


ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ BT6ч, BT20 И OT4 ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИИ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

Людмила Захарова, Андрей Ботаногов
ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский
институт авиационных материалов» (ВИАМ)





” ТИТАНОВЫЕ СПЛАВЫ НАХОДЯТ ШИРОКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ В ИЗДЕЛИЯХ АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ БЛАГОДАРЯ СВОИМ УНИКАЛЬНЫМ СВОЙСТВАМ, В ЧАСТНОСТИ ВЫСОКОЙ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ВО ВЛАЖНОЙ АТМОСФЕРЕ.

Титановые сплавы находят широкое применение в изделиях авиационной техники [1–3] благодаря своим уникальным свойствам, в частности высокой коррозионной стойкости во влажной атмосфере [4, 5]. Столь высокая коррозионная стойкость объясняется быстрым образованием на поверхности сплавов естественной плотной оксидной пленки, обеспечивающей пассивность в указанных условиях [5, 6], но одновременно снижающей адгезионную способность ко многим контактирующим с ними материалам: лакокрасочным покрытиям (ЛКП), клеям, герметикам и др. В то же время в ряде случаев возникает необходимость в окраске титановых деталей (декоративной или камуфляжной) или для защиты от контактной коррозии сопряженных деталей из более электроотрицательных металлов. Однако даже применение высококачественных ЛКП [7–9] не сможет обеспечить надежной окраски без специальной подготовки, активирующей поверхность титановых сплавов.

Наиболее распространенные способы подготовки поверхности металлов с целью повышения адгезии ЛКП можно разделить на механические, химические и электрохимические.

К механическим методам относятся пескоструйная и гидropескоструйная обработка, зачистка наждачной бумагой и др., которые, повышая шероховатость поверхности, должны, казалось бы, приводить к увеличению площади контакта жидкости с твердым телом по сравнению с гладкой поверхностью [10, 11]. Однако, очевидно, вследствие определенной вязкости, лакокрасочные материалы не полностью копируют рельеф поверхности, и адгезионное взаимодействие реализуется только на части номинального контакта [12, 13]. В результате через некоторое время при работе окрашенного изделия во влажной атмосфере ЛКП может нарушаться и отслаиваться от поверхности металла. Следует также отметить, что пескоструйная обработка не всегда возможна, например, если речь идет о тонкостенных листовых деталях, деталях сложной конфигурации с зазорами, впадинами и др.

Учитывая вышеизложенное, представляло интерес исследовать **методы химической и электрохимической обработки**, способные активировать поверхность металлов перед нанесением ЛКП, в частности фосфатирование и анодное оксидирование [14–18].

Для предварительной оценки адгезионной способности пленок использовали определение краевого угла смачивания (КУС), снижение значений которого, по мнению ряда авторов [12, 13, 19], характеризует не только улучшение смачиваемости поверхности, но и, косвенно, повышение ее адгезионной способности. Выявленная зависимость дает возможность разработать технологию обработки, обеспечивающую минимальный КУС и,

соответственно, лучшую адгезионную способность поверхности.

Одним из основных направлений разработок по подготовке поверхности титановых сплавов перед нанесением ЛКП является создание растворов для химической и электрохимической обработки. В результате проведенных исследований авторами разработаны многокомпонентный раствор фосфатирования с pH=2–3 (патент РФ) и двухкомпонентный раствор для анодного оксидирования с pH=4 (патент РФ), позволяющие получать на поверхности титановых сплавов покрытия, повышающие адгезию ЛКП.

Цель настоящей работы – изучение влияния режимов химической и электрохимической обработки на адгезионную способность титановых сплавов для разработки технологий, активирующих их поверхность перед нанесением ЛКП. Кроме того, представляло интерес исследовать влияние фосфатирования и анодного оксидирования по выбранным режимам на шероховатость и наводороживание поверхности, а также изучить фазовый состав наносимых покрытий.

Методика

Работу проводили на образцах сплавов ОТ4, ВТ20 и ВТ64 в состоянии поставки. Образцы подвергали травлению в растворе HF и HNO₃ по существующей документации на химическую обработку титановых сплавов, без наводороживания, после чего часть их обрабатывали в многокомпонентном фосфатирующем растворе с pH=2–3 (химическая обработка), а часть анодно оксидировали в двухкомпонентном растворе с pH=4 (электрохимическая обработка) с целью получения на поверхности фосфатных и оксидных пленок.

Качество поверхности образцов после химической и электрохимической обработки исследовали опико-визуальным методом с помощью бинокулярного микроскопа МБС-2 (х56).

КУС по методу лежащей капли определяли с помощью прибора «ПИКУС» на образцах размерами 20х20 мм с различной подготовкой поверхности. При этом измеряли линейные размеры (d – диаметр, h – высота) капли воды, помещенной на поверхность плоского образца. КУС рассчитывали по формуле:

$$\operatorname{tg} \frac{\Theta}{2} = \frac{2h}{d}$$

Адгезию ЛКП (грунт ВГ-28 + эмаль С21/100 UVR – 2 слоя и грунт ЭП-0215 + эмаль ЭП-140) к обработанной поверхности оценивали методом параллельных надрезов (ГОСТ 15140-78, метод № 4) на образцах размерами 70х150 мм до и после выдержки образцов в дистиллированной воде в течение 14 суток.

Наводороживание определяли спектральным методом по ОСТ 1 90034 (локальный вариант анализа) с поверхности после удаления химического и электрохимического покрытий в растворе HF и HNO₃ и после их зачистки на наждачном камне на глубину 30 мкм.

Шероховатость поверхности до и после химической и электрохимической обработки измеряли с помощью прибора профилограф-профилометр, тип А1, модель 252 (завод «Калибр») на образцах размерами 50х50 мм, при этом определяли среднее-арифметическое отклонение профиля (Ra) на базовой длине 0,08 и 0,25 мм.

Рентгенофазовый анализ поверхности образцов титановых сплавов с покрытиями, нанесенными химическим и электрохимическим методами по разработанной технологии, осуществляли на дифрактометре D/MAX-2500 «RIGAKU» с монохроматическим Cu-Kα-излучением. Рабочий режим дифрактометра: напряжение 40 кВ, ток 200 мА. Съемка выполнена в асимметричной геометрии, диапазон сканирования по углу 2θ – от 5 до 80°, угол наклона образца α – 1°.

Таблица 1

Влияние режимов фосфатирования титановых сплавов ОТ4, ВТ64, ВТ20 на КУС

№ п/п	Режимы фосфатирования		КУС, °		
	температура, °С	длительность, мин	ОТ4	ВТ64	ВТ20
1	20	15	19	17	16
2		30	10	8	8
3		60	7	5	5
4		90	6	3	3
5	60–65	15	10	7	7
6		30	3	3	3

Таблица 2

Влияние режимов анодного оксидирования титановых сплавов ОТ4, ВТ64, ВТ20 на КУС

Режимы анодного оксидирования		КУС, °		
длительность, мин	плотность тока Da, А/дм ²	сплав ОТ4	сплав ВТ64	сплав ВТ20
5	3	32,5	20	–
5	5	–	16	9
5	5,5	15	10	–
5	6	10	–	–
6	5	25	–	–

Результаты и их обсуждение

С целью разработки технологии химической и электрохимической обработки титановых сплавов для повышения их адгезионной способности к ЛКП было исследовано влияние режимов фосфатирования и анодного оксидирования на КУС поверхности, снижение значений которого характеризует повышение адгезионной способности. Исходные значения КУС поверхности сплавов ОТ4, ВТ20, ВТ64 после травления в растворе HF + HNO₃ составляют 85–92°.

В таблице 1 представлены значения КУС в зависимости от длительности и температуры процесса фосфатирования. Из нее следует, что для получения покрытий с низким значением КУС (≤ 10°) процесс фосфатирования следует вести при комнатной температуре не менее 30 минут, а при повышенной температуре (60–65 °С) – не менее 15 минут. Дальнейшее увеличение длительности процесса приводит к снижению КУС.

В таблице 2 представлены значения КУС в зависимости от длительности процесса и плотности тока при анодном оксидировании при комнатной температуре.

Согласно данным таблицы 2, анодное оксидирование в течение 5 минут при плотности тока Da = 5–6 А/дм² в зависимости от сплава создает покрытие, имеющее низкий КУС (9–10°).

Таблица 3
Адгезия ЛКП к титановым сплавам с химически, электрохимически и механически подготовленной поверхностью до и после испытаний в дистиллированной воде

Сплав	Подготовка поверхности	Лакокрасоч. покрытие	Толщина ЛКП, мкм	Адгезия, балл					
				исходная	после выдержки в дист. воде, сут.				
					1	3	7	9	14
ОТ4	Зачистка губкой Scotch Brite	Гр. ЭП-0215 х.с. + эмаль ЭП-140 х.с.	85-110	11	31	31	Образцы сняты с дальнейших испытаний. На поверхности ЛКП наблюдаются сыпь, пузыри		
ВТ20				11	31	31			
ВТ6ч				11	31	31			
ОТ4	Химическая обработка			11	11	11	11	11	11
ВТ20				11	11	11	11	11	11
ВТ6ч				11	11	11	11	11	11
ОТ4	Электрохимическая обработка			11	11	11	11	11	11
ВТ20				11	11	11	11	11	11
ВТ6ч				11	11	11	11	11	11
ОТ4	Зачистка губкой Scotch Brite			Гр. ВГ-28 х.с. + эмаль Aerodur C21/100 UVR х.с.	100-115	11	31	31	Образцы сняты с дальнейших испытаний. На поверхности ЛКП наблюдаются сыпь, пузыри
ВТ6ч		11	31			31			
ВТ20		11	31			31			
ОТ4	Химическая обработка	11	11			11	11	11	11
ВТ20		11	11			11	11	11	11
ВТ6ч		11	11			11	11	11	11
ОТ4	Электрохимическая обработка	11	11			11	11	11	11
ВТ20		11	11			11	11	11	11
ВТ6ч		11	11			11	11	11	11

Изучение состояния поверхности образцов с $KUC \leq 10^\circ$ после фосфатирования и анодного оксидирования показало хорошее качество (сплошность, однородность) получаемых покрытий.

В таблице 3 представлены результаты испытаний по определению адгезии ЛКП, нанесенных по химически, электрохимически и механически (зачистка губкой Scotch Brite) подготовленной поверхности титановых сплавов ОТ4, ВТ20, ВТ6ч в исходном состоянии и после экспозиции в дистиллированной воде.

Химическую и электрохимическую обработки проводили по режимам, обеспечивающим значения $KUC \leq 10^\circ$: фосфатирование – при комнатной температуре в течение 30, 60 минут, при температуре 60–65 °С в течение 15, 30 минут; анодное оксидирование – при комнатной температуре в течение 5 минут при $Da = 5-6 \text{ А/дм}^2$ в зависимости от сплава. Зачистка губкой Scotch Brite обеспечивала KUC поверхности 56–60°.

Как видно из таблицы 3, адгезия ЛКП, нанесенных по химически и электрохимически под-

готовленным поверхностям по выбранным режимам, сохраняется на уровне 1 балла в течение всего срока испытаний (14 суток в дистиллированной воде), тогда как адгезия ЛКП, нанесенных по механически подготовленной поверхности, снижается с 1 балла в исходном состоянии до 3 баллов (отрыв от металла) после суток пребывания в дистиллированной воде.

На рисунке 1 представлен внешний вид образцов титанового сплава ВТ20 с ЛКП, нанесенными по химически, электрохимически и механически подготовленной поверхности, после испытаний в дистиллированной воде и определения адгезии методом параллельных надрезов. Вид образцов сплавов ВТ6ч и ОТ4 аналогичен.

Исследование шероховатости поверхности (Ra) титановых сплавов показало отсутствие влияния химической и электрохимической обработки на шероховатость поверхности сплавов ОТ4, ВТ20, ВТ6ч, которая составляла от 0,4 до 1 мкм.

В результате определения содержания водорода установлено, что электрохимическая обработка не вызывала наводороживания титановых сплавов. Содержание водорода в химически обработанной поверхности после удаления фосфатной пленки также не превышало допустимой нормы (в соответствии с ОСТ 1 90013 не более 0,015% масс.).

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод о необходимости проведения химической или электрохимической обработки по выбранным режимам перед нанесением ЛКП с целью обеспечения надежности окраски деталей из титановых сплавов.

В реальных условиях при окраске деталей может возникнуть потребность в технологическом перерыве между подготовкой поверхности и нанесением ЛКП. В связи с этим мы определили допустимое время вылеживания фосфатированных и анодно-оксидированных образцов перед нанесением ЛКП путем замера KUC без выдержки на воздухе (сразу после подготовки поверхности), а так же после 1 и 3-х суток пребывания на воздухе (табл. 4). Фосфатирование проводили при комнатной температуре в течение 60 минут, анодное оксидирование – при комнатной температуре в течение 5 минут при плотности тока $Da = 5-6 \text{ А/дм}^2$ в зависимости от сплава.

Согласно полученным данным, KUC с увеличением интервала времени до 3-х суток оставался низким ($\leq 15^\circ$), что свидетельствует о сохранении высокой адгезионной способности поверхности.

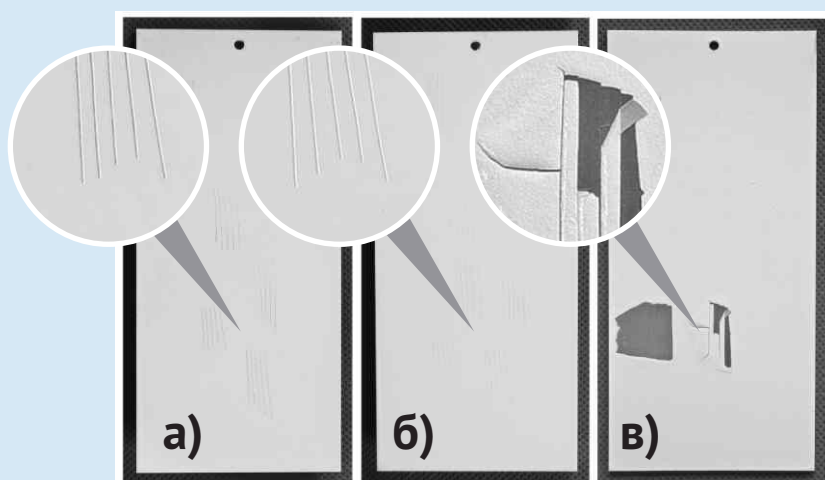


Рисунок 1.
Внешний вид образцов сплава ВТ20 с ЛКП, нанесенными по химически (а), электрохимически (б) и механически (в) подготовленной поверхности, после испытаний в дистиллированной воде по ГОСТ 15140, метод 4: а) и б) после выдержки в течение 14 суток в дистиллированной воде, адгезия 1 балл; в) после выдержки в течение 1 суток в дистиллированной воде, адгезия 3 балла.

Таблица 4

Влияние времени вылеживания на КУС химически и электрохимически обработанной поверхности титановых сплавов ОТ4, ВТ20, ВТ6ч

Сплав	Вид обработки	КУС, °		
		время вылеживания		
		после обработки	1 сутки	3 суток
ОТ4	Химическая	7	11	14
	Электрохимическая	10	14	15
ВТ20	Химическая	5	8	10
	Электрохимическая	10	13	15
ВТ6ч	Химическая	5	8	10
	Электрохимическая	9	12	15

Таблица 5

Адгезия ЛКП, нанесенного по химически и электрохимически подготовленной поверхности, после пребывания на воздухе в течение 3 суток

Сплав	Подготовка поверхности	Лакокрасоч. покрытие	Толщина ЛКП, мкм	исходная	Адгезия, балл				
					после выдержки в дист. воде, сут.				
					1	3	7	9	14
ОТ4	Химическая обработка	Гр. ЭП-0215 х.с. + эмаль ЭП-140 х.с.	85–100	11	11	11	11	11	11
ВТ20				11	11	11	11	11	11
ВТ6ч				11	11	11	11	11	11
ОТ4				11	11	11	11	11	11
ВТ20				11	11	11	11	11	11
ВТ6ч				11	11	11	11	11	11
ОТ4	Химическая обработка	Гр. ВГ-28 х.с. + эмаль AeroDur	100–115	11	11	11	11	11	11
ВТ20				11	11	11	11	11	11
ВТ6ч				11	11	11	11	11	11
ОТ4				11	11	11	11	11	11
ВТ20				11	11	11	11	11	11
ВТ6ч				11	11	11	11	11	11



С ЦЕЛЬЮ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКОЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИХ АДГЕЗИОННОЙ СПОСОБНОСТИ К ЛКП БЫЛО ИССЛЕДОВАНО ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ФОСФАТИРОВАНИЯ И АНОДНОГО ОКСИДИРОВАНИЯ НА КУС ПОВЕРХНОСТИ, СНИЖЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ КОТОРОГО ХАРАКТЕРИЗУЕТ ПОВЫШЕНИЕ АДГЕЗИОННОЙ СПОСОБНОСТИ.

Данные по определению краевого угла смачивания хорошо коррелируют с результатами испытаний по определению адгезии ЛКП (таблица 5).

Из таблицы 5 следует, что ЛКП сохраняло высокую адгезию (11 баллов) к поверхности титановых сплавов в течение всего срока испытаний (14 суток), даже если его наносили через 3-е суток после химической и электрохимической обработок.

Рентгенофазовый анализ поверхности титановых сплавов после фосфатирования показал, что полученные покрытия тонкие, на дифрактограммах присутствуют линии подложки (α -Ti+ β -Ti), следы фосфата цинка $Zn_3P_2O_7$, а также, вероятно, фосфата натрия $NaZnPO_4$ и фосфата титана $Ti_2P_2O_7$. Покрытия, полученные при анодном оксидировании, тонкие, находятся в аморфном состоянии, на дифрактограммах присутствуют линии подложки (α -Ti+ β -Ti), основной фазой покрытий является – анатаз $Ti_{0,72}O_2$.

Выводы

1. Исследовано влияние режимов химической и электрохимической обработки поверхности титановых сплавов ОТ4, ВТ20, ВТ6ч на КУС и выявлены режимы, обеспечивающие низкие значения КУС ($\leq 10^\circ$), что свидетельствует о значительном повышении адгезионной способности поверхности по сравнению с исходным состоянием (КУС = 85–92°).

2. Определена адгезия ЛКП (грунты ВГ-28 и ЭП-0215) по химически, электрохимически и механически подготовленной поверхности титановых сплавов. Показано, что адгезия ЛКП, нанесенных по механически подготовленной поверхности, снижается за 1 сутки пребывания в дистиллированной воде с 1 до 3-х баллов (отрыв от металла), тогда как при химической и электрохимической подготовке поверхности титановых сплавов по режимам, обеспечивающим КУС $\leq 10^\circ$, адгезия ЛКП остается высокой – 1 балл после выдержки в течение 14 суток в дистиллированной воде (по ГОСТ 15140, метод 4).

3. Установлено, что электрохимическая обработка не вызывает наводороживание титановых сплавов. Содержание водорода в химически обработанной поверхности после удаления фосфатной пленки также не превышает допустимой нормы (не более 0,015% масс.).

4. Проведен рентгенофазовый анализ и определен состав поверхностных слоев после химической и электрохимической обработки. Покрытия, полученные при химической и элект-

трохимической обработке, тонкие, на дифрактограммах присутствуют линии подложки (α -Ti+ β -Ti). При химической обработке в составе покрытия обнаружены следы фосфата цинка $Zn_2P_2O_7$, а также, вероятно, фосфата $NaZnPO_4$ и фосфата титана $Ti_2P_2O_7$. Основной фазой покрытий при электрохимической обработке является анатаз $Ti_{0,72}O_2$.

5. Установлено, что интервал времени между подготовкой поверхности и нанесением ЛКП в течение 3-х суток является допустимым, так как обеспечивает адгезию ЛКП 1 балл, как при окраске непосредственно после подготовки поверхности. ■

Библиографический список:

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – Приложение. – С. 7–17.
2. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // Металлы Евразии. – 2012. – № 3. – С. 10–15.
3. Антипов В.В. Стратегия развития титановых, магниевых, бериллиевых и алюминиевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – Приложение. – С. 157–166.
4. Zwicker U. Titan und Titanlegierungen. – Berlin–NY: Heidelberg, 1974.
5. Коррозия: Справочник / Под ред. Л.Л. Шрайера. – М.: Металлургия, 1981. – 632 с.
6. Горынин И.В., Ушаков С.С., Хатунцев А.Н., Лошакова И.Л. Титановые сплавы для морской техники. – СПб.: Политехника, 2007. – 387 с.
7. Кондрашов Э.К., Семенова Л.В. Прогресс в области авиационных лакокрасочных материалов // Авиационные материалы и технологии. Вып. «Лакокрасочные материалы и покрытия». – М.: ВИАМ, 2003. – С. 3–10.
8. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Малова Н.Е., Лебедева Т.А. Развитие авиационных лакокрасочных материалов // Все материалы: Энциклопедический справочник. – 2012. – № 5. – С. 49–54.
9. Семенова Л.В., Малова Н.Е., Кузнецова В.А., Пожого А.А. Лакокрасочные материалы и покрытия // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – Приложение. – С. 315–327.
10. Лакокрасочные покрытия в машиностроении: Справочник / Под ред. М.М. Гольдберга. – М.: Машиностроение, 1974. – С. 273–274.
11. Денкер И.И. Технология окраски самолетов и вертолетов: Учеб. пособие. – М.: Машиностроение, 1980. – С. 25–26.
12. Зимон А. Адгезия жидкости и смачивание. – М.: Химия, 1974. – 416 с.

13. Pocius A.V. Adhesion and Adhesive Technology. – Cincinnati: Hanser Publishers, 2007. – 373 с.
14. Липин А.И. Оксидные и фосфатные покрытия металлов. – М.: ГОСИНТИ, 1964. – 94 с.
15. Григорян Н.С., Акимова Е.Ф., Ваграмян Т.А. Фосфатирование: Учеб. пособие. – М.: Глобус, 2008. – 144 с.
16. Герасименко А.А. Фосфатирование и оксидное фосфатирование сталей, цинковых покрытий и сплавов // Коррозия: материалы, защита. – 2008. – № 11. – С. 42–48.
17. Хаин И.И. Теория и практика фосфатирования металлов. – Л.: Химия, 1973. – 312 с.
18. Аверьянов Е.Е. Справочник по анодированию. – М.: Машиностроение, 1988. – 224 с.
19. Матюхин С.И., Фроленков К.Ю. Измерение краевого угла смачивания как метод исследования адгезионных свойств поверхности и энергетического состояния молекул на границе раздела двух фаз // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2003. – Т. 5, № 2. – С. 216–220.

РАЗРАБОТЧИК И ПРОИЗВОДИТЕЛЬ
ЗАО «НПП «СПЕКТР»



www.certa.ru

ТЕРМОСТОЙКИЕ ЦВЕТНЫЕ ЭМАЛИ, ЛАКИ
«ЦЕРТА®» (до 750°С) — 16 цветов,
КО-08, КО-815, КО-075, КО-85, КО-84, КО-811,
КО-814, КО-813, КО-822, КО-828, КО-835, КО-42,
«ЭКОЦИН»

АТМОСФЕРОСТОЙКИЕ ФАСАДНЫЕ ЭМАЛИ
ОС-12-03, КО-174, КО-198

ОРГАНОСИЛИКАТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ
ОС-11-07, ОС-12-01, ОС-51-03, ОС-52-20,
ОС-74-01, ОС-82-03

КУЗНЕЧНЫЕ КРАСКИ
«ЦЕРТА-ПЛАСТ», «ЦЕРТА-ПАТИНА»
(золото, зелень, медь, серебро, бронза)

ГИДРОФОБИЗИРУЮЩАЯ ЖИДКОСТЬ
ГКЖ-11Н

СОПОЛИМЕРЫ
Стирол-акриловый «SAS-150»
Силикон-акриловый «SIAS-200»

