

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАЛИЧИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПОРАЖЕНИЙ НА СПЕКТРЫ ИМПЕДАНСА АНОДНО-ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2022 г. И. М. Медведев^а *, А. Е. Кутырев^а, И. А. Волков^а

^аФедеральное государственное унитарное предприятие “Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов” Национального исследовательского центра “Курчатовский институт” (НИЦ “Курчатовский институт” – ВИАМ), Москва, Россия

*e-mail: medvedevim@viam.ru

Поступила в редакцию 30.09.2021 г.

После доработки 01.12.2021 г.

Принята к публикации 14.12.2021 г.

В настоящей работе для наполненных (Ан. Окс. нв) и ненаполненных (Ан. Окс.) покрытий на алюминиевом сплаве системы Al–Cu–Li–Zn рассмотрено изменение спектров импеданса при коррозионных испытаниях в растворе NaCl и камере солевого тумана. При испытаниях в растворе NaCl показано наличие сильного снижения барьерных свойств покрытий, выражающееся в снижении модуля импеданса в области низких частот, при появлении коррозионных поражений. Для испытаний в растворе NaCl характерна большая скорость увеличения коррозионных поражений, особенно для ненаполненных покрытий. При испытаниях в камере солевого тумана рост коррозионных поражений происходит на порядок медленнее, чем при испытаниях в растворе NaCl, преобладают единичные коррозионные поражения.

Ключевые слова: анодно-оксидные покрытия, электрохимия, спектроскопия электрохимического импеданса, алюминиевые сплавы, коррозионные испытания

DOI: 10.31857/S042485702206007X

ВВЕДЕНИЕ

Современные защитные покрытия на алюминиевых сплавах обладают высокой стойкостью к воздействию коррозионных факторов окружающей среды, в связи с чем необходимо развитие методов испытаний, позволяющих получить сведения об изменении свойств в начальный период испытаний [1–4]. Для указанных целей наилучшим образом подходят электрохимические методы, в частности импедансная спектроскопия, являющаяся основным методом электрохимических исследований для неметаллических покрытий.

Одним из наиболее эффективных способов анализа спектров импеданса покрытий, в том числе анодно-оксидных покрытий на алюминиевых сплавах, является аппроксимация эквивалентными электрическими схемами (ЭЭС). С использованием пассивных элементов, возможно создание эквивалентных схем, характеризующих защитные свойства покрытий с учетом их структуры. Для ненаполненных анодно-оксидных покрытий чаще всего применяется простая схема, состоящая из одного параллельного R C(CPE)-контура, последовательно соединенного с сопротивлением электролита и оснастки Rs [5–9]. В

связи с наличием емкости и активного сопротивления наполненного слоя для корректного моделирования импеданса наполненных покрытий необходимо применение ЭЭС как минимум с двумя R-CPE(C)-контурными [5, 6, 10, 11]. При выборе ЭЭС необходимо учитывать неоднозначность моделирования импеданса: один и тот же спектр импеданса может быть описан различными ЭЭС. Предпочтительны модели, основанные на физических принципах. Например, в работах [12–14] предложена и опробована на анодно-оксидных покрытиях алюминиевых сплавов марок 2024, 6061, 7075 ЭЭС, количественно учитывающая пористость и образование локальных коррозионных поражений. Однако, для корректного определения параметров трех R-C-контуров необходимы независимые измерения пористости и размеров локальных коррозионных поражений в процессе испытаний, что затруднительно осуществить в процессе коррозионных испытаний. Следует отметить, что добавление дополнительных элементов может уменьшить ошибку аппроксимации, но добавленные элементы могут не нести физического смысла.

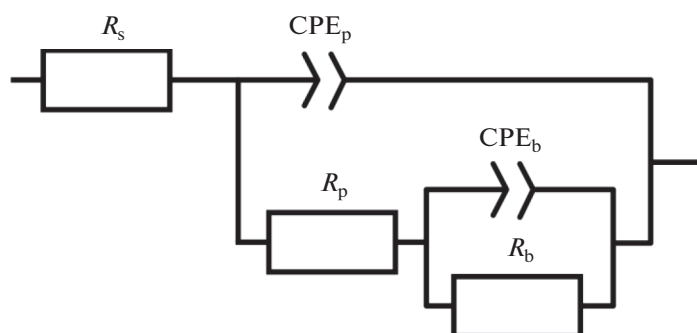


Рис. 1. Эквивалентная электрическая схема (ЭЭС) для исследуемых покрытий.

Импеданс покрытий может существенно меняться в процессе коррозионных испытаний, например может наблюдаться наполнение ненаполненных покрытий при испытаниях в камере солевого тумана (КСТ), характеризующихся повышенной температурой и влажностью [15], и образование коррозионных поражений [12, 13]. В ряде работ [7, 9, 12, 13] для учета процессов наполнения или возникновения коррозионных поражений к типичным для исследованных покрытий ЭЭС добавляются дополнительные элементы.

Целью настоящей работы является оценка изменения спектров импеданса при возникновении коррозионных поражений на покрытиях алюминиевого сплава системы Al–Cu–Li–Zn при коррозионных испытаниях в растворе NaCl и камере солевого тумана.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 18.2 “Развитие методов климатических испытаний и инструментальных методов исследования” Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. [16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика эксперимента

В настоящей работе в качестве основы для формирования покрытий использован деформируемый алюминиевый сплав системы Al–Cu–Li–Zn марки В-1461, который относится к алюминий-литиевым сплавам третьего поколения, для которых характерно пониженное содержание лития и дополнительное легирование цинком [1, 2]. Сплав марки В-1461 отличается высокой прочностью ($\sigma_B \geq 540$ МПа, $\sigma_{0,2} \geq 490$ МПа), свариваемостью, пониженной плотностью (2.63 г/см³), повышенным модулем упругости (79 – 80 ГПа). По результатам комплексной оценки коррозионных свойств при натуральных, ускоренных и натурно-ускоренных коррозионных испытаниях показано, что сплав В-1461 обладает большей коррозионной стойкостью в сравнении с В96Ц3п.ч.-Т12 [3].

Анодирование образцов алюминиевого сплава выполнялось в 20%-ном растворе серной кислоты в гальваностатическом режиме при плотности тока 1 А/дм² в течение 30 мин. После анодирования образцы наполнялись в горячей дистиллированной воде (Ан. Окс. нв) или не наполнялись (Ан. Окс.). Наполнение проводилось в течение 30 мин при температуре воды не менее 98°C . Электрохимические измерения проводили аналогично работам [15, 17, 18] с использованием трехэлектродной электрохимической ячейки с площадью рабочего электрода 38 см² при испытаниях Ан. Окс. нв в растворе NaCl и 10 см² для всех остальных. Измерения выполняли с использованием многоканальной системы для электрохимических измерений на базе VSP-300 (Bio-Logic S.A., Франция) с компьютерным управлением. Импедансная спектроскопия проводилась в диапазоне частот от 10 мГц до 1 МГц посредством приложения синусоидального сигнала амплитудой 10 мВ относительно свободного потенциала. В качестве электролита использовался нейтральный 3%-ный раствор NaCl. Платиновая сетка служила противозаводом; использовался хлоридсеребряный (Ag/AgCl) электрод сравнения, наполненный насыщенным раствором KCl.

Для количественной оценки электрохимических параметров исследованных покрытий использовалась ЭЭС с двумя R-CPE-контурами (рис. 1), один из которых (CPE_b, R_b) отражает свойства барьерного слоя анодно-оксидного покрытия, а второй (CPE_p, R_p) – свойства пористого слоя. Элемент R_s обозначает активное сопротивление оснастки и электролита.

На всех диаграммах Бode импеданса представлены как экспериментальные данные в виде точек, так и результаты моделирования спектров импеданса с использованием ЭЭС в виде линий.

Для исследования изменения спектров импеданса под действием коррозионных поражений образцы подвергались коррозионному воздействию 3%-ного раствора NaCl и нейтрального солевого тумана в камере солевого тумана (КСТ) в соответствии с ГОСТ Р 52763–2007. После 24, 72,

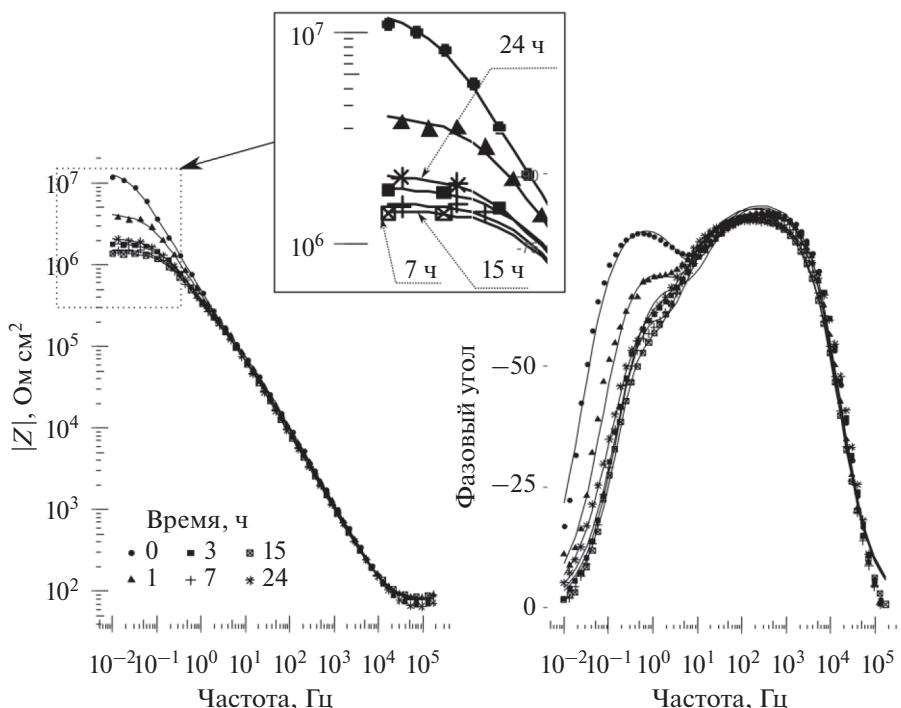


Рис. 2. Диаграммы Бode импеданса покрытия Ан. Окс. в первые сутки испытаний в растворе NaCl.

120, 168, 240, 336, 504, 720, 1056 ч испытаний в КСТ образцы доставали, в течение суток проводили электрохимические измерения в четырех секторах образца, после чего продолжали испытания в КСТ. Проводилось 4 параллельных измерения различных участков покрытия. При испытаниях в NaCl образец периодически извлекался из ячейки для оценки площади коррозионных поражений, после чего образец возвращался на испытания без замены электролита в ячейке. Параметры ЭЭС после испытаний в КСТ приведены в формате “среднее значение по 4 точкам \pm стандартное отклонение параметра между точками”. Параметры ЭЭС после испытаний в растворе NaCl представлены в формате “расчетное значение \pm ошибка подбора параметра”. Для всех проводимых измерений активное сопротивление электролита и оснастки R_s подбиралось один раз для образца в исходном состоянии (до проведения коррозионных испытаний) и далее фиксировалось, вследствие чего значения этого параметра не приводились в таблицах. При испытаниях покрытий в ячейке с площадью 10 см^2 $R_s \sim 21$ и $\sim 56 \text{ Ом см}^2$ для ячейки 38 см^2 . Для удобства восприятия значения активного сопротивления представлены в следующих единицах: Ом, кОм, МОм, а емкостные параметры элементов постоянной фазы условно имеют размерность мкФ см^{-2} , нФ см^{-2} , поскольку при значениях степенного показателя, близких к единице, элемент постоянной фазы можно считать эквивалентом конденсатора.

Оценка площади коррозионных поражений проводилась с использованием цифровой фотографии с последующим выделением коррозионных поражений и подсчетом площади коррозионных поражений относительно области, в которой проводились электрохимические измерения. Для обработки изображений использовалось свободное программное обеспечение ImageJ 1.53.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение спектров импеданса ненаполненных покрытий

Испытания в растворе NaCl. Как было ранее показано [15], для ненаполненных покрытий при испытаниях в растворе NaCl наблюдается быстрая деградация барьерных свойств, выражающаяся в снижении модуля импеданса на частотах ниже 1 Гц и уменьшении ширины пика фазового угла. В части параметров ЭЭС указанные изменения соответствуют снижению активного сопротивления R_b и увеличению емкостного параметра Q_b . Поскольку наиболее существенные изменения происходят в первые 24 ч, в настоящей работе проведены изменения импеданса в первые 24 ч с малой дискретностью по времени. После каждого измерения проводилось сканирование поверхности с высоким разрешением (600 dpi) для обнаружения коррозионных поражений. На рис. 2 представлены спектры импеданса покрытия Ан. Окс. в первые 24 ч испытаний в растворе NaCl. Наиболее

Таблица 1. Параметры ЭЭС и площадь коррозионных поражений покрытия Ан. Окс. при испытаниях в растворе NaCl

Время, ч	Электрохимические параметры барьерного слоя			Электрохимические параметры наполненного слоя			Площадь коррозионных поражений, %
	СРЕ _б		R _б , МОм см ²	СРЕ _р		R _р , кОм см ²	
	Q _б , мкФ см ⁻²	n _б		Q _р , мкФ см ⁻²	n _р		
0	0.66 ± 0.05	0.90 ± 0.02	3.74 ± 0.15	0.80 ± 0.04	0.95 ± 0.01	52 ± 9	—
1	0.97 ± 0.05	0.85 ± 0.03	1.04 ± 0.03	0.93 ± 0.03	0.94	80 ± 11	0.001
3	1.35 ± 0.08	0.80 ± 0.03	0.45 ± 0.02	0.90 ± 0.05	0.95 ± 0.01	43 ± 7	0.003
7	1.66 ± 0.09	0.90 ± 0.03	0.32 ± 0.01	1.15 ± 0.03	0.92	86 ± 8	0.003
15	1.96 ± 0.12	0.94 ± 0.04	0.25 ± 0.01	1.25 ± 0.03	0.92	120 ± 8	0.013
24	1.56 ± 0.14	0.77 ± 0.06	0.48 ± 0.04	1.15 ± 0.06	0.93 ± 0.01	87 ± 20	0.027

явно выраженные изменения спектра наблюдаются в первые 3 ч испытаний, далее форма спектров изменяется менее значительно, но, тем не менее, наблюдается устойчивое снижение модуля импеданса в области низких частот, достигающее одного порядка: с 10^7 до 10^6 Ом см². В первые 3 ч также наблюдается существенное изменение фазового угла в области низких частот: в исходном состоянии и после 1 ч погружения в раствор NaCl спектр фазового угла характеризуется наличием двух явно выраженных пиков фазового угла, после 3 ч пик в области низких частот становится менее выраженным, но, тем не менее, применение двухконтурной ЭЭС (рис. 1) позволяет выявить параметры двух колебательных контуров. В ряде работ для моделирования спектров импеданса ненаполненных покрытий с коррозионными поражениями в дополнение к элементам, отражающим параметры барьерного и пористого оксидного слоя добавляются элементы, характеризующие емкость двойного электрического слоя и сопротивление переноса заряда. Однако, для корректного подбора параметров необходимо наличие различий более чем в несколько порядков в емкости оксидного слоя и двойного электрического слоя в области коррозионных поражений, что зачастую не наблюдается. В противном случае, при сопоставимых значениях емкости экспериментально затруднительно различить вклад двойного электрического слоя в общий импеданс, поскольку емкости параллельно соединенных конденсаторов складываются. Таким образом, разделение емкостных эффектов, связанных с образованием двойного электрического слоя в области коррозионных поражений и связанных с диэлектрическими свойствами оксидного слоя, с использованием только импедансной спектроскопии затруднено. Необходима независимая проверка другими методами, такими как электронная микроскопия, что невозможно без разрушения образцов и, как следствие, непригодно

для исследования кинетики изменения электрохимических свойств покрытий.

Попытка аппроксимации спектров импеданса ненаполненного покрытия ЭЭС, предлагаемыми для учета влияния наличия коррозионных поражений и связанных с ними емкости двойного электрического слоя, не привели к удовлетворительным результатам. В табл. 1 приведены результаты подбора параметров ЭЭС в соответствии со схемой, приведенной на рис. 1. В табл. 1 и далее в том случае, если погрешность определения параметра составляла менее чем минимально значащее число (например, менее 0.01 для параметра n_p), погрешность не указывалась.

Наибольшие изменения параметров ЭЭС происходят в первые 3 ч: увеличивается емкостной параметр Q_b , активное сопротивление барьерного слоя R_b снижается на один порядок. Степенной параметр n_b изменяется только после 24 ч испытаний. В процессе увеличивается емкость пористого слоя, что свидетельствует о заполнении пор продуктами коррозии, в то время как активное сопротивление флуктуирует в диапазоне 43–120 кОм см². Степенной показатель n_p не меняется на исследованном промежутке времени. Наибольшее влияние на изменение формы спектров и параметров ЭЭС оказывают первые единичные коррозионные поражения, площадь которых не превышает 0.003% от площади исследуемой поверхности образца. Дальнейший рост площади коррозионных поражений (рис. 3, табл. 1) оказывает меньшее влияние, происходит дальнейшее уменьшение активного сопротивления барьерного слоя R_b , вызывающее снижение модуля импеданса на частотах ниже 1 Гц. Дальнейшее изменение параметров ЭЭС известно из ранее опубликованной работы [15]: наблюдается дальнейшее снижение активного сопротивления R_b и рост емкостного параметра Q_b , связанные с образованием двойного электрического слоя в областях кор-

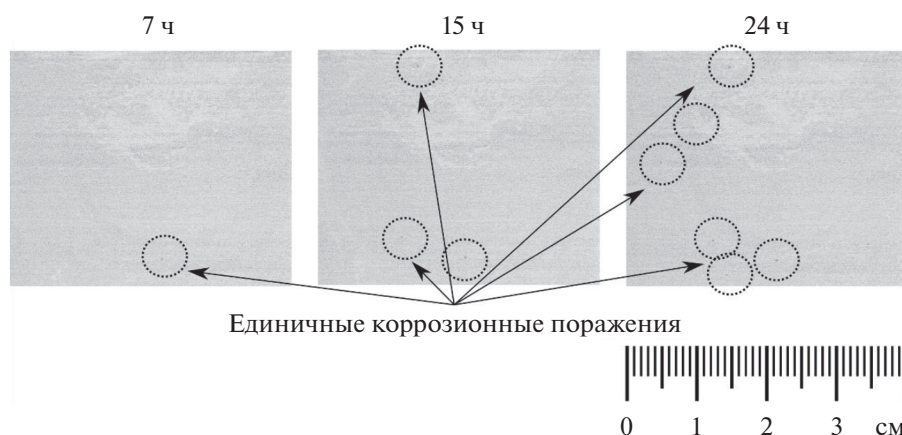


Рис. 3. Внешний вид поверхности образца Ан. Окс. в первые сутки испытаний в растворе NaCl.

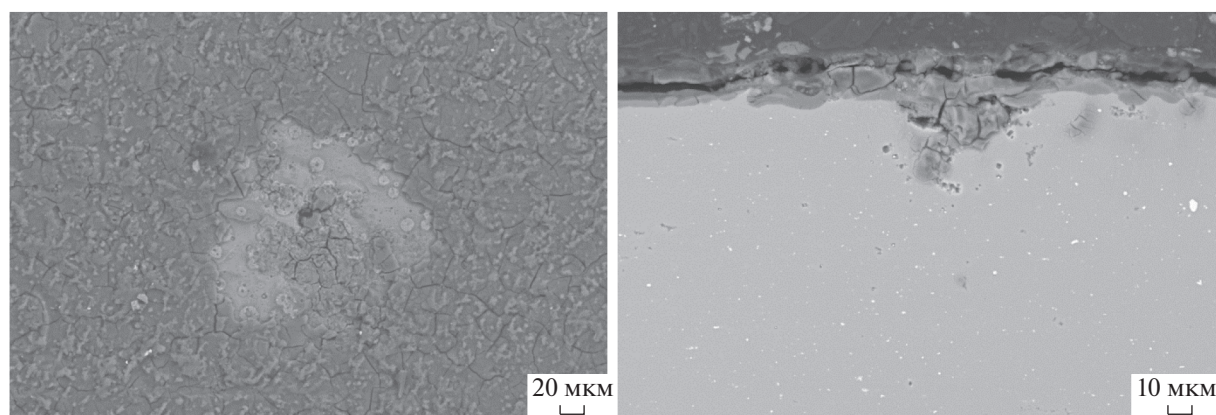


Рис. 4. Микроснимки коррозионных поражений образца Ан. Окс. после испытаний в растворе NaCl.

розионных поражений. Для ненаполненных покрытий характерны значительные по площади коррозионные поражения, сопровождаемые разрушением покрытия в области их образования (рис. 4).

Испытания в камере солевого тумана. При испытаниях ненаполненных покрытий (Ан. Окс.) в камере солевого тумана (КСТ) наблюдается динамика изменения спектров импеданса (рис. 5, рис. 6) и развития коррозионных поражений (рис. 7), отличная от испытаний в растворе NaCl. В первую очередь следует отметить низкую скорость развития коррозионных поражений, вследствие чего выбрана большая общая продолжительность испытаний (до 1056 ч). Так, на исследованном участке покрытия площадь коррозионных поражений при испытаниях в растворе NaCl в течение суток, была зафиксирована только в период 504–720 ч испытаний в КСТ. Образование первого коррозионного поражения площадью 0.023% после 24 ч испытаний приводит к сниже-

нию модуля импеданса на частотах ниже 1 Гц (рис. 5), что свидетельствует о повреждении барьерного слоя и снижении барьерных свойств покрытия. Однако, далее, в отличие от испытаний в растворе NaCl, не происходит значительного роста площади коррозионного поражения, а происходит торможение роста площади коррозионного поражения. Модуль импеданса в области низких частот возвращается к исходным значениям и остается на уровне, сопоставимом с исходными значениями, до окончания испытаний.

В течение всего срока испытаний параметры, характеризующие емкостные свойства пористого слоя (Q_p , n_p), остаются практически неизменными, в то время как активное сопротивление пористого слоя R_p сначала резко снижается практически до нуля, что является следствием отсутствия выраженного второго пика фазового угла, а затем, под действием наполнения в процессе испытаний, начинает расти (табл. 2). При этом после 336 ч испытаний спектры импеданса начинают приближаться по форме к спектрам импеданса на-

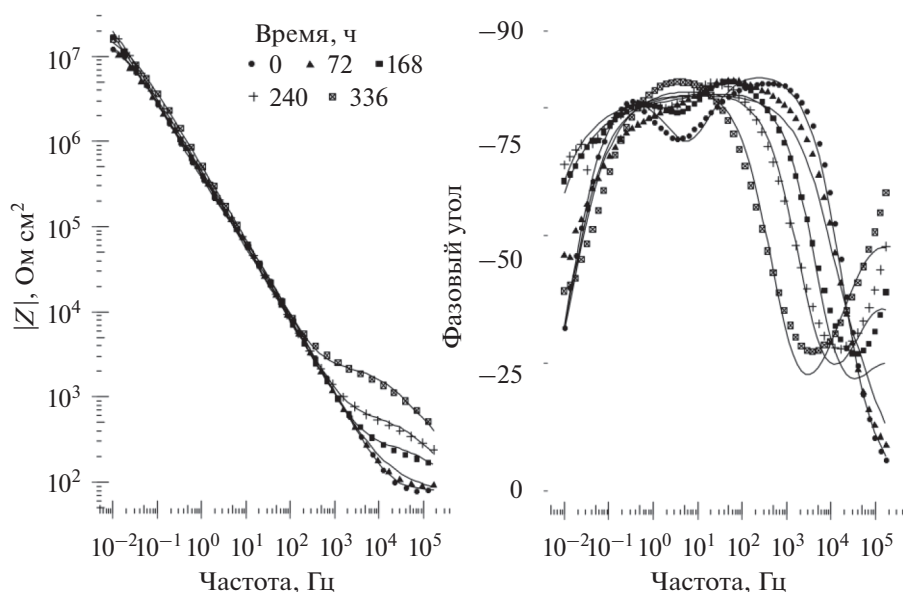


Рис. 5. Спектры импеданса покрытия Ан. Окс. в первые 336 ч испытаний в КСТ.

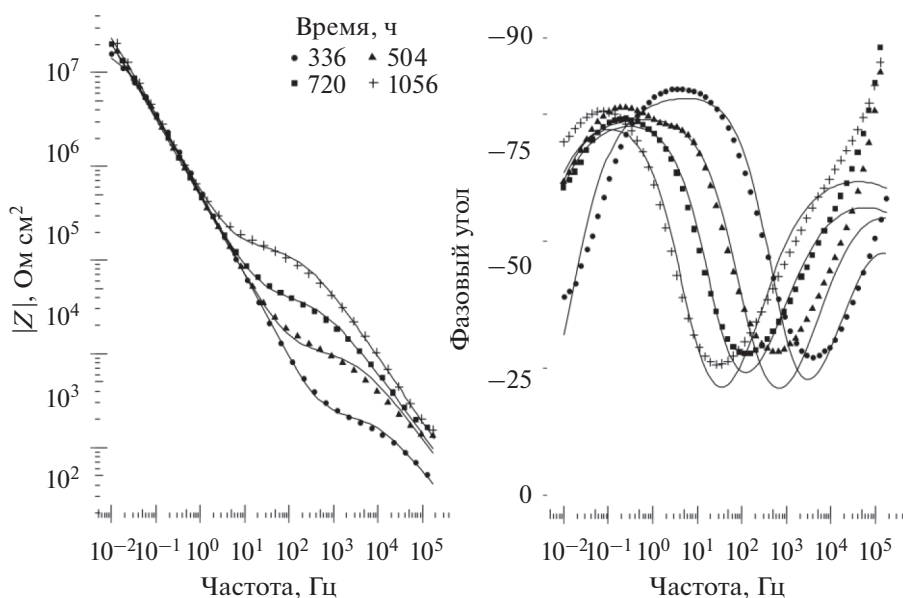


Рис. 6. Спектры импеданса покрытия Ан. Окс. в период 336–1056 ч испытаний в КСТ.

полненного покрытия. Емкость барьерного слоя снижается в процессе испытаний, особенно после 240 ч, что сопровождается снижением степенного параметра n_b . При этом наблюдается рост активного сопротивления R_b , достигающего 19 ± 9 МОм см² после 1056 ч в сравнении с 3.8 ± 2.7 МОм см² в исходном состоянии. Единичное коррозионное поражение, возникшее после 24 ч испытаний (рис. 7) несущественно изменяет свой размер в процессе испытаний: от 0.023 до 0.029% площади исследуемой поверхности.

Изменение спектров импеданса наполненных покрытий

Испытания в растворе NaCl. В связи с тем, что наполненные покрытия обладают более высокими защитными свойствами по сравнению с ненаполненными, была выбрана большая продолжительность испытаний, до 1440 ч в растворе NaCl.

Для покрытий, наполненных в горячей воде (Ан. Окс. нв), наблюдается динамика изменения спектров импеданса (рис. 8), отличная от ненаполненных покрытий (Ан. Окс.). Так, появление

первых коррозионных поражений после 72 ч не вызывает резкого падения барьерных свойств покрытия (параметр R_b , характеризующий активное сопротивление в области низких частот, табл. 3). При этом значительных изменений в емкостных параметрах Q_b , n_b не наблюдается.

Снижение активного сопротивления барьерного слоя R_b происходит постепенно в течение всего срока испытаний. Самое существенное снижение, на один порядок, до 1.2 ± 0.1 кОм см² происходит после 1440 ч испытаний, когда площадь коррозионных поражений составляет 14.6%. В то время как модуль импеданса снижается незначительно в области низких частот, модуль импеданса снижается на частотах более 1 Гц, что свидетельствует о деградации наполненного слоя согласно модели, предложенной Мансфельдом [13] для учета влияния повреждений на спектры импеданса анодно-оксидных покрытий, что находит отражение в небольшом снижении активного сопротивления наполнения R_p . Дальнейшее увеличение площади коррозионных поражений (504–720 ч) приводит к снижению модуля импеданса по всему диапазону частот, сопровождаемое снижением как активного сопротивления наполнения R_p , так и активного сопротивления барьерного слоя R_b , что свидетельствует о повреждении как наполненного, так и барьерного слоя. Так же, образование коррозионных поражений приводит к увеличению емкостного параметра Q_b , что связано с образованием двойного элек-

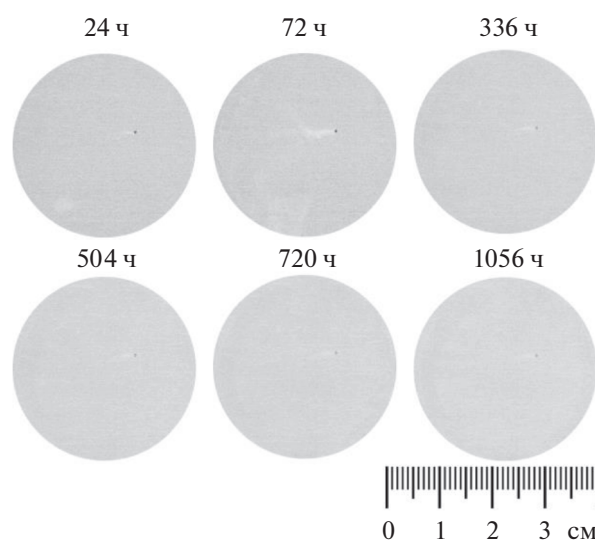


Рис. 7. Внешний вид поверхности образца Ан. Окс. при испытаниях в КСТ.

трического слоя, емкость которого добавляется к емкости барьерного слоя. После того, как значительная часть образца (коррозионные поражения составляют 14.6% от общей площади поверхности) покрыта коррозионными поражениями (рис. 9), наблюдается сильное снижение модуля импеданса. При этом исчезает пик фазового угла, характерный для наполненных покрытий и для описания спектра импеданса достаточно ЭЭС на

Таблица 2. Параметры ЭЭС и площадь коррозионных поражений покрытия Ан. Окс. при испытаниях в КСТ

Время, ч	Электрохимические параметры барьерного слоя			Электрохимические параметры наполненного слоя			Площадь коррозионных поражений, %
	СРЕ _b		R_b , МОм см ²	СРЕ _p		R_p , кОм см ²	
	Q_b , мкФ см ⁻²	n_b		Q_p , мкФ см ⁻²	n_p		
0	0.96 ± 0.18	0.93 ± 0.02	3.8 ± 2.7	0.91 ± 0.19	0.92 ± 0.04	56.1 ± 6.2	—
24	1.00 ± 0.39	0.90 ± 0.03	4.5 ± 1.4	0.72 ± 0.31	0.88 ± 0.04	0.04 ± 0.02	0.023
72	0.78 ± 0.28	0.86 ± 0.03	4.6 ± 2.1	0.99 ± 0.28	0.89 ± 0.05	0.05 ± 0.02	0.023
168	1.37 ± 0.19	0.83 ± 0.02	6.7 ± 1.7	0.54 ± 0.09	0.91 ± 0.03	0.04 ± 0.01	0.025
240	0.75 ± 0.40	0.78 ± 0.04	14 ± 11	1.06 ± 0.29	0.90 ± 0.04	0.06 ± 0.01	0.024
336	0.65 ± 0.18	0.75 ± 0.02	21 ± 20	1.09 ± 0.16	0.90 ± 0.02	0.15 ± 0.01	0.026
504	0.39 ± 0.15	0.74 ± 0.02	32 ± 20	1.19 ± 0.12	0.89 ± 0.02	0.55 ± 0.05	0.026
720	0.34 ± 0.07	0.70 ± 0.01	20 ± 8	1.21 ± 0.17	0.88 ± 0.02	3.41 ± 0.64	0.028
1056	0.36 ± 0.09	0.68 ± 0.02	19 ± 9	1.34 ± 0.10	0.87 ± 0.02	12.3 ± 1.1	0.029

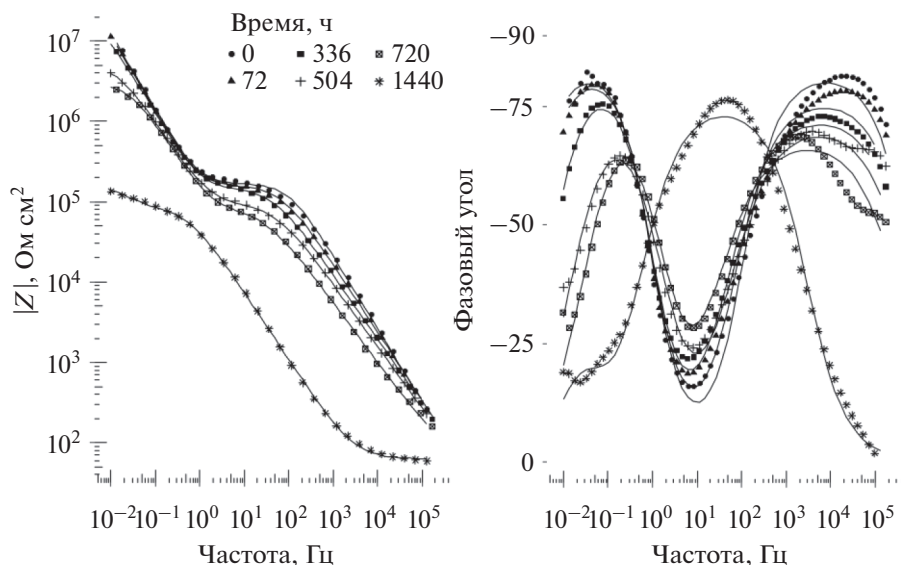


Рис. 8. Диаграммы Бode импеданса покрытия Ан. Окс. нв при испытаниях в растворе NaCl.

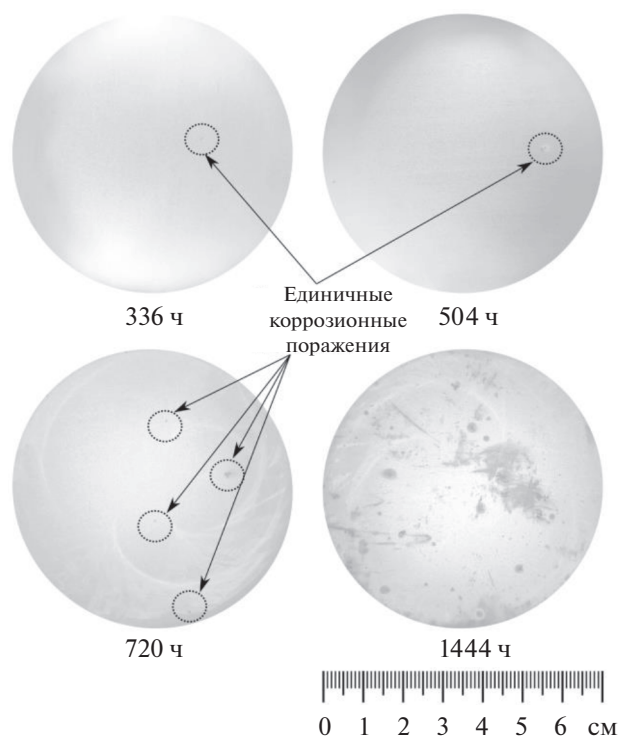


Рис. 9. Внешний вид поверхности образца Ан. Окс. нв при испытаниях в растворе NaCl.

основе одного R-CPE-контура, ранее использованной для подбора параметров ненаполненного покрытия. Данный переход связан с существенным нарушением всей поверхности анодно-оксидного покрытия (рис. 10), вследствие чего наполненный слой оказывает пренебрежительно

малый вклад в формирование импеданса покрытия. Как следствие, преобладает емкость двойного электрического слоя и соответствующее сопротивление переносу заряда, что находит отражение в увеличении Q_b и резком снижении R_b .

Таблица 3. Параметры ЭЭС и площадь коррозионных поражений покрытия Ан. Окс. нв при испытаниях в растворе NaCl

Время, ч	Электрохимические параметры барьерного слоя			Электрохимические параметры наполненного слоя			Площадь коррозионных поражений, %
	СРЕ _б		R _б , МОм см ²	СРЕ _р		R _р , МОм см ²	
	Q _б , мкФ см ⁻²	n _б		Q _р , нФ см ⁻²	n _р		
0	1.07 ± 0.01	0.95	64.6 ± 13.5	25 ± 1	0.86	0.18	—
24	1.09 ± 0.01	0.95	75.5 ± 12.7	35 ± 1	0.84	0.18	0.00
72	1.11 ± 0.01	0.95	48.0 ± 5.7	42 ± 2	0.83	0.17	0.001
168	1.15 ± 0.01	0.94	40.9 ± 38.6	56 ± 2	0.81	0.14	0.005
240	1.15 ± 0.01	0.94	31.6 ± 2.5	60 ± 2	0.81	0.16	0.009
336	1.16 ± 0.01	0.94	20.9 ± 1.0	70 ± 2	0.80	0.16	0.02
504	1.39 ± 0.01	0.87	5.19 ± 0.11	106 ± 3	0.79	0.10	0.03
720	1.38 ± 0.02	0.89	3.04 ± 0.07	189 ± 7	0.78	0.09	0.07
1440	5.56 ± 0.27	0.79	0.12 ± 0.01	—	—	—	14.6

Таблица 4. Параметры ЭЭС и площадь коррозионных поражений покрытия Ан. Окс. нв при испытаниях в КСТ

Время, ч	Электрохимические параметры барьерного слоя			Электрохимические параметры наполненного слоя			Площадь коррозионных поражений, %
	СРЕ _б		R _б , МОм см ²	СРЕ _р		R _р , МОм см ²	
	Q _б , мкФ см ⁻²	n _б		Q _р , нФ см ⁻²	n _р		
0	1.62 ± 0.03	0.86 ± 0.003	11.4 ± 2.01	42 ± 2	0.81 ± 0.01	0.10	—
24	2.02 ± 0.06	0.85 ± 0.003	23.6 ± 21.7	71 ± 4	0.78 ± 0.01	0.07	0.008
72	1.70 ± 0.03	0.87 ± 0.002	9.30 ± 0.74	192 ± 11	0.70 ± 0.01	0.07	0.012
168	2.50 ± 0.03	0.94 ± 0.01	4.24 ± 0.23	221 ± 12	0.69 ± 0.01	0.05	0.013
240	1.39 ± 0.02	0.89 ± 0.01	5.34 ± 0.53	381 ± 14	0.68	0.05	0.016
336	3.39 ± 0.03	0.88 ± 0.01	2.26 ± 0.09	382 ± 10	0.73	0.04	0.023
504	1.51 ± 0.01	0.88 ± 0.01	6.54 ± 0.32	276 ± 5	0.78	0.08	0.029
720	1.47 ± 0.03	0.88 ± 0.01	7.00 ± 0.35	454 ± 15	0.76	0.09	0.040
1056	3.95 ± 0.06	0.83 ± 0.01	1.74 ± 0.08	400 ± 9	0.78	0.10	0.047

Испытания в растворе КСТ. При испытаниях наполненного (Ан. Окс. нв) покрытия в КСТ снижение модуля импеданса в области низких частот наблюдается после 168 ч испытаний, с последующим возвратом к исходным значениям после 240 ч и снижением после 336 ч (рис. 11). После 336 ч наблюдается восстановление импеданса на частотах менее 1 Гц до исходных, с сильным снижением после 1056 ч (рис. 12). Снижение и рост модуля импеданса хорошо коррелируют с изменениями в активном сопротивлении барьерного слоя (R_б), однако, не связаны с площадью коррозионного поражения (табл. 4). По всей видимости, как и в случае испытаний ненаполненного покрытия в КСТ, наблюдается пассивация коррозионного поражения. В целом, образование и развитие по площади единичного коррозионного

поражения для покрытия Ан. Окс. нв не вносят существенных изменений в параметры ЭЭС данного покрытия.

В части развития коррозионных поражений (рис. 13) наблюдается картина, аналогичная испытаниям ненаполненного покрытия в КСТ, но с несколько большей скоростью роста коррозионного поражения: от 0.008% при появлении после 24 ч до 0.047% при завершении испытаний после 1056 ч (табл. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Спектроскопия импеданса покрытий является эффективным инструментом для исследования состояния покрытий в процессе испытаний вследствие своей неразрушающей природы и воз-

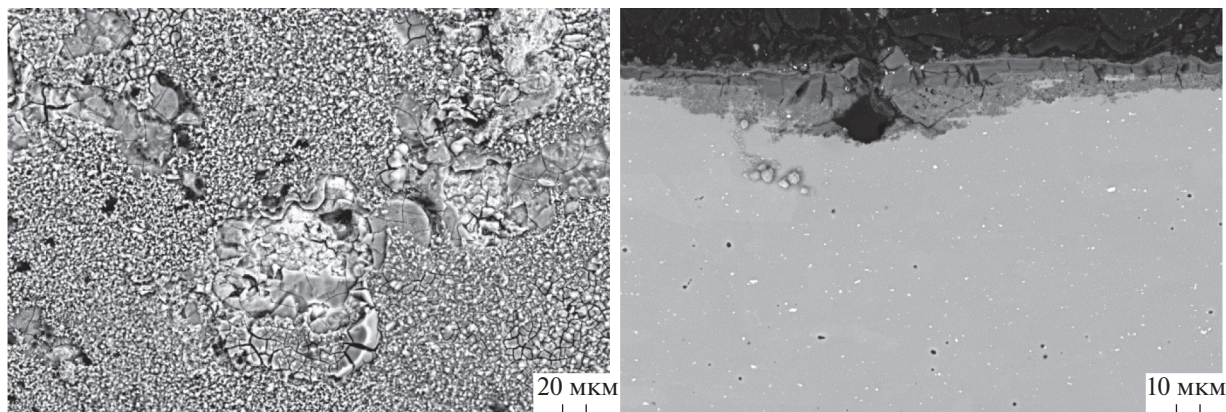


Рис. 10. Микроснимки коррозионных поражений образца Ан. Окс. нв после испытаний в растворе NaCl.

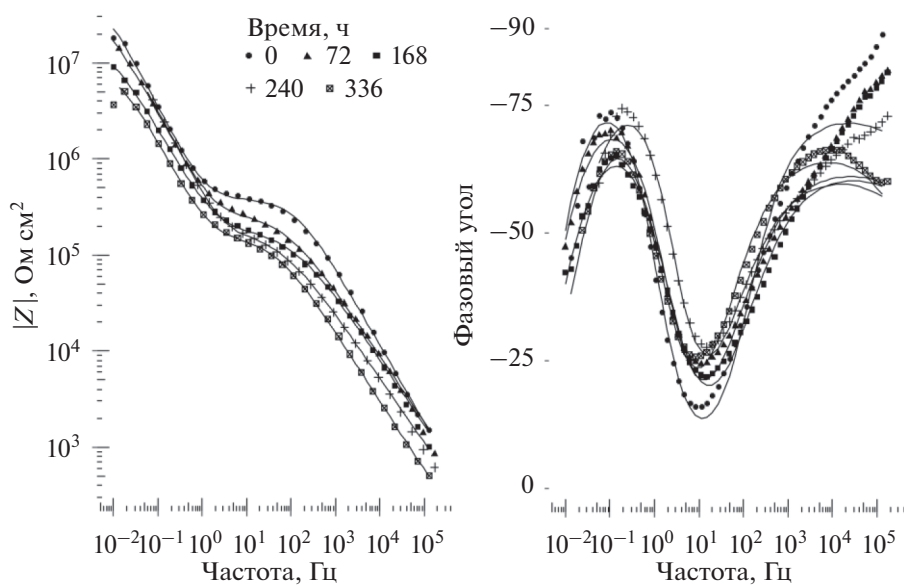


Рис. 11. Спектры импеданса покрытия Ан. Окс. нв в первые 336 ч испытаний в КСТ.

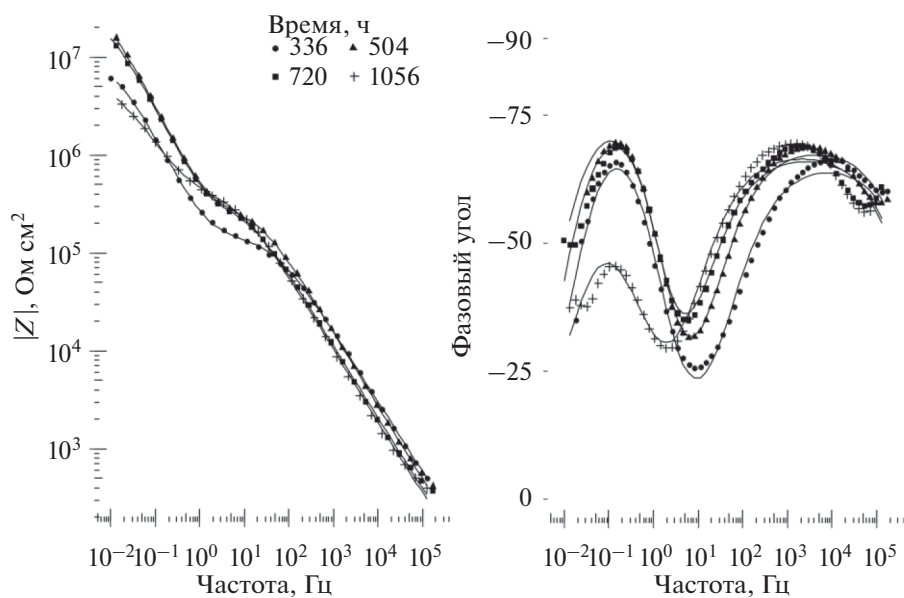


Рис. 12. Спектры импеданса покрытия Ан. Окс. нв в период 336–1055 ч испытаний в КСТ.

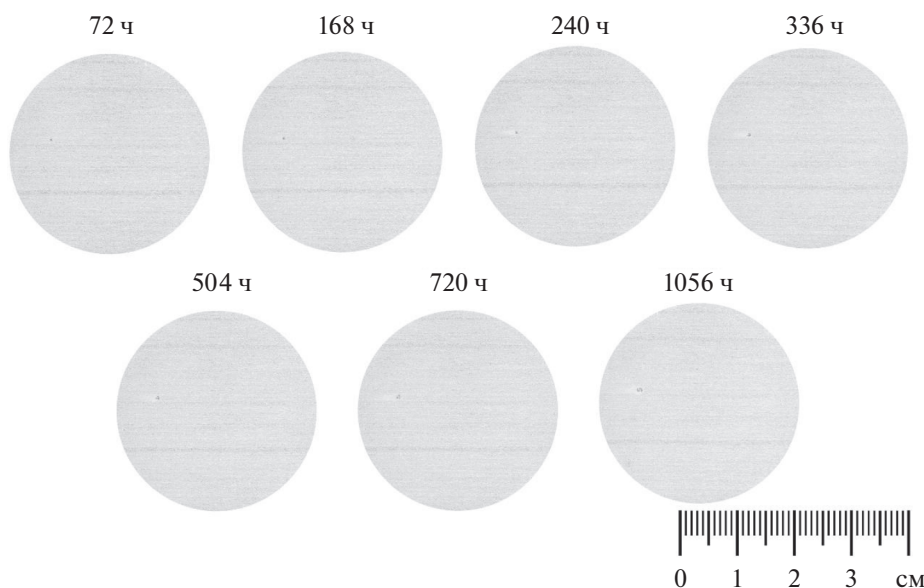


Рис. 13. Внешний вид поверхности образца Ан. Окс. нв при испытаниях в КСТ.

возможности количественно оценивать изменение свойств покрытия с использованием анализа посредством эквивалентных электрических схем.

На примере спектров импеданса покрытий Ан. Окс. и Ан. Окс. нв на алюминиевом деформируемом сплаве В-1461 в процессе коррозионных испытаний в различных средах (раствор NaCl и нейтральный солевой туман) исследован ряд эффектов:

1. При испытаниях в растворе NaCl для покрытия Ан. Окс. наблюдается сильное снижение барьерных свойств, что выражается в снижении модуля импеданса в области низких частот, при быстром росте площади коррозионных поражений (до 0.027% поверхности покрытия в первые сутки). Для покрытия, наполненного в горячей воде (Ан. Окс. нв), сопоставимая площадь коррозионных поражений, характерная для первых 336 ч испытаний, не вызывает изменений в области низких частот, при этом наблюдается снижение модуля импеданса в области средних частот. В первые 336 ч происходит рост емкости пористого (наполненного) слоя, которая в дальнейшем увеличивается на один порядок, в то время как активное сопротивление барьерного слоя снижается на порядок. После возникновения многочисленных коррозионных поражений (14.6% поверхности образца) основным фактором, влияющим на импеданс, становится двойной электрический слой, вследствие чего импеданс пористого и барьерных слоев становится практически неразличимым.

2. При испытаниях в КСТ наблюдается менее интенсивная динамика развития коррозионных поражений по сравнению с испытаниями в растворе NaCl, для исследуемых покрытий наблюда-

лись единичные коррозионные поражения, площадь которых на исследуемых участках покрытий не превышала 0.047% после 1056 ч испытаний. При испытаниях в КСТ наблюдается наполнение покрытия Ан. Окс., что приводит к росту активного сопротивления наполненного слоя (после падения практически до нуля в первые 24 ч испытаний), росту модуля импеданса на частотах более 1 кГц и появлению выраженного второго пика фазового угла, характерного для наполненных покрытий (Ан. Окс. нв).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность сотрудникам лаборатории металлофизических исследований ФГУП «ВИАМ» С.В. Житнюку и С.А. Наприенко за снимки поверхности покрытий, выполненные на микроскопе Carl Zeiss EVO MA 10.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов, Е.Н. Г.В. Акимов – основоположник отечественной школы коррозионистов. *Коррозия: материалы, защита*. 2011. № 11. С. 3. [Kablov, E.N., G.V. Akimov – founder of Russian corrosion school,

- Korroziya: Materialy, Zashchita* (in Russian), 2011, no. 11, p. 3.]
2. Антипов, В.В. Перспективы развития алюминиевых, магниевых и титановых сплавов для изделий авиационно-космической техники. *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 5. С. 186. [Antipov, V.V., Prospects for development of aluminium, magnesium and titanium alloys for aerospace engineering, *Aviation Materials and Technologies* (in Russian), 2017, no. 5, p. 186.]
<https://doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-S-186-194>
 3. Чесноков, Д.В., Антипов, В.В., Кулюшина, Н.В. Метод ускоренных лабораторных испытаний алюминиевых сплавов с целью прогнозирования их коррозионной стойкости в условиях морской атмосферы. *Труды ВИАМ электрон. науч.-техн. журн.* 2016. № 5(41). С. 10. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 14.07.2021). [Chesnokov, D.V., Antipov, V.V., and Kulyushina, N.V., The method of accelerated laboratory tests of aluminum alloys for determination of their corrosion resistance in conditions of the sea atmosphere, *Trudy VIAM* (in Russian), 2016, no. 5(41), p. 10.]
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2016-0-5-10-10>
 4. Каблов, Е.Н., Старцев, О.В., Медведев, И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии. *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 2(35). С. 76. [Kablov, E.N., Startsev, O.V., and Medvedev, I.M., Review of international experience on corrosion and corrosion protection, *Aviation Materials and Technologies* (in Russian), 2015, no. 2(35), p. 76.]
<https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87>
 5. Wang, S., Peng, H., Shao, Z., Zhao, Q., and Du, N., Sealing of anodized aluminum with phytic acid solution, *Surf. Coatings Technol.*, 2016, vol. 286, p. 155.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.024>
 6. Carangelo, A., Curioni, M., Acquesta, A., Monetta, T., and Bellucci, F., Application of EIS to in situ characterization of hydrothermal sealing of anodized aluminum alloys: Comparison between hexavalent chromium-based sealing, hot water sealing and cerium-based sealing, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, p. C619.
<https://doi.org/10.1149/2.0231610jes>
 7. Prada Ramirez, O.M., Queiroz, F.M., Terada, M., Donatus, U., Costa, I., Olivier, M.G., and de Melo, H.G., EIS investigation of a Ce-based posttreatment step on the corrosion behaviour of Alclad AA2024 anodized in TSA, *Surf. Interface Anal.*, 2019, vol. 51, p. 1260.
<https://doi.org/10.1002/sia.6633>
 8. García-Rubio, M., de Lara, M.P., Ocón, P., Diekhoff, S., Beneke, M., Lavía, A., and García, I., Effect of post-treatment on the corrosion behaviour of tartaric-sulphuric anodic films, *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, p. 4789.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.03.083>
 9. Zhao, X.H., Zuo, Y., Zhao, J.M., Xiong, J.P., and Tang, Y.M., A study on the self-sealing process of anodic films on aluminum by EIS, *Surf. Coatings Technol.*, 2006, vol. 200, p. 6846.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.10.031>
 10. Whelan, M., Cassidy, J., and Duffy, B., Sol-gel sealing characteristics for corrosion resistance of anodised aluminium, *Surf. Coatings Technol.*, 2013, vol. 235, p. 86.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.07.018>
 11. Lee, J., Jung, U., Kim, W., and Chung, W., Effects of residual water in the pores of aluminum anodic oxide layers prior to sealing on corrosion resistance, *Appl. Surf. Sci.*, 2013, vol. 283, p. 941.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.047>
 12. Jüttner, K., Lorenz, W.J., and Paatsch, W., The role of surface inhomogeneities in corrosion processes-electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on different aluminium oxide films, *Corros. Sci.*, 1989, vol. 29, p. 279.
[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(89\)90036-X](https://doi.org/10.1016/0010-938X(89)90036-X)
 13. Mansfeld, F., Evaluation of Anodized Aluminum Surfaces with Electrochemical Impedance Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.*, 1988, vol. 135, p. 828.
<https://doi.org/10.1149/1.2095786>
 14. Hitzig, J., Jüttner, K., Lorenz, W.J., and Paatsch, W., AC-Impedance Measurements on Corroded Porous Aluminum Oxide Films, *J. Electrochem. Soc.*, 1986, vol. 133, p. 887.
<https://doi.org/10.1149/1.2108756>
 15. Антипов, В.В., Медведев, И.М., Кутырев, А.Е., Житнюк, С.В. Исследование электрохимических ненаполненных анодно-оксидных покрытий на алюминиевых сплавах марок 1163, В-1461 и В96Ц3п.ч. при ускоренных испытаниях. *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2019. № 6. С. 51. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 16.06.2021). [Antipov, V.V., Medvedev, I.M., Kutyrev, A.E., and Zhitnyuk, S.V., The investigation of electrochemical properties of non-sealed oxide coatings on 1163, V-1461, V96C3pch aluminum alloys during accelerated testing, *Trudy VIAM* (in Russian), 2019, no. 6, p. 51.]
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-6-51-64.12>
 16. Каблов, Е.Н. Материалы нового поколения. *Защита и безопасность*. 2014. № 4. С. 28. [Kablov, E.N., Next generation materials, *Zashchita i bezopasnost'* (in Russian), 2014, no. 4, p. 28.]
 17. Антипов, В.В., Медведев, И.М., Кутырев, А.Е., Волков, И.А. Разработка экспресс-метода оценки защитных свойств анодно-оксидных покрытий, наполненных горячей водой, при испытаниях в растворе NaCl. *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2019. № 8(80). С. 67. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 16.06.2021). [Antipov, V.V., Medvedev, I.M., Kutyrev, A.E., and Volkov, I.A., Rapid assessment of hot water sealed anodic oxide coatings protective properties during NaCl immersion testing, *Trudy VIAM* (in Russian), 2019, no. 8(80), p. 67.]
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-8-67-78>
 18. Антипов, В.В., Медведев, И.М., Кутырев, А.Е., Волков, И.А. Разработка методики экспресс-оценки защитных свойств анодно-оксидных покрытий при испытаниях в КСТ. *Коррозия: материалы, защита*. 2021. № 3. С. 42. [Antipov, V.V., Medvedev, I.M., Kutyrev, A.E., and Volkov, I.A., Development of method for rapid evaluation of protective properties of anodic oxide coatings during neutral salt spray chamber testing, *Korroziya: Materialy, Zashchita* (in Russian), 2021, no. 3, p. 42.]
<https://doi.org/10.31044/1813-7016-2021-0-3-42-48>