

УДК 620.193.2:620.193.7

Повышение коррозионной стойкости оксидно-керамических композитов методом циклической анодной поляризации

С.М. Решетников,^{1,2} А.В. Тюкалов,^{1*} Ф.З. Гильмутдинов,²
Е.В. Харанжевский,¹ А.Р. Газизянова,¹ А.С. Широбокова¹ и
А.И. Чукавин²

¹ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», ул. Университетская, 1,
Ижевск, 426034 Россия

²Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН,
ул. Т. Барамзиной, 34, Ижевск, 426067 Россия

*E-mail: teentyk@mail.ru

Аннотация

Исследовано влияние циклической электрохимической поляризации на коррозионные свойства оксидно-керамических покрытий, состоящих из оксидов переходных металлов, карбида и нитрида бора. Покрытия наносили методом лазерного сплавления порошковых смесей на поверхности низкоуглеродистой нелегированной стали с помощью оптоволоконного лазера. Полученные покрытия обладают улучшенными триботехническими свойствами. Исследованы состав, состояние поверхности и устойчивость образцов к электрохимической коррозии. Вольтамперные кривые были сняты в нейтральном буферном растворе. Показано, что нитрид бора в составе покрытий приводит к депассивации поверхности стали. Установлена принципиальная возможность повышения коррозионной стойкости образцов с покрытием $V_4C-BN-Bi_2O_3-MnO_2$ путем циклической поляризации.

Ключевые слова: оксидно-керамические покрытия, карбид бора, оксиды переходных металлов, антикоррозионные свойства.

Поступила в редакцию 25.07.2024 г. После доработки 10.08.2024 г.; Принята к публикации 13.08.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-3-82-94](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-3-82-94)

1. Введение

В связи с развитием промышленности актуальной задачей является создание таких материалов, которые обладают новым набором свойств. В настоящее время в машиностроении наибольшее распространение получили детали, изготавливаемые на основе сплавов железа. Замена материала для изготовления данных деталей

невозможна по ряду причин, поэтому для того, чтобы сталь обладала заданными свойствами, ее дополнительно подвергают физической или физико-химической обработке [1, 2]. В отличие от большинства сталей, оксидно-керамические материалы обладают одновременно высокой твердостью и низким коэффициентом трения скольжения [3]. Данные свойства главным образом определяются состоянием поверхности. Поэтому для придания стальным деталям указанных свойств достаточно нанести оксидно-керамическое покрытие на поверхность стали [4, 5]. Для нанесения данных покрытий применяют, в частности, метод лазерной наплавки [6–8]. Однако, при нанесении таких покрытий возможно изменение коррозионно-электрохимических свойств получаемого материала. Это связано с тем, что полученные покрытия являются пористыми, а материал подложки может контактировать с такими частицами оксидно-керамических покрытий, которые способны ускорить частную катодную реакцию и тем самым снижать коррозионную стойкость получаемого композита в целом. Влияние карбидных и оксидных фаз на электрохимические свойства сталей изучено в работах [9–14], авторами установлено, что наличие этих частиц заметно изменяет электрохимические свойства, среди которых может быть ухудшение коррозионной стойкости материала. В то же время отмечены случаи, когда ускорение катодного процесса может привести к переходу композитного материала в пассивное состояние.

При эксплуатации композитных материалов в узлах трения во время стоянки, регламентных работ по обслуживанию механизмов возможно попадание влаги на поверхность данных покрытий. В результате будут созданы условия для протекания электрохимической коррозии. Главным образом коррозии подвергается металлическая фаза подложки, на которую нанесено покрытие. Это может стать причиной отслоения оксидно-керамической фазы с поверхности металла и потери заданных свойств у композита. В связи с этим возникает дополнительная задача – повышение коррозионной стойкости металлокерамических материалов. Ранее нами было установлено, что повысить коррозионную стойкость данных материалов к электрохимической коррозии можно путем ингибиторной обработки [12–15]. Однако есть риск того, что защитные свойства ингибиторной обработки могут утратиться вследствие смывания ингибитора с поверхности материала или термической деструкции ингибиторов из-за повышенной температуры в узле трения. Поэтому актуальной задачей является поиск альтернативных способов повышения коррозионной стойкости материалов. Одним из таких способов может быть пассивация стали путем циклической электрохимической поляризации.

В данной работе изучены коррозионно-электрохимические свойства образцов с нанесенными оксидно-керамическими покрытиями различного состава, состоящих из оксидов переходных металлов, карбида и нитрида бора на подложке из стали 10. Образцы с исследуемыми покрытиями обладают улучшенными трибологическими свойствами [4, 8]. Исследовано влияние электрохимической циклической

поляризации в среде боратного буферного раствора (ББР) при $\text{pH} = 7,4$, в условиях естественной аэрации, на состояние поверхности и химический состав металлокерамических композитов.

2. Методика эксперимента

Оксидно-керамические покрытия синтезировали методом высокоскоростной лазерной обработки смеси порошков различного состава на поверхности стали. В качестве подложки использовались пластины из стали 10 размерами $10 \times 10 \times 1$ мм. Для равномерного нанесения и предварительной фиксации порошков на поверхности стали порошковые смеси наносились в виде суспензии в 5% растворе канифоли в этаноле. Составы оксидно-керамических покрытий представлены в таблице 1. Параметры лазерного излучения для обработки материалов подбирались с использованием методики, описанной в работе [16].

Таблица 1. Составы оксидно-керамических покрытий.

| Оксидно-керамическое покрытие | Состав (масс. %) |
|---|--|
| $\text{B}_4\text{C}-\text{FeO}$ | $\text{B}_4\text{C} - 90, \text{FeO} - 10$ |
| MnO_2 | $\text{MnO}_2 - 100$ |
| $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2$ | $\text{MnO}_2 - 80, \text{Bi}_2\text{O}_3 - 20$ |
| $\text{B}_4\text{C}-\text{BN}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2$ | $\text{B}_4\text{C} - 60, \text{BN} - 14, \text{Bi}_2\text{O}_3 - 13, \text{MnO}_2 - 13$ |

Для наплавления оксидно-керамических покрытий использовалась экспериментальная установка, состоящая из короткоимпульсного волоконного иттербиевого лазера (коммерчески доступный короткоимпульсный лазер LDesigner F1 с максимальной мощностью 50 Вт, $\lambda = 1,065$ мкм, $\tau = 40$ нс) и камеры нанесения. Камера нанесения представляла собой сосуд, через который пропускался аргон высокой чистоты. Лазерная наплавка смеси порошков на поверхность стали осуществлялась за один проход путем сканирования лазерным лучом по поверхности образца. Более подробная методика получения покрытий описана в работах [14, 15]. Полученные оксидно-керамические слои имели толщину 5 мкм.

Для определения структурно-фазового состава, состояния поверхности и химического состава образцов применялись методы рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Дифрактограммы образцов регистрировали на дифрактометре ДРОН-3 в $\text{Co-K}\alpha$ излучении по точкам в диапазоне брэгговских углов $20-130^\circ$ с шагом $0,05^\circ$ и временем набора импульсов в точке 5 с. Состояние поверхности и элементный состав образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа FEI INSPECT S50 с системой рентгеновского дисперсионного анализа. Исследование поверхности образцов методом РФЭС

проводили на электронном спектрометре SPECS с использованием возбуждающего MgK α -излучения в режиме постоянной энергии пропускания 15 эВ энергоанализатора Phoibos-150 (оборудование ЦКП УдмФИЦ УрО РАН).

Коррозионно-электрохимические характеристики образцов изучали методом циклической поляризации в потенциодинамических условиях по методике, которая подробнее изложена в работах [12, 13]. Для изоляции нерабочей поверхности образцов она покрывалась неэлектропроводным лаком. Линейная развертка потенциала проводилась со скоростью 1 мВ/с в диапазоне потенциалов -700...+1100 мВ. Использовали потенциостат модели Ipc-Pro L и стандартную ячейку ЯСЭ-2 при температуре окружающей среды 20±2°C. В качестве модельного электролита использовали боратный буферный раствор с рН 7,4 (ББР 7,4). Электролит данного состава выбран на основании индифферентности борат-ионов по отношению к синтезированным покрытиям и стали подложки, т.е. электролит не будет способствовать переходу материала в пассивное или активное состояние. Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный, относительно которого приведены значения электродных потенциалов (E , мВ) поляризуемых образцов. Ток I измерялся в мкА и относился к 1 см² поверхности электрода.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Результаты лазерной обработки

На рисунке 1 представлены результаты рентгеноструктурного анализа синтезированных покрытий состава MnO₂ и Bi₂O₃-MnO₂. Результаты структурного анализа покрытий V₄C-FeO и V₄C-BN-Bi₂O₃-MnO₂ приведены в наших предыдущих работах [14, 15]. Общей чертой всех рентгенограмм является наличие пиков, отвечающих железу подложки. В образце с покрытием V₄C-FeO обнаружены фазы карбида бора, оксида и карбоборида железа. В образце с покрытием MnO₂ отсутствуют линии, отвечающие диоксиду марганца, при этом имеются линии, соответствующие оксидам марганца состава MnO и Mn₃O₄, из чего можно сделать вывод, что диоксид марганца претерпевает разложение в ходе лазерной обработки. В образцах с покрытиями Bi₂O₃-MnO₂ и V₄C-BN-Bi₂O₃-MnO₂ помимо восстановления оксидов марганца, восстанавливается и оксид висмута до металлического состояния. В состав смеси порошка, из которого был синтезирован образец V₄C-BN-Bi₂O₃-MnO₂, входили нитрид и карбид бора, однако на дифрактограмме не обнаружено пиков соединений бора. В данном образце карбид бора существует в виде аморфной фазы карбида бора с включением частиц нитрида бора размером 1–10 нм [4].

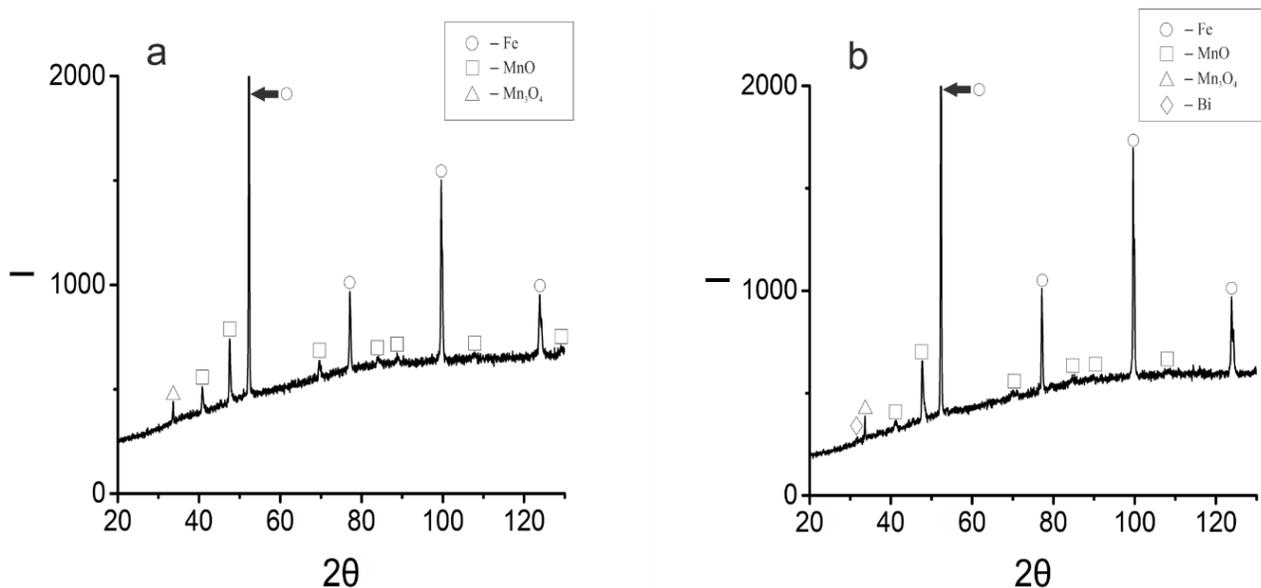


Рисунок 1. Результаты рентгеноструктурного анализа покрытий: MnO_2 (a); $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ (b). Условные знаки в верхней части рисунков соответствуют составу фаз на спектре.

3.2. Коррозионно-электрохимическое поведение

Анодные потенциодинамические кривые исследуемых образцов из стали 10 с оксидно-керамическими покрытиями представлены на рисунке 2. По кривой анодной поляризации стали 10 видно, что материал легко пассивируется в нейтральном боратном буферном растворе при $\text{pH}=7,4$. Нанесение оксидно-керамических покрытий на сталь 10 меняет вид кривых анодной поляризации. При нанесении покрытий составов $\text{V}_4\text{C-FeO}$, MnO_2 и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ наблюдаются незначительные уменьшение тока в пассивном состоянии и увеличения потенциала перепассивации (Таблица 2). Нанесение оксидно-керамического покрытия состава $\text{V}_4\text{C-BN-Bi}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ приводит к некоторому уменьшению потенциала перепассивации и значительному увеличению тока анодного растворения при потенциале $+400$ мВ. Это согласуется с нашими предыдущими работами: нанесение покрытий, состоящих из оксидов металлов повышает коррозионную стойкость материала [2], а добавка нитрида бора приводит к снижению коррозионной стойкости [13].

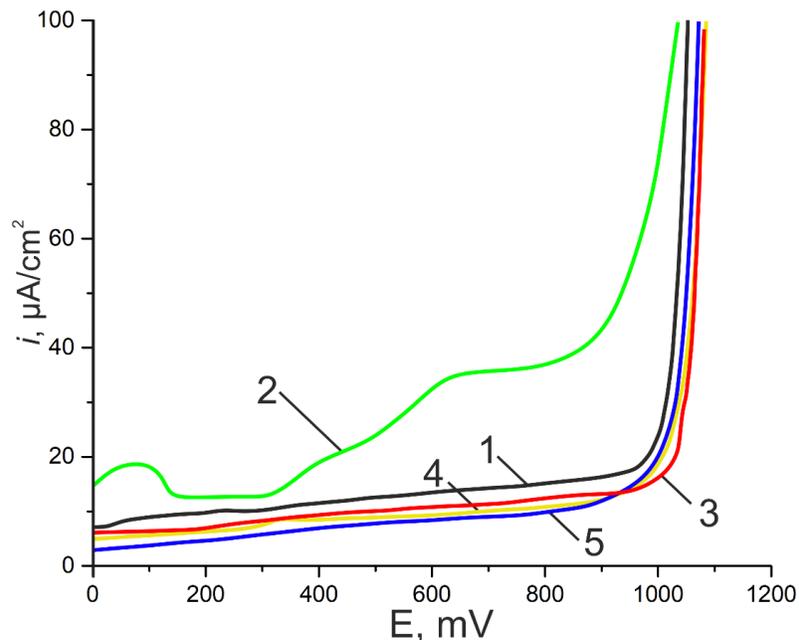


Рисунок 2. Кривые анодной потенциодинамической поляризации: 1 – сталь 10; 2 – сталь 10 с нанесенным оксидно-керамическим покрытием $V_4C-BN-Bi_2O_3-MnO_2$; 3 – сталь 10 с нанесенным оксидно-керамическим покрытием V_4C-FeO ; 4 – сталь 10 с нанесенным оксидно-керамическим покрытием $Bi_2O_3-MnO_2$; 5 – сталь 10 с нанесенным оксидно-керамическим покрытием MnO_2 .

Также в наших работах [2] показано, что увеличить коррозионную стойкость можно путем окисления поверхности материала. В результате анодной поляризации на поверхности образцов возможно течение необратимого процесса образования оксидов металлов. При этом возможна пассивация поверхности металла, вследствие чего будет повышаться коррозионная стойкость материала. На рисунке 3. представлены циклические вольтамперные кривые образцов стали 10 с оксидно-керамическими покрытиями. Сделать вывод о переходе материала в пассивное состояние можно при сравнении анодных кривых первого и второго цикла. При их сравнении видно, что кривые анодной поляризации второго цикла имеют меньшее значение плотности тока при равных потенциалах. Можно также видеть, что значительное уменьшение плотности тока наблюдается у образцов стали 10 и стали 10 со всеми исследованными оксидно-керамическими покрытиями. На кривых анодной поляризации образцов с оксидно-керамическими покрытиями V_4C-FeO , MnO_2 и $Bi_2O_3-MnO_2$ фиксируются практически одинаковые значения плотностей токов при равных потенциалах. Это дает основание для вывода, что при нанесении покрытий такого состава поверхность стали переходит в пассивное состояние.

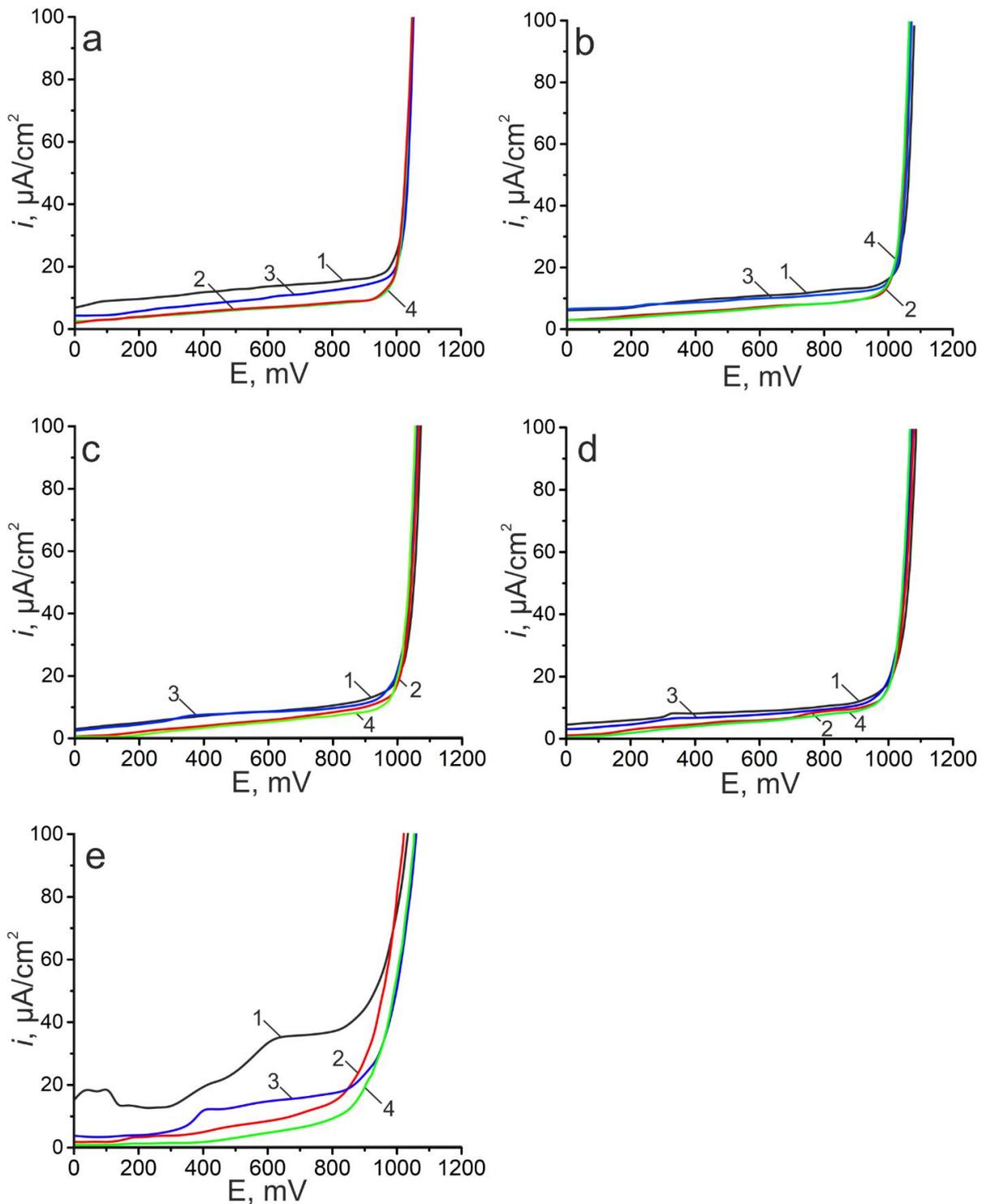


Рисунок 3. Циклические вольтамперные кривые: а – сталь 10; б – сталь 10 с нанесенным оксидно-керамическим покрытием FeO-V₄C; с – сталь 10 с нанесенным оксидно-керамическим покрытием MnO₂; д – сталь 10 с нанесенным оксидно-керамическим покрытием Bi₂O₃-MnO₂; е – сталь 10 с нанесенным оксидно-керамическим покрытием V₄C-VN-Bi₂O₃-MnO₂; 1 – анодная кривая первого цикла; 2 – катодная кривая первого цикла; 3 – анодная кривая второго цикла; 4 – катодная кривая второго цикла.

Численные значения токов в области пассивного состояния и потенциалов перепассивации приведены в таблице 2.

Таблица 2. Значение тока в области пассивного состояния и потенциала перепассивации образцов с различными оксидно-керамическими покрытиями.

| Оксидно-керамическое покрытие | Ток в области пассивного состояния (при $E = +600$ мВ), мкА | | Потенциал перепассивации, мВ | |
|--|---|--------|------------------------------|--------|
| | Цикл 1 | Цикл 2 | Цикл 1 | Цикл 2 |
| без покрытия | 13 | 9 | 1004 | 1008 |
| FeO-B ₄ C | 10 | 9 | 1024 | 1024 |
| MnO ₂ | 9 | 8 | 1020 | 1020 |
| Bi ₂ O ₃ -MnO ₂ | 9 | 8 | 1021 | 1021 |
| B ₄ C-BN-Bi ₂ O ₃ -MnO ₂ | 32 | 15 | 954 | 960 |

Некоторое уменьшение анодного тока в области пассивации наблюдается в ходе второго цикла поляризации для всех исследованных образцов, включая исходный образец без покрытия. Однако наибольший эффект торможения анодного растворения наблюдается композита B₄C-BN-Bi₂O₃-MnO₂. Для установления причин повышения коррозионной стойкости после электрохимической обработки поверхность данных образцов дополнительно исследовалась методами электронной микроскопии и РФЭС.

В результате анодной поляризации возможно изменение состояния поверхности. На рисунке 4 представлено изображение поверхности оксидно-керамического композита B₄C-BN-Bi₂O₃-MnO₂, полученное методом сканирующей электронной микроскопии. Одним из основных достоинств таких покрытий – это их неоднородность, что позволяет совмещать в материале такие свойства как высокую твердость карбида и нитрида бора и низкий коэффициент трения благодаря наличию оксидных фаз. После анодной поляризации поверхность материала не претерпевает особых изменений (Рисунки 4b, 4c), за исключением уменьшения количества светлых включений. Это дает основание для вывода о том, что электрохимической коррозии подвергается главным образом стальная подложка. На основе EDX-анализа показано, что светлые включения на поверхности материала состоят преимущественно из диоксида марганца. Это связано с низкой температурой плавления диоксида марганца 535°C, который в результате затвердевания образует сферические включения. Диоксид марганца слабо влияет на триботехнические свойства [4], поэтому удаление его с поверхности материала не влияет на эксплуатационные характеристики материала.

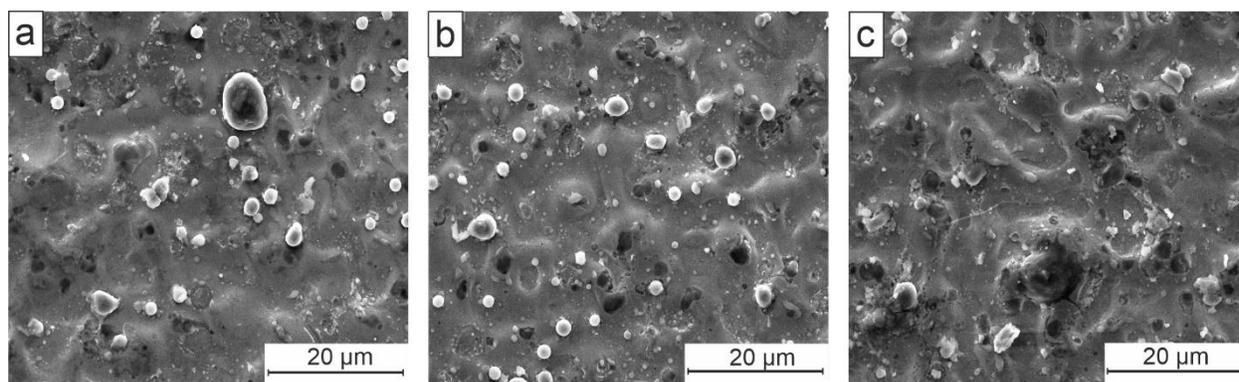


Рисунок 4. СЭМ-изображение поверхности образцов с оксидно-керамическим покрытием состава $V_4C-BN-Bi_2O_3-MnO_2$: до электрохимических испытаний (а); после одного полуцикла электрохимической поляризации (б); после трех полуциклов электрохимической поляризации (с).

По данным рентгеновского дифракционного анализа полученные оксидно-керамические покрытия образованы главным образом химическими соединениями следующих элементов: железо, кислород, алюминий, марганец, кремний, висмут. Для данного метода существуют ограничения – невозможно определение элементов, атомный вес которых меньше, чем у азота. Сравнительная характеристика элементного состава образцов после анодной поляризации приведена в таблице 3. После анодной поляризации наблюдается увеличение атомной доли кислорода и уменьшение атомных долей других элементов, что также может говорить об образовании оксидов на поверхности материала, участвующих в создании пассивационного слоя.

Таблица 3. Элементный состав поверхностных слоев образцов с оксидно-керамическим покрытием $V_4C-BN-Bi_2O_3-MnO_2$.

| Образец | Содержание химического элемента в образце, ат. % | | | | | |
|--|--|-------|------|------|------|------|
| | Fe | O | Al | Mn | Si | Bi |
| До анодной поляризации | 87,63 | 7,13 | 2,00 | 1,73 | 1,30 | 0,21 |
| После одного полуцикла анодной поляризации | 87,09 | 8,43 | 1,50 | 1,63 | 1,21 | 0,15 |
| После трех полуциклов анодной поляризации | 76,66 | 19,93 | 1,28 | 1,18 | 0,85 | 0,10 |

На рисунке 5 в качестве примера представлены результаты РФЭС-анализа образцов с оксидно-керамическим покрытием состава $V_4C-BN-Vi_2O_3-MnO_2$. В процессе электрохимической поляризации наблюдается появление новой характерной линии, соответствующей железу подложки Fe(II) и Fe(III) (Fe2p). В области спектра Fe2p образца, который не подвергался электрохимическим испытаниям, отсутствуют компоненты, характерные для железа. Обнаружено, что интенсивность линии окисленного железа у образца, подвергнутого трем полуциклам электрохимической обработки, выше по сравнению с образцом, подвергнутым одному полуциклу. Полученные данные свидетельствуют о том, что окислению подвергается железо подложки, данный процесс электрохимически необратим и способствует образованию пассивного слоя. Аналогичное влияние анодной поляризации, свидетельствующее об образовании оксидов железа на поверхности композита, характерно и для других исследованных образцов. Однако окисление стальной подложки выражено в меньшей степени, с чем и связано более низкое торможение анодного процесса.

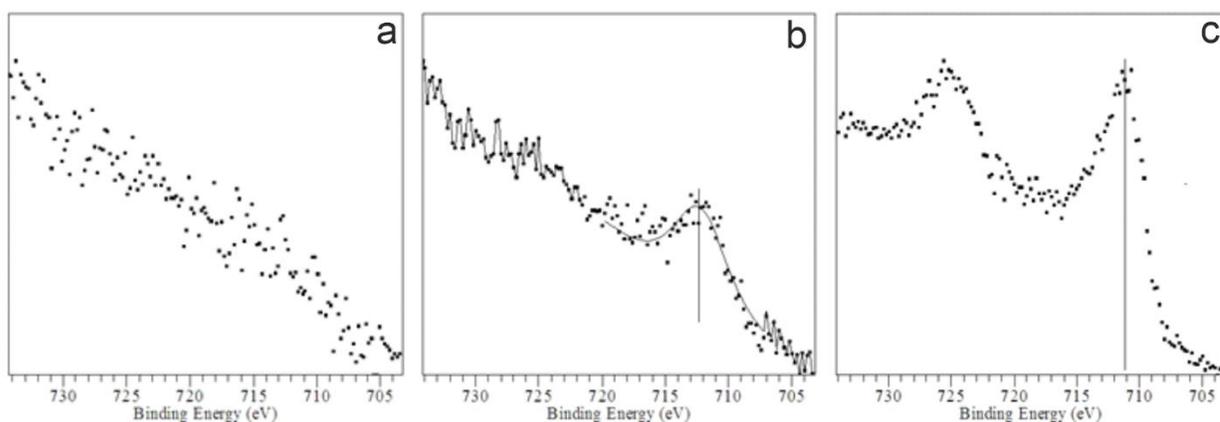


Рисунок 5. РФЭС-спектры железа Fe2p образцов с оксидно-керамическим покрытием состава $V_4C-BN-Vi_2O_3-MnO_2$: до электрохимических испытаний (a); после одного полуцикла электрохимической поляризации (b); после трех полуциклов электрохимической поляризации (c). Вертикальной линией отмечен пик Fe2p_{3/2} окисленного железа на спектре Fe2p.

Выводы

1. Показано влияние нанесения оксидно-керамических покрытий на коррозионно-электрохимические свойства стали 10 в среде нейтрального боратного буферного раствора при $pH=7,4$. Покрытия с составами V_4C-FeO , MnO_2 и $Vi_2O_3-MnO_2$ повышают коррозионную стойкость, а покрытие состава $V_4C-BN-Vi_2O_3-MnO_2$ понижает коррозионную стойкость стали 10 в данных условиях.
2. Исследовано влияние циклической электрохимической поляризации на свойства оксидно-керамических покрытий. В результате такой обработки происходит повышение коррозионной стойкости образцов стали 10 и стали 10 с покрытием V_4C-

BN-Bi₂O₃-MnO₂. Влияние циклической электрохимической поляризации в значительно меньшей степени влияет на коррозионную стойкость образцов с покрытиями В₄С-FeO, MnO₂ и Bi₂O₃-MnO₂.

3. Повышение коррозионной стойкости стали 10 с покрытием В₄С-BN-Bi₂O₃-MnO₂ вызвано пассивацией материала подложки. Переход материала в пассивное состояние вызван необратимым процессом образования оксидов железа, наличие которых установлено методами электронной микроскопии и РФЭС.

Благодарности:

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду за финансовую поддержку (проект №19-79-20012).

Список литературы:

1. S.M. Reshetnikov, E.V. Kharanzhevskii and M.D. Krivilev, Corrosion-electrochemical behavior of composite layers produced by laser sintering of nanoscale iron-nickel powders, *Prot Met Phys Chem. Surf.*, 2012, **48**, 729–734. doi: [10.1134/S207020511207012X](https://doi.org/10.1134/S207020511207012X)
2. И.О. Башкова, С.М. Решетников, Ф.З. Гильмутдинов, Е.В. Харанжевский, Физико-химические свойства наноразмерных оксидных покрытий, получаемых на сплаве циркония высокоскоростным лазерным синтезом, *Химическая физика и мезоскопия*, **20**, № 1, 85–95.
3. D.V. Miracle, Metal matrix composites—from science to technological significance // *Compos. Sci. Technol.*, 2005, **65**, no. 15–16, 2526–2540. doi: [10.1016/j.compscitech.2005.05.027](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.05.027)
4. E.V. Kharanzhevskiy, A.G. Ipatov, A.V. Makarov and F.Z. Gil'mutdinov, Towards eliminating friction and wear in plain bearings operating without lubrication, *Sci. Rep.*, 2023, **13**, 17362. doi: [10.1038/s41598-023-44702-6](https://doi.org/10.1038/s41598-023-44702-6)
5. E.V. Kharanzhevskiy, A.G. Ipatov, A.V. Makarov, F.Z. Gil'mutdinov, N.N. Soboleva and M.D. Krivilyov, Effect of oxygen in surface layers formed during sliding wear of Ni-ZrO₂ coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 2022, **434**, 128174. doi: [10.1016/j.surfcoat.2022.128174](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128174)
6. E.V. Kharanzhevskiy, A.G. Ipatov, A.V. Makarov, F.Z. Gil'mutdinov, N.N. Soboleva and M.D. Krivilyov, Tribological performance of boron-based superhard coatings sliding against different materials, *Wear*, 2021, **477**, 203835. doi: [10.1016/j.wear.2021.203835](https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.203835)
7. E.V. Kharanzhevskiy, A.G. Ipatov, A.V. Makarov, F.Z. Gil'mutdinov, N.N. Soboleva and M.D. Krivilyov, Ultralow friction behaviour of В₄С-BN-MeO composite ceramic coatings deposited on steel, *J. Surf. and Coat. Technol.*, 2020, **390**, 125664. doi: [10.1016/j.surfcoat.2020.125664](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125664)

8. A.G. Ipatov, E.V. Kharanzhevskiy, S.N. Shmykov and K.G. Volkov, Tribotechnical Properties of Ceramic Antifriction Coatings Based on Iron Oxide and Boron Oxide, *J. Frict. Wear*, 2023, **44**, no. 5, 286–290. doi: [10.3103/S1068366623050045](https://doi.org/10.3103/S1068366623050045)
9. V.A. Katkar, G. Gunasekaran, A.G. Rao and P.M. Koli, Effect of the reinforced boron carbide particulate content of AA6061 alloy on formation of the passive film in seawater, *Corros. Sci.*, 2011, **53**, no. 9, 2700–2712. doi: [10.1016/j.corsci.2011.04.023](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.04.023)
10. Ya.M. Kolotyркиn and V.M. Knyazheva, Properties of carbide phases and corrosion resistance of stainless steels, *Itoги Nauki i Tekh., Ser.: Elektrokhimiya*, Moscow, VINITI, 1974, **3**, 5–83 (in Russian).
11. P. Linhardt, Twenty years of experience with corrosion failures caused by manganese oxidizing microorganisms, *Mater. Corros.*, 2010, **61**, no. 12, 1034–1039. doi: [10.1002/maco.201005769](https://doi.org/10.1002/maco.201005769)
12. A.V. Efimov, E.V. Kharanzhevskiy, S.M. Reshetnikov, T.A. Pisareva and M.G. Gotsuk, Effect of inhibitors on the electrochemical corrosion of heat-resistant ceramic coatings deposited on non-alloy steel, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 2, 838–850. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-2-22](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-2-22)
13. E.V. Kharanzhevskiy, S.M. Reshetnikov, A.V. Efimov, F.Z. Gil'mutdinov and M.D. Krivilev, Application of some inhibitors for improving the corrosion resistance of ceramic coatings deposited on non-alloy steel by short-pulse laser treatment, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no. 1, 44–55. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-1-3](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-1-3)
14. S.M. Reshetnikov, A.V. Tyukalov and E.V. Kharanzhevskiy, Effect of octanoic acid-based inhibitors on the corrosion and electrochemical properties of oxide-ceramic coatings B₄C–BN–Bi₂O₃–MnO₂ on unalloyed steel, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, **13**, no. 1, 357–366. doi: [10.17675/2305-6894-2024-13-1-18](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-1-18)
15. E.V. Kharanzhevskiy, S.M. Reshetnikov and A.V. Tyukalov, Effect of inhibitors on the corrosion and electrochemical properties of B₄C–FeO oxide-ceramic coatings on steel, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, no. 2, 771–782. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-2-21](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-2-21)
16. M.D. Krivilev, E.V. Kharanzhevskii, V.G. Lebedev, D.A. Danilov, E.V. Danilova and P.K. Galenko, Synthesis of Composite Coatings using Rapid Laser Sintering of Metallic Powder Mixtures, *Phys. Met. Metallogr.*, 2013, **114**, no. 10, 799–820. doi: [10.1134/S0031918X13080073](https://doi.org/10.1134/S0031918X13080073)

Enhancing the corrosion resistance of oxide-ceramic composites by the cyclic anodic polarization technique

S.M. Reshetnikov,^{1,2} A.V. Tyukalov,^{1*} F.Z. Gil'mutdinov,² E.V. Kharanzhevskii,¹ A.R. Gazizyanova,¹ A.S. Shirobokova¹ and A.I. Chukavin²

¹Udmurt State University, Universitetskaya str., 1, 426034 Izhevsk, Russian Federation

²Udmurt Federal Research Center, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Barmazina str., 34, 426067 Izhevsk, Russian Federation

*E-mail: teentyk@mail.ru

Abstract

The effect of cyclic electrochemical polarization on the corrosion properties of oxide-ceramic coatings consisting of transition metal oxides, boron carbide, and boron nitride was studied. The coatings were applied by laser melting of powder mixtures on the surface of low-carbon unalloyed steel using a fiber-optic laser. The resulting coatings feature enhanced tribological properties. The composition, surface condition, and resistance of samples to electrochemical corrosion were studied. Voltammetric curves were recorded in a neutral buffer solution. It was shown that the presence of boron nitride in the coating composition leads to depassivation of the steel surface. The conceptual possibility of enhancing the corrosion resistance of samples coated with B₄C-BN-Bi₂O₃-MnO₂ by cyclic polarization was shown.

Keywords: *oxide-ceramic coatings, boron carbide, transition metal oxides, anticorrosion properties.*