

УДК 621.793.164

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-20-24

А.В. Панарин, В.А. Ильин

**АЛЮМИНИРОВАНИЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ  
МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ  
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ\***

*Представлены результаты исследования алюминиевого покрытия, полученного на стальной подложке химическим осаждением из паровой фазы металлоорганического соединения.*

**Ключевые слова:** металлоорганическое соединение, осаждение из паровой фазы, алюминиевое покрытие.

*The results of study of aluminum coating produced on a steel substrate by chemical vapor deposition of organometallic compound are presented.*

**Key words:** organometallic compound, vapor deposition, aluminum coating.

\* В работе принимал участие Е.Е. Сатаев.

Разработка новых технологий относится к числу важнейших научных приоритетов при создании перспективных покрытий. Получение перспективных материалов с заданными структурно-чувствительными свойствами является весьма непростой задачей, так как их синтез идет в неравновесных условиях, а гетерофазные превращения сопровождаются образованием побочных продуктов, при этом наряду с процессами самоорганизации могут иметь место отклонения в физико-химических свойствах, как и неполная воспроизводимость технологических параметров. Предметом исследований становятся органико-неорганические композиции, а синтез материалов и покрытий осуществляется «прямым» окислением металлических преформ, пиролизом, оксидермосинтезом и др. [1–4]. В настоящее время в мире прослеживается тенденция развития гибридных материалов и покрытий [5–8].

Известно, что алюминий относится к числу металлов, являющихся анодными по отношению к защищаемым от коррозионного воздействия сталям [9]. В качестве покрытия его наносят на стальные изделия для повышения их коррозионной стойкости [10, 11]. Существует более двадцати способов нанесения алюминиевых покрытий для защиты от коррозии, среди которых применение находят газотермическое алюминирование электродуговым способом [12], вибрационная обработка в порошке алюминия [13] и горячее алюминирование. Следует отметить, что из-за высокой температуры расплава алюминия механические свойства проволоки после алитирования сильно изменяются: предел прочности может уменьшаться на 50%, а относительное удлинение возрастать до 14–17% [14]. Данного недостатка лишен способ химического осаждения из паровой фазы алумоорганических соединений (МОСВД), проводимый при значительно меньших температурах в вакууме.

Сущность способа заключается в термическом

распаде триизобутилалюминия на металлический алюминий и парогазовую смесь органических соединений, непрерывно удаляемую из реакционной камеры. К преимуществам данного способа можно также отнести экологическую безопасность, обусловленную герметичностью установки и улавливанием органических продуктов распада в азотной ловушке [15].

Химический состав пиролитического алюминиевого покрытия на стальных образцах исследовали методом микрорентгеноспектрального анализа. Установлено, что основным элементом покрытия является алюминий, также в составе покрытия обнаружены элементы материала подложки. По данным качественного анализа определено небольшое содержание углерода, кислорода, что вызвано технологическими факторами: особенностями термораспада и окисления нагретого пиролитического алюминиевого покрытия после разгерметизации реакционной камеры.

Рентгеноструктурный фазовый анализ показал, что на всех дифрактограммах исследованных образцов интенсивные линии алюминия (200, 220, 222) немного размыты. Это связано с наличием нескольких фаз с ГЦК решеткой. Дифракционные линии оксидов кремния и железа слабые, что свидетельствует о малом загрязнении покрытий (рис. 1).

Установлено, что промежуточные и интерметаллидные железоалюминиевые фазы, снижающие прочность сцепления металлов и ухудшающие качество соединения [16], которые присущи покрытию, полученному жидкофазным алюминированием, отсутствуют.

Измерение геометрических характеристик «зерен» пиролитического алюминиевого покрытия проводили на поверхности образцов, результаты этих исследований представлены на рис. 2 и в табл. 1 и 2.

Исследование микроструктуры пиролитических алюминиевых покрытий проводили с помощью оптической микроскопии. По результатам

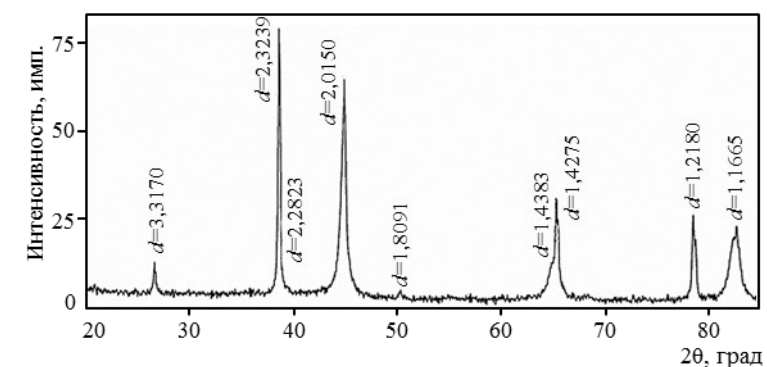


Рис. 1. Дифрактограмма пиролитического алюминиевого покрытия

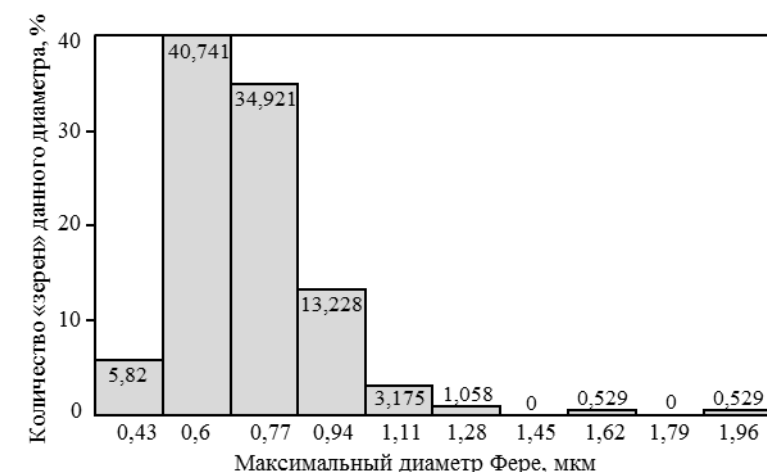


Рис. 2. Гистограмма распределения «зерен» пиролитического алюминиевого покрытия

Таблица 1

**Распределение «зерен» пиролитического алюминиевого покрытия по диаметру Фере**

Тип	Диаметр Фере, мкм		Количество «зерен» данного диаметра	
	минимальный	максимальный	штук	%
1	0,3454	0,5154	11	5,820
2	0,5154	0,6854	77	40,741
3	0,6854	0,8553	66	34,921
4	0,8553	1,0253	25	13,228
5	1,0253	1,1953	6	3,175
6	1,1953	1,3652	2	1,058
7	1,3652	1,5352	0	0
8	1,5352	1,7051	1	0,529
9	1,7051	1,8751	0	0
10	1,8751	2,0451	1	0,529

Таблица 2

**Геометрические характеристики «зерен» пиролитического алюминиевого покрытия**

Параметр	Значение параметра	
	среднее	отклонение
Диаметр окружности эквивалентной площади, мкм	0,604	0,0102
Диаметр Фере, мкм:		
максимальный	0,732	0,0143
минимальный	0,569	0,0103
средний	0,651	0,0112
Вытянутость	1,32	0,035
Параметр формы [P/sqrt(S)]	4,61	0,036

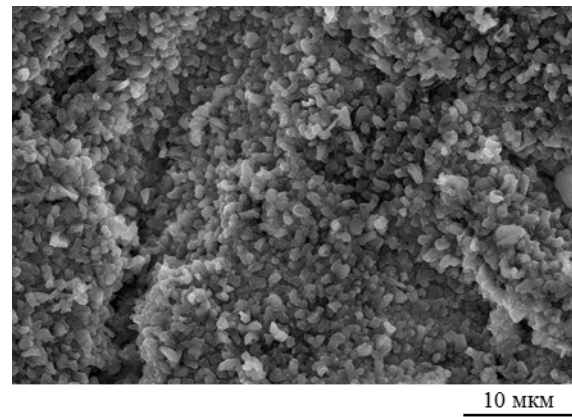


Рис. 3. Планарный снимок поверхности пиролизического алюминиевого покрытия

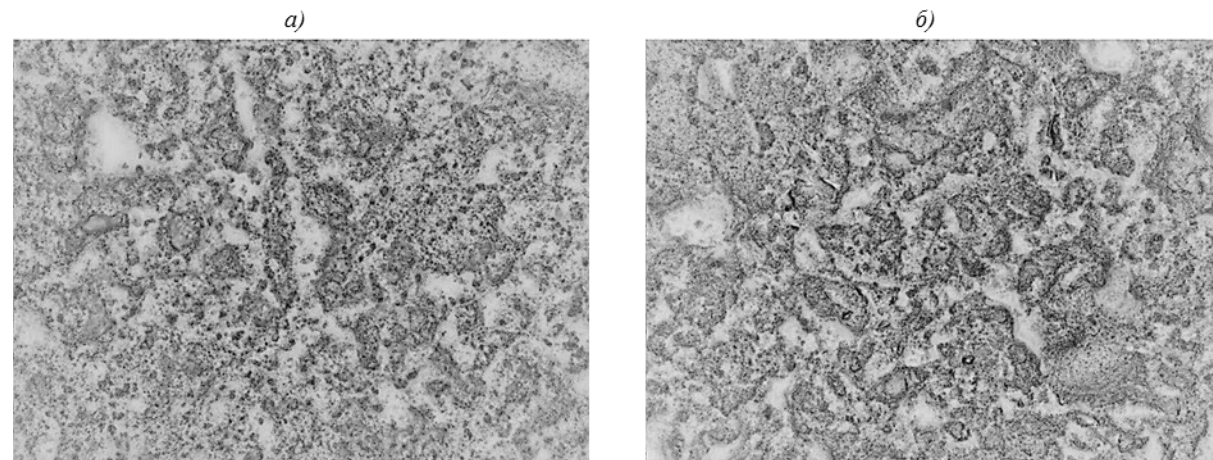


Рис. 4. Планарные снимки лицевой (а) и оборотной (б) поверхности пиролизического алюминиевого покрытия, полученные на оптическом микроскопе методом съемки в темном поле с последующей инверсией изображения

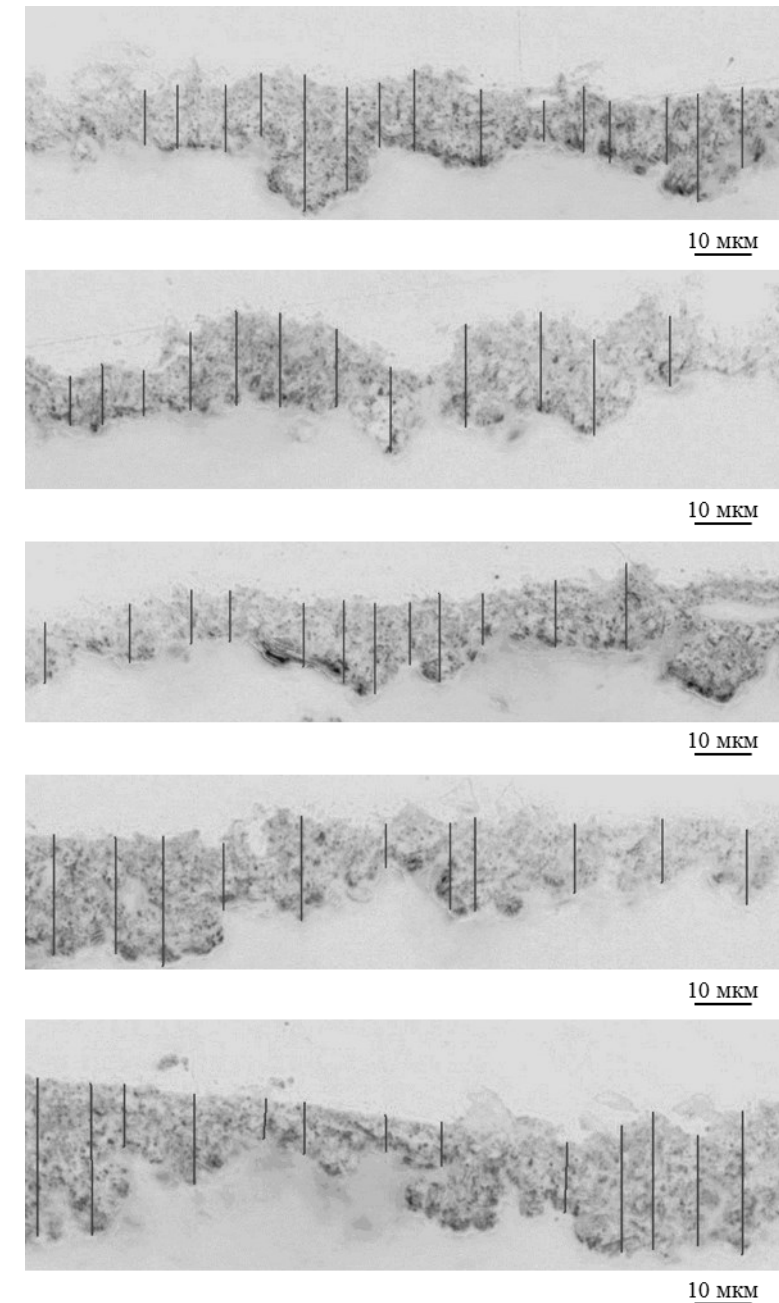


Рис. 5. Толщина слоев пиролизического алюминиевого покрытия на лицевой поверхности образца в режиме темного поля с последующим инвертированием

Распределение толщины слоя пиролизического алюминиевого покрытия

Таблица 3

Тип	Диаметр Фере, мкм		Количество «зерен» данного диаметра	
	минимальный	максимальный	штук	%
1	3,6400	4,6930	19	18,095
2	4,6930	5,7460	26	24,762
3	5,7460	6,7990	27	25,714
4	6,7990	7,8520	12	11,429
5	7,8520	8,9050	7	6,667
6	8,9050	9,9580	5	4,762
7	9,9580	11,0110	4	3,810
8	11,0110	12,0640	1	0,952
9	12,0640	13,1170	2	1,905
10	13,1170	14,1700	2	1,905

исследований установлено, что покрытия имеют однородную «зеренную» структуру со средним размером «зерен», составляющим  $0,65 \pm 0,02$  мкм, при средней толщине покрытия  $5,1 \pm 0,18$  мкм, форма «зерна» близка к равноосной. На рис. 3 представлен планарный снимок поверхности.

Качественным анализом установлено, что у всех образцов вид поверхности покрытия с противоположных сторон одного и того же образца может значительно отличаться как по размерам кристаллитов («зерен»), так и по их форме и расположению на поверхности. Для всех образцов

характерной является форма «зерен», близкая к равноосной, причем размеры «зерен» лицевой и оборотной поверхности образца значительно отличаются друг от друга. Обратная поверхность заполнена крупными «зернами», в то время как на лицевой поверхности размеры «зерен» значительно меньше.

Проведен количественный анализ по определению размера кристаллитов («зерен») пиролизического алюминиевого покрытия на образцах. Анализ полученных данных показал, что на оборотной поверхности образца:

- средний диаметр «зерна» составляет 0,78 мкм;
- максимальный диаметр «зерна» достигает 0,90 мкм;
- вытянутость 1,42;  
на лицевой стороне образца:
- средний диаметр «зерна» составляет 0,65 мкм;
- максимальный диаметр «зерна» достигает 0,73 мкм;
- вытянутость 1,32.

На рис. 4 показаны планарные снимки поверхности пиролитического алюминиевого покрытия. Проведены измерения толщины слоя пиролитического алюминиевого покрытия на оптическом микроскопе. Установлено, что толщина слоя на лицевой стороне образца больше, чем на оборотной. Это объясняется тем, что оборотная сторона

образца находится ближе к стенке реакционной камеры и затенена ею.

На рис. 5 показано распределение покрытия по поверхности образца. Видно, что пиролитическое алюминиевое покрытие полностью повторяет рельеф поверхности образца.

В табл. 3 представлено распределение толщины слоя по поверхности образца.

Проведенные исследования показали, что на стальной поверхности возможно получение алюминиевого покрытия химическим осаждением из газовой фазы металлоорганической жидкости. Полученные покрытия толщиной ~5 мкм имеют однородную «зернистую» структуру со средним размером «зерен», составляющим 0,65 мкм.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
2. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди /Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ. 2012. С. 211–222.
3. Тоньшева О.А., Вознесенская Н.М., Елисеев Э.А., Шалькевич А.Б. Новая высокопрочная экономнолегированная азотосодержащая сталь повышенной надежности //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 84–88.
4. Громов В.И., Курпякова Н.А., Седов О.В., Коробова Е.Н. Вакуумная и ионно-плазменная химикотермическая обработка ответственных деталей газотурбинных двигателей //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 147–156.
5. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 231–242.
6. Комарова М.В., Комаров В.Ф., Бычин Н.В. Эффективность защитных покрытий наноразмерного алюминия в ЭКС с активным связующим //Ползуновский вестник. 2013. №1. С. 160–165.
7. Тоньшева О.А., Вознесенская Н.М., Елисеев Э.А., Шалькевич А.Б. Исследование новой высокопрочной экономнолегированной азотосодержащей стали повышенной надежности //Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2011. Спец. вып. «Перспективные конструкционные материалы и технологии». С. 131–136.
8. Громов В.И., Уткина А.Н., Курпякова Н.А. Дисперсионное твердение цементованного слоя теплостойких сталей мартенситного класса при термической обработке //Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2011. Спец. вып. «Перспективные конструкционные материалы и технологии». С. 137–142.
9. Жиликов В.П., Каримова С.А., Лешко С.С., Чесноков Д.В. Исследование динамики коррозии алюминиевых сплавов при испытании в камере солевого тумана (КСТ) //Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. С. 18–22.
10. Сатаев Е.Е., Пугин А.В. Особенности технологии нанесения пиролитического алюминиевого покрытия с дополнительной оксидацией //Известия Самарского научного центра РАН. 2012. Т. 14. №4 (3). С. 798–801.
11. Сергеев В. Сталь заблестит алюминием //Профиль. 2009. №41. С. 32–33.
12. Туллер М.Я., Павлов А.Б. Новый стальной каркас скульптурной композиции «Рабочий и колхозница» //Academia. Архитектура и строительство. 2010. №2. С. 92–96.
13. Анкудимов П.Ю., Анкудимов Ю.П., Чаава М.М. Повышение антикоррозионных свойств деталей из спеченных материалов нанесением покрытий из металлических порошков методом вибрационной обработки //Упрочняющие технологии и покрытия. 2008. №7. С. 27–31.
14. Гуревич Л.М. и др. Структурные превращения при нагревах сталеалюминиевой проволоки //Известия Волгоградского государственного технического университета. 2008. Т. 10. №2. С. 52–56.
15. Панарин А.В. Пиролитические карбидохромовые покрытия. Технология получения и свойства //Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 14–18.
16. Ковтунов А.И. и др. Жидкофазное алюминирование стали //Технология металлов. 2011. №2. С. 33–38.