

УДК 629.7.023

doi: 10.18577/2071-9140-2015-0-3-69-78

А.Е. Кутырев¹, С.А. Каримова¹, Т.Г. Павловская¹, Я.С. Кузин¹**ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГРАДАЦИИ СВОЙСТВ ЗАЩИТНЫХ КОМБИНИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ С ЦЕЛЮ РАЗРАБОТКИ МЕТОДОВ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ИХ СРОКОВ СЛУЖБЫ**

В работе для оценки срока службы защитного комбинированного покрытия (ЗКП), нанесенного на алюминиевый сплав, применен метод импедансной спектроскопии. Установлено, что поскольку покрытие состоит из различных слоев, в частности из анодно-оксидного покрытия (АОП) и лакокрасочного покрытия (ЛКП), резко различающихся по своим физико-химическим свойствам, то определение защитной способности следует проводить отдельно, на двух типах образцов – с АОП и ЗКП. Определены величины, характеризующие защитную способность обоих видов покрытий, а также их изменение во времени. Согласно полученным зависимостям произведены оценочные расчеты для определения сроков службы обоих составляющих комбинированного покрытия. Обсуждаются вопросы по определению совместной защитной способности покрытия.

Ключевые слова: импедансная спектроскопия, анодно-оксидное покрытие, лакокрасочное покрытие, защитное комбинированное покрытие.

Impedance spectroscopy method was applied for assessment of service life of a protective combined coating (PCC) applied on aluminum alloy. As the coating consists of different layers, in particular from anode-oxide coating (AOC) and paint coating (PC) sharply differing in terms of physical and chemical properties, it was established that determination of protective ability should be carried out separately with the use of two types of samples – samples with AOC and samples with PCC. The values characterizing the protective ability of both types of coatings and their time dependence have been determined. According to the obtained results, evaluation calculations have been made for definition of service life of both components of the combined coating. Some aspects of determination of joint protective ability of the coating were discussed.

Keywords: impedance spectroscopy, anode-oxide coating, paint coating, protective combined coating.

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

Современные условия эксплуатации изделий и конструкций из металлических материалов требуют разработки новых лакокрасочных покрытий (ЛКП), обладающих высокими защитными свойствами. В частности, срок службы атмосферостойких ЛКП должен достигать 30 лет [1]. При разработке подобных покрытий первостепенное значение имеют испытания [2–5] – в первую очередь ускоренные. Несмотря на достижения в этой области, до сих пор воспроизвести реальные условия эксплуатации с помощью ускоренных методов не удается. Окончательный ответ о применимости той или иной системы ЛКП можно получить только после проведения натуральных испытаний [6].

Однако натурные испытания ЛКП с высокими защитными свойствами представляют собой длительный процесс и при современных темпах развития технологий бесперспективны. В последнее время развиваются новые подходы к проведению натуральных испытаний, в частности натурно-ускоренные методы [7, 8]. В данной работе принят иной подход, основанный на установлении некоторой величины, количественно характе-

ризующей защитные свойства ЛКП, и определении ее зависимости от продолжительности процесса натуральных испытаний. Экстраполируя данную зависимость до момента «отказа» системы ЛКП, можно определить срок службы защитного покрытия.

Для определения защитных свойств ЛКП широко применяются электрохимические методы [9, 10], в последнее время большое распространение получил метод импедансной спектроскопии (EIS) [11–14]. Хотя применение метода импедансной спектроскопии для исследования свойств ЛКП известно и даже приведено в стандартах (в частности в ГОСТ 9.409–88), однако широкое использование метода началось с работ Ф. Мансфилда [12].

Метод заключается в наложении на металлический образец с ЛКП, находящийся в растворе электролита, переменного тока различной частоты и измерении импеданса системы. Результаты метода используются для построения эквивалентной схемы, электротехнические элементы которой – сопротивление (R), емкость (C) и индуктивность (L) – должны соответствовать кинетическим параметрам электрохимических реакций и физических

процессов, протекающих на электроде и в приграничной зоне электролита. По полученной эквивалентной схеме определяют основные процессы, контролирующие коррозию и их численные характеристики.

При этом некоторыми исследователями предпринимались попытки использования метода для оценки срока службы покрытия [15–17]. Авторы работы [15], изучив свойства органических покрытий на стали и магнии, получили хорошую корреляцию между изменениями характеристических величин по методу EIS с изменениями защитных свойств после года ускоренных испытаний для покрытий на стали. В качестве характеристических величин выбраны: модуль импеданса при низкой частоте, сопротивление покрытия и частота пробоя. Однако для покрытий на магнии корреляцию между параметрами EIS и сроком службы получить не удалось. Между тем другие исследователи [18] считают, что определение срока службы – это комплексная задача и применение импедансной спектроскопии может охватить только небольшую часть этой задачи. По мнению Флойда и соавторов [19] метод импедансной спектроскопии не может оценить деградацию защитных свойств ЛКП при различных способах предварительной обработки и дает информацию только по барьерным слоям покрытия и лишь немного – по его электрохимическим свойствам.

Кроме того, отмечается большой разброс данных, получаемых методом EIS, при натуральных климатических испытаниях. В связи с этим определяют изменение импедансных характеристик ЛКП при проведении ускоренных испытаний – в частности в камере солевого тумана (КСТ). В дальнейшем, согласно методике ускоренных испытаний в стандарте ASTM B117, определяют срок службы покрытия [17].

Основной подход, развиваемый в данной работе, заключается в следующем. Лакокрасочные покрытия обычно состоят из нескольких основных слоев – это грунтовка и финишное покрытие. Кроме того, на алюминиевые сплавы наносят защитные комбинированные покрытия (ЗКП). В этом случае для обеспечения адгезии ЛКП к поверхности металла и увеличения защитных свойств предварительно проводят операции анодирования алюминиевых сплавов и наполнение анодно-оксидного покрытия (АОП) [20].

В результате ЗКП как минимум состоит из трех слоев: анодно-оксидного покрытия, грунтовки и финишного органического слоя. При этом каждый слой защитного комбинированного покрытия имеет свои отличающиеся от других физико-химические свойства. Кроме того, при наполнении АОП по стандартной технологии – бихроматом калия, либо согласно новой технологии [21], на поверхности алюминиевого сплава адсорбируются ингибирующие компоненты, которые радикальным образом меняют электрохими-

ческую природу взаимодействия алюминия с внешней средой. В связи с этим изменение защитных свойств покрытий на алюминиевых сплавах достаточно сложный процесс, требующий иных подходов к решению задачи оценки срока службы ЛКП. При нанесении покрытий на магниевые сплавы также проводят предварительную обработку покрытия [22, 23], что не позволяет получить удовлетворительную корреляцию [15].

С учетом этого необходимо определять деградацию каждого слоя в отдельности и в дальнейшем производить «суммирование» их защитных свойств. В данной работе предпринята попытка определить защитную способность двух основных слоев ЗКП – лакокрасочного и анодно-оксидного.

Материалы и методы

Образцы перед нанесением неметаллических неорганических покрытий подвергали травлению в горячем растворе NaOH, а затем осветляли в растворе HNO₃. Анодно-оксидные покрытия наносили в электролите, содержащем H₂SO₄, при плотности анодного тока 1 А/дм². Электролит перемешивали механической мешалкой. После проведения анодного оксидирования покрытие уплотняли в растворе K₂Cr₂O₇. Качество покрытия оценивали по капельной пробе в соответствии с ГОСТ 9.302–88. В работе использовали покрытия, прошедшие оценку по качеству.

На часть образцов наносили лакокрасочные покрытия: вначале – эпоксидно-полиамидную грунтовку (2 слоя с горячей сушкой), затем покрывали эпоксидной эмалью (2 слоя). Толщину полученных покрытий измеряли с помощью вихревого толщинометра MiniTest 2100.

После нанесения покрытий на образцы проводили их исследование импедансным методом с использованием потенциостата SI 1287 и частотного анализатора SI-1260 производства компании Solartron Analytical. Образцы помещали в ячейку специальной конструкции, позволяющей исследовать участок поверхности размером 1 см² без нанесения изолирующего слоя. Для измерения импеданса использовали электрохимическую ячейку, позволяющую исследовать образцы с большей площадью: 38,5 см².

Использовали вспомогательный электрод в виде платиновой сетки, в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный электрод, погруженный в насыщенный раствор KCl. Значение потенциала данного электрода сравнения относительно нормального водородного электрода составляет 0,201 В. Электрод сравнения оснащен капилляром Луггина. При электрохимических исследованиях капилляр Луггина подводили непосредственно к центру рабочей (непокрытой лаком) части образца (не более 2 мм) с целью уменьшения омической составляющей IR.

Исследования проводили в стандартном (ГОСТ 9.912) электролите: 0,5 моль/дм³ NaCl

(3%-ный раствор хлорида натрия), поскольку хлорид-ионы способствуют протеканию коррозионных процессов на алюминиевых сплавах. Электролит готовили на дистиллированной воде, перед проведением экспериментов ячейку и электроды промывали водопроводной водой, затем ополаскивали два раза дистиллированной водой.

Измерение импеданса покрытия проводили при частотах от 10 кГц до 0,1 Гц, накладывая переменный ток так, чтобы величина потенциала образца отклонялась на 100 мВ. Перед поляризацией образец выдерживали в течение 1 ч в растворе, измеряя его потенциал коррозии.

После первоначального измерения импеданса проводили испытания покрытий. Поскольку данная система покрытий используется для защиты изделий, эксплуатирующихся в морской среде, то при испытаниях помещали образцы в искусственную морскую воду согласно ASTM D 1141. Через 1 мес проводили повторное исследование покрытий импедансным методом.

Результаты

Результаты измерения толщины покрытий представлены в табл. 1. Видно, что толщина ЗКП составляет от 78 до 103 мкм, из них 7–8 мкм – толщина анодно-оксидного слоя.

Потенциалы образцов с ЗКП, измеренные в 3%-ном NaCl после различных сроков выдержки, представлены в табл. 2. (Здесь и далее потенциалы приводятся по хлоридсеребряному электроду – х.с.э). Установление стационарных потенциалов трех образцов в исходном состоянии представлено на рис. 1.

Величина электродного потенциала образцов (как представленных на рис. 1, так и для всех остальных – см. табл. 2) в исходном состоянии составляет ~1,5 В. Данное значение на ~2 В положительнее потенциала коррозии сплава 1933 в этом же растворе. При этом из данных, представ-

ленных на рис. 1, видно, что значения электродных потенциалов неустойчивы и могут скачкообразно изменяться на величину ~10 В.

Такое электрохимическое поведение образцов с ЛКП свидетельствует о том, что образование двойного электрического слоя (ДЭС), который определяет значение потенциала электрода, осуществляется с помощью связи «полимер–металл». Кулоновские силы, образующие ДЭС, между полимером и металлом гораздо слабее, чем между металлом и молекулами (диполями) воды (для сравнения – значение диэлектрической проницаемости дистиллированной воды $\epsilon=80$, для эпоксидного материала $\epsilon=4,4-4,6$). Вследствие этого структура ДЭС «полимер–металл» нестабильна, что сказывается на резких скачках потенциала.

Это означает – смещение электродного потенциала образца с покрытием относительно потенциала образца без покрытия происходит не в результате омического торможения процесса в порах покрытия, т. е. сквозные поры в лакокрасочном покрытии отсутствуют, что свидетельствует об отсутствии непосредственного контакта раствора электролита с металлической поверхностью образца и, соответственно, качественной защите металлической поверхности лакокрасочным покрытием.

С течением времени при выдержке образцов с ЗКП в растворе 3%-ного NaCl потенциалы образцов смещаются в отрицательную область, происходит диффузия влаги через слои лакокрасочного покрытия [24]. В результате увеличивается влияние среды на образование двойного электрического слоя металл/полимер. При этом, хотя диффузия должна идти монотонно (согласно уравнениям Фика), потенциалы образцов не имеют такой зависимости. Для ряда образцов характерно более резкое смещение потенциала в отрицательную область в период выдержки до 30 сут, а в дальнейшем потенциал образца смещается в положительную область. Возможно, такое поведение вызвано

Таблица 1

Толщина h исследуемых защитных комбинированных покрытий

Условный номер образца	1	2	3	4	5	6	7	8
h , мкм	79,4	77,9	84,8	89,6	86,3	87,2	89,5	102,9

Таблица 2

Значения стационарных потенциалов образцов $E_{ст}$ (х.с.э) с защитным комбинированным покрытием (ЗКП) в 3%-ном растворе NaCl после различных сроков выдержки

Условный номер образца (см. табл. 1)	$E_{ст}$, В, при продолжительности выдержки, сут		
	0	30	70
1	1,42	-0,05	0,13
2	1,41	-0,34	-0,13
3	1,34	-0,11	–
4	1,45	-0,17	–
5	1,38	-0,07	–
6	1,46	-0,15	-0,69
7	1,50	-0,39	–
8	1,33	-0,23	-0,12

Рис. 1. Значения электродного потенциала в растворе 3%-ного NaCl по хлоридсеребряному электроду для трех образцов (1–3) с комбинированным защитным покрытием

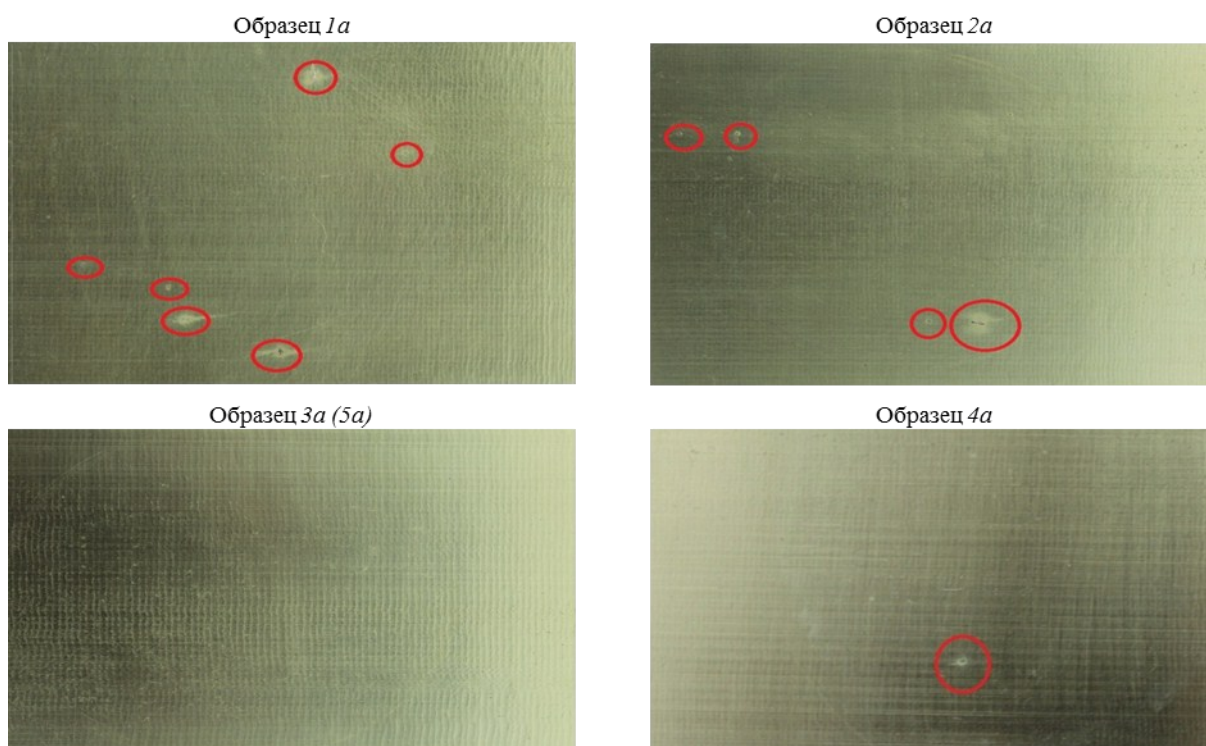
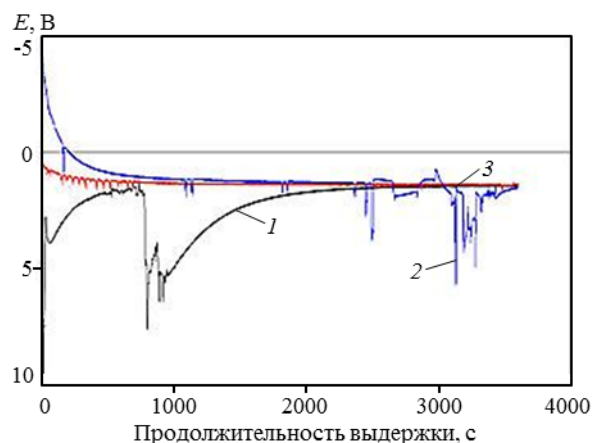


Рис. 2. Внешний вид образцов с анодно-оксидным покрытием (АОП) после выдержки в растворе 3%-ного NaCl в течение 5 мес с выделенными коррозионными поражениями

Таблица 3
Значения стационарных потенциалов образцов $E_{ст}$ (х.с.э) с анодно-оксидным покрытием (АОП) в 3%-ном растворе NaCl после различных сроков выдержки

Условный номер образца	$E_{ст}$, В, при продолжительности выдержки, сут		
	0	30	70
1a	-0,72	-0,71	-0,75
2a	-0,73	-0,71	-0,70
3a	-0,75	-0,74	-0,77
4a	-0,72	-0,71	-0,72
5a	-0,71	-0,70	-0,77

отсутствием удовлетворительной корреляции между величиной диффузионного пути и электродным потенциалом образца. В противном случае либо диффузия осложняется различными осмотическими процессами, либо имеет место влияние ориентированных молекул полимера, что уменьшает движущую силу диффузии [25].

В отличие от значений потенциалов образцов с ЗКП, потенциалы образцов с АОП соответствуют потенциалам, полученным на чистом алюминиевом сплаве – от $-0,69$ до $-0,75$ В (табл. 3).

Однако после выдержки потенциалы образцов *3a* и *5a* сместились в отрицательную область – к значениям более отрицательным, чем потенциал сплава; коррозионные поражения на образцах отсутствуют. Данный факт коррелирует с наличием коррозионных поражений на образцах после выдержки в 3%-ном растворе NaCl. Визуальный осмотр образцов с АОП (рис. 2) показал, что после 5 мес выдержки на образцах *1a*, *2a* и *4a* образовались видимые следы коррозии. Наличие следов коррозии можно трактовать как наступление отказа в работоспособности образца с АОП, т. е. срок службы составляет 5 мес.

Результаты, полученные при исследовании методом импедансной спектроскопии, представляются в двух видах:

- диаграммы Найквиста (называемой также годографом), представляющей собой зависимость действительной части импеданса Z' (активное сопротивление) от его мнимой части Z'' (реактивное сопротивление);

- диаграммы Боде, представляющей собой зависимость модуля импеданса (амплитуды) и угла θ -фазы от частоты.

Результаты исследования для образцов *1a* и *2a* с анодно-оксидным покрытием в виде диаграммы Найквиста представлены на рис. 3. Видно, что полученная зависимость представляет собой неоконченную полуокружность, которая в дальнейшем вырождается в кривую. Это позволяет предположить наличие RC-элемента, по значениям ($\sim 10^{-6}$) соответствующего пленке небольшой толщины. В дальнейшем увеличение величины импеданса может быть вызвано либо торможением процессов коррозии, которое обеспечивается ингибитором в порах АОП, либо сильным диффузионным торможением в указанных порах. С учетом наполнения анодного подслоя в хромпике, который является сильным ингибитором коррозии, можно предположить первый вариант.

Эквивалентная схема и результаты моделирования представлены на рис. 4–6 соответственно. Видно, что в области частот $\leq 10^4$, где как раз и проявляются защитные свойства, наблюдается удовлетворительная сходимость результатов. При высоких значениях сопротивления покрытия и низких значениях сопротивления в порах: $R_2 > R_3$, $C_2 < C_3$, последним элементом можно пренебречь. Тогда на диаграмме Боде зависимость модуля

импеданса при низких частотах будет постоянной, а на диаграмме Найквиста кривая будет представлять собой полуокружность.

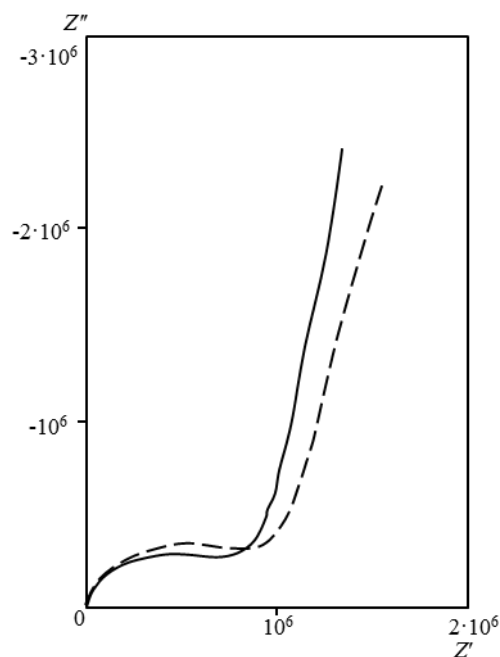


Рис. 3. Диаграмма Найквиста для образцов (— *1a*, - - - *2a*) с анодно-оксидным покрытием (АОП) после выдержки в растворе 3%-ного NaCl в течение 5 мес

Изучение данных по импедансной спектроскопии при выдержке в течение 5 мес в 3%-ном растворе NaCl не выявило в настоящее время каких-либо закономерностей между их изменением и продолжительностью выдержки. Но в данном случае, исходя из невысоких защитных свойств АОП (по сравнению с ЗКП), можно воспользоваться визуальным осмотром, при котором установлен срок службы покрытий ~ 5 мес.

Величина модуля импеданса при частоте $f=0,1$ Гц (в научной литературе часто используется как характеристическая для ЛКП [12–18]) составляет $\sim 10^{10}$, в отличие от 10^6 – для АОП. Данная величина для образца без покрытия составляет порядка 10^2 – 10^3 .

Результаты исследования образцов *1* и *2* (см. табл. 1) защитных комбинированных покрытий (ЗКП) в виде диаграммы Боде, а также эквивалентная электрическая схема представлены на рис. 7 и 8.

При ранее проведенном электрохимическом исследовании получено, что в комбинированном покрытии отсутствует сквозная пористость, поэтому моделирование процесса осуществляли согласно эквивалентной схеме, предложенной Кеннингом [26]. В отличие от схемы Мансфила, данная схема предполагает, что в покрытии присутствует некоторый барьерный слой, не облада-

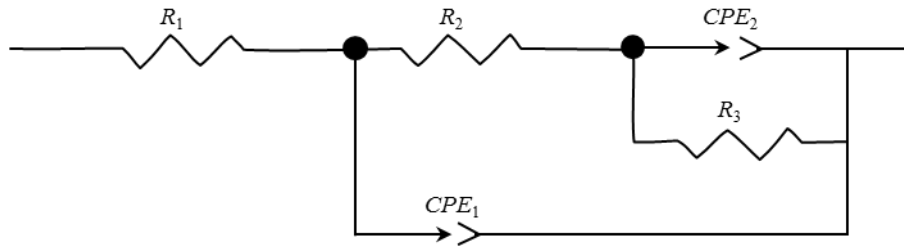


Рис. 4. Эквивалентная схема системы сплав–анодно-оксидное покрытие–раствор электролита (3%-ный NaCl): R_1 – сопротивление электролита; CPE_1 и R_2 – элемент, представляющий собой емкость, и сопротивление покрытия; CPE_2 и R_3 – элемент, представляющий собой сопротивление электрохимическим процессам в порах покрытия

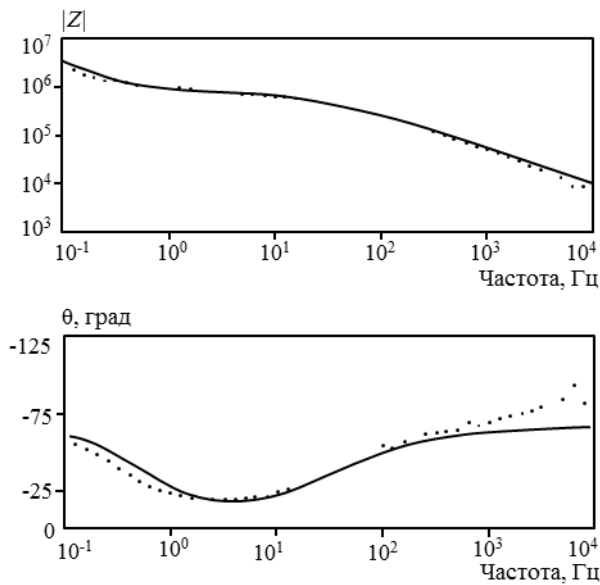


Рис. 5. Диаграмма Бode с экспериментальными (●) и расчетными (—) данными исследуемой системы алюминиевый сплав–анодно-оксидное покрытие–раствор

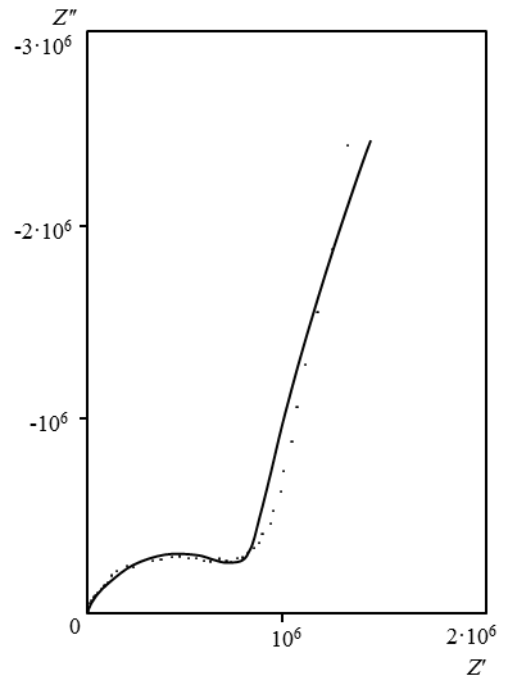


Рис. 6. Диаграмма Найквиста с экспериментальными (●) и расчетными (—) данными исследуемой системы сплав–анодно-оксидное покрытие–раствор электролита (3%-ный NaCl)

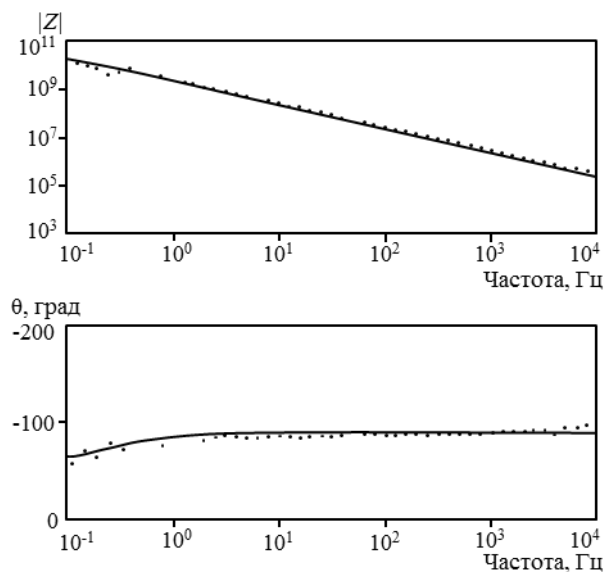


Рис. 7. Диаграмма Бode с экспериментальными (●) и расчетными (—) данными исследуемой системы алюминиевый сплав–комбинированное покрытие–раствор электролита (3%-ный NaCl)

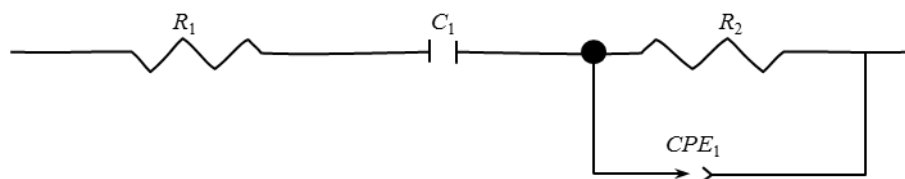


Рис. 8. Эквивалентная схема системы сплав 1933–анодно-оксидное покрытие–раствор электролита (3%-ный NaCl): R_1 – сопротивление электролита; C_1 – емкость барьерного слоя; CPE_1 и R_2 – элементы, относящиеся к электрохимическим процессам

Таблица 4

Значение характеристической величины $|Z|_{f=0,1}$ для исследуемых образцов покрытий при различной продолжительности выдержки в 3%-ном растворе NaCl

Толщина покрытия, мкм	$ Z _{f=0,1} \cdot 10^{-9}$, Ом/см ² , при продолжительности выдержки, сут		
	0	30	70
79,4	18,7	7,52	6,62
77,9	16,3	6,93	6,11
84,8	19,7	7,92	–
89,6	20,7	8,66	–
86,3	20,8	8,51	–
87,2	20,6	8,48	7,19
89,5	20,2	7,77	–
102,9	24,6	9,90	8,98

ющий электронной проводимостью. Данный барьерный слой отображен на эквивалентной схеме как конденсатор C , который не шунтируется сопротивлением (см. рис. 8). Второй слой, находящийся ближе к поверхности, обладает некоторой пористостью, вследствие чего его электрохимическим эквивалентом будет элемент $CPE-R_2$.

Расчет модели проводили методом подбора элементов и сравнением расчетных и экспериментальных данных в определенной области частот. Удовлетворительное совпадение (см. рис. 6) получено при значениях емкостей $\sim 10^{-10}$ Ф, поляризационного сопротивления – порядка 10^{10} Ом (см. рис. 5).

С учетом эквивалентной схемы, а также на основе литературных данных [13–19] в качестве величины, характеризующей защитную способность ЛКП, выбрано значение модуля импеданса при частоте 0,1 Гц – $|Z|_{f=0,1}$. Данные по значениям характеристических величин для исследуемых образцов покрытий представлены в табл. 4.

Зависимости характеристической величины $|Z|_{f=0,1}$ от толщины покрытия представлены на рис. 9. Видно, что между данными наблюдается корреляция. Величины коэффициентов, полученные в результате спрямления методом наименьших квадратов, также представлены на графиках. Согласно полученным значениям, указанные коэффициенты имеют одинаковый порядок.

Обсуждение и заключения

С учетом полученных данных проведен оценочный расчет толщины барьерного слоя. Использовали следующие приближения:

– барьерный слой рассматривается как плоский конденсатор с постоянной толщиной покрытия. В

этом случае емкость конденсатора рассчитывается по формуле

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon S}{d}$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная, равная $8,854 \cdot 10^{-12}$; ϵ – диэлектрическая проницаемость эпоксидного материала, составляющего барьерный слой; S – площадь образца; d – толщина барьерного слоя;

– барьерный эпоксидный слой однородный, беспористый и имеет величину диэлектрической проницаемости 4,5.

По расчету толщина барьерного слоя составляет $d=20,8$ мкм. С учетом совпадения порядка значений рассчитанной толщины и толщины лакокрасочного слоя (на данном образце 82,6 мкм) можно констатировать, что принятая модель – адекватна. Хотя измерение импеданса проведено на комбинированном покрытии, полученные характеристики относятся к его лакокрасочной части.

Обобщенная схема комбинированного покрытия

С учетом предложенных моделей можно сформировать обобщенную схему комбинированного покрытия, представленную на рис. 10. Стрелками показаны пути проникновения влаги через покрытие: большие стрелки – через поры, маленькие – посредством диффузии.

Согласно этой модели, существует два пути проникновения влаги через комбинированное покрытие. Первый – диффузия влаги через верхний, а затем через барьерный и оксидный слой покрытия. Второй – проникновение влаги по по-

Рис. 9. Зависимости модуля импеданса при частоте $f=0,1$ Гц от толщины покрытий (● – в исходном состоянии) для образцов после различных сроков выдержки в 3%-ном растворе NaCl: 30 (■) и 70 сут (▲)

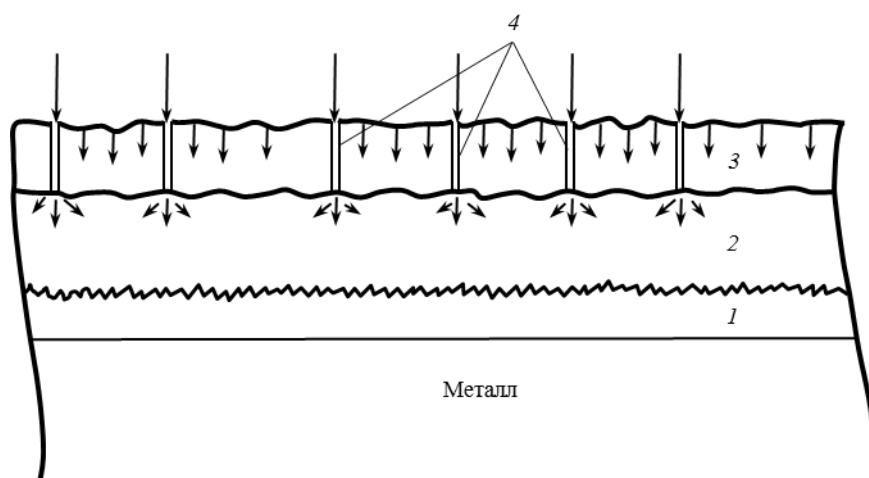
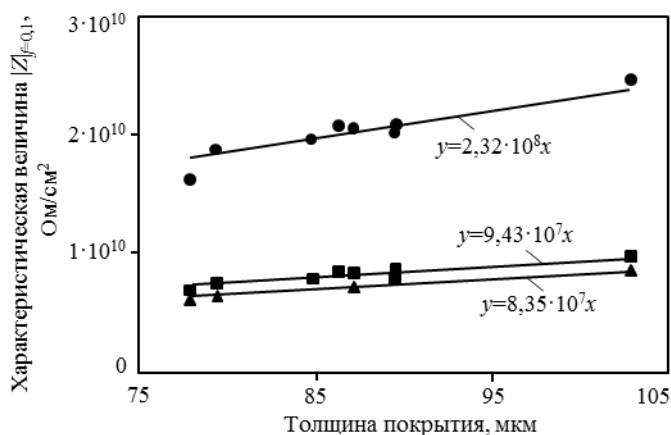


Рис. 10. Схема комбинированного покрытия, разработанного для защиты изделий из алюминиевого сплава в морских средах: 1 – анодно-оксидное покрытие; 2 – барьерный слой ЛКП; 3 – пористый слой ЛКП; 4 – поры

Рис. 11. Зависимость величины $|Z|_{f=0,1}$ от продолжительности выдержки τ в растворе в спрямляющих координатах для образца ЛКП

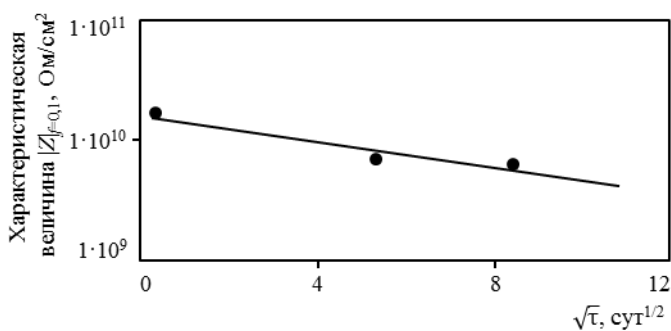


Таблица 5

Коэффициенты A и n в уравнении зависимости характеристической величины $|Z|_{f=0,1}$ от продолжительности выдержки в 3%-ном растворе NaCl и срок службы органического слоя ЛКП

$A \cdot 10^{-10}$	n	Срок службы ЛКП, лет
1,82	-0,13296	8,73
1,59	-0,1254	9,46
2,02	-0,13393	8,84
2,38	-0,12987	9,82

рам в верхнем слое ЛКП, затем дальнейшая ее диффузия в барьерном слое по всем направлениям. Поскольку, согласно расчету модели, сопротивление пористого слоя достаточно высокое – $R_2=1 \cdot 10^{10}$ Ом, то, значит, верхний слой обладает низкой сквозной пористостью. Следовательно, проникновение влаги будет осуществляться диффузионным путем через все слои ЛКП.

С учетом контролирующей стадии деградации покрытия – диффузии, зависимость характеристической величины построена в спрямляющих координатах $\lg(|Z|_{f=0,1}) = f(\sqrt{\tau})$ (рис. 11). Полученные данные использованы для определения срока службы покрытия, т. е. продолжительности, при которой $|Z|_{f=0,1}=10^7$. Указанное значение приведено в научных литературных данных [13–15]. Полученные коэффициенты A и n и результаты расчета представлены в табл. 5. Видно, что срок службы покрытий оценивается в течение 8–9 лет.

С учетом полученных сроков службы ЛКП и АОП (~9 лет) видно, что рассчитанный срок службы ЛКП во много раз превосходит срок службы АОП (~5 мес). В случае простого суммирования полученных значений анодным покрытием можно пренебречь. Однако, как известно из опыта разработки и эксплуатации противокоррозионной защиты деталей планера, выполняемых из алюминиевых сплавов, толщина анодно-оксидного покрытия оказывает значительное влияние на коррозионное поведение изделия с покрытием.

С учетом данного факта, а также полученной модели покрытия диффузионная проницаемость верхнего слоя будет оказывать влияние на нижележащий анодно-оксидный слой, так как агрес-

сивность среды на поверхности раздела ЛКП/АОП будет возрастать в течение срока службы покрытия. Вследствие этого деградация АОП, определяемая взаимодействием покрытия с испытательной средой (т. е. при максимальной ее агрессивности), будет происходить не с максимальной скоростью, а постепенно увеличиваясь – начиная с периода окончания срока службы ЛКП. Для получения обобщенной степени деградации покрытия вместо простого суммирования сроков службы анодного и лакокрасочного покрытий в первом приближении можем записать

$$T = T_{\text{ЛКП}} + \alpha \cdot T_{\text{АОП}},$$

где T – срок службы ЗКП; $T_{\text{ЛКП}}$, $T_{\text{АОП}}$ – срок службы лакокрасочного и анодно-оксидного слоев соответственно; α – коэффициент влияния коррозионного поражения лакокрасочного слоя на анодно-оксидный слой.

В общем случае уравнение можем записать в виде

$$T = T_0 + \alpha_1 \cdot T_1 + \dots + \alpha_n \cdot T_n,$$

где T – срок службы защитного комбинированного покрытия; T_0 – срок службы верхнего слоя; n – количество слоев покрытия, отличающихся друг от друга по физическим и диффузионным характеристикам; T_n – срок службы i -го слоя; α_i – коэффициент влияния коррозионного поражения вышележащего слоя на i -ый слой (1, 2...n).

Определение величины α на данный момент возможно только экспериментально и будет продолжено в дальнейшем. С учетом больших сроков службы покрытий, планируется проведение ускоренных испытаний, например, за счет повышения температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.
3. Гунаев Г.М., Каблов Е.Н., Алексашин В.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 5–11.
4. Полякова А.В., Кривушина А.А., Горяшник Ю.С., Яковенко Т.В. Испытания на микробиологическую стойкость в условиях теплого и влажного климата //Труды ВИАМ. 2013. №7. Ст. 06 (viam-works.ru).
5. Хохлатова Л.Б., Колобнев Н.И., Антипов В.В., Каримова С.А., Рудаков А.Г., Оглодков М.С. Влияние коррозионной среды на скорость роста трещины усталости в алюминиевых сплавах //Труды ВИАМ. 2013. №3. Ст. 05 (viam-works.ru).
6. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь //Наука и жизнь. 2012. №11. С. 17–21.
7. Каримова С.А., Жиликов В.П., Михайлов А.А. и др. Натурно-ускоренные испытания алюминиевых сплавов в условиях воздействия морской атмосферы //Коррозия: материалы, защита. 2012. №10. С. 1–3.
8. Курс М.Г., Каримова С.А. Натурно-ускоренные испытания: особенности методики и способы оценки коррозионных характеристик алюминиевых сплавов //Авиационные материалы и технологии. 2014. №1. С. 51–57.
9. Семёнычев В.В., Смирнова Т.Б. О возможности оценки пористости покрытий потенциостатическими методами //Авиационные материалы и технологии. 2009. №2. С. 7–10.
10. Dornbusch M. The use of modern electrochemical methods in the development of corrosion protective coatings //Progress in Organic Coatings. 2008. V. 61. P. 240–244.
11. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. М.: Наука. 1991. 336 с.
12. Mansfeld F. Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coating //Journal of Applied Electrochemistry. 1995. V. 25. P. 187–202.

13. Liu X., Xiong J., Lv Y., Zuo Y. Study on corrosion electrochemical behavior of several different coating systems by EIS //Progress in Organic Coatings. 2009. V. 64. №4. P. 497–503.
14. Bordzilowski J., Królikowska A., Bonora P.L., Macconi I., Sollich A. Underwater EIS measurements //Progress in organic coatings. 2010. V. 67. №4. P. 414–419.
15. Kendig M., Scully J. Basic aspects of electrochemical impedance application for the life prediction of organic coating on metals //Corrosion. 1990. V. 46. P. 22–29.
16. Scully J., Hensley S. Life time prediction for organic coating on steel and a magnesium alloy using electrochemical impedance methods //Corrosion. 1994. V. 50. P. 705–706.
17. Shreepathi S., Guin A.K., Naik S.M., Vattipalli M.R. Service life prediction of organic coatings: electrochemical impedance spectroscopy vs actual service life //J. Coat. Technol. Res. 2011. V. 8. №2. P. 191–200.
18. van der Weijde D.H., van Westing E.P.M., Ferrari G.M., de Wit J.H.W. Lifetime prediction of organic coating with impedance spectroscopy //Polymer Material Science Engineering. 1996. V. 74. P. 12–13.
19. Floyd F.L., Avudaiappan S., Gibson J. and other. Using Electrochemical Impedance Spectroscopy to Predict the Corrosion Resistance of Unex-posed Coated Metal Panels //Prog. Org. Coat. 2009. V. 66. P. 8–34.
20. Каримова С.А., Павловская Т.Г. Разработка способов защиты от коррозии конструкций, работающих в условиях космоса //Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 35–40.
21. Раствор для уплотнения анодно-оксидного покрытия алюминиевых сплавов: пат. 2447201 Рос. Федерация; опубл. 10.04.2012.
22. Хохлов В.В., Кутырев А.Е., Баутин В.А., Дементьева Е.С. Влияние модифицирования поверхности металлов и сплавов под воздействием фторидов на физико-химические процессы, протекающие на гетерофазной границе //Коррозия: материалы, защита. 2004. №9. С. 2–9.
23. Козлов И.А., Павловская Т.Г., Волков И.А. Влияние поляризующего тока на свойства плазменного электролитического покрытия для магниевых сплавов системы Mg–Zn–Zr //Авиационные материалы и технологии. 2013. №3. С. 7–12.
24. Чеботаревский В.В., Кондрашов Э.К. Технология лакокрасочных покрытий в машиностроении. М.: Машиностроение. 1978. 295 с.
25. Кутырев А.Е., Андреев Ю.Я. Термодинамический расчет критических потенциалов селективного растворения сплавов в системах Ag–Au и Cu–Au //Защита металлов. 2007. Т. 43. №2. С. 152–159.
26. Kendig M.W. Comments on the use of electrochemical impedance for evaluation of disbonding of organic films //Journal of Applied Electrochemistry Letter. 1997. V. 27. P. 113.