

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

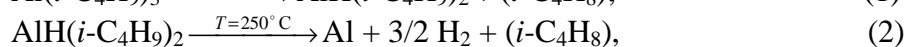
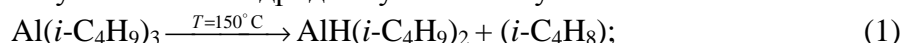
ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ ПИРОЛИТИЧЕСКИХ АЛЮМИНИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

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.

К. Циглер выявил, что более качественные покрытия образовывались при проведении процесса терморазложения при пониженном давлении, так как при этом более эффективно удалялись продукты распада от растущей пленки покрытия. В осажденном покрытии определили до 4% (по массе) углерода, отчего его свойства и характеристики ухудшались. Изучая влияние температуры пиролиза на состав получаемых продуктов распада, авторы в работе [2] установили, что при распаде ТИБА с температуры 300°C образуется триметилалюминий, который в дальнейшем каталитически распадается по радикальному механизму, загрязняя пленку покрытия карбидом алюминия.

Одной из первых задач при разработке технологии нанесения ПАП стало исследование и подбор условий пиролиза ТИБА, способствующих снижению содержания углерода в покрытии и улучшению характеристик и свойств покрытия.

Для нанесения пиролитического алюминиевого покрытия на стальные образцы использовалась опытно-промышленная установка, схема которой показана на рис. 1.

Установка состоит из реакционной камеры (внутренние размеры: $\varnothing 206$ мм; высота 240 мм), вакуумной системы и блока управления и контроля.

В реакционную камеру вмонтирован испаритель алюмоорганического соединения (АОС) – 3 (см. рис. 1) с управляемым нагревателем, снаружи камеры установлен нагреватель 5, обеспечивающий нагрев образцов 4, помещенных внутри камеры. Вакуумирование камеры и откачка продуктов термораспада АОС проводится с помощью вакуумного насоса 8, вакуумного затвора 7 и азотной ловушки 6. Подача жидкого АОС из ампулы 1 ведется в испаритель 3 по трубопроводу, часть которого расположена снаружи камеры и представляет собой шланг из вакуумной резины, перекрываемый дозатором 2.

Конструктивно установка состоит из двух основных модулей: аппаратной стойки и блока управления и контроля. С его помощью поддерживаются режимы температурного нагрева испарителя и образцов, расположенных в реакционной камере. Подача АОС в испаритель может быть порционной и непрерывная. Степень разрежения атмосферы в реакционной камере определяется с помощью термопарного вакуумметра. На рис. 2 показан внешний вид опытно-промышленной установки нанесения ПАП.

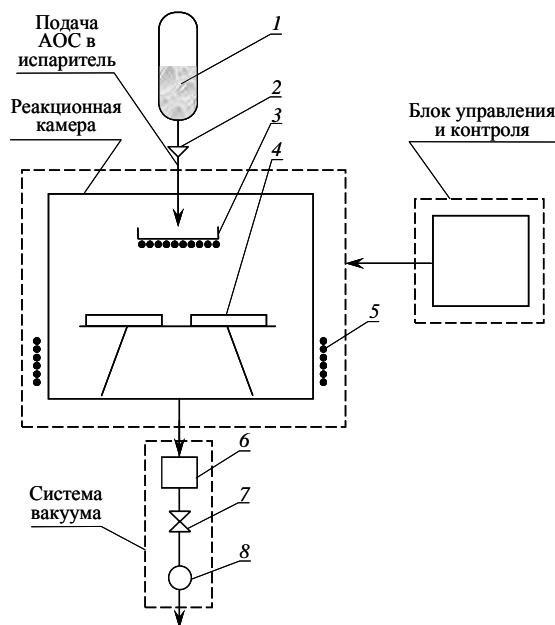


Рис. 1. Схема опытно-промышленной установки для получения пиролитических алюминиевых покрытий (ПАП):

1 – ампула с АОС; 2 – дозатор; 3 – испаритель; 4 – образцы; 5 – нагреватель; 6 – азотная ловушка; 7 – вакуумный затвор; 8 – вакуумный насос



Рис. 2. Опытная-промышленная установка нанесения ПАП

На рис. 3 показана разработанная схема технологического процесса получения ПАП. Покрытие наносили на образцы из стали 30ХГСА размером 50×10×3 мм со шлифованными поверхностями. Образцы прошли термообработку (закалка с температуры 900°С, выдержка 10 мин, охлаждение в масле, отпуск при 520°С, 30 мин). Непосредственно перед покрытием образцы проходили предварительное обезжиривание в одном из органических растворителей (бензин, нефрас, ацетон).



Рис. 3. Схема технологического процесса получения ПАП
ПАП на опытно-промышленной установке

После предварительного обезжиривания образцы подвергали химическому обезжириванию, далее промывали в теплой и холодной проточной воде, протирали этиловым спиртом, сушили на воздухе. Подготовленные образцы из стали 30ХГСА устанавливали на подложкодержатель в реакционную камеру. Камеру закрывали крышкой. Включали вакуумный насос 8. При достижении разрежения в камере 6–7 Па включали нагрев испарителя и бокового нагревателя. При достижении боковым нагревателем заданной температуры нагрева проводили выдержку в течение 15–20 мин. Контроль температуры нагрева образцов вели по термопаре, подведенной к образцу. После достижения заданных температур на испарителе и образцах включали дозатором 2 (см. рис. 1) подачу АОС в испаритель 3. Подачу АОС в испаритель проводили порциями. После начала разложения паровой фазы АОС давление в реакционной камере повышается до значений 66–133 Па. После окончательного разложения АОС давление в реакционной камере восстанавливается до первоначального 6–7 Па в течение 30–40 мин. Затем отключали нагрев испарителя и камеры, закрывали вакуумный затвор 7 и выключали насос 8. В реакционную камеру напускали воздух, после чего открывали крышку реакционной камеры и извлекали покрытые образцы. На установке проведены эксперименты по пиролитическому алюминированию образцов из стали 30ХГСА и меди.

Для получения ПАП использовали ТИБА технический (ТУ38.103154–79), применяемый в производстве синтетического каучука и представляющий собой (40–55)%-ный

раствор ТИБА в толуоле. Примесь толуола в ТИБА загрязняет покрытие углеродом, поэтому технический ТИБА очищали от толуола и других примесей вакуумной перегонкой при температуре 60–70°C и вакууме 1,33–13,3 Па.

Для оптимизации технологического режима нанесения ПАП применен двухфакторный метод планирования эксперимента. Параметром оптимизации (Y) выбрано значение толщины покрытия. Основными технологическими факторами, определяющими параметр оптимизации, выбрали температуру нагрева образца (X_1) и величину расхода ТИБА (X_2).

На основании матрицы наблюдений составлено уравнение регрессии, характеризующее изменение толщины покрытия в зависимости от параметров процесса:

$$Y = 8,7 + 5X_1 + 0,87X_2 + 0,7X_1X_2. \quad (3)$$

Установлено, что отклонение расчетных значений толщины покрытия от экспериментальных данных не превышает 12%. Разработанная двухфакторная модель режима осаждения позволила установить следующие технологические параметры получения ПАП толщиной свыше 10 мкм на образцах из стали 30ХГСА:

- температура нагрева образцов (разложения ТИБА) 260±10°C
- температура испарения ТИБА 90–110°C
- расход ТИБА для получения толщины покрытия
15 мкм (для конкретной реакционной камеры) 30 мл
- время осаждения 40–50 мин
- давление в реакционной камере 1,33–266 Па
- скорость откачки 5,5 л/с.

Как показано формулой (2), продуктами термораспада ТИБА являются металлический алюминий, водород и изобутилен. Последние удаляются из реакционной камеры вакуумной откачкой, однако часть углеводорода может распадаться до карбида алюминия или аморфного углерода и загрязнять пиролитическое покрытие. Исследование химического состава пленки ПАП кулонометрическим методом с помощью экспресс-анализатора на углерод АН-7529 показало, что содержание углерода составило 0,36–0,4% от массы покрытия. Установлено также, что содержание углерода в алюминиевых пленках на стали 30ХГСА зависит от температуры осаждения, скорости откачки и качества очистки ТИБА от толуола.

Поскольку в процессе термораспада выделяется водород, была проведена оценка наводороживания стальных образцов после нанесения ПАП методом сравнительных испытаний на длительную прочность образцов с покрытиями и без покрытия (замедленное хрупкое разрушение образцов на воздухе). Сделан вывод, что нанесение ПАП на сталь 30ХГСА в отличие от нанесения гальванического кадмия и цинка не уменьшает прочностных характеристик стали 30ХГСА, т. е. процесс пиролитического алюминирования не наводороживает стальную подложку.

Плотность ПАП составила 2500–2667 кг/м³, что несколько ниже плотности металлического алюминия.

Микропористость ПАП исследована методом анодной поляризации. Установлено, что на ПАП при толщине более 10 мкм сквозная пористость отсутствует. Прочность сцепления ПАП определяли по ГОСТ 9.302 методом изгиба на 90 град. Визуальный осмотр образцов с ПАП показал, что вздутий, отслаиваний, выкрашиваний и других дефектов при проверке не отмечено. Микротвердость ПАП измерялась с помощью микротвердомера ПМТ-3М по поверхности ПАП толщиной 14–15 мкм на подложке из стали 30ХГСА при нагрузке на индентор 0,049 Н. Получены значения микротвердости от 264 до 274 МПа. Таким образом, микротвердость ПАП ниже значений микротвердости

гальванических покрытий из цинка, кадмия, меди, но выше твердости оловянных гальванопокрытий.

В процессе отработки технологии нанесения пиролитических алюминиевых покрытий установлено, что:

- данный метод можно использовать для получения покрытий на любых материалах, выдерживающих температуру нагрева до 270°C;
- ПАП можно наносить на сложнопрофилированные (в том числе и внутренние) поверхности деталей;
- в процессе нанесения ПАП не наводороживается стальная подложка;
- ПАП и процесс его нанесения экологически безопасны.

В 2007 г. разработана технологическая рекомендация по нанесению пиролитического алюминиевого покрытия с дополнительной обработкой конверсионным покрытием.

К перспективным вопросам следует отнести:

- продолжение исследований по увеличению защитной способности ПАП на стальной подложке путем нанесения слоя пиролитического оксида алюминия γ -фазы, применения модифицирующих добавок и никелевого подслоя;
- отработка технологии нанесения ПАП на детали с внутренними полостями и в отверстия малых диаметров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2843474США 1954.
2. Домрачев Г.А., Жук Б.В., Хамылов В.К. Исследование процесса осаждения пленок алюминия из паровой фазы //ДАН СССР. 1976. Т. 226. №4. С. 839.

А.В. Панарин

ПИРОЛИТИЧЕСКИЕ КАРБИДОХРОМОВЫЕ ПОКРЫТИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И АППАРАТУРНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРОЦЕССА

Показан способ получения покрытий из паровой фазы методом разложения металлоорганического соединения. На примере установки ВРПО-16 рассматривается технология нанесения пиролитического карбидохромового покрытия из хром-органической жидкости «Бархос»; описываются основные физические, химические и эксплуатационные свойства полученного покрытия.

Ключевые слова: *пиролитические карбидохромовые покрытия.*

Метод получения защитных пленок из паровой фазы металлоорганического соединения (МОС) является универсальным вследствие образования с высокой скоростью осаждения прочных слоев на внутренней и/или внешней поверхности (поверхностях) изделий сложной формы, имеющих выступы, изгибы, впадины и др., в том числе на трубах большой длины, независимо от химической природы защищаемой поверхности (металлическая, оксидная или графитовая). Введение модифицирующих добавок в исходное МОС или в паровую фазу позволяет получать покрытия с заранее заданными свойствами (структурой, составом, твердостью и др.). Толщина покрытий, полученных данным методом, может изменяться в широких пределах: от микрометра до нескольких миллиметров [1]. Герметичность установок и улавливание органических продуктов распада МОС делают этот способ экологически чистым и безопасным.