

УДК 621.357.77+669

О ПРИРОДЕ ОБРАЗОВАНИЯ «ЧЁРНЫХ ТОЧЕК» НА ПОВЕРХНОСТИ КРУПНОГАБАРИТНЫХ ДЕТАЛЕЙ ИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ В ПРОЦЕССЕ АНОДНОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

© 2014 В. В. Семенычев, Р. К. Салахова

Ульяновский научно-технологический центр Всероссийского института авиационных материалов (УНТЦ ВИАМ)

Исследованы причины возникновения дефектов в виде чёрных точек на поверхности крупногабаритных деталей из алюминиевых сплавов Д16чТ, 1973Т2, В95пчТ2, В95пчТ3, выявляемых после анодного оксидирования. Была сформулирована и проверена гипотеза об образовании таких дефектов при растворении интерметаллидов, выходящих на поверхность детали, в процессе её травления во время операции анодного оксидирования. Для этой цели была разработана методика, заключающаяся в том, что на полированном образце находили интерметаллид и с помощью микровёрдомера обкальвали зону с этим интерметаллидом для облегчения его последующего обнаружения по окончании травления образца. После различной длительности травления образцов в щелочной ванне линии анодного оксидирования путем микроскопических исследований отыскивали помеченную ранее с помощью микровёрдомера зону, содержащую интерметаллид, и фотографировали её. Длительность травления составляла 120 секунд и набиралась за 8 циклов. Металлографическими исследованиями образцов установлено, что в процессе травления алюминиевого сплава происходит растворение (вытравливание) частиц интерметаллидов, выходящих на поверхность детали. Последующее анодное оксидирование приводит к визуализации образовавшихся дефектов, которые и имеют вид чёрных точек.

Алюминиевые сплавы, интерметаллиды, «чёрные точки».

В настоящее время авиационная промышленность остаётся одним из наиболее высокотехнологических секторов экономики, потребляющих наукоёмкую продукцию [1, 2]. Алюминиевые деформируемые сплавы остаются базовыми конструкционными материалами современной и перспективной авиационной техники благодаря лёгкости, удачному комплексу необходимых эксплуатационных характеристик, хорошей технологичности и освоенности в металлургическом и авиационном производствах [3]. Конструкционные алюминиевые деформируемые сплавы нашли широкое применение в самолётостроении, они применяются в виде листов, профилей, плит, панелей, штамповок, поковок и других полуфабрикатов. В производстве современных широкофюзеляжных самолётов особое место занимают крупногабаритные и длинномерные полуфабрикаты из алюминиевых сплавов, применение которых позволяет существенно снизить количество поперечных стыков в конструкции крыла и,

следовательно, снизить его вес. Поэтому крылья изготавливают из плит и профилей длиной 30–40 м без единого поперечного стыка [4].

Одним из основных способов защиты алюминиевых сплавов от атмосферной коррозии является защита анодными плёнками, которые используются также в качестве основы при нанесении лакокрасочных покрытий [5, 6]. После анодного оксидирования деталей из алюминиевых сплавов (особенно крупногабаритных) на их поверхности проявлялись дефекты в виде чёрных точек, которые могут являться следствием растравливания поверхности, наличия коррозионных поражений и вытравливания неоднородностей [7, 8]. Такие дефекты являются браковочным признаком. Поэтому для их устранения требовалась зачистка этих мест детали и её последующее перенаождение, так как поверхностные дефекты могут инициировать развитие коррозионных поражений, особенно в агрессивных условиях морского климата [9,

10]. Для выработки способов недопущения подобных дефектов необходимо установить природу их образования [11].

В процессе изготовления крупногабаритных полуфабрикатов из алюминиевых деформируемых сплавов (плавка, прокатка, прессование, термообработка и т.д.) в матрице сплава формируются интерметаллиды. В качестве рабочей гипотезы образования дефектов во время операции травления деталей при их анодном окислении была рассмотрена возможность растворения интерметаллидов, имеющих электродный потенциал более электроотрицательный, чем сплав. С це-

лю определения электродных потенциалов интерметаллидов были отлиты интерметаллиды (табл. 1) следующих составов: $Al_2Mg_3Zn_3$, $CuAl_2$, Al_2CuMg .

В табл. 2 приведены сведения о значениях стационарных потенциалов некоторых полуфабрикатов из алюминиевых деформируемых сплавов и специально отлитых интерметаллидов. За стационарные потенциалы принимали потенциал, установившийся через 24 часа в 3%-м растворе хлорида натрия. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод.

Таблица 1. Содержание компонентов в интерметаллидах, г

Состав	Cu	Al	Mg	Zn
$CuAl_2$	54	46	-	-
Al_2CuMg	45	38	17	-
$Al_2Mg_3Zn_3$	-	17	22	61

Таблица 2. Значения стационарных потенциалов

Сплав или интерметаллид	Вид полуфабриката	Стационарный потенциал, мВ
Д16чТ	панель	-595
1973Т2	плита	-685
В95пчТ2	прессованная полоса	-675
В95пчТ3	штамповка	-700
$Al_2Mg_3Zn_3$		-1215
$CuAl_2$		-610
Al_2CuMg		-720

Для проверки выдвинутой гипотезы была проведена серия экспериментов, которая заключалась в следующем. С поверхности длинномерной панели вырезали образцы, полировали их лицевую поверхность до зеркального блеска, после чего с помощью микроскопа при увеличении 500 крат отыскивали видимые интерметаллиды. Зоны с обнаруженными, выходящими на поверхность образца интерметаллидами выделяли путём их обкалывания с помощью микротвёрдомера для дальнейшего облегчения поиска найденных интерметаллидов.

Приготовленные таким образом образцы травили в щелочной ванне линии

анодного окисления. Длительность каждого цикла травления образца составляла 10 секунд до набора суммарного времени, равного одной минуте, и 30 секунд до набора времени, равного двум минутам (всего 8 циклов травления). После каждого цикла травления проводилась стандартная промывка в тёплой и холодной воде. На рис. 1 показана выделенная зона поверхности исходного образца с интерметаллидами. На фотографии чётко видны отпечатки пирамиды микротвёрдомера, которые в дальнейшем позволят безошибочно идентифицировать этот участок (видимые интерметаллиды помечены стрелками).

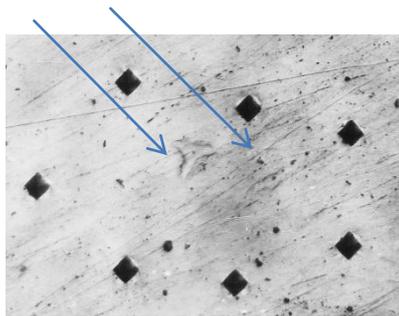


Рис. 1. Исходная поверхность образца из сплава Д16А1Т с выделенной зоной, содержащей интерметаллиды

На рис. 2 приведены фотографии того же образца, прошедшего 8 циклов травления (травление + промывка) с общим набором времени травления, равным 120 секундам.

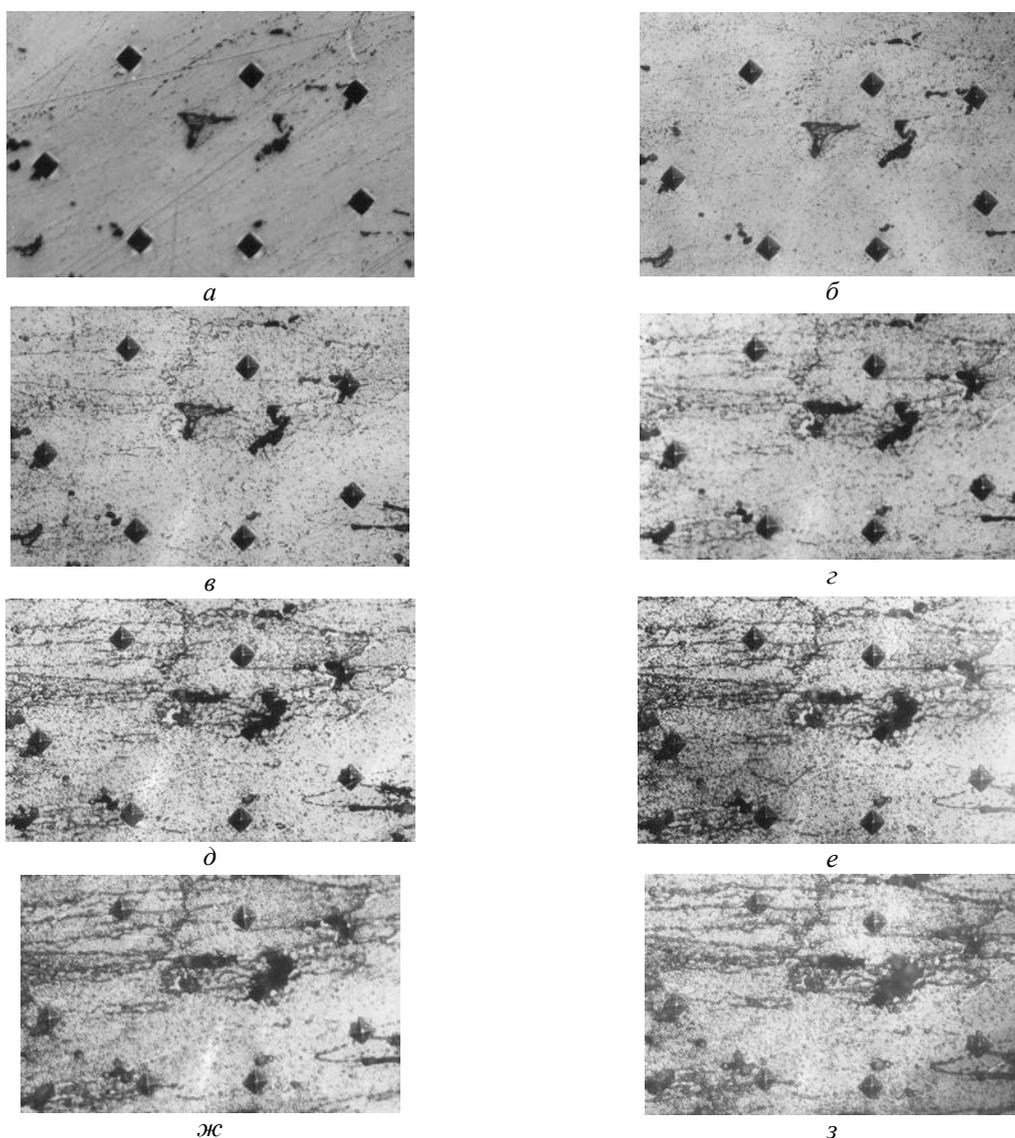


Рис. 2. Образец сплава Д16А1Т, прошедший суммарное травление длительностью: 10 с (а), 20 с (б), 30 с (в), 40 с (г), 50 с (д), 60 с (е), 90 с (ж), 120 с (з), $\times 500$.

Из представленных фотографий видно, как с набором времени травления сначала чётко проявляются границы интерметаллидов, а впоследствии в результате их растворения образуются несплошности в виде глубоких питтингов.

Результаты проведённого эксперимента свидетельствуют о том, что такими интерметаллидами могут быть интерметаллиды состава Al_2CuMg для сплавов типа дуралюмин [12] и $Al_2Mg_3Zn_3$ для высокопрочных алюминиевых сплавов [13], так как их электродный потенциал более электроотрицательный, чем электродный потенциал самого сплава (табл. 2). Следовательно, скорость их растворения во время операции травления будет значительно выше, чем скорость травления граничащих с ними структурных составляющих.

Последующее анодное оксидирование детали приводит к выявлению этих дефектов, так как глубина образовавшихся дефектов значительно превосходит их поверхностные размеры. Анодно-оксидная плёнка не может сформировать-

ся на поверхности питтингов, в результате чего последние и приобретают вид чёрных точек.

На рис. 3 показан внешний вид образца с анодно-оксидным покрытием, на котором видны образовавшиеся в результате вытравливания интерметаллидов характерные чёрные точки.

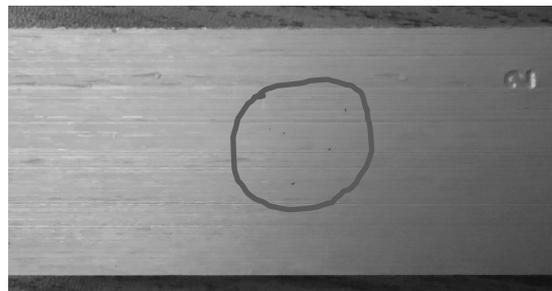


Рис.3. Внешний вид анодированного образца, область с чёрными точками выделена, $\times 2$

Проведённые исследования позволили установить механизм образования описанных дефектов и открыли возможность поиска мер по их недопущению.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. № S. С. 7-17.
2. Антипов В.В., Сенаторова О.Г., Ткаченко Е.А., Вахромов Р.О. Алюминиевые деформируемые сплавы // Авиационные материалы и технологии. 2012. № S. С. 167-182.
3. Антипов В.В. Стратегия развития титановых, магниевых, бериллиевых и алюминиевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2012. № S. С. 157-167.
4. История авиационного материаловедения. ВИАМ-75 лет поиска, творчества, открытий. Под общей ред. академика Е.Н. Каблова. М.: Наука, 2007. 343 с.
5. Синявский В.С., Комиссарова В.С., Вальков В.Д., Батраков В.П. Промышленные алюминиевые сплавы: справочник. М.: Metallurgy, 1984. С. 507-508.
6. Ивонин В.Н., Чинь Куок Кхань, Динь Ван Дам, Олейник С.В., Кузнецов Ю.А., Кузнецов Ю.И., Карпов В.А. Об эффективности противокоррозионной защиты алюминиевых сплавов конверсионными покрытиями в условиях влажного тропического климата // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 10. С. 44-48.
7. Семенычев В.В. Коррозионная стойкость высокопрочных алюминиевых сплавов в условиях морского субтропического климата // Технология легких сплавов. 2007. № 4. С. 138-142.
8. Кононов С.А., Горохов В.П., Перевозов А.С., Иванищева М.Г., Ланцова Л.П., Ткаченко Е.А. Разработка и внедрение технологии производства обшивочных листов из дуралюминов с регламентированным размером зерна // Тезисы докл. междунар. науч.-технич. конф. «Ак-

туальные вопросы авиационного материаловедения». М.: ВИАМ, 2007. С. 37.

9. Жирнов А.Д., Каримова С.А. Коррозия и защита металлических материалов // 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ». Юбилейный науч.-технич. сб. М.: ВИАМ, 2007. С. 202-208.

10. Жиликов В.П., Каримова С.А., Лешко С.С., Чесноков Д.В. Исследование динамики коррозии алюминиевых сплавов при испытании в камере солевого тумана (КСТ) // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 4. С. 18-22.

11. Елинек Т.В., Штайнхайм ан дер Мурр. Успехи гальванотехники. Обзор

мировой специальной литературы за 2010-2011 годы // Гальванотехника и обработка поверхности, 2012. № 4. С. 13-28.

12. Хохлов В.В., Жаринов П.М., Ракоч А.Г. Коррозионная стойкость сплава Д16 с оксидно-керамическими покрытиями, полученными методом микродугового оксидирования в силикатных электролитах // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 4. С. 23-27.

13. Шатров А.С. Защитные оксидно-керамические покрытия, формируемые на алюминиевых сплавах методом плазменного электролитического оксидирования // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 4. С. 28-37.

Информация об авторах

Семенычев Валентин Владимирович, кандидат технических наук, главный научный сотрудник лаборатории, Ульяновский научно-технологический центр Всероссийского института авиационных материалов. E-mail: untcviam@viam.ru. Область научных интересов: конструкционные сплавы, коррозионная стойкость, защитные и функциональные покрытия, свойства сплавов.

Салахова Розалия Кабировна, кандидат технических наук, начальник лаборатории, Ульяновский научно-технологический центр Всероссийского института авиационных материалов. E-mail: salahovark@viam.ru. Область научных интересов: электрохимия, коррозия и защита металлов, электроосаждение гальванических покрытий.

THE NATURE OF “BLACK SPOTS” FORMATION ON THE SURFACE OF LARGE PARTS MADE OF ALUMINUM ALLOYS IN THE PROCESS OF ANODIC OXIDISING

© 2014 V. V. Semenychev, R. K. Salakhova

Ulyanovsk Science and Technology Center
of the All-Russian Institute of Aviation Materials (USTC AIAM),
Ulyanovsk, Russian Federation

The causes of black spot defects detected on the surface of large parts made of aluminum alloys (D16chT, 1973T2, V95pchT2, V95pchT3) following anodic oxidation are investigated in the paper. A hypothesis of such defects appearing during the dissolution of intermetallics on the surface of a part in the process of etching during anodizing was put forward and tested. A technique was developed for this purpose the essence of which was that an intermetallic was detected on a polished sample and using a microhardness tester the area including the intermetallic was marked to facilitate its subsequent detection at the end of the specimen etching. After the etching of the specimen during periods of different duration in an alkaline bath of the anodizing line the area containing an intermetallic previously labeled using the microhardness tester was detected by microscopic observations and photographed. The duration of the etching process was 120 seconds and consisted of 8 cycles. Metallographic tests of the specimens revealed the fact that in the process of etching of an aluminum alloy dissolution (etching) of intermetallic particles opening out on the surface of the part takes place. Subsequent anodic oxidation leads to the visualization of defects which have the form of black spots.

Aluminum alloys, intermetallic, “black spots”.

References

1. Kablov E.N. Strategic directions of development of materials and technologies to process them for the period up to 2030 // Aircraft Materials and Technologies. 2012. No. S. P. 7-17. (In Russ.)
2. Antipov V.V., Senatorova O.G., Tkachenko E.A., Vahromov R.O. Aluminum wrought alloys // Aircraft Materials and Technologies. 2012. No. S. P. 167-182. (In Russ.)
3. Antipov V.V. The development strategy of titanium, magnesium, beryllium and aluminum alloys // Aircraft Materials and Technologies. 2012. No. S. P. 157-167. (In Russ.)
4. Istoriya aviatsionnogo materialovedeniya. VIAM-75 let poiska, tvorchestva, otkrytiy [History of aviation materials science. VIAM-75 years of research, creative work, discoveries]. Edited by Academician E.N. Kablov. Moscow: Nauka Publ., 2007. 343 p.
5. Sinjavskij V.S., Komissarova V.S., Val'kov V.D., Batrakov V.P. Promyshlennyye alyuminievyye splavy. Spravochnik. [Industrial aluminum alloys. Reference guide]. Moscow: Metallurgy Publ., 1984. P. 507-508.
6. Ivonin V.N., Chin' Kuok Khan', Din' Van Dam, Olejnik S.V., Kuznenkov Ju.A., Kuznecov Ju.I., Karpov V.A. On the effectiveness of anti-corrosion protection of aluminum alloys conversion coatings in a humid tropical climate // Corrosion: Materials, protection. 2012. No. 10. P. 44-48. (In Russ.)
7. Semenychev V.V. Corrosion resistance of high-strength aluminum alloys in marine sub-tropical climate // Technology of light alloys. 2007. No. 4. P. 138-142. (In Russ.)
8. Kononov S.A., Gorohov V.P., Perevozov A.S., Ivanishheva M.G., Lancova L.P., Tkachenko E.A. Development and implementation of production technology skin sheets of duralumin of regulated grain size // Abstracts of the International Scientific and Technical Conference «Topical issues of aviation materials». Moscow: VIAM. 2007. P. 37. (In Russ.)
9. Zhirnov A.D., Karimova S.A. Corrosion and Protection of metallic materials / The collection of 75 years. Aircraft materials. Selected Works «VIAM». Anniversary scientific and technical collection. Moscow: VIAM. 2007. P. 202-208. (In Russ.)
10. Zhilikov V.P., Karimova S.A., Leshko S.S., Chesnokov D.V. Study of the dynamics of corrosion of aluminum alloys when tested in a salt spray (KST) // Aircraft Materials and Technologies. 2012. No. 4. P.18-22. (In Russ.)
11. Elinek T.V., Shtajnhajm an der Murr. Success of electroplating. Review of the world literature in 2010-2011 // Electroplating and Surface Treatment. 2012. No. 4. P.13-28. (In Russ.)
12. Hohlov V.V., Zharinov P.M., Rakoch A.G. Corrosion resistance of the alloy D16 with oxide ceramic coatings produced by micro-arc oxidation in silicate electrolyte // Corrosion: Materials, protection. 2007. No. 4. P. 23-27. (In Russ.)
13. Shatrov A.S. Protective oxide-ceramic coatings formed on aluminum alloys using the method of plasma electrolytic oxidation // Corrosion: Materials, protection. 2012. No. 4. P.28-37. (In Russ.)

About the authors

Semenychev Valentin Vladimirovich, Candidate of Science (Engineering), Chief Researcher, USTC AIAM. E-mail: untcviam@viam.ru. Area of Research: structural alloys, corrosion resistance, protective and functional coatings, properties of alloys.

Salakhova Rozalia Kabirovna, Candidate of Science (Engineering), Chief of laboratory, USTC AIAM. E-mail: salahovark@viam.ru. Area of Research: electrochemistry, corrosion and protection of metals against corrosion, deposition of electroplated coatings.