Vliv kvality hliníkových plechů na korozní zkoušky povrchových úprav

Kateřina Kreislová, Anna Píšková, SVÚOM s.r.o.

Abstrakt Příspěvek dokumentuje detailní hodnocení stavu hliníkových vzorků po provedení urychlené korozní zkoušky NSS. Letecký průmysl vyžaduje provedení korozní zkoušek na slitině AW 2024, která obsahuje částice mědi. Různí dodavatelé leteckého průmyslu se v posledních letech setkávají s tím, že vzorky s pasivními povlaky nevyhovují požadavkům leteckého průmyslu na korozní odolnost. Při detailní hodnocení míst korozního napadení bylo zjištěno, že řada z nich vznikla v místech, kde došlo k segregaci měděných iontů.

Abstract The paper documents a detailed assessment of the condition of aluminum samples after the NSS accelerated corrosion test. The aerospace industry requires corrosion tests to be performed on AW 2024 alloy, which contains copper particles. In recent years, various suppliers of the aerospace industry have encountered that samples with passive coatings do not meet the requirements of the aerospace industry for corrosion resistance. During a detailed evaluation of the corrosion attack sites, it was found that many of them originated in places where the segregation of copper ions occurs.

Úvod

Široké využití hliníku v současnosti je v elektrotechnice, ve stavebnictví, strojírenství, potravinářském a chemickém průmyslu, ale největším spotřebitelem hliníku je oblast dopravy konkrétně letecký průmysl – Obrázek 1. Z důvodu malé hmotnosti a dobrých mechanických vlastností zejména při nízkých teplotách, hraje důležitou roli v tomto odvětví. Nosná konstrukce trupu letadla tvoří 85 – 90% hmotnosti, z toho 37 – 40% je potah, 30 – 33% podélníky a 20 – 30% přepážky.

Obrázek 1: Příklady aplikace hliníkových slitin

Pro letadla, která byla původně navržena pro provozní životnost v rozmezí 20-30 let, se nyní očekává, že budou v provozu po dobu životnosti 60-80 let. Typický životní cyklus jakéhokoli typu letadla je více než 40 let a může být dokonce až 80 let nebo více.

1 Hliníková slitina pro letecký průmysl

Obsah prvků ovlivňuje mechanické vlastnosti, které se vyskytují ve slitinách hliníku jako nečistoty nebo jsou legovány v desetinách procenta, ale zlepšování některé z vlastností může zapříčinit zhoršení jiné. Nejčastější používanou slitinou v leteckém průmyslu jsou slitiny Al – Cu – Mg (dural) ze třídy s označením 2xxx podle ČSN EN 735 *Hliník a slitiny hliníku. Chemické složení a druhy tvářených výrobků*, kde je hlavní přísadou Cu (měď) [1]. Obsah přidané mědi se pohybuje v rozmezí 4 až 4,8 hm %. Dané slitiny mají dobré mechanické vlastnosti, ale zároveň nižší

odolnost vůči korozi. V této skupině slitin má slitina AlCu4Mg1, resp. AW 2024 (Tabulka 1) nejvyšší pevnost a tvrdost.

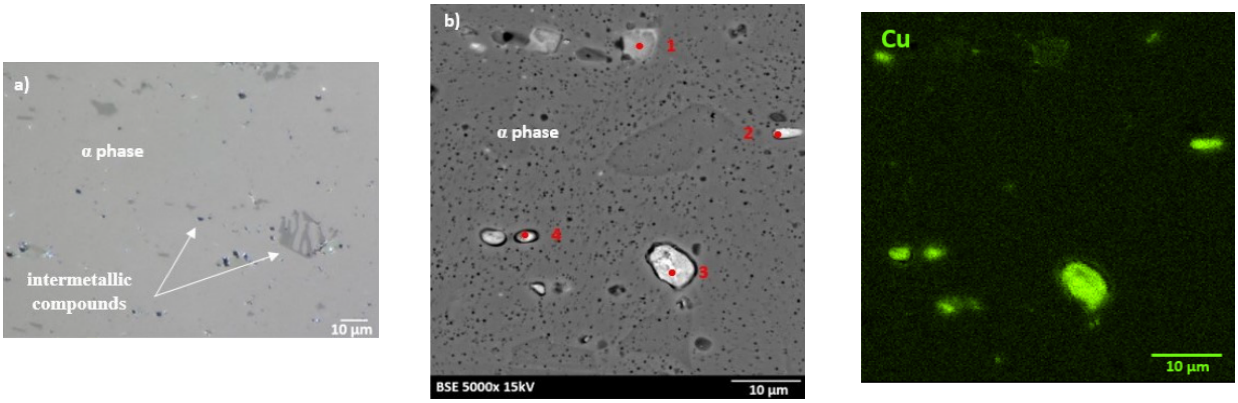
Tabulka 1 – Chemické složení slitiny AW 2024 (hmot. %)

Si	Cr	Cu	Mg	Fe	Zn	Ti	Al
max. 0,50	max. 0,10	3,80 – 4,90	1,20 – 1,80	0,3 – 0,9	max. 0,50	max. 0,25	zbytek

Hliníkové slitiny nejsou odolné vůči atmosférické korozi – rovnoměrná koroze je zanedbatelná, ale lokální mechanismy korozního napadení jsou obvykle velmi závažné. Pro letecký průmysl je odolnost proti korozi jedním z nejdůležitějších faktorů, protože zajišťuje delší životní cykly leteckých součástí, proveditelnosti oprav a údržby, a především trvalé bezpečnosti a spolehlivost leteckých součástí.

U slitiny Al-4Cu dochází při ponechání na normální teplotě v prvé fázi k difúzi atomů mědi, čímž vznikají oblasti s vyšší koncentrací mědi. V těchto oblastech s vyšší koncentrací mědi dochází již po krátkém časovém období po ochlazení ke koherentní precipitaci monoatomárních pásem mědi. Průměr těchto pásem je 5 nm. V další fázi stárnutí vznikají vícevrstvé destičkové útvary tvořené několika monoatomovými, pravidelně se střídajícími vrstvami mědi.

Přítomnost intermetalických sloučenin v Al slitinách se na korozní odolnosti projeví podle toho, jaký elektrodový potenciál vůči Al, resp. tuhým roztokům Al, mají. Měď v hliníkových slitinách je katodická vůči hliníku a působí jako zabudovaný iniciátor korozního napadení. Pro dlouhodobou korozní stabilitu hliníkových slitin je nezbytná inhibice Cu. Intermetalické částice mědi mají i výrazný vliv na tvorbu konverzních povlaků – lokálně vznikají povlaky s vyšší tloušťkou, ale vykazují větší množství defektů a nižší korozní odolnost [2]. Na Obrázku 2 je uveden metalografický výbrus slitiny AW 2024-T3 [3]. Matrice slitiny je tvořená fází α-Al, ve které jsou Al-Cu-X intermetalické světlé částice nepravidelného tvaru - θ-Al_2Cu and S-Al_2CuMg (body 3 a 4 na Obrázku 2). V matrici jsou přítomny i submikronové částice obsahující měď. Tmavé částice jsou obohacené o Al, Mg a Si (body 2 na Obrázku 2).



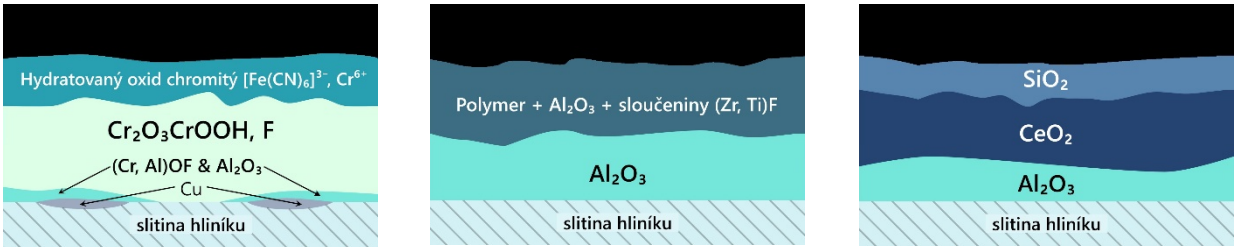
Obrázek 2: Struktura slitiny AW 2024-T3 [3]

2 Předběžné povrchové úpravy hliníkových slitin

Účinné ochrany proti korozi je možné dosáhnout pouze tehdy, když jsou naneseny souvislé a přilnavé vrstvy. Tyto ochranné vrstvy by měly sloužit jako účinné bariéry proti pronikání prostředí na povrch hliníku.

Předběžná povrchová úprava se používá na hliníkové díly v letectví především ke zvýšení přilnavosti nátěrů a k ochraně proti korozi. Účelem předběžné úpravy je upravit povrch podkladu tak, aby byl vhodný pro nanášení nátěrových povlaků. Předběžné povrchové úpravy zahrnují aplikace chemických konverzních povlaků. Chemický konverzní povlak (CCC) se aplikuje procesem vytvářejícím povrchovou vrstvu obsahující sloučeninu podkladového kovu a procesní lázně a mění povrch substrátu za účelem zlepšení vlastností substrátu (např. odolnost proti korozi, podpora adheze nátěrových povlaků, nízký elektrický odpor, atd.). Obecně CCC tvoří přilnavý, nerozpustný, anorganický krystalický nebo amorfní povrchový film komplexů z oxidů různých kovů. Tloušťka povlaku je typicky mezi 0,05 – 2 µm.

CCC se používají v celém leteckém odvětví na široké škále součástek. V minulosti bylo nejčastější předběžnou úpravou hliníkových slitin pro svou vysokou korozní odolnost a soudržnost s finální úpravou chromátování. Tento tenký film je oxidový film, který obsahuje trojmocné a šestimocné ionty chromu, z nichž trojmocný chrom je používá se hlavně jako základ pasivního filmu, zatímco šestimocný chrom má samoopravný účinek. Vzhledem k ekologickým požadavkům jsou i v leteckém průmyslu zaváděny alternativní bezchromátové pasivace, např. zirkon-titaničité nebo jiné povlaky – Obrázek 3 [4]. Konverzní úprava na bázi titanu a zirkonia (Ti/Zr konverzní povlak) je jednou z bezchromových technologií tvorby konverzních povlaků používaných v průmyslové praxi.



Obrázek 3: Příklady konverzních povlaků na hliníkových podkladech

3 Korozní odolnost povrchových úprav hliníkových slitin

Všechny materiály, komponenty, vybavení nebo procesy musí splňovat nebo překračovat specifické požadavky na výkon, které jsou definovány v Certifikačních specifikacích dokumentovaných v technických normách nebo specifikacích. Jestliže zkoušené materiály/povlaky neprojdou požadovanou zkouškou, není jisté, že budou schopni splnit náročné požadavky na výkon vyžadované leteckým průmyslem. Nové materiály, resp. povrchové úpravy v konstrukcích letadel představují nové požadavky pro ověřování korozní odolnosti.

Hodnocení korozního chování hliníkových slitin za atmosférických podmínek je tedy hlavním tématem pro letecký průmysl [5]. Požadavky na odolnost proti korozi se v leteckém odvětví a závisí na konkrétní aplikaci, kovovém substrátu (hliníková slitina, typ oceli), tloušťce povlaku a příslušném procesu povrchové úpravy). K posouzení odolnosti hliníku a jeho povrchových úprav proti korozi se několik zkoušek, ale nejběžnější prováděná zkouška je neutrální solnou mlhou podle ČSN EN ISO 9227 *Korozní zkoušky v umělých atmosférách - Zkoušky solnou mlhou*, resp. ASTM B 117 *Standard Method Of Salt Spray (Fog) Testing*. Zkušební vzorky s povrchovou úpravou konverzními povlaky jsou vystaveny korozní zkoušce NSS po dobu 168 hod. Po zkoušce se může zbarvení povrchu vzorků lišit od žluté po hnědou, přípustné je i celkové „odbarvení“ povrchu vzorků. Hlavním hodnoceným parametrem je výskyt důlků – viz Tabulka 2 a Obrázek 4.

Když povlaky povrchové úpravy nevyhoví této zkoušce, není jisté, že budou schopné splnit náročné požadavky vyžadované leteckým průmyslem. Velmi výrazný vliv na výsledky korozních zkoušek má stav podkladového materiálu – hliníkové slitiny AW 2024.

Tabulka 2 – Přehled požadavků na korozní odolnost po zkoušce NSS

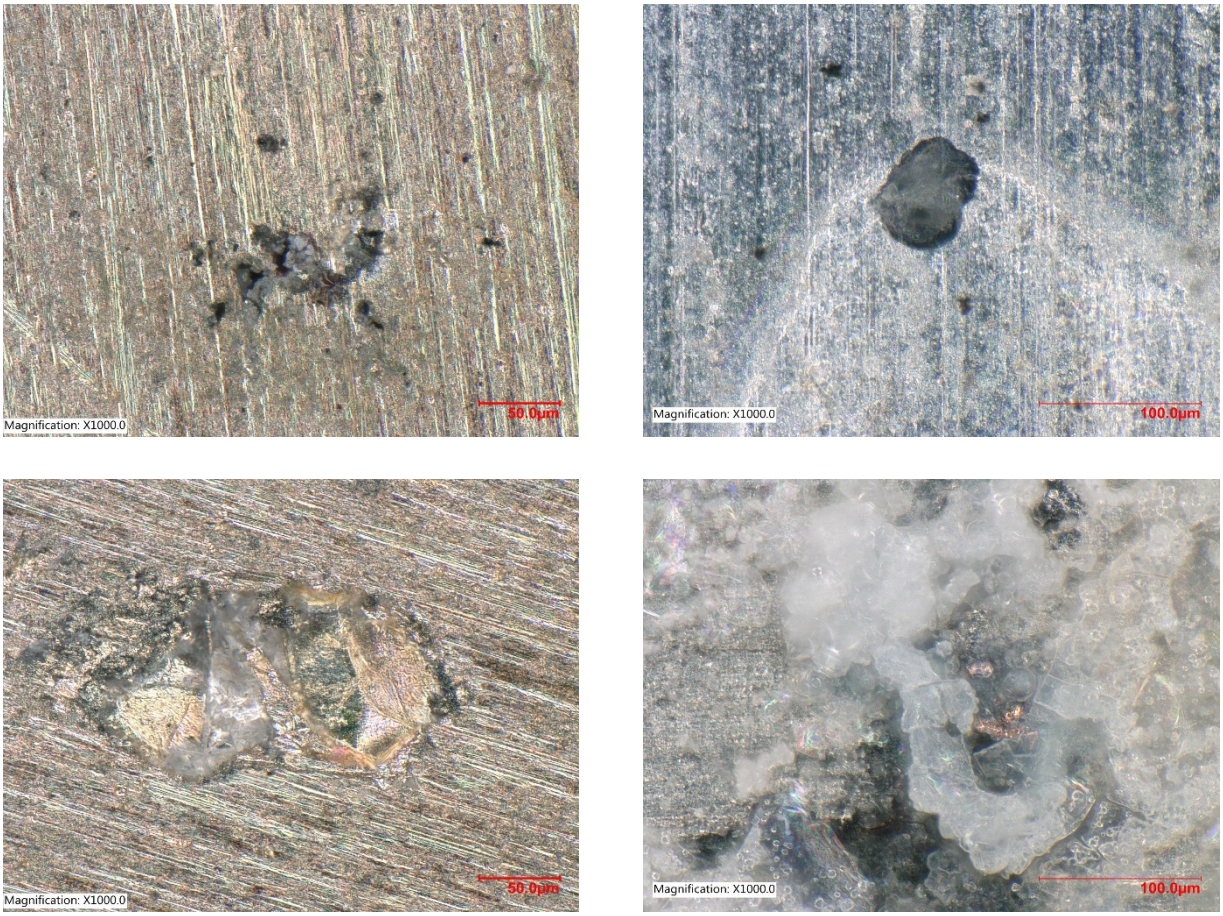
odběratel	1 vzorek		5 vzorků	
	počet důlků	průměr (mm)	počet důlků	průměr (mm)
AIRBUS	5	0,8	15	0,8
EMBRAER	5	0,8	15	0,8
DASSAULT	0	0	0	0
HONDA	5	0,8	15	0,8

4 Vliv stavu podkladového materiálu

V urychlené korozní zkoušce NSS byly po dobu 168 h testovány standardní vzorky (panely) slitiny AW 2024 s různými typy pasivace – konverzních povlaků – Obrázek 4. Počet a velikost defektů nevyhověly požadavkům zkoušek leteckého průmyslu. Proto bylo provedeno detailní vizuální hodnocení míst korozního napadení na 3D optické mikroskopu Keyence VHX 5000 – Obrázek 5. Na Obrázcích 5a, 5b jsou obvyklé projevy bodového korozního napadení hliníku s hloubkou cca 1,5 μm, které je při vizuálním hodnocení prostým okem nepostřehnutelné, nebo patrné jako tmavší body, ale na Obrázcích 5c, 5d jsou patrné částice mědi.

Obrázek 4: Zkušební vzorky

Analýza chemického složení povrchových vrstev vzorků v místech korozního napadení byla provedena na elektronovém rastrovacím mikroskopu Tescan VEGA II s použitím energiově disperzní analýzy prvků EDX detektorem X-Max 50 SDD, fy Oxford Instruments. Z analýzy povrchu (Obrázek 6, Tabulka 3) bylo zjištěno, že se v místě defektu vyskytuje vyšší koncentrace síry (2 až 3 hmot. %) a mědi (průměrně 14, 5 hmot. % s maximy 48 až 51 hmot. %). Jedná se o malé body. Rozložení jednotlivých prvků bylo potvrzeno i mapováním. Dle publikovaných výsledků byl i na těchto vzorcích zjištěn současný výskyt iontů mědi a železa.



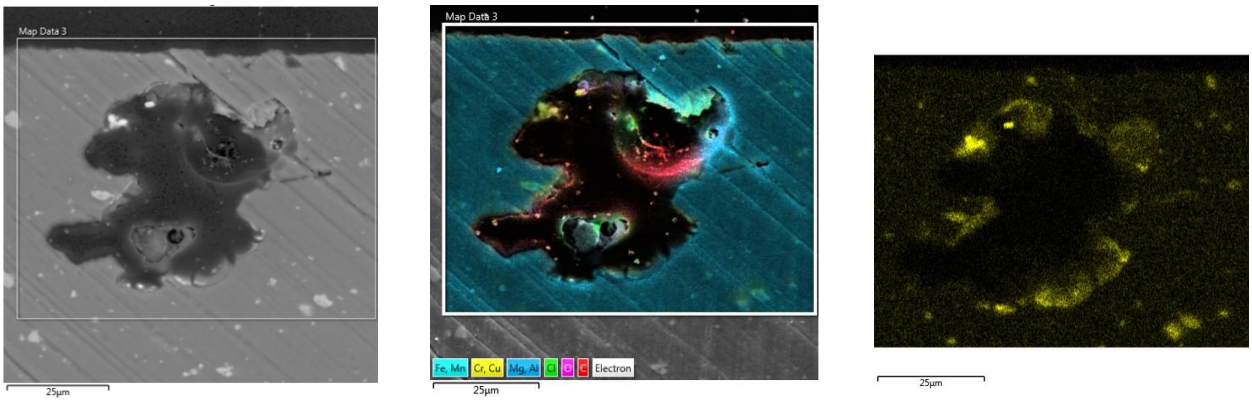
Obrázek 5: Příklad bodové koroze hliníku po expozici v NSS

Tabulka 3 – Chemické složení analyzovaných ploch (hmot. %)

plocha	Mg	Al	Si	S	Mn	Cu
referenční	1,48	91,02	0,11	0,27	0,80	6,31
důlek	3,80	64,44	0,18	0,38	0,43	30,78

Na vzorku byly také zhotoveny metalografické výbrusy v místech korozních důlků (Obrázek 7). Na těchto výbrusech bylo provedeno vizuální hodnocení. Maximální zjištěná hloubka důlkového napadení je 60 µm. Důlky neiniciují žádné další poškození hliníkového materiálu (mezikrystalová koroze, korozní praskání). Z prvkového mapování korozního důlku je patrné, že se v místě důlku vyskytuje vyšší koncentrace mědi.

Obrázek 6: SEM a prvková distribuce v místě korozních důlků



Obrázek 7: SEM a prvková distribuce v místě korozního důlku

Závěr

Letecký průmysl vyžaduje provedení korozní zkoušek na slitině AW 2024. Různí dodavatelé leteckého průmyslu se v posledních letech setkávají s tím, že vzorky s pasivními povlaky nevyhovují požadavkům leteckého průmyslu na korozní odolnost po urychlené korozní zkoušce NSS. Při detailní hodnocení míst korozního napadení bylo zjištěno, že řada z nich vznikla v místech, kde došlo k segregaci měděných iontů. Protože je distribuce měděných částic v matrici velmi nerovnoměrná, nelze dosáhnout zlepšení stavu povrchu zkušebních vzorků jejich mechanickou nebo chemickou úpravou. Především v případě alternativních konverzních povlaků je vliv metalurgie povrchu slitiny významný, jelikož slitina hliníku AW 2024 obsahuje množství Cu intermetalických sloučenin s odlišnou katodickou aktivitou - měď má negativní vliv na transport kationtů skrz tvořící se vrstvu [6].

Literatura

1. J. Williams, E. Starke, Progress in structural materials for aerospace systems, The University of Virginia, August 2003, http://www.sciencedirect.com

2. R. Saillard, S. Zanna, A. Seyeux, B. Fori, J. Światowska, et al., Influence of ageing on the corrosion behaviour of 2024 aluminium alloy coated with a trivalent chromium conversion layer, *Corrosion Science*, 2021, 182, pp. 109192,10.1016/j.corsci.2020.109192.hal-03432865

3. J. Zmywaczyk, J. Sienkiewicz , P. Koniorczyk , J. Godzimirski, M. Zielinski, Investigation of Thermophysical Properties of AW-2024-T3 Bare and Clad Aluminum Alloys, *Materials*, 2020, Vol. 13, 3345; doi:10.3390/ma13153345

4. Yuanyuan Hu, Shuqi Li, Zhimin Song,Fan Yang, Lin Hu, A review of chromium free passivation process for aluminum film with high protective properties, *Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology*, Vol. 9, Issue 10, October 2022, ISSN: 2458-9403, pp. 15632 – 15638

5. F. Peltier; D. Thierry, Development of Reliable Accelerated Corrosion Tests for Aluminum Alloys Used in the Aerospace Industry, *Corrosion*, 2023, Vol. 79 (9), pp. 1006–1016

6. F.O. George, P. Skeldon, G. E. Thompson, Formation of zirconium-based conversion coatings on aluminium and Al-Cu alloys, *Corrosion Science,* Vol. 65, December 2012, pp. 231-237