

УДК 620.179

В.В. Антипов¹, И.М. Медведев¹, А.Е. Кутырев¹, С.В. Житнюк¹

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ НЕНАПОЛНЕННЫХ АНОДНО-ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ МАРОК 1163, В-1461 И В96ЦЗп.ч. ПРИ УСКОРЕННЫХ ИСПЫТАНИЯХ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-51-64

С использованием импедансной спектроскопии (ИС) и эквивалентных электрических схем (ЭЭС) исследованы защитные свойства ненаполненных оксидных покрытий на алюминиевых сплавах трех систем: Al–Cu–Mg марки 1163, Al–Cu–Li–Zn марки В-1461, Al–Zn–Mg–Cu марки В96ЦЗп.ч., отличающихся различной защитной способностью и особенностями формирования анодных покрытий, обусловленными наличием легирующих добавок. Испытания проведены в 3%-ном растворе NaCl и в камере солевого тумана (КСТ) при распылении 5%-ного раствора NaCl. При испытаниях в 3%-ном растворе NaCl показана быстрая деградация барьерных свойств покрытий на сплавах марок 1163 и В-1461, в то время как покрытие на сплаве В96ЦЗп.ч. сохраняет высокие барьерные свойства даже после 1440 ч испытаний. При испытаниях в КСТ существенная деградация наблюдается только для покрытий на сплаве 1163, в то время как покрытия на сплавах В-1461 и В96ЦЗп.ч. сохраняют высокие барьерные свойства. Для указанных сплавов исследовано явление наполнения покрытия при испытаниях в КСТ, которое приводит к увеличению модуля импеданса, а также появлению в импедансном спектре второй временной константы.

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

V.V. Antipov¹, I.M. Medvedev¹, A.E. Kutyrev¹, S.V. Zhitnyuk¹

THE INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF NON-SEALED OXIDE COATINGS ON 1163, V-1461, V96C3pch ALUMINUM ALLOYS DURING ACCELERATED TESTING

Protective properties of non-sealed oxide coatings on 1163 (Al–Cu–Mg), V-1461 (Al–Cu–Li–Zn), V96C3pch (Al–Zn–Mg–Cu) aluminum alloys were investigated using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), coupled with equivalent electrical circuits (EECs) fitting. Aluminum oxide coatings on these alloys had a different protective ability due to the influence of alloying elements. Coatings were tested in 3% NaCl solution and in a neutral salt spray (NSS) chamber (5% NaCl solution). When immersed in 3% NaCl solution, 1163 and V-1461 coatings' barrier properties rapidly degraded, while V96C3pch coating had high barrier properties even after 1440 h of immersion. When tested with NSS, significant degradation was observed only for 1163 coating, while V-1461 and V96C3pch coatings had high barrier properties. Partial sealing of the anodic oxide layer was observed for these coatings during NSS testing, which leads to an increase of impedance modulus and an emergence of second time constant in impedance spectra.

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

Коррозия алюминиевых сплавов – один из факторов, ограничивающих сроки эксплуатации летательных аппаратов и увеличивающих затраты на техническое обслуживание. Сплавы авиационного назначения с оптимальными механическими характеристиками легированы медью, цинком, литием [1–3], что существенно снижает их коррозионную стойкость [4]. Одним из наиболее распространенных способов защиты алюминиевых сплавов является создание на их поверхности оксидной пленки (анодирование).

В данной работе рассмотрены барьерные свойства ненаполненных анодно-оксидных покрытий на ряде наиболее распространенных систем легирования, таких как Al–Zn–Mg–Cu (сплавы B95, B96 и их зарубежные аналоги типа сплава 7X5X), Al–Cu–Mg (сплавы D16, 1163 и их зарубежный аналог 2024), Al–Cu–Li–Zn (сплав B-1461 и его зарубежный аналог 2X99). Как правило, анодно-оксидные покрытия наполняются для уменьшения пористости и увеличения барьерных свойств. В ряде случаев, например, при использовании покрытий для космической техники наполнение покрытий в водной среде нежелательно, поскольку некоторое количество воды задерживается в запечатанных порах и в вакууме возможно интенсивное растрескивание покрытий в процессе высвобождения воды [5–7].

В большинстве работ, посвященных исследованию барьерных свойств анодно-оксидных покрытий, рассматриваются покрытия на сплавах системы Al–Cu–Mg, в то время как другие системы легирования (особенно с литием) рассматриваются значительно реже. В ряде работ исследована морфология и химический состав анодных покрытий, получаемых на сплаве AA 2099-T8 системы Al–Cu–Li, но не проведена оценка их защитных свойств [8, 9]. Авторы работы [10] исследовали защитные свойства анодных покрытий на алюминий-литиевом сплаве 2195 при испытаниях в растворе NaCl и камере солевого тумана (КСТ); по результатам электрохимических измерений показано, что ненаполненные покрытия обладают крайне низкой защитной способностью для данного сплава. Авторы работы [11] исследовали влияние добавки церия на свойства анодных покрытий на алюминий-литиевом сплаве 1420, а работы [12] – влияние анодных покрытий на стойкость Al–Li сплава 2060-T8 и его электрохимические свойства в исходном состоянии. В указанных работах не проводилась оценка изменения электрохимических характеристик в процессе коррозионных испытаний и не выполнялось сравнение защитных свойств анодных покрытий на алюминий-литиевых сплавах с покрытиями на других широко известных сплавах.

Цель данной работы – сравнительная оценка изменения электрохимических характеристик анодно-оксидных покрытий на сплавах систем Al–Zn–Mg–Cu, Al–Cu–Mg и Al–Cu–Li–Zn при ускоренных испытаниях в растворе NaCl и КСТ.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 18.2. «Развитие методов климатических испытаний и инструментальных методов исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [13].

Материалы и методы

Алюминиевые сплавы

Для создания анодно-оксидных покрытий применены сплавы систем: Al–Cu–Mg (марки 1163), Al–Zn–Mg–Cu (марки B96ЦЗп.ч.), Al–Cu–Li–Zn (марки B-1461), отличающиеся особенностями формирования анодно-оксидных покрытий, обусловленными наличием легирующих добавок.

Материалы покрытия

Для исследования кинетики электрохимического взаимодействия необходимо создание покрытий с различным количеством и размерами дефектов. При погружении в нейтральные растворы хлоридов наиболее интенсивные электрохимические процессы происходят в дефектах покрытий, образующихся при формировании анодно-оксидного слоя, – порах. Анодирование выполняли в гальваностатическом режиме при плотности тока 1 А/дм². Электролитом служил 20%-ный раствор серной кислоты при комнатной температуре (18–22°C). Продолжительность формирования покрытий составляла 30 мин.

Исследование микроструктуры

Исследование микроструктуры проведено с использованием микроскопа Carl Zeiss EVO MA 10.

Коррозионные испытания

Испытания покрытий проводили в 3%-ном растворе NaCl при комнатной температуре и в КСТ при непрерывном распылении солевого тумана (5%-ный раствор NaCl) при температуре 35°C. Поскольку в КСТ образцы располагаются под углом 20±5 градусов, скорость выпадения хлоридов и, как следствие, интенсивность коррозионных процессов существенно отличаются для лицевой и оборотной стороны. Электрохимические измерения образцов покрытий после испытаний в КСТ проводили с обеих сторон.

Электрохимические измерения

Электрохимические измерения выполняли с использованием комплекса для электрохимических измерений на базе Bio-Logic VSP-300 с компьютерным управлением. Измерения проводили в ячейке с трехэлектродной схемой подключения, электролитом служил нейтральный 3%-ный раствор NaCl. Площадь рабочего электрода составляла 10 см², платинированная сетка служила противэлектродом, использовался хлорсеребряный (Ag/AgCl) электрод сравнения, наполненный насыщенным раствором KCl. Перед началом измерений образец находился в электролите не менее 30 мин для стабилизации потенциала. Процесс измерений контролировали с помощью программного обеспечения EC-Lab (фирма Bio-Logic, Франция). Импедансную спектроскопию проводили в диапазоне частот от 10 мГц до 1 МГц (8 точек на одну декаду) посредством приложения синусоидального сигнала с амплитудой 10 мВ. Для подбора параметров эквивалентных схем использовали программное обеспечение ZView (Scribner Associates, Inc.).

Функция деградации

Для оценки защитных свойств наполненных и ненаполненных покрытий авторы работ [14, 15] предложили использование изменения модуля импеданса в области низких частот, так называемой функции деградации $D(t)$ в виде

$$D(t) = \log \frac{Z_0}{Z_t}, \quad (1)$$

где Z_0 , Z_t – соответственно модуль импеданса на частоте 0,1 Гц в исходном состоянии и в момент времени t (в работах [16, 17] – $t=168$ ч, в работе [18] – $t=360$ ч).

Эквивалентные электрические схемы

Использование функции деградации позволяет быстро количественно оценить барьерные свойства ненаполненных покрытий, но не позволяет оценить степень

наполнения покрытия. Для количественной интерпретации импедансных спектров покрытий широко используются эквивалентные электрические схемы (ЭЭС). С использованием пассивных элементов возможно создание ЭЭС, характеризующих электрохимические свойства покрытий с учетом их структуры. Бездефектное неметаллическое покрытие на металле, расположенное в электролите, с точки зрения отклика на электрический сигнал представляет собой конденсатор, обкладками которого являются металл подложки и электролит, а само покрытие выступает в роли диэлектрика, способствующего разделению и накоплению заряда на обкладках. Для любого реального конденсатора характерно наличие тока утечки, обусловленного ненулевой проводимостью при постоянном токе. В случае электрохимической системы, состоящей из непроводящего покрытия на металле, погруженного в электролит, импеданс складывается из реактивного и активного сопротивления покрытия и активного сопротивления электролита (реактивное сопротивление наиболее распространенных электролитов пренебрежимо мало). Индуктивность практически не применяется в эквивалентных схемах покрытий, потому что данный элемент не имеет физического смысла и связан с особенностями конструкции измерительной оснастки.

В реальности поведение емкостных элементов может существенно отличаться от идеального конденсатора. Импеданс таких элементов хорошо описывается элементами постоянной фазы (CPE – constant phase element):

$$Z(\omega) = \frac{1}{T(i\omega)^P}, \quad (2)$$

где T – емкость; P – степенной показатель, равный 1 в случае идеального конденсатора.

Обычно элементы постоянной фазы вводятся эмпирически, но есть ряд теорий, в которых рассматривается физический смысл, как правило, сводящийся к шероховатости поверхности конденсатора и неравномерному распределению тока по площади.

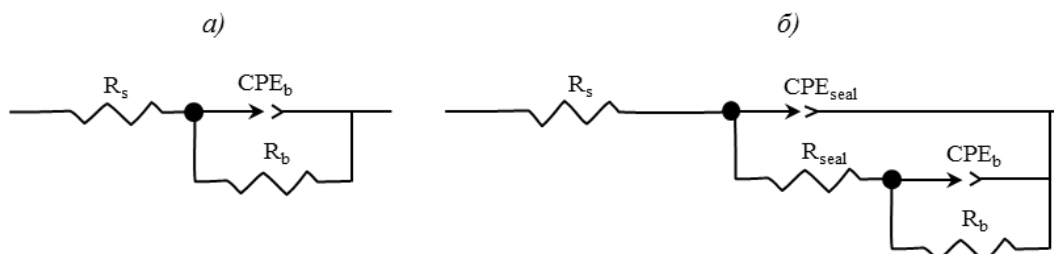


Рис. 1. Эквивалентные схемы для ненаполненных (а) и наполненных (б) анодно-оксидных покрытий

В большинстве исследований используется представление об анодных покрытиях как о системе неидеальных конденсаторов (параллельные R–C- или R–CPE-контуры). Для ненаполненных покрытий, как правило, применяется ЭЭС из одного R–CPE(C)-контура (рис. 1, а) [19, 20], в котором параметру R_s соответствует активное сопротивление электролита, CPE_b – элемент постоянной фазы, характеризующий емкостные свойства покрытия, R_b – активное сопротивление покрытия. При наполнении покрытия возникает дополнительная временная константа, для описания которой вводятся элементы CPE_{seal} и R_{seal} . Эквивалентные электрические схемы с двумя R–CPE(C)-контурами (рис. 1, б) широко используются для исследования свойств наполненных анодно-оксидных покрытий [19–23].

Результаты и обсуждение

Исходные покрытия

Микроструктура поверхности

Микроструктура поверхности покрытий при различном увеличении ($\times 100$, $\times 500$, $\times 1000$) показана на рис. 2. На поверхности покрытий на алюминиевом сплаве 1163 (рис. 2, *а*) наблюдается большое количество глубоких пор различных размеров, что характерно для сплавов данной системы легирования [20, 24]. При анодировании сплава В96ЦЗп.ч. получено значительно меньшее число пор небольших размеров диаметром ~ 1 мкм; наблюдается зернистость, связанная с неравномерным травлением по границам зерен при подготовке образцов к анодированию (рис. 2, *б*). На рис. 2, *в* показано, что на поверхности анодированного сплава В-1461 наблюдаются небольшое количество глубоких узких пор и большая неровность поверхности, связанная, по-видимому [9, 25], с различной скоростью окисления интерметаллидов, таких систем, как Al-Fe-Mn-Cu и Al-Cu-Mn-Li.

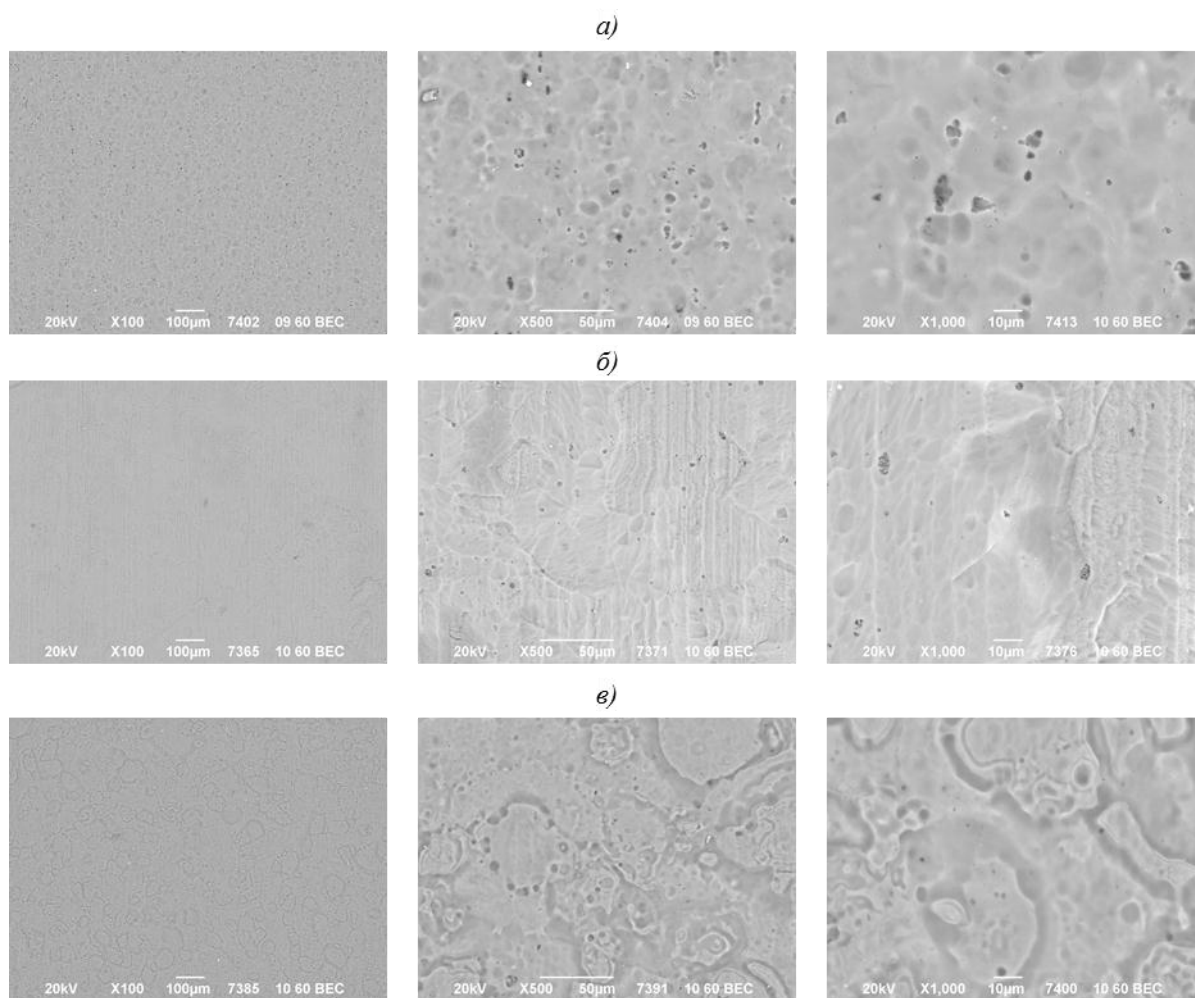


Рис. 2. Морфология поверхности анодного покрытия на сплавах 1163 (*а*), В96ЦЗп.ч. (*б*) и В-1461 (*в*)

Толщина покрытий

Измерение толщины покрытия проводили на поперечных шлифах (рис. 3). Для получения средних значений и стандартных отклонений (табл. 1) выполнено не менее 10 измерений на различных участках шлифов.

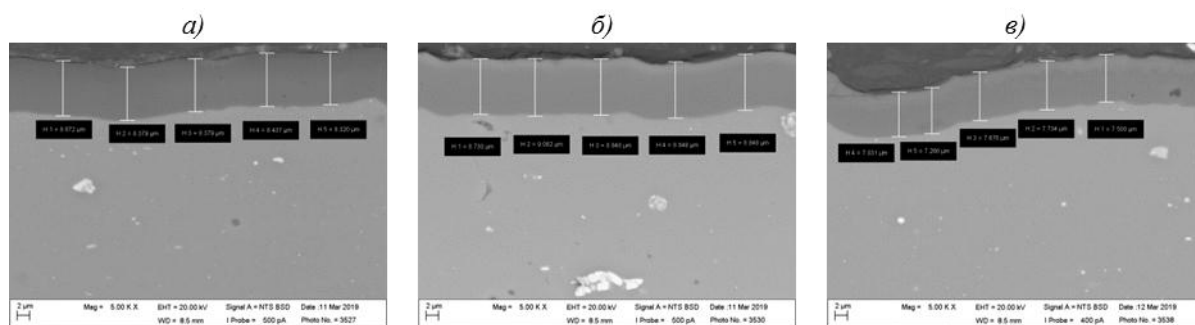


Рис. 3. Изображения поперечного сечения покрытий на сплавах 1163 (а), В96Ц3п.ч. (б) и В-1461 (в)

Таблица 1

Толщина покрытия в зависимости от типа сплава

Система сплава	Марка сплава	Толщина покрытия, мкм	
		среднее значение	стандартное отклонение
Al-Cu-Mg	1163	8,85	0,13
Al-Zn-Mg-Cu	В96Ц3п.ч.	8,47	0,36
Al-Cu-Li-Zn	В-1461	7,31	0,43

Спектры импеданса покрытий в исходном состоянии

В исходном состоянии импедансные спектры покрытий на всех трех алюминиевых сплавах (рис. 4) могут быть описаны простой ЭЭС с одной временной константой (рис. 1, а). Следует отметить, что для покрытий на сплавах В96Ц3п.ч. и В-1461 характерны высокие значения модуля импеданса в диапазоне низких частот (до 10^7 Ом·см²), в то время как для покрытий на сплаве 1163 значения практически на порядок ниже.

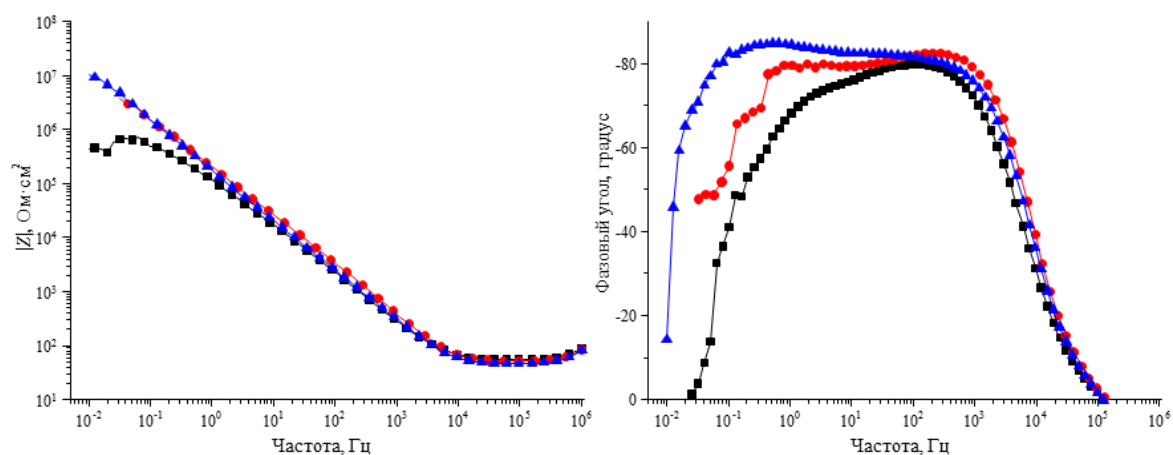


Рис. 4. Спектры импеданса покрытий в исходном состоянии на сплавах 1163 (■), В96Ц3п.ч. (●) и В-1461 (▲)

Испытания в 3%-ном растворе NaCl

На рис. 5 показаны диаграммы Бode импеданса покрытий при выдержке в 3%-ном растворе NaCl продолжительностью до 72 ч. Малая продолжительность испытаний связана с быстрой деградацией свойств ненаполненных покрытий на сплавах 1163 и В-1461: модуль импеданса в области низких частот снижается более чем на один порядок после 24 ч испытаний.

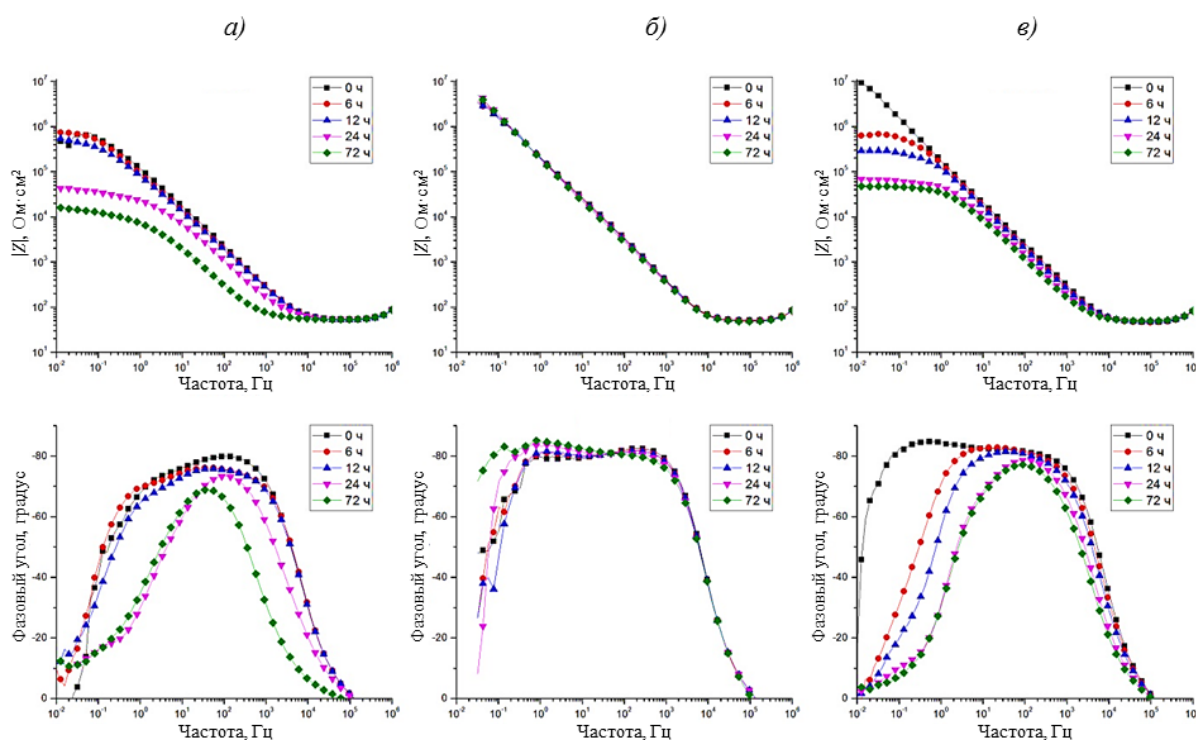


Рис. 5. Спектры импеданса покрытий на сплавах 1163 (а), В96Ц3п.ч. (б) и В-1461 (в) при испытаниях в 3%-ном растворе NaCl в течение 72 ч

Для покрытий на сплавах 1163 и В-1461 наблюдается быстрая деградация защитных свойств покрытий, в то время как на сплаве В96Ц3п.ч. изменения практически отсутствуют. При этом для покрытия на сплаве 1163 деградация в течение первых часов испытаний незначительна, затем наблюдается резкое снижение модуля импеданса и уменьшение ширины пика фазового угла, что свидетельствует о снижении сопротивления R_b и увеличении емкости. Для покрытия на сплаве В-1461 наблюдается постепенная деградация покрытия с первых часов испытаний, выражающаяся в снижении модуля импеданса в области низких частот и уменьшении ширины пика фазового угла. Импеданс покрытия на сплаве В96Ц3п.ч. практически не изменяется в течение первых 72 ч испытаний. Изменение параметра R_b , характеризующего активное сопротивление покрытия, показано на рис. 6.

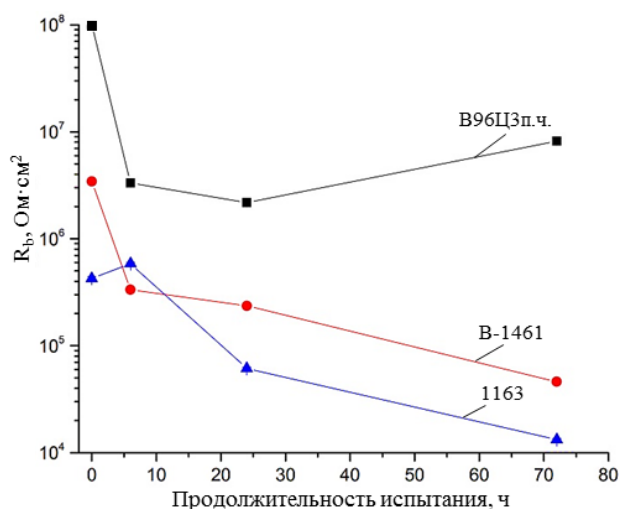


Рис. 6. Значения параметра R_b при испытаниях сплавов в 3%-ном растворе NaCl в течение 72 ч

Ввиду того, что в течение первых 72 ч испытаний в 3%-ном растворе NaCl существенных изменений свойств покрытия на сплаве В96ЦЗп.ч. не обнаружили, испытания продолжали до 1440 ч выдержки (рис. 7). После 720 ч испытаний в 3%-ном растворе NaCl наблюдается увеличение модуля импеданса и изменение фазового угла в области частот 10^3 – 10^5 Гц, что связано с частичным наполнением покрытия.

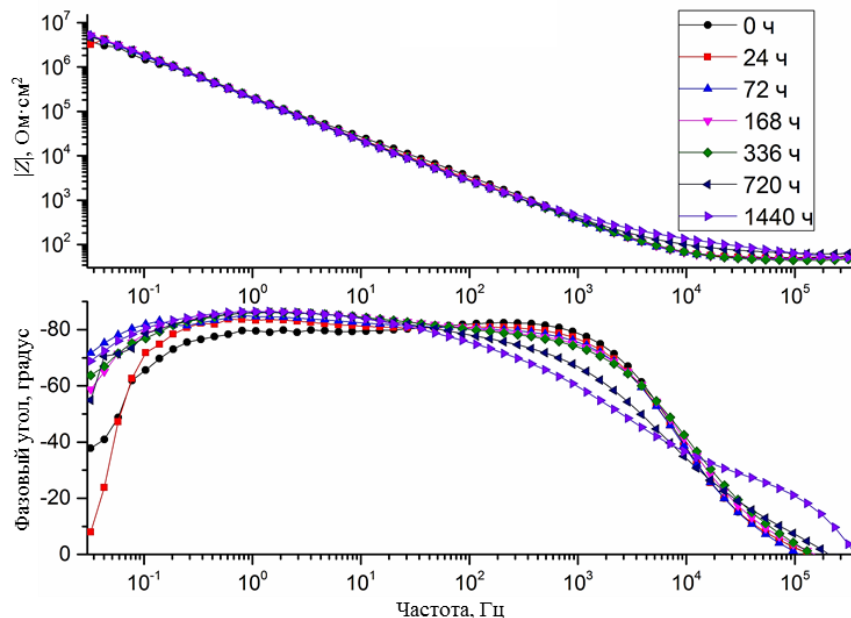


Рис. 7. Диаграммы Бode импеданса покрытия на сплаве В96ЦЗп.ч. при выдержке в 3%-ном растворе NaCl продолжительностью до 1440 ч

Испытания в КСТ

Для дополнения результатов испытаний в 3%-ном растворе NaCl выполнены испытания в КСТ с выдержкой до 336 ч с периодическим съемом образцов и измерением импеданса в диапазоне заданных частот. Поскольку скорость выпадения хлоридов на лицевую и оборотную сторону образцов существенно отличается, измерения импеданса проводили с обеих сторон (рис. 8 и 9). Для покрытия на сплаве 1163 в первые 24 ч модуль импеданса снижается на один порядок, затем модуль импеданса немного возрастает. Для покрытия на сплаве В96ЦЗп.ч. модуль импеданса в области низких частот остается на высоком уровне, в то время как для сплава В-1461 модуль импеданса или не изменяется (рис. 8), или повышается до максимального значения в первые 72 ч. Для всех покрытий после 72 ч начинается увеличение модуля импеданса в области частот 10^3 – 10^5 Гц и наблюдается появление второй временной константы, что связано с наполнением покрытий – особенно явным для сплава В96ЦЗп.ч. и в меньшей степени для сплавов В-1461 и 1163.

Для всех покрытий наполнение происходит более интенсивно на оборотной стороне образца, что выражается в большем модуле импеданса. Так, для покрытия на сплаве В96ЦЗп.ч. после 168 ч в КСТ модуль импеданса на частоте 1,2 кГц для оборотной и лицевой стороны составляет $1,7 \pm 0,3$ и $0,8 \pm 0,1$ кОм·см² соответственно. Для покрытия на сплаве В-1461 модуль импеданса для лицевой и оборотной стороны составляет 260 ± 20 и 320 ± 20 Ом·см², а для покрытия на сплаве 1163 – соответственно 260 ± 10 и 400 ± 30 Ом·см².

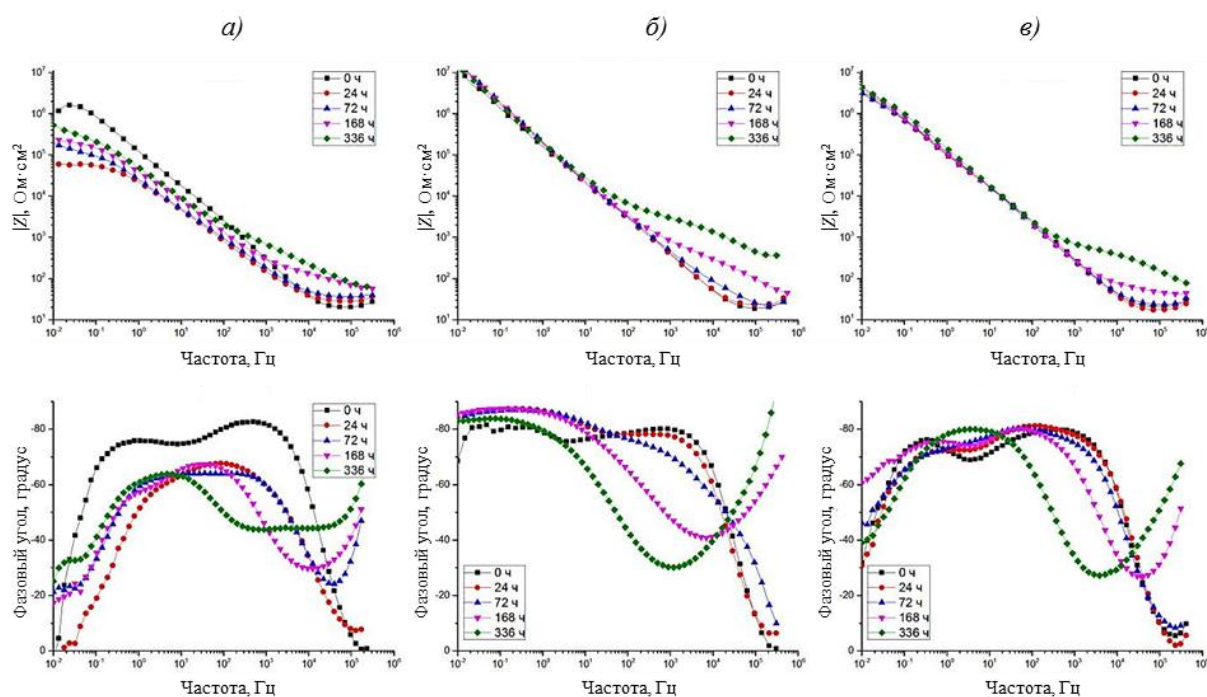


Рис. 8. Спектры импеданса покрытий на сплавах 1163 (а), В96Ц3п.ч. (б) и В-1461 (в) при испытаниях в КСТ (лицевая сторона образца)

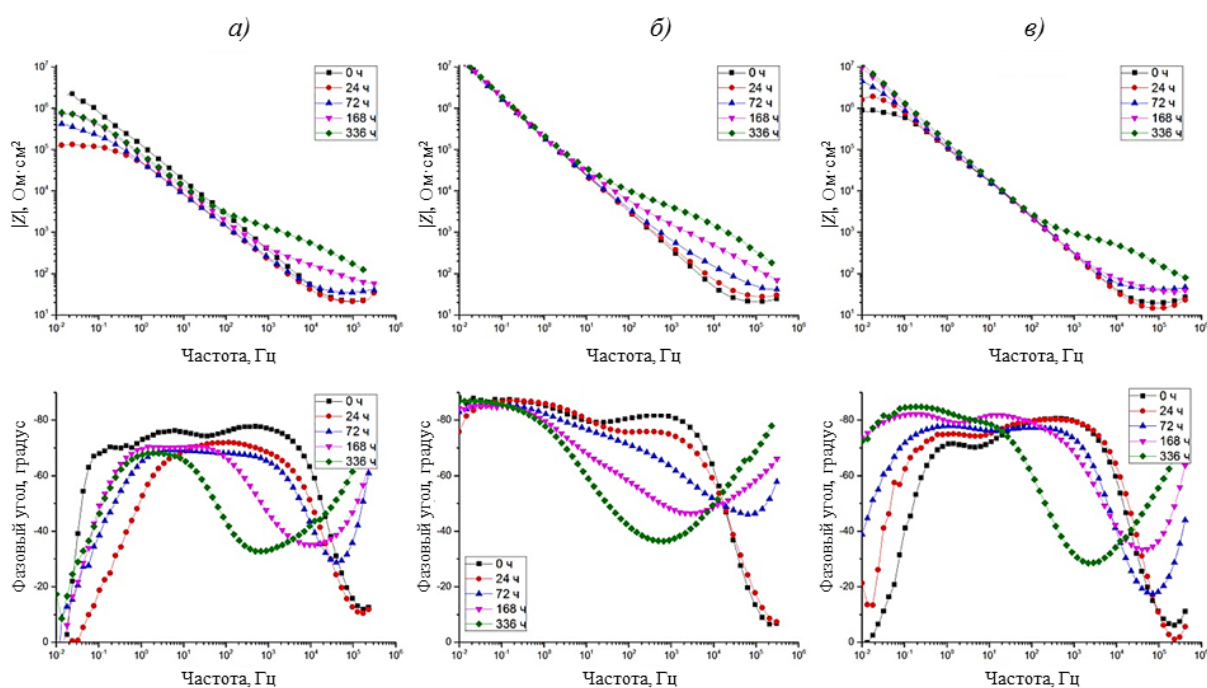


Рис. 9. Спектры импеданса покрытий на сплавах 1163 (а), В96Ц3п.ч. (б) и В-1461 (в) при испытаниях в КСТ (оборотная сторона образца)

Для аппроксимации импедансных спектров в исходном состоянии и после 24 ч испытаний использовали ЭЭС с одним СРЕ–R-контуром (рис. 1, а), а потом, в связи с появлением эффекта наполнения, ЭЭС с двумя СРЕ–R-контурами (рис. 1, б). Параметры элемента постоянной фазы СРЕ_б (СРЕ_б–Т – емкостной параметр; СРЕ_б–Р – степенной показатель (см. формулу (2))) показаны на рис. 10. Для покрытий на сплавах В96Ц3п.ч.

и В-1461 параметры $СРЕ_b-T$ и $СРЕ_b-P$ практически не изменяются во времени (с учетом погрешности измерений) как на лицевой, так и на оборотной стороне образца. Для покрытия на лицевой стороне на сплаве 1163 происходят значительные изменения параметров $СРЕ_b-T$ и $СРЕ_b-P$ в первые 24 ч, обусловленные появлением коррозионных поражений, в то время как параметры оборотной стороны изменяются менее существенно. Образование коррозионных поражений приводит к снижению параметра $СРЕ_b-P$, который связан с шероховатостью поверхности (при идеально ровной поверхности значение $СРЕ_b-P$ равно 1), и увеличению параметра $СРЕ_b-T$, что может быть связано с увеличением общей емкости, обусловленной возникновением двойного электрического слоя на участках коррозионных поражений.

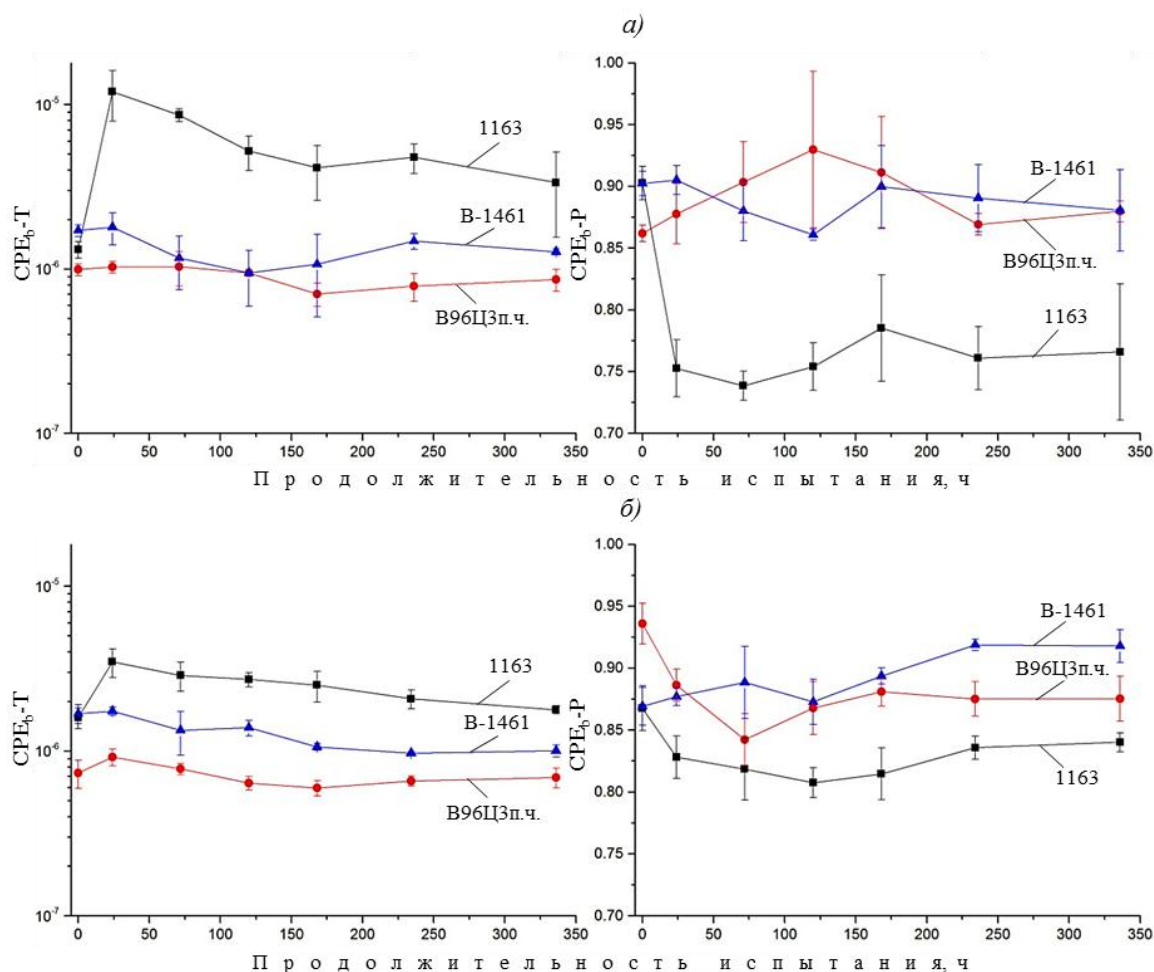


Рис. 10. Параметры элемента постоянной фазы ЭЭС ($СРЕ_b-T$ и $СРЕ_b-P$) покрытий с лицевой (а) и оборотной (б) стороны образца при испытаниях в КСТ

Параметр R_b (рис. 11) характеризует активное сопротивление анодно-оксидного покрытия, а R_{seal} – степень наполнения покрытия. Для покрытия на сплаве В96Ц3п.ч. наблюдаются высокие значения параметра R_b в течение всего времени испытаний: $R_b \geq 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, что свидетельствует о высоких барьерных свойствах покрытий. В выбранном диапазоне частот невозможно точно определить значение параметра R_b при $R_b \geq 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, поскольку необходимо использование частот $< 0,01 \text{ Гц}$. Это приведет к большой продолжительности измерений (более 30 мин), что является нежелательным, так как стационарность системы в течение продолжительности измерений является

необходимым условием для импедансной спектроскопии, а при длительных измерениях гетерогенных систем, таких как анодно-оксидные покрытия, это условие будет неизбежно нарушаться. На рис. 11 оценочные значения $R_b \geq 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ отмечены пунктирной линией. Для покрытия на сплаве 1163 наблюдается снижение значений R_b более чем на порядок, что свидетельствует о быстрой деградации барьерных свойств в первые 24 ч испытаний. Значения R_b для покрытий на сплаве В-1461 постепенно увеличиваются, достигая максимума после 336 ч выдержки в КСТ.

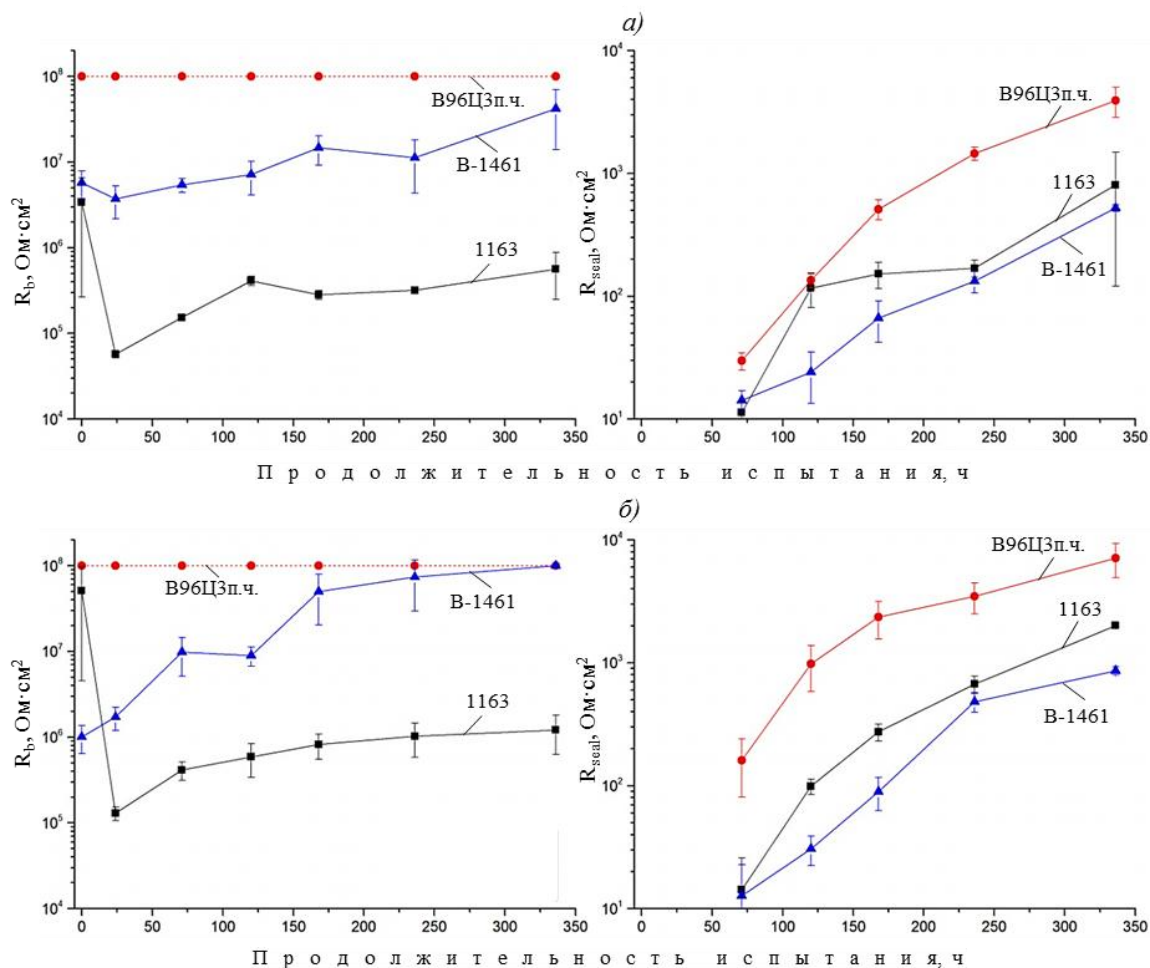


Рис. 11. Параметры активных сопротивлений в ЭЭС (R_b и R_{seal}) покрытий с лицевой (а) и оборотной (б) стороны образца при испытаниях в КСТ

За счет наполнения покрытий, в КСТ при повышенной температуре (35°C) и относительной влажности, близкой к 100%, после 72 ч выдержки возникает вторая временная константа и постепенно увеличиваются значения R_{seal} – параметра, характеризующего степень наполнения. Наибольшие значения R_{seal} характерны для оборотной стороны образцов – например, для сплава В96Ц3п.ч. после 336 ч испытаний $R_{seal} = 3,9 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ (для лицевой стороны) и $7,1 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ (для оборотной стороны). Следует отметить, что при кипячении в дистиллированной воде в течение 30 мин значения R_{seal} для такого покрытия составляют $\sim 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Для покрытия на сплаве В-1461 картина аналогичная – как и для покрытия на сплаве 1163 после достижения на лицевой поверхности значений $R_{seal} \approx 10^2 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ в течение 120 ч, далее значения параметра меняются незначительно, что связано с конкурирующими процессами в покрытии: деградацией и наполнением покрытия.

**Сравнительный анализ защитных свойств покрытий
с использованием функции деградации**

В табл. 2 представлены значения функции деградации для исследованных покрытий. Для покрытий на алюминиевом сплаве 1163 характерны большие значения функции деградации как при испытаниях в 3%-ном растворе NaCl, так и в КСТ, что свидетельствует о низких защитных свойствах покрытия. Покрытия на сплаве В96ЦЗп.ч. показывают высокие барьерные свойства после 72 ч, несмотря на небольшое падение барьерных свойств после 24 ч в 3%-ном растворе NaCl, после которого наблюдается восстановление модуля импеданса до значений, близких к исходным. На обратной стороне образцов наблюдается повышение модуля импеданса (отрицательные значения функции деградации), что связано с наполнением покрытия. При испытаниях в 3%-ном растворе NaCl наблюдается стремительная деградация барьерных свойств покрытий на сплаве В-1461, в то время как при 72 ч испытаний в КСТ на поверхности отсутствуют коррозионные поражения, а модуль импеданса снижается незначительно. На обратной стороне образцов наблюдается увеличение модуля импеданса, аналогичное таковому для покрытий на сплаве В96ЦЗп.ч.

Таблица 2

Значения функции деградации после испытаний в 3%-ном растворе NaCl и КСТ

Система сплава	Марка сплава	Значения функции деградации после испытаний					
		в 3%-ном растворе NaCl		в КСТ			
				лицевая сторона		оборотная сторона	
		24 ч	72 ч	24 ч	72 ч	24 ч	72 ч
Al–Cu–Mg	1163	1,15	1,60	1,34	1,05	0,80	0,64
Al–Zn–Mg–Cu	В96ЦЗп.ч.	0,29	0,05	0,01	0,01	-0,11	-0,11
Al–Cu–Li–Zn	В-1461	1,39	1,52	0,03	0,06	-0,07	-0,17

Примечание. Отрицательные значения функции деградации соответствуют увеличению модуля импеданса после испытаний.

Заключения

С использованием импедансной спектроскопии исследованы защитные свойства ненаполненных оксидных покрытий на алюминиевых сплавах трех систем: Al–Cu–Mg (марки 1163), Al–Zn–Mg–Cu (марки В96ЦЗп.ч.), Al–Cu–Li–Zn (марки В-1461), отличающихся различной коррозионной стойкостью и особенностями формирования анодных покрытий, обусловленными наличием легирующих добавок. Показано, что для покрытий на сплавах марок 1163 и В-1461 наблюдается существенная деградация барьерных свойств: $D_{t=24\text{ ч}}$ составляет 1,15 и 1,39 соответственно, в то время как покрытия на сплаве В96ЦЗп.ч. сохраняют высокие барьерные свойства даже после 1440 ч испытаний в 3%-ном растворе NaCl. Следует отметить, что барьерные свойства анодных покрытий на сплавах 1163 и В-1461 могут быть в дальнейшем существенно улучшены путем использования различных способов наполнения пор.

1. При испытаниях в 3%-ном растворе NaCl происходит быстрая деградация барьерных свойств покрытий на сплавах марок 1163 и В-1461, в то время как покрытие на сплаве В96ЦЗп.ч. сохраняет высокие барьерные свойства даже после 1440 ч испытаний.

2. При испытаниях в КСТ продолжительностью до 336 ч существенная деградация наблюдается только для покрытий на сплаве 1163, в то время как покрытия на сплавах В-1461 и В96ЦЗп.ч. сохраняют высокие барьерные свойства.

3. Показано, что функция деградации, представляющая собой логарифм отношения модуля импеданса на частоте 0,1 Гц в момент времени t и в исходном состоянии, может быть использована для экспресс-оценки барьерных свойств ненаполненных анодно-оксидных покрытий.

4. Исследовано явление наполнения покрытия при испытаниях в КСТ, которое приводит к увеличению модуля импеданса, а также к появлению в импедансном спектре второй временной константы.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. 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. 76–87. DOI:10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
3. Антипов В.В. Перспективы развития алюминиевых, магниевых и титановых сплавов для изделий авиационно-космической техники // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 186–194. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-186-194.
4. 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.-технич. журн. 2016. №5 (41). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.05.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-10-10.
5. He C.C., Heslin T.M. Preventing cracking of anodized coatings: NASA Technical Memorandum 104622. 1995. 18 p.
6. Sheng X.Y., Klampfl B.F., Barrera E.V. Effects of vacuum and vacuum-ultraviolet radiation on sulfuric acid anodized aluminum oxide coatings // Scripta Materialia. 1996. Vol. 35. P. 205–210. DOI: 10.1016/1359-6462(96)00106-6.
7. Sheng X.Y., Callahan D.L., Barrera E.V. The degradation of optical properties in a sulfuric acid anodized aluminum coating system exposed to vacuum or vacuum-ultraviolet radiation // Materials and Manufacturing Processes. 1997. Vol. 12. P. 215–228. DOI: 10.1080/10426919708935137.
8. Ma Y., Zhou X., Thompson G.E. et al. Anodic Film Formation on AA 2099-T8 Aluminum Alloy in Tartaric–Sulfuric Acid // Journal of the Electrochemical Society. 2011. Vol. 158. P. 17. DOI: 10.1149/1.3523262.
9. Ma Y., Zhou X., Thompson G.E. et al. Anodic film growth on Al–Li–Cu alloy AA2099-T8, Electrochimica Acta. 2012. Vol. 80. P. 148–159. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.06.126.
10. Yang K., Song L., Chen Y. et al. Corrosion Behavior of Anodized 2195 Al–Li Alloys with Different Sealing Methods // Corrosion Science and Technology. 2014. Vol. 26. P. 494–498. DOI: 10.11903/1002.6495.2013.347.
11. Li D., Deng Y.P., Guo B.L., Li G.Q. Investigation of cerium salt/sulfuric acid anodizing technology for 1420 aluminum alloy // Materials Science Forum. 2000. Vol. 331. P. 1695–1699. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.331-337.1695.
12. Shen Y.Z., Li H.G., Tao H.J. et al. Effect of anodic films on corrosion resistance and fatigue crack initiator of 2060-T8 Al–Li alloy // International Journal of Electrochemical Science. 2015. Vol. 10. P. 938–946.
13. 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.
14. Mansfeld F., Kendig M.W. Electrochemical Impedance Spectroscopy of protective coatings // Materials and Corrosion. 1985. Vol. 36. P. 473–483. DOI: 10.1002/maco.19850361102.

15. Mansfeld F. Evaluation of Anodized Aluminum Surfaces with Electrochemical Impedance Spectroscopy // *Journal of the Electrochemical Society*. 1988. Vol. 135. P. 828. DOI: 10.1149/1.2095786.
16. Mansfeld F., Kendig M.W. Technical Note: Impedance Spectroscopy as Quality Control and Corrosion Test for Anodized Al Alloys // *Corrosion*. 1985. Vol. 41. P. 490–492. DOI: 10.5006/1.3583832.
17. Siva Kumar C., Rao V.S., Raja V.S. et al. Corrosion behavior of solar reflector coatings on AA 2024T3 – An electrochemical impedance spectroscopy study // *Corrosion Science*. 2002. Vol. 44. P. 387–393. DOI: 10.1016/S0010-938X(01)00082-8.
18. 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. P. 1–12. DOI: 10.5402/2012/323676.
19. Wang S., Peng H., Shao Z. et al. Sealing of anodized aluminum with phytic acid solution // *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 286. P. 155–164. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.12.024.
20. García-Rubio M., De Lara M.P., Ocón P. et al. Effect of posttreatment on the corrosion behaviour of tartaric-sulphuric anodic films // *Electrochimica Acta*. 2009. Vol. 54. P. 4789–4800. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.03.083.
21. 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. Issue 3. B75–B82. DOI: 10.1149/1.2163811.
22. Carangelo A., Curioni M., Acquesta A. et al. 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 // *Journal of the Electrochemical Society*. 2016. Vol. 163. Issue 10. C619–C626. DOI: 10.1149/2.0231610jes.
23. Veys-Renaux D., Chahboun N., Rocca E. Anodizing of multiphase aluminium alloys in sulfuric acid: in-situ electrochemical behaviour and oxide properties // *Electrochimica Acta*. 2016. Vol. 211. P. 1056–1065. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.06.131.
24. García-Rubio M., Ocón P., Curioni M. et al. Degradation of the corrosion resistance of anodic oxide films through immersion in the anodising electrolyte // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52. P. 2219–2227. DOI: 10.1016/j.corsci.2010.03.004.
25. Ma Y., Zhou X., Thompson G.E. et al. Discontinuities in the porous anodic film formed on AA2099-T8 aluminium alloy // *Corrosion Science*. 2011. Vol. 53. P. 4141–4151. DOI: 10.1016/j.corsci.2011.08.023.