разтвори върху анодиран Al 1050 и охарактеризиране на защитната им способност.

### III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

#### III.1. Условия за отлагане на конверсионните филми върху алуминий Al 1050.

##### III. 1.1. Работни електроди

Изследваните образци, с размери 1x1 см, изрязвахме от листове Al 1050 с дебелина 0.1 см. Те бяха окачени на телени подвески, изработени от същия тип Al. Предварителната им подготовка се състоеше в: обезмасляване с органичен разтворител, обезмасляване в 1.5M NaOH при 60°C и време на обработка 60 sec и последващо просветляване в 5M HNO<sub>3</sub> при стайна температура и време на обработка 30 sec. След всяка от тези операции се извършваше необходимата стандартна промивка на образците с дестилирана вода.

##### III.1.2. Електролити и режими за отлагане на конверсионните филми

Върху така подготвените образци отлагахме Ce съдържащи (№№ 1 – 6 и 10 – 13) и Cr<sup>6+</sup> и Ti<sup>4+</sup> съдържащи (№№ 7 - 9) конверсионни слоеве от следните електролити, съдържащи: 1) CeCl<sub>3</sub>x7H<sub>2</sub>O - 1x10<sup>-1</sup>M; 2) CeCl<sub>3</sub>x7H<sub>2</sub>O - 1x10<sup>-1</sup>M + CuCl<sub>2</sub>x2H<sub>2</sub>O - 1x10<sup>-5</sup>M. 3) CeCl<sub>3</sub>x7H<sub>2</sub>O - 1x10<sup>-1</sup>M + CuCl<sub>2</sub>x2H<sub>2</sub>O - 8 x10<sup>-5</sup>M; 4) CeCl<sub>3</sub>x7H<sub>2</sub>O - 0.5M; 5) CeCl<sub>3</sub> x7H<sub>2</sub>O - 0.5M + CuCl<sub>2</sub> x2H<sub>2</sub>O - 1x10<sup>-5</sup>M, 6) CeCl<sub>3</sub>x7H<sub>2</sub>O - 0.5M + CuCl<sub>2</sub> x2H<sub>2</sub>O - 8x10<sup>-5</sup>M; 7) CrO<sub>3</sub> - 8 g/l, (NH<sub>4</sub>)HF<sub>2</sub> - 2 g/l, K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] - 1.5 g/l; 8) Alodine1200 - 9ml/l A, 8g/l B; 9) Alodine400 - 15 ml/l; 10) Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>x6H<sub>2</sub>O - 10 mM, CeCl<sub>3</sub>x7H<sub>2</sub>O - 5 mM; 11) CeCl<sub>3</sub>x7H<sub>2</sub>O - 2.10<sup>-2</sup> M, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - 15 ml/l, CuCl<sub>2</sub>x2H<sub>2</sub>O - 10<sup>-3</sup> M; 12) Na<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> - 90 g/l, CeCl<sub>3</sub>x7H<sub>2</sub>O - 2.10<sup>-2</sup> M, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - 15 ml/l, CuCl<sub>2</sub>x2H<sub>2</sub>O - 10<sup>-3</sup> M; 13) CeCl<sub>3</sub>x7H<sub>2</sub>O - 66 g/l, абсолютен C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, резултатите за които са представени и коментирани в в п.IV.4.1. и IV.4.2. на Дисертацията.

Изследванията бяха провеждани при температури на отлагане 12 °C, 25°C, 60°C и 95°C, а времето на отлагане варираше от 1 до 180 минути.

За сравнение бяха получавани и имерсионни хроматни филми от електролит, съдържащ висока [66] и ниска [67] концентрация на Cr<sup>6+</sup> йони, както и от несъдържащи Cr йони разтвори, към които са добавени Ti<sup>3+</sup> йони [68].

При изследванията за охарактеризиране на защитната способност на цериево-оксидните конверсионни защитни филми като функция на вида на предварителната обработка на Al подложка (представени в п.IV.4.3 на Дисертацията), конверсионните слоеве формирахме в електролити, съдържащи: 1) CeCl<sub>3</sub> x7H<sub>2</sub>O - 5x10<sup>-1</sup>M и 2) CeCl<sub>3</sub> x7H<sub>2</sub>O - 5x10<sup>-1</sup>M + CuCl<sub>2</sub>x2H<sub>2</sub>O - 1x10<sup>-5</sup> M, характеризиращи се с рН=4.1, при температура 25°C и време на получаването им 120 min. Получените при тези условия конверсионни слоеве се характеризират с оптимални структура, морфология, равномерност, дебелина и адхезия към алуминиевата подложка. Към тези електролити не бяха добавяни окислителни компоненти (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub> и др., влиянието на които бе изследвано в наши предварителни изследвания), т.к., *в концепцията върху която е изграден настоящият дисертационен труд, приемаме, че механизмът на имерсионно формиране на конверсионните цериево-оксидни слоеве е електрохимичен.* Той се основава на спрегнато протичащи реакции на окисление на алуминиевата подложка (върху която се формира защитният конверсионен слой) и редукция на съдържащия се в работния разтвор кислород, водещ до формирането на H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

При неговата редукция част от  $Ce^{3+}$  (в работния разтвор за имерсионна обработка) се окисляват до  $Ce^{4+}$ , вследствие на което (върху Al подложка) се формират/преципитират както  $Ce(OH)_3$ , така и  $Ce(OH)_4$ , респ.  $Ce_2O_3$  и  $CeO_2$ . В този механизъм ние предполагаме протичането и на химични и каталитично инициирани реакции.

В резюмиран вид условията на получаване, респ. абривиатурата на изследваните образци, са дадени в Таблица 1.

**Таблица 1.** Състави на разтворите за предварителна и конверсионна обработки, респ. съкратена абривиатура на образците – субект на изследване в дисертационния труд

Състави на разтворите за предварителна обработка на Al подложка	Състави на разтворите за конверсионна обработка на Al подложка	Абривиатура на изследваните образци
1.5M NaOH	0.5M $CeCl_3 \cdot 7H_2O$	$CeOx_{CeCl_3}/Al_{NaOH}$
1.5M NaOH и 5M $HNO_3$	0.5M $CeCl_3 \cdot 7H_2O$	$CeOx_{CeCl_3}/Al_{NaOH/HNO_3}$
1.5M NaOH	0.5M $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ + $1 \times 10^{-5}M CuCl_2 \cdot 2H_2O$	$CeOx_{CeCl_3+CuCl_2}/Al_{NaOH}$
1.5M NaOH и 5M $HNO_3$	0.5M $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ + $1 \times 10^{-5}M CuCl_2 \cdot 2H_2O$	$CeOx_{CeCl_3+CuCl_2}/Al_{NaOH/HNO_3}$

При изследванията за охарактеризиране на защитната способност на конверсионни защитни филми върху анодирана алуминиева подложка (представени в п. IV.4.4. на Дисертацията), приложихме конвенционална процедура на анодиране на Al във воден разтвор на  $H_3PO_4$ . Образците, подлагани на анодиране, бяха изрязвани от листов технически чист алуминий Al-1050 с размери 10x2x0.2 см. Те бяха обезмаслявани в органичен разтворител и воден разтвор на NaOH (5wt.%) при 60 °C, последвано от ецване и активиране на повърхността във воден разтвор на  $HNO_3$  (50 wt.%) за 30 секунди при стайна температура. Анодирането е проведено при постоянно напрежение 40V във воден разтвор на 4 wt.%  $H_3PO_4$ . Температурата във всеки случай се поддържа постоянна 25°C. Плътноста на тока варираше от 2 до 0.2 mA/cm<sup>2</sup>. Времето на анодна обработка варираше от 60 до 120 мин. След анодирането пробите се промиваха с дестилирана вода и се уплътняваха. Дебелината на формираните  $Al_2O_3$  слоеве варират между 5 и 7 μm.

Две техники за уплътняване се прилагаха за обработка на анодните филми след анодиране: 1) Уплътняване в кипяща дестилирана вода; 2) Уплътняване в 0.5M  $CeCl_3$  при 25°C и 60°C. Дебелината на образуваните конверсионни цериево-оксидни слоеве, в резултат на процесите на уплътняване, бе около 2 микрона.

Подробно електрохимичните и физичните методи за охарактеризиране на изследваните системи са описани в п. III.2 и III.3 на Дисертацията.

## IV. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

**IV.1. Получаване и сравнително охарактеризиране на защитната способност на химично и електрохимично формирани конверсионни защитни филми върху алуминиева подложка от разтвори, съдържащи различни концентрации на  $\text{Cr}^{6+}$  или  $\text{Ce}^{3+}$  йони. Предварителни експериментални изследвания.**

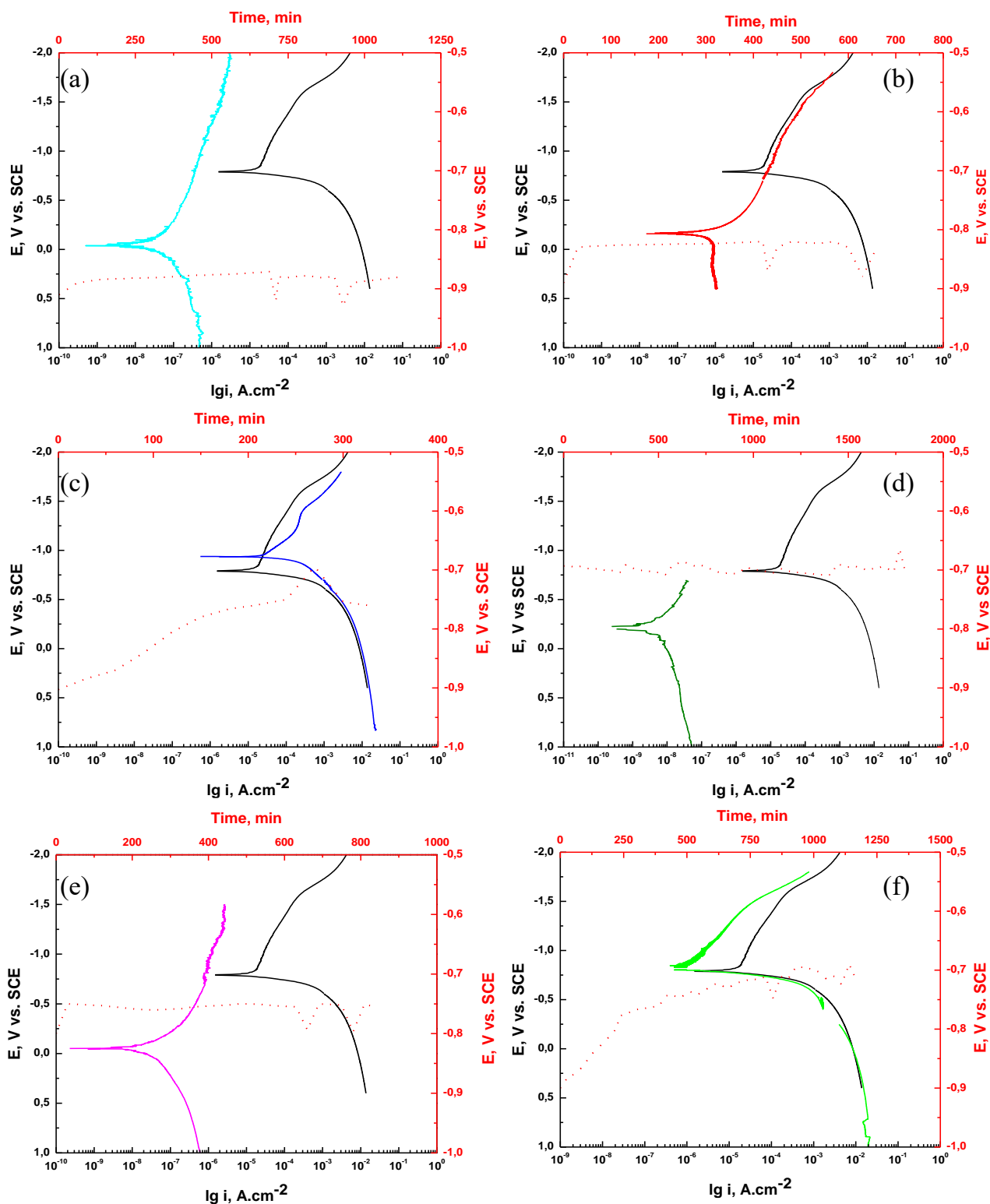
В настоящето изследване изучаването и съпоставянето на съставите и методите за формиране на тънки, с добра адхезия, слоеве от цериев оксид върху Al, респ. тяхното защитно действие, бяха сравнявани с това на конверсионни хроматни слоеве, формирани от  $\text{Cr}^{6+}$  съдържащи разтвори [66,67]. Затова предварителните ни изследвания бяха посветени на охарактеризирането на няколко вида конверсионни слоеве, формирани от широко използвани до сега в промишлената практика хроматни разтвори (Таблица 2, №№ 2-4). С установените за тези слоеве резултати бяха съпоставяни получаваните в дисертацията характеристики за церийсъдържащи конверсионни слоеве, отложени от разтвор: №5 (предложен от Decroly и Petitjean [35]), който е типичен представител на съдържащите окислителен компонент разтвори за отлагане на цериево-оксидни конверсионни слоеве; №6 = №5 – с включена от нас предварителна, имерсионна станатна обработка на алуминиевата подложка (с цел формиране на допълнителни (калаени) катодни участъци върху нея; №7 – разработен от нас неводен разтвор за електрохимично отлагане на цериево-оксидни слоеве [73,74,76].

Аналогична съпоставка с конверсионните хроматни слоеве беше осъществявана и в следващата фаза от изследванията в дисертационния труд, свързани с установяването и оптимизирането на несъдържащ окислителни компоненти воден разтвор за електрохимично отлагане на цериево-оксидни слоеве.

Промените в структурата и морфологията на алуминиевата повърхност, след съответните предварителни и същински конверсионни обработки за изучените системи (Табл.2), са представени и дискутирани подробно на Фиг.1, а-г в п. IV.1. на дисертационния труд. В Автореферата ще се спрем по-подробно само на резултатите, свързани със *сравнителното корозионно охарактеризиране на тези слоеве* - Фиг.2 и Табл.3.

Анализът на потенциодинамичните катодни и анодни поляризационни криви (Фиг.2) и хронопотенциограмите показва, че:

**A** - Хроматните конверсионни слоеве, получени от висококонцентрирания на  $\text{Cr}^{6+}$  йони разтвор, отместват силно (от -0.790 до -0.036 V) корозионния потенциал ( $E_{\text{corr}}$ ) на системата „конверсионен слой/Al подложка“ в положителна посока и понижават корозионния ток ( $i_{\text{corr}}$ ) от  $1.05 \times 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$  (за незащитения Al) до  $7 \times 10^{-8} \text{ A.cm}^{-2}$ . При това те повишават силно свръхнапрежението както на катодната деполяризираща реакция на отделяне на кислород, така и на анодната реакция на разтваряне на Al, характеризиращи корозионния процес (Фиг. 2а). Хронопотенциограмата показва, че след достигане на 710-та минута потенциалът се отмества в отрицателна посока с  $\sim 50 \text{ mV}$ , което е указание за появата на питингови пробиви. Трябва да отбележим, че първите осцилации в потенциала на образец от Al, покрит с естествен пасивен филм, се наблюдават след 180 мин. експозиция в 0.1M NaCl.



**Фиг. 2.** Потенциодинамични  $E$ - $lg i$  (плътни) и  $E$ - $\tau$  (пунктирни) криви, получени в  $0.1\text{ M NaCl}$ , за системата  $Al/Al_2O_3$  (черните криви във Фиг. 2 a-f); и за системите:  $Al/Cr_2O_3$ -стандартен разтвор №2 (цветните криви в Фиг. 2a);  $Al/Cr_2O_3$ - Alodine1200 (цветните криви във Фиг. 2b);  $Al/TiO_2$ -Alodine 400 (цветните криви във Фиг. 2c);  $Al/Cu/Ce_{ox}$ -разтвор №5 (цветните криви във Фиг. 2d);  $Al/Sn/Cu/Ce_{ox}$ -разтвор №6 (цветните криви във Фиг. 2e);  $Al/Ce_{ox}$  (електрохимичен)- разтвор № 7 (цветните криви във Фиг. 2f) в  $0.1\text{ M NaCl}$ .

**Таблица 2.** Състав на изследваните работни разтвори, режим на формиране, цвят и дебелина на защитните конверсионни слоеве.

№	Състав на работните разтвори	Концентрация на компонентите на разтвора	Време на обработка	t, °C	Цвят на слоя	Дебелина на слоя, $\mu\text{m}$
1	Al във въздушна среда (естествен оксиден филм)			25	безцветен	$\sim 3 \cdot 10^{-3}$
2	CrO <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> )HF <sub>2</sub> K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	8 g/l 2 g/l 1.5 g/l	90 s	20	златисто кафяв	1.00
3	Alodine1200	9ml/l A 8g/l B	1 min	20	светло жълт	1.1
4	Alodine400	15 ml/l	90 s	40	безцветен	1.05
5	CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2·10 <sup>-2</sup> M 15 ml/l 10 <sup>-3</sup> M	5 min	20	тъмно сиво	1.02
6	Na <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	90 g/l 2·10 <sup>-2</sup> M 15 ml/l 10 <sup>-3</sup> M	20 s 10 min	25 25		
7	CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	66 g/l	1 h i=1mA/cm <sup>2</sup>	12	бледо жълто	2.1

**Таблица 3.** Електрохимични параметри – корозионен ток ( $i_{\text{corr}}$ ), степен на защита (z, %) и време до появата на първите питингови поражения за нетретирания Al и за алуминий, покрит със защитни филми в изследваните електролити.

№	Състав на разтвора, в който е формирано защитното покритие	Корозионен ток $i_{\text{corr}}$ , [A·cm <sup>-2</sup> ]	Степен на защита z, [%]	Време за появата на първото питингово поражение в 0.1M NaCl, [min]
1	Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.05x10 <sup>-5</sup>	-	180
2	CrO <sub>3</sub> , (NH <sub>4</sub> )HF <sub>2</sub> , K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	7x10 <sup>-8</sup>	99.30	710
3	Alodine1200	1x10 <sup>-6</sup>	90.40	430
4	Alodine400	1x10 <sup>-5</sup>	4.00	270
5	CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1.05x10 <sup>-8</sup>	99.99	1770
6	Sn/CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	7x10 <sup>-8</sup>	99.00	660
7	CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O, absol. C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	7x10 <sup>-7</sup>	93.00	840



**В** - При слоевете, получени от фирмения разтвор Alodine 1200, съдържащ по-ниска концентрация на  $\text{Cr}^{6+}$ , тези ефекти са значително по-слаби ( $E_{\text{corr}}$  се отмества от -0.790 до -0.160 V, респ.  $i_{\text{corr}}$  от  $1.05 \times 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$  до  $1.05 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$ ). Интересно е да се отбележи, че в този случай конверсионният филм влияе (повишава) само върху свръхнапрежението на анодната реакция, докато върху катодния процес на редукция на кислород практически не въздейства (Фиг. 2b). От аналогичната  $E$ - $\tau$  зависимост за системата "Alodine 1200 /Al" се вижда, че формираният конверсионен филм удължава времето за появата на първите питингови поражения с  $\sim 250$  минути в сравнение със защитната способност на естествения оксиден филм върху алуминия в 0.1M NaCl.

**С** - Конверсионният филм, получен в разтвора Alodine 400, практически не променя хода на катодните и анодните поляризационни криви, но отмества ( $c \sim 0.180 \text{ V}$ ) корозионния потенциал в отрицателна посока. Стойността на  $i_{\text{corr}}$ , обаче, не се променя. Според нас, такова поведение може да бъде обяснено със значителното количество непокрита с конверсионен филм катодни участъци от Fe, които обуславят действието на множество корозионни галванични двойки. (Фиг. 2c). Потвърждение на този резултат е появата на пик след 270 минути експонация в корозионната среда, който е критерий за нарушаване целостта на оксидния филм и за развитието на питингова корозия. Съпоставянето на времената за нарушаване целостта на филма, формирани върху чист алуминий и върху системата „Alodine 400/Al" показва незначително увеличение на времето до появата на първото питингово поражение. Този резултат е указание, че защитният филм, получен в разтвор Alodine400, не води до съществено подобряване на корозионната устойчивост на алуминия.

**Д** – Церийсъдържащият конверсионен слой, получен по метода на Декроли [35], отмества  $E_{\text{corr}}$  от -0.790 до -0.240 V, понижавайки същевременно  $i_{\text{corr}}$  от  $1.05 \times 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$  до  $1.05 \times 10^{-8} \text{ A.cm}^{-2}$ , който е  $\sim 7$  пъти по-нисък от корозионния ток, постигнат с хроматен конверсионен филм, формиран в разтвор с висока концентрация на  $\text{Cr}^{6+}$ . Този слой също повишава силно изменението на свръхнапрежението както на катодната деполаризираща реакция на отделяне на кислород, така и анодната реакция на разтваряне на Al (Фиг. 2d). В този случай химически формиранят цериев оксиден слой повишава още по-силно корозионната устойчивост на алуминия като времето за поява на първия пик, в сравнение с това за естествения пасивен филм върху Al, се увеличава с  $\sim 1770$  минути.

**Е** – На фиг. 2e са дадени  $E$ - $lg i$  зависимостите за чист алуминий и за системата Al/Sn/Cu/Ce<sub>ox</sub>. Тези криви илюстрират изменението в катодното и анодното поведение на модифицираната с калай, преди конверсионната обработка в церий-съдържащ разтвор, Al повърхност. Отчетената стойност на корозионния потенциал за системата (Al/Sn/Cu/Ce<sub>ox</sub>) е с 740 mV по-положителна в сравнение с тази на чистия алуминий (- 0.790V) (Табл.2). Корозионният ток на чистия алуминий е с  $\sim 3$  порядъка по-висок от този на системата Al/Sn/Cu/Ce<sub>ox</sub> ( $7 \times 10^{-8} \text{ A.cm}^{-2}$ ). На фиг. 2e е показана също зависимостта  $E$ - $\tau$  за образците, обработени химично в церий- и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> съдържащ разтвор на A. Desroly [35] с включена от нас предварителна, имерсионна, станатна подготовка на Al подложка [82-85]. На 660-та минута от експонацията на изследвания образец в корозионната среда се наблюдава осцилиране на стационарния потенциал в отрицателна посока ( $c \sim 50 \text{ mV}$ ), което е указание за поява на питингова корозия.

Това понижаване на времето на поява на първите питингови поражения, при наличието на калаен подслоя, който би трябвало да подобрява корозионната устойчивост на системата Al/Sn/Cu/Ce<sub>оx</sub>, може да се дължи най-малко на две причини. Първата – на два пъти по-малката дебелина на филма, формиран при модифициране на Al повърхност. Втората – на възможността за повишаване на порестостта на защитния филм, вследствие на израстването на калаени кристали от подложката до повърхността на конверсионния филм (вж. Фиг.1g в п. IV.1. на дисертационния труд).

F – Електроотложеният цериево-оксиден конверсионен слой практически не променя стойността на E<sub>cor</sub>, но понижава на порядък i<sub>corr</sub> (от 1.05x10<sup>-5</sup> A.cm<sup>-2</sup> до 1x10<sup>-6</sup> A.cm<sup>-2</sup>). Този тип конверсионни филми повишават свръхнапрежението на катодната реакция на редукция на кислород, докато върху анодния процес на окисление на Al практически не въздействат (Фиг. 2f). От зависимостта E–t за системата „Цериево-оксиден слой/Al”, формиран електрохимично, се вижда, че стационарният корозионен потенциал на системата се измества в положителна посока от -0.900V до -0.710V. При това на 840-та минута се наблюдава появата на осцилация с ~50mV, което е указание за начало на питингова корозия. Като се вземе предвид, че дебелината на този слой е два пъти по-голяма от химически отложения конверсионен слой, този резултат в определена степен е неочакван. Очевидно, не само компактната структура на конверсионните слоеве, но и тяхната химична природа и състав по дебелина (вж. п.IV.3 в дисертационния труд) определят корозионно-защитната им способност.

Въз основа на получените и коментирани в п.п. IV.1.1.- IV.1.5. на дисертационния труд резултати може да бъдат направени следните изводи:

- 1.Формирането на конверсионни Се-съдържащи корозионно-защитни слоеве върху Al 1050 е една перспективна алтернатива на хроматните конверсионни слоеве;**
- 2.Прилагането на електролити на базата на безвредните от екологична и здравословна гледна точка Се<sup>3+</sup> йони предлага възможност за замяната на токсичните Cr<sup>6+</sup>–съдържащи електролити и технологии;**
- 3.Проведените изследвания и сравнителният анализ на съществуващите в литературата данни и проведените от нас предварителни, сравнителни изследвания показват, че е възможно както имерсионно, така и електрохимично отлагане на цериево-оксидни конверсионни слоеве върху алуминий. Изборът на технологичния подход трябва да се направи въз основа на технико-икономически разчети и изискванията за степента на защита на конверсионните слоеве.**

#### **IV.2. Получаване и охарактеризиране на защитната способност на химично формирани конверсионни защитни слоеве върху алуминиева подложка от водни разтвори на основата на CeCl<sub>3</sub> x7H<sub>2</sub>O, които не съдържат окислителен компонент.**

**IV.2.1. Влияние на концентрацията на Се<sup>3+</sup> и Cu<sup>2+</sup> йони в разтвора за конверсионна обработка**

В този цикъл от изследвания бяха разработени и оптимизирани серия от състави и режими за химично (безтоково) отлагане на цериево-оксидни конверсионни слоеве върху алуминиева подложка от Al 1050. Установени бяха гама от разтвори на базата на CeCl<sub>3</sub> (изучен бе концентрационния интервал 0.05

– 0.6 М  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), към които впоследствие бяха включвани различни концентрации на медни йони (добавяни към разтворите под формата на  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - изучен бе концентрационния интервал  $1 \times 10^{-5} \div 1 \times 10^{-3}$  М) и от които бе възможно формирането на плътни, конверсионни слоеве върху алуминиевата подложка Al 1050 (Таблица 4).

**Таблица 4.** Представителна извадка за изследваните разтвори и режими за имерсионно получаване на конверсионни слоеве върху Al 1050.

№	Компонент(и), включен(и) в състава на изучените работни разтвори	Концентрация на компонента, [М]	Температура на работния разтвор, °С	Време на имерсия, min
1	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$1 \times 10^{-1}$	25	60
2	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$1 \times 10^{-1}$	25	120
3	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$1 \times 10^{-1}$	60	30
4	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$1 \times 10^{-1}$	60	60
5	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$1 \times 10^{-1}$	60	120
6	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1 \times 10^{-1}$ $1 \times 10^{-5}$	25	60
7	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1 \times 10^{-1}$ $1 \times 10^{-5}$	25	120
8	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1 \times 10^{-1}$ $1 \times 10^{-5}$	60	30
9	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1 \times 10^{-1}$ $1 \times 10^{-5}$	60	60
10	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1 \times 10^{-1}$ $1 \times 10^{-5}$	60	120
11	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1 \times 10^{-1}$ $8 \times 10^{-5}$	25	60
12	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$5 \times 10^{-1}$ $1 \times 10^{-5}$	25	60
13	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$5 \times 10^{-1}$ $8 \times 10^{-5}$	25	60

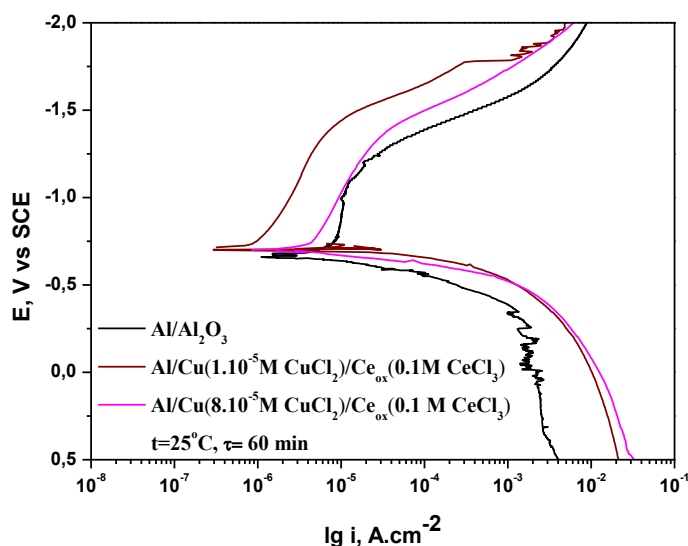
Подробно, резултатите от моделните потенциодинамични изследвания, получени в 0.1М NaCl, за алуминий Al 1050 и за системите „алуминий/конверсионен слой от цериев оксид“, формирани в разтворите отбелязани в Таблица 4, както и коментарите към тях, са дадени в п.4.2.1. на Дисертацията. В дадената по-долу Таблица 5 са резюмирани само данните от потенциодинамичните изследвания. В Автореферата ще се спрем накратко само на някои от тях.

**Таблица 5.** Състави на електролитите за отлагане на защитните конверсионни слоеве при температура на работния разтвор 25°C, получените образци от които са подложени на потенциодинамични изследвания. Електрохимични параметри  $i_{corr}$ ,  $E_{corr}$  и  $z$  са определени от потенциодинамичните криви.

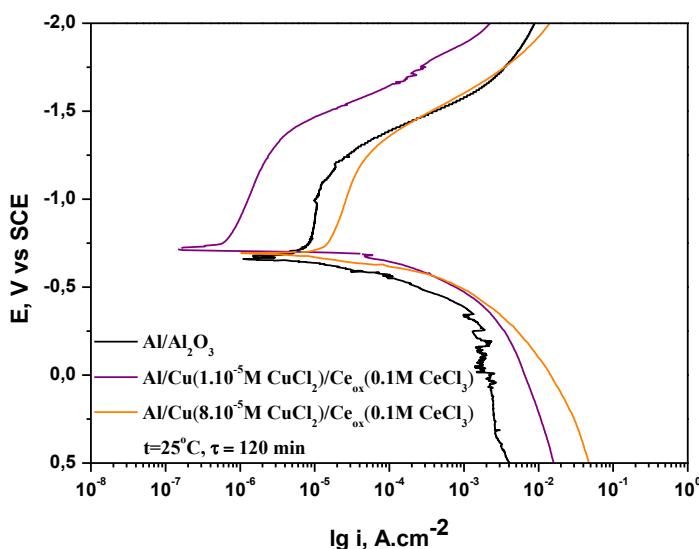
Компонент(и), включен(и) в състава на изучените работни разтвори	Концентрация на компонентите, М	Време на имерсия, min	Корозионен ток, $i_{corr}$ , А.см <sup>-2</sup>	Корозионен потенциал, $E_{corr}$ , V	Степен на защита $z$ , %
CeCl <sub>3</sub> x7H <sub>2</sub> O	1x10 <sup>-1</sup>	60	1.5x10 <sup>-6</sup>	-0.747	81.25
CeCl <sub>3</sub> x7H <sub>2</sub> O	1x10 <sup>-1</sup>	120	1x10 <sup>-6</sup>	-0.754	87.50
CeCl <sub>3</sub> x7H <sub>2</sub> O	5x10 <sup>-1</sup>	60	3x10 <sup>-6</sup>	-0.687	62.50
CeCl <sub>3</sub> x7H <sub>2</sub> O	5x10 <sup>-1</sup>	120	9x10 <sup>-7</sup>	-0.685	88.75
CeCl <sub>3</sub> x7H <sub>2</sub> O, CuCl <sub>2</sub> x2H <sub>2</sub> O	1x10 <sup>-1</sup> 1x10 <sup>-5</sup>	60	8x10 <sup>-7</sup>	-0.716	90.00
CeCl <sub>3</sub> x7H <sub>2</sub> O, CuCl <sub>2</sub> x2H <sub>2</sub> O	1x10 <sup>-1</sup> 1x10 <sup>-5</sup>	120	6x10 <sup>-7</sup>	-0.720	92.50
CeCl <sub>3</sub> x7H <sub>2</sub> O, CuCl <sub>2</sub> x2H <sub>2</sub> O	1x10 <sup>-1</sup> 8x10 <sup>-5</sup>	60	3x10 <sup>-6</sup>	-0.700	62.50
CeCl <sub>3</sub> x7H <sub>2</sub> O, CuCl <sub>2</sub> x2H <sub>2</sub> O	1x10 <sup>-1</sup> 8x10 <sup>-5</sup>	120	1.5x10 <sup>-5</sup>	-0.692	0
CeCl <sub>3</sub> x7H <sub>2</sub> O, CuCl <sub>2</sub> x2H <sub>2</sub> O	5x10 <sup>-1</sup> 1x10 <sup>-5</sup>	60	9x10 <sup>-7</sup>	-0.706	88.75
CeCl <sub>3</sub> x7H <sub>2</sub> O, CuCl <sub>2</sub> x2H <sub>2</sub> O	5x10 <sup>-1</sup> 1x10 <sup>-5</sup>	120	4x10 <sup>-7</sup>	-0.700	95.00
CeCl <sub>3</sub> x7H <sub>2</sub> O, CuCl <sub>2</sub> x2H <sub>2</sub> O	5x10 <sup>-1</sup> 8x10 <sup>-5</sup>	60	7x10 <sup>-7</sup>	-0.720	91.25
CeCl <sub>3</sub> x7H <sub>2</sub> O, CuCl <sub>2</sub> x2H <sub>2</sub> O	5x10 <sup>-1</sup> 8x10 <sup>-5</sup>	120	5x10 <sup>-7</sup>	-0.715	93.75

С цел оптимизиране процесите на конверсионна обработка, проведехме имерсионно третиране на алуминиеви образци в двата електролита (0.1М и 0.5М CeCl<sub>3</sub>x7H<sub>2</sub>O), добавяйки към тях Cu<sup>2+</sup> йони (в дисертацията са представени резултати само за две от изучените концентрации – 1x10<sup>-5</sup>М и 8x10<sup>-5</sup>М CuCl<sub>2</sub>x2H<sub>2</sub>O). На фиг.5 са дадени поляризационните криви, получени за системата алуминий/цериев оксид за конверсионни слоеве, които са формирани в електролит съдържащ 0.1М CeCl<sub>3</sub> x7H<sub>2</sub>O и Cu<sup>2+</sup> - съответно 1x10<sup>-5</sup>М и 8x10<sup>-5</sup>М, за време на имерсионна обработка 60 минути. Вижда се, че наличието на Cu<sup>2+</sup> в конверсионния разтвор способства за формирането на конверсионни филми с по-

добра защитна способност, което обуславя по-силно понижаване на корозионните токове на системата и отместване на катодните потенциодинамични криви към по-отрицателни потенциали. Това е свързано с по-силно инхибиране на катодната реакция на редукция на кислород, характеризираща протичащия корозионен процес. Степента на защита в този случай достига стойност 90% (Таблица 5). Същевременно, повишаването на концентрацията на  $\text{Cu}^{2+}$  в електролита за имерсионна обработка, степента на защита на отложените защитни цериево-оксидни слоеве се понижава силно - от 90% до 62.5%.



**Фиг. 5.** Потенциодинамични  $E$ - $lg i$  криви на изследваните системи в  $0.1\text{M NaCl}$  при температура на работния разтвор  $25^\circ\text{C}$ .

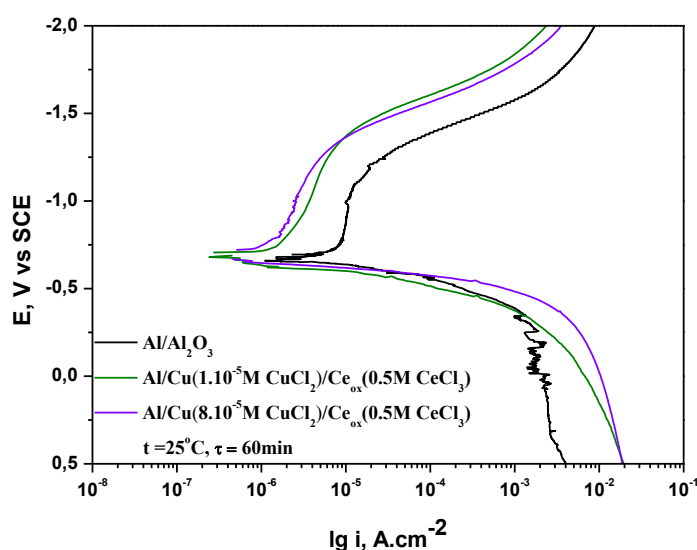


**Фиг. 6.** Потенциодинамични  $E$ - $lg i$  криви на изследваните системи в  $0.1\text{M NaCl}$  при температура на работния разтвор  $25^\circ\text{C}$ .

За сравнение на Фиг.6 са представени аналогични анодни и катодни потенциодинамични криви за време на конверсионно третиране 120 минути. Вижда се, че с повишаване на концентрацията на  $\text{Cu}^{2+}$  (до  $8 \times 10^{-5}\text{M CuCl}_2$ ) се установява по-силно изразена тенденция към повишаване на корозионните

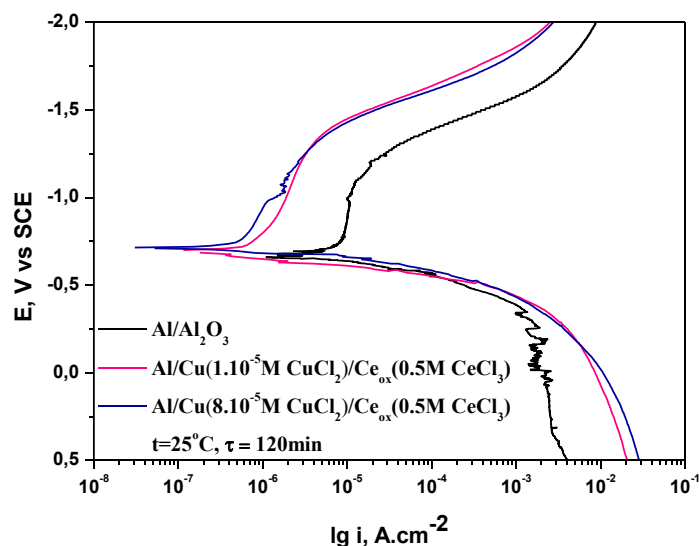
токове, а защитната способност на слоевете в този случай драстично се понижава (от 92.5% до 0% - Таблица 5).

Възниква въпросът - на какво се дължи силно понижаващият се защитен ефект на конверсионните филми, формирани в електролит съдържащ  $8 \times 10^{-5} \text{M}$   $\text{Cu}^{2+}$ , за времена на обработка 60 и 120 минути. Според нас, повишаването на концентрацията на  $\text{Cu}^{2+}$  ускорява процесът на контактното отлагане на елементарна мед върху алуминиевата повърхност. Това от една страна обуславя деполяризиращ ефект върху катодната реакция на редукция на кислород (Фиг.5 и 6), вследствие на което се благоприятства и скоростта на процеса на формиране на цериевия оксиден филм. Същевременно, обаче, този ефект ще способства за възникването на по-голям брой микрогальванични двойки Cu/Al, които ще имат доминиращо влияние и ще обуславят неблагоприятен ефект върху корозионното поведение на системата Al/Cu/Ce<sub>ox</sub>.

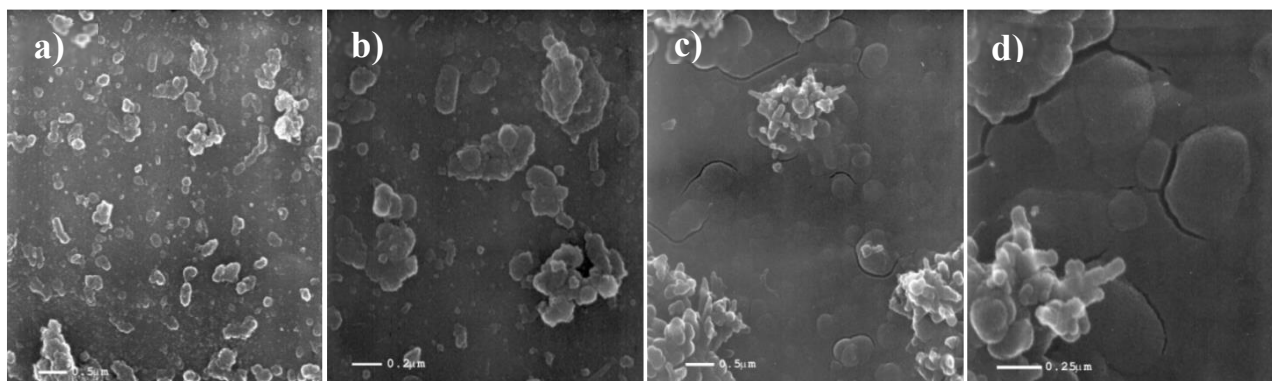


**Фиг.7.** Потенциодинамични  $E$ - $\lg i$  криви на изследваните системи в  $0.1 \text{M}$   $\text{NaCl}$  при температура на работния разтвор  $25^\circ \text{C}$ .

За сравнение на Фиг.7 са представени потенциодинамичните криви, характеризиращи електрохимичното поведение на системите алуминий/конверсионни филми, формирани в електролити, съдържащи цериеви йони ( $0.5 \text{M}$ ), и медни йони съответно  $1 \times 10^{-5} \text{M}$  и  $8 \times 10^{-5} \text{M}$ . От представените на фигурата криви еднозначно следва, че наблюдаваното понижаване на корозионните токове е в резултат на инхибиращия ефект на формираните смесени филми, по отношение на катодната деполяризираща реакция на редукция на кислород. От резултатите, представени на Фиг.7 и Таблица 5 се вижда, че когато концентрацията на цериевите йони е достатъчно висока ( $0.5 \text{M}$ ), корозионните токове, респективно степента на защита, се влияят слабо от промяната на концентрацията  $\text{Cu}^{2+}$  в електролита. Според нас, това се дължи на ефекта на практически пълното покриване/екраниране на формираните се медни катодни участъци с цериево-оксиден филм, в резултат на което работата на гальваничните двойки Al/Cu е силно затормозена. Този ефект се запазва с увеличаване на времето на имерсионно третиране на алуминиевите образци от 60 на 120 минути (фиг.8).



**Фиг. 8.** Потенциодинамични  $E$ - $\lg i$  криви на изследваните системи в  $0.1M NaCl$  при температура на работния разтвор  $25^{\circ}C$ .



**Фиг. 9.** SEM микрофотографии на повърхността на: **a)**  $Al/Ce_{ox}$  -20 000 x; **b)**  $Al/Ce_{ox}$  – 50 000 x; **c)**  $Al/Cu/Ce_{ox}$  -20 000 x; **d)**  $Al/Cu/Ce_{ox}$  -60 000 x.

На фиг.9 е показана морфологията и структурата на формираните конверсионни филми в електролит съдържащ само цериеви йони (Фиг. 9 а и b) и в електролит съдържащ цериеви и медни йони (Фиг.9 с и d). Както се вижда от Фиг.9 а и b структурата на цериевооксидния филм е равномерна и се състои от агломерати с размери около 150 nm. В присъствие на  $Cu^{2+}$  (Фиг.9 с и d) структурата на цериево-оксидния филм е по-нехомогенна и напукана в определени участъци, което се дължи на формираните дендритоподобни островни структури от контактно отложената мед върху алуминиевата повърхност - процес предшестващ формирането на цериевооксидния филм. В този случай цериево-оксидният филм е изграден от агломерати с по-големи размери от 150 до 250 nm.

Въз основа на получените и коментирани в п.п. *IV.2.1.* резултати може да бъдат направени следните изводи:

- 1. Най-нисък корозионен ток и най-положителни стойности за корозионния потенциал, респ. максимален защитен ефект, при конверсионните цериево-оксидни слоеве, получени от разтвор съдържащ само  $CeCl_3$ , се регистрират, когато концентрацията му е  $0.5M$ ;**
- 2. Данните за ролята на медните йони, добавяни като компонент на разтвора за конверсионна обработка на алуминий, показват, че тя е сложна.**

От една страна, наличието на медни йони в конверсионния разтвор води до отлагането на елементна мед върху повърхността на алуминия, което обуславя появата на допълнителни катодни участъци върху нея, водещо до ускоряване на процесите на формиране на цериево-оксидния слой. От друга страна, формирането на микрогалванични двойки “елементна Cu/Al” повишава корозионната активност на системата “конверсионен филм/алуминий“. Този ефект е особено силно изразен в електролити с ниска концентрация на цериеви йони ( $1 \times 10^{-5} \text{M}$ ) и висока концентрация на  $\text{Cu}^{2+}$  ( $8 \times 10^{-5} \text{M}$ ). В останалите електролити ролята на медните йони се свежда преди всичко до катализиращото ѝ влияние по отношение на процесите на формиране на цериево-оксидния филм;

3. Въз основа на стойностите на корозионните токове и потенциали за изучените системи “цериево-оксиден конверсионен слой/алуминий” са установени оптимални състави (концентрация на цериеви и медни йони) на разтвори за формиране на конверсионни филми със защитна способност, която е сравнима с тази на хроматните конверсионни слоеве.

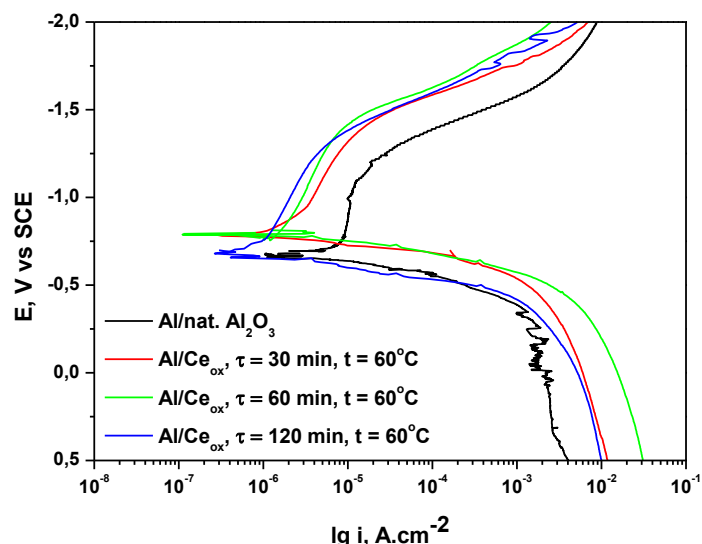
#### IV.2.2. Влияние на температурата и времето на имерсионна обработка

В този цикъл от изследвания, с цел оптимизиране на режима на отлагане на конверсионните цериево-оксидни слоеве с установените оптимални концентрации на компонентите на разтвора (п. IV.2.1), бе прецизирано изучаването на влиянието на температурата на конверсионния разтвор и времето на имерсионна обработка върху състава, структурата и корозионно-защитната им способност. Изследванията бяха проведени в интервала от температури 25 – 80°C и времена на конверсионна обработка 5 – 120 мин.

Представената в дисертацията серия от изследвания включва само получените данни за имерсионно третиране на алуминиеви образци в разтвори, съдържащи 0.1M  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  или смес от 0.1M  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 1 \cdot 10^{-5} \text{M}$   $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , при температура 60°C. На Фиг.10 са представени поляризационните криви, получени за системата алуминий/цериев оксид, за конверсионни слоеве, които са формирани в разтвор, съдържащ 0.1M  $\text{CeCl}_3$  за времена на имерсионна обработка от 30 до 120 минути.

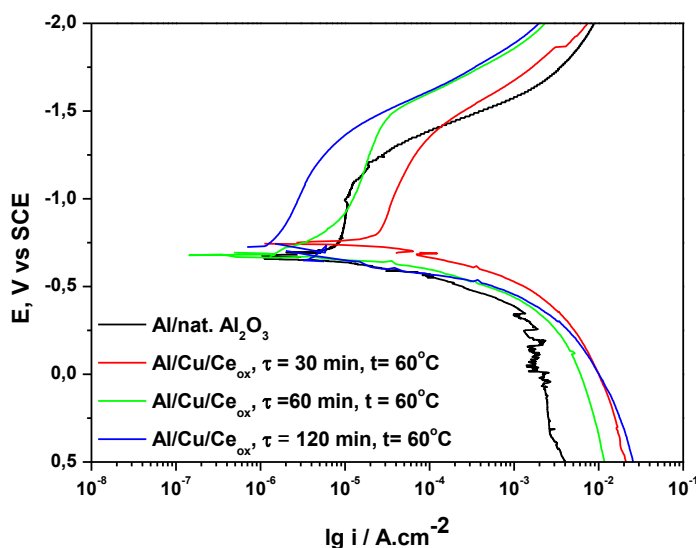
От представените резултати се вижда, че повишаването на температурата на разтвора, съдържащ  $\text{CeCl}_3$ , способства за формирането на конверсионни филми, които обуславят по-силно (в сравнение със слоевете, формирани при температура 25°C – Табл.5) понижаване на корозионните токове на системата и по-силно отместване на катодната потенциодинамична крива към отрицателни потенциали, т.е. налице е съществено инхибиране на катодната реакция на редукция на кислород, характеризираща протичащият корозионен процес. Степента на защита в този случай достига стойност 92.5% (Таблица 6).





**Фиг. 10.** Потенциодинамични  $E$ - $\lg i$  криви на изследваните системи в  $0.1M$   $NaCl$  при температура на работния разтвор  $25^{\circ}C$ .

На фигура 11 са представени аналогичните анодни и катодни криви за образци, защитните конверсионни слоеве за които са формирани при температура  $60^{\circ}C$  в разтвор, съдържащ и  $Cu^{2+}$  йони. От хода на кривите и определените въз основа на тях стойности за електрохимичните параметри (Таблица 6) се вижда, че времето на конверсионна обработка в този случай влияе много съществено върху тяхната защитна способност. При време на конверсионна обработка 30 мин се наблюдава дори отрицателен защитен ефект. Повишаването на това време до 60 мин го подобрява незначително. Едва при времена на обработка 120 мин се установява задоволителна степен на защита (Таблица 6).

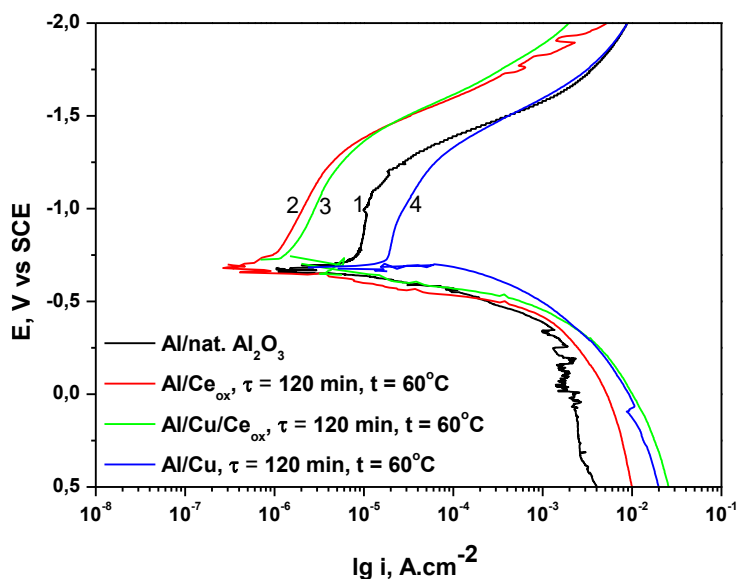


**Фиг. 11.** Потенциодинамични  $E$ - $\lg i$  криви на изследваните системи в  $0.1M$   $NaCl$  при температура на работния разтвор  $25^{\circ}C$ .

**Таблица 6.** Режими на отлагане на защитните конверсионни слоеве, образците за които са подложени на потенциодинамични изследвания. Електрохимичните параметри са определени от потенциодинамичните криви.

Образец	Време на конверсионна обработка,	Температура, °C	Корозионен ток, $i_{\text{corr}}$ , $\text{A cm}^{-2}$	Корозионен потенциал, $E_{\text{corr}}$ , V	Степен на защита, z, %
Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nat.			$8.0 \times 10^{-6}$	-0.660	
Al/Ce <sub>ox</sub>	30	60	$2.0 \times 10^{-6}$	-0.789	74.5
Al/Ce <sub>ox</sub>	60	60	$1.5 \times 10^{-6}$	-0.782	80.8
Al/Ce <sub>ox</sub>	120	60	$5.7 \times 10^{-7}$	-0.667	92.5
Al/Cu/Ce <sub>ox</sub>	30	60	$1.5 \times 10^{-5}$	-0.728	0.0
Al/Cu/Ce <sub>ox</sub>	60	60	$6.1 \times 10^{-6}$	-0.664	19.7
Al/Cu/Ce <sub>ox</sub>	120	60	$1.5 \times 10^{-6}$	-0.734	81.0
Al/Cu	120	60	$1.0 \times 10^{-5}$	-0.677	0.0

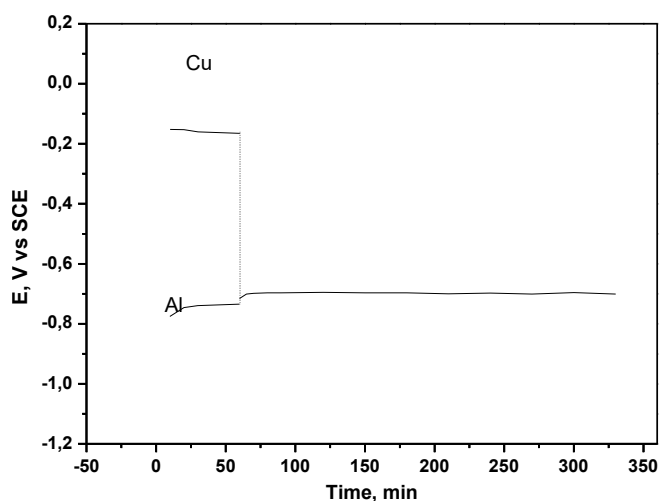
Възниква въпросът на какво се дължи в този случай отсъствието на защитен ефект при по-кратките времена на конверсионна обработка и не напълно задоволителният такъв при 120 минутна обработка. Според нас, повишената температурата ускорява скоростта на процеса на контактно отлагане на елементна мед върху алуминиевата подложка, която както се вижда от крива 4 на фиг.12, обуславя деполяризиращ ефект върху катодната реакция на редукция на кислород.



**Фиг. 12.** Потенциодинамични E-lgi криви на изследваните системи в 0.1M NaCl при температура на работния разтвор 25 °C (крива 4 е построена за образец/Al подложка, подложен на имерсионна обработка в разтвор, съдържащ само  $1.10^{-5}$  M CuCl<sub>2</sub>).

Наличието на мед върху алуминиевата подложка ще способства за възникването на голям брой на микрогальванични двойки Cu/Al, което обяснява неблагоприятния ефект върху корозионното поведение на системата „Al/Cu/Ce<sub>ox</sub>“ при кратките времена на отлагане. Очевидно, при тези времена, екранирането със защитен цериево-оксиден конверсионен слой на формираните върху алуминиевата подложка медни кълстери не се осъществява в достатъчна степен. За сравнение на същата фигура са представени потенциодинамичните криви 2 и 3, характеризиращи електрохимичното поведение на системите „конверсионни филми/алуминиева подложка“, формиран в електролит, съдържащ съответно цериеви йони и цериеви + медни йони. От криви 1 – 4 на Фиг.12, респ. определените от тях корозионни параметри (Табл.6 – с добавените към нея данни за 30, 60 и 120 мин от 0.5 М CeCl<sub>3</sub> x 7H<sub>2</sub>O + CuCl<sub>2</sub> x 2H<sub>2</sub>O 1x10<sup>-5</sup> М), се вижда, че изменението в корозионно им поведение зависи силно от времето на конверсионна обработка, респ. ефективното „покриване“ на зоните от алуминиевата подложка, покрити с контактно отложената мед.

В тази връзка възниква дилемата - дали такова оптимизиране (добавянето на Cu<sup>2+</sup> йони) на електролитите за конверсионна обработка няма да влоши корозионното поведение на системата „Al/Cu/Ce<sub>ox</sub>“, като създава предпоставки за появата и развитието на питингова корозия. За изясняването на влиянието на контактно отложената мед, изследвахме изменението на корозионния потенциал на специално изрязани електроди от чиста мед и алуминий (Al 1050) с повърхност 1cm<sup>2</sup>, които бяха потопени в 0.1М NaCl в продължение на 30 минути до достигане на постоянна стойност на стационарния потенциал (E<sub>st</sub>) за двата метала в тази среда. След тази експонация на двата електрода в корозионната среда, те бяха свързвани накъсо и след установяването на постоянна стойност на компромисния потенциал (E<sub>compr</sub>) за двойката метали бе проследено изменението му с времето на експонация в корозионната среда - Фиг. 13.



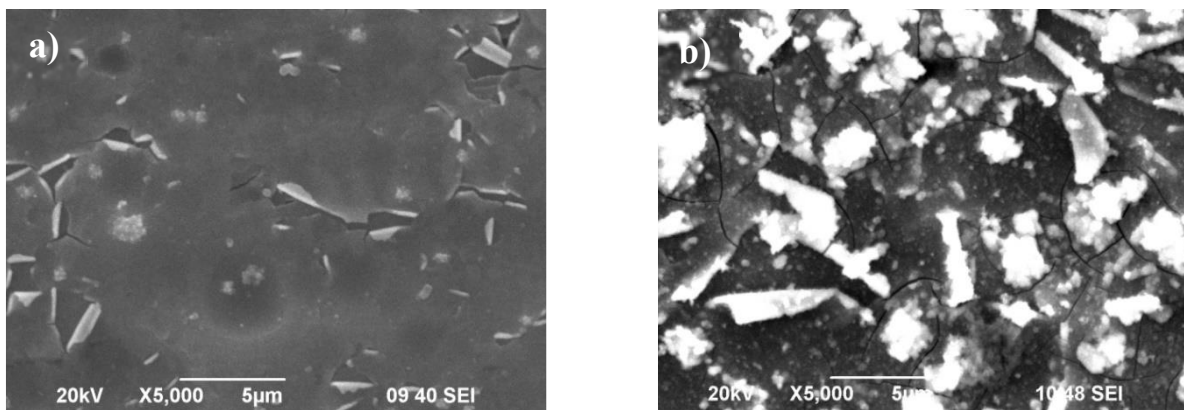
**Фиг. 13.** E-τ – криви, регистриращи установяване на потенциалите на отворената верига E<sub>st</sub> за металите Cu и Al, и установяването на техния компромисен потенциал E<sub>compr</sub>, след свързването им накъсо (моделиране на гальваничната двойка Al/Cu) в 0.1М NaCl при 25°C.

От фигурата следва, че E<sub>compr</sub> на така направената гальванична двойка се стабилизира бързо и в него не се наблюдават осцилации, което е доказателство,

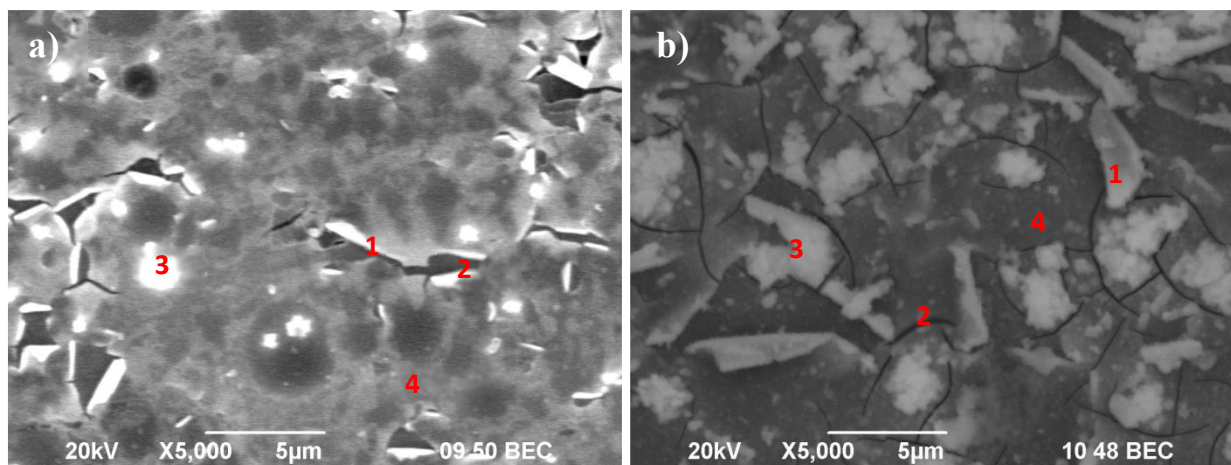
че системата не проявява склонност към питингова корозия. Тези резултати дават основание да приемем, че контактното отлагане на мед върху алуминиевата подложка няма да провокира развитието на питингова корозия. Т.е. включването на медни йони в разтворите за конверсионна обработка на алуминий, обуславящо формирането на медни катодни участъци, които влияят благоприятно на процеса на конверсионното отлагане на цериево-оксидни слоеве, няма да води до влошаване на корозионното поведение на системата Al/Cu/Ce<sub>ox</sub> и до промяна на характера (появата и развитието на питингови поражения) на корозионния процес.

На фиг. 14 а и б е показана морфологията на цериевооксидния слой, формиран след 120-минутна имерсия в отсъствие (Фиг. 14а) и присъствие на медни йони (Фиг. 14б) при температура на конверсионния разтвор 60°C. Повърхността на образците е покрита равномерно с цериевооксидни слоеве като и в двата случая те са напукани. На Фиг. 15 а и б са показани електронно микроскопски снимки на същите конверсионни слоеве в режим на обратно отразени електрони (BEI). Съответните резултати от EDS анализите, направени върху различни участъци от повърхността (означени съответно 1,2,3 и 4), са представени в табличен вид под Фиг. 15 (а и б).

Резултатите еднозначно показват, че в отсъствие на Cu<sup>2+</sup> в разтвора за конверсионна обработка ролята на активни катодни участъци изпълняват интерметалните включения на желязото като за изследваното време на имерсия цериевооксидният слой покрива относително равномерно цялата повърхност. Активирането на алуминиевата повърхност, в резултат на увеличаване броят на катодните участъци от контактното отложена Cu върху алуминиевата подложка, води до увеличаване на скоростта на отлагане на Ce оксиди/хидроксиди върху тези участъци Фиг. 15б.



**Фиг. 14.** SEM микрофотографии на повърхността на: (a) Al/Ce<sub>ox</sub>; (b) Al/Cu/Ce<sub>ox</sub>.

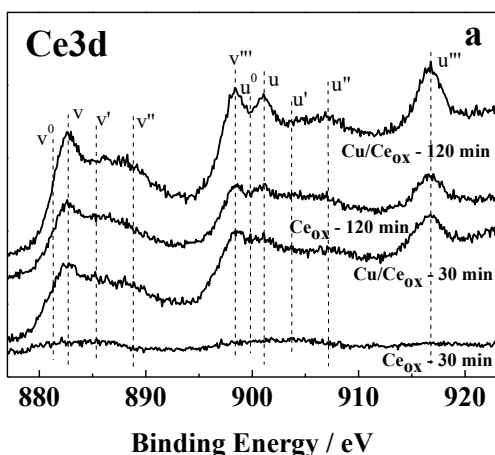


	O, wt. %	Al, wt. %	Fe, wt. %	Ce wt. %		O, wt. %	Al, wt. %	Fe, wt. %	Cu, wt. %	Ce wt. %
1	14.9	71.6	0.4	13.1	1	21.0	53.9	0	0	25.1
2	6.6	89.7	0	3.7	2	9.2	83.3	0	0	7.5
3	13.3	70.8	1.8	14.1	3	25.8	16.0	0	9.3	48.9
4	8.1	85.9	0	6.0	4	13.9	73.1	2.6		10.4

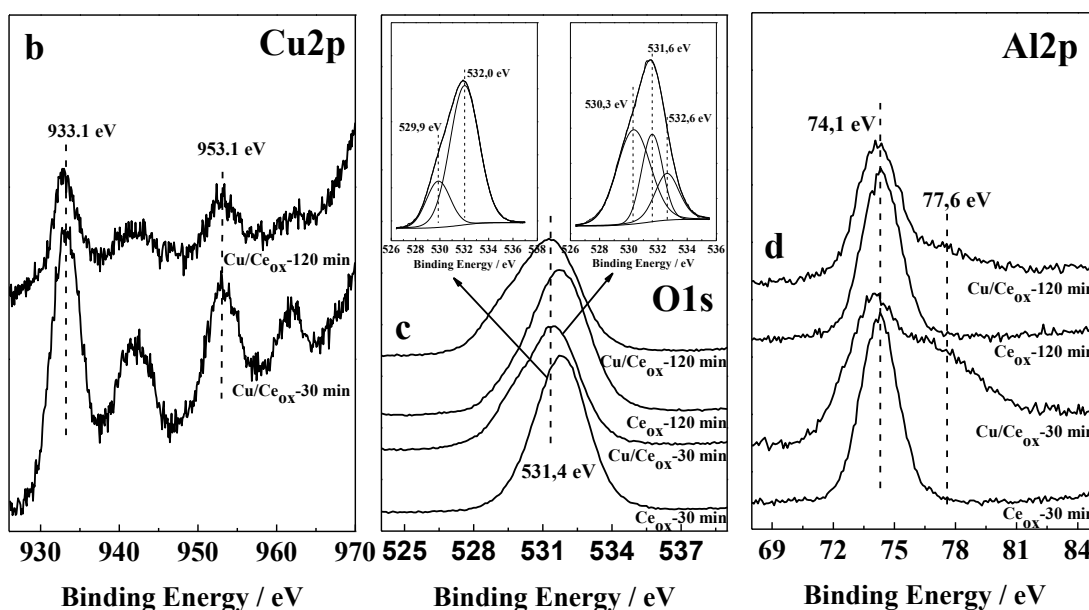
**Фиг. 15.** BEC изображения и съответните EDS анализи на повърхността на: (a) Al/Ce<sub>ox</sub>; (b) Al/Cu/Ce<sub>ox</sub>.

Допълнителна светлина върху коментираните по-горе резултати дават и данните от проведените рентгенови фотоелектронни изследвания на състава и химичното състояние на елементите във формираните конверсионни защитни филми. На фигура 16а са показани XPS - спектрите на Ce3d. Те се характеризират с комплексна структура, дължаща се на хибридизация на цериевия йон с лигандите на орбиталите на кислорода и частичното заемане на валентната 4f орбитала [86]. Получените данни са в съгласие с литературните [88] и потвърждават, че в резултат на процеса на имерсионно отлагане, се е формирал слой от CeO<sub>2</sub>+Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ce<sub>ox</sub>), плътността на който, в присъствие на Cu<sup>2+</sup> йони в работния електролит, се повишава. Позицията на деконволюирания кислороден пик, свързан с церия (530.7 eV) за образец покрит имерсионно в електролит, съдържащ CeCl<sub>3</sub> (Ce<sub>ox</sub> – 30 min), показва, че слойът Ce<sub>ox</sub> е частично окислен до хидроксидно състояние. Количеството на цериевите хидроксида за образец, формиран при същия режим на отлагане (Cu/Ce<sub>ox</sub> – 30 min), от електролит съдържащ и медни йони, обаче, е по-малко (фиг.16b).

Изчисленията показаха, че отношението Ce(IV)/Ce(III) = 3:2 като с увеличаване на количеството на Cu (CuO) върху подложката, то се увеличава и достига 7:3.



**Фиг.16.** XPS спектри на:  
 Ce3d (a);  
 Cu2p (b);  
 O1s (c);  
 Al2p (d).



Въз основа на получените и коментирани в п.п. *IV.2.2* резултати може да бъдат направени следните изводи:

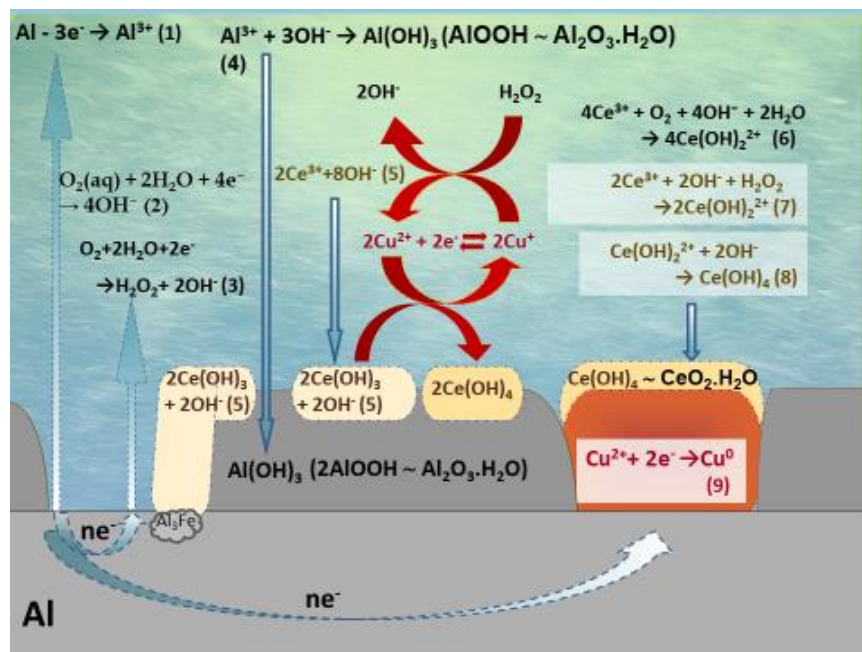
1. Установено е специфично влияние на температурата на разтвора за конверсионна обработка на алуминий, когато той съдържа и медни йони. При това е показано, че с повишаване на концентрацията на  $\text{Cu}^{2+}$  в разтвора за конверсионна обработка се повишава броят, респ. площта, на формиращите се медни кълстери върху повърхността на Al подложка. Това води до електрохимичното й активиране, което обуславя възможности за намаляване на времето на конверсионно третиране при формиране на цериево-оксидните филми, изявяващо се в максимална степен при високите концентрации на  $\text{CeCl}_3$ ;
2. Установено е, че в присъствие на  $\text{Cu}^{2+}$  в разтвора за конверсионна обработка, формиращите се конверсионни оксидни слоеве са по-богати на церий (IV) и с по-добра защитна способност. Този ефект, също така, е температурно зависим. Въз основа на получените XPS спектри за изследваните системи е дефинирано химичното състояние на церия в конверсионните филми както и съотношението на  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  в тях.

### IV.3. Влияние на предварителната обработка на алуминиевата подложка в разтвор на NaOH и последователно в разтвори на NaOH и HNO<sub>3</sub> върху процесите на отлагане на цериево-оксидни слоеве от водни разтвори, съдържащи Ce<sup>3+</sup> и Cu<sup>2+</sup> йони и тяхната корозионно-защитна способност

Целта на този цикъл от изследвания бе изучаването и установяването на влиянието на предварителната обработка на алуминиевата подложка, респ. промените настъпващи върху нейната повърхност, както и върху процесите на отлагане на цериево-оксидните слоеве и тяхната корозионно-защитна способност.

Съгласно направеният детайлен анализ на съществуващите в литературата резултати (**п.II на Дисертацията**), формирането на конверсионни защитни цериево-оксидни филми върху алуминий и сплавите му от разтвори на прости соли на церия с близко до неутрално рН, към които не е добавен окислител (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), може да се осъществи с участието на разтворения в тях кислород. Обобщеният механизъм за тези представи, предполага едновременното протичане на спрегнатите реакции на редукция на кислород върху активните катодни участъци и анодното окисление (разтваряне) на алуминиевата подложка. Протичането на тези процеси води до формирането на Ce(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup> аква-комплекси в разтвора, чиято разтворимост, вследствие силното локално алкализиране на алуминиевата повърхност, също силно ще се понижава, което ще води до преципитацията им и формирането на краен продукт CeO<sub>2</sub> (представляващ смес от Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CeO<sub>2</sub> [43,49,92,93]) върху алуминиевата повърхност.

Наред с това, трябва да се има предвид, че в зависимост от химичния състав на алуминиевата подложка и вида на предварителната обработка, на повърхността ѝ може да се формират и различни по своята химична природа и електрохимични отнасяния зони, характеризиращи се като: катодни участъци от интерметални съединения; чиста алуминиева повърхност, имаща анодно поведение и участъци от Al(OH)<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> върху непълно деоксидираната алуминиева повърхност, които имат катодно поведение при последващата конверсионна обработка. Тази хетерогенност, след операциите на предварителни обработки ще променя активността на така обработената алуминиева повърхност, което е предпоставка за промяна в скоростите на протичане на конверсионните процеси при формирането на защитните цериево-оксидни покрития. Особено силно е това влияние в случаите, когато в разтвора за конверсионна обработка наред с Ce<sup>3+</sup> йони присъстват и йони на метали, които са по-положителни от алуминия и които, вследствие на редукцията им върху алуминиевата повърхност, формират допълнителни катодни участъци. Схематично, механизмът на протичащите конверсионни процеси, предпологан от нас (Фиг. 17), след протичане на реакции 1, респ. 2 и 3, включва и преципитацията на Al(OH)<sub>3</sub> върху Al подложка (реакция 4). Съгласно тази схема, преципитацията на Ce(OH)<sub>4</sub>, респ. CeO<sub>2</sub>, върху Al подложка съдържа и други междинни стадии, изразени с реакция 5 - 8 на Фиг. 17. Те включват както директното формиране на Ce(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup>, респ. Ce(OH)<sub>4</sub> - реакции 6 - 8, така и реакция 5, водеща до преципитацията на Ce(OH)<sub>3</sub> върху различните катодни участъци (Al<sub>3</sub>Fe, Cu, Al(OH)<sub>3</sub>) на алуминиевата повърхност, част от който, под каталитичното въздействие на Cu<sup>2+</sup> йоните в разтвора за конверсионна обработка, се трансформира в Ce(OH)<sub>4</sub> (Фиг. 17).



**Фиг. 17.** Схема на процесите при отлагане на цериево-оксидни конверсионни филми от електролити, съдържащи  $Ce^{3+}$  и  $Cu^{2+}$  йони.

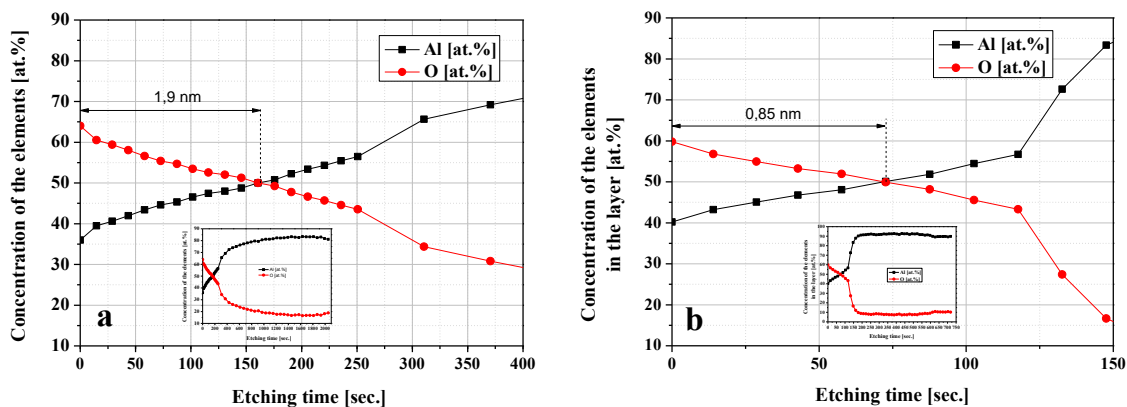
В светлината на гореизложеното е важно да бъде изследвано влияние на предварителната обработка на алуминиевата подложка.

**IV.3.1.** Влияние на предварителната обработка на алуминиевата подложка в 1.5M NaOH и последователно в 1.5M NaOH и 5M HNO<sub>3</sub> върху химичния състав и химичното състояние на елементите на повърхността ѝ както и върху изменението на дебелината на нативния ѝ оксиден слой.

За изясняване на влиянието на предварителната обработка върху състава и валентното състояние на елементите, а така също и на възможните промени на дебелината на нативния оксиден филм върху повърхността на Al подложки, на така обработените образци бе проведен послоен XPS – анализ.

От фигура 20 а и б се вижда, че с увеличаване на времето на ецване (аргонова бомбардировка) на Al повърхност, количеството на кислорода (респ. оксида и хидроксида в слоя) намалява, а се увеличава това на алуминия. Достига се до пресечна точка, след която увеличаването на концентрацията на Al, респ. намаляването на концентрацията на кислорода става рязко. Тази рязка промяна ни дава основание да приемем, че тази точка може да ни служи за индикатор на това, че е достигнат интерфейса на формирания при предврителната обработка повърхностен слой с алуминиевата подложка. При образеца, обработен с разтвор на NaOH, тази точка е достигната за време на ецване 160 сек (което е еквивалентно на дебелина ( $\delta$ ) на образувалия се оксиден слой ~ 1.9 nm), а при образеца, активиран и деоксидиран в разтвори на NaOH и HNO<sub>3</sub>, тази точка е достигната за време на ецване 72 сек (което е еквивалентно на дебелина на образувалия се оксидния слой ~ 0.85 nm).





**Фиг. 20.** Дълбочинни профили, отразяващи промяната в съотношението на елементите Al и O в получените повърхностни слоеве на: (a) образец, обработен с разтвор на NaOH и (b) образец, обработен последователно с разтвори на NaOH и HNO<sub>3</sub>.

Въз основа на получените и коментирани в п.п. IV.3.1 резултати, относно времената на бомбардировка за достигане на интерфейса между повърхностния оксиден слой и алуминия при двата вида предварителни обработки на образците от Al 1050, които са пропорционални на тяхната дебелина, може да бъдат направени следните изводи:

- и при двата вида предварителни обработки, пълно премахване на оксидния слой върху повърхността на образците не се установява. При това, дебелината на образувания се оксиден/хидроксиден слой за образците, обработвани предварително само в разтвор на NaOH, е ~ 2.5 пъти по-голяма в сравнение с тази на повърхностния слой, установен за образците обработвани последователно в NaOH и HNO<sub>3</sub>;
- и двата вида предварителни обработка на Al подложка обуславят формирането върху нея на съществено различаващи се по дебелина и химичен състав оксидни слоеве, в сравнение със съществуващия преди тези предварителни обработки нативен слой, характеризиращ се с дебелина ~ 5 - 7 nm.

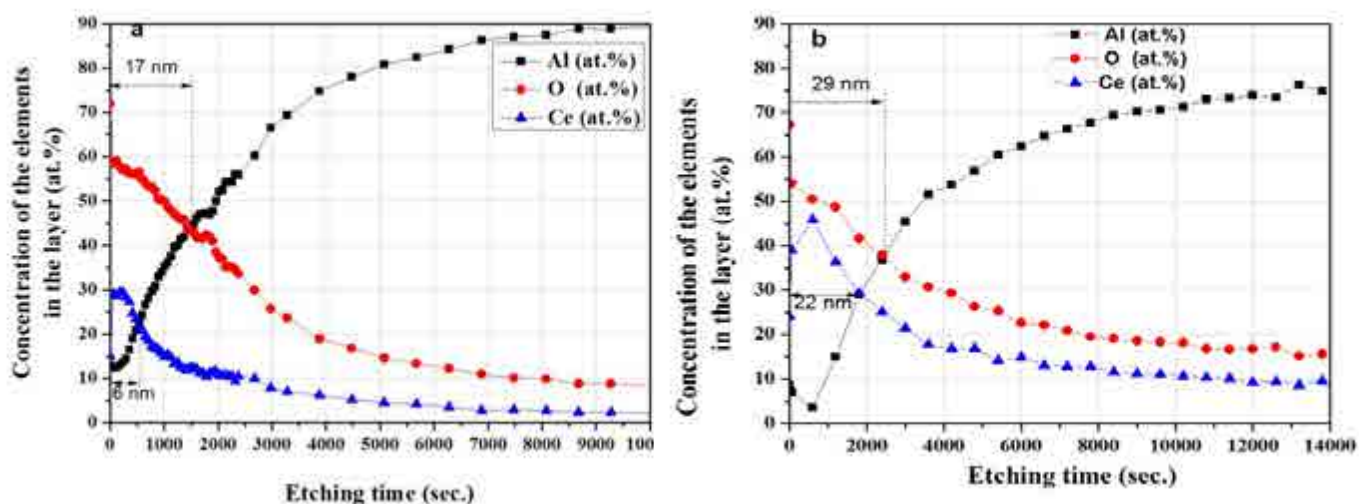
**IV.3.2.** Влияние на предварителната обработка на алуминиевата подложка в 1.5M NaOH и последователно в 1.5M NaOH и 5M HNO<sub>3</sub> върху химичния състав, химичното състояние на елементите и дебелината на конверсионните цериево-оксидни слоеве, формирани от водни разтвори, съдържащи Ce<sup>3+</sup> и Cu<sup>2+</sup> йони.

На фиг. 21 са показани резултатите от направените дълбочинни профили на предварително обработени в NaOH (фиг.21a) и последващо теритирани в HNO<sub>3</sub> (фиг.21b) образци, върху които е отложено конверсионно покритие от разтвор, съдържащ само Ce<sup>3+</sup> йони. От тях следва, че видът на предварителната обработка на повърхността на Al подложка може да влияе съществено върху скоростта на формиране на конверсионните CeO<sub>x</sub> слоеве. Резултатите от аналогичните изследвания за случая, при който конверсионното покритие е отложено от електролит, съдържащ Ce<sup>3+</sup> и Cu<sup>2+</sup> йони, са представени на Фиг.22 а и b. От получените дълбочинни профили за тези образци се вижда, че и в този случай повърхностната концентрация на конверсионно отложения церий (цериев

оксид) зависи от вида на предварителната обработка на Al подложка. XPS анализите (Таблица 7) дават стойности от 26 at.% (Фиг.21a), респ. 19 at.% (Фиг.21b) в отсъствие на медни йони и съответно 25 at.% (Фиг.22a), респ. 34 at.% (Фиг.22b) - в присъствие на медни йони в разтвора за конверсионна обработка.

**Таблица 7.** Химичен състав и съотношение на елементите Al, O, Ce и Cu на повърхността на формираните конверсионни слоеве в зависимост от вида на предварителната обработка на изследваните образци.

Образец	O, at.%	Al, at.%	Ce, at.%	Cu, at.%	Ce <sup>4+</sup> , at.%	Съотношение, Ce <sup>4+</sup> /(Ce <sup>3+</sup> +Ce <sup>4+</sup> )	z, %
CeOxCeCl3/Al <sub>NaOH</sub>	58.5	12.4	29.1	-	26.0	0.89	93.75
CeOxCeCl3/Al <sub>NaOH/HNO3</sub>	54.0	7	39.0	-	19.0	0.49	88.75
CeOxCeCl3+CuCl2/Al <sub>NaOH</sub>	60.4	0	36.2	3.4	25.0	0.69	87.50
CeOxCeCl3+CuCl2/Al <sub>NaOH/HNO3</sub>	62.0	0	35.0	3.0	33.6	0.96	95.00

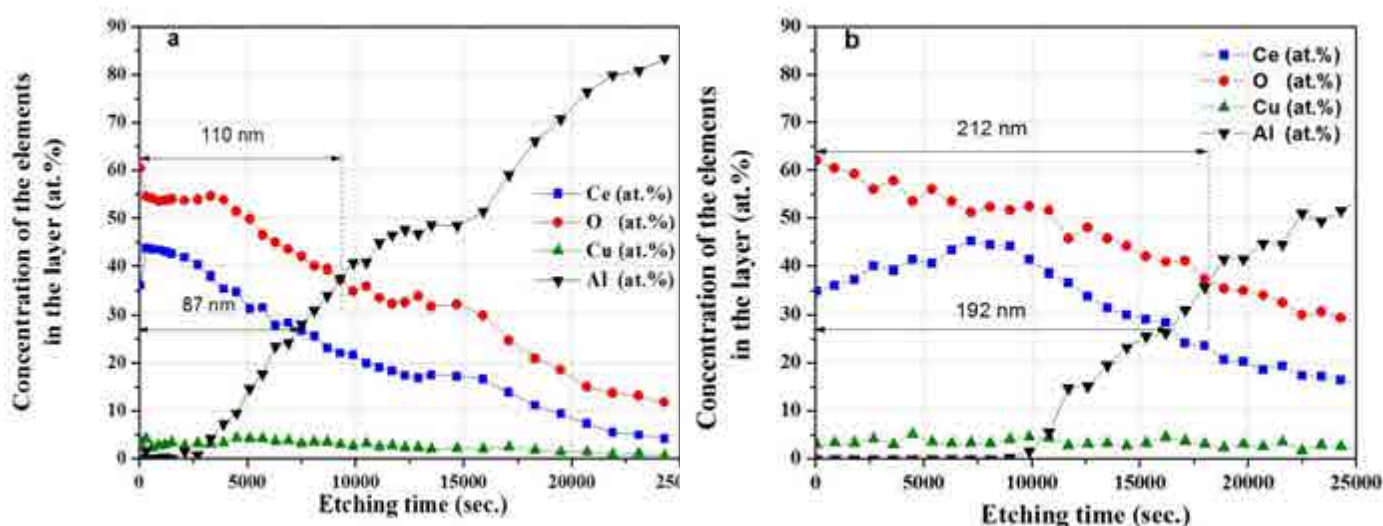


**Фиг. 21.** Дълбочинни профили, отразяващи промяната в съотношението на елементите Ce, Al и O в конверсионните слоеве (отложени от разтвори, съдържащи Ce<sup>3+</sup>) върху: (a) Al подложка, обработена с разтвор на 1.5M NaOH и (b) Al подложка, обработена последователно в разтвори на 1.5M NaOH и 5M HNO<sub>3</sub>.

Резюмирани, резултатите от XPS изследванията на повърхността на as-deposited отложените конверсионни слоеве върху Al субстрат, подложен на различни предварителни обработки, са представени в Таблица 7. Те показват еднозначно, че защитният ефект, обусловен от цериево-оксидните компоненти на конверсионния слой (Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CeO<sub>2</sub>), се доминира от CeO<sub>2</sub> състоянието.

Съпоставянето на дълбочинните профили по отношение на дебелината на вторично формирания слой от Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> върху алуминиевата подложка, след предварителната обработка в NaOH (Фиг.20a), с дълбочинния профил на образец с отложен върху него конверсионен цериево-оксиден филм от електролит съдържащ само Ce<sup>3+</sup> йони (Фиг.21a), показва, че той се състои от два компонента – Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, доминиращ от които на повърхността на конверсионния слой е Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (до ~540 sec време на разпрашаване, отговарящо на дебелина δ ~6 nm), а в

дълбочина до ~1500 sec време на разпрашаване (отговарящо на дебелина ~17 nm), в непосредствена близост до интерфейса на системата „конверсионен слой  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3 / \text{Al}$  подложка“, е  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Фиг.21а). Когато в разтвора за конверсионна обработка са добавени и  $\text{Cu}^{2+}$  йони, тази зависимост се запазва, при което дебелината на доминиращия на повърхността цериево-оксиден филм чувствително се повишава - до ~7500 sec време на разпрашаване (отговарящо на  $\delta \sim 87$  nm), след което в дълбочина – до ~ 9300sec време на разпрашаване (отговарящо на  $\delta \sim 110$  nm) – преобладава  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Фиг.22а).



**Фиг. 22.** Дълбочинни профили, отразяващи промяната в съотношението на елементите Ce, Cu, Al и O в конверсионните слоеве (отложени от разтвори, съдържащи  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ ) върху: (a) Al подложка, обработена с разтвор на 1.5M NaOH и (b) Al подложка, обработена последователно в разтвори на 1.5M NaOH и 5M  $\text{HNO}_3$ .

Когато предварителната обработка се състои от последователно третиране в NaOH и  $\text{HNO}_3$  (Фиг.20b), дебелината на образувания се при тези две обработки слой от  $\text{Al}_2\text{O}_3$  върху алуминиевата подложка е два пъти по-малка ( $\delta \sim 0.85$  nm). След последващото формиране на конверсионния цериево-оксиден филм от електролит съдържащ само  $\text{Ce}^{3+}$  йони, той също се състои от два компонента –  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , като доминиращият на повърхността цериево-оксиден филм е чувствително по-дебел в сравнение със случая при предварителна обработка само с NaOH, достигайки до ~ 1800 sec време на разпрашаване (отговарящо на  $\delta \sim 22$  nm) (Фиг.21b), след което доминиращият в дълбочина компонент (до ~2450 sec време на разпрашаване (отговарящо на  $\delta \sim 29$  nm)) е  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Когато в разтвора за конверсионна обработка са добавени и  $\text{Cu}^{2+}$  йони, доминиращият на повърхността цериево-оксиден филм е значително по-дебел - разпрашава се за време на разпрашаване ~16400 sec (отговарящо на  $\delta \sim 192$  nm), след което в дълбочина - до ~ 18300 sec време на разпрашаване (отговарящо на  $\delta \sim 212$  nm) смесеният конверсионен филм се доминира от  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Фиг. 22b).

От получените резултати за промяната на състава на конверсионните филми по дълбочина (Фиг.21 и 22) следва, че при формирането на конверсионните покрития от електролит, съдържащ само  $\text{Ce}^{3+}$  (съгласно предположения от нас механизъм – Фиг.17) протичат реакции (1 – 7), като в началото доминираща е реакция (4), обуславяща получаването на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а

впоследствие преобладават реакции (5-7), обуславящи формирането на  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Когато се добавят и медни йони, при образците обработени предварително само в  $\text{NaOH}$ , изязвата на  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  слоя (характеризиращ се с дебелини  $\sim 87$  nm, доминира изцяло защитната способност на смесения  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ce}_2\text{O}_3$  конверсионен слой. Приносът на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в тази система се изязвява при малките дебелини (в началото на израстването) на конверсионния слой (на разстояние до  $\sim 23$  nm от интерфейса на системата „Конверсионен слой  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{Al}$  подложка“ (сумарната дебелина на който е  $\sim 87-110$  nm)).

Коментиранията по-горе зависимост на повишаване на дебелината на конверсионните слоеве се проявява в още по-голяма степен, когато предварителната обработка включва третиране на  $\text{Al}$  подложка и в  $\text{HNO}_3$ . В този случай алуминиево-оксидната компонента в смесения  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ce}_2\text{O}_3$  конверсионен слой е налице в интервала от времена на послойно снемане на конверсионния филм -  $\sim 18300$  сек време на разпрашаване (отговарящи на  $\delta \sim 212$  nm) до  $\sim 10000$  сек време на разпрашаване (отговарящи на  $\delta \sim 110$  nm) - над повърхността на интерфейса „Конверсионен слой  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{Al}$  подложка“. В слоя, снеман послойно от повърхността на образца в дълбочина (от 1 до 16 400 сек аргонова бомбардировка (време на разпрашаване, отговарящо на  $\delta \sim 192$  nm) в конверсионния слой се детектира единствено компонентът “ceria” ( $\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$ ). Той се характеризира с  $\delta \sim 192$  nm (Фиг.22b).

Въз основа на получените и коментирани в п.п. IV.3.2 на Дисертацията резултати, относно времената на бомбардировка за достигане на интерфейса между формирания конверсионен слой и алуминиевата подложка като функция на вида на предварителните обработки на  $\text{Al}$  подложка и състава на разтвора за конверсионна обработка, може да бъдат направени следните изводи:

- за пръв път е установено и доказано, че формиращите се конверсионни слоеве се състоят от два компонента – цериево-оксиден и алуминиево-оксиден;
- тяхното съотношение, дебелина и разпределение по дебелината на конверсионния слой зависят съществено както от вида на предварителната обработка на  $\text{Al}$  подложка, така и от състава на разтвора за конверсионна обработка;
- видът на предварителната обработка на  $\text{Al}$  подложка и съставът на разтвора за конверсионна обработка влияят също така върху химичния състав и химичното състояние на елементите във формиращия се конверсионен слой;
- както е показано в п.п. IV.3.3. и IV.4., доминираща корозионно-защитната способност на конверсионните слоеве е количеството на  $\text{CeO}_2$  ( $\text{Ce}^{4+}$ ) в цериево-оксидния компонент в тях, за формирането на който, в отсъствие на окислителен компонент в работния разтвор, е предложена хипотетична моделна схема.

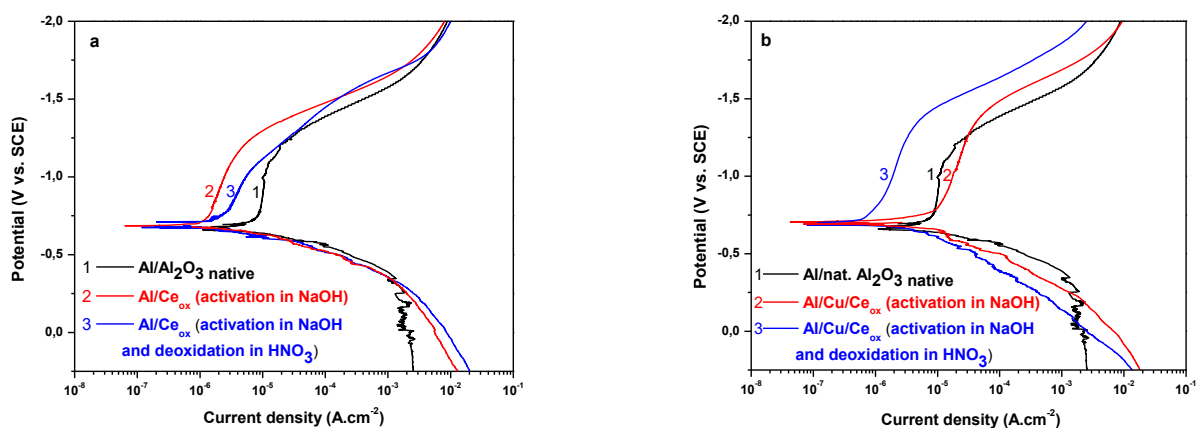
**IV.3.3. Влияние на предварителната обработка на алуминиевата подложка в 1.5M  $\text{NaOH}$  и последователно в 1.5M  $\text{NaOH}$  и 5M  $\text{HNO}_3$  върху корозионно-защитната способност на цериево-оксидни слоеве формиращи от водни разтвори, съдържащи  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  йони.**

#### IV.3.3.1. Потенциодинамични поляризационни изследвания

Подробно резултатите и коменраеите, свързани с тези изследвания са представени в п. IV.3.3.1. на Дисертацията.

Катодните и анодните поляризационни криви, илюстриращи електрохимичното поведение на алуминиеви образци, покрити с цериевооксиден филм от електролит съдържащ само  $\text{CeCl}_3$  - обезмаслени предварително само в горещ разтвор на  $\text{NaOH}$  както и третираны последователно в  $\text{NaOH}$  и  $\text{HNO}_3$  - са представени на фиг. 23а. Вижда се, че конверсионните слоеве, формирани върху образци обработени предварително само в  $\text{NaOH}$  (крива 2), инхибират по-силно катодната деполяризираща реакция на корозионния процес в  $0.1\text{M NaCl}$ , в сравнение със слоевете формирани върху образци след активиране в разтвор на  $\text{NaOH}$  и деоксидиране в  $\text{HNO}_3$  (крива 3, Таблица 8). Важно е да се отбележи, че не се наблюдава област на пасивно поведение в анодния клон на поляризационните криви (криви 2 и 3). Изчислената, въз основа на стойностите на корозионните токове определени от моделните потенциодинамични изследвания, степен на защита “z”, е 93.75% (Таблица 8). Тази стойност е доказателство, че формираният оксиден слой е по-ефективно инхибираща корозионния процес бариера, когато образците предварително са третираны само в  $\text{NaOH}$  (Таблица 8).

Аналогичните поляризационни криви за образци покрити с цериевооксиден филм в електролит, съдържащ  $\text{CeCl}_3$  и  $\text{CuCl}_2$ , са представени на Фиг. 23b. В този случай по-добри резултати по отношение на защитната способност на цериевооксидните слоеве се наблюдават в случаите, когато образците са третираны последователно в  $\text{NaOH}$  и  $\text{HNO}_3$  (Фиг. 23b, крива 3). Очевидно, допълнителното киселинно дезоксидиране води до формирането на конверсионни филми, действащи като ефективен катоден инхибитор, благодарение на които степента на защита от корозия достига 95% (Таблица 8), Установеният ефект илюстрира положителното въздействие на тази стъпка в предварителната обработка на образците от  $\text{Al 1050}$ , предхождаща конверсионното отлагане на защитни конверсионни слоеве в разтвори, съдържащи и медни йони.



Фиг. 23. Потенциодинамични E-Ig1 криви на изследваните системи в  $0.1\text{M NaCl}$  при температура на работния разтвор  $25^\circ\text{C}$  на: а)  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{native}}/\text{Al}$  (крива 1);  $\text{CeOx}_{\text{CeCl}_3}/\text{Al}_{\text{NaOH}}$  (крива 2) и  $\text{CeOx}_{\text{CeCl}_3}/\text{Al}_{\text{NaOH/HNO}_3}$  (крива 3); б)  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{native}}/\text{Al}$  (крива 1);  $\text{CeOx}_{\text{CeCl}_3+\text{CuCl}_2}/\text{Al}_{\text{NaOH}}$  (крива 2) и  $\text{CeOx}_{\text{CeCl}_3+\text{CuCl}_2}/\text{Al}_{\text{NaOH/HNO}_3}$  (крива 3)..

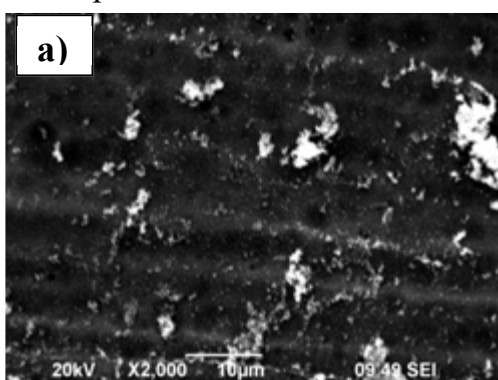
**Таблица 8.** Състав на разтворите и режимите за предварителна обработка на алуминиевата подложка и последващото отлагане на конверсионните слоеве на образците, от потенциодинамичните криви за които са определени

Предварителна обработка	Електролит	Концентрация, М	Време на имерсионна обработка, min	Корозионен ток, $i_{\text{corr}}$ , $\text{Acm}^{-2}$	Степен на защита, %
Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nat.				$8 \times 10^{-6}$	
Активиране в NaOH	CeCl <sub>3</sub> ·x7H <sub>2</sub> O	0.5	120	$5 \times 10^{-7}$	93.75
Активиране в NaOH и HNO <sub>3</sub>	CeCl <sub>3</sub> ·x7H <sub>2</sub> O	0.5	120	$9 \times 10^{-7}$	88.75
Активиране в NaOH	CeCl <sub>3</sub> ·x7H <sub>2</sub> O CuCl <sub>2</sub> ·x2H <sub>2</sub> O	0.5 $1 \cdot 10^{-5}$	120	$1 \times 10^{-6}$	87.50
Активиране в NaOH и HNO <sub>3</sub>	CeCl <sub>3</sub> ·x7H <sub>2</sub> O CuCl <sub>2</sub> ·x2H <sub>2</sub> O	0.5 $1 \cdot 10^{-5}$	120	$4 \times 10^{-7}$	95.00

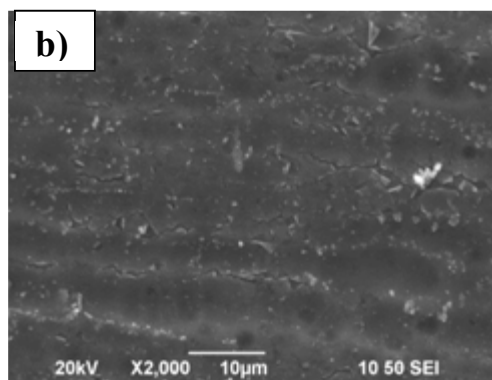
На Фигури 24 и 25 са показани SEM микрографии на формираните оксидни слоеве, показващи разликите в морфологията на отложените слоеве, в зависимост от предварителните обработки и състава на електролитите за химична конверсионна обработка. Морфологията на покритието, формирано в електролит съдържащ CeCl<sub>3</sub> върху подложки, които са активирани предварително само в NaOH, е по-хомогенна (Фиг. 24a). Също така, при тези образци не се наблюдават микропукнатини, които са характерни за образците, при които Al подложка е била подлагана на последователна предварителна обработка в разтвори на NaOH и HNO<sub>3</sub> (Фиг. 24b). Тези резултати са в съответствие с данните от потенциодинамичните изследвания (Фиг. 23, Табл.8), показващи по-ниски корозионни токове, респективно по-добра защитна способност, в сравнение с покритието, което е формирано върху последователно обработени в NaOH и HNO<sub>3</sub> подложки (Фиг.24b). Съгласно EDS анализите (в wt.%) на същите образци, концентрацията на Ce в отложеното конверсионно покритие, в зависимост от вида на предварителната обработка, е съответно 0.6% (респ. 52.3% Al и 46.7% O - Фиг.24a) и 2.8% (респ. 91.2% Al и 5.5% O - Фиг.24b). Очевидно, тези разлики в концентрациите са свързани с образуващия се стабилен AlOOH (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) на повърхността на алуминиевата подложка при обработката ѝ в разтвор на NaOH (pH~11.5), докато при последващата обработка в HNO<sub>3</sub> (pH~0.5) образувалият се при предшестващата алкална обработка AlOOH (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) се разтваря (под формата на Al<sup>3+</sup> [91]). Вследствие на това на алуминиевата повърхност се изявяват в по-висока степен катодните участъци от интерметални фази Al<sub>3</sub>Fe. Това благоприятства протичането на реакции IV.1, IV.2 и IV.4-6, респ. формирането на цериево-оксидния конверсионен слой, който обаче е много тънък и силно напукан.

Същевременно, при образците, третиранни в NaOH и последователно в NaOH и HNO<sub>3</sub> (Фиг. 25 a и b), хомогенността на разпределение на формиращият се от комплексен електролит (съдържащ CeCl<sub>3</sub> и CuCl<sub>2</sub>) цериево-оксиден слой е по-висока като разпределението му върху алуминиевата подложка е по-равномерно в сравнение със слоевете, формиранни от електролит съдържащ само

CeCl<sub>3</sub> (Фиг. 24). При това наличието на Cu<sup>2+</sup> в електролита, респ. формирането на допълнителни медни катодни участъци, обуславят повишаване на концентрацията на церия, респ. Ce<sub>ox</sub>, на алуминиевата повърхност. Тя е чувствително по-висока, в сравнение с установеното при образците получени от електролит, съдържащ само Ce<sup>3+</sup> йони: 12.1% Ce, респ. 61.1% Al, 12.1% O и 14.7% Cu - Фиг.25b, съответно 4.2%Ce, респ. 85.5% Al, 9.5% O и 0.8% Cu (Фиг.25a), което говори за по-дебел цериево-оксиден конверсионен слой. Този ефект, според нас, е свързан с контактното отлагане на елементарна мед върху Al повърхност, респ. формирането на допълнителни катодни участъци, които повишават активно работещата повърхност на алуминиевата подложка по време на имерсионното формиране на конверсионния цериево-оксиден слой. Важно е да се отбележи, че и в двата случая не се наблюдават пукнатини в конверсионния слой.

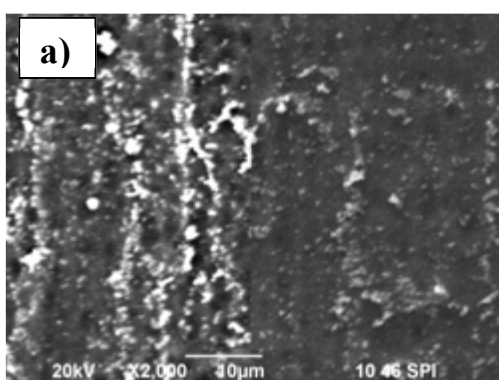


O, wt.%	46.7
Al, wt.%	52.3
Ce, wt.%	0.6
Fe, wt.%	0.4

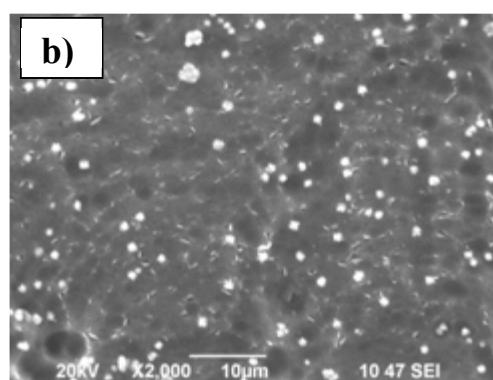


O, wt.%	5.5
Al, wt.%	91.2
Ce, wt.%	2.8
Fe, wt.%	0.5

**Фиг. 24.** SEM микрофотографии и EDS анализи на повърхността на: a) Al/Ceox (след предварителна обработка на Al подложка само в NaOH); b) Al/Ceox (след предварителна обработка на Al подложка в разтвори на NaOH и HNO<sub>3</sub>).



O, wt.%	9.5
Al, wt.%	85.5
Cu, wt.%	0.8
Ce, wt.%	4.2

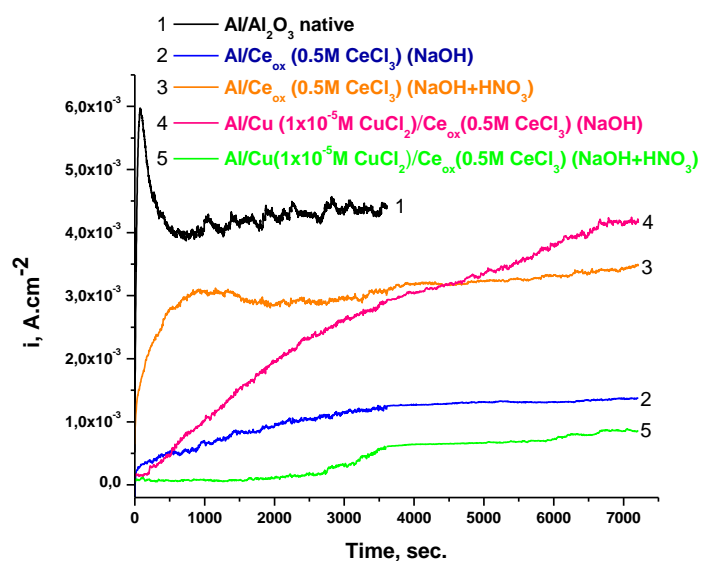


O, wt.%	12.1
Al, wt.%	61.1
Cu, wt.%	14.7
Ce, wt.%	12.1

**Фиг. 25.** SEM микрофотографии и EDS анализи на повърхността на: a) Al/Cu/Ceox (след предварителна обработка на Al подложка само в NaOH); b) Al/Cu/Ceox (след предварителна обработка на Al подложка в разтвори на NaOH и HNO<sub>3</sub>).

### IV.3.3.2. Хроноамперометрични измервания

На фиг.26 са представени резултатите от хроноамперометричните изследвания на изследваните образци, поляризирани анодно при потенциал  $-0.5$  V (vs. SCE) – близък до потенциала на питингообразуване на Al-1050 в 0.1 M NaCl.



Фиг. 26. Хроноамперометрични криви на изследваните системи: 1 – Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> native; 2 – CeOx/CeCl<sub>3</sub>/AlNaOH, 3- CeOx/CeCl<sub>3</sub>/AlNaOH/HNO<sub>3</sub>; 4 - CeOx/CeCl<sub>3</sub>+CuCl<sub>2</sub>/AlNaOH; 5 - CeOx/CeCl<sub>3</sub>+CuCl<sub>2</sub>/AlNaOH/HNO<sub>3</sub> в 0.1M NaCl при потенциала на питингообразуване на Al (-0.5 V vs. SCE).

При тези експерименти, поляризирайки анодно образците, в среда съдържаща хлорни йони, се стремяхме да се приближим максимално до реален корозионен процес, респ. корозионно охарактеризиране по отношение на питинговата корозия, характерна за алуминия и сплавите му. От хода на получените криви можем да съдим за характера на корозионната атака и появяването на питингови дефекти. От фиг.26 се вижда, че за необработен предварително алуминиев образец, след потапянето му при потенциала на питингообразуване [69] в корозионната среда, плътността на корозионния ток рязко нараства (до достигане на ~100-та секунда на експонация в корозионната среда) до стойности  $\sim 6 \times 10^{-3}$  A.cm<sup>-2</sup>, при което се нарушава естественият пасивен филм върху алуминиевата повърхност (фиг.26, крива 1), което е предпоставка за появата и развитието на питингова корозия. След пробива на пасивния филм започва протичането на процес на локална корозия, характеризираща се със стойности на анодния ток ( $i_a$ )  $\sim 4.35 \times 10^{-3}$  A.cm<sup>-2</sup> и характерните за нея осцилации, дължащи се на нестабилни питинги, които се репасисвират/активират.

Поведението на образците, подложени на предварителни обработки, върху които впоследствие е формиран защитен конверсионен слой е илюстрирано с криви 2 – 5 на Фиг.26. Криви 2 и 3 характеризират анодното (корозионното) поведение на образците, които предварително са третирани в NaOH, респ. в NaOH и HNO<sub>3</sub>, с формиран конверсионен слой от разтвор, съдържащ само Ce<sup>3+</sup> йони. Криви 4 и 5 на Фиг.26 характеризират анодното поведение на образците, които предварително са третирани в същата последователност, след което е формиран конверсионен слой от разтвор, съдържащ Ce<sup>3+</sup> и Cu<sup>2+</sup> йони.



От хода на крива 2 се вижда, че след предварителната подготовка на Al подложка само в NaOH, отложеният от разтвор съдържащ само  $\text{Ce}^{3+}$  конверсионен защитен слой, обуславя няколкократно по-висок защитен ефект (отчитан при 3000-та секунда на експонация в корозионната среда) по отношение на питинговата корозия -  $i_a \sim 1.16 \times 10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$ . Това съществено понижение на корозионния ток при зададения потенциал на питингообразуване, неговото плавно изменение/повишение с времето както и понижената амплитуда на флукуациите на корозионния ток може да бъдат свързани със защитното действие на смесения конверсионен слой (КС), състоящ се (в този случай) от доминиращ на повърхността (до време на ецване с поток от аргонни йони 540s, респ. до дебелина  $\sim 5-6 \text{ nm}$ ) цериево-оксиден компонент и доминиращ в дълбочина (стигащ до интерфейса „конверсионен слой/алуминиева подложка“), алуминиево-оксиден компонент на КС (от 540-та до  $\sim 1500$ -та секунда на ецване с поток от аргонни йони, респ. до дебелина на КС 17 nm) – (Фиг. 21а. и Табл.7). Докато след предварителната подготовка на Al подложка последователно в NaOH и  $\text{HNO}_3$  (крива 3), защитният ефект на отложения от разтвор, съдържащ само  $\text{Ce}^{3+}$  конверсионен слой, е по-слаб като се установява едва след около 750 сек експонация в корозионната среда. При това стойностите на  $i_a$  са  $\sim 2.93 \times 10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$ . Съгласно дълбочинните профили (Фиг.21b), дебелината на КС, обаче, е с около 60% по-голяма в сравнение със слоя, представен на Фиг.21а (1500s vs. 2500 s ецване с поток от аргонни йони). Същевременно изменението на концентрациите, респ. съотношението на цериево-оксидната и алуминиево-оксидната компоненти на КС (Фиг.21b, Табл.7), показва двукратно понижение на съдържанието на алуминиево-оксидната компонента в КС в сравнение с случая, когато предварителната обработка на Al подложка е осъществено само в разтвор на NaOH (Фиг. 21а).

Когато след последователните предварителни обработки на Al подложка формирането на КС се осъществява в разтвор, съдържащ  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  йони, отложеният КС върху алуминиевите подложки, подложени на предварителна обработка само в разтвор на NaOH (след експонация в условията на анодна поляризация при потенциала на питингообразуване) се характеризират с  $i_a \sim 2.63 \times 10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$  (Фиг.26). Същевременно не се наблюдават и характерните за питингообразуването флукуации на тока. Най-добро корозионно поведение, в условията на анодна поляризация, бе установено при конверсионните филми, получени след последователна предварителна обработка в NaOH и  $\text{HNO}_3$  (Фиг.26, крива 5). В този случай анодните токове запазват много ниски стойности ( $i_a \sim 2.92 \times 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$  - при 3000-та секунда на експонация в корозионната среда) като в целия времеви интервал на изследване не се наблюдават осцилации, характеризирани с питингови пробиви на конверсионния защитен слой. Важно е да се отбележи, че и при двата така формирани конверсионни защитни слоеве (при ецването с аргонни йони) наличието на алуминиево-оксиден компонент на конверсионния слой не бе регистрирано до времена на ецване съответно  $\sim 2450 \text{ s}$  и  $10\,000 \text{ s}$ , които съответстват на дебелини  $\delta \sim 30 \text{ nm}$  и  $120 \text{ nm}$ . При това доминиращ защитната способност на конверсионния слой до време на ецване 7530 s ( $\delta \sim 90 \text{ nm}$ ) е цериево-оксидният компонент, а в непосредствена близост ( $\delta \sim 20 \text{ nm}$ ) до интерфейса на системата „конверсионен слой/Al подложка“ е алуминиево-оксидният компонент. Допълнителната

предварителна обработка в  $\text{HNO}_3$  повишава тези стойности съответно до 16408 s ( $\delta \sim 190$  nm), респ 18270 s ( $\delta \sim 20$  nm).

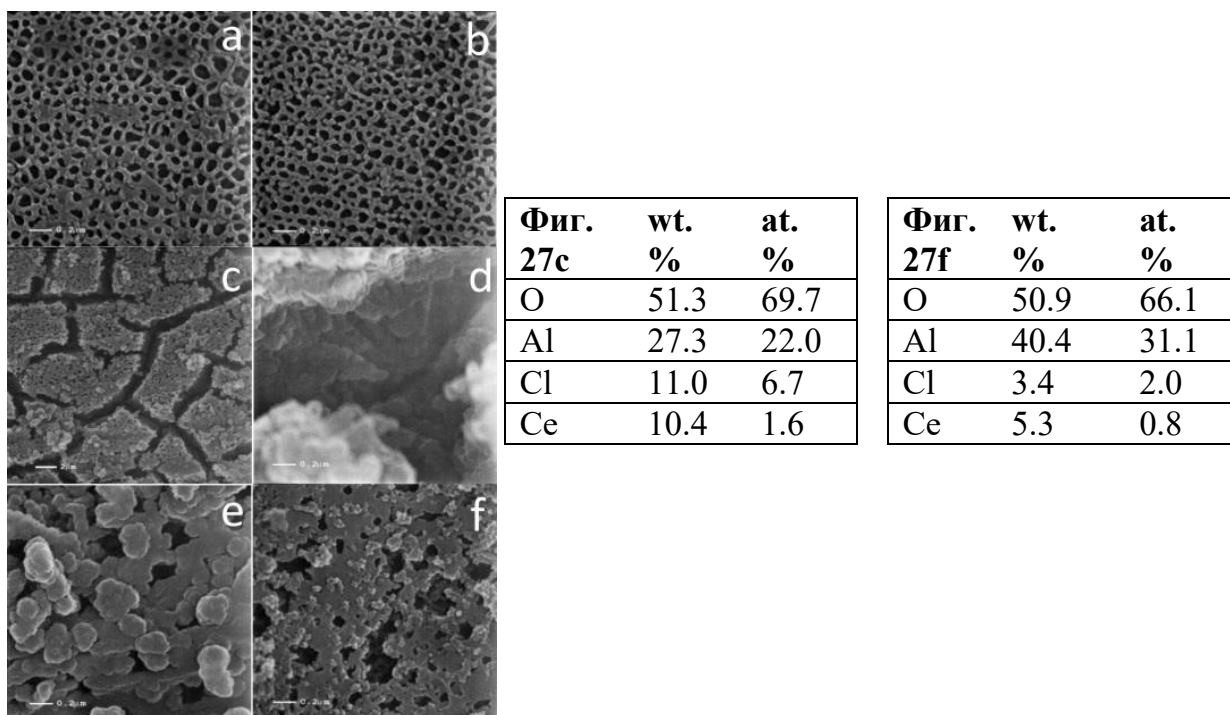
Въз основа на получените и коментирани в п. IV.3.3 резултати, относно влиянието на предварителната обработка на алуминиевата подложка в 1.5M NaOH и последователно в 1.5M NaOH и 5M  $\text{HNO}_3$  върху корозионно-защитната способност на цериево-оксидни слоеве, формирани от водни разтвори съдържащи  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  йони, може да се направи следното заключение:

- ✓ при формиране на конверсионни цериево-оксидни защитни слоеве от разтвори, съдържащи само  $\text{Ce}^{3+}$  йони, с по-висок защитен ефект се характеризират конверсионните слоеве, получени след предварителна обработка само в 1.5M NaOH разтвор. Най-висок защитен ефект, обаче, се получава в случаите, когато предварителната обработка на Al подложка включва последователно третиране в 1.5M NaOH и 5M  $\text{HNO}_3$ , а конверсионното покритие се формира в работен разтвор, съдържащ  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  йони;
- ✓ устойчивостта на изследваните системи “Al подложка/Смесен конверсионен слой” към появата и развитието на питингова корозия е следната:  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nat}/\text{Al} < \text{CeOx}_{\text{CeCl}_3}/\text{Al}_{\text{NaOH}/\text{HNO}_3} < \text{CeOx}_{\text{CeCl}_3+\text{CuCl}_2}/\text{Al}_{\text{NaOH}} < \text{CeOx}_{\text{CeCl}_3}/\text{Al}_{\text{NaOH}} < \text{CeOx}_{\text{CeCl}_3+\text{CuCl}_2}/\text{Al}_{\text{NaOH}/\text{HNO}_3}$ .

#### IV.4. Получаване и охарактеризиране на защитната способност на конверсионни защитни филми върху анодирана алуминиева подложка от разтвори, съдържащи $\text{Ce}^{3+}$

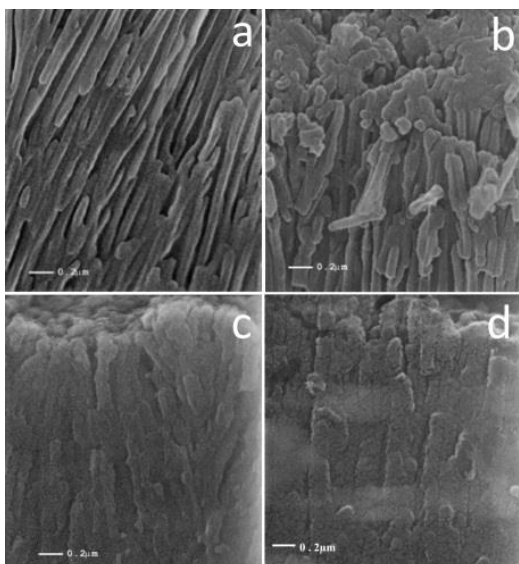
Идеята за прилагането на конверсионна обработка в разтвори, съдържащи цериеви йони, с цел замяна на класическата операция на уплътняване (sealing) на анодирана алуминиева повърхност в кипяща дестилирана вода, бе обусловена от следните съображения. Бьомитът, който се образува в порите на анодните филми (формирани при анодиране на алуминий) при определени условия на експлоатация - високи температури и налягания – не защитава в достатъчна степен системата „алуминий/аноден оксиден филм“, т.к. вследствие на освобождаването на свързаната вода в гела (бьомита), той се трансформира и губи защитната си способност. Този цикъл от изследвания бе посветен на изучаването и сравняването на влиянието на състава на уплътняващия разтвор - кипяща дестилирана вода или воден разтвор на  $\text{CeCl}_3$  (обект на изследване в настоящия дисертационен труд) върху корозионно-защитната способност на моделни анодни оксидни слоеве, формирани във фосфорна киселина.

На фиг. 27 са показани SEM снимки на: as deposited анодно-формирани защитни  $\text{Al}_2\text{O}_3$  филми върху алуминий Al-1050 (Фиг. 27a); същите, след уплътняването им в кипяща дестилирана вода (Фигура 27b) и уплътнени в 0.5M  $\text{CeCl}_3$  – Фиг. 27c и d - при 25° и Фиг.27f – при 60°C. Фигура 27a илюстрира порьозната структура на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  преди анодно получения филм да бъде подложен на т.нар. “seal procedure”, целяща повишаване на защитната му способност. В резултат на процеса на уплътняване в кипяща дестилирана вода (масово прилаганата стандартна seal procedure) се наблюдава определено намаляване на размера на порите на оксидния филм (Фигура 27b). Очевидно, причината за този ефект се дължи на факта, че уплътняването в кипяща дестилирана вода води до частично напълване на порите с хидратиран алуминиев оксид-бьомит ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{AlO}(\text{OH})$ ) [3].



**Фиг. 27.** Повърхностна морфология на анодно формиран филм: (a) неуплътнен  $Al_2O_3$  филм, формиран при 40V в  $H_3PO_4$  за 2 часа, 50 000x; (b) уплътнен в кипяща дестилирана вода (1h), 50 000x; (c) уплътнен (48h) във воден разтвор на  $CeCl_3$  при 25°C, 5 000x; (d – в пукнатина и e – на повърхността) на уплътнен както в (c) аноден филм при увеличение 50 000x; (f) уплътнен (2h) във воден разтвор на  $CeCl_3$  (60°C), 50 000x.

Фигура 27c-e илюстрира морфологията на повърхността на обработваните образци, след уплътняване на анодния слой във воден разтвор на 0.5M  $CeCl_3$ , при температура 25°C в продължение на 48 часа. От фигурата се вижда, че при тази обработка върху повърхността на анодния филм се е образувало плътно покритие, което е екранирало порите на анодния филм. То е изградено от макронапукани сегменти (Фиг.27c), границите между които (по-тъмните зони Фиг.27d) са формирани също от подобен по структура слой, но с по-малка дебелина. EDS анализите на тези слоеве в светлата и тъмната зона на формирания слой показва, че е отложено покритие от цериев оксид. Очевидно, в резултат на процесите на уплътняване се отлага цериево-оксиден слой, който в началните етапи на формирането му запълва повърхностно порите на алуминиевия оксид, след което се образува конверсионен филм, който покрива изцяло обработваната повърхност. На Фигура 27f е показано SEM изображение на анодираната алуминиева повърхност след уплътняване в продължение на 2 часа във воден разтвор на 0.5M  $CeCl_3$  при температура 60°C. Полученият конверсионен филм върху анодираната повърхност в този случай е макропорест и изграден от по-малки агломерати. EDS анализите показваха, че в зависимост от условията на уплътняване дебелината на конверсионния филм нараства, респ концентрацията на церий, върху анодираната алуминиева подложка се повишава от 5.3% при време на уплътняване 120 минути в горещ разтвор (60°C) на 0.5M  $CeCl_3$ , до 10.4 тегл. % при уплътняване при стайна температура за време на имерсия 48 часа.

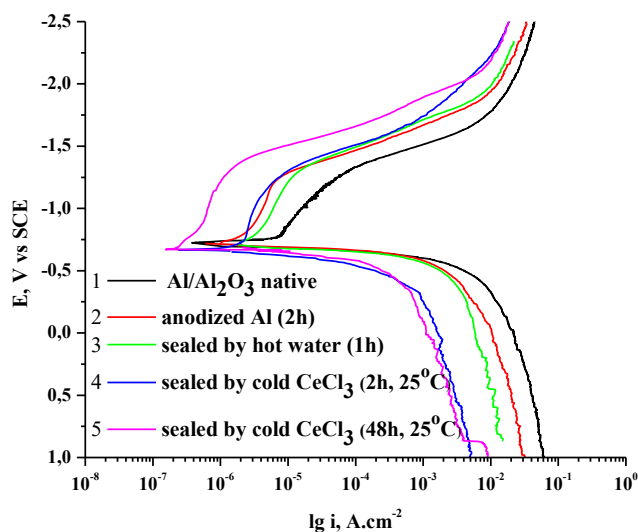


**Фиг. 28.** Напречен лом на: (a) неуплътнен  $Al_2O_3$  филм формиран при 40V в  $H_3PO_4$  за 2 часа върху Al 1050; (b) същия филм уплътнен в кипяща дестилирана вода за 1 час; (c) уплътнен във воден разтвор на  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$  при 25°C (48h); (d) уплътнен във воден разтвор на  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$  при 60°C (2h).

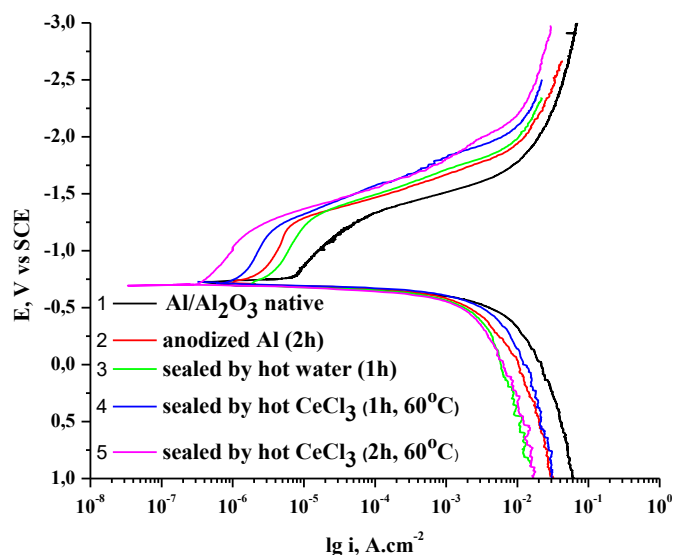
На фигура 28 е показана морфологията на напречен лом на анодния филм, получен във фосфорна киселина преди и след обработката му в кипяща дестилирана вода или във воден разтвор на 0.5M  $CeCl_3$ . Вижда се, че в резултат на проведеното уплътняване в кипяща дестилирана вода анодният слой става по-компактен (Фигура 28b). За образците, уплътнени в 0.5M  $CeCl_3$  (Фигура 28 c и d), наред с още по-силното уплътняване на порестата част на анодния филм се наблюдава и разлика в дебелината на формирация се повърхностен филм. Този ефект е резултат от протичането на процеси на уплътняване - запълване на порите на  $Al_2O_3$  с цериеви оксиди и хидроксиди и отлагане на повърхностен (върху анодно формирания  $Al_2O_3$  слой) конверсионен цериево-оксиден филм (Фиг.27c-f).

Поляризационните криви на анодираните алуминиеви образци, уплътнени при прилагането на различни техники на уплътняване (sealing techniques), в съдържаща хлорни йони корозионна среда са представени на Фиг.29. и Фиг.30. Потенциодинамичните изследвания в моделния разтвор (0.1M NaCl) показват, че уплътняването на анодните филми в 0.5M разтвор на  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ , в продължение на 120 минути при стайна температура води до незначително намаляване на корозионните токове на системата - Фиг.29, докато с увеличаване на времето на уплътняване от 120 минути до 48 часа, корозионния ток намалява с около порядък (Таблица 9).

Уплътняването на анодните оксидни филми в 0.5M разтвор на  $CeCl_3$  при температура 60 °C (Фиг. 30) води до по-съществено намаляване на корозионния ток на системата Al/ $Al_2O_3$  в условията на стационарност (Таблица 9). Съпоставянето на катодните поляризационни криви, характеризиращи деполяризиращата реакция на редукция на кислород, показва, че напълването на порите на анодния оксиден филм с  $Ce(OH)_3$  и  $Ce_2O_3$  инхибира реакцията на редукция на кислород, което е най-силно изразено за времена на обработка съответно 48 часа (при стайна температура, Фиг.29) и 2 часа (при температура 60 °C, Фиг.30). Аналогичен ефект се наблюдава и при съответните анодни потенциодинамични криви, характеризиращи промените в кинетиката на протичащите окислителни реакции на корозионния процес.



**Фиг. 29.** Потенциодинамични  $E$ - $lg i$  криви на изследваните системи в  $0.1M NaCl$  при температура на работния разтвор  $25^\circ C$  на:  $Al_2O_{3native}/Al$  (крива 1); неуплътнен  $Al_2O_3$  филм, формиран при  $40V$  в  $H_3PO_4$  за 2 часа (крива 2); уплътнен в кипяща дестилирана вода (1h) (крива 3); уплътнен (2h) във воден разтвор на  $CeCl_3$  при  $25^\circ C$  (крива 4); уплътнен (48h) във воден разтвор на  $CeCl_3$  при  $25^\circ C$  (крива 5).



**Фиг. 30.** Потенциодинамични  $E$ - $lg i$  криви на изследваните системи в  $0.1M NaCl$  при температура на работния разтвор  $25^\circ C$  на:  $Al_2O_{3native}/Al$  (крива 1); неуплътнен  $Al_2O_3$  филм, формиран при  $40V$  в  $H_3PO_4$  за 2 часа (крива 2); уплътнен в кипяща дестилирана вода (1h) (крива 3); уплътнен (1h) във воден разтвор на  $CeCl_3$  при  $60^\circ C$  (крива 4); уплътнен (2h) във воден разтвор на  $CeCl_3$  при  $60^\circ C$  (крива 5).

**Таблица 9.** Електрохимични параметри – корозионен потенциал ( $E_{corr}$ ) и корозионен ток ( $i_{corr}$ ), определени от потенциодинамичните криви.

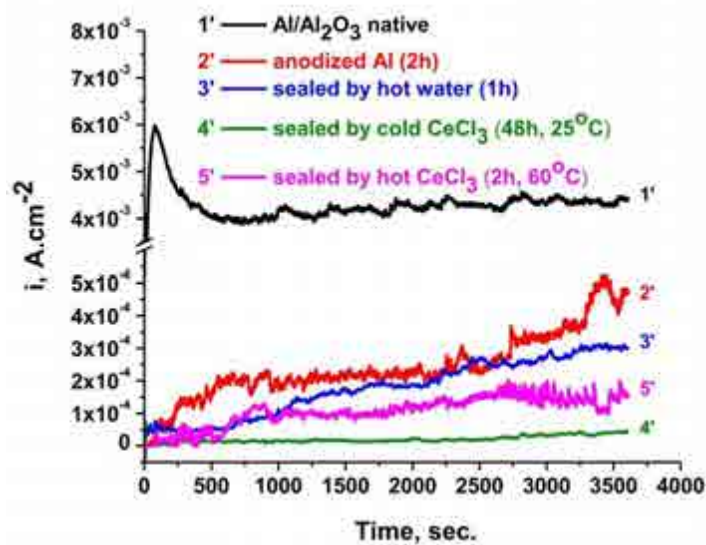
Изследвани образци	Корозионен потенциал,	Корозионен ток,
Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nat.	-0.660	8x10 <sup>-6</sup>
Неуплътнен анодно формиран Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> филм	-0.710	1.8x10 <sup>-6</sup>
Анодно формиран Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> филм, уплътнен в кипяща дестилирана вода	-0.701	1.7x10 <sup>-6</sup>
Уплътнен в разтвор на CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O (t= 25°C, τ=2h)	-0.671	1.2x10 <sup>-6</sup>
Уплътнен в разтвор на CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O (t= 25°C, τ=48h)	-0.674	2.3x10 <sup>-7</sup>
Уплътнен в разтвор на CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O (t= 60°C, τ=1h)	-0.718	8.0x10 <sup>-7</sup>
Уплътнен в разтвор на CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O (t= 60°C, τ=2h)	-0.702	3.2x10 <sup>-7</sup>

За сравнение на фиг. 29 и 30. са дадени анодната и катодна потенциодинамични криви на анодирани образци, уплътнени в кипяща дестилирана вода в продължение на 60 минути. За разлика от уплътняването в разтвори на 0.5M CeCl<sub>3</sub>, стандартното уплътняване в кипяща дестилирана вода, както бе отбелязано по-горе, се състои в напълване на порите с хидратиран алуминиев оксид-бъомит, чийто бариерен ефект е по-слаб и води до незначителна промяна на кинетиката на корозионния процес (Фиг. 30) [3].

Следваща стъпка при този цикъл от изследвания бе провеждането на хроноамперометрични изследвания с аналогични образци, при които те бяха експонирани в корозионната среда в продължение на 60 мин. при потенциал, близък до потенциала на питингообразуването [69] на алуминий Al 1050. Този подход бе използван при построяването на хроноамперометричните криви за всеки от изучаваните образци. След провеждането на тези експерименти, доближаващи в максимална степен корозионните изпитания в реални условия, те се промиваха щателно с дестилирана вода и се подлагаха на XPS анализи, с цел установяване на настъпилите промени в химичния състав и химичното състояние на елементите в повърхностния слой на системите Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

На фиг. 31 са представени резултатите от хроноамперометричните изследвания, проведени при потенциал -0.5V (SCE), близък до потенциала на питингообразуване на изследвания алуминий в 0.1M NaCl. От хода на отделните криви можем да съдим за характера на корозионната атака и за вида на появилите се питингови дефекти. Вижда се, че за необработвания алуминиев (Al-1050) образец, след потапянето му под потенциал в корозионната среда, плътността на анодния ток рязко нараства (крива 1'), което е указание за появата и развитието на питингова корозия, след ~75 секунди на взаимодействие с хлорните йони. При образца, върху който е формиран аноден филм, но не е подлаган на последващо уплътняване, не се наблюдават съществени флукутации на плътността на тока до около 3400 секунда (крива 2'). При това, плътността на

тока запазва относително ниски стойности - от порядъка на  $5.2 \times 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$  - което е индикация за поява на питинги, които обаче бързо се репасивират и не достигат етапа на по-нататъшното им развитие. От хроноамперограмата се вижда, че формираният се при анодната обработка относително дебел порест слой от  $\text{Al}_2\text{O}_3$  удължава инкубационния период за появата на питингова корозия на алуминия от  $\sim 75$  до  $\sim 3400$  секунди. Образците, уплътнени в кипяща дестилирана вода (крива 3'), както и в студен (крива 4') и горещ (крива 5') разтвор на  $\text{CeCl}_3$  се характеризират с устойчив защитен филм. Доказателство за това заключение са ниските стойности на анодните токове и липсата на флукутации на стойностите им в съответните хроноамперограми (Фиг.31).

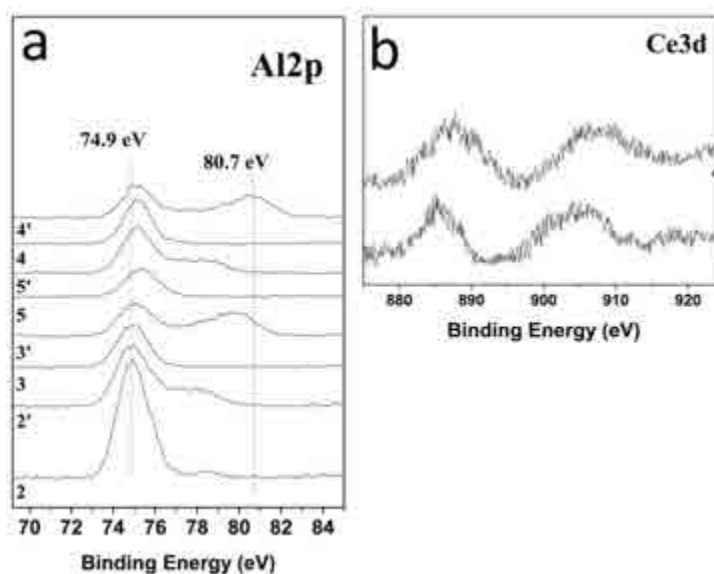


**Фиг. 31.** Хроноамперометрични криви на изследваните системи в 0,1М NaCl при температура на работния разтвор 25°C на  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{native}}/\text{Al}$  (крива 1'); неуплътнен  $\text{Al}_2\text{O}_3$  филм, формиран при 40V в  $\text{H}_3\text{PO}_4$  за 2 часа (крива 2'); уплътнен в кипяща дестилирана вода (1h) (крива 3') уплътнен (48h) във воден разтвор на  $\text{CeCl}_3$  при 25°C (крива 4'); уплътнен (2h) във воден разтвор на  $\text{CeCl}_3$  при 60°C (крива 5').

От получените резултати за допълнително подложените на уплътняване образци следва, че съгласно установената устойчивост на изследваните системи към появата и развитието на обща и питингова корозия, те може да се подредят в следния ред:  $\text{Al} < \text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (уплътнен в кипяща дестилирана вода)  $< \text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ce}_2\text{O}_3$  (уплътнен в 0.5М  $\text{CeCl}_3$  при 60° С за 120 минути)  $< \text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ce}_2\text{O}_3$  (уплътнен в 0.5М  $\text{CeCl}_3$  при 25° С за 48 часа).

Въз основа на проведените XPS анализи на изследваните образци, в т.ч. и на образуващите се корозионни продукти на повърхността им в условията на анодна поляризация, при потенциал близък до потенциала на питингообразуване на алуминия в 0.1М NaCl, бе направен опит за обяснение на характера на корозионния процес на изучаваните системи, когато при уплътняването на анодно формирания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  слой участват и цериеви йони. Той се основаваше на съпоставката на данните за състава и химичното състояние на елементите върху повърхността на образците: след получаването им (as deposited); след прилагане на операцията на уплътняване и след протичане на промените, които настъпват върху тяхната повърхност при анодна поляризация (хроноамперометричните изследвания при  $E_{\text{pit}}$ ), симулираща корозионен процес в условия близки до тези за питингообразуване.

На фиг. 32 са представни спектрите на Al2p за изследваните образци. От фигурата се вижда, че спектрите на образци, неподложени на анодна поляризация (т.е. преди хроноамперометричното им изследване) са сравнително широки. Спектрите на образци, подложени на хроноамперометрично изследване (при  $E_{pitt}$ ), са значително по-различни. При повечето от тях (спектри 2', 3', 4', 5'), се забелязват допълнителни пикове при по-високите свързващи енергии. С цел по-прецизната идентификация на природата и количеството на отделните химични съединения на повърхността на филмите, бе направена деконволюция на основните пикове на Al2p (фиг.33 a-h) и O1s (тук не са дадени).

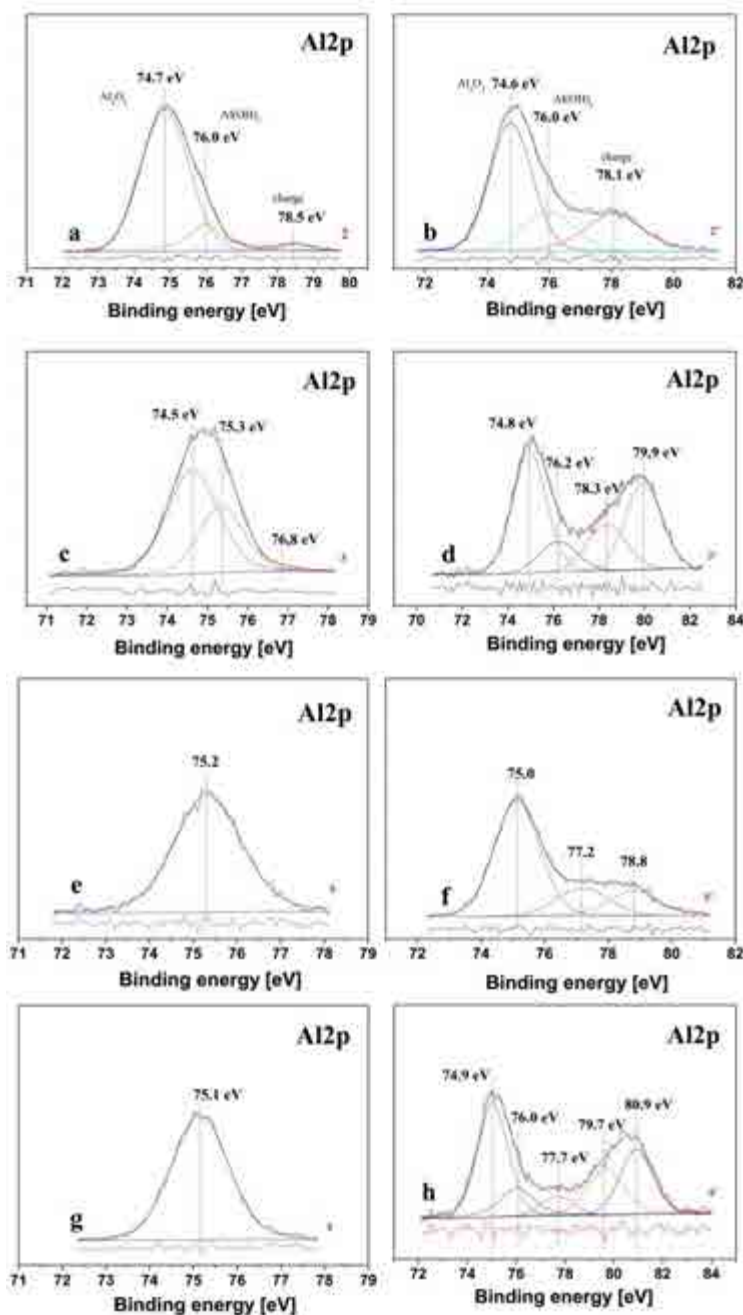


**Фиг. 32.** а) Al2p спектри на изследваните системи: 2 – Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> неуплътнен; 2' – същата система след хроноамперометрично изследване; 3 – Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> уплътнен в кипяща дестилирана вода; 3' – същата система след хроноамперометрично изследване; 4 – Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> уплътнен в „студен“ разтвор на CeCl<sub>3</sub> в продължение на 48h; 4' – същата система след хроноамперометрично изследване; 5 – Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> уплътнен в „горещ“ разтвор на CeCl<sub>3</sub> в продължение на 2h; 5' – същата система след хроноамперометрично изследване; б) Ce3d спектри на филмите: 4 – Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> уплътнен в „студен“ разтвор на CeCl<sub>3</sub> в продължение на 48h; 4' – същата система след хроноамперометрично изследване.

От деконволюирания спектър на Al2p за образец от анодиран Al (фиг.33 а), се вижда, че спектърът на Al2p може да бъде разделен на три пика – със свързваща енергия от 74.7 eV, 76.0 eV и малък пик при 78.5 eV. По този начин на повърхността на неподложен на хроноамперометрично изследване образец, се доказва наличието основно на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (характеристичен пик при 74.7 eV) [101] и малки количества Al(OH)<sub>3</sub> (характеристичен пик при 76.0 eV [102]). Третият пик, при BE 78.5 eV, се дължи на наличието на агломерати от Al(OH)<sub>3</sub> с различна големина, което обуславя тяхното различно зареждане [103]. За всички образци са сравнени площите на нормираните към съответната стойност на Relative Sensitivity Factors (RSF) деконволюирани пикове на Al2p, с тези на площите на нормираните към съответната стойност на RSF деконволюирани пикове на O1s. Полученото съотношение между тях отговаря на стехиометрията на съответните съединения: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al(OH)<sub>3</sub>. Спектърът на Al2p (фиг.33 б) на повърхността на същия образец, подложен на анодна поляризация до потенциал близък до потенциала на питингообразуване (т.е. след хроноамперометрично



охарактеризиране) показва, че повърхността отново се състои от основно  $Al_2O_3$  и  $Al(OH)_3$ , но тук, в резултат на протеклите корозионни процеси на анодно разтваряне, количеството на  $Al(OH)_3$  е по-малко (вж. Таблица 10, образец от анодиран алуминий преди и след с хроноамперометрично изследване). От таблицата може да се види също така, че съотношението на площите на пиковете  $Al_2O_3/Al(OH)_3$  за двата образца намалява от 4.55 до 1.19.



**Фиг. 33.** Деконволюция на спектрите на  $Al_{2p}$  на филмите:

- (a)  $Al/Al_2O_3$  неуплътнен;
- (b) – същата система след хроноамперометрично изследване;
- (c) –  $Al/Al_2O_3$  уплътнен в кипяща дестилирана вода;
- (d) – същата система след хроноамперометрично изследване;
- (e)  $Al/Al_2O_3$  уплътнен в „горещ“ разтвор на  $CeCl_3$  в продължение на 2h;
- (f) същата система след хроноамперометрично изследване;
- (g)  $Al/Al_2O_3$  уплътнен в „студен“ разтвор на  $CeCl_3$  в продължение на 48h;
- (h) – същата система след хроноамперометрично изследване

**Таблица 10.** Съотношение на площите на интегрираните пикове, изчислени след деконволюция на спектъра на Al2p.

Режими на уплътняване	Площ на пиковите свързани с Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , [a. u.]*	Площ на пиковите свързани с AlOOH (и Al(OH) <sub>3</sub> ), [a. u.]*	Съотношение на площите на Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> към AlOOH (или/и Al(OH) <sub>3</sub> ), [a. u.]*
Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> неуплътнен	4653	1023	4.55
Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> неуплътнен – след хроноамперометрично изследване	2294	1923	1.19
Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> уплътнен в кипяща дестилирана вода	1280	730	1.75
Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> уплътнен в кипяща дестилирана вода – след хроноамперометрично изследване	1784	1618	1.10
Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> уплътнен в „горещ“ разтвор на CeCl <sub>3</sub> x7H <sub>2</sub> O за 2h	0	1443	-
Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> уплътнен в „горещ“ разтвор на CeCl <sub>3</sub> x7H <sub>2</sub> O за 2h – след хроноамперометрично изследване	0	3191	-
Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> уплътнен в „студен“ разтвор на CeCl <sub>3</sub> x7H <sub>2</sub> O за 48h	0	1852	-
Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> уплътнен в „студен“ разтвор на CeCl <sub>3</sub> x7H <sub>2</sub> O за 48h – след хроноамперометрично изследване	0	3174	-

\*arbitrary units

Подобна е картината и при анодиран образец, подложен на уплътняване в гореща дестилирана вода (в продължение на 1 час при 100 °C (Фиг. 33 с)). В Al2p-спектъра на изследвания образец отново присъстват пиковите, характерни за Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al(OH)<sub>3</sub>, но тук съотношението на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al(OH)<sub>3</sub> е съществено различаващо се от това за образца, неподложен на тази обработка. При анодирания образец, уплътнен в кипяща дестилирана вода, количеството на Al(OH)<sub>3</sub> е значително по-голямо от това на анодиран, но неуплътнен образец, като съотношението на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al(OH)<sub>3</sub> за последния е 4.55, докато за предишния то е 1.75. При този образец не присъстват пикове, които могат да се свържат с наличието на частици с различно зареждане, т.е. повърхността е по-хомогенна. След подлагане на този образец на хроноамперометрично изследване, на повърхността му отново се забелязва наличието на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al(OH)<sub>3</sub>, като и тук количеството на Al(OH)<sub>3</sub> отново намалява (от 1.75 до 1.10 – виж Фиг. 33 с, d). За разлика от образца, непретърпял хроноамперометрично изследване (при E<sub>pitt</sub>), тук се наблюдава наличието на фази с различно зареждане, дължащи се на

частици с различна големина (от там и на различно зареждане) както на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (пикът при 76.2 eV), така и на  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (пикът при 79.9 eV). Това „разцепване“ на пиковите присъства и в спектъра на  $\text{O}1s$ .

При образеца, уплътнен в разтвор на  $\text{CeCl}_3$  в продължение на 2 часа, при 60 °C - фиг. 33 е и f - се наблюдава наличието на един основен пик при 75.0 eV, характерен за  $\text{AlO}(\text{OH})$ . При него, след провеждането на хроноамперометрично изследване, отново се наблюдава допълнително разцепване на основния пик при 75 eV на два допълнителни пика. Наличието им също се дължи на възникването (след хроноамперометричното изследване) върху повърхността на агломерати от  $\text{AlO}(\text{OH})$  с различно зареждане.

Спектърът на  $\text{Al}2p$  за образец, анодиран и уплътнен в 0.5M  $\text{CeCl}_3$  в продължение на 48h, при температура 25 °C, показва наличието на единичен пик при 75.1 eV, характерен за  $\text{AlO}(\text{OH})$  (Фиг.33g,). Характерно за този образец е, че след подлагането му на хроноамперометрично изследване, върху повърхността му се появяват множество агломерати от  $\text{AlO}(\text{OH})$  с различна големина, а от там и с различно зареждане (фиг.33h). Това явление се наблюдава и в спектъра на  $\text{O}1s$  на този образец. Спектрите на  $\text{Ce}3d$  за този образец – преди и след хроноамперометрично изследване показват наличието на слой от  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ .

Спектърът на формирания на повърхността слой от цериев оксид за образец, уплътнен в разтвор  $\text{CeCl}_3$  в продължение на 2 часа, при температура 60°C, се характеризира с комплексна структура, дължаща се на хибридизация на цериевия йон с лигандите на орбиталите на кислорода и частичното заемане на валентната 4f орбитала [86]. В резултат на това се получава спинорбитално разцепване в дублетните пикове, като всеки дублет има допълнителна структура, дължаща се на ефекта от крайното състояние. Пиковите при 916.9 eV и 898.4 eV са характеристика за  $\text{CeO}_2$  и са резултат от  $3d^{10}4f^1$  крайно състояние.

**Таблица 11.** Концентрации на химичните елементи в изследваните слоеве, изчислени въз основа на XPS спектрите.

Режими на уплътняване	Концентрация на Al [at.%]	Концентрация на Ce [at.%]	Концентрация на O [at.%]
Al/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ уплътнен в „горещ“ разтвор на $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ за 2h	9.5	0.9	89.6
Al/ уплътнен в „горещ“ разтвор на $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ за 2h – след хроноамперометрично изследване	18.7	0.9	80.4
Al/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ уплътнен в „студен“ разтвор на $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ за 48h	14.0	0.8	85.2
Al/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ уплътнен в „студен“ разтвор на $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ за 48h след хроноамперометрично изследване	18.5	0.8	80.7

От таблица 11, се вижда, че относителните концентрации на цериев оксид при двата образца, преди и след хроноамперометричното изследване, остават постоянни. При образца уплътнен в разтвор на  $\text{CeCl}_3$ , в продължение на 2 часа, при 60 °C, концентрацията на  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  преди хроноамперометричното изследване е

0.9 at.% (виж. Таблица 11). След него, тази концентрация се запазва. При образца анодиран и уплътнен в 0.5M  $\text{CeCl}_3$  в продължение на 48 h, при температура  $25^\circ\text{C}$ , концентрацията на  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , преди хроноамперометричното изследване е 0.8 at.% (вж. Таблица 11). След него, тя отново е 0.8 at.%. Този факт говори за това, че в резултат на хроноамперометричното изследване, химичният състав по отношение на концентрацията на Ce на повърхността на образците се запазва непроменен. Следователно, можем да считаме, че корозионната атака в този случай не води до нарушаване на целостта на оксидните филми и не се регистрира локализиране на корозионния процес.

Въз основа на получените и коментирани в п.п. IV.4 резултати може да бъдат направени следните изводи:

**Уплътняването на анодно формираните оксидни филми в кипяща вода или във воден разтвор на  $\text{CeCl}_3$  обуславя различно корозионно-защитно поведение на системите  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ce}_2\text{O}_3$ . При проведеното изследване бе установено, че:**

- **анодното формиране на порести защитни филми от  $\text{Al}_2\text{O}_3$  върху Al-1050 подобрява съществено корозионното му поведение;**
- **осъществяването на допълнителен post-treatment процес уплътняване “sealing procedure” в кипяща вода подобрява още повече защитния ефект на анодния филм по отношение на процесите на питингова и обща корозия;**
- **XPS анализите, регистриращи измененията на състава на повърхността на изследваните образци като функция на проведените допълнителни обработки, показват, че в условията близки до потенциалите на питингообразуване, в зависимост от вида на тези обработки, по време на корозионния процес настъпват промени в химичния състав (в полза на повишаване на концентрацията на  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , които подобряват корозионното поведение на системата  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;**
- **при “sealing procedure”, осъществявана в присъствие на цериеви йони, наред с частичното блокиране на порите на анодния  $\text{Al}_2\text{O}_3$  слой, е налице и бариерно действие на конверсионно формирания цериево-оксиден слой върху анодното покритие;**
- **промените, които настъпват в зоната от потенциали близки до потенциала на питингообразуване на алуминия, се свеждат основно до повишаване на концентрацията на образуваните се корозионни продукти ( $\text{AlOOH}$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). В резултат на тези два ефекта корозионната устойчивост на системата  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeOx}$  се повишава, в т. ч. по отношение появата и развитието на питингова корозия.**

## ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИЯТА

1. Разработени и оптимизирани са несъдържащи окислителни компоненти състави на разтвори (на базата на  $\text{Ce}^{3+}$ ) и режими за отлагане на високоефективни цериево-оксидни конверсионни покрития (ЦОКП) върху Al 1050, с които успешно може да бъдат заменени съдържащите  $\text{Cr}^{6+}$  йони технологични решения.
2. Установено е специфично влияние на включените в тях  $\text{Cu}^{2+}$  йони, редуцирането на които води до формирането на активни катодни (медни) участъци върху повърхността на Al подложка. Те обуславят възможности за намаляване на времето на конверсионно третиране както и формирането на по-богати на Ce(IV) плътни ЦОКП, с по-висока защитна способност - доказано количествено с XPS и електрохимични изследвания.
3. За първи път е установено и доказано (XPS, Ag бомбардировка и дълбочинни профили), че формиращите се ЦОКП се състоят от два компонента – цериево-оксиден и алуминиево-оксиден. Тяхното съотношение, дебелина и разпределение в дълбочина на конверсионния слой зависят съществено както от вида на предварителната обработка на Al подложка, така и от състава на разтвора за конверсионна обработка. Показано е, че доминиращо корозионно-защитната способност на конверсионните слоеве, е количеството на  $\text{CeO}_2$  ( $\text{Ce}^{\text{IV}}$ ) в тях, за формирането на който е предложена моделна схема.
4. Осъществено е високоефективно приложение на ЦОКП върху анодирана (Al 1050) подложка, в качеството им на уплътняващи слоеве. При това е установено, че при тази “sealing procedure“, наред с частичното блокиране на порите на анодния  $\text{Al}_2\text{O}_3$  слой, се постига и бариерно действие на ЦОКП. Чрез XPS изследвания е установено, че при  $E_{\text{pitt}}$  на Al, се основно се формират корозионни продукти ( $\text{AlOOH}$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). В резултат на тези два ефекта корозионната устойчивост на системата Al/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /CeOx се повишава, в т. ч. и по отношение появата и развитието на питингова корозия).

## ЛИТЕРАТУРНИ ИЗТОЧНИЦИ

- [3] S. Wernick, R. Pinner, P. Sheasby, The surface treatments of aluminium and its alloys, 5th Edition, ASM International and Finishing Publications Ltd. Metals Park, Ohio, 1987.
- [35] A. Decroly and J. P. Petitjean, *Surf. and Coat. Technology*, **194** (1), 1-9 (2005).
- [43] G.D. Wilcox, D.R. Gabe and M.E. Warwick, *Corrosion Science*, **28**, 577(1988).
- [49] M.F. Montemor, A.M.P. Simões, M.G.S. Ferreira, *Prog. Org. Coat.*, **43**, 274 (2001).
- [66] A. Ginberg, A. Ivanova, I. Kravchenko, *Galvanotechnika (Handbook)* (in Russian), "Metallurgia" Publ. House, Moscow, 1987, p.449.
- [67] Henkel Technologies, Surface Technology "Alodine 1200"
- [68] Henkel Technologies, Surface Technology "Alodine 400"
- [69] P. Szklarska-Smialowska, *Corros. Sci.* **41**, 1743-1767 (1999)
- [73] P. Stefanov, G. Atanasova, D. Stoychev, T. Marinova, *Surf. Coat. Technol.*, 180-181 (2004) 446; 6th Int. Conf. Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 2002, Belgrad, Yugoslavia, Vol. I, p. 198
- [74] I. Valov, D. Stoychev, Ts. Marinova, *Electrochimica Acta*, 47, No28, 4419-4431 (2002)
- [76] I. Valov, D. Guergova, D. Stoychev, Chapter No17 in the Book "Nanotechnological Bases for Advanced Sensors", NATO Science for Peace and Security Series-B: Physics and Biophysics, pp.167-172, Eds. J. Reithmaier, P. Paunovic, W. Kulisch, Springer (2011), Published by Springer, The Netherlands (2011), Library of Congress Control Number: 2011926454; ISBN 978-94-007-0905-8 (PB), ISSN 1874-6500, DOI 10.1007/978-94-007-0903-4
- [82] Е. А. Стоянова, Дисертация за получаване на научна степен к.х.н. "Формиране на имерсионни покрития върху алуминий", ИФХ-БАН, 1994
- [83] D. Stoychev, E. Stoyanova, *Bulletin of Electrochemistry (Ind.)*, 4, No7, 673-678 (1988);
- [84] Д. Стойчев, Е. Стоянова, З. Каушпедас, *Изв. по Химия - БАН*, 21, No2, 152-157 (1988);
- [85] З. Каушпедас, Е. Стоянова, Д. Стойчев, *Труды АН Лит. ССР, Сер. Б(161)*, N4, 43-49 (1987)
- [86] Xingwen Yu and Guoqiang Li: *J. Alloys Compds.*, 2004, 364, 193– 198
- [88] D. R Mullins, S. H Overbury and D. R. Huntley: *Surf. Sci.*, 1998, 409, 307–309
- [91] S. Joshi, W.G. Fahrenholtz, M.J. O'Keefe, Effect of alkaline cleaning and activation on aluminum alloy 7075-T6, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 1859–1863. doi:10.1016/j.apsusc.2010.08.126.
- [92] M. Delucchi, A. Barbucci, T. Temtchenko, T. Poggio, G. Cerisola, Study of the crack-bridging ability of organic coatings for concrete: Analysis of the mechanical behaviour of unsupported and supported films, *Prog. Org. Coatings*. 44 (2002) 261–269. doi:10.1016/S0300-9440(02)00054-1.
- [93] Andreeva R, Stoyanova E, Tsanev A, Stefanov P and Stoychev D 2014 TIMF 92 203-11
- [101] A. Lippitz, E. Kemnitz, O. Bose, W.E.S. Unger, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 358, 175-179(1997).
- [102] Nylund, I. Olefjord, *Surface and Interface Analysis*, 21, 283-289 (1994).
- [103] D. Stoychev, I. Valov, P. Stefanov, G. Atanasova, M. Stoycheva, Ts. Marinova, *Materials Science and Engineering C*, 23, 123 – 128 (2003)

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### Приложение 1

**Списък на научните публикации в списания с IF и SJR, резултатите от които са включени в дисертационен труд:**

1. **R. Lukanova**, E. Stoyanova, M. Damyanov, D. Stoychev, "Formation of Protective Films on Al in Electrolytes Containing no Cr<sup>6+</sup> Ions", *Bulgarian Chemical Communications*, 40 (3) (2008) 340;
2. **R. Andreeva**, E. Stoyanova, A. Tsanev, P. Stefanov, D. Stoychev, „Protective ability of cerium-containing conversion films on aluminium“, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 92 (2014), 203-211;
3. **R. Andreeva**, E. Stoyanova, A. Tsanev, D. Stoychev, Influence of the surface pre-treatment of aluminum on the processes of formation of cerium oxides protective films *Journal of Physics: Conference Series* 700 (2016) 012049;
4. **R. Andreeva**, E. Stoyanova, A. Tsanev, D. Stoychev, Corrosion behavior of anodically formed oxide films on aluminum, sealed in cerium-ions containing solutions, *Bulgarian Chemical Communications, Volume 48, Special Issue B* (pp. 96 – 102) 2016;
5. **R. Andreeva**, E. Stoyanova, A. Tsanev, D. Stoychev, Effect of cerium ions on the protective ability of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films formed anodically during their sealing in aqueous solutions, *Bulgarian Chemical Communications, Vol.49, Special Issue F*, pp. 5-14 (2017)2017;
6. **R. Andreeva**, E. Stoyanova, A. Tsanev, M. Datcheva, D. Stoychev, "On the role of pre-treatment of aluminum substrate on deposition of cerium based conversion layers and their corrosion-protective ability", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13 (2018) 5333-5351, doi: 10.20964/2018.06.71.

**Списък на научните публикации в списания без IF и SJR, резултатите от които са включени в дисертационния труд:**

1. E. Stoyanova, **R. Andreeva**, D. Guergova, D. Stoychev, Formation of cerium containing conversion coatings on aluminum and its alloys as alternative to chromate (Cr<sup>6+</sup>) conversion coatings", International virtual journal for science, technics and innovations for the industry "MACHINES, TECHNOLOGIES, MATERIALS" (ISSN 1313-0226), Ed.Prof.M.Mihovski, Year V, Issue 6/2011, pp.38-40, ([www.mech-ing.com/journal](http://www.mech-ing.com/journal))
2. **R. Andreeva**, E. Stoyanova , D. Stoychev, „Study of the chemical formation of cerium oxide conversion layers on aluminium AD-3“, *Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods and Technologies*, 8 (2014), 751-759.

**Списък на научните публикации, публикувани в пълен текст в сборници с доклади с рецензенти, редактор и ISSN, резултатите от които са включени в дисертационния труд:**

1. **R. Lukanova**, E. Stoyanova, D. Stoychev, "Studies of the Formation of Ceria-based Protective Films as Alternative of Cr<sup>6+</sup>-based ones on Aluminium“, *Internation Conferenc. „Nanoscale Phenomena and Structures in Bulk and Surface Phases“*, February 26 – March 02, 2008, „Nanoscale Phenomena and Structures“ Edited by D. Kashchiev, Prof. M. Drinov Academic Publishing House, Sofia, p.301, 2008.

## Приложение 2

Част от експерименталните резултати, включени в дисертационния труд, са докладвани пред следните научни форуми:

- **R. Lukanova**, E. Stoyanova, D. Stoychev, “Studies of the Formation of Ceria-based Protective Films as Alternative of Cr<sup>6+</sup>-based ones on Aluminium“, Internation Conferenc. „Nanoscale Phenomena and Structures in Bulk and Surface Phases“, February 26 – March 02, 2008, Sofia, Bulgaria
- **R. Andreeva**, E. Stoyanova, A. Tsanev, P. Stefanov, D. Stoychev, Protective ability of cerium conversion films on aluminium AD-3, Sofia Electrochemical Days, 10-13 Dec. 2012.
- **R. Andreeva**, E. Stoyanova, D. Stoychev, A. Tsanev, P. Stefanov, “Improvement of corrosion protection ability of ceria layers deposited on aluminium”, Fourth regional Symposium on Electrochemistry, 26-30 May 2013, Ljubljana, Slovenia
- **R. Andreeva**, E. Stoyanova, D. Stoychev, “Study of the chemical formation of cerium oxide conversion layers on aluminium AD-3“, 16-th International Conference Materials, Methods & Technologies“, June 11 – 15, 2014., Elenite resort , Bulgaria
- **R. Andreeva**, E. Stoyanova, A. Tsanev, D. Stoychev, “Corrosion behavior of anodically formed oxide films on aluminum, sealed in cerium-ions containing solutions”, Sofia Electrochemical Days, June 10, 2015, Pravec, Bulgaria
- **Reni Andreeva**, Emilia Stoyanova, Alexander Tsanev, Dimitar Stoychev, On the role of pre-treatment of aluminum substrate on deposition of cerium based conversion layers and their corrosion-protective ability, XII ECHEMS Meeting Electrochemistry in... ingenious molecules, surfaces and devices. 6th to June 9th 2017, Milano Marittima, Italy