

УДК 669.715:621.79

Т.Г. Павловская¹, И.А. Волков¹, И.А. Козлов¹, С.А. Наприенко¹

ЭКОЛОГИЧЕСКИ УЛУЧШЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-7-2-2

Несмотря на повышенный интерес конструкторов к композиционным полимерным материалам (ПКМ) алюминиевые сплавы являются основным конструкционным материалом, применяемым в авиационной промышленности, а значит, и вопросы их защиты от коррозии, придания их поверхности специальных свойств остаются актуальными. Современные экологические нормы безопасности технологических процессов требуют исключить применение в растворах для обработки поверхности токсичных соединений, таких как шестивалентный хром.

Представлены технологические решения по подготовке под склеивание поверхности алюминиевых сплавов в растворах, не содержащих токсичных соединений.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17.1. «Экологически безопасные, плазменные электролитические покрытия для легких сплавов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Ключевые слова: *анодное оксидирование, алюминиевые сплавы, подготовка поверхности, коррозия.*

Despite the increased interest of designers to composite polymer materials (PCM), aluminum alloys are still the basic constructional material of the aviation industry, therefore the questions of their corrosion protection, delivering special properties to their surface remain relevant. Modern ecological regulations of technological processes safety require to exclude application in toxic solutions for surface treatment such as hexavalent chromium.

Technological solutions on preparation of aluminum alloys surface for pasting in the solutions which are not containing toxic compounds are provided in the work.

The work is executed within the frames of the complex scientific direction 17.1. «Ecologically safe plasma electrolytic coatings for light alloys» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].

Keywords: *anodic oxidation, aluminum alloys, surface preparation, corrosion.*

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

Роль металлов в качестве основного авиационного материала в ближайшем будущем, очевидно, будет сохраняться, несмотря на увеличение доли композиционных материалов в конструкциях. Необходимо отметить, что в современной технике все больше используют металлы с высокой удельной прочностью. К таким металлам следует отнести алюминий-литиевые сплавы и слоистые металл-полимерные композиты на их основе. [1, 2]. Одним из важнейших факторов, определяющих прочность и ресурс работы металл-полимерных композитов, является подготовка поверхности алюминиевых сплавов, которая должна обеспечивать высокую адгезионную прочность клеевых соединений и антикоррозионную защиту [3]. Влияние подготовки поверхности металлических и неметаллических материалов на адгезионные свойства клеев изучали многие исследователи и этому вопросу посвящено большое количество публикаций в оте-

чественной и зарубежной научно-технической литературе [4]. Существует несколько теорий адгезионного взаимодействия клея с обрабатываемой поверхностью (например, механическая, электростатическая, диффузионная теории и т. д.). Несмотря на обилие теорий адгезионного взаимодействия клеев с основой, единое представление о механизме адгезии отсутствует.

В настоящее время для подготовки поверхности перед склеиванием современными высокопрочными клеями и при изготовлении слоистых композиционных материалов типа СИАЛ (алюминиевый сплав+стеклоткань) используется хромовое анодно-оксидное покрытие, обеспечивающее высокие адгезионные характеристики поверхности алюминиевых сплавов [5]. Основным недостатком данного покрытия является низкая защитная способность (336 ч экспозиции в камере солевого тумана (КСТ) без коррозионных повреждений) [6]. Еще одним существенным недостатком процесса хромовокислотного анодного оксидирования является высокая токсичность электролита, содержащего Cr^{+6} . Его использование вызывает необходимость применения дорогостоящих очистных сооружений и оказывает отрицательное влияние на условия работы в цехах при нанесении неметаллических неорганических покрытий [7].

За рубежом для защиты от коррозии алюминиевых сплавов наряду с хромовокислотным анодным оксидированием применяют различные виды химической и электрохимической обработки, такие как фосфорнокислотное анодное оксидирование, микродуговое оксидирование, комбинированные золь-гель покрытия, химическое оксидирование и другие [8, 9], которые проводят с применением относительно экологически чистых растворов. Большинство из применяемых за рубежом технологий подготовки поверхности позволяют надежно защитить алюминиевые сплавы от коррозии и подготовить их поверхность для склеивания.

Изыскание новых экологически улучшенных способов подготовки поверхности алюминиевых сплавов, обеспечивающих высокую прочность и более высокую коррозионную стойкость клеевого соединения, является актуальной задачей.

Материалы и методы

Для проведения исследований использовали образцы, изготовленные из листов высокопрочного алюминиевого сплава В-1469 системы Al-Cu-Li-Mg, дополнительно легированного микродобавками Ag, Zr и Sc [10].

Для нанесения покрытия использовали ванну из винипласта с рабочим объемом 20 л, оборудованную механической системой перемешивания электролита. В качестве противоэлектрода использовали свинцовую пластину, площадь поверхности которой в 5 раз превышала площадь поверхности обрабатываемых образцов. Источником тока служил выпрямитель SORENSEN SGI 100×100 (10 кВт).

Толщину покрытия измеряли с помощью переносного электронного толщиномера, состоящего из электронного блока серии MiniTest 2100 и датчика N02, работа которого основана на токовихревом принципе, имеющего диапазон измерений 0,1–100 мкм. Измерения проводили не менее 20 раз на различных участках образца, и рассчитывали среднее значение толщины покрытия.

Исследование поверхности алюминиевого сплава после различных видов электрохимической обработки осуществляли на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV в режимах вторичных (SEI) и обратноотраженных (BEC или COMPO) электронов.

Морфологию поверхности покрытий исследовали методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (CLSM) с применением оптического профилометра S NEOX Sensofar-Tech.

Оценку защитных свойств покрытий проводили путем сравнительных ускоренных коррозионных испытаний в камере солевого тумана (КСТ) Votsch VSC-1000 при постоянной температуре 35°C и распылении 5%-ного раствора NaCl.

Электрохимические измерения проводили на универсальном потенциостат-гальваностате SI 1287A, оборудованном анализатором частотного отклика SI 1260 (фирма Solartron Mobrey Ltd.), в трехэлектродной ячейке Flat Cell Kit Model K0235 (фирма Princeton Applied Research, США) при комнатной температуре в 3%-ном растворе NaCl. В качестве противоэлектрода использовали платинированную титановую сетку, в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М-2 (ГОСТ 05.2234–77), заполненный насыщенным раствором KCl. Рабочая площадь образца составляла 1 см². При проведении импедансных измерений использовался синусоидальный сигнал амплитудой 10 мВ в диапазоне частот от 10⁻¹ до 10⁵ Гц [11].

Результаты

Наибольшее внимание в исследованиях уделено состоянию поверхности алюминиевого сплава после электрохимической обработки, так как высокие характеристики смачиваемости и специфический рельеф поверхности позволяют добиться высоких прочностных показателей клеевого соединения. Так, по теории механического взаимодействия клея с поверхностью происходит проникновение клея в поры, впадины и другие неровности поверхности подложки [12]. В большинстве случаев клей имеет лучшую адгезию к рельефной пористой поверхности, чем к гладкой вследствие увеличения площади контактируемой поверхности. Однако эта теория не может быть распространена на все типы подложек, так как немаловажную роль играет смачиваемость поверхности.

Теория смачиваемости предполагает молекулярное взаимодействие между клеем и подложкой благодаря возникновению межфазных сил [13]. Для реализации такого взаимодействия необходимо провести «активацию» поверхности. Так, для алюминиевых сплавов необходима химическая или электрохимическая обработка, позволяющая получить на поверхности оксидный слой с высокой реакционной способностью. Одновременно с образованием оксидного слоя поверхности придается высокоразвитый рельеф.

С учетом вышесказанного для разработки экологически улучшенной технологии подготовки поверхности алюминиевого сплава В-1469 исследованы традиционные способы, такие как серноокислотное анодирование, хромовокислотное анодирование и фосфорнокислотное анодирование [14]. Определены прочность клеевых соединений и характер их разрушения при использовании различной подготовки поверхности под склеивание алюминиевого сплава В-1469 (табл. 1).

Таблица 1

Прочность клеевого соединения образцов из алюминиевого сплава с различной подготовкой поверхности

| Подготовка поверхности (анодное оксидирование) | Прочность при сдвиге, МПа* | Характер разрушения |
|--|----------------------------|-------------------------------------|
| Хромовокислотный электролит | <u>31,6–33,6</u> 32,4 | 70% когезионный, 30% адгезионный |
| Серноокислотный электролит | <u>17,3–23,5</u> 21,2 | 10% когезионный, 90% адгезионный |
| Фосфорнокислотный электролит | <u>31,2–33,6</u> 32,0 | 70% когезионный, 30% адгезионный |
| Комбинированный электролит | <u>34,5–33,5</u> 35,5 | 74% когезионный, 26% адгезионный |

* В числителе – минимальные и максимальные значения, в знаменателе – средние.

Качество подготовки поверхности образцов оценивали по следующим критериям: прочность клеевого соединения при сдвиге и характер разрушения клеевого соеди-

нения [15]. На фоне общих результатов, укладывающихся в пределы 32,0–35,5 МПа, выделяется довольно слабая адгезионная способность поверхности образцов, обработанных в сернокислотном электролите (21,2 МПа), при этом преобладает адгезионный характер разрушения клеевого соединения. При проведении анализа методом оптической микроскопии отслоения оксидного покрытия от алюминиевого сплава не установлено, что позволяет сделать предположение о негативном влиянии рельефа поверхности покрытия.

С целью подтверждения предположений о влиянии морфологии и структуры поверхности на адгезионную способность проведены исследования методами растровой электронной (рис. 1) и конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (рис. 2).

Так, при использовании сернокислотного анодного оксидирования (рис. 2, *а*) на поверхности образца формируется оксидный слой с ярко выраженным структурированием. При этом границы раздела структурных образований покрытия расположены под острыми углами друг к другу. Отмечено наличие углублений, геометрическая форма которых представляет собой тетраэдр или пирамиду. Исследование поверхности (рис. 3, *а*) позволило установить, что глубина впадин не превышает 0,5–1 мкм, а сама поверхность относительно пологая – с плавными переходами от минимума к максимуму рельефа.

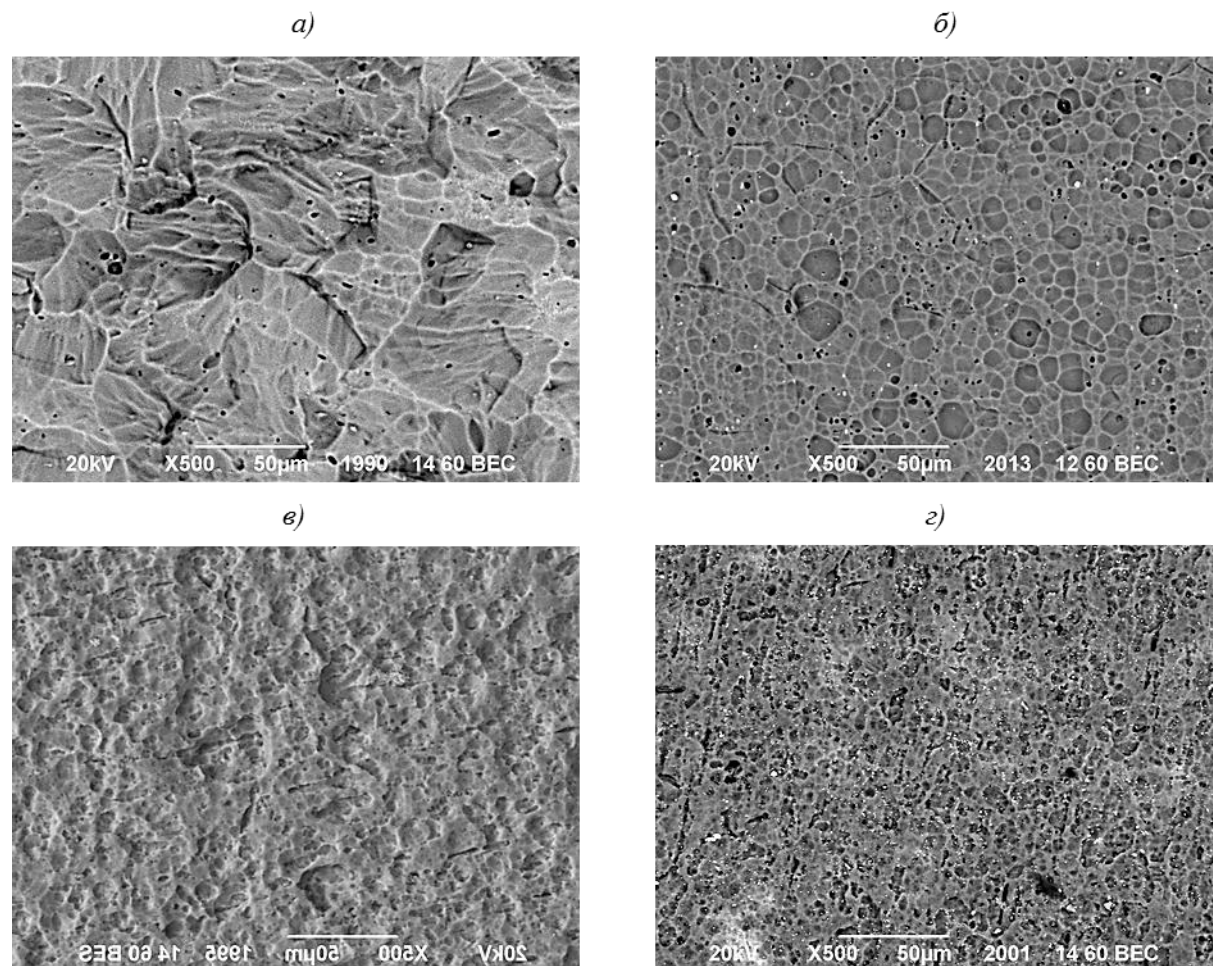


Рис. 1. Поверхность алюминиевого сплава с различной подготовкой поверхности: *а* – сернокислотное анодирование; *б* – анодирование в комбинированном электролите; *в* – фосфорнокислотное анодирование; *г* – хромовокислотное анодирование

Обработанный в хромово- и фосфорнокислотном растворах алюминиевый сплав В-1469 (рис. 1, *в*, *г*) имеет более развитую поверхность. Формируемое оксидное покрытие обладает мелкой структурой с большим количеством овальных или круглых впа-

дин, дно которых имеет плоскую или сферическую формы. При использовании фосфорнокислотного анодирования диаметр таких впадин значительно больше, чем при использовании хромовокислотного анодирования. Анализ морфологии поверхности показал, что при применении хромовокислотного анодирования на поверхности образуются углубления не только меньшего диаметра, но и меньшей глубины – от 0,5 до 2,5 мкм (рис. 2, в, з). При обработке в фосфорнокислотном электролите поверхность алюминиевого сплава имеет больший разброс по рельефу, а углубления достигают значения 4 мкм. Предположительно это может быть связано с более высокой интенсивностью процесса растворения алюминиевого сплава в процессе оксидирования, чему способствуют технологические особенности процесса. Так, при фосфорнокислотном анодировании используется относительно высокая плотность тока, достигающая в некоторых случаях 3 А/дм^2 , в сочетании с высококонцентрированным раствором электролита. При хромовокислотном анодном оксидировании возможно имеет место частичная химическая пассивация поверхности алюминиевого сплава с образованием оксидной пленки, содержащей хром и препятствующей процессу частичного растворения металла в процессе анодного оксидирования.

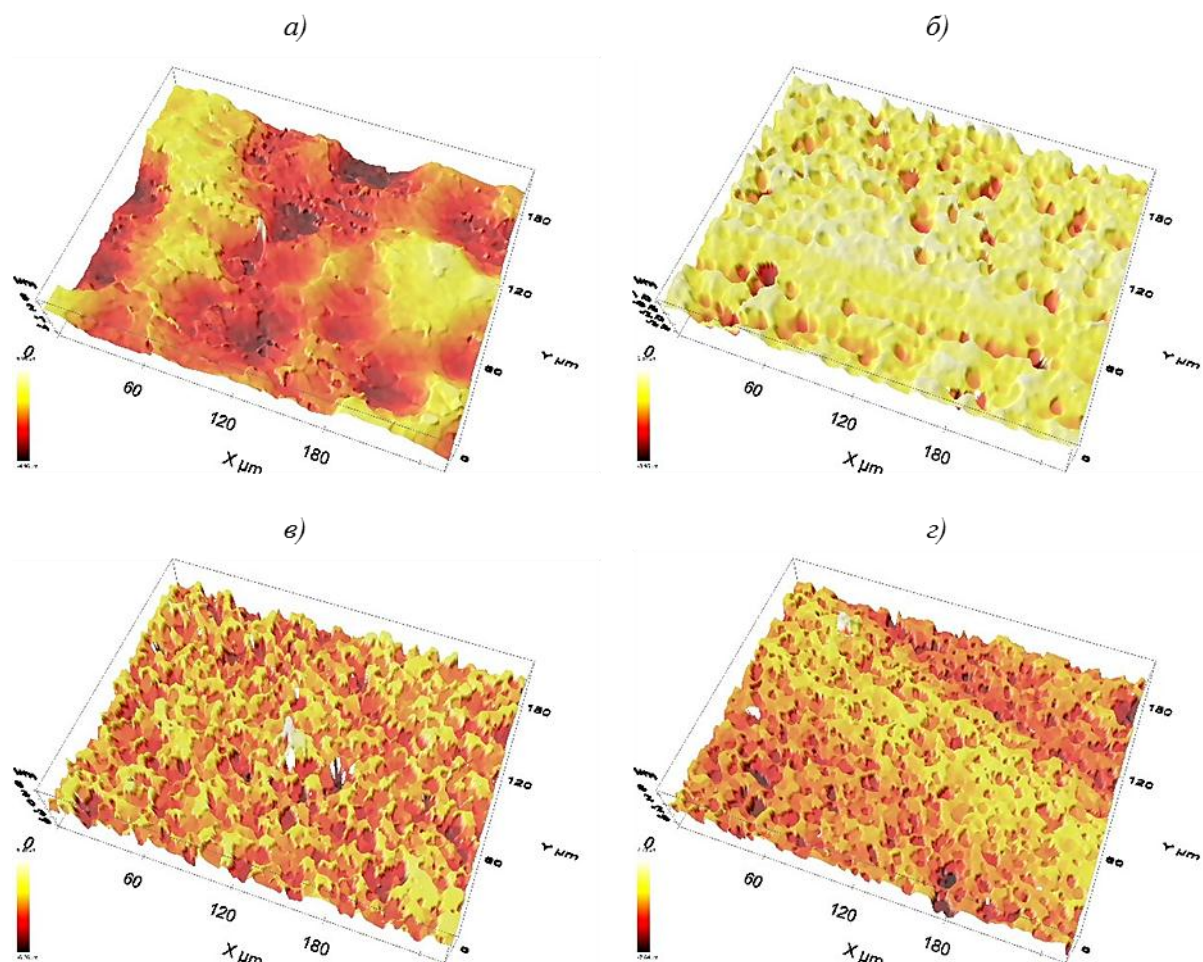


Рис. 2. Морфология поверхности алюминиевого сплава с различной подготовкой поверхности: а – сернокислотное анодирование; б – анодирование в комбинированном электролите; в – фосфорнокислотное анодирование; з – хромовокислотное анодирование

Отсутствие ярко выраженных кратеров и впадин на поверхности образцов после сернокислотного анодного оксидирования вполне может быть связано с отсутствием пассивации фаз алюминиевого сплава при наложении поляризирующего тока, что приво-

дит к воздействию электролита на все без исключения участки поверхности, находящейся в электролите.

Анализ результатов адгезионной прочности клеевых соединений и исследований состояния поверхности позволяет предположить, что такая низкая адгезия образцов после сернокислотного анодирования связана исключительно с механическими факторами сцепления. Поверхность образцов при склеивании обладает значительно меньшей площадью соприкосновения в отличие от других вариантов. При этом стоит отметить недостатки рельефа поверхности при хромово- и фосфорнокислотном анодировании. Развитый рельеф поверхности с наличием углублений до 4 мкм может способствовать образованию воздушных пор между подложкой и клеем, что не позволяет полностью реализовать смачивающий эффект.

С учетом рассмотренных выше недостатков разработан комбинированный [16] электролит на основе серной кислоты с добавлением пассивирующих агентов, что позволило получить относительно развитую морфологию поверхности с плавным перепадом рельефа. Такая морфология поверхности увеличивает площадь, контактирующую с клеем, а форма углублений на поверхности (рис. 2, б) – обеспечивает отсутствие воздушных пор и позволяет максимально смачивать поверхность. По результатам испытаний клеевого соединения установлено, что такая подготовка поверхности позволяет добиться наиболее высокого значения прочности (35,5 МПа).

Другим немаловажным аспектом исследований являлась коррозионная стойкость алюминиевого сплава после электрохимической обработки. Защитную способность формируемых оксидных пленок оценивали методом импедансной спектроскопии. Секторы импеданса снимали для хромово-, фосфорнокислотного и комбинированного анодно-оксидного покрытия. Образцы, обработанные в сернокислотном электролите, в электрохимических исследованиях не участвовали ввиду общеизвестных сведений об их повышенной (в 2–3 раза) коррозионной стойкости.

Для оценки защитной способности формируемых оксидных слоев построена эквивалентная электрическая схема системы «электролит–покрытие–металл» (рис. 3) и рассчитаны значения модуля импеданса ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$, Ом·см²) покрытий, сформированных при разных режимах обработки.

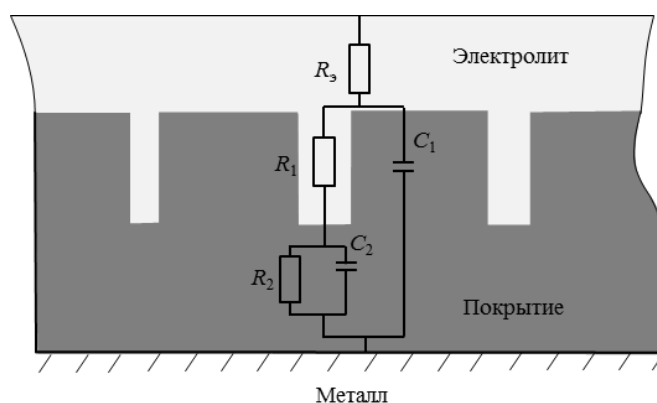


Рис. 3. Эквивалентная электрическая схема (ЭЭС), используемая для моделирования экспериментального импедансного спектра (C_1 , R_1 и C_2 , R_2 – элементы постоянного сдвига фазы и сопротивление внешнего и внутреннего слоев соответственно; R_3 – сопротивление электролита)

Математическое описание экспериментальных электрохимических данных позволяет получить численные характеристики изоляционной способности оксидных слоев. Для лучшего описания поверхностных неоднородностей, при расчетах вместо ем-

костных элементов использовались элементы постоянного сдвига фазы (CPE – constant phase elements). Импеданс элемента CPE рассчитывается по формуле:

$$Z_{CPE}=1/Y_0(j\omega)^n,$$

где j – мнимая единица; ω – угловая частота ($\omega=2\pi f$); n и Y_0 – показатель экспоненты и частотно-независимый преэкспоненциальный множитель соответственно [10].

Покрытие схематично изображено на рис. 3. Сопротивление электролита (R_s) считали постоянным и равным 35 Ом/см^2 . Расчетные параметры элементов ЭЭС для оксидного слоя, сформированного на сплаве В-1469, приведены в табл. 2. Из данных табл. 2 видно, что величина $|Z|$ в области низких частот для оксидного слоя, сформированного в комплексном электролите, больше, чем для слоев, полученных при обработке в фосфорно- и хромовокислотном электролите, что свидетельствует о его лучшей изоляционной способности.

Таблица 2

Расчетные параметры элементов эквивалентной электрической схемы для системы «металл–покрытие»

| Подготовка поверхности (анодное оксидирование) | $R_s, \text{ Ом/см}^2$ | CPE ₁ | | $R_1, \text{ Ом/см}^2$ | CPE ₂ | | $R_2, \text{ Ом/см}^2$ | $ Z _{f=0,1 \text{ Гц}}, \text{ Ом/см}^2$ |
|--|------------------------|---|------|------------------------|---|------|------------------------|---|
| | | $Y_0, \text{ См/(см}^2 \cdot \text{с}^n)$ | n | | $Y_0, \text{ См/(см}^2 \cdot \text{с}^n)$ | n | | |
| Фосфорнокислотный электролит | 35 | $1,19 \cdot 10^{-6}$ | 0,92 | 5953 | $2,97 \cdot 10^{-6}$ | 0,96 | 17752 | 25941 |
| Хромовокислотный электролит | | $2,2 \cdot 10^{-6}$ | 0,94 | 5723 | $4,47 \cdot 10^{-6}$ | 0,86 | 32317 | 44114 |
| Комбинированный электролит | | $1,14 \cdot 10^{-6}$ | 0,87 | 20739 | $3,23 \cdot 10^{-6}$ | 0,78 | 46286 | 66656 |

* $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ – модуль импеданса при частоте $f=0,1 \text{ Гц}$.

Параллельно с электрохимическими исследованиями проведены сравнительные ускоренные коррозионные испытания в камере солевого тумана, результаты которых приведены в табл. 3. Установлено, что фосфорнокислотное анодирование обладает низкой защитной способностью по сравнению с другими исследованными видами анодного оксидирования.

Таблица 3

Результаты ускоренных коррозионных испытаний в КСТ

| Подготовка поверхности (анодное оксидирование) | Продолжительность экспозиции в КСТ до появления первых очагов коррозии, ч |
|--|---|
| Фосфорнокислотный электролит | 168 |
| Хромовокислотный электролит | 336 |
| Комбинированный электролит | 432 |

Хромовокислотное анодирование обладает более высокими защитными свойствами по сравнению с фосфорнокислотным: 336 ч в КСТ до появления первых питтингов. Лучший результат (432 ч до появления первого очага коррозии) продемонстрировали образцы, обработанные в комбинированном электролите. Полученные данные хорошо коррелируют с данными, полученными в результате электрохимических исследований. Относительно высокая коррозионная стойкость образцов после анодирования в комбинированном электролите возможно связана с образованием более плотного внутреннего оксидного слоя вблизи границы раздела «металл–покрытие», что характерно для серноокислотного анодно-оксидного покрытия.

Обсуждение и заключения

Проведенные исследования поверхности алюминиевого сплава В-1469 после различных методов подготовки позволили определить оптимальные структуру и морфологию, обеспечивающую высокие адгезионные свойства.

Установлено, что подготовка поверхности электрохимическим методом в комбинированном электролите позволяет добиться наиболее высокого значения прочности (35,5 МПа), что предположительно увеличит ресурс и механические свойства клеевых соединений и конструкций из слоистого металл-полимерного композиционного материала типа СИАЛ.

Исследование коррозионной стойкости алюминиевого сплава с различными видами подготовки поверхности путем экспозиции в КСТ и электрохимическим методом показало, что применяемое покрытие, полученное методом анодного оксидирования в комбинированном электролите, на 25% превосходит используемое в настоящее время в промышленности покрытие Ан.Окс.хром.

Разработанная технология обработки поверхности алюминиевого сплава В-1469 позволит существенно повысить экологическую безопасность на производстве благодаря отсутствию экологически опасных соединений.

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. Каблов Е.Н. *Коррозия или жизнь* // *Наука и жизнь*. 2012. №11. С. 16–21.
4. Шарова И.А., Петрова А.П. Обзор по материалам международной конференции по клеям и герметикам (WAC-2012, Франция) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №8. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.12.2015).
5. Каримова С.А., Павловская Т.Г., Петрова А.П. Подготовка алюминиевых сплавов с применением анодного оксидирования // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2014. №1. С. 34–38.
6. Каримова С.А., Кутырев А.Е., Павловская Т.Г., Захаров К.Е. Низкотемпературное уплотнение анодно-оксидных покрытий на деталях из алюминиевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №4. С. 9–17.
7. Шрейдер А.В. *Оксидирование алюминия и его сплавов*. М.: Металлургиздат, 1960. 220 с.
8. Фомина М.А., Каримова С.А. Исследование коррозионных свойств листов сплава В-1461-Т1 применительно к всеклиматическим условиям эксплуатации авиационной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №4. С. 18–22.
9. Аверьянов Е.Е. *Справочник по анодированию*. М.: Машиностроение, 1988. 132 с.
10. Илларионов Э.И., Колобнев Н.И., Горбунов П.З., Каблов Е.Н. *Алюминиевые сплавы в авиакосмической технике*. М.: Наука, 2001. 192 с.
11. 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.
12. De Mejo L.P., Rimai D.S., Sharpe L.H. *Fundamentals of Adhesion and Interfaces*. London: Taylor & Francis. 1999. 201 p.
13. Скопинцев В.Д. *Оксидирование алюминия и его сплавов*. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. 120 с.
14. Аниховская Л.И., Павловская Т.Г., Дементьева П.А., Петрова А.П. Подготовка поверхности под склеивание // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2008. №7. С. 32–35.
15. Кутырев А.Е., Каримова С.А., Павловская Т.Г., Кузин Я.С. Исследование деградации свойств защитных комбинированных покрытий на алюминиевых сплавах с целью разработки методов прогнозирования их сроков службы // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №3 (36). С. 69–78. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-3-69-78.
16. Емельянченко А.М., Байкович Л.Б. Анализ смачивания как эффективный метод изучения характеристик покрытий, поверхностей и происходящих на них процессах // *Заводская лаборатория*. 2010. №9. С. 27–36.