

УДК 669.715

В.В. Антипов¹, Д.В. Чесноков¹, И.А. Козлов¹,
И.А. Волков¹, А.П. Петрова¹

**ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ
АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА В-1469
ПЕРЕД ПРИМЕНЕНИЕМ В СОСТАВЕ
СЛОЙСТОГО ГИБРИДНОГО МАТЕРИАЛА**

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-4-59-65

Несмотря на повышенный интерес конструкторов к композиционным полимерным материалам (ПКМ), алюминиевые сплавы являются основным конструкционным материалом авиационной промышленности. Особое внимание уделяется алюминий-литиевым сплавам и гибридным материалам на их основе типа СИАЛ. В работе затронуты вопросы защиты таких сплавов от коррозии и придания их поверхности специальных свойств. Рассмотрены различные виды анодного оксидирования поверхности алюминиевых сплавов под склеивание. Установлено, что по совокупности таких свойств, как прочность клеевых соединений и экологическая безопасность, для анодирования алюминий-литиевых сплавов, в частности сплава В-1469, оптимальным является применение комбинированного электролита, содержащего фосфорную и серную кислоты.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, слоистый гибридный материал, клеевой препрег, подготовка поверхности, анодное оксидирование, электролит, коррозия.

V.V. Antipov¹, D.V. Chesnokov¹, I.A. Kozlov¹,
I.A. Volkov¹, A.P. Petrova¹

**SURFACE PREPARATION ALUMINUM ALLOY V-1469
BEFORE USE IN THE COMPOSITION
OF LAYERED HYBRID MATERIAL**

Despite keen interest of designers in composite polymeric materials (PKM), aluminum alloys are the base constructional material of the aviation industry. Special attention is paid to aluminum-lithium alloys and hybrid materials on their basis the type of SIAL. The work raises the questions of protection of these alloys against corrosion and making the surface special properties. Various types of anodic oxidation of the surface of aluminum alloys for bonding are considered. It is established that on a set of such properties as durability of glutinous connections and ecological safety, for anodizing of aluminum-lithium alloys, in particular alloy V-1469, application of the combined electrolyte containing phosphoric and sulfuric acids is optimum.

Keywords: aluminum alloys, laminated hybrid material, glue prepreg, surface preparation, anodic oxidation, electrolytes, 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

Гибридные металлополимерные материалы (СИАЛы) на базе тонких алюминиевых листов из конструкционных алюминиевых сплавов и стеклопластиков из препрегов

на основе клеевых связующих расплавленного типа и стеклянных волокнистых наполнителей с различной структурой армирования являются слоистыми материалами нового поколения, перспективными для применения в изделиях авиационной техники. Их применение позволяет снизить массу изделий, повысить их ресурс и надежность в эксплуатации благодаря чрезвычайно высокому сопротивлению усталостному разрушению [1–4]. В процессе эксплуатации разнородные материалы, входящие в состав СИАЛов, работают одновременно, что позволяет при определенной структуре и соблюдении технологии на всех этапах их изготовления обеспечить высокую прочность с одновременным снижением массы конструкции наряду с малой чувствительностью к концентрации напряжений и высоким сопротивлением усталостным нагрузкам. Эксплуатационная надежность изделий со слоистыми композиционными материалами (СИАЛами) в значительной мере определяется коррозионной стойкостью тонких листов из алюминиевых сплавов, применяемых в составе СИАЛов [5]. В связи с этим важным этапом при изготовлении СИАЛов является этап подготовки поверхности алюминиевых листов, от качества выполнения которого зависят адгезионные свойства клеевых соединений и их сохранение в процессе эксплуатации [6, 7].

Наиболее эффективным способом подготовки поверхности алюминиевых сплавов для нагруженных конструкций является анодное оксидирование в электролитах различного состава [8]. Анодно-оксидные покрытия в основном состоят из частично гидратированного оксида алюминия. Однако на поверхности разных алюминиевых сплавов они имеют разный состав, так как в процессе анодного оксидирования структурные составляющие сплавов ведут себя различно: иногда разрушаются, иногда переходят в анодно-оксидное покрытие. Покрытия имеют ячеистую структуру и их свойства в значительной степени определяются строением и размером их ячеек.

В связи с этим актуальной задачей являлась разработка способа анодирования поверхности алюминий-литиевого сплава В-1469, который выбран для использования в СИАЛе применительно к обшивкам панелей крыла самолета [9].

Применяют три способа анодного оксидирования поверхностей деталей из алюминиевых сплавов для клеевых соединений: сернокислотный (Ан.Окс.нхр), хромовокислотный (Ан.Окс.хр) и фосфорно-кислотный (Ан.Окс.фос) [10, 11].

Основное различие между структурами оксидов, получаемых при использовании этих способов, заключается в толщине оксидной пленки, размере пор и химическом составе.

Анодирование в серной кислоте приводит к образованию оксида, который имеет большую толщину, пористость и содержит значительное количество сульфатов. Объем пор при сернокислотном анодировании составляет до 30% от объема покрытия [12].

Анодно-оксидное покрытие, полученное способом сернокислотного анодного оксидирования, обладает большой твердостью и хрупкостью, ввиду чего при деформации деталей, а также при нагревании иногда растрескивается с образованием тончайшей сетки трещин; при увеличении толщины покрытия и температуры нагрева растрескивание становится заметнее. Отслаивания покрытия при этом не происходит. Кроме того, при такой подготовке поверхности наблюдается пониженная водостойкость клеевых соединений с адгезионным характером разрушения, так как имеет место проникновение влаги по анодной пленке.

Для повышения защитных свойств покрытия проводят процесс его наполнения (уплотнения). Как правило, наполнение проводят в токсичных растворах соединений шестивалентного хрома (бихромат натрия, бихромат калия), например в горячем (95–98°C) 5%-ном растворе бихромата калия [13].

Прочность при сдвиге клеевых соединений, полученных с применением алюминиевых сплавов, поверхность которых подготовлена с применением сернокислотного анодирования, находится на уровне не выше 25 МПа, при этом разрушение происходит по границе «алюминиевый сплав–покрытие Ан.Окс.нхр». Кроме того, состав, в котором проводится анодирование, необходимо охлаждать до температуры 10–15°C, что также вызывает дополнительные трудности.

Анодное оксидирование в хромовой кислоте обеспечивает более высокие прочностные свойства клеевых соединений. Анодная пленка является более плотной и более активной, но имеет защитные свойства хуже, чем пленка, образующаяся при сернокислотном анодировании, поскольку ее толщина составляет 3–5 мкм. Анодное оксидирование в хромово-кислотном электролите гарантирует получение высоких стабильных прочностных характеристик клеевых соединений как непосредственно после изготовления, так и после воздействия эксплуатационных факторов. Данный способ подготовки поверхности позволяет получать клеевые соединения алюминиевых сплавов, обладающих водостойкостью в 3–5 раз больше по сравнению с клеевыми соединениями, сформированными после подготовки поверхности в сернокислотном электролите. Недостатками этого способа анодирования являются дефицитность и высокая токсичность электролита (содержит ионы Cr^{+6}) и более низкие, чем при сернокислотном электролите, защитные свойства покрытия.

Для алюминиевых сплавов наиболее прогрессивным является анодирование в фосфорной кислоте (фосфорно-кислотное). Этот способ имеет следующие преимущества перед другими: незначительное изменение прочности клеевых соединений при колебаниях напряжения, температуры ванны и продолжительности анодирования, а также обеспечивает более высокие прочностные свойства клеевых соединений. Клеевые соединения обладают наиболее высокой водостойкостью и несколько лучшими прочностными характеристиками при воздействии агрессивных сред, а также стойкостью к нарушению адгезионной связи при воздействии окружающей среды. Улучшается экология производства за счет исключения высокотоксичного хромового ангидрида и отказа от операции наполнения в растворе хромпика, содержащего соединения шестивалентного хрома, применяемой при сернокислотном анодном оксидировании.

Склеивание подготовленных поверхностей следует проводить непосредственно после анодирования (не позднее чем через 3 сут).

Однако при фосфорно-кислотном анодном оксидировании образуются анодно-оксидные покрытия, имеющие поры диаметром 35–40 нм. По защитным свойствам оно уступает не только сернокислотному, но и хромово-кислотному оксидированию.

Для анодирования алюминиевых сплавов разработана также технология анодированного оксидирования в комбинированном электролите с пониженным экологическим воздействием. Анодное оксидирование проводят в растворе следующего состава: 250–270 г/л ортофосфорной кислоты+12–15 г/л серной кислоты. Раствор готовят с использованием дистиллированной воды при температуре раствора 20–24°C.

Для обработки поверхности алюминий-литиевого сплава В-1469, который выбран для использования в составе СИАЛов, разработан комбинированный состав, включающий фосфорную, серную и лимонную кислоты. Сформированное в нем анодное покрытие обеспечило получение высоких прочностных характеристик слоистых алюмопластиков.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 17.1. «Экологически безопасные, плазменные электролитические покрытия для легких сплавов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1, 2].

Материалы и методы

Для проведения исследований использовали образцы из алюминий-литиевого сплава В-1469 системы Al-Cu-Li-Mg, дополнительно легированного микродобавками Ag, Zr и Sc.

Анодное оксидирование проводили в ванне из винипласта с рабочим объемом 20 л. Электролит при анодном оксидировании перемешивали механической мешалкой (60 об./мин); через каждые 12 экспериментов (6 дм² поверхности) он заменялся на новый. Источником тока служил выпрямитель SORENSEN SGI 100×100 (10 кВт). В качестве противоэлектрода применяли свинцовую пластину с площадью, превышающей в 5 раз поверхность обрабатываемых образцов.

Оценку защитных свойств покрытий проводили путем сравнительных ускоренных коррозионных испытаний в камере солевого тумана (КСТ) Votsch VSC-100 при постоянной температуре 35°C и распылении 5%-ного раствора NaCl [14].

Проводили также коррозионные испытания образцов в условиях умеренно теплого климата приморской атмосферы на открытой площадке в Геленджикском центре климатических испытаний ВИАМ (ГЦКИ) [15]. Испытательный полигон ГЦКИ расположен на тонком мысе Геленджикской бухты Черного моря, в 20 м от уреза воды, характеризуется повышенной коррозионной активностью атмосферы (9 баллов по ГОСТ 9.039). Центр не имеет вблизи источников загрязнения воздуха промышленными отходами.

Проверку влияния покрытия на прочностные характеристики алюминиевого сплава проводили путем испытаний на малоцикловую усталость на испытательной машине Zwick/Roell Amsler 100HFP 5100 при температуре 20°C с коэффициентом асимметрии $R=0,1$.

Адгезионные свойства поверхности листов из сплава В-1469 изучали, определяя прочность клеевого соединения при сдвиге по ГОСТ 14759–69. Для склеивания использовали клеевое связующее ВСК-14-2М [16, 17].

Результаты и обсуждение

Алюминиевый сплав В-1469 использован в составе высокопрочного слоистого алюмокомпозитного пластика СИАЛ-1-4Р в виде листов толщиной 0,5 мм. Для обеспечения надежной длительной эксплуатации агрегатов из СИАЛа в составе изделий авиационной техники разработан комбинированный состав для анодирования алюминиевого сплава В-1469, который отличается пониженным экологическим воздействием.

Процесс анодирования включает следующие последовательные стадии:

- 1) предварительная подготовка;
- 2) монтаж на подвески;
- 3) химическое обезжиривание;
- 4) промывка в теплой проточной воде;
- 5) промывка в холодной проточной воде;
- 6) осветление;
- 7) промывка в холодной проточной воде;
- 8) травление;
- 9) промывка в теплой проточной воде;
- 10) промывка в холодной проточной воде;
- 11) осветление;
- 12) промывка в холодной проточной воде;
- 13) анодное оксидирование;
- 14) промывка в холодной проточной воде;
- 15) промывка в теплой проточной воде;
- 16) наполнение анодно-оксидного покрытия;

- 17) промывка в горячей проточной воде;
- 18) сушка;
- 19) демонтаж;
- 20) контроль качества анодно-оксидного покрытия.

В качестве предварительной подготовки поверхности перед анодированием проводили ее травление. Использовано два варианта травления поверхности алюминиевого сплава – травление в щелочном или кислотном растворах. Критериями оценки качества травления являлись шероховатость поверхности и прочность клеевых соединений. При травлении поверхности в щелочном растворе ее шероховатость увеличивается с 0,33 до 0,59 мкм, в кислотном – с 0,33 до 0,48 мкм. Способ травления оказывает незначительное влияние на прочность клеевых соединений алюминиевого сплава В-1469 при сдвиге (при использовании клеевого связующего ВСК-14-2М): она составляет в случае использования щелочного травления 29,3 и 39,1 МПа при температурах испытания 20 и 120°C соответственно; для кислотного травления – соответственно 30,0 и 40,4 МПа.

Разработан комбинированный состав для анодирования алюминиевого сплава В-1469 применительно к изготовлению слоистых алюмопластиков СИАЛ. Анодное оксидирование проводят в электролите, содержащем фосфорную, серную и лимонную кислоты.

Оксидирование проводят при температуре 18–23°C при ступенчатом подъеме напряжения в течение 15–60 мин. После анодного оксидирования для повышения защитных свойств и окрашивания покрытия используют уплотнение в растворе, содержащем растительный экстракт, индикатор алюминия и триэтанолмин. Разработаны состав раствора и технологический процесс уплотнения покрытия, сформированного на поверхности сплава В-1469, в комбинированном электролите при подготовке под склеивание и изготовлении алюмопластиков. Раствор не содержит соединений Cr^{+6} , позволяет получить окрашенное покрытие и обеспечить высокие прочностные характеристики клеевых соединений.

Проведены исследования по оценке влияния технологических параметров процесса уплотнения (продолжительность и температура) на качество анодных покрытий. Покрытия, наполненные в разработанном растворе по отработанной технологии, имеют высокие защитные свойства (при выдержке в течение 432 ч в камере солевого тумана без коррозионных поражений) и при их использовании для подготовки поверхности прочность клеевых соединений составила 34,0 МПа.

Для разработки технологического процесса анодного оксидирования проведены исследования по влиянию операций промывки, сушки и продолжительности хранения перед операцией склеивания на прочность клеевого соединения сплава В-1469, полученного с применением клеевого связующего ВСК-14-2М. Установлено, что наиболее высокие показатели прочности клеевых соединений при 20 (34,5–35,0 МПа) и 120°C (35,0–36,0 МПа) получены при промывке способом погружения в дистиллированную воду комнатной температуры на время от 5 до 10 мин, дальнейшей сушке в сушильном шкафу в течение 30 мин при температуре 5–60°C и последующем хранении перед операцией склеивания в течение не более 48 ч.

Проведенные на испытательной машине Zwick/Roell Amsler 100 HFP 5100 при температуре 20°C с коэффициентом асимметрии $R=0,1$ испытания на малоцикловую усталость показали, что разработанное и уплотненное комбинированное анодно-оксидное покрытие не влияет на прочностные характеристики листов из сплава В-1469.

Исследовано влияние климатических факторов (теплого умеренного климата приморской зоны г. Геленджика) и солевого тумана на свойства клеевых соединений, изготовленных с применением алюминиевого сплава В-1469 и связующего ВСК-14-2М. После экспозиции в течение 180 сут в КСТ и в натуральных климатических условиях сохранились высокие прочностные характеристики клеевых соединений (табл. 1).

Таблица 1

Прочность клеевых соединений алюминий-литиевого сплава В-1469, выполненных с применением клеевого связующего ВСК-14-2М, после натурной экспозиции в ГЦКИ и выдержки в КСТ

Условия экспозиции в течение 180 сут	Наполнение покрытия	Прочность при сдвиге*, МПа
КСТ	Без уплотнения	$\frac{36,0-39,5}{37,5}$
	С уплотнением	$\frac{34,5-38,0}{36,5}$
ГЦКИ	Без уплотнения	$\frac{35,5-38,5}{37,5}$
	С уплотнением	$\frac{35,5-37,5}{36,5}$

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

В табл. 2 представлены сравнительные результаты характеристик анодно-оксидных покрытий, полученных с применением хромово-кислотного и комбинированного электролитов.

Таблица 2

Сравнительные характеристики покрытий, сформированных по разработанной технологии и с применением хромово-кислотного анодирования

Свойства	Уровень свойств при применении наполненного анодно-оксидного покрытия	
	комбинированного	хромово-кислотного
Защитные свойства в КСТ, ч	432–450 (без коррозионных поражений)	≥ 432 (без коррозионных поражений)
Прочность при сдвиге, МПа	35–36,5	≥ 32
Прочность при отслаивании, кН/м	2,5–2,7	–
Влияние на прочностные характеристики	Не снижает	Не снижает

Из представленных в табл. 2 данных следует, что анодирование алюминиевого сплава В-1469 в электролите комбинированного состава, содержащего серную, фосфорную и лимонную кислоты, обеспечивает получение клеевых соединений, не уступающих по своим свойствам аналогичным соединениям, при изготовлении которых использован алюминиевый сплав с хромово-кислотным анодированием поверхности.

Использованные в разработанной технологии анодного оксидирования и уплотнения компоненты электролитов и растворов имеют 3-й класс опасности по сравнению с 1-м классом опасности у компонентов, используемых для получения хромово-кислотного покрытия по ГОСТ 12.007–79.

Заключения

Применение анодирования в комбинированном электролите, содержащем серную, фосфорную и лимонную кислоты, с последующим уплотнением анодной пленки для подготовки поверхности высокопрочного алюминий-литиевого сплава В-1469, позволяет получать анодно-оксидное покрытие, которое обеспечивает высокие прочностные характеристики клеевых соединений в составе слоистых алюмокомпозитов. Прочность клеевых соединений практически не изменяется после воздействия на них условий КСТ и выдержки в натуральных климатических условиях теплого умеренного

климата приморской зоны (г. Геленджик) в течение 180 сут. Комбинированный электролит для анодного оксидирования и раствор, применяемый для уплотнения, имеют 3-й класс опасности в отличие от 1-го класса опасности у материалов, используемых для получения хромово-кислотного анодного оксидирования.

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. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 7–17.
3. Каримова С.А., Павловская Т.Г. Разработка способов защиты от коррозии конструкций, работающих в условиях космоса // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №51. С. 35–40.
4. Антипов В.В. Стратегия развития титановых, магниевых, бериллиевых и алюминиевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 157–167.
5. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь // *Наука и жизнь*. 2012. №11. С. 16–21.
6. Аниховская Л.И., Павловская Т.Г., Дементьева П.А., Петрова А.П. Подготовка поверхности под склеивание // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2008. №7. С. 32–35.
7. Илларионов Э.И., Колобнев Н.И., Горбунов П.З., Каблов Е.Н. Алюминиевые сплавы в авиакосмической технике. М.: Наука, 2001. 192 с.
8. Колобова З.Н., Павловская Т.Г., Аниховская Л.И., Каримова С.А. Разработка способов подготовки поверхности при ремонте клееных конструкций из алюминиевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. М.: ВИАМ, 2002. Вып.: Ремонтные технологии в авиастроении. С. 73–76.
9. Фридляндер И.Н., Сенаторова О.Г., Лукина Н.Ф., Антипов В.В. Слоистые алюмополимерные материалы СИАЛ // 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007. М.: ВИАМ, 2007. С. 188–192.
10. Войтович В.А. Способы подготовки поверхности изделий из металлов и сплавов // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2005. №9. С. 19–23.
11. Каримова С.А., Павловская Т.Г., Петрова А.П. Подготовка алюминиевых сплавов с применением анодного оксидирования // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2014. №1. С. 34–48.
12. Аверьянов Е.Е. Справочник по анодированию. М.: Машиностроение, 1988. 132 с.
13. 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. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-4-9-17.
14. Курс М.Г., Каримова С.А. Натурно-ускоренные испытания: особенности методики и способы оценки коррозионных характеристик алюминиевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №1. С. 51–57. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-51-57.
15. Каримова С.А., Жиликов В.П., Михайлов А.П. Натурно-ускоренные испытания алюминиевых сплавов в условиях воздействия морской атмосферы // *Коррозия: материалы и защита*. 2012. №10. С. 1–3.
16. Петрова А.П., Донской А.А. Клеящие материалы. Герметики: справочник. СПб.: Профес-сионал, 2008. 589 с.
17. Петрова А.П., Дементьева Л.А., Лукина Н.Ф., Чурсова Л.В. Клеевые связующие для полимерных композиционных материалов на угле- и стеклонаполнителях // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2015. №9. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.03.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-9-11-11.