

УДК 620.1:629.7.023

В.В. Антипов¹, И.М. Медведев¹, А.Е. Кутырев¹, И.А. Волков¹**РАЗРАБОТКА ЭКСПРЕСС-МЕТОДА ОЦЕНКИ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ АНОДНО-ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ, НАПОЛНЕННЫХ ГОРЯЧЕЙ ВОДОЙ, ПРИ ИСПЫТАНИЯХ В РАСТВОРЕ NaCl**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-67-78

Для защиты алюминиевых сплавов, используемых в авиационной промышленности, применяются многослойные системы защиты от коррозии, основанные на анодировании и нанесении лакокрасочных материалов. При анодировании алюминиевых сплавов в электролитах, не содержащих соединения хрома, образуются пористые анодно-оксидные покрытия с низкой защитной способностью, которые необходимо наполнять (уплотнять). Наполнение в горячей дистиллированной воде при температуре, близкой к температуре кипения воды, является одним из наиболее распространенных способов увеличения защитных свойств анодно-оксидных покрытий на алюминиевых сплавах. Для оценки защитной способности наполненных анодно-оксидных покрытий обычно выполняются длительные испытания в камере солевого тумана – как правило, не менее 336 ч. В данной работе с использованием импедансной спектроскопии и анализа эквивалентных электрических схем исследовано изменение электрохимических параметров покрытий Ан.Окс.нв при испытаниях в 3%-ном растворе NaCl продолжительностью до 1440–3600 ч. Покрытия получены анодированием алюминиевых сплавов марок 1163, В96ЦЗп.ч., В-1461 в водном растворе серной кислоты в течение 15, 30 и 45 мин с последующим наполнением в горячей дистиллированной воде. Показано, что изменение модуля импеданса в области низких частот не может быть использовано для оценки защитных свойств покрытий Ан.Окс.нв. Предложен электрохимический критерий, позволяющий быстро оценивать защитные свойства покрытий Ан.Окс.нв (время до появления первых коррозионных поражений), – изменение емкостного параметра наполнения $CPE_{\text{seal}}-T$ после 24 ч испытаний в растворе NaCl.

Ключевые слова: анодно-оксидные покрытия, электрохимия, импедансная спектроскопия, алюминиевые сплавы.

V.V. Antipov¹, I.M. Medvedev¹, A.E. Kutyrev¹, I.A. Volkov¹**RAPID ASSESSMENT OF HOT WATER SEALED ANODIC OXIDE COATINGS PROTECTIVE PROPERTIES DURING NaCl IMMERSION TESTING**

Multilayer systems based on anodizing and painting are used in the aircraft industry for aluminum alloys corrosion protection. Porous anodic oxide coatings with insufficient corrosion protection properties are formed during anodizing in chromium-free electrolytes. These coatings are sealed for better corrosion protection. Hot water sealing is one of the most widely used methods to enhance aluminum anodic oxide coatings protective properties. Lengthy neutral salt spray tests (usually at least 336 h) are used for protective properties assessment. In the present study, EIS data was fitted using equivalent electrical circuits for investigation of changes in coating parameters during 3% NaCl solution immersion up to 1440–3600 h. Coatings were obtained by 1163, V-1461, V96C3p.ch. aluminum alloys anodizing in sulfuric acid water solution for 15, 30, 45 minutes, followed by hot water sealing in deionized water. Changes in impedance modulus at low frequencies (so-called «degradation function») cannot be used to assess the protective properties of sealed anodic oxide coatings. The electrochemical criterion for quick evaluation of sealed anodic oxide coatings protective properties (time to first corrosion spots) was introduced – change in capacitive parameter of sealing $CPE_{\text{seal}}-T$ during the first 24 h of testing in NaCl solution.

Keywords: anodic oxide coatings, electrochemistry, EIS, aluminum alloys.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Для защиты алюминиевых сплавов, используемых в авиационной промышленности, применяются многослойные системы защиты от коррозии, основанные на анодировании и нанесении лакокрасочных материалов (ЛКМ). При анодировании алюминиевых сплавов в электролитах, не содержащих соединения хрома, образуются пористые анодно-оксидные покрытия с низкой защитной способностью, которые необходимо наполнять (уплотнять). Наполнение в дистиллированной горячей воде при температуре, близкой к температуре кипения воды, является одним из наиболее распространенных способов увеличения защитных свойств анодно-оксидных покрытий на алюминиевых сплавах. Преимуществом метода является отсутствие опасных веществ, а существенным недостатком – высокие затраты энергии и меньшая, по сравнению с покрытиями, наполненными в соединениях хрома, защитная способность.

С использованием USAXS (ultra-small angle X-ray scattering) и SANS (small-angle neutron scattering) [1] показано, что наполнение пор горячей водой не меняет гексагональной структуры покрытия, но уменьшает средний диаметр пор. Механизм наполнения пор в горячей воде после сернокислотного анодирования подробно рассмотрен в работах [2, 3].

Выдержка в камере солевого тумана [4, 5] до появления коррозионных поражений является самым распространенным способом оценки защитной способности анодно-оксидных покрытий. Недостаток метода – большая продолжительность испытаний. Так, для наполненных анодно-оксидных покрытий требуется выдержка не менее 336–720 ч. Для электрохимической экспресс-оценки защитных свойств покрытий чаще всего применяется импедансная спектроскопия, суть которой заключается в анализе отклика электрохимической системы «электролит–покрытие–металл», к которой прилагается электрический сигнал (обычно синусоидальной формы) малой амплитуды (десятки мВ) относительно свободного потенциала. Самым простым способом оценки защитных свойств покрытий с использованием импедансной спектроскопии является расчет изменения модуля импеданса на частоте 0,1 [6–12] или 0,01 Гц [13] (импеданс в области низких частот характеризует барьерные свойства покрытия) при испытаниях в течение 24–168 ч.

Следует отметить, что при высокой стойкости покрытия изменение модуля импеданса в области низких частот может быть незначительным. Используя также только модуль импеданса, невозможно выявить изменение составляющих покрытия, таких как базовый анодно-оксидный слой и наполнение. Для анализа параметров компонентов электрохимической системы используются так называемые эквивалентные электрические схемы (ЭЭС). Для исследования анодно-оксидных покрытий применяются ЭЭС, состоящие из активного сопротивления, емкостных параметров анодно-оксидного слоя и наполнения, а также активного сопротивления электролита. Более подробно типовые ЭЭС, используемые для исследования анодно-оксидных покрытий, и физический смысл их составляющих рассмотрены в работе [11]. Чаще всего для оценки изменения свойств наполненных анодно-оксидных покрытий рассматривается активное сопротивление наполнения [6, 12, 13]. Реже используются емкостные параметры элементов постоянной фазы в ЭЭС [12–14].

Цель данной работы – установление электрохимического показателя, позволяющего проводить экспресс-оценку защитных свойств наполненных анодно-оксидных покрытий.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 17.1. «Экологически безопасные, плазменные электролитические покрытия для легких сплавов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [15].

Материалы и методы

Алюминиевые сплавы

Анодно-оксидные покрытия наносили на листы из сплавов систем Al–Cu–Mg (марки 1163), Al–Zn–Mg–Cu (марки В96ЦЗп.ч.), Al–Cu–Li–Zn (марки В-1461) [16, 17].

Материалы покрытия

Анодирование выполняли в гальваностатическом режиме при плотности тока 1 А/дм^2 . Электролитом служил 20%-ный водный раствор серной кислоты при комнатной температуре ($18\text{--}22^\circ\text{C}$). Для формирования различной толщины покрытий использованы три продолжительности анодирования: 15; 30 и 45 мин. После анодирования выполняли наполнение пор (уплотнение покрытия) выдержкой в горячей ($\sim 95^\circ\text{C}$) воде в течение 30 мин (hot water sealing – HWS). В соответствии с ГОСТ 9.306–85 анодно-оксидные покрытия, наполненные в воде, обозначаются Ан.Окс.нв.

Для измерения толщины покрытий использовали вихретоковый толщиномер MiniTest 2100 (ElektroPhysik GmbH & Co). Ввиду различий по толщине формируемых покрытий на каждом образце проводили 25 измерений. Значения толщины наполненных покрытий в зависимости от продолжительности анодирования и типа сплава указаны в таблице.

Толщина покрытия в зависимости от продолжительности анодирования и типа сплава

Система сплава	Сплав	Продолжительность анодирования, мин	Толщина покрытия, мкм	
			среднее значение	стандартное отклонение
Al–Cu–Mg	1163	15	2,2	0,6
		30	7,4	1,0
		45	15	0,6
Al–Zn–Mg–Cu	B96ЦЗп.ч.	15	5,2	1,2
		30	8,6	1,3
		45	14	1,8
Al–Cu–Li–Zn	B-1461	15	2,0	1,3
		30	5,0	0,8
		45	7,1	0,8

Морфология поверхности

Исследование морфологии поверхности проведено с использованием микроскопа Carl Zeiss EVO MA 10.

Электрохимические измерения

Электрохимические измерения выполняли с использованием потенциостата/гальваностата PARSTAT 4000+ (Princeton Applied Research) с компьютерным управлением. Измерения проводили в ячейке с трехэлектродной схемой подключения, электролитом служил нейтральный 3%-ный раствор NaCl. Площадь рабочего электрода составляла 38 см^2 , платинированная сетка служила противоеlectродом, использовался также хлорсеребряный (Ag/AgCl) электрод сравнения, наполненный насыщенным раствором KCl. Перед началом измерений образец находился в электролите не менее 30 мин для стабилизации потенциала коррозии (E_{corr}). Процесс измерений контролировали с помощью программного обеспечения VersaStudio (фирма Princeton Applied Research, США). Импедансную спектроскопию проводили в диапазоне частот от 0,05 до 100 кГц (10 точек на одну декаду) посредством приложения синусоидального сигнала с амплитудой 25 мВ.

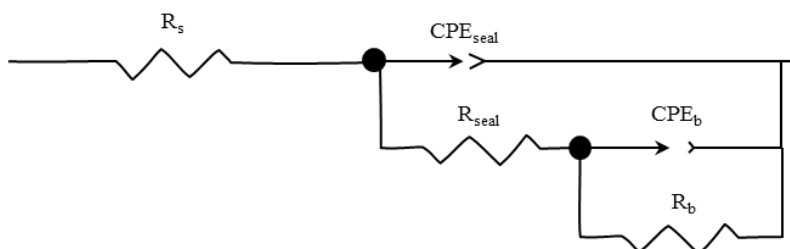


Рис. 1. Эквивалентная схема для наполненных анодно-оксидных покрытий

Для количественной оценки изменений в импедансных спектрах использован анализ эквивалентных электрических схем (ЭЭС). Для наполненных анодно-оксидных покрытий, как правило, применяется ЭЭС из двух R–CPE(C)-контуров (рис. 1), в котором параметру R_s соответствует активное сопротивление электролита и оснастки, CPE_b и CPE_{seal} – элементы постоянной фазы, характеризующие емкостные свойства анодно-оксидного слоя и наполнения, R_b и R_{seal} – активные сопротивления анодно-оксидного слоя и наполнения [11]. Для подбора параметров ЭЭС использовано программное обеспечение ZView (Scribner Associates Inc., США).

Результаты и обсуждение

Морфология поверхности покрытий

На рис. 2 показана морфология покрытий Ан.Окс.нв на сплавах марок 1163, В96Ц3п.ч. и В-1461. В целом морфология поверхности аналогична ненаполненным покрытиям на указанных сплавах [11], но на большинстве покрытий видны трещины, образовавшиеся при наполнении. Наибольшее количество трещин характерно для наиболее пористого покрытия – на сплаве 1163 и для всех покрытий большой толщины (45 мин анодирования). Образование трещин преимущественно связано с большим объемом продуктов наполнения по сравнению с оксидом алюминия, из которого в основном состоит анодно-оксидное покрытие.

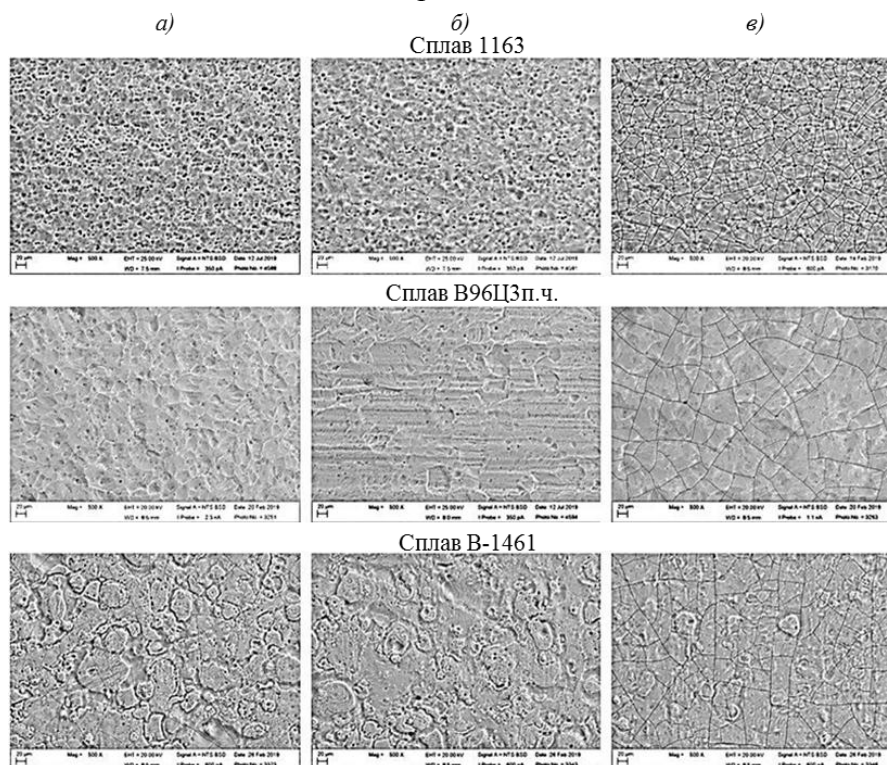


Рис. 2. Морфология поверхности наполненных анодно-оксидных покрытий различной толщины на сплавах 1163, В96Ц3п.ч., В-1461 при продолжительности анодирования: 15 (а); 30 (б) и 45 мин (в)

Электрохимические свойства в исходном состоянии

На рис. 3 представлены импедансные спектры покрытий Ан.Окс.нв при различной продолжительности анодирования и импедансные спектры ненаполненных анодно-оксидных покрытий, полученных анодированием в течение 30 мин. Спектры ненаполненных покрытий можно описать с использованием одного R–C(CPE)-контура,

которому соответствует одна временная константа на графике фазового угла и прямая линия в области 0,05–10 кГц на графике модуля импеданса. При наполнении покрытия появляется вторая временная константа и требуется использование двух R–C(CPE)-контуров (рис. 1) для описания импеданса оксидного слоя и наполненных пор. Для всех наполненных покрытий характерны высокие значения импеданса во всей области частот и некоторое различие емкости (положение пика фазового угла), обусловленное вариациями в толщине покрытия и его пористости. В диапазоне частот от 100 кГц до 1 МГц (максимальная рабочая частота большинства анализаторов частотного отклика (FRA – frequency response analyzer)) модуль импеданса не выходит на плато, следовательно, на основании импедансных спектров наполненных покрытий невозможно определить сопротивление электролита и оснастки (R_s). При аппроксимации спектров ЭЭС наполненных покрытий использовали значения R_s , полученные при подборе параметров ЭЭС ненаполненных покрытий в исходном состоянии; электролит и электрохимические ячейки в обоих случаях использовали одинаковые. В связи с высокими значениями модуля импеданса ($>10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$) в области низких частот ($<0,1 \text{ Гц}$) также невозможно точно измерить значение активного сопротивления анодно-оксидного слоя (R_b) при его значениях $\sim 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Оценка более высоких значений R_b затруднена как в силу аппаратных ограничений FRA (значение измеряемого импеданса должно быть существенно ниже входного импеданса измерительной системы), так и с точки зрения корректности импедансной спектроскопии, поскольку измерения на частотах $<0,01 \text{ Гц}$ занимают длительное время, следовательно, условие стационарности исследуемой системы будет неизбежно нарушаться.

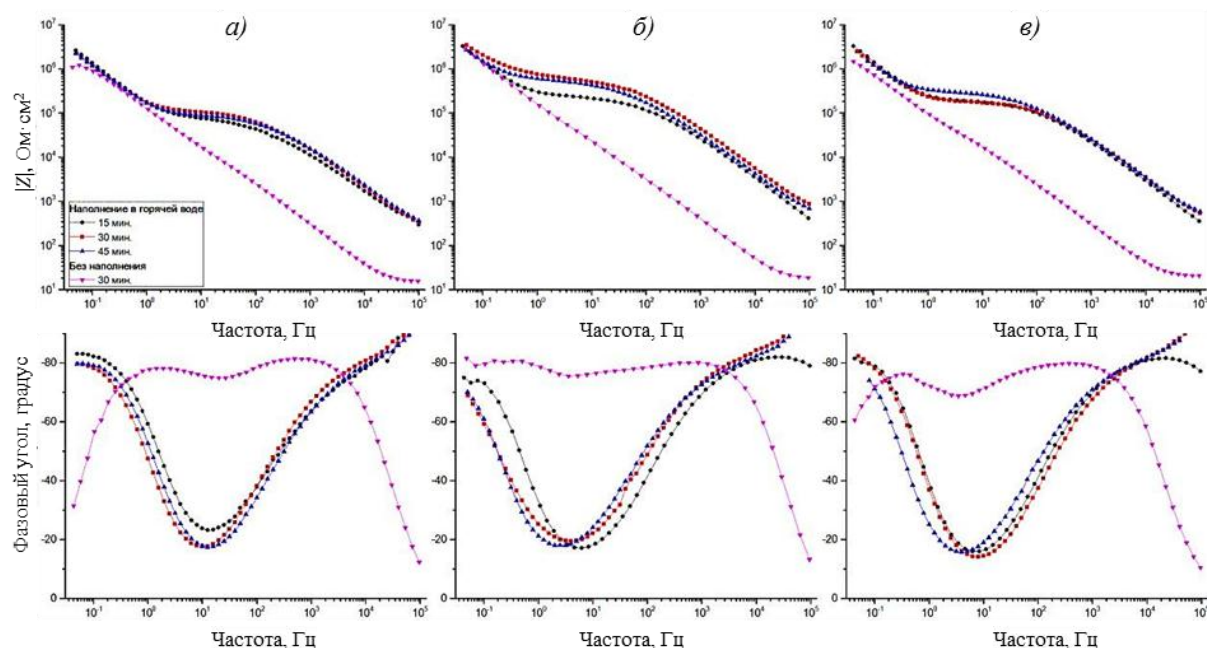


Рис. 3. Импедансные спектры наполненных анодно-оксидных покрытий различной толщины (продолжительность анодирования) в сравнении с ненаполненными покрытиями (анодирование в течение 30 мин) на сплавах 1163 (а), В96ЦЗп.ч. (б) и В-1461 (в)

Импедансные спектры покрытий при испытаниях в растворе NaCl

На рис. 4 показаны диаграммы Боде импеданса покрытий Ан.Окс.нв малой толщины (анодирование в течение 15 мин) при длительных испытаниях в 3%-ном

растворе NaCl. Для покрытий на сплаве 1163 наблюдается быстрое снижение модуля импеданса в диапазоне частот 1–1000 Гц, сопровождаемое смещением пика фазового угла в область более высоких частот и снижением высоты пика фазового угла. После 1000 ч испытаний произошло полное разрушение покрытия, сопровождаемое резким снижением модуля импеданса во всей области частот и исчезновением явно выраженного пика фазового угла. После 1440 ч испытания покрытия были прекращены. Для покрытий на сплавах В96ЦЗп.ч. и В-1461 при испытаниях до 336 ч не наблюдается такое существенное изменение импеданса, как для покрытия на сплаве 1163. На сплавах В96ЦЗп.ч. и В-1461 в первые 336 ч наблюдается постепенное снижение высоты пика фазового угла. После 720 ч испытаний на покрытиях сплавов В96ЦЗп.ч. и В-1461 возникают единичные коррозионные поражения до 4 мм в диаметре, что приводит к резкому снижению высоты пика фазового угла, а также падению модуля импеданса по всему спектру частот. После 1440 ч покрытия на всех сплавах разрушились, испытания прекращены.

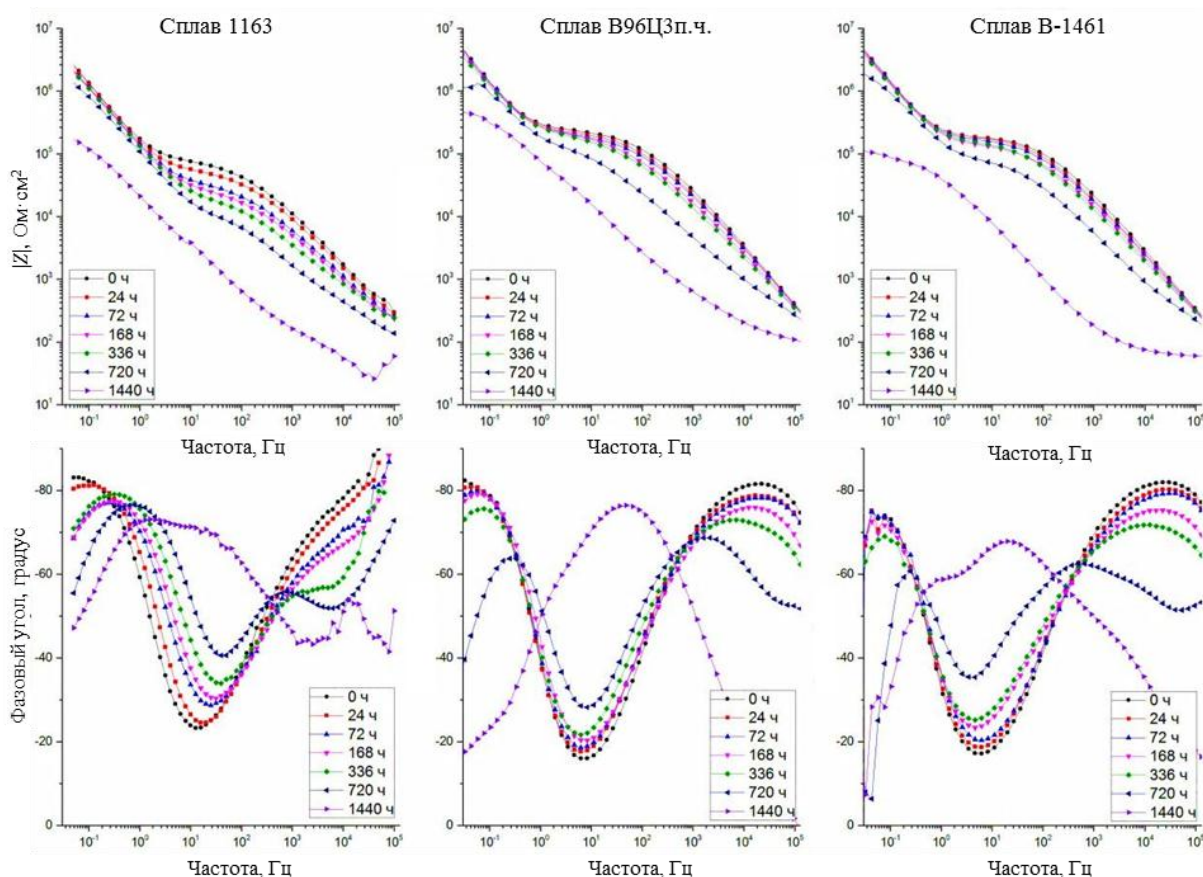


Рис. 4. Импедансные спектры наполненных анодно-оксидных покрытий малой толщины (анодирование в течение 15 мин) при испытаниях в растворе NaCl

На рис. 5 показаны диаграммы Бode импеданса покрытий Ан.Окс.нв средней толщины (анодирование в течение 30 мин) при длительной выдержке в 3%-ном растворе NaCl. При испытаниях до 720 ч для покрытий на всех сплавах наблюдается постепенное смещение положения пика фазового угла, снижение его высоты и падение модуля импеданса в области частот 1–1000 Гц. После 3000 ч происходит локальное разрушение покрытий на сплавах 1163 и В-1461, что приводит к снижению модуля импеданса во всем диапазоне частот и изменению формы частотной зависимости

фазового угла. Для покрытий на сплаве В96ЦЗп.ч. после 3600 ч испытаний импеданс сопоставим с импедансом после 336 ч, что может быть связано с окончательным заполнением пор продуктами реакций и свидетельствует о высоких защитных свойствах покрытия: даже после 3600 ч испытаний отсутствуют видимые коррозионные поражения.

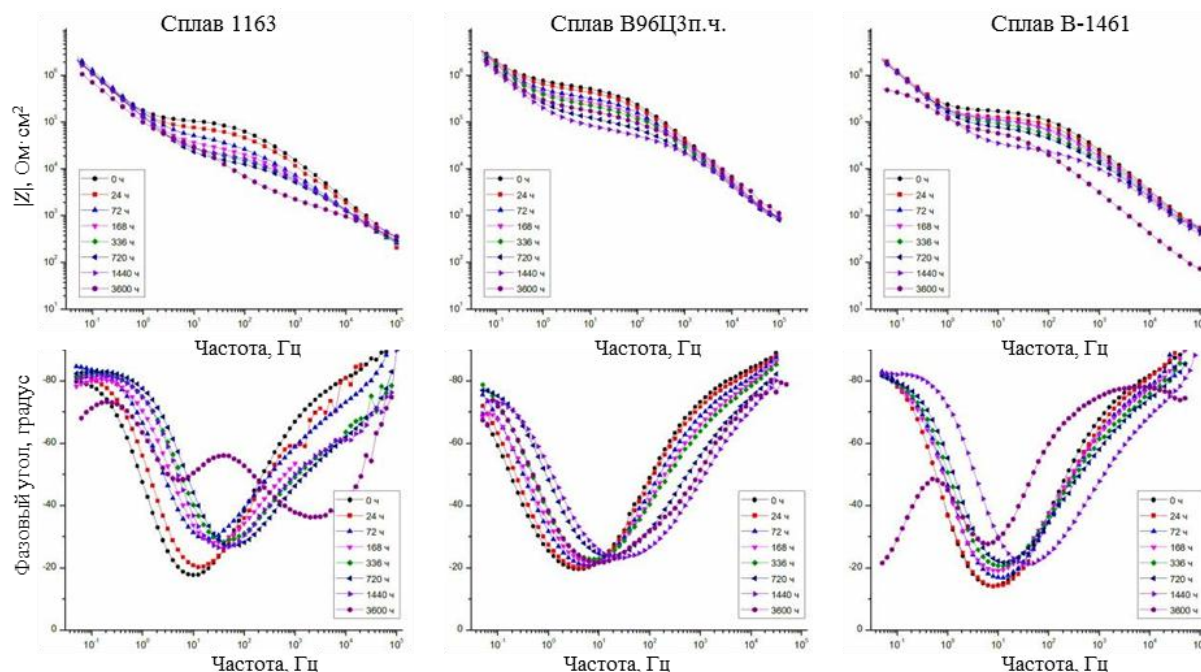


Рис. 5. Импедансные спектры наполненных анодно-оксидных покрытий средней толщины (анодирование в течение 30 мин) при испытаниях в растворе NaCl

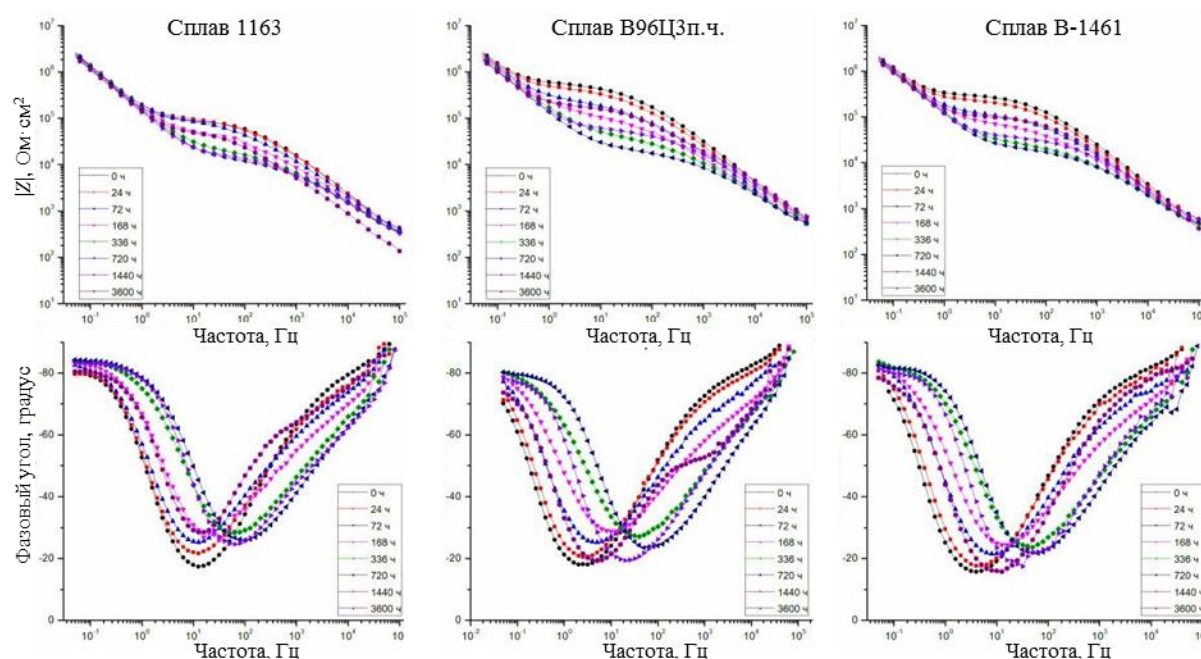


Рис. 6. Импедансные спектры наполненных анодно-оксидных покрытий большой толщины (анодирование в течение 45 мин) при испытаниях в растворе NaCl

На рис. 6 показаны диаграммы Бode импеданса покрытий Ан.Окс.нв большой толщины (анодирование в течение 45 мин) при длительной выдержке в 3%-ном растворе NaCl. В целом изменения в импедансных спектрах аналогичны тем, что протекают в покрытиях средней толщины. Следует отметить, что большое количество трещин в покрытиях большой толщины (рис. 2) не приводит к существенному снижению защитных свойств покрытий, что, по-видимому, связано с наполнением не только пор, но и трещин.

Анализ параметров ЭЭС при испытаниях в растворе NaCl

Поскольку покрытия Ан.Окс.нв обладают более высокими защитными свойствами по сравнению с ненаполненными, изменения в емкостных параметрах анодно-оксидного слоя (рис. 7) и его активном сопротивлении (рис. 8) незначительны вплоть до момента появления большого количества коррозионных поражений. Наиболее сильные изменения характерны для покрытий малой толщины, так как они обладают наименьшей защитной способностью. Увеличение емкостного параметра CPE_b-T связано, по-видимому, с образованием двойного электрического слоя в области коррозионных поражений (более детально данный механизм и его влияние на форму импедансных спектров описан в работах [8, 9, 18]). Резкое снижение значений параметра CPE_b-P свидетельствует о сильном изменении рельефа поверхности за счет образования коррозионных поражений, так как значения степенного параметра элемента постоянной фазы снижаются при увеличении шероховатости и гетерогенности поверхности. Поскольку во многих случаях активное сопротивление R_b наполненных покрытий $\geq 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, его определение затруднено и приведены оценочные значения (пунктирная линия). Быстрое снижение параметра R_b характерно только для покрытий Ан.Окс.нв малой толщины. Таким образом, емкостные параметры анодно-оксидного слоя (CPE_b-T , CPE_b-P) и его активное сопротивление (R_b) не могут быть использованы как критерий оценки защитных свойств покрытий Ан.Окс.нв различной толщины.

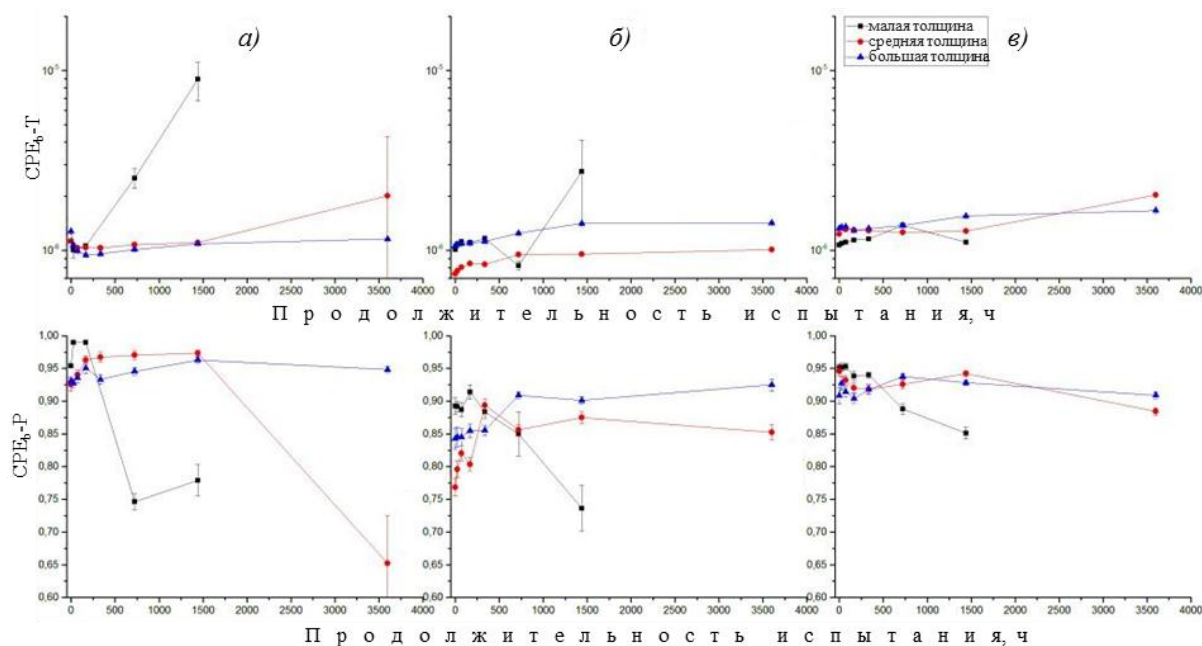


Рис. 7. Емкостные параметры анодно-оксидного слоя (CPE_b) в процессе испытаний покрытий на сплавах 1163 (а), В96ЦЗп.ч. (б) и В-1461 (в)

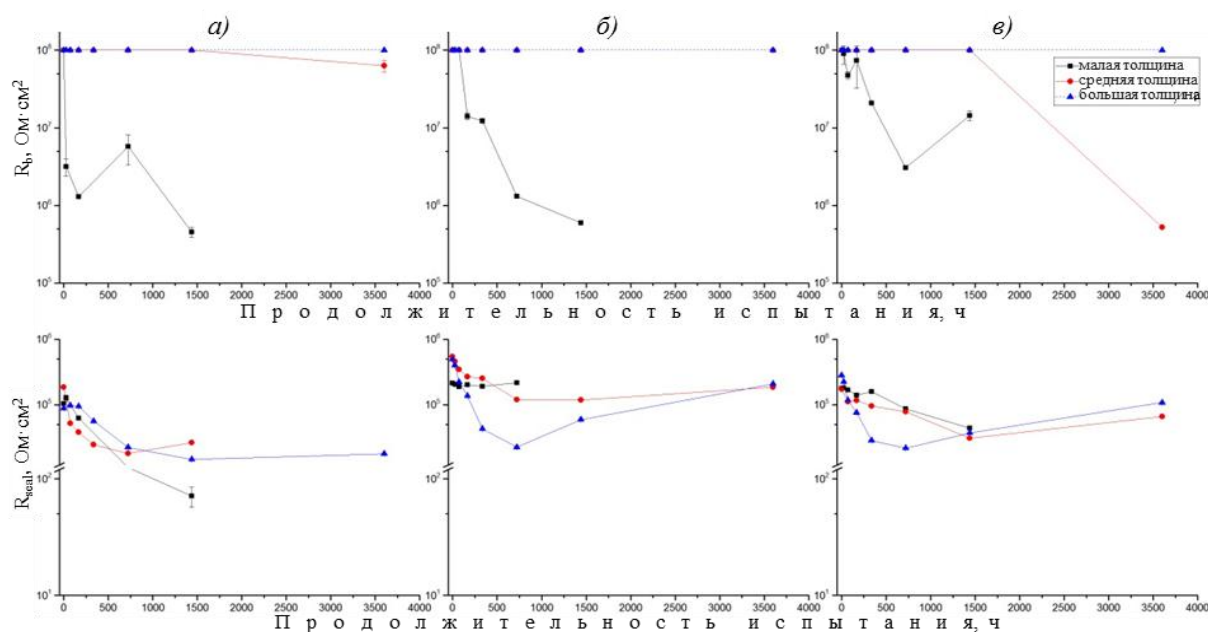


Рис. 8. Активное сопротивление анодно-оксидного слоя (R_b) и наполнения (R_{seal}) в процессе испытаний покрытий на сплавах 1163 (а), В96Ц3п.ч. (б) и В-1461 (в)

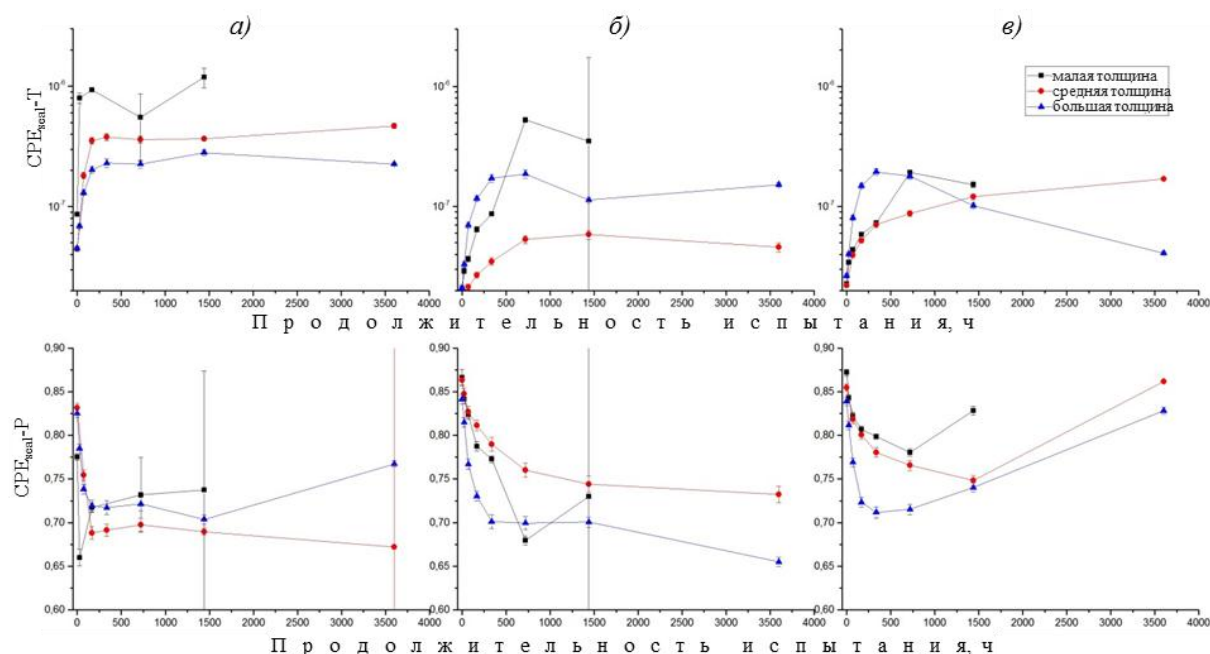


Рис. 9. Емкостные параметры наполнения (CPE_{seal}) в процессе испытаний покрытий на сплавах 1163 (а), В96Ц3п.ч. (б) и В-1461 (в)

Емкостные параметры наполнения $\text{CPE}_{\text{seal-T}}$ и $\text{CPE}_{\text{seal-P}}$ (рис. 9) и его активное сопротивление R_{seal} (рис. 8) существенно изменяются в начале испытаний для всех толщин покрытий и сплавов. Происходит ухудшение качества наполнения, которое выражается в снижении активного сопротивления R_{seal} и росте $\text{CPE}_{\text{seal-T}}$. При этом снижается параметр $\text{CPE}_{\text{seal-P}}$, что может быть связано с ухудшением качества наполнения: увеличение гетерогенности слоя и образование дефектов приводит к уменьшению степенного показателя элемента постоянной фазы. Поскольку параметры наполнения $\text{CPE}_{\text{seal-T}}$, $\text{CPE}_{\text{seal-P}}$ и R_{seal} изменяются в начальный период испытаний,

целесообразно проверить их пригодность в качестве электрохимического критерия оценки защитных свойств покрытий Ан.Окс.нв.

Выбор критерия оценки защитных свойств наполненных анодно-оксидных покрытий

Изменение модуля импеданса в области низких частот

В работах [8, 9, 18] по сравнительной оценке барьерных свойств наполненных и ненаполненных анодно-оксидных покрытий на алюминиевых сплавах предложена так называемая функция деградации в виде

$$D_t = \log \frac{Z_0}{Z_t},$$

где Z_0 , Z_t – соответственно модуль импеданса на частоте 0,1 Гц в исходном состоянии и в момент времени t (в работах [8, 13] – $t=168$ ч, в работе [12] – $t=360$ ч).

Для всех образцов покрытий Ан.Окс.нв средней и большой толщины характерны небольшие значения функции деградации ($D_t < 0,1$), что свидетельствует о достаточной защитной способности, но не позволяет ранжировать покрытия по защитным свойствам при длительных испытаниях. Так, для покрытия средней толщины на сплаве 1163 после 168 ч испытаний $D_t=0$, что должно означать высокие защитные свойства, но через 37 сут испытаний в 3%-ном растворе NaCl появились первые единичные коррозионные поражения. Из данных рис. 10 видно, что отсутствует зависимость между значениями функции деградации и временем до появления коррозионных поражений. Использование значений модуля импеданса на низких частотах не является целесообразным для количественной оценки деградации наполненных покрытий, потому что зачастую даже при наличии коррозионных поражений модуль импеданса в области <1 Гц практически не изменяется во времени вплоть до полного разрушения покрытия (рис. 5).

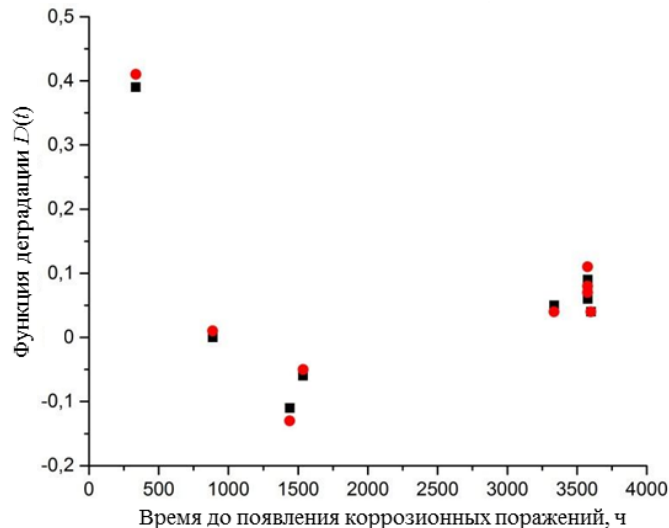


Рис. 10. Значения функции деградации $D(t)$ и время до появления коррозионных поражений на наполненных анодно-оксидных покрытиях: 168 (■) и 336 ч (●)

Параметры эквивалентной электрической схемы (ЭЭС)

Для поиска оптимального электрохимического критерия оценки защитных свойств покрытий Ан.Окс.нв рассмотрены зависимости параметров наполнения CPE_{seal-T} , CPE_{seal-P} и R_{seal} от времени до появления коррозионных поражений. Лучшее соответствие получено для параметра CPE_{seal-T} . Для выбора оптимальной продолжительности испытаний, после которой необходимо выбрать значение

параметра CPE_{seal-T} и сравнить его с исходным, проведена аппроксимация зависимости CPE_{seal-T} от времени до появления коррозионных поражений экспоненциальной функцией вида $y = ae^{bx}$. Из выбранных промежутков времени (24; 72; 120; 168; 336 ч) среднеквадратичная ошибка аппроксимации минимальна для 24–120 ч. На рис. 11 показано, что изменение параметра CPE_{seal-T} в течение первых 24 ч испытаний, скорректированное на толщину покрытия, может быть использовано для ранжирования защитных свойств покрытий Ан.Окс.нв при испытаниях в растворе NaCl. Следует отметить, что из-за различных механизмов деградации защитных свойств анодно-оксидных покрытий, наполненных различными способами (например, в растворе хромпика или с использованием ингибиторов коррозии), сравнение изменений их электрохимических свойств некорректно. Предложенный электрохимический критерий может быть полезен при оптимизации параметров анодно-оксидных покрытий, наполненных одинаковым способом.

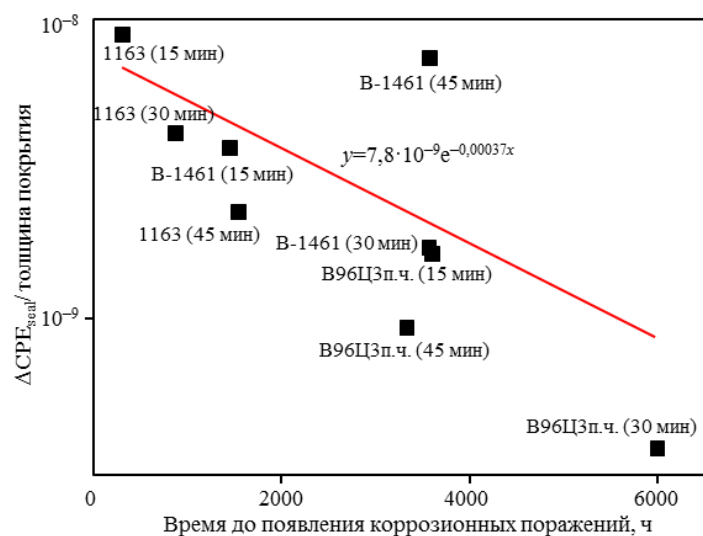


Рис. 11. Удельное изменение параметра CPE_{seal-T} в первые 24 ч испытаний и время до появления коррозионных поражений на наполненных анодно-оксидных покрытиях

Заключения

1. Исследована кинетика изменения электрохимических параметров покрытий Ан.Окс.нв, полученных при анализе импедансных спектров наполненных анодно-оксидных покрытий с использованием ЭЭС. Показано, что емкостные свойства и активное сопротивление анодно-оксидного слоя покрытий с высокими защитными свойствами практически не изменяются, в то время как параметры ЭЭС, связанные с наполнением, изменяются в начальный период испытаний.

2. Показано, что функция деградации, определяемая как логарифм отношения модуля импеданса в области низких частот в исходном состоянии к модулю импеданса после испытаний в течение 24–168 ч, не может быть использована для оценки защитных свойств покрытий Ан.Окс.нв.

3. Предложен критерий, позволяющий ранжировать покрытия Ан.Окс.нв по их защитным свойствам (время до появления первых коррозионных поражений), – изменение емкостного параметра наполнения CPE_{seal-T} после 24 ч испытаний в растворе NaCl.

Благодарности

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Hu N., Dong X., He X. et al. Effect of sealing on the morphology of anodized aluminum oxide // *Corrosion Science*. 2015. Vol. 97. P. 17–24. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.03.021.
2. López V., Bartolomé M.J., Escudero E. et al. Comparison by SEM, TEM, and EIS of Hydrothermally Sealed and Cold Sealed Aluminum Anodic Oxides // *Journal of the Electrochemical Society*. 2006. Vol. 153. No. 3. P. B75–B82. DOI: 10.1149/1.2163811.
3. Hoar T.P., Wood G.C. The sealing of porous anodic oxide films on aluminium // *Electrochimica Acta*. 1962. Vol. 7. No. 3. P. 333–353. DOI: 10.1016/0013-4686(62)87009-1.
4. Каблов Е.Н., Старцев О.В. Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №4 (37) С. 38–52. DOI:10.18577/2071-9140-2015-0-4-38-52.
5. Семенчев В.В., Смирнова Т.Б. Оценка коррозионной стойкости защитных и функциональных покрытий с помощью измерителя скорости коррозии // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №6 (42). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.07.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-12-12.
6. Whelan M., Cassidy J., Duffy B. Sol-gel sealing characteristics for corrosion resistance of anodised aluminium // *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 235. P. 86–96. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.07.018.
7. Whelan M., Barton K., Cassidy J. et al. Corrosion inhibitors for anodised aluminium // *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 227. P. 75–83. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.02.029.
8. Mansfeld F., Kendig M.W. Technical Note: Impedance Spectroscopy as Quality Control and Corrosion Test for Anodized Al Alloys // *Corrosion*. 1985. Vol. 41. No. 8. P. 490–492. DOI: 10.5006/1.3583832.
9. Mansfeld F. Evaluation of Anodized Aluminum Surfaces with Electrochemical Impedance Spectroscopy // *Journal of The Electrochemical Society*. 1988. Vol. 135. No. 4. P. 828. DOI: 10.1149/1.2095786.
10. Domingues L., Fernandes J.C.S., Da Cunha Belo M. et al. Anodising of Al 2024-T3 in a modified sulphuric acid/boric acid bath for aeronautical applications // *Corrosion Science*. 2003. Vol. 45. No. 1. P. 149–160. DOI: 10.1016/S0010-938X(02)00082-3.
11. Антипов В.В., Медведев И.М., Кутырев А.Е., Житнюк С.В. Исследование электрохимических свойств ненаполненных анодно-оксидных покрытий на алюминиевых сплавах марок 1163, В-1461 и В96ЦЗп.ч. при ускоренных испытаниях // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2019. №6 (78). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.07.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-51-64.
12. Franco M., Anoop S., Uma Rani R., Sharma A.K. Porous Layer Characterization of Anodized and Black-Anodized Aluminium by Electrochemical Studies // *ISRN Corrosion*. 2012. Vol. 2012. P. 1–12. DOI: 10.5402/2012/323676.13.
13. Siva Kumar C., Rao V.S., Raja V.S. et al. Corrosion behaviour of solar reflector coatings on AA 2024T3 – An electrochemical impedance spectroscopy study // *Corrosion Science*. 2002. Vol. 44. No. 3. P. 387–393. DOI: 10.1016/S0010-938X(01)00082-8.14.
14. Costenaro H., Lanzutti A., Paint Y. et al. Corrosion resistance of 2524 Al alloy anodized in tartaric-sulphuric acid at different voltages and protected with a TEOS-GPTMS hybrid sol-gel coating // *Surface and Coatings Technology*. 2017. Vol. 324. P. 438–450. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.05.090.15.
15. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
16. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Клочкова Ю.Ю. Алюминий-литиевые сплавы нового поколения и слоистые алюмокомпозиты на их основе // *Цветные металлы*. 2016. №8. С. 86–91. DOI:10.17580/tsm.2016.08.13.17.
17. Фомина М.А., Каримова С.А. Исследование коррозионных свойств листов сплава В-1461-T1 применительно к всеклиматическим условиям эксплуатации авиационной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №4. С. 18–22. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-4-18-22.
18. Mansfeld F., Kendig M.W. Electrochemical Impedance Spectroscopy of protective coatings // *Materials and Corrosion*. 1985. Vol. 36. No. 11. P. 473–483. DOI: 10.1002/maco.19850361102.