

УДК 621.793.78.061

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

И. Л. РОЙХ, В. Ф. КАРПОВ, С. Р. ПУСТОТИНА, Н. А. ЛИТОВЧЕНКО

ПРОТИВОДИФфуЗИОННЫЕ СЛОИ ПРИ НАНЕСЕНИИ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ В ВАКУУМЕ

(Представлено академиком Я. И. Колотыркиным 14 VII 1972)

Осаждение в вакууме шаров металла, обладающего высокими антикоррозионными свойствами в определенной среде, сопровождается в некоторых случаях диффузией атомов основы на поверхность защищенного изделия. Диффузия значительно снижает коррозионную стойкость покрытия даже при толщине последнего более 100 м. Аналогичные процессы наблюдаются, например, в системе магний — кадмий.

Для защиты магниевых сплавов в морской среде целесообразно применение кадмиевых покрытий⁽¹⁾. Однако при вакуумном осаждении кадмия выделяется значительная теплота конденсации, что повышает температуру подложки и ведет к ускорению диффузионных процессов⁽²⁾. Исследования⁽³⁾ показали, что температура конденсации металла является основным параметром, влияющим на структуру, механические, коррозионные и адгезионные свойства покрытия. Наиболее плотные слои кадмия формируются при температуре подложки более 100°.

Поверхностные слои магниевых сплавов при нагреве в вакууме обедняются магнием, возникает градиент концентраций. Это приводит к глубокому проникновению магния в кадмиевое покрытие, что значительно ухудшает его антикоррозионные свойства.

В настоящей работе исследовалась возможность использования промежуточных противодиффузионных слоев из меди, титана и алюминия. Характерным для данных металлов является то, что при температуре конденсации, обеспечивающей надежную адгезию к магниевому сплаву (280–320°), они образуют ограниченные твердые растворы с магнием (в отличие от кадмия, который образует непрерывные твердые растворы), и при определенных толщинах меди, титана или алюминия можно исключить проникновение магния на поверхность покрытия.

В наших опытах образцы магниевое сплава МЛ-10 перед загрузкой в вакуумную камеру подвергались механической зачистке, промывке в CCl_4 и сушке горячим воздухом при температуре 40–50°. Алюминий и титан наносились из линейного вольфрамового испарителя ($T = 1300\text{--}1800^\circ$), медь — из ленточного молибденового испарителя. Скорость конденсации алюминия и меди составляла 1 м/мин, титана — 5 м/мин. Вакуум во время процесса нанесения покрытия находился в пределах $1 \div 2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. Толщина слоев алюминия изменялась от 1 до 28 м, меди и титана — от 1 до 20 м.

Выход магния на поверхность через противодиффузионный слой контролировался по изменению начальной интенсивности экзотермической эмиссии^(4, 5) спустя 1 мин. после зачистки образца. Эмиссия регистрировалась открытым воздушным счетчиком, который описан в работе⁽⁶⁾.

Экзоэмиссия наблюдалась при освещении образцов светом длиной волны ($\lambda = 354$ м), большей красной границы фотоэффекта для чистой поверхности алюминия.

Начальная интенсивность экзэмиссии магниевого сплава МЛ-10 составляла 850—1000 имп/сек, алюминиевого конденсата 2000—2200 имп/сек, у титана и меди при выбранной подсветке эмиссия экзэлектроннов отсутствовала (⁷).

На рис. 1 приведена зависимость начальной эмиссии от толщины слоя алюминия на сплаве МЛ-10. Каждая точка кривой является результатом усреднения данных по 10 образцам. Из рисунка можно заключить, что

Рис. 1. Изменение начальной интенсивности экзэмиссии алюминиевого покрытия на сплаве МЛ-10

Рис. 2. Зависимость начальной интенсивности экзэмиссии от толщины кадмиевых и алюминивно-кадмиевых покрытий на сплаве МЛ-10. 1—магний-кадмиевое покрытие (толщина подслоя магния 2—3 μ), 2—алюминивно-кадмиевое покрытие (толщина подслоя алюминия 5—7 μ), 3—алюминивно-кадмиевое покрытие (толщина подслоя алюминия 14—16 μ)

Рис. 3. Микрофотограмма электронограммы кадмиевого покрытия толщиной 100 μ на сплаве МЛ-10 (толщина подслоя магния 2—3 μ)

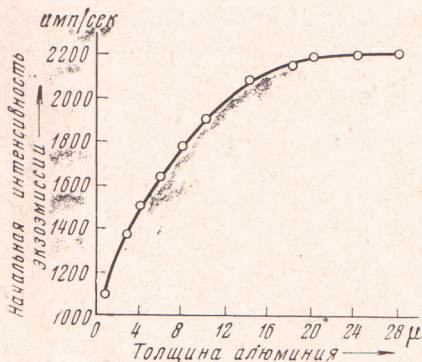


Рис. 1

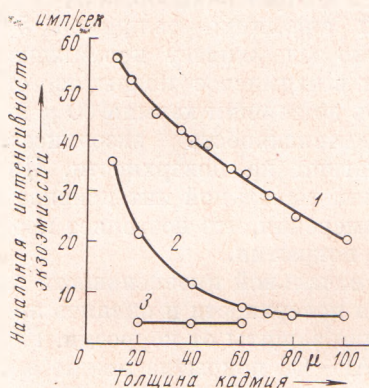


Рис. 2

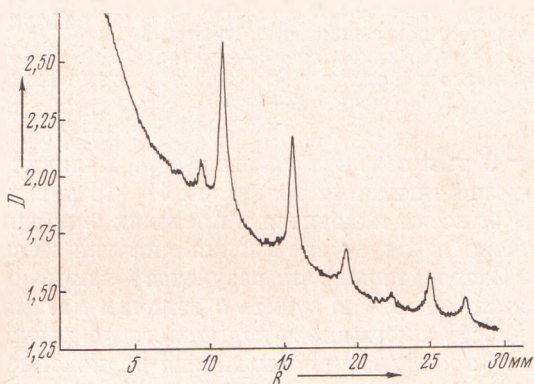


Рис. 3

вплоть до толщины 16—18 μ на поверхности алюминиевого слоя присутствует магний, так как $N < 2100$ имп/сек. При больших толщинах алюминиевого покрытия число импульсов, регистрируемое счетчиком, соответствует начальной экзэмиссии чистого алюминиевого конденсата ($N = 2200$ имп/сек). Таким образом, по изменению начальной интенсивности экзэмиссии напыленного алюминиевого покрытия можно судить о близости его состава к чистому алюминию. Аналогичный результат был получен для слоев меди и титана. При толщине покрытий, равной 14—16 μ , величина начальной интенсивности экзэмиссии совпадала с фоном аппаратуры (4 имп/сек), т. е. магний уже на поверхности отсутствовал.

Параллельно были проведены электронографические исследования, которые подтвердили, что на поверхность алюминиевых покрытий толщиной до 16—18 μ проникает магний. На поверхности покрытий толщиной более 16—18 μ по электронографическим данным магний отсутствует.

Таким образом, на основании изменения начальной интенсивности экзэлектронной эмиссии и по результатам электронографических исследований можно утверждать, что толщина противодиффузионного слоя алюминия, меди и титана на сплаве МЛ-10 должна быть не менее 16—18 μ .

Следует отметить, что метод экзoeлектронной эмиссии очень удобен для контроля процессов диффузии магния в кадмиевые покрытия, а также и для других аналогичных случаев. Кадмий дает очень низкую интенсивность экзoeлектронной эмиссии, поэтому можно выбрать подсветку такой длины волны, что N для кадмия не регистрируется, а для магния в этих условиях наблюдается достаточно интенсивная эмиссия. Тогда при отсутствии на поверхности следов магния экзoeлектронны не должны регистрироваться.

На рис. 2 приведены данные исследования начальной интенсивности экзoeмиссии на кадмиевых и алюминий-кадмиевых покрытиях на сплаве

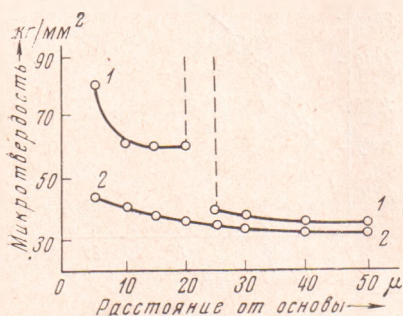


Рис. 4. Микротвердость покрытий на магниевом сплаве МЛ-10. 1 — алюминий-кадмиевое покрытие (толщина подслоя алюминия 20 мкм), 2 — магний-кадмиевое покрытие (толщина подслоя магния 2—3 мкм)

$N = 6$ имп/сек, что указывает на наличие магния на поверхности. При подслое алюминия толщиной 16—18 мкм величина начальной интенсивности экзoeмиссии находится в пределах ошибки измерения, что позволяет предположить отсутствие магния в наружном слое покрытия.

Следовательно, по результату измерения начальной интенсивности экзoeмиссии можно судить о наличии магния на поверхности и оценить пригодность алюминий-кадмиевого покрытия для защиты от коррозии. Глубину проникновения магния в двухслойное Al — Cd покрытие можно оценить по данным изменения микротвердости на поперечном шлифе. Измерения производили на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 5 Г.

На рис. 4 приведена зависимость микротвердости от расстояния между покрытием и сплавом МЛ-10. Как видно из графика, кривая 1 состоит из двух частей. Верхняя часть представляет изменение микротвердости алюминия, содержащего магний. С удалением от основы количество магния в алюминии уменьшается и на расстоянии 14—16 мкм от сплава МЛ-10 твердость покрытия равна 60 кг/мм², что соответствует значению микротвердости чистого конденсата алюминия при данной температуре подложки⁽³⁾. Нижняя часть кривой 1 представляет изменение микротвердости кадмиевого конденсата.

Таким образом, подслой алюминия толщиной не менее 16 мкм исключает диффузию магния на поверхность алюминий-кадмиевого покрытия.

Для кадмиевого покрытия на магниевом сплаве с подслоем магния (2—3 мкм; рис. 4, кривая 2) характерно плавное изменение микротвердости, что позволяет предположить образование интерметаллических соединений системы Mg — Cd, не стойких в коррозионном отношении.

Чтобы установить, каким путем идет проникновение магния в алюминий-магний-кадмиевый слой, был сделан расчет диффузии с постоянным источником для полубесконечного пространства. Для расчета процесса диффузии можно воспользоваться формулами, приведенными в работах^(8, 9). Коэффициент

МЛ-10. Полученные результаты показывают, что при нанесении кадмия непосредственно на сплав МЛ-10, даже для покрытия толщиной 100 мкм — $N = 22$ имп/сек. Следовательно, на поверхности покрытия присутствует магний, что подтверждается электронографически наличием окиси магния на поверхности (рис. 3 — микрофотограмма электронограммы кадмиевого покрытия толщиной 100 мкм с подслоем магния 2—3 мкм на сплаве МЛ-10). Съемка осуществлялась методом «на просвет» при ускоряющем напряжении 60 кв.

Подслой алюминия толщиной 5—7 мкм частично задерживает проникновение магния в кадмиевое покрытие, однако вплоть до толщин кадмия 60 мкм начальная интенсивность экзoeмиссии

диффузии магния в алюминий для температуры 280° оказался равным $D = 6,4 \cdot 10^{-13}$ см²/сек, что хорошо согласуется с данными работы ⁽¹⁰⁾. На основании полученных результатов расчета по истечении 40 сек. с момента начала напыления (при выбранной скорости осаждения 1 м/мин) на поверхности алюминия не должно быть следов магния.

Экспериментальные данные, полученные электронографически и по изменению начальной интенсивности экзоэмиссии, не подтверждают этого. Вакуумные конденсаты алюминия, меди и титана при толщине ~ 1 м имеют большое число сквозных пор, которые в данном случае являются основным путем проникновения магния в покрытие. Слои этих металлов толщиной 18–20 м практически беспористы ⁽¹¹⁾.

Следовательно, основным условием обеспечения надежной защиты магниевового сплава кадмиевым вакуумным покрытием является наличие промежуточного беспористого противодиффузионного слоя из Ti, Cu или Al толщиной не менее 18 м. Это позволяет значительно уменьшить толщину кадмиевого покрытия и при определенных композициях (Al – Cd, Ti – Cd) снизить вес защищенного изделия.

Одесский технологический институт
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Taylor, Metal Progr., 96, 3 (1969). ² И. И. Корнилов и др., Металлохимические свойства элементов периодической системы, М., 1966. ³ И. Л. Ройх, Л. Н. Колтунова, Защитные вакуумные покрытия на стали, М., 1971. ⁴ И. Л. Ройх, Л. Я. Ярповецкий, Усп. хим., 28, 2 (1959). ⁵ F. R. Brofzen, Phys. Stat. Sol., 22, 1 (1967). ⁶ А. Г. Гельман, Передовой научно-технич. и производст. опыт, в. 18 (1966). ⁷ Ю. И. Семов, Укр. физич. журн., 13, 10 (1968). ⁸ С. Д. Герцрикен, И. Я. Дехтяр, Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе, М., 1968. ⁹ A. A. Beerwald, Zs. Electrochem., 45, 789 (1939). ¹⁰ С. З. Бокштейн, М. Б. Бронфин и др., Металловедение и термическая обработка металлов, № 4 (1965). ¹¹ И. Л. Ройх и др., Зав. лаб., № 3 (1971).