

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-7-34-44>

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ АНОДНЫХ ПОКРЫТИЙ ЧЕРНОГО ЦВЕТА НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ АМг5

© Наталья Михайловна Яковлева\*, Александр Николаевич Кокатев,  
Кирилл Игоревич Оськин, Кристина Вячеславовна Степанова,  
Алиса Михайловна Шульга

Петрозаводский государственный университет, Россия, 185910, Республика Карелия, г. Петрозаводск, просп. Ленина, д. 33; \*e-mail: [nmyakov@petrsu.ru](mailto:nmyakov@petrsu.ru), [nmyakov@gmail.com](mailto:nmyakov@gmail.com)

*Статья поступила 14 декабря 2022 г. Поступила после доработки 3 февраля 2023 г.  
Принята к публикации 20 апреля 2023 г.*

Широко используемое нанокompозитное покрытие представляет собой пористый анодный оксид алюминия, окрашенный осажденными в поры частицами металлов или их соединений. Внедрение в поры рассеивающих свет частиц наноразмерного диаметра меняет оптические свойства анодного оксида, а иммобилизация наночастиц металла в порах обеспечивает их устойчивость к коррозии. В работе представлены результаты исследования защитно-декоративных покрытий черного цвета на поверхности алюминиевого сплава АМг5. Морфологию поверхности образцов анализировали с помощью атомной силовой микроскопии, электрофизические свойства — методом электрохимической импедансной спектроскопии. Выполнено изучение кинетики роста анодного покрытия, определены оптимальные условия формирования на поверхности сплава регулярно пористого оксидного покрытия толщиной 10 – 12 мкм с диаметром регулярных пор  $15 \pm 5$  нм. Показано, что последующее электрохимическое окрашивание в течение 15 мин дает возможность получить черный цвет покрытий за счет осаждения в поры наночастиц Cu и/или CuO. Моделирование электрических эквивалентных схем позволило выделить и рассчитать электрические параметры, отвечающие различным слоям, выявить их закономерные изменения после окрашивания и гидротермальной обработки. Установлена высокая коррозионная стойкость электрохимически окрашенных анодированных образцов сплава, подвергнутых гидротермальной обработке. Полученные результаты могут быть использованы при применении защитно-декоративных анодных покрытий для изготовления, например, панелей солнечных батарей благодаря высокому поглощению и низкой отражательной способности черного покрытия.

**Ключевые слова:** анодирование алюминиевого сплава; защитно-декоративные покрытия; атомная силовая микроскопия; электрохимическая импедансная спектроскопия; электрохимическое окрашивание; гидротермальная обработка; эквивалентная электрическая схема; моделирование.

## STUDY OF BLACK PROTECTIVE-DECORATIVE NANOCOMPOSITE ANODIC COATINGS ON THE SURFACE OF AMg5 ALUMINUM ALLOY

© Natalia M. Yakovleva\*, Alexander N. Kokatev, Kirill I. Oskin,  
Kristina V. Stepanova, Alisa M. Shulga

Petrozavodsk State University, 33, prosp. Lenina, Petrozavodsk, 185910, Russia;  
\*e-mail: [nmyakov@petrsu.ru](mailto:nmyakov@petrsu.ru), [nmyakov@gmail.com](mailto:nmyakov@gmail.com)

*Received December 14, 2022. Revised February 3, 2023. Accepted April 20, 2023.*

A widely used nanocomposite coating is a porous anodic alumina colored by particles of metals or their compounds deposited into the pores. The insertion of light-scattering nanosized particles into the pores changes the optical properties of the anodic oxide, whereas the immobilization of metal nanoparticles in pores ensures their corrosion resistance. We present the results of studying black protective and decorative coatings on the surface of AMg5 aluminum alloy. The surface morphology of the samples was analyzed using atomic force microscopy, and the electrophysical properties were monitored by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The growth kinetics of the anodic coating has been studied, and optimal conditions for the formation of a regularly porous oxide coating 10 – 12  $\mu\text{m}$  thick with a regular pore diameter of  $15 \pm 5$  nm on the alloy surface were determined. It is shown that subsequent electrochemical coloring

for 15 min makes it possible to obtain a black color of the coatings due to the deposition of Cu and/or CuO nanoparticles into the pores. Simulation of electrical equivalent circuits makes it possible to separate and calculate the electrical parameters corresponding to different layers and elucidate their regular changes after coloring and hydrothermal treatment. The high corrosion resistance of electrochemically colored anodized alloy samples subjected to hydrothermal treatment has been revealed. The results obtained can be used in the application of protective and decorative anodic coatings for the manufacture, for example, of solar panels due to the high absorption and low reflectivity of black coatings.

**Keywords:** anodizing of aluminum alloy; protective and decorative coatings; atomic force microscopy; electrochemical impedance spectroscopy; electrochemical coloring; hydrothermal processing; equivalent electrical circuit; modeling.

## Введение

Электрохимическое анодирование алюминия и некоторых его сплавов — простой и надежный метод получения самоорганизованных пористых оксидных покрытий [1–3]. Такие покрытия можно дополнительно модифицировать путем осаждения в поры различных металлов (Cu, Ni, Sn, Pb, Fe и др.) или их соединений. Внедрение частиц металлов в самоорганизованную матрицу пористого анодного оксида алюминия признано базовым подходом для формирования устойчивых и функциональных нанокомпозитных покрытий. По сути речь идет о получении нанокомпозитных покрытий, в которых активный компонент (например, наночастицы серебра) заключен в химически инертную по отношению к нему матрицу (пористый оксид алюминия), предотвращающую агрегацию частиц и защищающую их от внешних воздействий.

Существующие технологии создания защитно-декоративных покрытий на алюминии или его сплавах, как правило, предусматривают предварительное формирование анодного оксидного слоя пористого типа с последующим адсорбирующим окрашиванием в органических красителях или электрохимическим окрашиванием (ЭХО) в растворах минеральных солей [4]. При этом частицы металлов или их соединений внедряются в поры пористого анодного оксидного покрытия (АОП) (при адсорбционном окрашивании они располагаются в порах вблизи их выхода, а при ЭХО — сначала оседают на дно пор, а затем постепенно их заполняют).

Анодирование в водном растворе серной кислоты постоянным током — универсальный способ обработки алюминия и алюминиевых сплавов, позволяющий получить покрытия, обладающие высокими защитно-декоративными свойствами. Внешний вид, структура и свойства оксидных покрытий зависят от чистоты алюминия, состава сплава, электролита, а также от метода подготовки поверхности до анодирования и дополнительной обработки покрытия [4, 5]. Свойства оксидных покрытий, полученных на различных сплавах, отличаются электрофизическими характеристиками и коррозионной стой-

костью в агрессивных средах [4–6]. При равных толщинах оксидов более высокими коррозионно-защитными свойствами обладают пленки, образованные на алюминии и его гомогенных сплавах с магнием.

Анодированные детали могут окрашиваться в различные тона и цвета как в ходе самого процесса анодирования, так и после него. ЭХО анодированного алюминия заключается в катодной поляризации или воздействии переменным током в электролитах, содержащих соли металлов. Цвет зависит от состава электролита. С помощью ЭХО можно получить оттенки от светло-вишневого до черного (например, в растворе  $\text{CuSO}_4 + \text{MgSO}_4$ ) или оттенки желтого (в растворе  $\text{KMnO}_4$ ) [6]. При этом светостойкость цветных покрытий на алюминии и ряде его сплавов, полученных ЭХО, максимальна по сравнению с другими методами [4].

Алюминиевые сплавы с защитно-декоративным анодным покрытием черного цвета активно используют для изготовления, например, селективных панелей солнечных батарей (солнечных водонагревателей и опреснителей) благодаря высокому поглощению и низкой отражательной способности [7–11]. Алюмооксидные покрытия, сформированные на технически чистом алюминии (99,5 % Al) в сернокислом электролите и электрохимически окрашенные в черный цвет в электролите, содержащем  $\text{CuSO}_4$ , имеют коэффициент интегрального поглощения в диапазоне длин волн  $\lambda = 350 - 2200$  нм, близкий к 85 % [8, 9]. С помощью энергодисперсионного рентгеновского анализа было установлено, что элементный состав окрашенного в черный цвет в растворе  $\text{CuSO}_4$  пористого АОП на алюминии содержит O, Al, S и Cu [8]. Вероятно, черный цвет анодной пленки обеспечивается медью, осажденной в поры окрашенной пленки. Однако если принять во внимание механизм ЭХО пористого анодного оксида алюминия [12, 13], то можно предположить, что процесс осаждения меди сопровождается ее окислением. Кроме того, черный цвет покрытий, электрохимически окрашенных в растворах на основе  $\text{CuSO}_4$ , может свидетельствовать о присутствии оксида двухвалентной меди

CuO. Оценка количества меди, внедренной в поры при окрашивании в растворе на основе сульфата меди, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой показала, что количество осажденной в порах меди пропорционально времени окрашивания [9]. Так, для АОП толщиной около 20 мкм, сформированного в 15 %-й  $H_2SO_4$  при плотности тока  $j_a = 15 \text{ мА/см}^2$ , за 10 мин окрашивания масса осажденной в порах меди на единицу площади поверхности составила  $m_{Cu} \approx 300 \text{ мкг/см}^2$ .

Для получения черного цвета анодированных в сернокислом электролите покрытий на алюминиевых сплавах толщина оксидного слоя должна быть не менее 10 мкм [5, 6]. Однако толщина оксида, требуемая для окрашивания, меняется в зависимости от марки сплава. Поэтому для удовлетворительного окрашивания оксидного покрытия необходимо экспериментально подбирать толщину АОП для каждого алюминиевого сплава. Для повышения защитных свойств АОП на алюминии и его сплавах используют обработку анодированного или анодированного и окрашенного изделия в горячей воде (гидротермальную обработку), которую часто называют «наполнением» [14, 15]. Такая дополнительная обработка вызывает заполнение или закупорку пор, что способствует улучшению антикоррозионных свойств пористых пленок.

Электрофизические свойства окрашенных покрытий и коррозионную стойкость АОП на алюминии можно исследовать методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) [16 – 22]. Использование ЭИС дает возможность выделить и рассчитать электрические параметры, соответствующие различным слоям оксидной пленки [16, 19]. Данные импедансных спектров, интерпретируемые с помощью эквивалентных электрических схем (ЭЭС), позволяют найти значения элементов, количественно характеризующих свойства границы раздела электрод — электролит. Процессы же, протекающие на поверхности металлических электродов, во многом обусловлены строением поверхностного слоя [16]. Таким образом, ЭИС — метод неразрушающего контроля — позволяет следить за изменениями электрофизических свойств АОП на поверхности алюминиевого сплава на разных стадиях получения окрашенных композитных покрытий.

Цель работы — исследование особенностей формирования, морфологии и электрофизических свойств защитно-декоративных анодных покрытий черного цвета на поверхности деформируемого алюминиевого сплава АМг5.

## Материалы, методика, оборудование

Исследовали образцы деформируемого сплава АМг5. Химический состав сплава (ГОСТ 4784–97), % масс.: Al — 91,9 – 94,68; Mg — 4,8 – 5,8; Mn — 0,5 – 0,8; Fe — <0,5; Si — <0,5; Zn — <0,2; Cu — <0,1. Размер образцов —  $40 \times 20 \times 5 \text{ мм}$ , площадь анодируемой поверхности —  $8 \text{ см}^2$ .

Перед анодированием образцы механически полировали, химически очищали в 3 %-м растворе NaOH при температуре  $T \approx 40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Затем образцы тщательно промывали проточной водопроводной водой и ополаскивали дистиллированной водой. Анодирование осуществляли при комнатной температуре в 15 %-м водном растворе  $H_2SO_4$  в гальваностатическом режиме (т.е. при постоянной плотности тока  $j_a = 20 \text{ мА/см}^2$  на ячейке) в течение 40 мин.

В процессе роста АОП зависимость напряжения от времени  $U_a(t)$  регистрировали с помощью электронного самописца «ЭРБИИ-7115», связанного с компьютером.

Электрохимическое окрашивание в черный цвет анодированных образцов сплава АМг5 проводили в растворе 2 %  $CuSO_4 + 2 \text{ % } MgSO_4 + 0,6 \text{ % } H_2SO_4$  при переменном напряжении  $U \approx 10 - 12 \text{ В}$  в течение 15 мин с последующей тщательной промывкой. В качестве электродов в ванне окрашивания комнатной температуры использовали графитовые пластины. После ЭХО осуществляли гидротермальную обработку (ГТО) (наполнение) окрашенных изделий кипячением в дистиллированной воде в течение 30 мин. Наполнение приводит к закреплению окрашивающих пигментов в порах оксида, увеличению свето- и коррозионной стойкости пленок [5, 18].

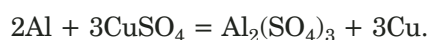
Электрофизические свойства образцов изучали с использованием метода ЭИС. Электрофизические параметры определяли в водном растворе 5 г/л  $C_4H_6O_6 + 15 \text{ г/л } H_3BO_3$  с помощью измерителя иммитанса «Е7-20» в диапазоне частот от 25 Гц до 100 кГц [22]. Регистрировали частотные зависимости емкости  $C$ , сопротивления  $R$ , модуля импеданса  $|Z|$  и фазового угла  $\varphi$ . По зависимостям  $|Z|(f)$  и  $\varphi(f)$  оценивали характеристики, коррелирующие с морфологией поверхностного слоя оксидной пленки. По результатам измерений рассчитывали вещественную ( $Z'$ ) и мнимую ( $Z''$ ) части импеданса, необходимые для построения диаграммы Найквиста  $Z''(Z')$  и моделирования ЭЭС. Анализ и моделирование импедансных спектров осуществляли с помощью программы EIS Spectrum Analyzer [23], в которой был реализован подбор ЭЭС с определением значений составляющих элементов для разных стадий получения защитно-декоративных покрытий.

Морфологию поверхности образцов анализировали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью сканирующего зондового микроскопа «Солвер некст» (Россия). Использовали высокоразрешающие алмазоподобные кантилеверы NSG10 DLC (длина — 135 мкм, резонансная частота — 190 – 325 кГц, радиус кривизны иглы — 1 нм). Измерения выполняли в режиме полуконтактной микроскопии на воздухе. Размер области сканирования менялся в диапазоне от 1 до 100 мкм<sup>2</sup>, сканировали 2 – 4 участка поверхности.

Первичную обработку и количественный анализ АСМ-изображений поверхности АОП проводили с помощью модуля обработки изображений Image Analysis P9 [24, 25]. В результате определяли линейные размеры объектов изображения, строили 3D-изображения участков поверхности. Параметры шероховатости рассчитывали с помощью процедуры Roughness 3D (ISO 25178) [26]. В Roughness 3D рассчитываются так называемые S- или 3D-параметры, характеризующие структуру поверхности с учетом того, что она располагается в трехмерном пространстве и описывается функцией двух переменных ( $Z(x, y)$ ), определенной в некоторой области в плоскости XY.

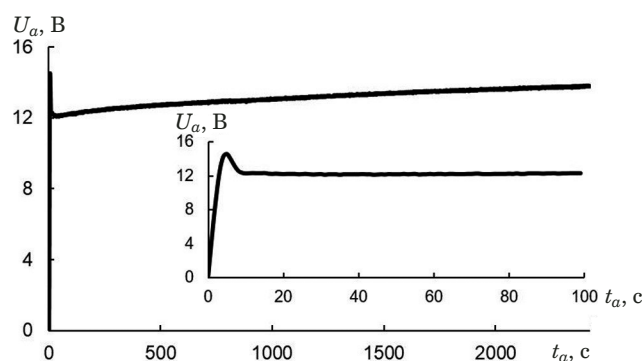
Толщину сформированных анодных покрытий оценивали рентгенографическим методом по степени ослабления интенсивностей брэгговских максимумов металлической подложки после нанесения покрытия. Для этого измеряли интегральную интенсивность дифракционных максимумов (111) или (311) до и после анодирования образцов.

Для оценки коррозионной стойкости покрытий на сплаве АМг5 применяли метод выдержки образцов при комнатной температуре в испытательном растворе в течение определенного времени (ГОСТ 9.031–74). Коррозионная среда представляла собой 4 – 5 %-й водный раствор NaCl в дистиллированной воде с добавлением нескольких капель 2 %-го водного раствора CuSO<sub>4</sub>. Отметим, что при выдержке в коррозионном растворе, содержащем ионы хлора, на слабых участках происходит растворение оксидного покрытия, а за счет добавления в испытательную среду раствора CuSO<sub>4</sub> протекает реакция осаждения меди на дефектных участках:



Это позволяет визуализировать характер разрушения поверхности.

После коррозионного испытания образцы тщательно промывали сначала в проточной воде, затем в дистиллированной. Продолжительность испытаний составляла 1, 3 и 9 ч. Для испытания использовали анодированные и окрашенные об-



**Рис. 1.** Зависимость  $U_a(t_a)$ , регистрируемая при анодировании образцов сплава АМг5 (на вставке — начальный участок зависимости)

**Fig. 1.**  $U_a(t_a)$  dependence recorded during anodizing of AMg5 alloy samples (insert: the initial section of the dependency)

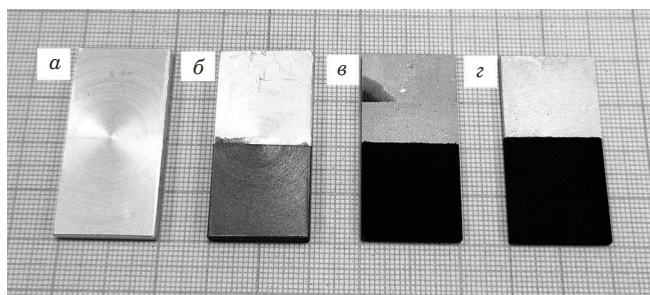
разцы после дополнительной процедуры наполнения. Состояние поверхности образцов до и после тестирования анализировали с помощью цифрового оптического стереомикроскопа Motiс SMZ-168, позволявшего получать фотографии объектов, определять размерные параметры участков выделившейся меди или других дефектов. По результатам коррозионных испытаний рассчитывали степень поражения поверхности  $G$ , определяемую как отношение площади поверхности образца, занятой дефектами, на которых осаждалась медь, ко всей площади поверхности.

## Обсуждение результатов

Ход зависимостей напряжения от времени анодирования,  $U_a(t_a)$ , зарегистрированных в процессе анодирования серии образцов сплава АМг5 в электролите 15 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $j_a = 20$  мА/см<sup>2</sup>, продолжительность — 40 мин) при комнатной температуре (рис. 1), типичен для роста регулярно пористого оксида алюминия и соответствует наблюдаемому при анодировании сплавов алюминия с небольшой концентрацией легирующих компонентов [2]. На зависимостях  $U_a(t_a)$  выделяются участки, соответствующие различным стадиям формирования самоорганизованной пористой пленки оксида алюминия: образованию барьерного слоя, зарождению пор, развитию и стационарному росту пористого слоя.

Заметим, что для всей серии анодированных при данных условиях образцов зависимости  $U_a(t_a)$  хорошо соответствуют друг другу и характеризуются средней величиной стационарного напряжения  $\langle U_a^{\text{стац}} \rangle = 10 \pm 2$  В. К концу процесса наблюдается незначительное увеличение напряжения на несколько вольт, что характерно для анодирования сплавов.

При оценке толщины АОП получили, что при использованных условиях анодирования толщину



**Рис. 2.** Образцы сплава АМг5 до (а) и после анодирования (б), анодирования + ЭХО (в), анодирования + ЭХО + ГТО (г)

**Fig. 2.** AMg5 alloy samples before (a) and after anodizing (b), anodizing + EC (c), anodizing + EC + HTT (d)

на пористого оксидного покрытия составляет  $\delta \approx 10 - 12$  мкм. Это позволяет считать выбранные условия анодирования сплава оптимальными для последующего окрашивания в черный цвет [6]. Из оценки размерных параметров пористого АОП по величине роста стационарного напряжения следует, что в результате анодирования образцов на поверхности сплава формируется АОП с порами диаметром  $d_p \sim 10 - 15$  нм.

Электрохимическое окрашивание в растворе 2 %  $\text{CuSO}_4 + 2$  %  $\text{MgSO}_4 + 0,6$  %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (напряжение переменного тока  $U \approx 10 - 12$  В, продолжительность — 15 мин) анодированных образцов сплава дало возможность получить удовлетворительный черный цвет покрытий (рис. 2).

Морфологию поверхности образцов исследовали на всех стадиях получения окрашенных нанокompозитных покрытий: до и после анодирования при оптимальных условиях, после ЭХО анодированных образцов, а также после завершающей стадии ГТО окрашенных образцов. Были получены также АСМ-изображения поверхности анодированных образцов, подвергнутых ГТО.

На рис. 3 приведены АСМ-изображения поверхности образцов сплава АМг5 и соответствующие 3D-изображения. Видно, что для поверхности анодированных образцов (см. рис. 3, а, б) характерен регулярно пористый рельеф, свидетельствующий о формировании самоорганизованного АОП с открытыми порами со средним эффективным диаметром  $\langle d_p \rangle = 15 \pm 5$  нм.

После окрашивания (см. рис. 3, в, г) отмечается некоторое сглаживание поверхностного рельефа, однако наноструктурированность поверхности сохраняется. Можно предположить, что характер изменения рельефа соответствует незначительной гидратации АОП, происходящей в катодный полупериод ЭХО [20].

После ГТО предварительно окрашенных анодированных образцов имеет место заметное изменение рельефа поверхности: появляются изо-

гнутые образования сечением  $90 - 100$  нм и длиной до  $600$  нм (см. рис. 3, д, е), наблюдается увеличение высоты рельефа до  $200$  нм по сравнению с таковым для анодированных ( $\sim 40$  нм) и дополнительно окрашенных ( $\sim 20$  нм) образцов.

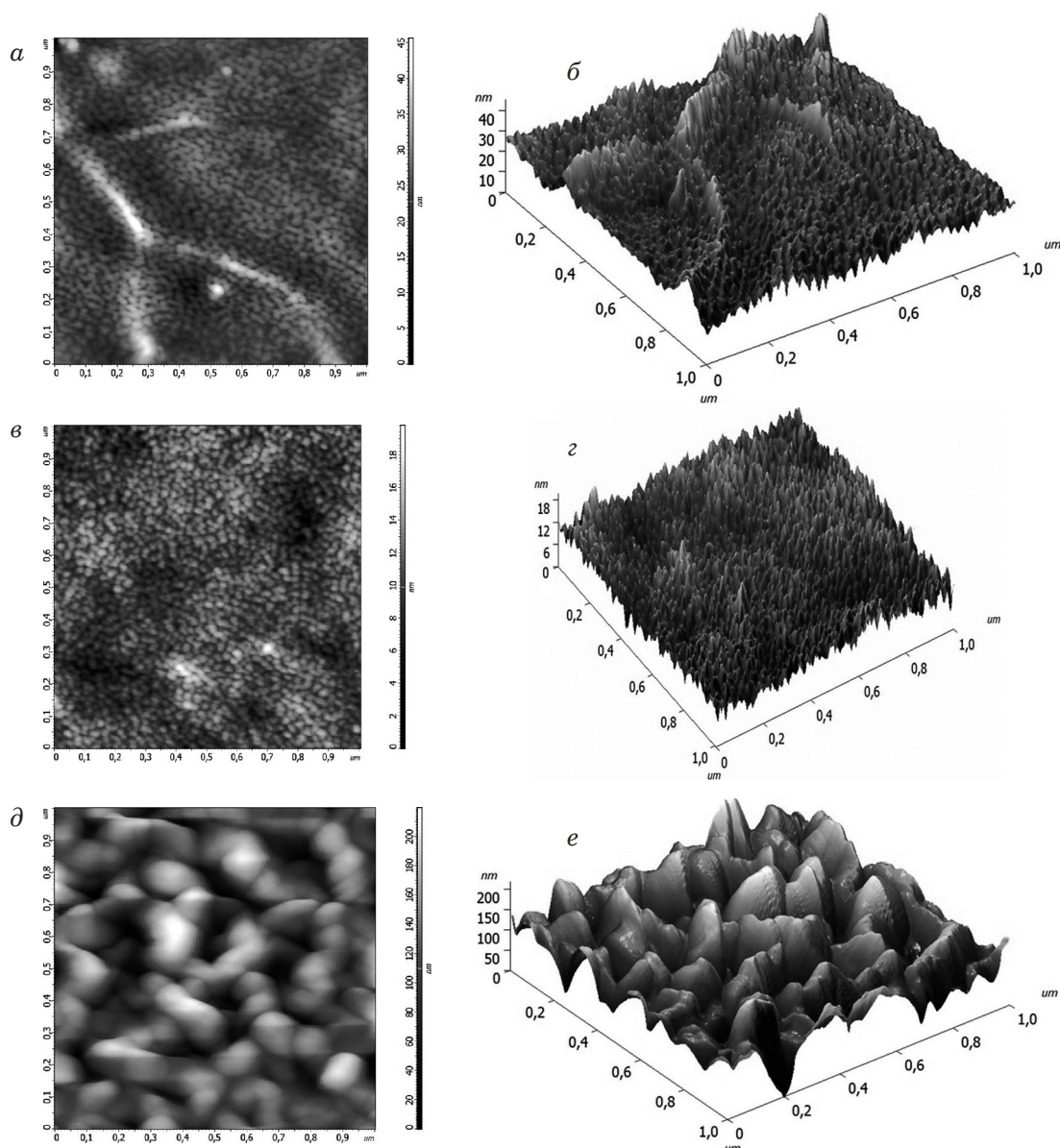
Рельеф поверхности гидротермально обработанного анодированного образца имеет совершенно иной характер (рис. 4). В отличие от регулярно пористой морфологии поверхности анодированных образцов (см. рис. 4, а, б) с открытыми порами с  $\langle d_p \rangle = 15 \pm 5$  нм на поверхности анодированного образца после ГТО (см. рис. 4, в, г) присутствует неупорядоченный «чешуйчатый» слой (толщина чешуек  $\sim 3 - 6$  нм) на фоне пористого рельефа с диаметром пор  $20 - 30$  нм.

Процесс наполнения в горячей воде (ГТО) обычно рассматривается как растворение анодного оксида алюминия в порах с последующим осаждением бемита или псевдобемита. То есть принято считать, что при ГТО последовательно происходит формирование геля гидроксида алюминия, псевдобемита и кристаллического бемита [14]. Гелеобразный бемит первоначально осаждается на стенках пор, уплотняется с образованием псевдобемита, а псевдобемит рекристаллизуется в бемит.

Процесс наполнения и наноструктуру пленок анодного оксида, сформированных в различных электролитах, изучали с помощью просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии с использованием современных методов подготовки образцов и с анализом распределения элементного состава по глубине [15]. Показано, что в результате растворения оксидной пленки в кипящей воде бемит выпадает в виде мелких чешуек (средняя толщина —  $3$  нм), равномерно диспергирующихся в порах и на поверхности АОП. С увеличением времени наполнения количество и размер чешуек растет, образуется плотно переплетенная структура бемита. В итоге формируется трехслойная структура, состоящая из наружного достаточно рыхлого слоя бемита, промежуточного более плотного слоя и пористого слоя с порами, заполненными плотным чешуйчатым бемитом. Из сравнения морфологии поверхности гидротермально обработанных в течение  $30$  мин пористых анодных покрытий (см. рис. 4, а, б) и окрашенных нанокompозитных покрытий (см. рис. 3, в, г) на сплаве АМг5 следует, что процесс бемитообразования нанокompозитных покрытий идет заметно интенсивнее, возможно, из-за присутствия внутри пор Си-содержащих частиц.

Особенности строения поверхности покрытий на разных стадиях формирования хорошо коррелируют с изменениями параметров шероховатости, приведенных в табл. 1.

Из анализа морфологических изменений нанокompозитных покрытий в результате ГТО



**Рис. 3.** АСМ-изображения поверхности образцов сплава АМг5 и соответствующие 3D-изображения после анодирования при оптимальных условиях (а, б), анодирования + ЭХО (в, г), анодирования + ЭХО + ГТО (д, е)

**Fig. 3.** AFM-images of the surface of AMg5 alloy samples and corresponding 3D-images after anodizing under optimal conditions (a, b), anodizing + EC (c, d), anodizing + EC + HTT (e, f)

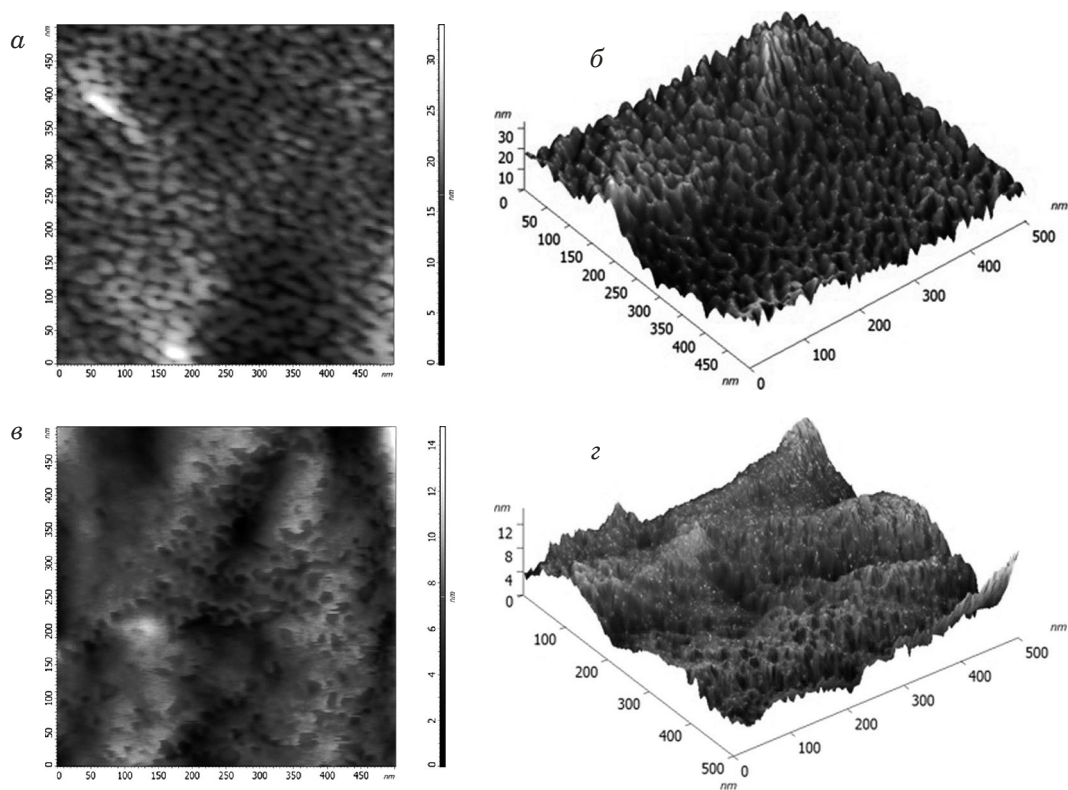
следует, что протекающий при этом процесс бемитообразования приводит к «запечатыванию» пор и, соответственно, закреплению окрашивающих частиц в порах оксида.

На рис. 5 приведены частотные зависимости емкости  $C_s$  в полулогарифмических координатах образцов на разных стадиях получения защитно-декоративных покрытий. Видно, что для анодированных образцов зависимость  $C_s(f)$  типична для пористых АОП: сначала наблюдается медленный спад емкости, а затем (с частоты  $f \sim 50$  кГц) резкое ее уменьшение. Для образцов, подвергнутых ГТО или ЭХО, а также последовательно той и другой операции, наблюдается заметное уменьшение емкости (более чем в два

раза) по сравнению с характерными для пористых АОП значениями и плавный ход зависимости во всем исследуемом диапазоне частот. Это может быть обусловлено эффектом заполнения пор как Cu/CuO (в процессе ЭХО), так и оксигидроксидом алюминия (в результате ГТО) [8, 14, 19].

Сравнение частотных зависимостей модуля импеданса показало, что только в частотном диапазоне до 1000 Гц проявляется влияние изменений морфологии, имеющее место при окрашивании и/или ГТО анодированных покрытий [22].

На рис. 6 представлены частотные зависимости фазового угла. Отметим, что если значение фазового угла, соответствующее максимуму зави-



**Рис. 4.** АСМ-изображения поверхности образца сплава АМг5 и соответствующие 3D-изображения после анодирования при оптимальных условиях (а, б) и последующей ГТО (в, г)

**Fig. 4.** AFM-images of the surface of AMg5 alloy sample and the corresponding 3D-images after anodizing under optimal conditions (a, b) and subsequent hydrothermal treatment (c, d)

симости  $-\varphi(f)$  для пористого АОП, составляет  $-\varphi_m \sim 84^\circ$ , то для окрашенного образца и образца, прошедшего дополнительно процедуру наполнения,  $-\varphi_m \sim 78$  и  $75^\circ$  соответственно. Отсюда следует, что значения  $-\varphi_m$  для анодированных образцов, подвергнутых ЭХО или/и ГТО, по сравнению с пористым АОП уменьшаются. Кроме того, наблюдается сдвиг максимума в сторону больших частот для анодированных образцов после ЭХО и ГТО. Меньшее значение частоты,

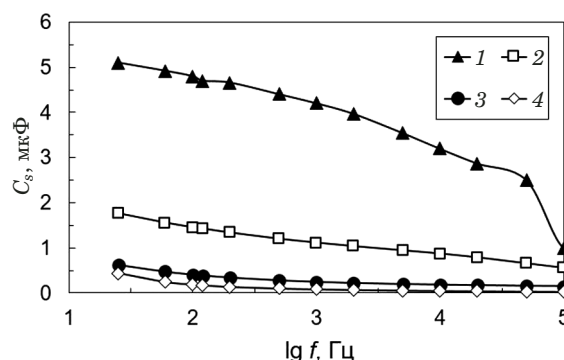
соответствующей  $-\varphi_m$  для пористого оксида, подвергнутого ГТО или ЭХО + ГТО, определяет поверхность как морфологически более гетерогенную (развитую, пористую). Подобные изменения фазового угла могут быть объяснены с точки зрения формирования рыхлого слоя оксигидроксида алюминия (бемита) в процессе ГТО [14, 15].

Далее выполняли моделирование ЭЭС из диаграмм Найквиста, т.е. зависимостей  $Z''(Z')$ , полученных в результате измерения импеданс-

**Таблица 1.** Параметры шероховатости, рассчитанные методом 3D Roughness, для участков площадью  $1 \mu\text{м}^2$  АСМ-изображений образцов сплава АМг5 на разных стадиях формирования черного нанокompозитного покрытия

**Table 1.** Roughness parameters calculated by 3D Roughness method for  $1 \mu\text{м}^2$  areas of AFM-images of AMg5 samples for different stages of nanocomposite black coating formation

| Параметр                                                                                                                     | Стадия формирования |                    |                          |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------------|--------------------------|
|                                                                                                                              | Анодирование        | Анодирование + ЭХО | Анодирование + ЭХО + ГТО |
| Среднеквадратичная шероховатость $S_q$ , нм                                                                                  | 3,88                | 2,26               | 36,36                    |
| Средняя арифметическая шероховатость $S_a$ , нм                                                                              | 2,83                | 1,65               | 28,86                    |
| Максимальная высота, отсчитываемая от средней поверхности $S_p$ , нм                                                         | 21,26               | 14,81              | 101,72                   |
| Максимальная глубина, отсчитываемая от средней поверхности $S_v$ , нм                                                        | 24,30               | 12,86              | 117,76                   |
| Вертикальное расстояние между максимальной высотой и максимальной глубиной $S_z$ , нм                                        | 45,57               | 27,67              | 219,48                   |
| Средняя высота, отсчитанная по пяти самым высоким пикам и пяти самым глубоким впадинам от средней поверхности $S_{10z}$ , нм | 36,19               | 24,21              | 202,58                   |



**Рис. 5.** Частотные зависимости емкости  $C_s(f)$  для анодированных (1), анодированных + ЭХО (2), анодированных + ГТО (3), анодированных + ЭХО + ГТО (4) образцов

**Fig. 5.** Frequency dependences of the capacitance  $C_s(f)$  for anodized (1), anodized + EC (2), anodized + HTT (3), anodized + EC + HTT (4) samples

ных спектров для образцов после различных стадий обработки.

Заметим, что моделирование результатов ЭИС, полученных как для анодированных образцов алюминия, так и окрашенных, и наполненных, показало, что имеет место довольно большое разнообразие подобранных ЭЭС, так как исследовались анодированные образцы, полученные и обработанные в различных условиях [16 – 20].

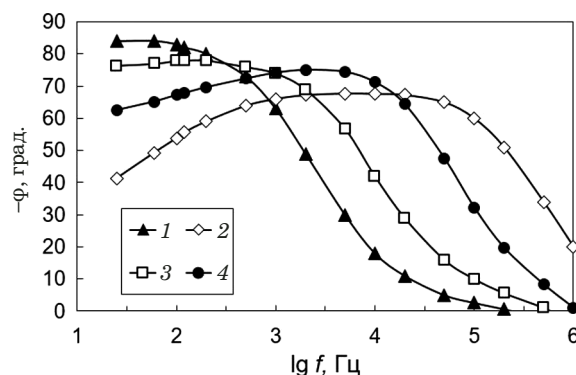
Поскольку вид кинетической зависимости роста  $U_a(t_a)$  (см. рис. 1) и результаты АСМ изучения морфологии АОП (см. рис. 3, а) подтверждают существование регулярно пористого слоя, в качестве модели использовали ЭЭС (рис. 7), традиционно применяемую для пористых оксидных слоев на алюминии [18]. Модельная ЭЭС состоит из следующих элементов: сопротивления электролита  $R_1$ ; параллельно соединенных сопротивления  $R_2$  и емкости  $C_1$ , относящихся к барьерному слою пористого АОП; параллельно соединенных сопротивления  $R_3$  и элемента  $CPE_1$  ( $Q_1$ ), описывающих пористый слой АОП. Отметим, что присутствие в ЭЭС  $CPE$  (элемента постоянной фазы) обычно связывают с отклонением от идеальности оксидного слоя [16, 17].

Самым простым способом зависимость импеданса элемента с постоянной фазой от частоты  $\omega$  можно выразить как

$$Z_{CPE} = A^{-1}(j\omega)^{-n},$$

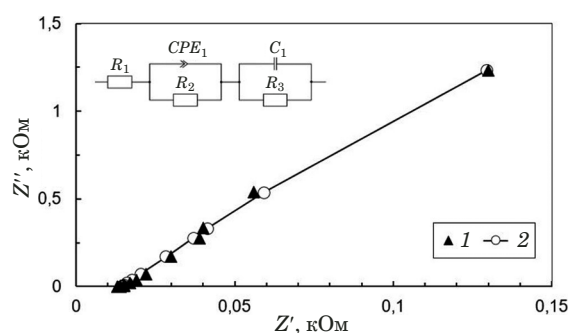
где  $A$  — коэффициент пропорциональности;  $n$  — экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение, величину которого обычно связывают со степенью однородности АОП ( $0 \leq |n| \leq 1$ ) [16, 17].

Результаты моделирования данных для анодированных образцов с применением ЭЭС подоб-



**Рис. 6.** Зависимости  $-\varphi(\lg f)$  для анодированных (1), анодированных + ГТО (2), анодированных + ЭХО (3), анодированных + ЭХО + ГТО (4) образцов

**Fig. 6.** Dependences  $-\varphi(\lg f)$  for anodized (1), anodized + HTT (2), anodized + EC (3), anodized + EC + HTT (4) samples



**Рис. 7.** Экспериментальная (1) и модельная (2) зависимости  $Z''(Z')$  для анодированного образца (вставка — ЭЭС, используемая для моделирования электрохимического поведения анодированного образца)

**Fig. 7.** Experimental (1) and model (2)  $Z''(Z')$  dependences for the anodized sample (insert: equivalent electrical circuit (EEC) used in modeling the electrochemical behavior of the anodized sample)

ного вида показали хорошее соответствие экспериментальной и модельной кривых (см. рис. 7). Полученная величина элемента  $C_1 = 5,9$  мкФ хорошо соответствует значению емкости барьерного слоя пористой АОП  $C_{6c} = 6,3$  мкФ, оцененной по формуле плоского конденсатора с учетом толщины барьерного слоя ( $\delta_{6c} \sim 10$  нм) и значения диэлектрической проницаемости  $Al_2O_3$  ( $\epsilon \approx 10$ ) [22, 27]. Это в свою очередь говорит о целесообразности использования данного типа ЭЭС для моделирования пористой АОП.

Заметим, что элемент  $R_1$ , соответствующий сопротивлению электролита, при моделировании данных ЭИС для всех исследованных образцов имеет значение  $\sim 15$  Ом, поскольку во всех измерениях использовали одинаковый электролит. Для пористой АОП значение показателя экспоненты в элементе  $CPE_1$  составило  $n_1 \approx 0,8$ , что

указывает на пористость и развитость рельефа поверхности [16, 17, 21].

Результаты моделирования данных ЭИС для разных стадий получения черных нанокompозитных покрытий приведены в табл. 2.

В процессе ЭХО в растворах, содержащих  $\text{CuSO}_4$ , происходит осаждение  $\text{Cu}$  и/или  $\text{CuO}$  первоначально на дно пор, что, по всей видимости, и придает покрытию черный цвет [8, 9]. Оксид двухвалентной меди — полупроводник  $p$ -типа с узкой шириной запрещенной зоны (1,2 эВ), а значит, величина элемента  $R_2$ , соответствующего сопротивлению барьерного слоя, должна уменьшаться после ЭХО. Как следует из результатов моделирования ЭЭС (см. табл. 2),  $R_2$  действительно уменьшается с 57 до 37 кОм. Наблюдается также заметное увеличение значения элемента  $Q_1$  до 13,5 мкФ, что свидетельствует об изменении свойств пористого слоя при окрашивании, поскольку в результате осаждения наночастиц  $\text{Cu}$  и/или  $\text{CuO}$  на дно и стенки пор толщина незаполненной наночастицами части пористого слоя уменьшается, а соответственно,  $Q_1$  повышается. Показатель  $n$  практически не меняется, т.е. неоднородность покрытия после ЭХО сохраняется.

ГТО приводит к заполнению пор анодного покрытия с образованием оксигидроксида со структурой бемита (уплотнению оксида и закупориванию пор). Структура становится более плотной, с одной стороны, а с другой — приобретает худшие диэлектрические свойства, что характерно для оксигидроксида.

Подобные изменения строения пористого оксида прослеживаются и на значениях элементов ЭЭС (см. табл. 2). Так, наблюдается уменьшение емкости элемента  $C_1$  практически на порядок (с 5,9 до 0,3 мкФ), что говорит об увеличении толщины слоя за счет заполнения пор. Элемент  $R_2$  в свою очередь понижается с 57 до 27 кОм в силу более рыхлой структуры оксигидроксида алюминия. Что касается изменений в пористом слое после наполнения, то, соответственно,  $R_3$  увеличивается при заполнении пор, а  $Q_1$  уменьшается.

Моделирование результатов ЭИС для анодированного образца, подвергнутого последовательно ЭХО и ГТО, показало, что наибольшие изменения наблюдаются в значении параметра

$C_1$ , ответственного за емкость барьерного слоя. Эквивалентная емкость будет определяться суммарно емкостью барьерного слоя, осажденным оксидом меди и оксигидроксидом алюминия, что и приводит к уменьшению значения  $C_1$  практически на порядок. Следовательно, импедансные спектры окрашенных покрытий в исследованном диапазоне частот чувствительны к изменениям структуры покрытия на разных стадиях формирования.

Коррозионные испытания образцов сплава АМг5, анодированных при  $j_a = 20 \text{ мА/см}^2$  в течение 40 мин, показали, что степень поражения поверхности составляет  $G = 1,5 \pm 1 \%$ . Для образцов после анодирования, подвергнутых дополнительно ГТО, оказалось, что величина  $G$  не превышает 0,14 %. Так как степень поражения поверхности не может превышать 0,1 % (ГОСТ 9.031–74), то можно заключить, что коррозионная стойкость анодированных образцов сплава АМг5 с толщиной АОП  $\delta \approx 10 - 12 \text{ мкм}$  допускает их эксплуатацию только в условиях с относительной влажностью не более 75 % (внутри помещений).

Для образцов, анодированных при тех же условиях с последующим ЭХО и ГТО, установлено, что дефектных участков, на которых осаждалась медь, на поверхности либо не было выявлено, либо найденная степень поражения поверхности составляла менее 0,1 %, что свидетельствует об их высокой коррозионной стойкости. Таким образом, исследованные черные защитно-декоративные покрытия могут эксплуатироваться как внутри помещений (атмосфера «условно чистая — 1»), так и в атмосферах типа «промышленная — 2» и «приморская — 4» (ГОСТ 9.031–74).

## Заключение

С применением методов АСМ и ЭИС исследованы особенности формирования, морфологии поверхности и электрофизических свойств защитно-декоративных нанокompозитных покрытий черного цвета на поверхности алюминиевого сплава АМг5. Показано, что получение оксидного покрытия для последующего ЭХО оптимально проводить анодированием образцов сплава в

**Таблица 2.** Результаты моделирования данных ЭИС для разных стадий получения черных нанокompозитных покрытий

**Table 2.** Results of modeling EIS data for different stages of getting black nanocomposite coatings

| Образец                   | $R_1$ , Ом     | $C_1$ , мкФ   | $R_2$ , кОм | $Q_1$ , мкФ    | $n_1$           | $R_3$ , кОм   |
|---------------------------|----------------|---------------|-------------|----------------|-----------------|---------------|
| Анодированный             | $14,3 \pm 0,3$ | $5,9 \pm 0,3$ | $57 \pm 1$  | $0,9 \pm 0,1$  | $0,80 \pm 0,02$ | $7,2 \pm 0,1$ |
| Анодированный + ГТО       | $15,2 \pm 0,6$ | $0,3 \pm 0,1$ | $27 \pm 1$  | $0,5 \pm 0,1$  | $0,80 \pm 0,01$ | $9,9 \pm 0,1$ |
| Анодированный + ЭХО       | $18,0 \pm 1,2$ | $1,7 \pm 0,3$ | $37 \pm 1$  | $13,5 \pm 4,1$ | $0,80 \pm 0,01$ | $1,5 \pm 0,2$ |
| Анодированный + ЭХО + ГТО | $15,1 \pm 1,0$ | $0,5 \pm 0,1$ | $42 \pm 7$  | $1,2 \pm 0,2$  | $0,83 \pm 0,02$ | $3,1 \pm 0,5$ |

электролите 15 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  комнатной температуры при плотности тока  $j_a = 20 \text{ мА/см}^2$  в течение 40 – 50 мин. Установлено, что при этом на поверхности формируется регулярно пористое анодное оксидное покрытие толщиной  $\delta \approx 10 - 12 \text{ мкм}$  с открытыми порами диаметром  $\langle d_p \rangle = 15 \pm 5 \text{ нм}$ . Для электрохимического окрашивания в черный цвет анодированных в оптимальных условиях образцов в растворе 2 %  $\text{CuSO}_4 + 2 \text{ % } \text{MgSO}_4 + 0,6 \text{ % } \text{H}_2\text{SO}_4$  комнатной температуры следует использовать графитовые пластины в качестве электродов, переменное напряжение 10 – 12 В (время окрашивания — 10 – 15 мин). Кроме того, методом ЭИС показано, что в результате ЭХО или ГТО пористых анодных оксидов алюминия наблюдается заметное уменьшение емкости покрытия, что объясняется эффектом заполнения пор  $\text{Cu}$  и/или  $\text{CuO}$  (в процессе ЭХО) и оксогидроксидом алюминия со структурой бемита (в результате ГТО).

На основе моделирования ЭЭС установлена корреляция электрофизических параметров покрытий с особенностями их строения. Выявлено, что совместное применение методов АСМ и ЭИС дает возможность оценить электрические параметры, соответствующие различным слоям окрашенных покрытий, и подтвердить присутствие наночастиц  $\text{Cu/CuO}$  в порах нанокompозита  $\text{Al/Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ . Установлено, что коррозионная стойкость окрашенных анодированных образцов сплава  $\text{AMg5}$  после ГТО, полученных в соответствии с разработанными условиями процесса, удовлетворяет требованиям ГОСТа 9.031–74. Это позволяет эксплуатировать покрытия как внутри помещений (атмосфера «условно чистая — 1»), так и в атмосферах типа «промышленная — 2» и «приморская — 4».

## Финансирование

Работа выполнена частично в рамках программы поддержки НИОКР студентов и аспирантов ПетрГУ, финансируемой Правительством Республики Карелия (соглашение ГТРК-21/Н2-05 от 30.03.2022).

## Благодарности

Авторы выражают благодарность Е. А. Чупахиной за ценные консультации и участие в обсуждении.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Позняк А. А. Модифицированный анодный оксид алюминия и композитные материалы на его основе: монография. — Минск: ЦентрБГУ, 2007. — 251 с.
2. Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Чупахина Е. А. и др. Наноструктурирование поверхности металлов и сплавов. Ч. 1. Наноструктурированные анодно-оксидные пленки на  $\text{Al}$  и его сплавах / Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т. 17. № 2. С. 137 – 152.

3. Яковлева Н. М., Яковлев А. Н., Гафиятуллин М. М., Денисов А. И. Компьютерная диагностика мезоскопической структуры нанопористых оксидов алюминия / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 2. С. 21 – 26.
4. Шизби П., Пиннер Р. Обработка поверхности и отделка алюминия / Пер. с англ. — М.: Алусил МВит, 2011. — 1416 с.
5. Францевич И. Н. Анодные окисные покрытия на легких сплавах. — Киев: Наукова думка, 1977. — 260 с.
6. Аверьянов Е. Е. Справочник по анодированию. — М.: Машиностроение, 1988. — 224 с.
7. Tsangaraki-Kaplanoglou I., Theohari S., Dimogerontakis Th., et al. An investigation of electrolytic coloring process of anodized aluminum coatings / Surf. Coat. Technol. 2006. Vol. 201. P. 2749 – 2759. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.05.027
8. Shih H.-H., Huang Yu.-C. Study on the black electrolytic coloring of anodized aluminum in cupric sulfate / J. Mater. Process. Technol. 2008. Vol. 208. Issue 1 – 3. P. 24 – 28. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2007.12.119
9. Girginov Ch., Kanazirski I., Dimitrov T., Todorov V. Electrolytic colouring of anodic alumina films in metal ions containing solution. Part 2. Electrolytic colouring in  $\text{CuSO}_4$  containing solution / J. Univ. Chem. Technol. Metall. 2012. Vol. 47. N 2. P. 193 – 196.
10. Shaffei M. F., Awad A. M., Hussein H. S., Mohammed M. S. Nano structured aluminum oxide black coating for solar panels: double anodization using much improved energy saving process / ARPN J. Eng. Appl. Sci. 2015. Vol. 10. N 18. P. 7983 – 7990.
11. Shaffei M. F., Hussein H. S., Abouelata A. M., et al. Effect of sealing on characteristics of nano-porous aluminum oxide as black selective coatings / Cleaner Engineering and Technology. 2021. Vol. 4. P. 100156. DOI: 10.1016/j.clet.2021.100156
12. Girginov Ch., Kozhukharov S., Kiradzhyska D., Manchewa R. Characterization of porous anodic alumina with AC-incorporated silver / Electrochim. Acta. 2018. Vol. 292. P. 614 – 627. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.08.152
13. Kozhukharov S., Girginov Ch., Kiradzhyska D., et al. Evaluation of the electrochemical performance of Ag containing AAO layers after extended exposure to a model corrosive medium / J. Electrochem. Sci. Eng. 2020. Vol. 10(4). P. 317 – 334. DOI: 10.5599/jese.820
14. Gonzalez J., Lopez V., Otero E., Bautista A. Postsealing changes in porous aluminium oxide films obtained in sulfuric acid solutions / J. Electrochem. Soc. 2000. Vol. 147. N 3. P. 984 – 990. DOI: 10.1149/1.1393301
15. Ono S., Asoh H. Mechanism of hot water sealing of anodic films formed on aluminum / Corr. Sci. 2021. Vol. 181. P. 109221. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.109221
16. Гнеденков С. В., Синябрюхов С. Л., Сергиенко В. И. Композиционные многофункциональные покрытия на металлах и сплавах, формируемые плазменным электролитическим оксидированием. — Владивосток: Дальнаука, 2013. — 460 с.
17. Семкина Е. В., Токарева И. А., Байрачный Б. И. Электрохимическая импедансная спектроскопия анодных оксидов алюминия и ниобия / Труды Одесского политехнического университета. 2013. Вып. 3(42). С. 216 – 220.
18. López V., Bartolomé M., Escudero E., et al. Comparison by SEM, TEM and EIS of Hydrothermally Sealed and Cold Sealed Aluminum Anodic Oxides / J. Electrochem. Soc. 2006. Vol. 153. N 3. P. B75 – B82. DOI: 10.1149/1.2163811
19. Franco M., Anoop S., Uma Rani R., Sharma A. Porous Layer Characterization of Anodized and Black-Anodized Aluminium by Electrochemical Studies / ISRN Corros. Vol. 2012. Art. ID 323676. P. 12. DOI: 10.5402/2012/323676
20. Girginov Ch., Kozhukharov S., Milanes M. Durability of anodic aluminum oxide (AAO) films formed on technically pure AA1050 alloy against corrosion / Bulg. Chem. Comm. 2018. Vol. 50. Issue A. P. 6 – 12.
21. Boisier G., Pébère N., Druetz C., et al. FESEM and EIS Study of Sealed AA2024 T3 Anodized in Sulfuric Acid Electrolyte

- tes: Influence of Tartaric Acid / J. Electrochem. Soc. 2008. Vol. 155. N 11. P. C521 – C529. DOI: 10.1149/1.2969277
22. **Оськин К. И., Яковлева Н. М., Чупахина Е. А. и др.** Изучение окрашенных анодированных покрытий на алюминиевом сплаве методом электрохимической импедансной спектроскопии / Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 2021. Т. 11. Вып. 5. № 2. С. 197 – 204.
  23. EIS Spectrum Analyzer Help / ABS ChemistRy. <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/help.html>. (accessed 30.11.2022)
  24. Модуль обработки изображений Image Analysis P9. Справочное руководство. — М., 2011. — 206 с.
  25. **Яковлева Н. М., Шульга А. М., Степанова К. В. и др.** Микроконусные анодно-оксидные пленки на спеченных порошках ниобия / Конденсированные среды и межфазные границы. 2020. Т. 22(1). С. 124 – 134. DOI: 10.17308/kcmf.2020.22/2536
  26. **Marinello F., Pezzuolo A.** Application of ISO 25178 standard for multiscale 3D parametric assessment of surface topographies / IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2019. Vol. 275. P012011. DOI: 10.1088/1755-1315/275/1/012011
  27. **Одынец Л. Л., Орлов В. М.** Анодные оксидные пленки. — Л.: Наука, 1990. — 200 с.
  11. **Shaffei M. F., Hussein H. S., Abouelata A. M., et al.** Effect of sealing on characteristics of nano-porous aluminum oxide as black selective coatings / Cleaner Engineering and Technology. 2021. Vol. 4. P. 100156. DOI: 10.1016/j.clet.2021.100156
  12. **Girginov Ch., Kozhukharov S., Kiradzhiyska D., Manchewa R.** Characterization of porous anodic alumina with AC-incorporated silver / Electrochim. Acta. 2018. Vol. 292. P. 614 – 627. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.08.152
  13. **Kozhukharov S., Girginov Ch., Kiradzhiyska D., et al.** Evaluation of the electrochemical performance of Ag containing AAO layers after extended exposure to a model corrosive medium / J. Electrochem. Sci. Eng. 2020. Vol. 10(4). P. 317 – 334. DOI: 10.5599/jese.820
  14. **Gonzalez J., Lopez V., Otero E., Bautista A.** Postsealing changes in porous aluminium oxide films obtained in sulfuric acid solutions / J. Electrochem. Soc. 2000. Vol. 147. N 3. P. 984 – 990. DOI: 10.1149/1.1393301
  15. **Ono S., Asoh H.** Mechanism of hot water sealing of anodic films formed on aluminum / Corr. Sci. 2021. Vol. 181. P. 109221. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.109221
  16. **Gnedenkov C. V., Sinebryukhov S. L., Sergienko V. I.** Composite multifunctional coatings formed on the metals and alloys by plasma electrolytic oxidation. — Vladivostok: Dalnauka, 2013. — 460 p. [in Russian].
  17. **Semkina E. V., Tokareva I. A., Bairachnyi B. I.** Electrochemical impedance spectroscopy of anodic oxides of aluminum and niobium / Tr. Odes. Politekh. Univ. 2013. Issue 3(42). P. 216 – 220 [in Russian].
  18. **López V., Bartolomé M., Escudero E., et al.** Comparison by SEM, TEM and EIS of Hydrothermally Sealed and Cold Sealed Aluminum Anodic Oxides / J. Electrochem. Soc. 2006. Vol. 153. N 3. P. B75 – B82. DOI: 10.1149/1.2163811
  19. **Franco M., Anoop S., Uma Rani R., Sharma A.** Porous Layer Characterization of Anodized and Black-Anodized Aluminium by Electrochemical Studies / ISRN Corros. Vol. 2012. Art. ID 323676. P. 12. DOI: 10.5402/2012/323676
  20. **Girginov Ch., Kozhukharov S., Milanés M.** Durability of anodic aluminum oxide (AAO) films formed on technically pure AA1050 alloy against corrosion / Bulg. Chem. Comm. 2018. Vol. 50. Issue A. P. 6 – 12.
  21. **Boisier G., Pébère N., Druez C., et al.** FESEM and EIS Study of Sealed AA2024 T3 Anodized in Sulfuric Acid Electrolytes: Influence of Tartaric Acid / J. Electrochem. Soc. 2008. Vol. 155. N 11. P. C521 – C529. DOI: 10.1149/1.2969277
  22. **Oskin K. I., Yakovleva N. M., Chupakhina E. A., et al.** Study of coloured anodized coatings on aluminum alloy by electrochemical impedance spectroscopy / Tr. Kol. Nauch. Tsentra RAN. Khim. Materialoved. 2021. Vol. 11. Issue 5. N 2. P. 197 – 204 [in Russian].
  23. EIS Spectrum Analyzer Help / ABS ChemistRy. <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/help.html>. (accessed 30.11.2022)
  24. Module of image processing “Image Analysis P9”. Reference Guide. — Moscow, 2011. — 206 p. [in Russian].
  25. **Yakovleva N. M., Shulga A. M., Stepanova K. V., et al.** Microcone anodic oxide films on sintered niobium powders / Kondens. Sredy Mezhfaz. Gran. 2020. Vol. 22(1). P. 124 – 134 [in Russian]. DOI: 10.17308/kcmf.2020.22/2536
  26. **Marinello F., Pezzuolo A.** Application of ISO 25178 standard for multiscale 3D parametric assessment of surface topographies / IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2019. Vol. 275. P012011. DOI: 10.1088/1755-1315/275/1/012011
  27. **Odynets L. L., Orlov V. M.** Anodic oxide films. — Leningrad: Nauka, 1990. — 200 p. [in Russian].

## REFERENCES