

ПИРОЛИТИЧЕСКОЕ КАРБИДОХРОМОВОЕ ПОКРЫТИЕ (ТЕХНОЛОГИЯ, ОБОРУДОВАНИЕ, СВОЙСТВА)

© 2011 В.А. Ильин, А.В. Панарин

Ульяновский научно-технологический центр
Всероссийского института авиационных материалов

Поступила в редакцию 12.05.2011

Описан способ получения покрытий из паровой фазы методом разложения металлоорганического соединения. Рассмотрены технологические особенности нанесения пиролитического карбидохромового покрытия из хроморганической жидкости «Бархос» на установках ВРПО-08 и ВРПО-16; приведены основные физические, химические и эксплуатационные свойства полученного покрытия.

Ключевые слова: покрытие, паровая фаза, металлоорганические соединения.

Метод получения защитных плёнок из паровой фазы металлоорганического соединения (МОС) является универсальным вследствие осаждения слоёв на внутренней и/или внешней поверхности (поверхностях) изделий сложной формы, имеющих выступы, изгибы, впадины и др., в т. ч. 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, твёрдостью и др.). Герметичность установок и улавливание органических продуктов распада МОС делают этот способ экологически чистым и безопасным [1].

Процесс осаждения из паровой фазы можно представить в виде последовательных стадий:

1. Перевод МОС в парообразное состояние.
2. Доставка газообразных реагирующих веществ к покрываемой поверхности.
3. Реакция молекулярного распада с выделением металла (или его соединения) при контакте с подложкой, нагретой до температуры разложения МОС.
4. Отвод продуктов реакции от покрываемой поверхности и их конденсация в азотной ловушке.

Процесс проводят в вакууме или атмосфере инертного газа, что обусловлено повышенной способностью большинства МОС, выделяющихся из них металлов или соединений к окислению кислородом воздуха.

Наиболее широко применяемым и надёжным, с высокими эксплуатационными свойствами покрытием, получаемым методом химического осаждения из паровой фазы, является пиролитическое карбидохромовое покрытие

(ПКХП). Оно удовлетворяет основным требованиям, предъявляемым к покрытиям, а именно:

- имеет высокую прочность сцепления с подложкой;
- обладает повышенной коррозионной стойкостью;
- является беспористым (при толщинах более 5 мкм);
- равномерно распределяется по периметру и длине изделия;
- является механически прочным.

Для получения ПКХП используют хроморганическую жидкость (ХОЖ) «Бархос» (смесь бис-алкилбензолных соединений хрома [преимущественно бис-этилбензолхрома] с примесями бензола, этилбензола и высококипящих ароматических соединений). В табл. 1 представлены основные показатели МОС «Бархос».

«Бархос» растворяется в неполярных растворителях (например, в бензоле), легко окисляется на воздухе с выделением бензола, этилбензола, диэтилбензола и других ароматических соединений. Бис-ареновые соединения хрома в нейтральной форме отличаются высокой термической устойчивостью.

Для получения пиролитических покрытий методом осаждения из паровой фазы известен способ, осуществляемый при повышенном или атмосферном давлении. Его преимуществом является наибольшая концентрация паров МОС вблизи покрываемой поверхности, что повышает скорость осаждения покрытия. Однако при повышенном давлении наблюдается загрязнение формирующейся плёнки покрытия, вызванное адсорбцией продуктов распада МОС. Наиболее широкое применение нашёл метод осаждения при пониженном давлении (CVD-процесс) [2], позволяющий получать более чистые по составу покрытия, но при меньшей скорости осаждения из-за низкой концентрации МОС в паровой фазе. Именно этот метод используется для получения ПКХП в установках ВРПО-08 (рис. 1),

Ильин Вячеслав Александрович, кандидат технических наук, начальник центра. E-mail: untcviam@gmail.com.
Панарин Александр Витальевич, инженер-технолог.
E-mail: rls@freemail.ru.

Таблица 1. Основные показатели МОС «Бархос»

Внешний вид	маслянистая жидкость тёмно-коричневого цвета, без осадка, с характерным запахом
Содержание хроморганических соединений	не менее 92 % масс.
Содержание органических примесей	не более 8 % масс.
Содержание хрома	не менее 16 % масс.

применяемой в Ульяновском научно-технологическом центре ВИАМ, и ВРПО-16 (рис. 2), разработанной и изготовленной для ОАО «Комсомольск-на-Амуре авиационное производственное объединение им. Ю.А. Гагарина».

Процесс нанесения пиролитического карбидохромового покрытия [3] осуществляется следующим образом: ХОЖ «Бархос» в жидкой фазе из ампулы с заданной дозатором скоростью подаётся каплеуловителем через питатель в испаритель, располагаемый в реакционной камере над нагретым изделием.

Попадая в испаритель, ХОЖ «Бархос» переходит в парообразное состояние. Проходя вблизи разогретой до температуры 460 °С поверхности изделия, расположенного на держателе, пары МОС разлагаются на твёрдую фазу карбида хрома и газообразные продукты распада. Карбид хрома осаждается на поверхности изделия, а продукты распада (смесь бензола и этилбензола)



Рис. 1. Установка ВРПО-08



Рис. 2. Установка ВРПО-16

удаляются механическим насосом (агрегат вакуумный АВЗ-20Д) и бустерным насосом 2НВБМ-160 через постоянно включенную азотную ловушку. В ней конденсируются жидкие продукты распада (ароматические углеводороды), которые в дальнейшем попадают в сливную ёмкость; газообразные – уходят в атмосферу. Процесс осаждения ПКХП проводят при постоянной работе вакуумных насосов. Замер давления осуществляется в трёх точках посредством установки датчиков ПМТ-2 (ПМТ-4М) на входах в насосы АВЗ-20Д, 2НВБМ-160 и в реакционной камере. Нагрев изделий осуществляется в реакционной камере резистивными нагревателями (ТЭНами) за счёт теплоизлучения от стенок камеры. Регулирование температуры осуществляется в автоматическом режиме прибором «Термодат-17Н2», связанным с термопреобразователем (термопарой) в центре камеры и симисторным блоком. Для получения равномерных покрытий, изделиям в зоне осаждения, в зависимости от конфигурации, придаётся определённый вид движения (вращательное или вращательно-поступательное) через: ходовой винт, соединённый с держателем изделий; червячный редуктор и электродвигатель переменного тока с регулируемым посредством частотного преобразователя числом оборотов. По окончании процесса дозатор и привод перемещения держателя изделий отключаются. Разъёмные соединения вакуумной системы уплотняются через резиновые прокладки, которые во избежание их выгорания в местах нагрева выше 200 °С охлаждаются холодной проточной водой. Жидкий азот для охлаждения ловушки подаётся из сосуда Дьюара с помощью погружённого в него сифона с электронагревателем. Конденсат из ловушки (после её размораживания) стекает в сливную ёмкость, из которой сливается в специальную тару для хранения органических отходов. Затем он сжигается в установленном порядке, либо с целью утилизации передаётся заводу-изготовителю ХОЖ «Бархос».

Уникальные свойства пиролитического карбидохромового покрытия определяются его структурой, которая зависит от многих факторов, прежде всего, от состава исходной ХОЖ. Плёнки покрытия, полученного термическим разложением (450-550 °С) очищенной от примесей жидкости «Бархос» имеют рельеф и слоистую микроструктуру, состоящую из чередующихся светлых

хромовых и тёмных хромуглеродных слоёв. При использовании технического продукта с высоким содержанием примесей (до 30 %) поверхность имеет куполообразный рельеф. При небольшом количестве примесей (1-3 %) при температуре ~ 500 °С образуются плёнки покрытия, имеющие основную слоистую микроструктуру (рис. 3), содержащую отдельные включения – глобулы (монокристаллы Cr_7C_3), размер которых изменяется в зависимости от температуры и времени осаждения в диапазоне от 5 до 80 мкм. Существенное влияние на кинетику роста и структуру покрытия оказывают колебания температуры.

Характерной особенностью ПКХП является отсутствие в них кристаллического хрома. Хром присутствует в виде аморфных плёнок, а при более высоких температурах разложения – карбида хрома Cr_7C_3 . Массовое содержание углерода составляет от 0,7 до 6 % и увеличивается при повышении температуры, что является результатом протекания побочных реакций.

Одной из основных характеристик пиролитического карбидохромового покрытия является микротвёрдость. Это – структурно-чувствительный показатель, сильно зависящий от состава покрытия, в частности, от содержания примеси углерода. Распределение углерода, а соответственно и микротвёрдость, зависит в наибольшей степени от температуры и состава ХОЖ [3]. Средняя величина микротвёрдости составляет 13-15 ГПа. Более высокие значения микротвёрдости ПКХП объясняются более высокой температурой, при которой осаждаются плёнки со слоистой структурой [4]. Так, при повышении температуры осаждения с 400 до 500 °С микротвёрдость возрастает в 1,5 раза в результате образования карбида хрома и осаждения более на-



Рис. 3! Микршлиф ПКХП, (увеличение x500)

пряжённых покрытий. Толщина ПКХП практически не влияет на микротвёрдость: при постоянных технологических параметрах процесса осаждения – отклонения значений не превышают 2 %.

Для получения различных по составу, структуре и свойствам пиролитических карбидохромовых покрытий применяются:

1. Очистка ХОЖ от примесей или существенное снижение их концентрации.
2. Введение в ХОЖ добавок (например, дибензилового эфира), подавляющих действие органических примесей.

В первом случае стабильно получают блестящие, беспористые, с хорошей адгезией к подложке покрытия. Во втором – стабилизируется процесс осаждения и увеличивается коррозионная стойкость ПКХП.

Износо- и коррозионная стойкость ПКХП обусловлены комплексом характеристик, в т. ч. пористостью получаемого покрытия, которая в свою очередь зависит от: скорости откачки продуктов распада, содержания в ХОЖ «Бархос» бис-этилбензолхрома и толщины покрытия. Оптимальными условиями для получения беспористого покрытия являются: скорость откачки – более 400 л/с; содержание «рабочего» вещества в ХОЖ – более 70 % масс.; толщина получаемого покрытия 5 и более мкм.

Стойкость ПКХП к абразивному изнашиванию находится в линейной зависимости от микротвёрдости и превышает абразивную износостойкость закалённых сталей, гальванического хрома, вольфрамкобальтовых сплавов. Коэффициент трения, являющийся отношением силы трения к нормальной нагрузке (закон Амонтона-Кулона), для ПКХП имеет значение ~ 0,4.

Важным для эксплуатации свойством является стойкость покрытий к нагреву. В результате нагрева твёрдость ПКХП, полученных осаждением из паровой фазы, не только не падает, как в случае гальванических покрытий, а повышается. Решающим технологическим фактором, посредством которого можно регулировать износостойкость и микротвёрдость покрытия, является температура подложки.

Исследование коррозионной стойкости ПКХП показало, что в отличие от чистого хрома, хорошо растворимого в разбавленной серной, соляной и 70 % хлорной кислотах, пиролитический хром с этими веществами не взаимодействует. Не изменяется масса плёнок покрытия и после выдерживания в течение суток в концентрированной соляной кислоте, царской водке и смеси (1:1) серной и азотной кислот. Соляная и плавиковая кислоты различных концентраций также не оказывают достаточного воздействия на пиролитический хром. Высокая стойкость ПКХП к воз-

действию агрессивных сред объясняется непосредственно составом образующихся покрытий, в частности, наличием карбидной фазы, а также пассивируемостью поверхности.

Наибольшими напряжениями сжатия обладают поверхностные слои ПКХП. Ближайшие к подложке слои покрытия обладают малыми по величине напряжениями сжатия, переходящими в напряжения растяжения, наличие которых объясняется влиянием тонких окисных аморфных плёнок на границе раздела покрытие-подложка. При переходе в область напряжений сжатия происходит сжатие пор, и коррозионная стойкость покрытий резко возрастает, однако, с увеличением толщины увеличиваются и напряжения сжатия.

Свойства пиролитических карбидохромовых покрытий обуславливают области их применения: к примеру, в авиационной технике ПКХП может рекомендоваться для узлов трения – взамен дорогостоящих хромоникелевых сплавов ХН56МВТЮ и ХН77ТЮР можно использовать нержавеющую сталь 12Х18Н9Т с пиролитическим карбидохромовым покрытием. Помимо авиационных изделий, осаждённые из паровой фазы пиролитические карбидохромовые покрытия, применяются в ядерной технике (покрытие твэлов), химической и нефтегазовой промышленности (покрытие деталей запорной арматуры, насосов), металлургии (литейная и прессовая оснастка), а также автомобилестроении (пресс-формы для изготовления изделий из резины и пластмасс)

Выводы:

1. Технология получения пиролитического карбидохромового покрытия методом осаждения из паровой фазы имеет следующие особенности и преимущества:

- в качестве исходного соединения используется доступное и хорошо изученное металлоорганическое соединение «Бархос»;

- наиболее эффективно и с максимальной скоростью могут быть покрыты детали сложной формы – имеющие выступы и изгибы поверхно-

сти, а также внутренние полости;

- возможность нанесения покрытия на любые материалы, выдерживающие нагрев до температуры осаждения (до 500 °С);

- возможность полной автоматизации процесса нанесения при использовании непрерывной подачи ХОЖ «Бархос» и перемещении в реакционной камере самого изделия;

- герметичность установки и улавливание органических продуктов распада ХОЖ делают этот способ экологически чистым, безопасным для человека и окружающей среды. Использование органических продуктов распада для синтеза новых соединений делает этот способ безотходным.

2. Метод нанесения ПКХП из паровой фазы позволяет получать покрытия с заранее заданными свойствами, которые могут изменяться путём варьирования условий технологического процесса и состава исходной ХОЖ. С помощью добавок органических соединений можно регулировать скорость осаждения, химический и фазовый составы, структуру образующихся слоёв.

3. ПКХП характеризуется высокими коррозионно- и износостойкостью, механической прочностью, беспористостью, равномерностью распределения слоя по периметру и длине изделия, высокой прочностью сцепления с подложкой в условиях деформации и резких изменений температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Защитное пиролитическое хромовое покрытие. Технология, свойства, применение. Обзор В.Ф. Соколова и др. М.: ЦНИИАтоминформ, 1989.
2. А/С СССР № 598964 В.А. Костенков и др. Способ осаждения покрытий из паровой фазы. 1978.
3. А/С СССР № 638634 А.С. Лузин и др. Способ нанесения хромкарбидного покрытия. 1978.
4. В.А. Ильин. Разработка и исследование технологических режимов осаждения износостойких и коррозионностойких пиролитических карбидохромовых покрытий на материалы изделий авиационной техники. Автореф. дисс...канд.техн.наук. М.: 2002.

PYROLYTIC CHROMIUM CARBIDE COATING (TECHNOLOGY, EQUIPMENT, PROPERTIES)

© 2011 V.A. Ilyin, A.V. Panarin

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

Describes a method of deposition from the vapor phase by the decomposition of an metallorganic compound. Are considered technological features of of pyrolytic chromium carbide deposition from chromiumorganic liquid "Barhos" on plants VRPO-08 & VRPO-16. Shows the basic physical, chemical & performance properties of the obtained coating.

Key words: coating, vapor phase, metallorganic compound.

Vyacheslav Ilyin, Candidate of Technics, Chief of Center.

E-mail: untcviam@gmail.com

Alexander Panarin, Engineer-Technologist.

E-mail: rls@freemail.ru