

✓ Авторефер

✓ Авторефер
Ф -

Ф 33

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
им. М. В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи
Для служебного пользования
экз. № 47

Аспирант С. Н. ФЕДОСОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ВАКУУМНЫХ
АЛЮМИНИЕВЫХ И ТИТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ
НА СТАЛИ И ИХ ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА
В НЕКОТОРЫХ СРЕДАХ

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Одесса — 1968

СН

Автореф
Ф

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
им. М. В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи
Для служебного пользования
экз. № 47

Аспирант С. Н. ФЕДОСОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ВАКУУМНЫХ
АЛЮМИНИЕВЫХ И ТИТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ
НА СТАЛИ И ИХ ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА
В НЕКОТОРЫХ СРЕДАХ

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



Одесса — 1968

v 014825

Автореф v 017825
Ф 33 Федосов С.Н.
Исследование формирования
1968 0,00

ОНАХТ 14.09.10
Исследование формиро

v017825

Работа выполнена на кафедре физики Одесского технологического института им. М. В. Ломоносова.

Научный руководитель — доктор химических наук, профессор **И. Л. Ройх**.

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор **В. П. Баранник**.

Кандидат технических наук **Б. В. Каган**.

Ведущее предприятие — Институт неорганической химии Академии наук Латвийской ССР.

Автореферат разослан « 13 » мая 1968 г.

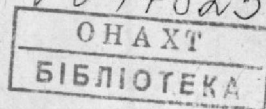
Защита диссертации состоится « 14 » июня 1968 г. на заседании Совета Одесского технологического института им. М. В. Ломоносова.

Просим Ваши отзывы в двух экземплярах присылать по адресу: г. Одесса-39, ул. Свердлова 112, Технологический институт им. М. В. Ломоносова.

Ученый секретарь Совета

Л. А. ЗАПОРОЖЕЦ

Ланер



Защита металлов от коррозии — одна из актуальнейших задач современной науки и техники. Нанесение металлических покрытий с целью защиты от коррозии до сих пор остается наиболее распространенным и надежным методом. Однако существуют металлы (в первую очередь к ним следует отнести алюминий и титан), которые очень ограниченно применяются как материалы покрытий для защиты стали, несмотря на то, что они обладают высокой коррозионной стойкостью в атмосферных условиях, нейтральных растворах солей и природных жидких средах.

Развитие вакуумной техники и, особенно, разработка методов длительного испарения больших количеств металла в вакууме позволило использовать для нанесения антикоррозионных покрытий вакуумную металлизацию. В таких покрытиях испытывают острую потребность авиационная, автомобильная, консервная и другие отрасли промышленности, где старые методы защиты от коррозии неэффективны по техническим и экономическим соображениям.

Непрерывная металлизация в вакууме открывает новые возможности этого метода. Применение шлюзов для ввода полосы в испарительную камеру без нарушения вакуума позволяет получить процесс, сравнимый по экономичности с электролитическим непрерывным лужением жести, когда покрытие наносится на стальную полосу, движущуюся со скоростью несколько метров в секунду.

Свойства вакуумных покрытий в значительной степени определяются условиями их нанесения. Однако следует отметить, что в литературе имеются крайне ограниченные сведения по режимам нанесения алюминиевых и, особенно, титановых вакуумных покрытий. Данные о связи между свойствами покрытий и параметрами их нанесения отрывочны и часто противоречивы.

В связи с этим основной целью настоящей работы явилось исследование формирования алюминиевых и титановых вакуумных покрытий на стали и выяснение влияния условий нанесения (в первую очередь температуры конденсации) на

структуру, состав, адгезию, механические и коррозионные свойства алюминиевых и титановых покрытий.

1. Физико-химические основы и технология процесса нанесения вакуумных алюминиевых и титановых покрытий

Процесс нанесения вакуумных покрытий основан на свойстве атомов испаренного металла перемещаться прямолинейно в условиях высокого вакуума и конденсироваться на поверхности, температура которой ниже температуры испарителя. При конденсации может происходить кристаллизация с образованием структуры как подобной структуре массивного металла, так и отличная от нее.

В обзоре обобщены результаты экспериментальных и теоретических работ по выяснению механизма конденсации металлов в вакууме и влиянию на свойства конденсированных пленок и покрытий степени вакуума, температуры конденсации и скорости конденсации. Показано, что решающее влияние на формирование вакуумных покрытий оказывает температура конденсации.

Рассмотрение различных методов нанесения алюминиевых и титановых покрытий на сталь с целью защиты от коррозии (распыление, диффузионное насыщение, погружение в расплав, электрофоретическое нанесение, плакирование и др.) показывает, что только некоторые из них в настоящее время имеют ограниченное промышленное применение. Это вызвано либо нетехнологичностью процесса, либо загрязнением покрытий в процессе нанесения. Кроме того, в тех случаях, когда нанесение покрытий связано с нагревом поверхности стали, образуются диффузионные слои, обладающие повышенной хрупкостью и резко ухудшающие механические свойства стальной основы. Добавление в расплав при горячем погружении или в смесь порошков при диффузионном насыщении кремния, окиси алюминия, меди, бериллия и других металлов приводит к загрязнению покрытия и ухудшению его коррозионной стойкости по сравнению с чистым алюминием. Агрессивность алюминия при высоких температурах вынуждает применять флюсы и защитные атмосферы при нанесении покрытий и отжиге, что приводит к дополнительному загрязнению. Ни один из методов нанесения алюминиевых и титановых покрытий не обладает универсальностью, а электрофоретическое нанесение и плакирование, кроме того, применимы только для защиты листовых материалов.

Имеющиеся в литературе данные о коррозионном поведении алюминиевых покрытий на стали в атмосферных условиях и природных водах, а также при высоких температурах и результаты длительных натурных испытаний свидетельствуют о том, что алюминиевые покрытия увеличивают срок службы стальных деталей до десятков лет.

Обзор крайне ограниченных литературных данных по режимам нанесения и свойствам вакуумных покрытий показывает, что в отличие от других методов, металлизация в вакууме позволяет избавиться от некоторых существенных недостатков, связанных с технологией нанесения. Применение вакуума и отсутствие флюсов, защитных смазок и т. п. полностью устраняют возможность загрязнения покрытий окислами и посторонними примесями. Возможность проводить дегазацию в вакууме и обрабатывать поверхность стали перед нанесением покрытий тлеющим разрядом упрощает предварительную подготовку стали. Кроме того, отсутствие наводороживания при нанесении покрытий делает их перспективными для защиты от коррозии специальных сталей без ухудшения их механических свойств.

Поиски заменителя луженой жести из-за дефицитности олова привели к созданию за рубежом нескольких опытно-промышленных и промышленных линий вакуумного алюминирования. Несмотря на это, в настоящее время отсутствуют систематические исследования по выбору и обоснованию оптимальных параметров нанесения вакуумных покрытий.

2. Методика нанесения и испытаний алюминиевых и титановых вакуумных покрытий

Вакуумные алюминиевые и титановые покрытия наносили на сталь в лабораторных установках периодического и полупрерывного действия при вакууме $1 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-5}$ тор. Для испарения алюминия А-1 (ГОСТ 3549—49) и титана ВТ1—1 (АМТУ 475-1-61) применены широко распространенные в промышленности и лабораторной практике вольфрамовые испарители, а также графитовые тигли с вставкой из ZrB_2 .

Предварительная подготовка стали заключалась в электрохимической обработке, удаляющей жировые загрязнения и окислы, или в обработке по методу, предложенному Р. Бриком (наводороживание поверхностного слоя с последующим удалением водорода при прогреве в вакууме). Путем сравнения адгезии алюминиевых покрытий, полученных в одинаковых условиях, установлено, что метод наводороживания не имеет существенных преимуществ перед обычной химической или

электрохимической обработкой. В некоторых случаях хорошая адгезия вакуумных покрытий получена лишь при обезжиривании органическими растворителями.

Чтобы исключить влияние неконтролируемых факторов на свойства покрытий, при изучении зависимости свойств покрытий от температуры конденсации применялись подковообразные образцы, нагреваемые проходящим током, что обеспечивало постоянный градиент температуры конденсации во всех опытах в диапазоне $80^{\circ} - 800^{\circ}\text{C}$ для алюминиевых и $100^{\circ} - 1250^{\circ}\text{C}$ для титановых покрытий.

Для измерения толщины покрытий и скорости конденсации в процессе нанесения был собран прибор, работающий на принципе сдвига резонансной частоты кварцевого генератора при нанесении на электроды кварцевой пластины испаряющегося металла. Рабочая частота генератора составляла 2500 кГц, чувствительность к массе $0,918 \times 10^{-7}$ г/гц, точность измерения толщины $\pm 5\%$. Данные фиксировались на ленте самопишущего прибора Н-373-1. Кроме того, толщина покрытий определялась с помощью двойного микроскопа МИС-11, вертикального оптиметра НКВ, толщиномера КТП-1, проградуированного по набору фольг и путем взвешивания образцов на микровесах.

Адгезия покрытий к стали измерялась адгезиометром, работающим на принципе нормального отрыва покрытия от стали. Прочность склеивания эпоксидной смолой составляла $500 - 550$ кгс/см².

Структура покрытий изучалась металлографически на микроскопах МИМ-7 и МИМ-8. Рентгеновский фазовый анализ покрытий и продуктов коррозии проводился на установке УРС-55А методом от шлифа под малыми углами к поверхности или методом порошка.

Механические свойства алюминиевых и титановых покрытий, отделенных от основы, определялись на микроразрывной машине. Для испытаний стали с покрытиями применены разрывная машина РТ-250 и прибор Эриксона. Измерение микротвердости покрытий проводилось в соответствии с ГОСТ 9450—60 на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор от 5 до 50 г. Нагрузка выбиралась такой, чтобы диаметр отпечатка составлял не более 60% от толщины покрытия (для устранения влияния стали).

Для изучения сравнительного поведения различных видов алюминиевых вакуумных покрытий на разных стадиях ат-

мосферной коррозии применен фотографический метод, позволяющий фиксировать количество выделяющейся при окислении перекиси водорода. Параллельно снималась кинетика роста окисла на оптическом поляризационном гониометре и измерялась работа выхода электрона методом контактной разности потенциалов.

Электрохимическое поведение алюминиевых и титановых покрытий в растворе NaCl изучалось путем снятия зависимости «потенциал-время» и построения поляризационных кривых. Поляризационные кривые снимали потенциостатически и гальваностатически. Противозлектродом при поляризации служила платиновая пластинка. Эти методы использовались также для измерения пористости титановых покрытий. Кроме того, пористость измерялась ферроксильным методом и путем наблюдения под микроскопом на просвет покрытий, отделенных от стальной основы травлением ее в растворе HNO_3 .

3. Испарение алюминия в вакууме.

При испарении алюминия с вольфрамовой спирали постоянство скорости испарения может быть достигнуто только при стабилизации мощности нагрева. Мощность, обеспечивающая стабильное испарение, составляет при этом $200 - 1200$ вт. Нижняя граница обусловлена невоспроизводимостью результатов, верхняя — разбрызгиванием алюминия. Измерения, проведенные кварцевым прибором, показали, что скорость испарения связана с мощностью нагрева эмпирической формулой:

$$V = \frac{P - 0,1}{30},$$

где P — мощность, квт; V — скорость испарения, г/сек. Эта формула справедлива с точностью 5—10% для навесок алюминия от 0,05 до 0,5 г. При изменении мощности от 200 до 1200 вт скорость испарения увеличивается в 10 раз.

Теоретический расчет скорости испарения, проведенный по формуле Лэнгмюра, дает значения, отличающиеся от действительной скорости испарения на несколько порядков, что объясняется образованием на испарителе зон, имеющих температуру намного выше средней. Это подтверждено киносъемкой испарителя в процессе работы.

Установлено, что уменьшение скорости испарения в ваку-

уме 10^{-3} — 10^{-4} тор или ухудшение вакуума при постоянной скорости испарения приводят к образованию более равномерного по толщине покрытия из-за уменьшения длины свободного пробега и рассеяния потока испаряющихся атомов.

4. Влияние температуры конденсации на формирование вакуумных алюминиевых покрытий

Изучение внешнего вида, структуры, состава, адгезии и механических свойств алюминиевых покрытий толщиной 5 мкм, нанесенных на сталь 08 кп со скоростью 10 мкм/мин при температурах конденсации 80° — 800°C , показало, что в этом диапазоне образуются четыре различных типа (зоны) покрытий. До температуры конденсации 140°C (I зона) структура не разрешается при увеличении $\times 2000$ на микроскопе МИМ-8. При 150° — 200°C появляются кристаллиты, размеры которых с повышением температуры конденсации растут, достигая при 400°C размеров зерна стали (40—50 мкм). При дальнейшем повышении температуры происходит преимущественная диффузия по границам зерен с образованием в процессе конденсации сплава Fe-Al. Резкое изменение свойств покрытий наблюдается при температуре конденсации 500°C .

Был исследован состав покрытий всех зон рентгеновским методом и методом последовательного травливания. Установлено, что в I зоне (80° — 140°C) в покрытии со стороны стали содержится окись алюминия; II зона покрытия (140° — 460°C) состоит из алюминия, окислы и сплавы отсутствуют; в III зоне (460° — 500°C) покрытие двухслойное: поверхностный слой алюминия и промежуточный слой сплава Fe-Al, в котором преобладает интерметаллическое соединение Fe_2Al_5 ; на рентгенограммах IV зоны (500° — 750°C) видны только линии Fe_2Al_5 , чистый алюминий отсутствует. При температуре 650° — 750°C коэффициент конденсации становится меньше единицы, а при температуре стали выше 750°C и плотности потока атомов алюминия $\sim 10^{18}$ $1/\text{см}^2\text{сек}$ конденсация не происходит, т. е. эта температура является критической. Увеличение времени нанесения приводит к возрастанию критической температуры.

Изменение скорости конденсации в диапазоне 200—2000 $\text{Å}/\text{сек}$ и расстояния «испаритель-подложка» от 5 до 30 см в вакууме $2 \cdot 10^{-4}$ тор не изменяет существенно свойств покрытий.

Адгезия алюминиевых покрытий в I зоне неудовлетворительная (60—80 $\text{кгс}/\text{см}^2$), во II зоне адгезия улучшается от

120 $\text{кгс}/\text{см}^2$ при 150°C до 500 $\text{кгс}/\text{см}^2$ при 190°C и сохраняется высокой до температуры конденсации 460°C . В III зоне промежуточный слой сплава Fe-Al, формирующийся в процессе конденсации, ухудшает адгезию, причем отслаивание всегда наблюдается на границе «сплав-покрытие». Полученные закономерности объяснены влиянием температуры стали на процессы десорбции и конденсации.

Наилучшими механическими свойствами обладает покрытие II зоны, нанесенное при температурах стали 200° — 350°C . В этом случае алюминиевое покрытие имеет высокую прочность и пластичность, процесс нанесения не изменяет механических свойств стали.

Сравнение свойств покрытий, нанесенных на стали 08 кп, 14 кп, Ст-10, Ст-20, 40Х, 30ХГСНА, У8А и Х18Н9Т показало, что режим нанесения, разработанный для стали 08 кп, применим и к другим маркам стали.

5. Влияние температуры конденсации на свойства титановых вакуумных покрытий

В диапазоне температур конденсации 100° — 1250°C получены семь типов (зон) титановых покрытий на стали 08 кп, отличающихся по структуре, составу, адгезии и механическим свойствам.

В I зоне (100° — 370°C) покрытие мелкозернистое с высокой микротвердостью (~ 300 $\text{кгс}/\text{см}^2$) и плохой адгезией к стали. Покрытие II зоны (370° — 850°C) по свойствам близко к массивному отожженному титану, при температурах конденсации выше 500°C покрытие толщиной 6—8 мкм не отслаивается до излома стали. На границе II и III зон в титановом покрытии появляется промежуточный слой; в IV зоне (870° — 1030°C) происходит утоньшение внешнего слоя титанового покрытия вплоть до полного исчезновения, и во всех более высокотемпературных зонах покрытие состоит из сплава Fe-Ti. В V зоне (1030° — 1080°C) наблюдается плавление покрытия в процессе конденсации, внешний слой соответствует сплаву эвтектического состава с крупнокристаллической структурой (размер зерен до 200 мкм). В VI зоне (1080° — 1190°C) рентгеновским фазовым анализом установлено наличие соединения FeTi , а в VII зоне (выше 1190°C) — Fe_2Ti , несмотря на то, что условия образования слоев сплава далеки от равновесных. Измерение микротвердости промежуточных слоев подтвердило данные металлографического и рентгеновского анализа.

При температурах конденсации выше 700°C наряду с непрерывным увеличением размеров зерен стали происходит рекристаллизационный рост приповерхностных зерен в направлении, перпендикулярном покрытию, а при температурах выше 900°C сильно ухудшаются механические свойства стали.

Влияние температуры конденсации на свойства титановых покрытий на стали объяснены изменением механизма конденсации, диффузионными процессами и фазовыми превращениями в покрытии.

6. Коррозионные свойства вакуумных алюминиевых покрытий в некоторых средах

Сравнение данных, полученных фотографическим, оптическим поляризационным и методом контактной разности потенциалов, показало, что окисел, образующийся в атмосферных условиях на алюминиевом покрытии II зоны (200°—460°C) не имеет тенденции к росту и является защитным. Алюминиевые покрытия толщиной 5 мкм не потеряли блеск при нахождении в открытой атмосфере на расстоянии 2 км от моря в течение года.

При испытаниях в 0,5N растворе NaCl коррозионное поведение покрытий II зоны приближается к поведению массивного алюминия, в то время, как диффузионное вакуумное алюминиевое покрытие IV зоны (500°—750°C) непригодно для защиты стали в этих условиях.

Кинетика электродного потенциала и вид поляризационных кривых алюминиевых покрытий свидетельствуют о том, что участки покрытия вблизи сквозных пор являются катодными по отношению к стали, что приводит к язвенной коррозии пористых покрытий. Электрохимическая защита стали алюминиевыми покрытиями не наблюдается. Потенциал и скорость коррозии беспористых алюминиевых покрытий толщиной 15 мкм такие же, как у массивного алюминия.

Установлено, что диффузионные вакуумные алюминиевые покрытия защищают сталь от газовой коррозии. Скорость коррозии стали с покрытием толщиной 5 мкм при 700°C в 20 раз ниже, чем стали без покрытия. Увеличение температуры эксплуатации вынуждает применять более толстые покрытия, однако при 800°C увеличение толщины более 20 мкм нецелесообразно.

При газовой коррозии алюминированной стали на ее поверхности образуется плотный защитный слой окисла Al_2O_3 ,

взаимная диффузия приводит к образованию интерметаллического соединения FeAl. Обеднение поверхности алюминием вредно сказывается на защитных свойствах покрытий, в этом случае наблюдается коррозия стали с образованием окислов Fe_2O_3 и Fe_3O_4 .

Наиболее близкое и реальное применение вакуумного алюминирования стали заключается в нанесении покрытий на стальной прокат с целью применения полученного материала для изготовления консервной тары. Даже частичная замена луженой жести на алюминированную в вакууме даст значительный экономический эффект в связи с большими масштабами производства (около 0,5 млн. т в год).

Коррозионные испытания стали с вакуумным алюминиевым покрытием, проведенные в растворах винной и уксусной кислот, а также в растворе поваренной соли, показали, что при температурах стерилизации и в условиях закупорки алюминиевое покрытие анодно по отношению к стали, защищая ее даже при наличии пор. Продукты коррозии алюминия нетоксичны и органами здравоохранения не нормируются. Было установлено, что при двухчасовом кипячении в уксусной кислоте толщина покрытий уменьшается на 2,6 мкм, в винной — на 1,4 мкм.

Для уменьшения скорости коррозии проводилось лакирование алюминированной стали. Установлено, что лак ЭП-527 обладает хорошей адгезией к алюминиевому покрытию, лучшей, чем лаки 41-к и 3-30-59.

В настоящей работе предложен способ нанесения на тонкое алюминиевое покрытие (0,5 — 1,0 мкм) полиэтилен—целлофановой пленки. Такое покрытие оказывается стойким даже при температурах стерилизации 120°—125°C. На оборудовании консервных заводов г. Одессы изготовлена партия крышек СКО-58-1, которыми укупорены натуральные консервы. При обследовании банок с вишневым соком через шесть месяцев, с томатным соком через три месяца и морковным через месяц коррозия внутренней поверхности и отслаивание полиэтилен—целлофановой пленки не наблюдалось. Предложенный материал способен заменить белую луженую жель при изготовлении крышек стеклянных консервных банок.

7. Коррозионное поведение вакуумных титановых покрытий на стали в растворе NaCl

Различное поведение титана и стали в растворе NaCl

обуславливает решающее влияние пористости на коррозионную стойкость вакуумных титановых покрытий. При наличии пор в покрытии II зоны (370° — 850°C) развиваются язвенные поражения стали в виде сферического сегмента при отсутствии коррозии титанового покрытия. Зависимость пористости от толщины выражается экспоненциальным законом:

$$= 200e^{-0,7h}$$

где h — толщина покрытия в мкм, p — число пор на 1 см^2 , подсчитанное при увеличении $\times 140$.

Даже при незначительной пористости электродный потенциал покрытий ближе к потенциалу стали, чем титана. Установлено соответствие между характером изменения потенциала и скорости коррозии пористых покрытий. Беспористые покрытия толщиной 20 мкм надежно защищают сталь в растворе NaCl. В течение шести месяцев на образцах нет видимых разрушений, блеск покрытий не изменился, ржавчина в растворе и на поверхности полностью отсутствует.

Предпринята попытка количественно оценить пористость покрытий по величине стационарного потенциала, устанавливающегося в растворе NaCl через двое суток. Электрохимические измерения на покрытии, отделенном от стали и на стали без покрытия показали, что за это время процессы коррозии стабилизируются.

По кривым анодной поляризации стали и катодной поляризации титановой вакуумной пленки графически рассчитана зависимость пористости от величины потенциала и построен градуировочный график. При этом предполагалось, что анодное растворение стали происходит только в порах титанового покрытия, а катодные процессы сосредоточены на поверхности титанового покрытия. Показателем пористости служило отношение площадей анодных и катодных участков, (S_k/S_a)

Сопоставление поляризационных кривых стали и титановых покрытий с разной пористостью позволило рассчитать ускорение коррозии в порах покрытия. Установлено, что сталь в порах покрытия растворяется в 5—8 раз быстрее, чем сталь без покрытия. Полученные результаты подтверждены металлографическим исследованием коррозионной язвы в месте поры.

Из более высокотемпературных зон для защиты стали при-

годны покрытия, полученные при температурах конденсации 1030° — 1190°C . Несмотря на то, что такие покрытия состоят только из сплава Fe-Ti, характер изменения потенциала, его величина, вид поляризационных кривых покрытий такие же, как у массивного титана, что свидетельствует об идентичности электрохимического поведения титана и его сплава с железом, образующегося диффузионным путем при конденсации паров титана на поверхности стали, нагретой до температур 1030° — 1090°C . Сравнение поляризационных кривых, снятых через два часа и через 30 суток испытаний, показало, что пассивность в растворе NaCl усиливается со временем. Испытания покрытий V и VI зон в течение трех месяцев показали отсутствие всяких видимых изменений.

8. Поведение двухслойных цинк-алюминиевых покрытий в растворе NaCl

Открытый контакт алюминия со сталью в порах алюминиевых покрытий неблагоприятно сказывается на коррозионном поведении. Увеличение толщины вакуумного покрытия для устранения сквозной пористости нежелательно, так как это снижает производительность процесса. Один из путей повышения защитных свойств тонких алюминиевых покрытий (до 5 мкм) — нанесение на сталь подслоя из более отрицательного металла.

В настоящей работе проведено сравнение коррозионного поведения в 0,5 N растворе NaCl цинковых гальванических покрытий, вакуумных алюминиевых и двухслойных цинк-алюминиевых, причем слой цинка наносился гальванически, а алюминия — испарением в вакууме. Толщина всех покрытий была одинаковой (≈ 10 мкм). Цинк-алюминиевое покрытие, в котором устранен открытый контакт алюминия со сталью, обладает лучшей коррозионной стойкостью, чем цинковое и алюминиевое. Поляризационные кривые цинк-алюминиевого покрытия показывают более сильное торможение анодных и катодных электрохимических реакций, чем на алюминиевом и цинковом покрытиях.

9. Некоторые вопросы экономики и применения вакуумных покрытий

В качестве обоснования экономической целесообразности внедрения вакуумной металлизации в народное хозяйство приведен расчет себестоимости алюминированной стали, годо-

вого экономического эффекта и срока окупаемости опытно-промышленной линии вакуумного алюминирования стали, проектируемой в СССР. Сравнение проводилось с луженой жестью завода «Запорожсталь» и Магнитогорского металлургического комбината.

Расчет показал высокую эффективность процесса вакуумной металлизации в непрерывных линиях, когда ввод стальной полосы в испарительную камеру и вывод ее производится через шлюзы.

Режим нанесения алюминиевых покрытий, предложенный в настоящей работе, применен в опытной партии приборов (в количестве 1500 шт.), изготовленных в НИИП, где покрытия наносились на цилиндрические стальные детали с целью устранения контактной коррозии.

Процесс вакуумного алюминирования и титанирования может быть применен для изготовления биметаллических материалов электронной техники, взамен плакирования, а также для защиты от коррозии деталей из высокопрочных закаленных сталей, так как электролитическое нанесение покрытий приводит к наводороживанию и резкому ухудшению механических свойств.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы различные режимы нанесения вакуумных алюминиевых и титановых покрытий, предназначенных для защиты стали от коррозии. Показано, что температура конденсации является основным параметром, влияющим на структуру, состав, адгезию, механические и коррозионные свойства покрытий. Определены оптимальные температуры нанесения вакуумных покрытий на сталь 08 кп и другие марки стали.

2. Путем непрерывного измерения толщины конденсирующейся пленки изучена кинетика испарения алюминия в вакууме с вольфрамовой спирали. Показано, что для сохранения постоянства скорости испарения алюминия необходимо стабилизировать мощность нагрева испарителя. Экспериментально установлена зависимость между мощностью нагрева и скоростью испарения. Выяснены причины аномально высокой скорости испарения алюминия.

3. Установлено, что в зависимости от температуры конденсации возможно формирование четырех типов (зон) алюминиевых вакуумных покрытий на стали. Определены граничные температуры зон. Изучены структура, состав, адгезия и механические свойства покрытий каждой зоны. Сравнение

полученных данных показало, что оптимальным для нанесения алюминиевых покрытий на сталь 08 кп следует считать диапазон температур конденсации 200°C — 460°C . Показано, что диффузия в процессе конденсации при более высоких температурах приводит к образованию сплава Fe-Al с преобладанием интерметаллического соединения Fe_3Al_5 , имеющего высокую твердость и хрупкость. Установлено, что промежуточный слой сплава ухудшает адгезию покрытия к стали.

4. Обнаружено уменьшение коэффициента конденсации алюминия при температуре выше 650°C и отсутствие конденсации при температуре выше 750°C при плотности потока 10^{18} $1/\text{cm}^2\text{сек}$ и времени нанесения 30 сек. Установлена зависимость критической температуры от скорости конденсации и времени.

5. Изучено влияние температуры конденсации на свойства титановых вакуумных покрытий. Установлено существование в диапазоне температур конденсации 100°C — 1250°C семи зон покрытий, появление которых связано с изменением механизма конденсации, диффузионными процессами и фазовыми переходами в покрытии. Металлографическим и рентгеновским методами, а также путем измерения микротвердости изучена структура и состав покрытий всех зон, возникновение и развитие промежуточных слоев сплава Fe-Ti. Покрытия, нанесенные при температурах конденсации 450°C — 850°C , наиболее близки по свойствам к массивному титану. При температуре выше 1000°C весь конденсирующийся титан переходит в сплав с железом, в котором обнаружены интерметаллические соединения FeTi и Fe_2Ti .

6. Сопоставление данных, полученных оптическим поляризационным методом и фотографическим, по атмосферной коррозии алюминиевых вакуумных покрытий показало, что наилучшими защитными свойствами обладает покрытие, нанесенное при температуре стали 200°C — 460°C .

7. Показано, что на коррозионное поведение алюминиевых и титановых покрытий в растворе NaCl существенно влияет пористость. Изучение электродных потенциалов покрытий и поляризационных кривых позволило предложить метод измерения пористости титановых покрытий. Беспористые алюминиевые и титановые покрытия показали высокую коррозионную стойкость в растворах хлоридов.

8. Проведено сравнение коррозионного поведения алюминиевых и титановых покрытий разных зон в 0,5N растворе

NaCl. Установлено, что алюминиевые покрытия I и IV зон (температура конденсации 80°—140°С и 500°—750°С) и титановые покрытия I, IV и VII зон (100°—370°С, 870°—1030°С и 1190°—1250°С) непригодны для защиты стали в растворе NaCl из-за плохой адгезии (I зона Al и I зона Ti) или отсутствия торможения анодных и катодных реакций на поверхности покрытий. Титановое покрытие V и VI зон находится в этих условиях в пассивном состоянии, которое усиливается со временем.

9. Исследована возможность частичной замены луженой жести на алюминированную в вакууме. Установлен характер защиты при стерилизации и закупорке. Предложен новый материал для изготовления консервной тары: на вакуумное алюминиевое покрытие наносится путем накатки при 110°—115°С полиэтилен-целлофановая пленка. Натурные испытания на Одесском консервном заводе им. В. И. Ленина показали хорошие защитные свойства такого материала.

10. Установлено, что вакуумные диффузионные алюминиевые покрытия (температура конденсации 500°—750°) при толщине 20 мкм надежно защищают сталь от газовой коррозии при температурах до 800°С. Рентгеновский фазовый анализ продуктов коррозии показал наличие на поверхности покрытия слоя Al₂O₃, обладающего высокой жаростойкостью. Указано на перспективность применения таких покрытий в электронной технике взамен стали, плакированной алюминием.

11. Получены предварительные данные по сравнительной коррозионной стойкости алюминиевых, цинковых и двухслойных цинк-алюминиевых покрытий. Сопоставление поляризационных кривых указанных покрытий показало наличие торможения электрохимических реакций на Al покрытиях, что объясняет его более высокие защитные свойства по сравнению с однослойными покрытиями.

12. На примере внедрения вакуумного алюминирования стали взамен электролитического лужения показана экономическая целесообразность вакуумного метода нанесения покрытий, подсчитана себестоимость алюминированной стали, годовой экономический эффект и срок самоокупаемости. Указаны пути практического применения рекомендаций, полученных в настоящей работе.

Основное содержание диссертационной работы докладывалось автором на:

1. Научной сессии УкрНИИ консервной промышленности (г. Одесса, 1967 г.).
2. Совместном коллоквиуме лабораторий института неорганической химии АН Латвийской ССР и Рижского политехнического института (г. Рига, 1968 г.).
3. Научно-техническом совете по коррозии ВНИИ авиационных материалов (г. Москва, 1968 г.).
4. Научном семинаре кафедры химии Севастопольского приборостроительного института (г. Севастополь, 1968 г.).
5. XXVIII и XXIX научных конференциях Одесского технологического института им. М. В. Ломоносова.

Материалы диссертации содержатся в следующих работах:

1. И. Л. Ройх, С. Н. Федосов. «Стабилизация скорости испарения алюминия в вакууме», Приборы и техника эксперимента, № 1, 160 (1968).

2. С. Н. Федосов, Л. Н. Колтунова, И. Л. Ройх, В. П. Кириченко. «Вакуумные титановые покрытия на стали», Производственно-технический бюллетень № 12, 26 (1967).

3. И. Л. Ройх, С. Н. Федосов, Л. Н. Колтунова, Б. С. Рыбин. «О формировании вакуумных алюминиевых покрытий на стали при разных температурах конденсации», Доклады Академии наук СССР, 180, № 3, (1968).

4. И. Л. Ройх, Л. Н. Колтунова, В. П. Кириченко, С. Н. Федосов. «Механические свойства вакуумных алюминиевых и титановых покрытий на стали», Технология и организация производства, № 4 (1968) (принято к печати).

5. И. Л. Ройх, Л. Н. Колтунова, С. Н. Федосов, С. Ф. Лепилина. «Вакуумное алюминирование стали», сб. ~~Применение вакуума в народном хозяйстве~~ *Вакуумная техника*, Казань, 1968.

6. И. Л. Ройх, С. Н. Федосов, Л. Н. Колтунова, Е. В. Ефимович. «Коррозионное поведение вакуумных алюминиевых покрытий на стали», Украинский химический журнал (принято к печати). *№ 10, 1968г*

~~ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ
ИМ. М. В. ЛОМОНОСОВА
БИБЛИОТЕКА~~

~~2265~~

1017825
ОНАХТ
БИБЛИОТЕКА

Тип. «Защитник Родины», зак. 3024—68, г. Одесса, тир. 150.