

Импедансная спектроскопия технологического процесса твердого анодирования алюминиевых сплавов

Р. Г. Фаррахов, Е. В. Парфенов, А. В. Гусаров, Д. М. Лазарев, А. Р. Фаткуллин

ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет» (УГАТУ), ул. Карла Маркса, 12, г. Уфа, 450008, Республика Башкортостан, Россия, e-mail: pev_us@yahoo.com

Рассматривается метод *in situ* диагностики процесса твердого анодирования по импедансным спектрам, позволяющий оценивать толщину формируемого покрытия в ходе обработки. Представлены результаты анализа экспериментальных данных при твердом анодировании алюминиевых сплавов, применяемых в авиационной промышленности. Рассчитаны параметры эквивалентной электрической схемы замещения электролизера, выявлены закономерности их изменения, предложена диагностическая модель и показана эффективность ее применения в условиях серийного производства.

Ключевые слова: твердое анодирование, импедансная спектроскопия, толщина покрытия, алюминиевый сплав, диагностика.

УДК 621.35

1. ВВЕДЕНИЕ

Возрастающие требования к качеству деталей делают актуальной задачу развития методов модифицирования поверхностных слоев деталей авиационной техники, поскольку во многом именно свойства поверхности определяют эксплуатационные качества изделия [1]. Одним из наиболее распространенных видов модифицирования поверхностного слоя изделий из алюминиевых сплавов является твердое анодирование (ТА), при котором за счет образования на поверхности сплава оксидной пленки улучшаются эксплуатационные свойства материала: коррозионная стойкость, износостойкость, твердость, термостойкость и т.д. [2, 3].

Вопросам развития теории и технологии ТА посвящены труды многих ученых и творческих коллективов [4, 5]. Проводятся исследования по влиянию формы электрода на твердость и толщину покрытия [6]. Значительное число работ посвящено изучению эрозионной и коррозионной стойкости покрытий [7, 8], в том числе методом электрохимической импедансной спектроскопии [9, 10]. Незначительное количество работ направлено на развитие теории и методологии *in situ* диагностики процессов ТА на основе анализа электрических характеристик, позволяющих оценивать свойства поверхности в ходе электрохимической обработки. К таким работам можно отнести использование электрохимической частотной модуляции [11] и импедансной спектроскопии [12]. В работе [12] метод *in situ* импедансной спектроскопии используется для изучения процесса переноса ионов в процессе роста анодной оксидной пленки на алюминии в серно-кислотном растворе. Однако в литературе отсутствуют данные о диагностике толщины оксидного покрытия в ходе твердого анодирования,

например методом *in situ* импедансной спектроскопии [13].

Процесс ТА нашел широкое применение на предприятиях авиационной промышленности, при этом существующие технологические установки имеют различную степень автоматизации, однако в них не предусмотрены диагностика толщины покрытия в ходе его формирования и автоматическое отключение источника по достижении заданной толщины [14, 15]. Реализация такой возможности позволит повысить точность изготовления деталей, снизить долю брака и уменьшить энергопотребление. Предложенные в работе [16] теоретические основы *in situ* диагностики электролитно-плазменных процессов по импедансным спектрам позволяют также автоматизировать процесс твердого анодирования и определять толщину покрытия и другие характеристики объекта.

Цель данной работы – анализ импедансных спектров процесса твердого анодирования, полученных на технологической установке ТА с компьютерным управлением и диагностикой толщины покрытия, для развития методологии *in situ* диагностики характеристик поверхностного слоя в ходе обработки.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методология *in situ* диагностики и импедансной спектроскопии процесса ТА

Основными контролируемыми параметрами в ходе процесса ТА являются плотность тока, напряжение, температура электролизера и длительность обработки. Плотность тока задается по программе, заданной в технологической карте согласно ГОСТу 9.305-84, в диапазоне 0,5–2,5 А/дм² [17]. Ток определяется площадью

анолируемых деталей. Температура стабилизируется на заданном уровне $-8\dots-5^\circ\text{C}$ [18]. Напряжение на электролизере определяется проводимостью оксидной пленки и растет с увеличением ее толщины. В качестве электролита используется водный раствор серной кислоты $300\text{--}380\text{ г/дм}^3$ [17].

На основе измеряемых в ходе обработки параметров можно предложить следующие методы диагностики толщины покрытия: 1) интегральный по плотности тока на основании закона Фарадея; 2) пороговый по значению напряжения на электролизере по закону Ома; 3) спектральный на основе анализа импеданса электролизера. Первые два метода традиционно используются для контроля процесса ТА [19], поэтому в данной работе основное внимание уделено третьему методу.

Разработанный метод *in situ* диагностики электрохимических и электролитно-плазменных процессов по импедансным спектрам [16, 20] основан на анализе изменяющихся во времени оценок комплексных частотных характеристик (КЧХ) сопротивления электролизера:

$$\hat{Z}(t, j\omega) = \frac{\hat{U}(t, j\omega)}{\hat{I}(t, j\omega)}, \quad (1)$$

где $\hat{I}(t, j\omega)$ и $\hat{U}(t, j\omega)$ – практически доступные оценки преобразования Фурье для сигналов тока $i(t)$ и напряжения $u(t)$ соответственно:

$$\begin{aligned} \hat{U}(t, j\omega) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{t-T/2}^{t+T/2} u(\tau) e^{-j\omega\tau} d\tau \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} a(\tau) u(\tau) e^{-j\omega\tau} d\tau, \end{aligned} \quad (2)$$

где $j = \sqrt{-1}$, ω – круговая частота, $a(t)$ – эффективное временное окно, ограниченное временем измерения T . Импульсopodobная взвешивающая функция окна $a(t)$ центрирована вокруг момента измерения t и не равна нулю в пределах $t = \pm T/2$.

Из большого разнообразия методов спектрального анализа для оценки частотных характеристик (ЧХ) процесса ТА был выбран прямой метод гармонического анализа, который предполагает приложение к системе тестового сигнала на каждой исследуемой частоте ω_k .

Выбранный подход требует логарифмической развертки тестового сигнала по частоте в исследуемом диапазоне от ω_1 до ω_2 со скоростью β :

$$\log(\omega) = \beta \left(t - \left(m - \frac{1}{2} \right) T \right), m = 1, 2, \dots, M. \quad (3)$$

В данной работе развертка частоты происходила ступенчато через интервалы времени $\Delta T_k = 1\text{--}2$ с для частот ω_k , периодически изме-

нявшихся от $\omega_1 = 15708\text{ с}^{-1}$ до $\omega_2 = 157\text{ с}^{-1}$ за $16,5$ с и последующей паузой 15 с (табл. 1).

Таблица 1. Параметры развертки частоты

k	ΔT_k , мс	f_k , Гц	ω_k , с^{-1}
1	2000	2500	15708
2	1000	1500	9425
3	1000	1000	6283
4	1000	650	4084
5	1000	400	2513
6	1000	250	1571
7	1500	150	943
8	2000	100	628
9	2000	65	408
10	2000	40	251
11	2000	25	157
12	15000	0	0

Далее выбранный подход подразумевает фильтрацию полученных сигналов через ряд из K полосовых фильтров с КЧХ $W_k(j\omega)$ и полосой пропускания, центрированной относительно каждой исследуемой частоты. Окончательная реконструкция ЧХ происходит для каждого момента времени измерения t_m (из общего множества M доступных отсчетов времени) и каждой частоты ω_k (из общего множества K доступных частот) следующим образом:

$$\begin{aligned} \hat{Z}(t_m, j\omega_k) &= \frac{\hat{U}(t_m, \omega_k)}{\hat{I}(t_m, \omega_k)} e^{j\hat{\phi}(t_m, \omega_k)}, \\ k &= 1, 2, \dots, K, m = 1, 2, \dots, M, \end{aligned} \quad (4)$$

где $\hat{I}(t_m, \omega_k)$ и $\hat{U}(t_m, \omega_k)$ – оценки действующих значений для отфильтрованных сигналов тока и напряжения соответственно, а $\hat{\phi}(t_m, \omega_k)$ – оценки сдвига фаз между отфильтрованными сигналами в момент времени t_m для частоты ω_k .

Для формирования импульсов был использован метод эквивалентных синусоид, основанный на допущении, заключающемся в использовании вместо эквивалентной синусоиды ее импульсной аппроксимации, полученной с помощью преобразования Уолша. Импульсный сигнал содержит две части: постоянное среднее напряжение U_0 и эквивалентную синусоиду с амплитудой U_1 и разверткой частоты ω_k по формуле (3):

$$u(t) = U_0 + U_1 \cdot \sin(\omega_k t). \quad (5)$$

В режиме малого сигнала среднее напряжение должно быть намного больше амплитуды эквивалентной синусоиды: $U_0 \gg U_1$. В результате импульсный сигнал в данном режиме формируется следующим образом:

$$u_{ss}(t) = U_0 + B_1 \cdot U_1 \cdot \text{sgn}(\sin(\omega_k t)), \quad (6)$$

где $\text{sgn}(\cdot)$ – сигнум-функция, а $B_1 = \pi/4$.

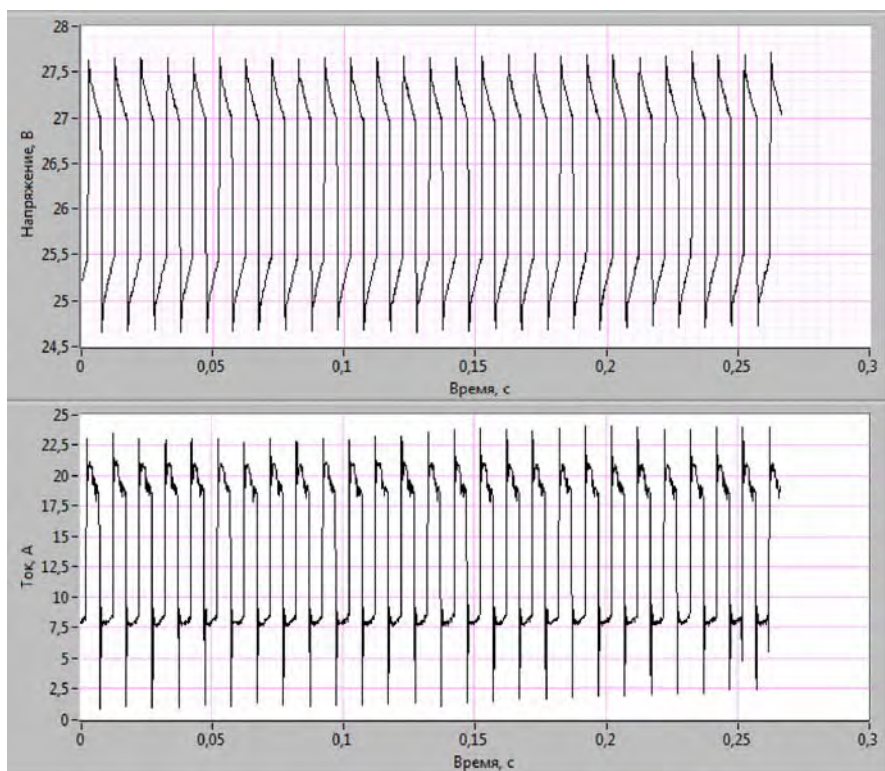


Рис. 1. Примеры импульсов тока и напряжения в автоматизированной установке ТА (частота диагностирующих импульсов $\omega_8 = 628 \text{ с}^{-1}$).

Для обеспечения требуемого отношения сигнал-шум значение U_1 должно быть больше величины шумов, вносимых в сигнал напряжения источниками питания. Поэтому для источника, используемого в установке ТА, амплитуда импульсов может быть снижена до $U_1 = (0,05-0,10) U_0$.

Сформированный импульсный сигнал загружается в генератор импульсного блока спектральной диагностики ИБСД-20 [21]. Примеры импульсов представлены на рис. 1 для $\omega_8 = 628 \text{ с}^{-1}$. Так как развертка частоты происходит ступенчато, то в каждом кадре системы сбора данных присутствует только одна частота ω_k , что уменьшает утечку спектра по сравнению с непрерывной разверткой частоты, использованной в работах [13, 16].

Система сбора данных должна обеспечивать частоту дискретизации $f_{s,k}$ в соответствии с теоремой В.А. Котельникова [22], причем для разрешения быстро возрастающих фронтов импульсов и возможных пиков должно выполняться условие:

$$f_{s,k} \gg \max\left(\frac{\omega_k}{\pi}\right). \quad (7)$$

Система должна сохранять два одновременных отрезка данных напряжения и тока с длительностью t_f каждые t_a секунд. В общем случае $t_a > t_f$, однако желательно, чтобы $t_a \rightarrow t_f$.

Данное условие ограничивается размером буфера памяти системы сбора данных:

$$S_b = t_f \cdot f_s \cdot s_{AD}, \quad (8)$$

где s_{AD} – разрядность выбранного аналого-цифрового преобразователя, а также способностью системы регистрировать поточные данные.

После сбора данных к ним был применен ряд цифровых фильтров для восстановления эквивалентных синусоид на каждой изучаемой частоте. Коэффициенты фильтров были получены методом Кайзера [16]. Для минимальных фазовых искажений применялся способ двойного прогона сигнала через фильтр. Действующие значения каждой эквивалентной синусоиды и сдвиг фаз рассчитывались по определению, модуль оценки КЧХ – по закону Ома.

Представленный метод позволяет проводить диагностику толщины покрытия процесса ТА с помощью эквивалентных электрических схем замещения по методикам электрохимической импедансной спектроскопии. Данный метод реализован в составе автоматизированной системы управления технологическим процессом твердого анодирования (АСУ ТП ТА), рассмотренной далее.

2.2. Автоматизированная установка твердого анодирования

Конструкция автоматизированной установки твердого анодирования детально описана в работе [23]. Установка объединяет в себе помещение оператора, в котором размещаются основные блоки установки, пульт управления в коррозионно-стойком исполнении и ванну-электролизер.

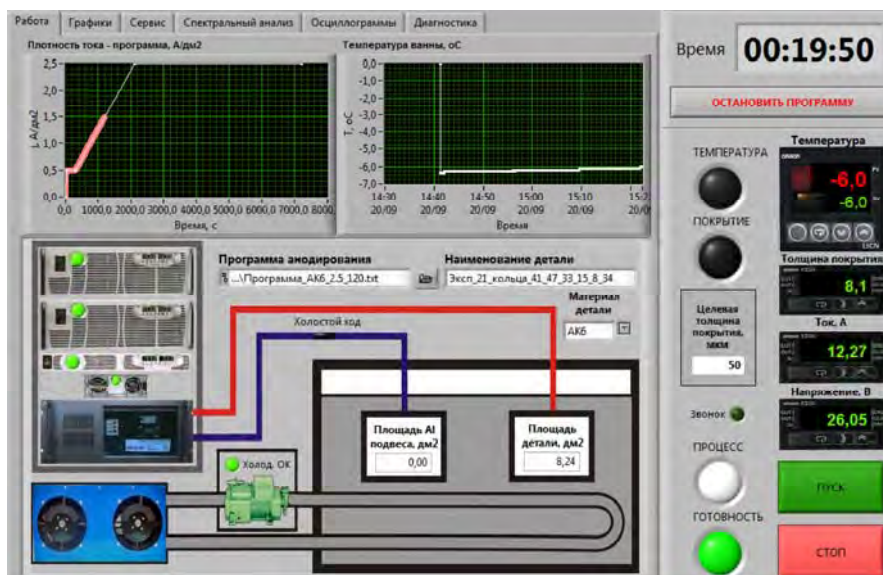


Рис. 2. Вид лицевой панели программы АСУ ТП ТА.

В помещении оператора расположено автоматизированное рабочее место, оснащенное управляющим компьютером, двумя программируемыми источниками питания мощностью 10 кВт для ванны-электролизера, соединенными параллельно, источником питания 2,4 кВт для импульсов диагностики, источником питания 24 В для пульта управления и импульсным блоком спектральной диагностики ИБСД-20.

Пульт управления расположен вблизи ванны и включает в себя: контроллеры-индикаторы температуры, тока, напряжения и толщины покрытия; кнопки запуска и останова; сигнализирующие световые индикаторы. Пульт позволяет оператору выполнять операции запуска и останова технологического процесса твердого анодирования. Пульт управления осуществляет:

- 1) цифровую индикацию тока, напряжения, температуры и толщины анодного покрытия;
- 2) измерение температуры электролита в ванне-электролизере;
- 3) передачу данных о температуре в электролизере и о пересечении пороговых уровней параметров процесса управляющему компьютеру;
- 4) передачу данных о пересечении пороговых уровней температуры электролита холодильному агрегату для включения и выключения системы охлаждения ванны-электролизера;
- 5) световую индикацию о состоянии установки твердого анодирования;
- 6) сигнализацию с помощью sireны и светового индикатора достижения целевой толщины анодного покрытия.

Программное обеспечение АСУ ТП ТА было разработано в среде графического программирования LabVIEW. Программа управления состоит из лицевой панели и блок-диаграммы, представляющей собой графический код программы. Лицевая панель разработанной программы отобра-

жает работу основных функциональных блоков автоматизированной установки (рис. 2). К ним относятся ванна-электролизер с холодильным агрегатом, пульт управления, автоматизированное рабочее место оператора. Также на лицевой панели расположены индикаторы, которые отображают в графическом виде зависимости тока, напряжения, толщины покрытия от времени $I = f(t)$, $U = f(t)$, $h = f(t)$, и график программного изменения плотности тока от времени.

Разработанное программное обеспечение позволяет оператору контролировать физические параметры, принимать необходимые решения и осуществлять действия по управлению процессом ТА.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлена типичная фотография поперечного шлифа алюминиевого сплава АК6 с анодным покрытием, полученным при плотности тока $2,5 \text{ A/dm}^2$. Металлографический анализ проводился на комплексе Thixomet с микроскопом Zeiss, микротвердомером Micromet и системой подготовки шлифов Buehler. Из рис. 3 видно, что оксидное покрытие – равномерное по толщине без видимых дефектов и ярко выраженной структуры соответствует требованиям предприятия-изготовителя.

На рис. 4 дан пример расчета спектров Бюде и Найквиста в процессе ТА программой АСУ ТП. Спектр Найквиста представляет собой годограф КЧХ и указывает на наличие в схеме замещения параллельной RC – цепи, изображаемой верхним полукругом и соответствующей паре «сопротивление покрытия – емкость покрытия», оказывающей влияние на КЧХ в области средних и высоких частот [24]. Кроме того, следует отметить

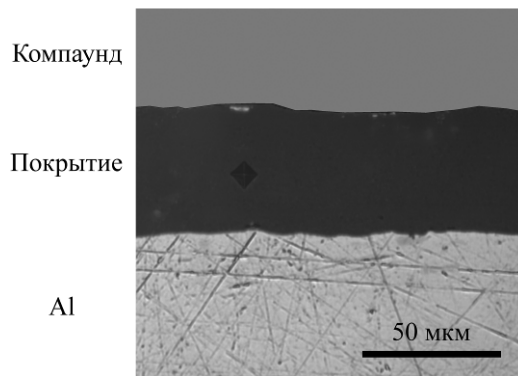


Рис. 3. Поперечный шлиф сплава АК6 с анодным покрытием, полученным при плотности тока 2,5 А/дм².

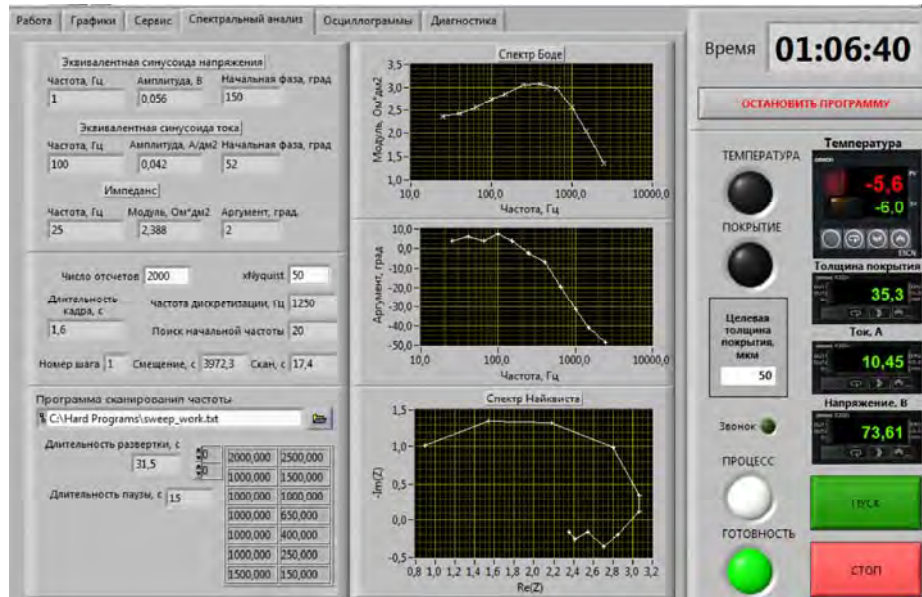


Рис. 4. Вид окна спектрального анализа программы АСУ ТП ТА.

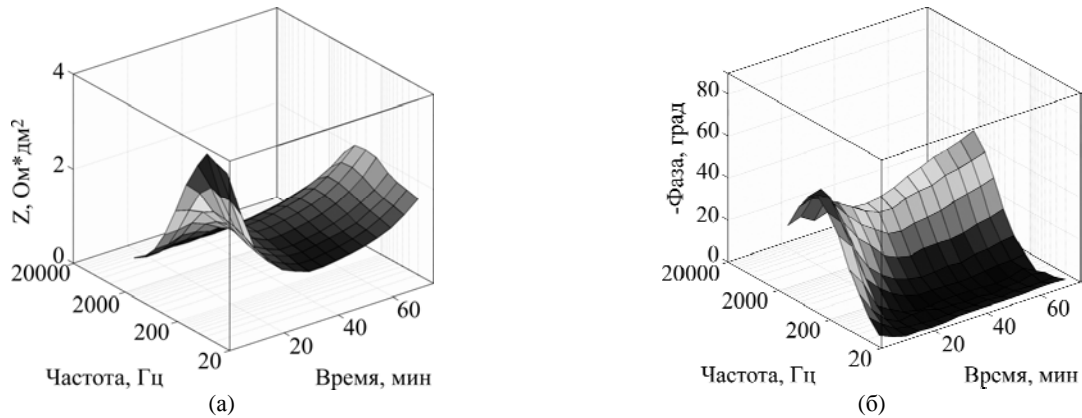


Рис. 5. Изменение оценок импедансных спектров в ходе твердого анодирования сплава АК6 при плотности тока 2,5 А/дм²: (а) – модуль; (б) – аргумент.

меньший по размеру полукруг в нижней полуплоскости, указывающий на наличие параллельной RL – цепи, влияющей на КЧХ в области низких частот и, по различным данным, отражающей процесс изменения концентрации адсорбированных промежуточных продуктов реакций или наличие отрицательной емкости, моделирующей процесс перераспределения зарядов [12].

Рассмотрим общий вид изменения оценок импедансных спектров во времени (рис. 5).

Модуль Z изменяется во времени по-разному в области низких и высоких частот. В области низких частот модуль Z сначала резко уменьшается с 3,0–3,5 до 1,0–1,5 Ом*дм² за 20–30 минут, затем начинает плавно повышаться. Аргумент остается отрицательным для большинства частот и уменьшается по абсолютному значению. Такое поведение может быть связано с влиянием формирования барьерного слоя, его перехода в пористый за счет диффузии алюминия от осно-

вания пор к стенкам под действием электропластического эффекта и дальнейшего роста пористого слоя [25]. В области высоких частот модуль и аргумент по абсолютной величине монотонно увеличиваются от 0,5 до 2,5 Ом·дм² и от 50 до 90 градусов соответственно, что можно связать с толщиной покрытия, так как указанные параметры сильно коррелированы. Как видно из табл. 2, коэффициенты парной корреляции толщины покрытия с количеством электричества достаточно высоки, что не противоречит закону Фарадея. Кроме того, корреляция толщины покрытия с модулем импеданса на частоте 1500 Гц ненамного слабее, следовательно, приведенные параметры процесса ТА могут быть использованы для диагностики толщины покрытия в ходе формирования покрытия.

Таблица 2. Коэффициенты парной корреляции толщины покрытия h с параметрами процесса ТА для различных сплавов

	АК6	Д16Т
Количество электричества (q)	0,926	0,970
Модуль импеданса на частоте 1500 Гц (Z_{1500})	0,897	0,794
Напряжение (U)	0,909	0,838

Сплайновая аппроксимация оценок импедансных спектров представлена на рис. 6. Аппроксимация проводилась таким образом, чтобы действительная Z' и мнимая Z'' части импеданса соответствовали линеаризованной системе, обладающей свойством причинности, что проверяется по соотношениям Крамерса-Кронига [26]:

$$Z'(\omega) - Z'(\infty) = \frac{1}{\pi} v.p. \int_{-\infty}^{\infty} \frac{Z''(\chi)}{\chi - \omega} d\chi, \quad (9)$$

где χ – переменная интегрирования, *v.p.* – взятие интеграла в смысле главного значения (по Коши).

Пример валидации оценок *in situ* импедансных спектров с помощью соотношения Крамерса-Кронига для твердого анодирования сплава АК6 приведен на рис. 7, где из значений мнимой части импеданса Z'' получена действительная Z' с достаточной точностью. Расхождение графиков объясняется заменой бесконечных интервалов интегрирования в (9) на конечные, $\pm 10^6$ Гц. Дальнейший анализ рис. 6 показывает, что импеданс процесса ТА можно достаточно точно описать последовательно-параллельной эквивалентной электрической схемой $R_1 + R_2 \parallel C + R_3 \parallel L$ (рис. 8).

Полученные спектры после сплайновой аппроксимации анализировались в программе *Zview (Scribner Associates, Inc.)*. В представленной на рис. 8 схеме элемент R_1 имеет физический

смысл сопротивления электролита. Так как в технологической установке в качестве электролита используется водный раствор серной кислоты с концентрацией 300–380 г/л, проводимость которого достаточно велика, сопротивление электролита R_1 не различимо на фоне шумов, поэтому при дальнейшем анализе было принято $R_1 = 0$.

На рис. 9 представлено изменение во времени параметров эквивалентной электрической схемы замещения процесса твердого анодирования сплава АК6 для пяти повторных экспериментов различной длительности. Значения сопротивления R_2 и индуктивности L ведут себя подобно модулю импеданса $|Z|$ на низких частотах: сначала падают, затем растут. Значение сопротивления R_3 монотонно возрастает и значительно коррелирует с ростом толщины покрытия h , а также со значением емкостного сопротивления $X_C = 1/(\omega C)$, увеличивающегося с уменьшением емкости при росте толщины покрытия h по оценочной формуле:

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 S}{h}, \quad (10)$$

где S – площадь поверхности, $\varepsilon\varepsilon_0$ – диэлектрическая проницаемость покрытия. В связи со значительной пористостью покрытия (диаметр пор порядка десятков-сотен нанометров [3]) оценка эффективной площади поверхности крайне затруднена, поэтому формула (10) оказывается непригодной для диагностики толщины покрытия в условиях производства.

На рис. 10 приведено изменение элементов схемы замещения во времени для твердого анодирования различных сплавов: АК6, АК7ч, Д16Т, из которого следует, что для всех рассматриваемых сплавов характер изменений общий.

Представленный выше анализ позволяет заключить, что по результатам *in situ* импедансной спектроскопии возможна оценка толщины покрытия по диагностической модели в ходе твердого анодирования.

Для работы автоматизированной установки ТА была разработана регрессионная модель, позволяющая оценивать толщину покрытия h по текущим значениям электрических параметров, таких как напряжение U , количество электричества q , а также по модулю импеданса на частоте 1500 Гц:

$$h = b_0 + b_1 \cdot U + b_2 \cdot q + b_3 \cdot Z_{1500}. \quad (11)$$

Коэффициенты модели рассчитаны методом наименьших квадратов для различных сплавов и встроены в программу АСУ ТП ТА.

На рис. 11 представлен график роста толщины покрытия в ходе процесса ТА. Сплошной линией показана толщина покрытия h , определяемая по

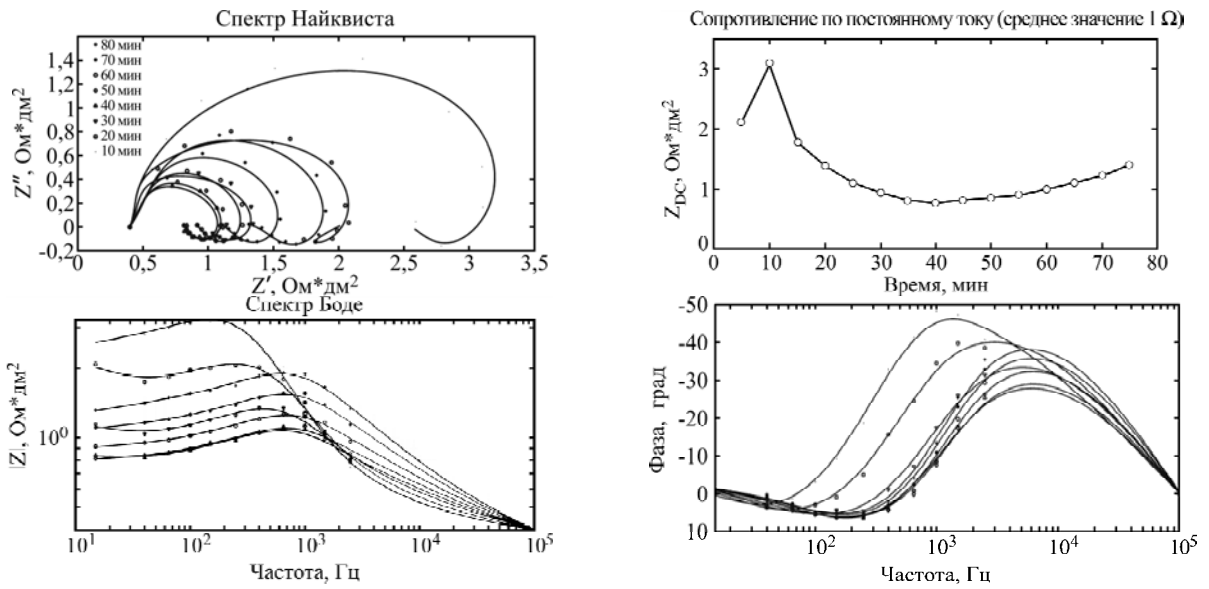


Рис. 6. Сплайновая аппроксимация оценок *in situ* импедансных спектров при твердом анодировании сплава АК6 при плотности тока 2,5 А/дм².

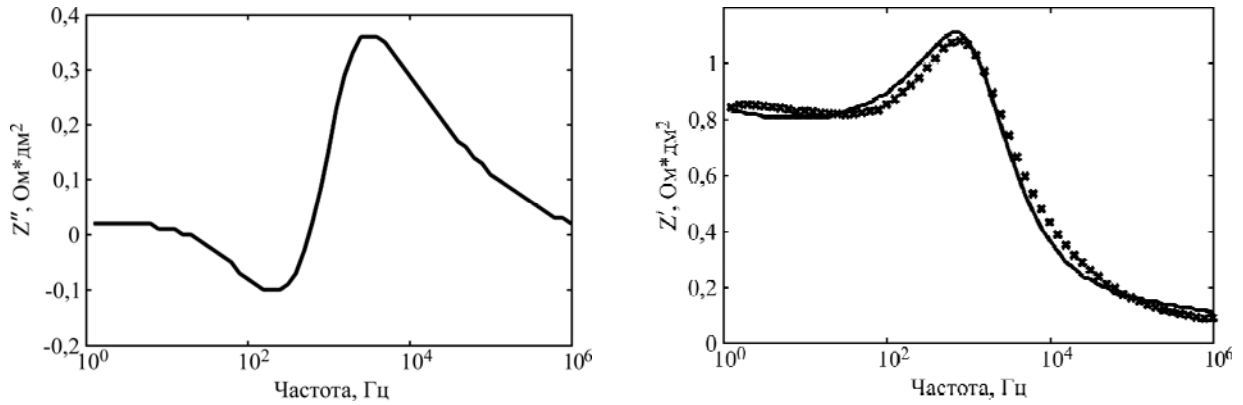


Рис. 7. Пример валидации оценок *in situ* импедансных спектров с помощью соотношения Крамера-Кронига для твердого анодирования сплава АК6 при плотности тока 2,5 А/дм² для времени $t_m = 40$ мин.

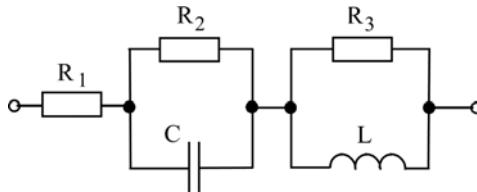


Рис. 8. Эквивалентная электрическая схема замещения процесса твердого анодирования как электрической нагрузки.

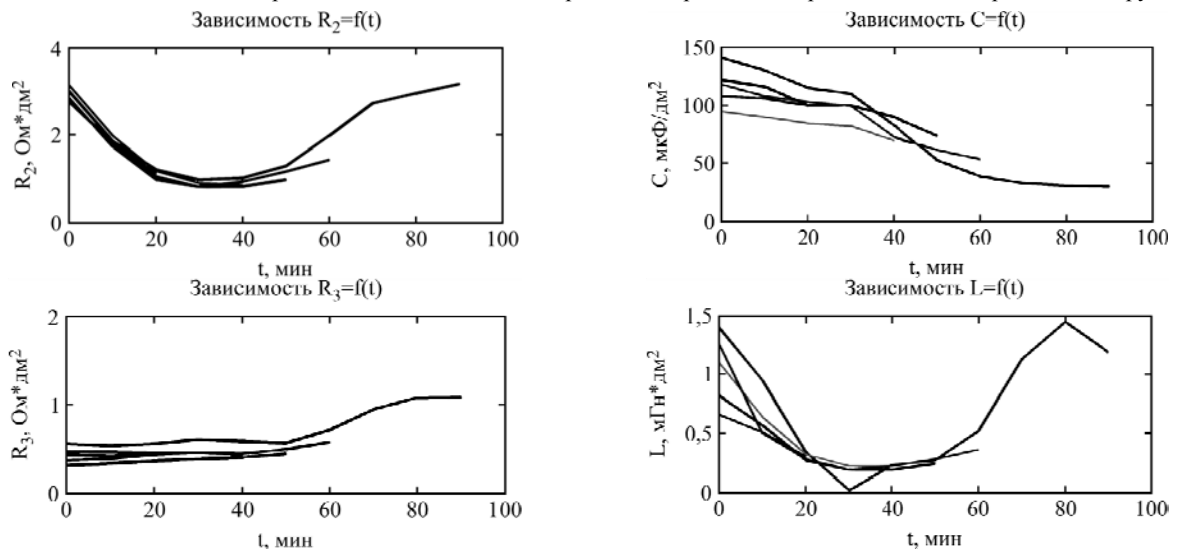


Рис. 9. Изменение параметров эквивалентной схемы замещения в ходе твердого анодирования сплава АК6 при плотности тока 2,5 А/дм².

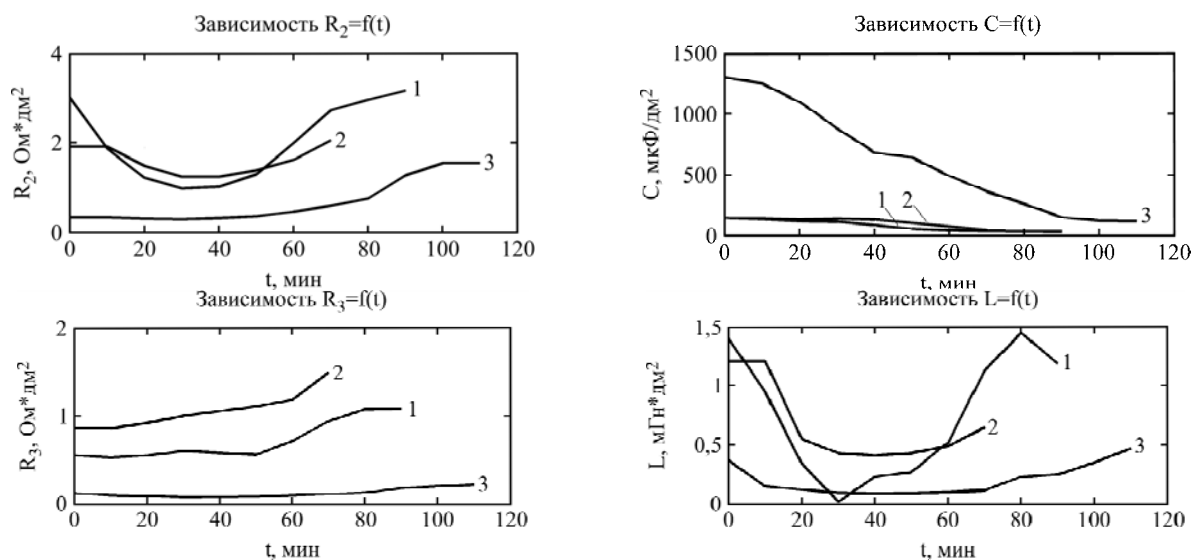


Рис. 10. Изменение параметров эквивалентной схемы замещения в ходе твердого анодирования сплавов: 1 – АК6; 2 – АК7с; 3 – Д16Т.

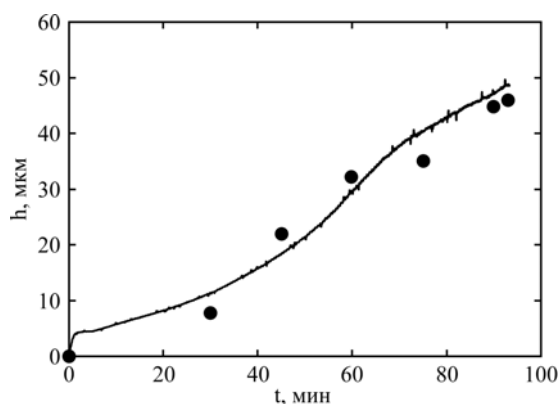


Рис. 11. Рост толщины покрытия в ходе твердого анодирования сплава АК6 при плотности тока $2,5 \text{ А/дм}^2$: ● – по металлографическим шлифам; линия – по диагностической модели.

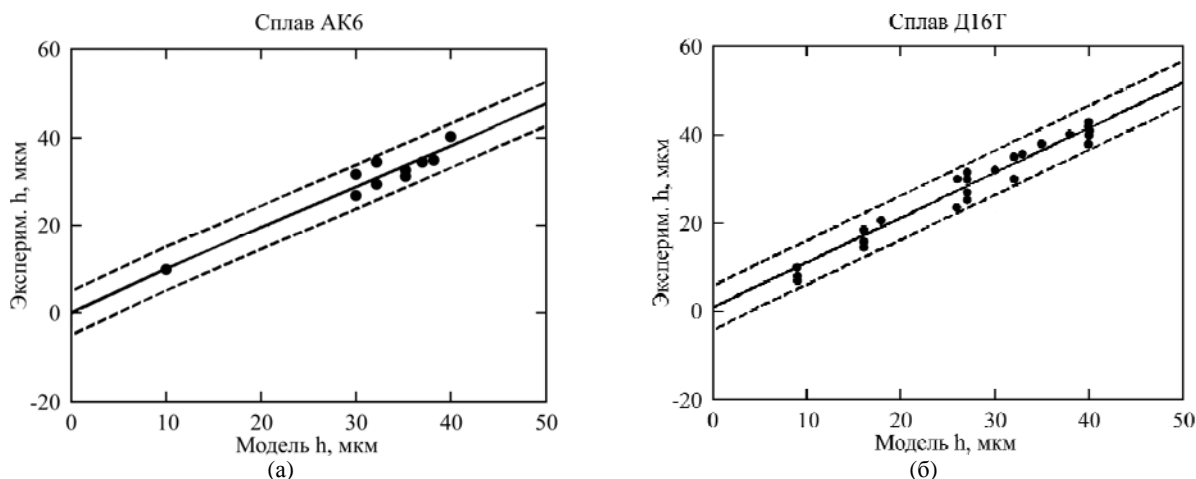


Рис. 12. Диаграммы рассеяния для экспериментальных замеров толщины покрытия и значений, полученных по диагностической модели для анодирования серийных деталей вертолетов из алюминиевых сплавов: (а) – АК6; (б) – Д16Т.

методу *in situ* диагностики в ходе обработки, а точками указана толщина покрытия, измеренная после анодирования по металлографическим шлифам. На рис. 12 показаны диаграммы рассеяния для экспериментальных замеров толщины покрытия и значений, полученных по диагностической модели для анодирования серийных деталей вертолетов из алюминиевых сплавов АК6 и Д16Т. Как видно из рис. 12, диагностированные

и экспериментальные значения толщины покрытия лежат в заданном коридоре точности диагностики ± 5 мкм, что подтверждает адекватность диагностической модели.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье рассмотрен метод *in situ* диагностики процесса твердого анодирования по импедансным спектрам, основанный на анализе оценок

изменяющихся во времени комплексных частотных характеристик сопротивления электролизера в ходе обработки. Представлены результаты аппроксимации оценок импедансных спектров, которые достаточно точно описываются последовательно-параллельной эквивалентной электрической схемой $R_1 + R_2 \parallel C + R_3 \parallel L$, характерной для многих электрохимических систем. Рассчитаны параметры эквивалентной схемы замещения и установлено, что характер их изменения имеет общий вид для различных алюминиевых сплавов. Установлена информативность импедансных спектров, а именно модуля импеданса на частоте 1500 Гц и параметров эквивалентной электрической схемы замещения процесса твердого анодирования, позволяющих идентифицировать толщину покрытия в ходе процесса. Результаты работы внедрены в производство деталей вертолетной техники на ОАО «Кумертауское авиационное производственное предприятие».

Авторы выражают благодарность Министерству образования и науки РФ (Грант Президента РФ для поддержки молодых российских ученых № МД-2870.2014.8) и ОАО «Кумертауское авиационное производственное предприятие» за финансовую поддержку исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- Starke E.A., Jr. Staley J.T. Application of Modern Aluminum Alloys to Aircraft. *Prog Aerospace Sci.* 1996, **32**(2-3), 131–172.
- Murphy M. Anodizing. *Metal finishing.* 1995, **93**(2), 30–31.
- Jani A.M. Md., Losic D., Voelcker N.H. Nanoporous Anodic Aluminium Oxide: Advances in Surface Engineering and Emerging Applications. *Prog Mater Sci.* 2013, **58**(5), 636–704.
- Томашов Н.Д., Тюкина М.Н., Заливалов Ф.П. Толстослойное анодирование алюминия и его сплавов. М.: Машиностроение, 1968. 156 с.
- Saenz de Miera M., Curioni M., Skeldon P., Thompson G.E. Modelling the Anodizing Behaviour of Aluminium Alloys in Sulphuric Acid Through Alloy Analogues. *Corros Sci.* 2008, **50**(12), 3410–3415.
- Коленчин Н.Ф. Перспективы применения вращающегося многоигольчатого катода при анодировании алюминиевого сплава Д16Т. *Фундаментальные исследования.* 2013, (10–11), 2422–2426.
- Li X., Nie X., Wang L., Northwood D.O. Corrosion Protection Properties of Anodic Oxide Coatings on an Al–Si Alloy. *Surf Coat Tech.* 2005, **200**(5–6), 1994–2000.
- Rajasekaran B., Sundara Raman S.G., Rama Krishna L., Joshi S.V., Sundararajan G. Influence of Microarc Oxidation and Hard Anodizing on Plain Fatigue and Fretting Fatigue Behaviour of Al–Mg–Si Alloy. *Surf Coat Tech.* 2008, **202**(8), 1462–1469.
- Huang Y., Shih H., Huang H., Daugherty J., Wub S., Ramanathan S., Chang C., Mansfeld F. Evaluation of the Corrosion Resistance of Anodized Aluminum 6061 using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). *Corros Sci.* 2008, **50**(12), 3569–3575.
- Zhao X., Zuo Y., Zhao J., Xiong J., Tang Y. A Study on the Self-sealing Process of Anodic Films on Aluminum by EIS. *Surf Coat Tech.* 2006, **200**(24), 6846–6853.
- Kus E., Mansfeld F. An Evaluation of the Electrochemical Frequency Modulation (EFM) Technique. *Corros Sci.* 2006, **48**(4), 965–979.
- Curioni M., Koroleva E.V., Skeldon P., Thompson G.E. Flow Modulated Ionic Migration during Porous Oxide Growth on Aluminium. *Electrochim Acta.* 2010, **55**(23), 7044–7049.
- Parfenov E.V., Yerokhin A.L., Matthews A. Impedance Spectroscopy Characterization of PEO Process and Coatings on Aluminium. *Thin Solid Films.* 2007, **516**(2–4), 428–432.
- Chesterfield L. Changing the Properties of the Anodic Coat by Changing Process Variables. *Aluminium International Today.* 2004, **16**(3), 35.
- Poeton Opens New High-capacity Automatic Hard Anodizing Line. *Aluminium International Today.* 2003, **15**(4), 56–57.
- Parfenov E.V., Yerokhin A. Methodology of Data Acquisition and Signal Processing for Frequency Response Evaluation during Plasma Electrolytic Surface Treatments. In *Process Control: Problems, Techniques and Applications.* Ed. Werther S.P. New York: Nova Publishers, 2012, 63–96.
- ГОСТ 9.305-84. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий.
- Schneider M., Lammel C., Heubner C., Michaelis A. In-situ Temperature Measurement on the Metal/Oxide/Electrolyte Interface during the Anodizing of Aluminium. *Mater Corros.* 2013, **64**(1), 60–68.
- Fratila-Apachitei L.E., Duszczyc J., Katgerman L. AlSi(Cu) Anodic Oxide Layers Formed in H₂SO₄ at Low Temperature using Different Current Waveforms. *Surf Coat Tech.* 2003, **165**(1), 232–240.
- Парфенов Е.В., Ерохин А.Л., Невьянцева Р.Р., Мукаева В.Р., Горбатков М.В. Управление электролитно-плазменными и электрохимическими технологическими процессами на основе контроля состояния объекта методом импедансной спектроскопии. *Труды XII Всероссийского совещания по проблемам управления «ВСПУ-2014».* Москва, Институт проблем управления им. В.А. Трапезникова РАН. 2014, С. 4348–4359.
- Горбатков М.В., Парфенов Е.В., Мукаева В.Р., Ерохин А.Л. Импульсный блок спектральной диагностики электролитно-плазменных и электрохимических процессов. *Материалы международной объединенной конференции (V конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», IV конференции «Электрохимические и электролитно-плаз-*

- менные методы модификации металлических поверхностей»). Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново. 2013, с. 95.
22. Котельников В.А. О пропускной способности «эфира» и проволоки в электросвязи. *Успехи физических наук*. 2006, (7), 762–770.
23. Парфенов Е.В., Фаткуллин А.Р., Лазарев Д.М., Шевчук И.Ю., Даутов А.И. Автоматизированная технологическая установка твердого анодирования деталей вертолетов с диагностикой толщины покрытия. *Вестник УГАТУ*. 2014, **18**(3), 73–79.
24. Стойнов Э.Б., Графов Б.М., Саввова-Стойнова Б.С., Елкин В.В. *Электрохимический импеданс*. М.: Наука, 1991. 336 с.
25. Garcia-Vergara S.J., Skeldon P., Thompson G.E., Habazaki H. A Flow Model of Porous Anodic Film Growth on Aluminium. *Electrochimica Acta*. 2006, **52**(2), 681–687.
26. Barsoukov E., Macdonald J.R. *Impedance Spectroscopy. Theory, experiment, and applications*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. 606 p.

Поступила 06.11.14

После доработки 22.01.15

Summary

This article discusses an *in situ* method for the diagnostics of the hard anodizing process based on the impedance spectroscopy, which allows for the estimation of the coating thickness during treatment. The experimental results are given for the hard anodizing of aluminum alloys used in the aircraft industry. Parameters of an equivalent circuit of the electrolyzer were specified and the regularities of their evolution were established. A diagnostic model was proposed and its efficiency was demonstrated for an industrial serial production.

Keywords: hard anodizing, impedance spectroscopy, coating thickness, aluminum alloy, diagnostics.