

Рис. 7. Схема осаждения кластерных покрытий

Результаты исследований кластерных гальванических покрытий методами рентгеновской фотоэлектронной и Оже-спектроскопии, микрорентгеноспектрального анализа показали, что в гальванических пленках наночастицы порошков не содержатся, и свойства покрытий определяются не наличием частиц в покрытии, а физико-химическим воздействием наночастиц на процесс его формирования.

В.В. Семёнычев, Т.Б. Смирнова

О ВОЗМОЖНОСТИ ОЦЕНКИ ПОРИСТОСТИ ПОКРЫТИЙ ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Предлагается качественный метод оценки пористости, позволяющий обнаружить микропоры диаметром менее 6–10 мкм в покрытиях катодного типа.

Приводится анализ результатов электрохимических исследований и коррозионных испытаний традиционных и кластерных никелевых и никель-кобальтовых покрытий.

Ключевые слова: пористость покрытий, потенциостатические методы.

Разработчики новых функциональных покрытий вместе с рекомендациями по применению этих покрытий и оценкой их служебных характеристик, как правило, все-сторонне исследуют и их электрохимические свойства. Такие исследования уже на стадии разработки нового покрытия позволяют классифицировать его тип (анодное или катодное) и оценить возможные токи коррозии между покрытием и материалом подложки. Потенциостатические методы являются весьма эффективными для оценки склонности металлов и сплавов к коррозии [1].

Для покрытий катодного типа, к которым относятся и никелевые покрытия, определяющее влияние на их защитную способность оказывает сквозная пористость, так

как при попадании влаги на деталь с таким покрытием будет происходить интенсивное растворение материала подложки (анода), что со временем приведет к образованию продуктов коррозии и, как следствие этого, к вспучиванию и отслаиванию покрытия [2]. Экспресс-метод (метод наложения фильтровальной бумаги; ГОСТ 9.302) не гарантирует в покрытиях катодного типа регистрацию сквозных пор, диаметр которых меньше 6–10 мкм [3], т. е. имеющиеся в покрытии микропоры могут быть и не обнаружены этим методом.

В связи с тем что рассмотренный выше метод обнаружения пор в покрытиях катодного типа применим только для регистрации пор диаметром более 6–10 мкм, был применен метод измерения стационарных потенциалов стальных образцов с никелевыми покрытиями различной толщины. Суть метода заключается в том, что наличие сквозных пор в покрытии обязательно скажется на величине стационарного потенциала системы «материал подложки–покрытие». Действительно, чем больше сквозных пор в покрытии, тем ближе будет значение стационарного потенциала такого покрытия к значению стационарного потенциала материала подложки. И наоборот, чем меньше сквозных пор в покрытии, тем ближе будут находиться значения стационарного потенциала этого покрытия к величине стационарного потенциала анода, с которого происходит осаждение покрытия.

Стационарные потенциалы образцов из стали 30ХГСА без покрытий и с никелевыми и никель-кобальтовыми покрытиями различной толщины, полученными в сульфаминовокислых электролитах в присутствии нанопорошков (Al_2O_3 или SiC) и без них, определяли с помощью потенциостатов П-5848 и П-5827М. В каждой партии испытывали по 5 образцов, в качестве рабочей среды был использован 3%-ный раствор NaCl, потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода, за величину стационарного потенциала принимали значение потенциала, зарегистрированного через 24 ч испытаний.

После нанесения покрытий на образцы часть образцов из партии испытывали на наличие пористости по ГОСТ 9.302 путем наложения фильтровальной бумаги, пропитанной железосинеродистым калием. В результате этих экспериментов было установлено, что в покрытиях толщиной 20 мкм и более, полученных в электролитах с нанопорошками, поры отсутствуют, а испытания аналогичных образцов в камере солевого тумана в течение 264 ч показали, что коррозионные поражения стали достигают 15% поверхности образцов, что свидетельствует о наличии в покрытии сквозных пор.

Эти, на первый взгляд, противоречивые результаты проведенного эксперимента лишней раз подтверждают высказанное выше положение, что не все сквозные поры в покрытии могут быть обнаружены стандартным способом. Для проверки работоспособности метода оценки наличия пор в покрытии путем измерения его стационарного потенциала, были изготовлены образцы с никель-кобальтовыми покрытиями, при этом толщина покрытий задавалась от 5 до 40 мкм. Результаты этого эксперимента показывают (рис. 1), что с ростом толщины никель-кобальтового покрытия на стали 30ХГСА от 5 до 40 мкм стационарный потенциал покрытия облагораживается, смещаясь от -345 до -244 мВ, что свидетельствует о снижении влияния потенциала подложки (в данном случае стали 30ХГСА) на потенциал покрытия. Здесь же следует отметить, что в случаях, когда речь идет о стационарных потенциалах покрытий (особенно о тонких), более корректно говорить о стационарных потенциалах системы «покрытие–подложка», которые, являясь интегральной характеристикой стационарных потенциалов материала подложки и покрытия, занимают какое-то промежуточное положение между ними и зависят от толщины покрытия.



Рис. 1. Зависимость величины стационарных потенциалов никель-кобальтовых покрытий, полученных в электролитах без нанопорошков, от их толщины

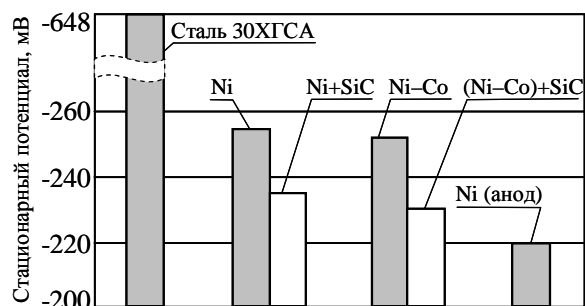


Рис. 2. Значения стационарных потенциалов

Примененный метод оценки наличия сквозных пор в покрытиях является качественным методом, а не характеризует количество пор, в отличие от гостированного, но этот метод является более чувствительным и может быть применим при исследовании пористости вновь разрабатываемых покрытий. Так, с целью сопоставления электрохимических характеристик никелевых и никель-кобальтовых покрытий, полученных в электролитах, не содержащих нанопорошки, с аналогичными характеристиками кластерных никелевых и никель-кобальтовых покрытий, т. е. полученных в электролитах с нанопорошками (в данном случае с наночастицами карбида кремния), были проведены измерения стационарных потенциалов образцов из стали 30ХГСА с указанными покрытиями (толщина покрытий составляла 30 мкм). Для сравнения были также определены стационарные потенциалы образцов из стали 30ХГСА и никелевых анодов марки НПА-1. Результаты этих исследований приведены на рис. 2.

Обращает на себя внимание тот факт, что покрытия никель и никель-кобальт, полученные в электролитах с нанопорошками, имеют значения стационарных потенциалов более положительные, чем аналогичные покрытия, полученные в электролитах без нанопорошков, эта разница и для никелевых и для никель-кобальтовых покрытий составляет 20 мВ. Ранее (см. рис. 1) было показано, что снижение пористости покрытия приводит к облагораживанию его стационарного потенциала. Учитывая то, что наночастицы не внедряются в покрытие, а выполняют роль средства доставки ионов металла к покрываемой поверхности, можно сделать вывод, что кластерные никелевые и никель-кобальтовые покрытия, т. е. покрытия, осажденные в электролитах, содержащих нанопорошки, являются менее пористыми по сравнению с одноименными покрытиями, полученными в тех же электролитах, но без нанопорошков.

Сравнительные коррозионные испытания образцов из стали 30ХГСА с никелевыми и никель-кобальтовыми, а также кластерными никелевыми и кластерными никель-кобальтовыми покрытиями толщиной 20 мкм, проведенные в камере солевого тумана, показали, что образцы со стандартными никелевыми и никель-кобальтовыми покрытиями за 264 ч испытаний прокорродировали полностью, в то время как образцы с кластерными никелевыми и никель-кобальтовыми покрытиями подверглись коррозионным поражениям на площади до 15%. Результаты проведенных коррозионных испытаний позволили констатировать, что кластерные покрытия являются менее пористыми по сравнению с традиционными и что сравнительная оценка стационарных потенциалов однотипных покрытий, полученных в различных условиях, может являться критерием, оценивающим степень пористости покрытия.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что для покрытий катодного типа предложен качественный метод оценки пористости, который позволяет обнаружить в покрытиях микропоры диаметром менее 6–10 мкм.

Анализ результатов электрохимических исследований и коррозионных испытаний традиционных и кластерных никелевых и никель-кобальтовых покрытий показал, что кластерные покрытия являются менее пористыми по сравнению с покрытиями, полученными в тех же электролитах, но без нанопорошков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыксин И.Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. Л.: Химия. 1972. С. 4.
2. Вульф Б.К., Ромадин К.П. Авиационное материаловедение. М.: Машиностроение. 1967. С. 320.
3. Костржицкий А.И., Карпов В.Ф., Кабанченко М.П. и др. Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме. М.: Машиностроение. 1991. С. 125.

В.Н. Кошелев

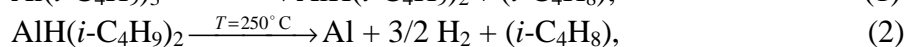
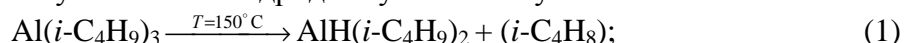
ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ ПИРОЛИТИЧЕСКИХ АЛЮМИНИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

Исследование процесса получения алюминиевых покрытий способом химического осаждения из паровой фазы алюмоорганического соединения, известного как MO CVD, позволило разработать технологию нанесения пиролитического алюминиевого покрытия (ПАП). Оптимизация параметров процесса проведена методом двухфакторного планирования эксперимента. Разработана схема опытно-промышленной установки для получения ПАП, которая может служить конструктивной основой для проектирования промышленных образцов установок.

Ключевые слова: пиролитические алюминиевые покрытия.

Существуют различные способы получения алюминиевых покрытий, каждый из которых имеет свои особенности, достоинства, недостатки и области применения. Алюминиевые покрытия используют в основном для повышения коррозионной стойкости стальных изделий, а также для их защиты от нагрева и образования окалины. В отличие от цинковых и кадмиевых алюминиевые покрытия не оказывают вредного воздействия на окружающую среду. Известно более 20 методов получения алюминиевых покрытий, из них наиболее широко используется способ погружения в расплав, электродуговая металлизация, газоплазменное напыление, различные способы вакуумного напыления (процессы PVD). Гальваническое алюминирование возможно только из безводных электролитов и требует специальных ванн, защищенных от влаги и кислорода атмосферы, поэтому широко не применяется.

В Ульяновском филиале ВИАМ разработана технология нанесения пиролитического алюминиевого покрытия (ПАП), реализующая метод химического осаждения из паровой фазы металлоорганического соединения (MO CVD). Этот метод основан на химической реакции термораспада паровой фазы металлоорганического соединения, протекающей на поверхности нагретого изделия с формированием покрытия из атомарных или кластерных образований. Возможность получения алюминиевого покрытия при терморазложении такого алюмоорганического покрытия, как триизобутилалюминий (ТИБА), предложил немецкий химик Карл Циглер [1]. Он также установил, что ТИБА разлагается ступенчато по гидридному механизму:



где $\text{AlH}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ – триизобутилалюминий (ТИБА); $\text{AlH}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ – диизобутилалюминий гидрид (ДИБАГ); $(i\text{-C}_4\text{H}_8)$ – изобутилен.