

Канд. техн. наук, доцент Кононенко В. Г.
Канд. техн. наук, доцент Люкевич Д. А.

МЕСТНОЕ АНОДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Для повышения коррозийной устойчивости и улучшении адгезионных способностей металла с помощью нанесения лакокрасочных покрытий более половины деталей самолета, изготовленных из алюминия и его сплавов, подвергают анодной обработке (анодированию).

Как известно, анодирование производят электрохимическим и химическим методами. Наиболее распространено в промышленности электрохимическое анодирование в сернокислом, в меньшей степени — в хромовом электролитах.

В обоих случаях в ванну с электролитом погружают детали, соединенные с анодом. Во время прохождения тока через электролит на аноде выделяется в активной форме кислород, который, соединяясь с алюминием, образует защитную оксидную пленку.

Однако метод анодирования в ваннах неприменим или нежелателен в тех случаях, когда необходимо создать или восстановить пленку на незначительном участке поверхности изделия, например, в случае повреждения царапанием или истиранием защитной (анодной) пленки обшивок агрегатов самолета, как это бывает при сборке или эксплуатации самолёта. Неприменимость этого метода обусловливается трудностью выполнения работы, а также необходимостью перед повторным анодированием в ваннах демонтировать изделия, удалять первоначальную пленку, что сопровождается некоторым утонением стенок; наконец, необходимо производить последующую сборку. Все эти операции нарушают ритм и удлиняют цикл производства.

Трудности такого же рода испытывают и эксплуатационники. Ввиду этого возник вопрос о необходимости иметь простой, дешевый и надежный в условиях производства и эксплуатации способ анодирования дефектов.

Таким является метод местного анодирования.

Сущность метода заключается в том, что посредством инструмента, выполненного в виде щетки (рис. 1) создается локальная (в месте контакта инструмента и обрабатываемого металла) ванночка, воспроизводящая условия электрохимического анодирования. Это достигается тем, что через шланг (1) из бачка, содержащего раствор серной кислоты или хромового ангидрида, к месту обработки подводится электролит, прежде омывающий перфорированную свинцовую или латунную прокладку (2), находящуюся внутри инструмента-щетки, к которой подведен один из электродов (3), а также через войлок или набивку из ваты (4). Корпус щетки выполнен из диэлектрика. Установка работает как на постоянном, так и на переменном токе.

В общем случае установка для местного анодирования включает: (1) инструмент-щетку, (2) блок электропитания (автотрансформатор, регу-

лировочное сопротивление, выпрямитель, включатель), (3) бачок с электролитом, (4) проводки, обеспечивающие подвод электролита и электроэнергии и (5) контрольно-измерительные приборы (вольтметр, амперметр, термометр).

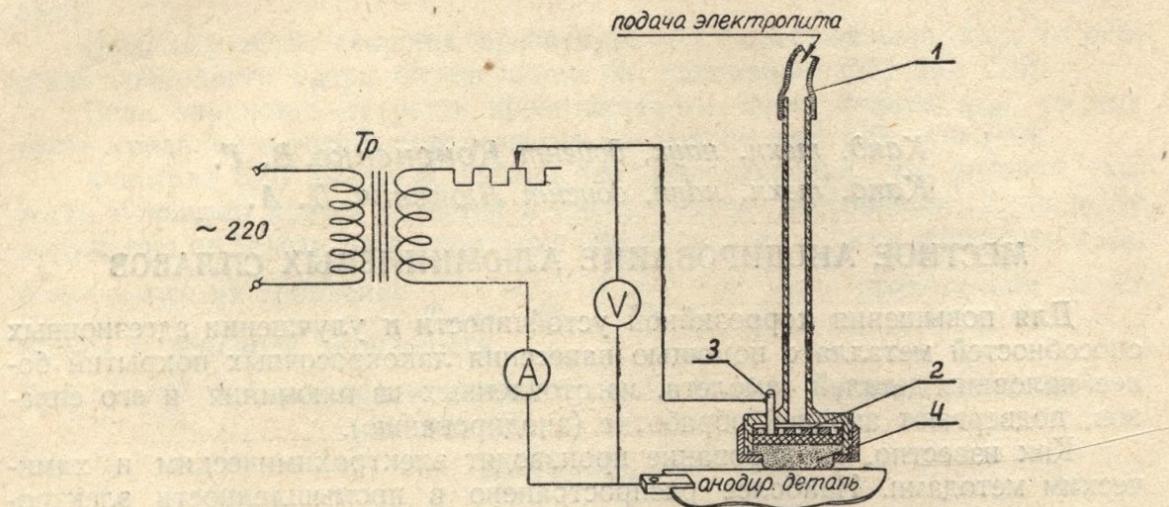


Рис. 1.

Конструкция производственной установки представлена на рис. 2.

Технологический процесс местного анодирования состоит из следующих операций:

(1) присоединение электрода к изделию; (2) подготовка поверхности для покрытия, (3) анодирование, (4) промывка водой, (5) протирание сухой ватой и (6) отключение изделия.

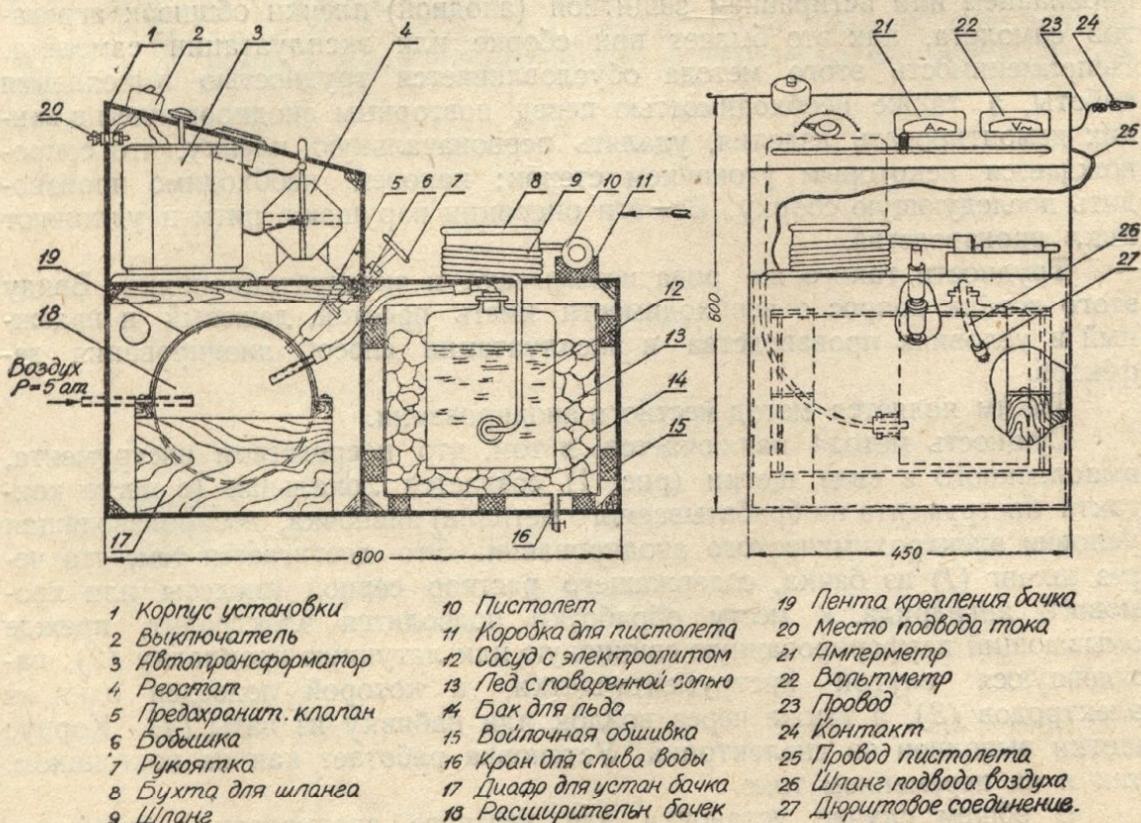


Рис. 2.

Для окрашенных и лакированных деталей поверхность подготавливают, протирая поверхность смывкой и обезжиривая бензином.

Анодирование производят, натирая места повреждения щеткой, диаметр рабочей части которой в значительной мере определяет режим анодирования.

Поскольку площадь контакта щетки и изделия незначительна в сравнении с площадью контакта изделия, погружённого в ванну, то плотность тока велика, благодаря чему продолжительность процесса резко сокращается и может достигать долей минуты.

Проанодированный участок промывают и вытирают насухо. В том случае, если форма обрабатываемой поверхности такова, что электролит

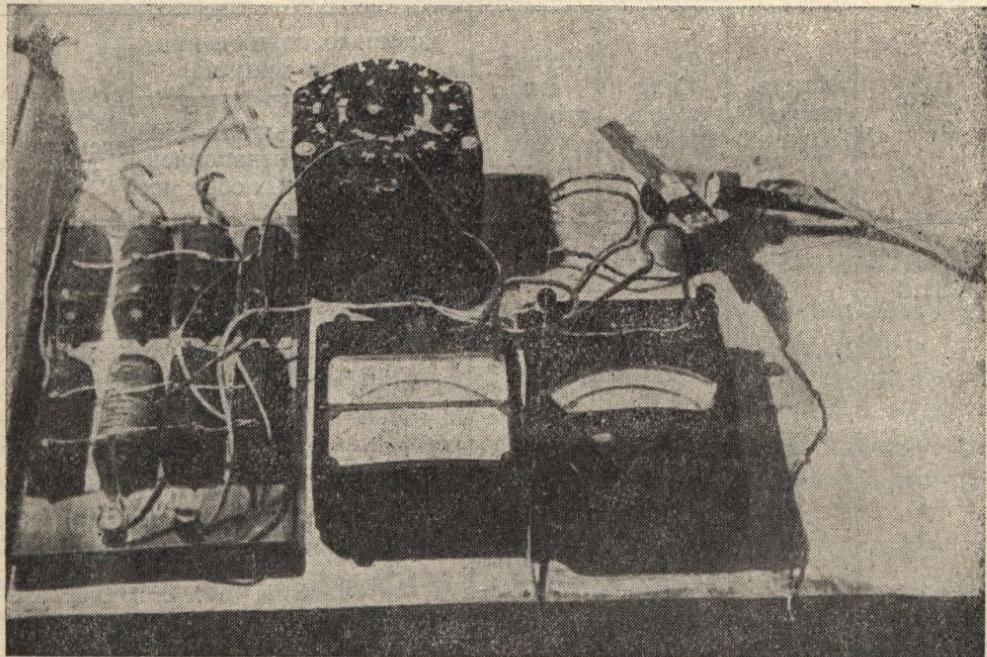


Рис. 3.

интенсивно растекается, рекомендуется участок анодирования оградить тиоколовой пастой, удаляемой после окончания процесса.

Экспериментальное исследование производилось с помощью лабораторной установки (рис. 3) на образцах из Д16АТВ Л1,0, Д16АТВ Л0,8, Д17М Л0,6 и Д17М Л1,0, размером 160 × 30 в состоянии поставки и на проанодированных в ванне.

Переменными были число ходов щетки, температура электролита, напряжение и сила тока в цепи.

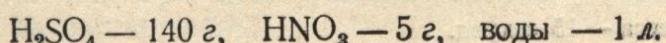
Состав и концентрация электролита были приняты аналогичные тем, которые применяются при анодировании в ваннах.

В экспериментах использовали щётку с диаметром контактирующей поверхности в 20 мм, при расходе электролита — 3 литра в час и скорости передвижения щётки 150–180 мм/сек.

Местное анодирование переменным током в сернокислом электролите

Образцы из материала Д16АТВ Л1,0 и Д16АТВ Л0,8 были проанодированы в ванне переменным током.

При этом состав электролита был следующий:



Режим анодирования: $V = 26 \text{ в}$, $I = 1,6 \text{ а/дм}^2$, температура электролита 20° , время анодирования 25 минут. После анодирования образцы наполнялись (пассивировались) в горячей воде ($92 + 98^\circ$) в течение 20 минут. Анодную пленку разрушали, царапая ножом, заусеницы снимались стальным шариком.

Ширина царапины была равной $\sim 1 \text{ мм}$, глубина превышала толщину плакирующего слоя, так как при нанесении на царапину капли 0,1% раствора едкого натрия покрнение капли наступило через 1,5—2 минуты.

Затем производилось местное анодирование с целью образования пленки на деформированных участках.

Таблица 1*

Номера по порядку	Материал	Напряжение в вольтах	Сила тока в амперах	Количество двойных ходов щетки	Время до позеленения капли в минутах		Температура электролита	Время процесса в секундах
					на экспериментальных образцах	норма для ненаполненных образцов		
1	Д16АТВ Л1,0	45	2,5	18	4,5	5	21°	
2	"	45	1,5	18	4	"	25°	
3	"	45	1,0	15	11,0	"	18°	
4	"	45	1,0	12	8,5	"	"	
5	"	45	1,0	11	6	"	"	
6	"	45	0,8	12	10	"	"	
7	"	45	0,6	15	10	"	"	
8	"	45	0,6	13	9	"	"	
9	"	35	0,5	10	7,5	"	"	
10	"	35	0,5	15	8	"	"	
11	"	25	1,0	10	2	"	"	
12	"	25	1,0	15	3	"	"	
13	Д16АТВ Л0,8	45	0,5	15	9	"	"	
14	"	45	0,5	12	7	"	"	
15	"	45	0,5	10	6	"	"	
16	"	35	0,5	18	9	"	"	
17	"	25	1,0	15	3	"	22°	
18	"	25	1,0	10	2	"	22°	
19	"	25	1,0	22	3	"	19°	

Результаты опытов сведены в табл. 1, позволяющую установить оптимальный режим местного анодирования царапин, а именно: напряжение в цепи $V = 35 - 45 \text{ в}$, $I = 0,5 - 1 \text{ А}$, число двойных ходов щетки — 15, температура электролита в бачке 18° . Как видно из таблицы, толщина пленки, определенная капельным способом, вполне удовлетворяет нормам для ненаполненных пленок, нанесенных даже на неплакированный участок детали.

При анодировании царапины возможно искрение. В этом случае необходимо понизить величину силы тока либо улучшить истечение электролита через щетку. Этого можно достичь усиливанием напора электролита либо установкой соответствующего фильтра в щетке с большей пропускной способностью электролита.

Такое мероприятие также обеспечивает понижение температуры электролита, что способствует увеличению толщины образуемой пленки.

Если пленка получается все же недостаточно толстой, то бачок с электролитом охлаждают холодной водой, снегом и проч., а также охлаждают анодируемое изделие.

* Время процесса — 15 секунд.

Другая серия опытов проведена на образцах из того же материала, но в состоянии поставки (непроанодированных). Условия эксперимента оставались прежними. Результаты приведены в таблице 2 (время процесса 100 секунд).

Таблица 2

Номер по порядку	Материал	Напряжение в вольтах	Сила тока в амперах	Количество двойных ходов щётки	Время до позеленения капли в минутах		Температура электролита
					на экспериментальных образцах	норма для ненаполненных образцов	
1	Д16ТВЛ 1,0	45	4,5	4,0	1,0	5	18°
2	"	45	3	80	4,0	"	"
3	"	45	4,5	120	7	"	"
4	"	45	4,5	150	12,0	"	"
5	"	45	4,5	180	12,0	"	"
6	"	35	3	40	8	"	"
7	"	35	2,5	80	4,0	"	"
8	"	35	2	80	2,5	"	"

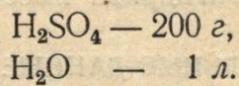
Таким образом, режим местного анодирования непроанодированной поверхности несколько отличен от режима анодирования дефектов. Оптимальным режимом можно считать следующий режим: напряжение $35 \div 45$ в, сила тока $I = 3,5 \div 4,5$ А; число двойных ходов $120 \div 150$, температура электролита — $16 \div 18$ °. Замер температуры после анодирования образцов показал повышение температуры электролита на $6 \div 7$ °, что усиливает пористость пленки и ухудшает сцепляемость с металлом.

Поэтому электролит во время работы охлаждался холодной водой (анодируемый образец охлаждению не подвергался). В этом случае отсутствует пористость и наблюдается хорошая сцепляемость пленки с основным металлом.

Местное анодирование постоянным током в серно-кислом электролите

Включением в электрическую схему установки селенового выпрямителя создается установка, позволяющая производить анодирование образцов [1] постоянным током.

Схема технологического процесса, инструмент, размер и материал образцов принятые те же, что и в предыдущих опытах. Состав электролита принят такой же, какой использовался в заводских ваннах, то есть:



В результате проведенной работы установлен следующий оптимальный режим анодирования: напряжение — 20 в, сила тока $4 \div 5$ А, число двойных ходов щётки — $120 \div 150$, температура электролита — $15 \div 18$ °.

Полученные результаты сведены в таблицу 3.

Следует также добавить, что в случае местного анодирования постоянным током, момент нанесения пленки наступает ранее, пленка образуется равномерной и более толстой при том же числе двойных ходов. При увеличении числа двойных ходов свыше 150 рост толщины пленки прекращается, так как при этом условии скорость образования пленки равна скорости ее растворения.

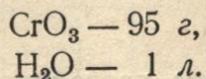
Таблица 3

Номе- ра по последовательности	Материал	Напряжение в вольтах	Сила тока в амперах	Количество двойных ходов щетки	Время до позеленения капли в минутах		Температура электролита
					на экспериментальных образцах	норма для ненаполненных образцов	
1	Д16М	20	2,5	100	0,5	5	15°
2	»	»	»	120	1	»	»
3	»	»	»	150	2	»	»
4	»	»	»	180	2	»	»
5	»	»	»	200	2,5	»	»
6	»	»	3	100	2,5	»	»
7	»	»	3	120	3	»	»
8	»	»	3	150	4	»	»
9	»	»	4	120	4,5	»	»
10	»	»	4	120	6	»	»
11	»	»	4	150	9	»	»
12	»	»	5	100	6	»	»
13	»	»	5	120	15	»	»
14	»	»	5	150	22	»	»
15	»	»	5	150	20	»	»
16	»	»	5	150	19	»	»
17	»	»	5	150	20	»	»
18	»	»	5	150	18	»	»
19	»	»	5	200	20	»	»
20	»	»	5	200	20	»	»
21	»	»	5	200	20	»	»

Местное анодирование в хромокислом электролите

Проверка возможности осуществления местного анодирования в хромовом электролите дала положительные результаты.

В качестве электролита был принят раствор следующего содержания:



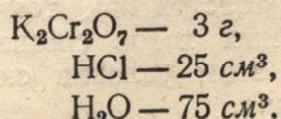
Предварительные результаты позволили установить, что оптимальным режимом анодирования при наших условиях эксперимента были: напряжение — 35—45 в, сила тока — 2,5—3 А, температура электролита 18—19°, толщина пленки, определенная капельным способом, составляла примерно — 10 μ . Анодировать в хромовом электролите удобнее, так как электролит не боится перегревов, что особенно важно в летнее время.

Более подробного изучения процесса не производилось, так как анодирование в растворе хромового ангидрида имеет ограниченное применение.

НЕКОТОРЫЕ СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ СВОЙСТВ ПЛЕНКИ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДАМИ МЕСТНОГО АНОДИРОВАНИЯ

Антикоррозионная стойкость пленки

Стойкость пленки проверяли капельным способом и испытанием в морской воде. Для проверки защитных свойств капельным способом на обработанную поверхность наносили 1—2 капли раствора следующего состава:



Отмечали время от момента нанесения до начала позеленения капли. Как видно из приведенных таблиц, результаты проверки вполне удовлетворительны для ненаполненных пленок неплакированного дюраля, обработанного в сернокислом электролите, а также для пленок, полученных методом местного анодирования в хромокислом электролите.

Антикоррозионную стойкость пленки проверяли также выдерживанием образцов в морской воде. Для ускорения процесса к морской воде добавлялся 1% раствор перекиси водорода.

В морскую воду были погружены образцы, анодированные в ванне с сернокислым электролитом с помощью переменного тока, а также образцы с пленкой, восстановленной методом местного анодирования в сернокислом электролите с последующим наполнением в горячей воде и в растворе хромпика.

В результате при норме выдержки в морской воде в течение четырех суток образцы, анодированные в ванне, на пятые сутки имели следы коррозии, в то время, как образцы, подвергнутые обработке местным анодированием, и после пяти суток следов коррозии не имели.

Пассивирование пленки при местном анодировании

Согласно технологическому процессу анодирования в ваннах, важнейшей операцией является пассивирование или наполнение полученных пленок. Пассивирование осуществляется выдерживанием анодируемых деталей в течение определенного отрезка времени в растворе хромпика или в воде, нагретых до определенной температуры. Поэтому мы считали необходимым рассмотреть этот вопрос в случае применения местного анодирования.

В результате экспериментов было установлено, что наполнение пленки, полученной в сернокислом электролите, повышает сопротивление разрушающему действию капли, однако является скорее желательным, чем необходимым, как в случае анодирования в ваннах. Это следует из того, что пленка, созданная при обработке на оптимальном режиме местного анодирования, не является рыхлой. Даже в первые минуты ее образования пленка характеризуется твердостью, сцепляемостью с основным материалом или ранее нанесенной пленкой, сравнительно высокой антикоррозийной стойкостью.

Таблица 4

Номера по порядку	Материал	Напряжение в вольтах	Сила тока в амперах	Количество двойных ходов щетки	Температура электролита	Время до позеленения капли в минутах	Характер наполнения
1	Д16АТв Л1,0	45	4,5	150	18°	18	Наполнение в хромпике
2	"	"	"	"	"	18	
3	"	"	"	"	"	16	
4	"	"	"	"	"	19	
5	"	"	"	"	"	10	
6	"	"	"	"	"	15	
7	"	"	"	"	"	17	Наполнение в воде
8	"	"	"	"	"	15	
9	"	"	"	"	"	15	
10	"	"	"	"	"	17	
11	"	"	"	"	"	18	
12	"	"	"	"	"	17,5	
13	"	"	"	"	"	9,5	
14	"	"	"	"	"	13	Без наполнения
15	"	"	"	"	"	17	
16	"	"	"	"	"	15	
17	"	"	"	"	"	7,5	

(Табл. 4 получена при условиях составления табл. 2)

Возможно, это объясняется тем, что в процессе местного анодирования протекает и наполнение пленки: попытка получить пигментированную пленку дала хорошие результаты, что доказывает наличие $\text{Al}(\text{OH})_3$, являющегося хорошим адсорбирующими веществом или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в порах пленки.

Пассивирование пленки, полученной в хромокислом электролите, производить не требуется.

Заметим также, что анодирование дефектов на поверхности агрегатов в цехе производилось без последующего пассивирования. Последующий же контроль качества пленки позволил контрольному аппарату принять выполненную работу.

Определение микротвердости пленок

Как известно, твердость пленок, определяемая структурой и степенью пористости, составом и степенью их наполнения, характеризует механические свойства и коррозийную стойкость пленок. Пленки более пористые — менее тверды, менее стойки против коррозии.

Сравнительные результаты измерений микротвердости анодных пленок, полученных в электролитических ваннах и методами местного анодирования, приведены в табл. 5. Твердость измерялась с наружной стороны пленки. Измерения микротвердости по горизонтальным пленки не производили. Для измерения микротвердости использовался прибор ПТМ-3.

Таблица 5

Номера по порядку	Общая характеристика анодной пленки	Среднее значение микротвердости пленки	Примечание
1	Цветное анодирование в ванне (заводской образец)	160,6	Минимальное значение твердости: 133. Максимальное значение твердости: 182.
2	Бесцветное анодирование (заводской образец)	55,3	Минимальное значение твердости: 44. Максимальное значение твердости: 68.
3	Местное анодирование переменным током в сернокислом электролите:		Максимальное значение твердости 88,5. Минимальное значение твердости 37.
	а) наполнение в хромпике б) наполнение в воде	55,8 63,3	Минимальное значение твердости: 39. Максимальное значение твердости: 97.
	в) без наполнения	94,1	Минимальное значение твердости: 39. Максимальное значение твердости: 179.

Как видно из табл. 5 величина твердости пленки не является постоянной и соответствует показателям твердости пленок, образованных в заводских ваннах.

Так же производился замер микротвердости образцов, проанодированных местным методом постоянным током в сернокислом электролите. Результаты показали большую твердость, нежели твердость образцов, проанодированных переменным током. Некоторые образцы имели твердость, при которой не образовалось видимого отпечатка на пленке даже при максимально допустимом грузе (200 г), что свидетельствует о величине твердости, превышающей таковую для закаленной инструментальной стали (например, твёрдость фрезы составляет $2200 \text{ кг}/\text{см}^2$). Возможность изменения твердости и пористости пленок, как характеризующих несущую способность трущихся пар, позволяет предположить их пригодность для использования в трущихся деталях машин.

Толщина пленки

Толщина пленки оказывает влияние на стойкость против коррозии. Сравнительная толщина, как известно, может быть определена капельным способом. Однако этот способ требует значительной затраты времени, а неудачный выбор места нанесения капли может вызвать порчу детали.

Поэтому определение толщины пленки было произведено также и по «пробою током» с помощью прибора, изменение величины пробивного напряжения переходного сопротивления которого определяется толщиной пленки. Было выяснено, что местным анодированием в сернокислом электролите может быть достигнута толщина пленки порядка $10-12 \mu$, в хромокислом $6-8 \mu$, что достаточно с точки зрения ее коррозийной устойчивости.

К сожалению, пока не удается образованием защитной пленки в царапине целиком всю заполнить ее, восстановив тем самым первоначальную гладкость.

Испытание пленки на эластичность

Для испытания пленки на эластичность были использованы заготовки размером $50 \times 15 \times 1 \text{ мм}$ из материала Д16АТВ Л1,0, проанодированные в ванне и методом местного анодирования. После этого образцы одним концом зажимались в тисках и деформировались.

С помощью отчитывающего микроскопа, регистрировался момент образования трещин при соответствующем радиусе и угле сгиба. В результате было отмечено, что разрыв пленок в обоих случаях практически наступал при разрушении основного материала, причем при сгибании образцов по дуге радиусом = 3 мм под углом = $\frac{\pi}{2}$ разрушения пленки не происходило.

Как показали эксперименты, цветная визуальная разнотонность старой и вновь образуемой пленок отсутствует.

Однако в случае слабого истечения электролита или плохого контакта на поверхности образца появляются радужные пятна. В этом случае необходимо либо усилить истечение электролита, либо улучшить контакт электродов, особенно в щетке.

ВЫВОДЫ

1. Лабораторные исследования, а также апробирование метода местного анодирования в цеховых условиях, позволяют отметить целесообразность применения этого метода для устранения дефектов наружных поверхностей агрегатов, вызванных царапанием или истиранием, а также для устранения дефектов анодирования в ваннах.

2. Метод одинаково применим как в условиях производства, так и при эксплуатации машин.

3. Целесообразно провести исследования характера износа трущихся частей машин, наружный слой которых несет слой анодной пленки (например, случай обращенных пар).

ЛИТЕРАТУРА

1. Акимов Г. В. «Теория и методы исследования коррозии металлов» 1945, АН СССР, отделение химических наук.

2. Томашев Н. Д. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, 1947, АН СССР, Институт физической химии.

3. Ямпольский А. М. Оксидирование и фосфатирование металлов, 1950, Машгиз.

4. Крениг В. О., Амбарцумян Р. С. Коррозия металлов в авиации, 1941, Оборонгиз.