

УДК 621.793.164

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ ПИРОЛИТИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЕВОГО ПОКРЫТИЯ С ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ОКСИДАЦИЕЙ

© 2012 Е.Е. Сатаев, А.В. Пугин

Ульяновский научно-технологический центр
Всероссийского института авиационных материалов

Поступила в редакцию 02.11.2012

Описан способ получения пиролитических алюминиевых пленок из алюмоорганических соединений (триизобутилалюминия и сек-бутоксид алюминия). Описаны технологические особенности нанесения пиролитического комбинированного алюминиевого покрытия на установку «Хром-1». Представлены исследования структуры поверхности и защитных свойств покрытия.

Ключевые слова: пиролитическое алюминиевое покрытие, пиролитическое оксидоалюминиевое покрытие, комбинированное покрытие, алюмоорганическое соединение.

Алюминий относится к числу металлов, являющихся анодным по отношению к защищаемым от коррозионного воздействия сталям. В качестве покрытия его наносят на стальные изделия для повышения их коррозионной стойкости. Известно более двадцати способов нанесения алюминиевых покрытий [1]. Наиболее применяемые способы: горячее алюминирование, газотермическое алюминирование. Способ нанесения алюминиевых покрытий путём терморазложения АОС (МОСVD) менее известен. Применение алюминирования методом МОСVD позволит снизить класс экологической опасности по сравнению с процессами цинкования и кадмирования с хроматированием с 1-го на 3-ий [2].

С целью исключения операции анодирования или химического оксидирования пиролитического алюминиевого покрытия (ПАП) возможно применение комбинированного пиролитического покрытия, получаемого последовательным осаждением ПАП и пиролитического оксидоалюминиевого покрытия (ПОАП) [3, 4]. Поэтому актуальной задачей является разработка пиролитического алюминиевого и оксидоалюминиевого покрытия с защитными свойствами на уровне алюминиевого покрытия с хроматным оксидированием.

Именно этот метод используется для получения ПАП + ПОАП на установке «Хром-1» в Ульяновском научно-технологическом центре ВИАМ (рис. 1).

Для повышения коррозионной стойкости ПАП была разработана технология нанесения пиролитического алюминирования с последую-



Рис. 1. Установка «Хром-1»

щей его оксидацией. Данный метод основан на термическом разложении триизобутилалюминия (ТИБА) и последующим разложением оксидоалюмоорганической жидкости [5]. На экспериментальной установке через дозатор подавали в испаритель триизобутилалюминий, где он из жидкого состояния переходил в парообразное, попадал в реакционную камеру и осаждался в виде алюминиевой плёнки на деталь нагретой до температуры разложения триизобутилалюминия, при этом продукты распада ТИБА удалялись в азотную ловушку. После нанесения пиролитического алюминиевого покрытия (ПАП), в реактор подавали органическое оксидоалюминиевое соединение (сек-бутоксид алюминия). Температура испарения и температура разложения сек-бутоксидов соответствовали температурам испарения и разложения ТИБА. Таким образом, на поверхности ПАП осаждалось пиролитическое оксидоалюминиевое покрытие (ПОАП) толщиной до 4 мкм без изменения режимов работы установки [6].

Сатаев Евгений Есынович, ведущий инженер-технолог.
E-mail: lab2viam@mail.ru

Пугин Андрей Владимирович, инженер-технолог.
E-mail: lab2viam@mail.ru

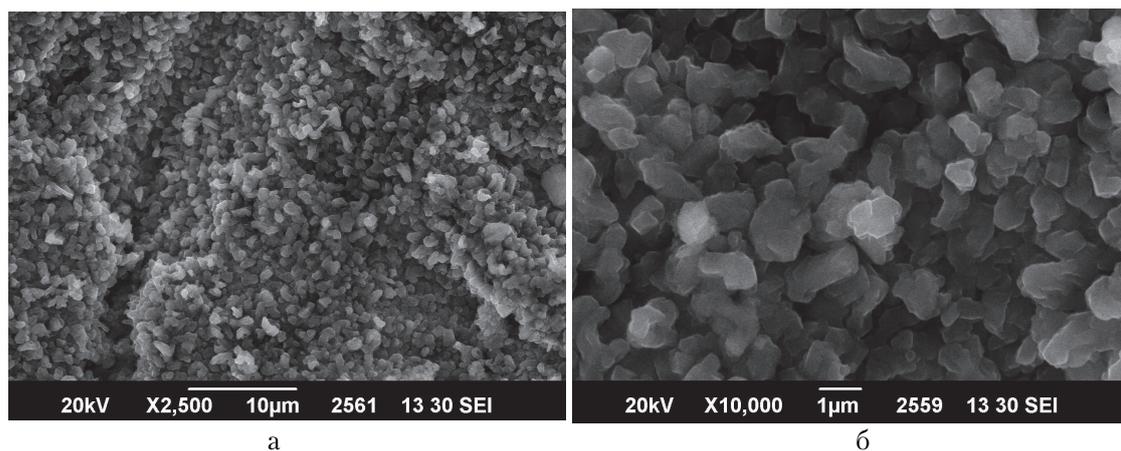


Рис. 2.

а – структура поверхности пиролитического алюминиевого покрытия;
 б – субзёрна размером до 200нм

Влияние процесса осаждения пиролитических алюминиевых покрытий ПАП и ПАП+ПОАП на наводороживание стальной подложки оценивали, сравнивая относительное сужение поперечного сечения (ψ , %) покрытых и непокрытых образцов, испытанных на машине Zwick/Rocll Z100. Исследования показали, что процесс осаждения пиролитических алюминиевых покрытий не наводороживает сталь, так как снижение относительного сужения поперечного сечения не превышает 3%. Кроме этого дана оценка влияния процесса осаждения ПАП и ПАП+ПОАП на замедленное хрупкое разрушение на испытательной машине ЦСТ 3/3. Испытания показали, что образцы не разрушаются в течение 13 суток. Это свидетельствует о том, что покрытия ПАП и ПАП+ПОАП не вызывают водородного охрупчивания стали.

По результатам измерений стационарных потенциалов образцов из стали 30ХГСН2А и образцов из этой стали с ПАП и ПАП+ПОАП в растворе 3% хлорида натрия установлено, что пиролитическое алюминиевое покрытие и пиролитическое комбинированное алюминиевое по-

крытие по отношению к стали 30ХГСН2А является анодным. Стационарный потенциал образцов при толщине покрытия 12-15 мкм: ПАП (-850 мВ), ПАП+ПОАП (-670 мВ), стали 30ХГСН2А без покрытия (-625 мВ). Сближение стационарных потенциалов комбинированного пиролитического алюминиевого покрытия и стали 30ХГСН2А, приводит к снижению токов коррозии в 2,5 - 3 раза.

Микрорентгеноспектральный анализ показал, что основным элементом покрытия является алюминий. По данным качественного анализа в покрытии обнаружены углерод и кислород, что вызвано особенностями термораспада ПАП и ПОАП.

Методом растровой электронной микроскопии проведено исследование поверхности покрытия. На рис. 2а показана структура поверхности пиролитического алюминиевого покрытия, а на рис. 2б – субзёрна размером до 200нм. Электронномикроскопическими исследованиями установлено, что покрытие имеет субзернистую структуру (рис. 3), размеры субзёрен составляет от 50 нм до 200 нм, что свидетельствует о наноструктурировании пиролитического алюминиевого покрытия.

Для оценки защитной способности комбинированных покрытий ПАП+ПОАП были проведены ускоренные коррозионные испытания в камере солевого тумана (КСТ -35). Проведенные испытания показали, что через 350 часов продуктов коррозии стали на образцах с покрытием не обнаружены.

Металлографические исследования образцов с пиролитическими покрытиями после ускоренных коррозионных испытаний в камере солевого тумана показали, что развитие коррозии образцов с ПАП происходит по порам в покрытии, на образцах с комбинированным покрытием ПАП+ПОАП оксидоалюминиевое покрытие

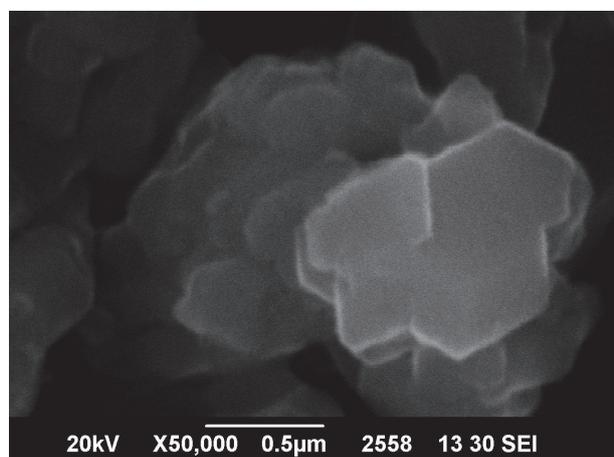


Рис. 3. Структура покрытия

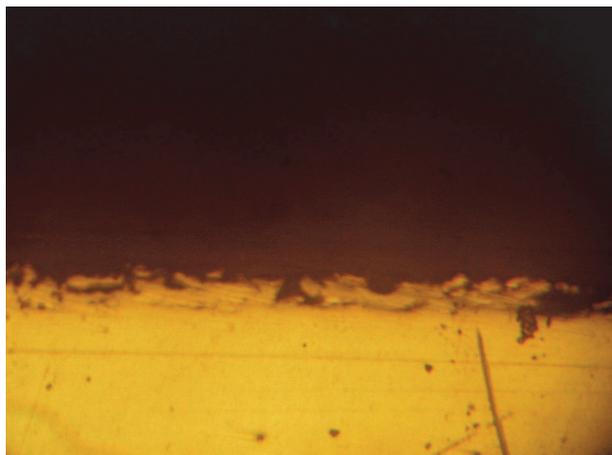


Рис. 4. Поперечный шлиф образца из стали 30XГСН2А с ПАП после выдержки в КСТ-35 – 150 ч., х 300

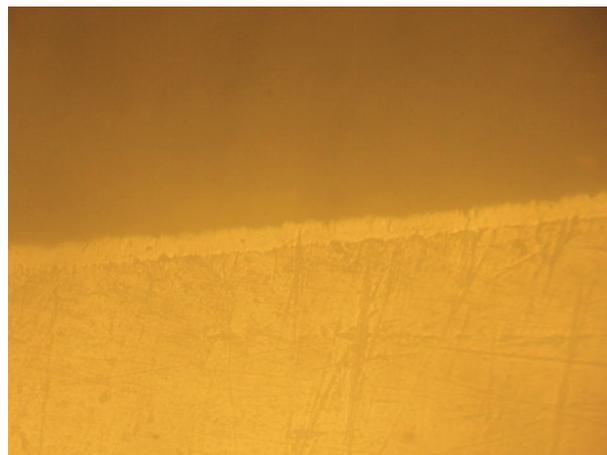


Рис. 5. Поперечный шлиф образца из стали 30XГСН2А с ПАП+ПОАП после выдержки в КСТ-35 – 350 ч., х 400

Таблица 1. Свойства комбинированного пиролитического алюминиевого покрытия в сравнении со свойствами цинковых и кадмиевых покрытий

Технические характеристики	Вид покрытия		
	кадмиевое	цинковое	комбинированное алюминиевое покрытие
Класс экологической опасности	1	3	3
Скорость осаждения, мкм/мин	0,3-0,4	0,28-0,4	0,6-0,8
Коррозионная стойкость в КСТ-35, ч	? 400	250	? 350
Наводороживание высокопрочной стали	наводороживает сталь	наводороживает сталь	не наводороживает сталь

тие перекрывает поры в ПАП и препятствуют проникновению коррозионно-активной среды к подложке. Результаты металлографических исследований представлены на рис. 4 и 5.

Сравнение свойств комбинированного пиролитического алюминиевого покрытия со свойствами с цинковых и кадмиевых покрытий представлены в табл. 1.

Результаты, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что комбинированное пиролитическое алюминиевое покрытие осаждается со скоростью в 2 раза превышающей скорость осаждения кадмиевых и цинковых покрытий. Класс экологической опасности процесса пиролитического алюминирования – 3-й, а кадмирования – 1-й. Защитные свойства ПАП+ПОАП превышают защитные свойства цинковых покрытий, кроме того, процесс пиролитического алюминирования не наводороживает сталь.

Испытания на прочность сцепления пиролитического алюминиевого покрытия и комбинированного алюминиевого покрытия со сталью 30XГСН2А проводили методом нагрева по ГОСТ 9.302-88 (образцы нагревали до темпера-

туры 200 °С, выдерживали при данной температуре 1 час и охлаждали до комнатной температуры на воздухе). Исследования показали, что прочность сцепления покрытий с основой соответствует требованиям ГОСТ 9.301-86, отслаивания и вздутия покрытий не отмечены.

Данная технология позволяет осаждать на стальные детали пиролитическое алюминиевое покрытие и приводить его оксидацию за одну садку.

Выводы:

- комбинированные алюминиевые покрытия по защитным свойствам превышают цинковые покрытия.
- процессы пиролитического алюминирования не наводороживают высокопрочную сталь и не снижает её механические свойства.
- методами просвечивающей электронной микроскопии установлено, что разработанное покрытие является наноструктурированным.
- методами химического и фазового состава установлено, что покрытие состоит из алюминия с незначительным содержанием углерода и кислорода.

- процесс пиролитического алюминирования относится к 3-ему классу экологической опасности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алюмоорганические соединения [пер. с нем. под ред. А.Ф. Жигача]. М.: Иностранная литература, 1962.
2. Ларионов, Жигач А.Ф., Попов А.Ф. и др. Термическое разложение алюминийалкилов // Химическая промышленность. 1964. №3.
3. Земсков Г.В., Артющенко И.И. Осаждение алюминия из газовой фазы // Защита металлов, 1970. №4.
4. Разуваев Г.А., Грибов Б.Г., Домрачёв Г.А. и др. Металлоорганические соединения в электронике. М.: Наука, 1972.
5. Домрачёв Г.А., Жук Б.В., Хамылов В.К. и др. Исследование процесса осаждения плёнок алюминия из паровой фазы. ДАН СССР // Химия. 1976. Т. 226. №4.
6. Поляков С.М., Барышников Ю.Ю. Механизм формирования твёрдой фазы при термическом разложении триизобутилалюминия // Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. Тезисы докладов VI Всесоюзного совещания. Нижний Новгород, 1991. Часть I. С. 21.

FEATURES OF TECHNOLOGY APPLICATION PYROLYTIC ALUMINUM COVER WITH ADDITIONAL OXIDATION

© 2012 E.E. Sataev, A.V. Pugin

Ulyanovsk Science and Technology Center
All-Russian Institute of Aviation Materials

Describes a method for pyrolytic films of aluminum compounds alyumoorganicheskikh (triisobutylaluminum and sec-butaksid aluminum). Describes the technological features of the combined application of pyrolytic aluminum coating on the installation

“Chromium-1.” Presents studies of surface structure and properties of protective coatings

Keywords: pyrolytic aluminum coating, pyrolytic coating oksiloalyuminievoe, combined coverage alyumoorganicheskoe connection.