

ЭКОЛОГИЧЕСКИ УЛУЧШЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПОД СКЛЕИВАНИЕ

Козлов И.А.*, Антипов В.В., Чесноков Д.В.

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», г. Москва

*cvba@yandex.ru

Аннотация

Несмотря на повышенный интерес конструкторов к композитным полимерным материалам (ПКМ), алюминиевые сплавы являются основным конструкционным материалом авиационной промышленности, а значит и вопросы их защиты от коррозии, придания их поверхности специальных свойств остаются актуальными. Современные требования экологических норм безопасности технологических процессов требуют исключить применение в растворах для обработки поверхности токсичные соединения, такие как шестивалентный хром. В работе представлено технологическое решения по подготовки поверхности алюминиевых сплавов под склеивание в растворах, не содержащих токсичных соединений.

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

Abstract: Despite keen interest of designers in composite polymeric materials (PKM), aluminum alloys are the base constructional material of the aviation industry, so and questions of their corrosion protection, giving of their surface of special properties remain actual. Modern requirements of ecological standards of safety of technological processes require to exclude application in solutions for surface treatment toxic connections, such as hexavalent chromium. In work it is provided technological decisions on surface preparations of aluminum alloys under pasting in the solutions which are not containing toxic connections.

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

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 последние десятилетия в современной технике увеличивается количество используемых металлов 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 анти-коррозионную защиту [3]. Влияние подготовки поверхности металлических и неметаллических материалов на адгезионные свойства клеев изучали многие исследователи и этому вопросу посвящено

большое количество публикаций в отечественной и зарубежной литературе. Согласно литературным данным 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), в качестве подготовки поверхности используется хромовое анодно-оксидное покрытие, обеспечивающее высокие адгезионные характеристики к поверхности алюминиевых сплавов. Основным недостатком данного покрытия является низкая защитная способность (336 часов экспозиции в камере солевого тумана (КСТ) без коррозионных повреждений, что на сегодняшний день недостаточно) [4]. 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.

За рубежом для защиты наряду с хромовокислотным анодным оксидированием применяют различные виды химической и электрохимической обработки, такие как: анодное оксидирование, микродуговое оксидирование, комбинированные золь-гель покрытия, химическое оксидирование и др. [5]. Все эти виды обработки проводят с применением относительно экологически чистых растворов. Большинство из применяемых за рубежом технологий подготовки поверхности позволяют надежно защитить алюминиевые сплавы от коррозии при этом теряя прочность клеевого соединения.

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

Материалы и методы исследования

Для проведения исследований использовались образцы, изготовленные из листов высокопрочный алюминиевого сплава В-1469 системы Al-Cu-Li-Mg, дополнительно легированный микродобавками Ag, Zr и Sc [6].

Для нанесения покрытия использовали ванну из винипласта рабочим объемом 20 литров оборудованная механической системой перемешивания электролита. В качестве противоэлектрода использовали свинцовую пластину площадь поверхности, которой как минимум в 5 раза превышала поверхность обрабатываемых образцов. Источником тока служил выпрямитель SORENSEN SGI 100x100 (10 кВт).

Толщину покрытия измеряли с помощью переносного электронного толщиномера, состоящего из электронного блока серии MiniTest 2100 и датчика N02, основанного на вихревом 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 методом растровой микроскопии 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 путём сравнительных ускоренных коррозионных испытаний в камере солевого тумана (KCT) Votsch VSC-1000 при постоянной температуре 35 °С и распыление 5% NaCl

Электрохимические измерения проводили на универсальном потенциостат-гальваностате SI 1287A оборудованным анализатором частотного отклика SI 1260 фирмы «Solartron Mobrey Ltd» в трехэлектродной ячейке Flat Cell Kit Model K0235 («PrincetonAppliedResearch», США) при комнатной температуре в 3 % растворе NaCl. В качестве противоиэлектрода 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 и в диапазоне частот от 10⁻¹ Гц до 10⁵ Гц [7].

Результаты и их обсуждение

Наибольшее внимание в исследованиях уделено состоянию поверхности алюминиевого сплава после электрохимической обработки, так как придание высокой смачиваемости и специфического рельефа поверхности позволяет 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 [8]. В большинстве случаев клей имеет лучшую адгезию к рельефной, пористой поверхности, чем к гладкой за счет увеличения площади контактируемой поверхности. Однако эта теория не может быть распространена на все типы подложек, так немаловажную роль играет смачиваемость поверхности.

Теория смачиваемости предполагает молекулярное взаимодействие между клеем и подложкой за счет межфазных сил. 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.

Учитывая выше сказанное с целью разработки экологически улучшенной технологии подготовки поверхности алюминиевого сплава В-1469 были исследованы традиционные способы, такие как сернокислотное анодирование, хромовокислотное анодирование и фосфорнокислотное анодирование [9]. Определена прочность клеевых соединений и характер их разрушения при использовании различной подготовки под склеивание алюминиевого сплава В-1469 (таблица 1)

Таблица 1. Прочность клеевого соединения образцов из алюминиевого сплава с различной подготовкой поверхности

Анодное оксидирование	Прочность при сдвиге, МПа	Характер разрушения
Хромовокислотное	$\frac{32,4}{31,6 - 33,6}$	70% когезионный 30% адгезионный
Сернокислотное	$\frac{21,2}{17,3 - 23,5}$	10% когезионный 90% адгезионный
Фосфорнокислотное	$\frac{32,0}{31,2 - 33,6}$	70% когезионный 30% адгезионный
Комбинированный электролит	$\frac{35,5}{34,5 - 36,5}$	74% когезионный 26% адгезионный

Образцы оценивали по следующим критериям: прочность клеевого соединения при сдвиге и характер разрушения клеевого соединения. На фоне общих результатов укладываемых в пределах 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 анализе оптической микроскопии установлено отсутствие отслоения оксидного покрытия от алюминиевого сплава, что позволяет предположить о негативной влиянии рельефа поверхности.

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

Так при использовании сернокислотного анодного оксидирования (рисунок 2, а) на поверхности образца формируется оксидный слой с ярко выраженными границами структуры. Стоит отметить, границы раздела оксидных образований покрытия расположены друг к другу под острыми углами. Отмечено наличие углублений геометрическая форма которых представляет собой тетраэдр или пирамиду. Исследование рельефа поверхности (рисунок 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 по высоте.

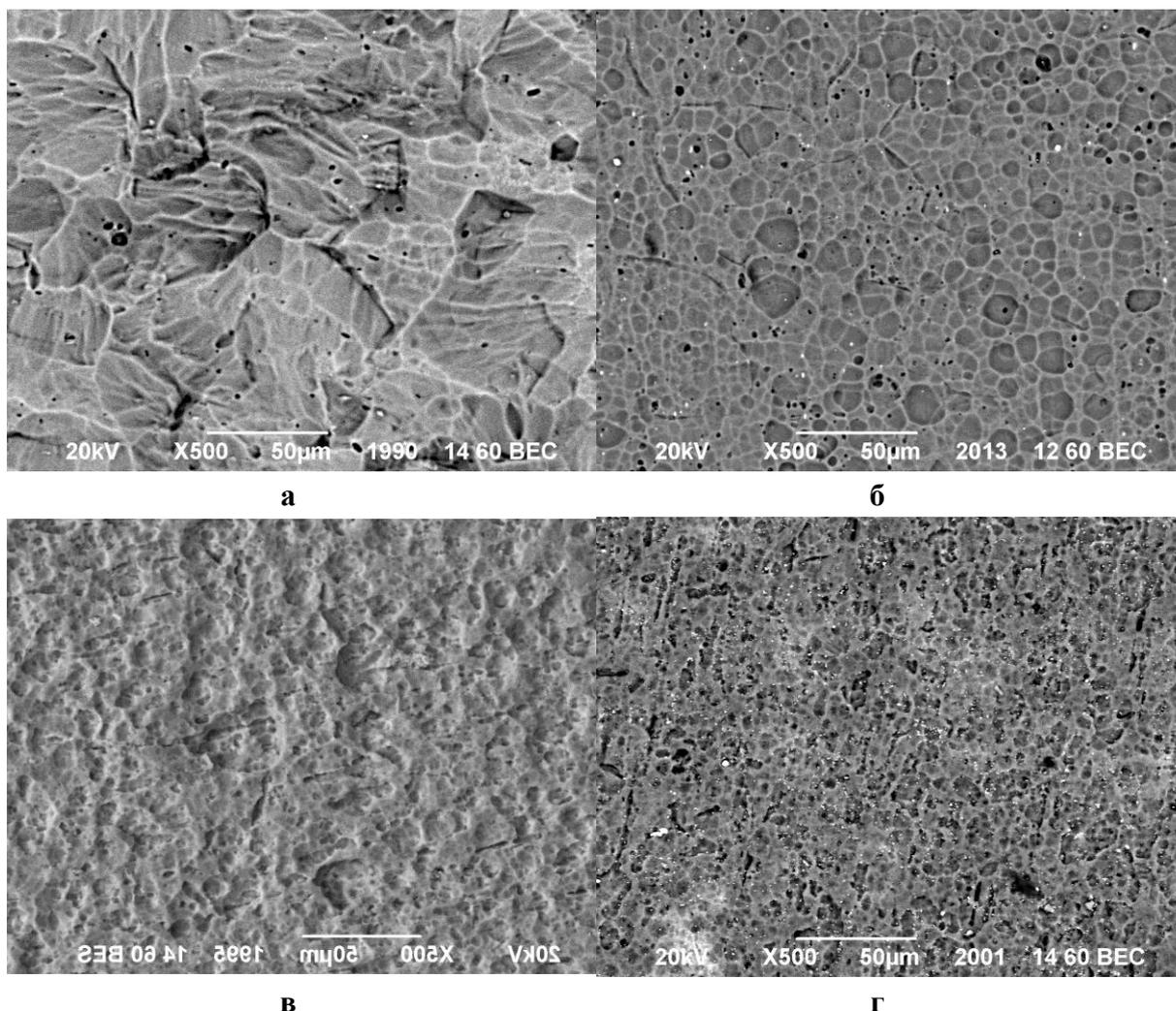


Рисунок 1. Поверхность алюминиевого сплава с различной подготовкой поверхности (а – серноокислотное анодирование, б – анодирование в комбинированном электролите, в – фосфорнокислотное анодирование, г – хромовокислотное анодирование).

Обработка алюминиевого сплава В-1469 в хромовокислотном и фосфорнокислотном растворах (Рисунок 1, в, г) имеют более развитую поверхность. Формируемое оксидное покрытие обладает мелкой структурой с большим количеством овальных или круглых впадин, дно которых плоское или сферической 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 поверхность образуются углубления не только меньшего диаметра, но с меньшей глубины от 0,5 до 2,5 мкм (Рисунок 2, в, г). При обработке в фосфорнокислотном электролите поверхность алюминиевого сплава имеет больший разброс по высотам, а углубления достигают значения в 4 мкм. Предположительно это может быть связано с высокой интенсивностью процесса растворения алюминиевого сплава в процессе оксидирования, чему способствует технологические особенности процессов. Так при фосфорнокислотном анодировании используется относительно высокая плотность тока, достигающая в некоторых случаях до 3 А/дм^2 , с сочетании с высоко концентрированным

раствором электролита. В случае с хромовокислотным анодированием помимо высокой активности электролита возможно имеет место частичная пассивация поверхности алюминиевого сплава с образованием оксидной пленки содержащий хром, препятствующей активному растворению металла при анодной поляризации.

Отсутствие ярко выраженных кратеров и впадин на поверхности образцов после сернокислотного анодирования вполне может быть связано с невозможностью пассивации фаз алюминиевого сплава при наложении поляризующего тока, что приводит к растворению всех без исключения участков поверхности.

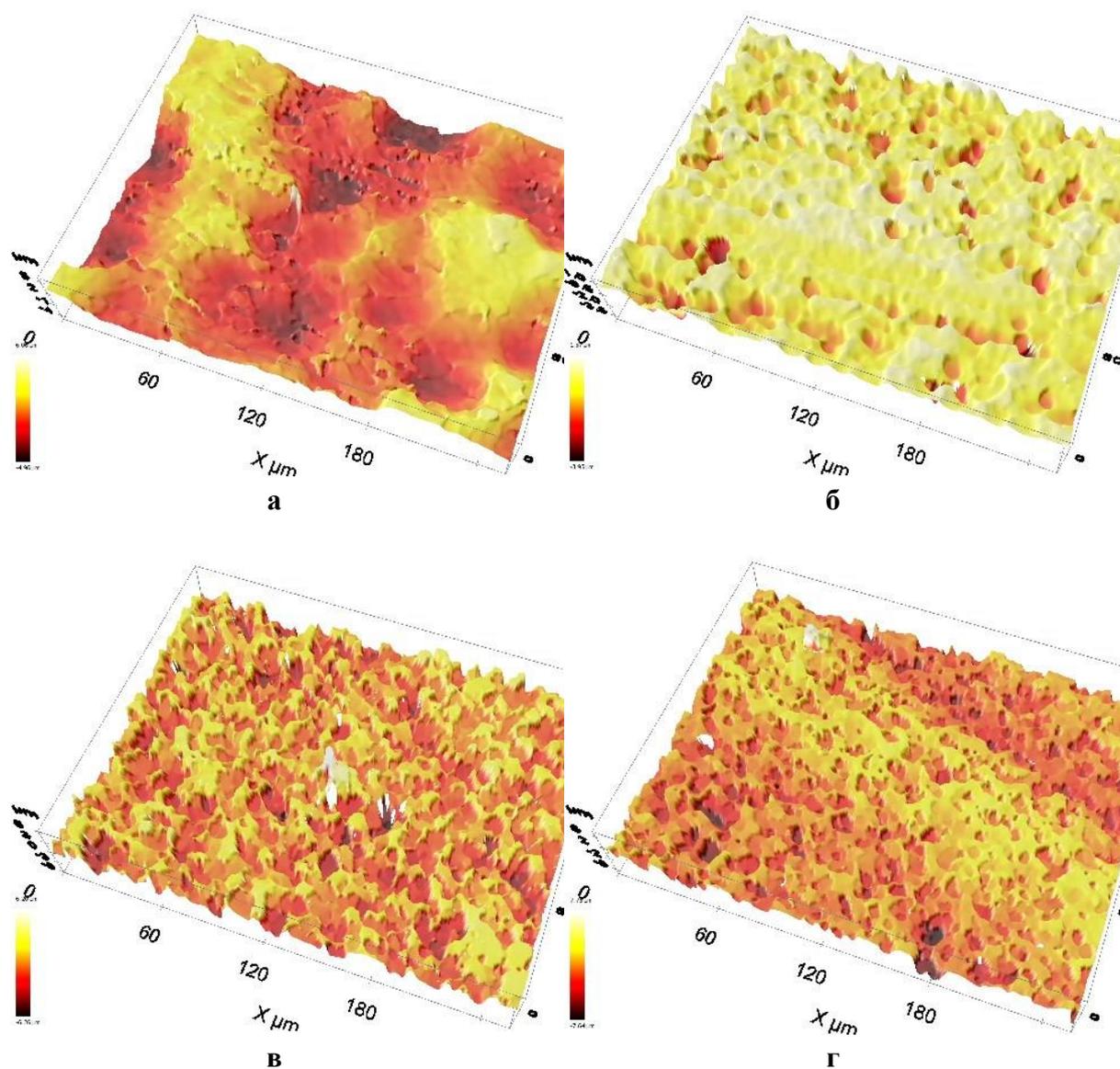


Рисунок 2. Морфология поверхности алюминиевого сплава с различной подготовкой поверхности (а- сернокислотное анодирование, б – анодирование в комбинированном электролите, в – фосфорнокислотное анодирование, г – хромовокислотное анодирование).

Сопоставление результатов адгезионной прочности клеевых соединений и исследований поверхности, позволяет предположить, что столь низкое адгезия образцов

после сернокислотного анодирования связана исключительно с механическими факторами сцепления. Поверхность образцов обладает значительно меньшей площадью соприкосновения, в отличие от других вариантов. При этом стоит отметить недостатки хромовокислотного и фосфорнокислотного анодирования. 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.

Учитывая рассмотренные недостатки, был разработан «комбинированный» электролит на основе серной кислоты с добавлением пассивирующих агентов, что позволило получить относительно развитую морфологию поверхности с плавным перепадом высот. Такая морфология поверхности увеличивает площадь, контактирующую с клеем, а форма углублений (Рисунок 2 б) на поверхности 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 являлось коррозионная стойкость алюминиевого сплава после электрохимической обработки. Защитную способность формируемых оксидных пленок оценивали методом импедансной спектроскопии. Секторы импеданса снимали для хромовокислотного, фосфорнокислотного и комбинированного анодирования. Образцы, обработанные в сернокислотном электролите, в электрохимических исследованиях не участвовали в виду их повышенной коррозионной стойкости в (2-3 раза выше остальных).

Для оценки защитной способности формируемых оксидных слоев построена эквивалентная электрическая схема системы электролит-покрытие-металл (рисунок 3) и рассчитаны значения модуля импеданса $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$, Ом·см⁻² покрытий, сформированных при разных режимах обработки.

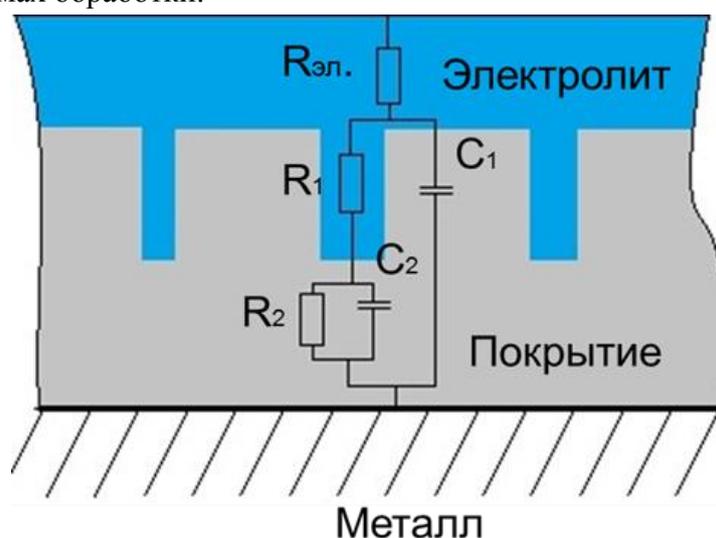


Рисунок 3. Эквивалентная электрическая схема, используемая для моделирования экспериментального импедансного спектра.

Математическое описание экспериментальных электрохимических данных позволяет получить численные характеристики изоляционной способности оксидных слоев. Для лучшего описания поверхностных неоднородностей при расчетах вместо емкостных элементов использовались элементы постоянного сдвига фазы (CPE – constant phase elements). Импеданс элемента CPE представлен формулой:

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

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

На рисунке 3 схематично изображено покрытие, где C1, R1 и C2, R2 являются элементом постоянного сдвига фазы и сопротивлением внешнего слоя и внутреннего слоя соответственно, Rэ – сопротивление электролита. Сопротивление электролита (Rэ) считали постоянным и равным 35 Ом·см². Расчётные параметры элементов ЭЭС для оксидного слоя, сформированного на сплаве В-1469, приведены в таблице 2. Как видно из данных таблицы 2 величина $|Z|$ в области низких частот для оксидного слоя, сформированного в комплексном электролите, больше, чем для слоев, полученных при обработке в фосфорнокислотном и хромовокислотном электролите, что говорит о лучшей изоляционной способности.

Таблица 2. Расчетные параметры элементов эквивалентной электрической схемы для системы «металл-покрытие».

Анодирование	R _{эл} , Ом· см ²	CPE ₁ ,		R ₁ , Ом·с м ⁻²	CPE ₂ ,		R ₂ , Ом·см ²	Z _{f=0,1 Гц} , Ом·см ⁻²
		Y _o , См·см ⁻² ·с ⁿ	n		Y _o , См·см ⁻² ·с ⁿ	n		
Фосфорнокислотное	35	1,19*10 ⁻⁶	0,92	5953	2,97*10 ⁻⁶	0,96	17752	25 941
Хромовокислотное	35	2,2*10 ⁻⁶	0,94	5723	4,47*10 ⁻⁶	0,86	32317	44 114
Комбинированный электролит	35	1,14*10 ⁻⁶	0,87	20739	3,23*10 ⁻⁶	0,78	46286	66 656

* |Z|_{f=0,1 Гц} – модуль импеданса на частоте f = 0,1 Гц

Параллельно с электрохимическими исследованиями проведены сравнительные ускоренные коррозионные испытания в камере солевого тумана, результаты которых приведены в таблице 3. Установлено, что фосфорнокислотное анодирование обладает наихудшей защитной способностью.

Анодирование	Время экспозиции в КСТ до появления первых очагов коррозии, час
Фосфорнокислотное	168
Хромовокислотное	336

Комбинированный электролит	432
-------------------------------	-----

Хромовокислотное анодирование обладает значительно выше защитными свойствами, по сравнению с фосфорнокислотным - 336 часов в КСТ до появления первых питтингов. Лучший результат 432 часа до появления первого очага коррозии продемонстрировали образцы, обработанные в комбинированном электролите. Полученные данные хорошо коррелируются с данными полученными по результатам электрохимических исследований. Более высокая коррозионная стойкость образцов после анодирования в комбинированном электролите возможно связана с образованием более плотного внутреннего оксидного слоя в близи границ раздела фаз металл-покрытие, что характерно обработки в сернокислотном электролите.

Заключение:

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

По результаты испытаний клеевого соединения установлено, что подготовка поверхности электрохимическим методом в комбинированном электролите позволяет добиться наиболее высокого значения прочности 35,5 МПа, что должно увеличить ресурс и механические свойства деталей 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 показали, что разработанная технология на 25% превосходит аналог (хромовокислотное анодирование)

Разработанная технология обработки поверхности алюминиевого сплава В-1469, позволит существенно повысить экологическую безопасность на производстве, за счет отсутствия экологически опасных соединений.

Список литературы:

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. 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. 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.
5. 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.
6. Илларионов Э.И., Колобнев Н.И., Горбунов П.З., Каблов Е.Н. Алюминиевые сплавы в авиакосмической технике /М.: Наука. 2001. 192 с.
7. 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.
8. DeMejo L.P., Rimai D.S., Sharpe L.H., Fundamentals of Adhesion and Interfaces. London: Taylor & Francis; 1999. 201 p.
9. Скопинцев В.Д. Оксидирование алюминия и его сплавов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. 120 с.
10. 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. С. 69-78.