

УДК 621.793.164

ТИТАНОВЫЕ СПЛАВЫ С КАРБИДОХРОМОВЫМ ПОКРЫТИЕМ. ТЕХНОЛОГИЯ НАНЕСЕНИЯ И СВОЙСТВА

© 2012 В.А. Ильин, А.В. Панарин

Ульяновский научно-технологический центр
Всероссийского института авиационных материалов

Поступила в редакцию 10.10.2012

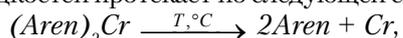
Описан способ получения покрытий из паровой фазы методом разложения металлоорганического соединения. Приведены основные физические, химические и эксплуатационные свойства полученного на титановых сплавах карбидохромового покрытия.

Ключевые слова: металлоорганическое соединение, карбидохромовое покрытие, покрытие титанового сплава.

Проблема повышения ресурса изделий, работающих при интенсивном механическом нагружении, подверженных воздействию коррозионно-активной среды, высокой температуры, остаётся актуальной во всех отраслях промышленности, в том числе и в авиационной. Один из вариантов решения этой проблемы – применение современных защитных покрытий.

Известно большое количество покрытий и способов их получения: от широко распространённых гальванических до современных наносимых в вакууме. Именно последним способом и получают пиролитический карбид хрома. Основным преимуществом, в отличие от других известных методов, является возможность наносить равномерное по толщине покрытие на поверхность сложнопрофилированных изделий, в том числе на внутренние стенки отверстий и пазов.

Схема процесса относительно проста: химическое соединение, содержащее в своей структуре хром, нагревают до температуры испарения и в виде парогазовой смеси доставляют к поверхности покрываемого изделия, нагретой до температуры распада пара. При терморазложении паров на изделие осаждается покрытие, состоящее из металлического хрома и его карбида. Образующиеся при этом газообразные продукты распада удаляются из реакционной камеры. Термическое разложение различных хроморганических жидкостей протекает по следующей схеме:



где *Aren* – ароматический углеводород.

При достаточной температуре наряду с этим процессом ароматические углеводороды полностью или частично подвергаются пиролизу, в результате чего образуется углерод и другие продукты распада [1].

Для получения пиролитического карбидох-

ромового покрытия (ПКХП) используют металлоорганическое соединение (МОС) «Бархос». Продукт «Бархос» легко окисляется кислородом воздуха, поэтому процессы осаждения ПКХП проводят в вакууме или атмосфере инертного газа. Следует отметить, что нанесение ПКХП потенциально безотходно и является экологически чистым: установка является герметичной, а продукты распада улавливаются и подвергаются переработке.

При нанесении карбидохромового покрытия на деталь, нагретую до оптимальной температуры, получают ПКХП с горизонтально-слоистой структурой (рис. 1). При недостаточной температуре нагрева детали образуются однородные нетравящиеся аморфные осадки, представляющие собой твёрдый раствор углерода в металлическом хrome. В области превышающих допустимое значение температур образуются осадки, имеющие столбчатую структуру, представляющую собой совокупность плохо связанных между собой дендритов, т.е. кристаллов утративших свою первоначальную целостность, имеющих кристаллографически разупорядоченные блоки.

Меняя условия термораспада, можно полу-



Рис. 1. Слоистая структура ПКХП, х500

Ильин Вячеслав Александрович, кандидат технических наук, начальник. E-mail: untcviam@viam.com
Панарин Александр Витальевич, и.о. начальника сектора. E-mail: untc-viam@viam.com

чать покрытия с различными свойствами, акцентированными на определённые условия эксплуатации изделий с ПКХП.

Установлено, что микротвёрдость ПКХП зависит от состава покрытия, в частности от содержания углерода. В свою очередь, его распределение зависит от температуры осаждения. При оптимальной температуре разложения МОС достигается наибольшее значение микротвёрдости ПКХП, составляющее 24 ГПа. Дальнейшее повышение температуры, изменяет структуру покрытия, и, следовательно, снижает микротвёрдость.

Одной из основных характеристик, которая влияет на коррозионную стойкость, является пористость покрытия. Экспериментально было установлено, что пористость ПКХП зависит от скорости удаления продуктов распада из реакционной зоны, и при определённой величине скорости поры в покрытии отсутствуют. Также установлено, что пористость зависит от толщины покрытия и, начиная с величины 8 мкм, ПКХП становится беспористым (рис. 2).

Анализ результатов испытания ПКХП на прочность сцепления показывает, что данное покрытие имеет более высокую адгезию к металлическим поверхностям, чем гальваническое хромовое. В процессе изучения технологического применения ПКХП проводилась проверка прочности сцепления при многократном нагреве и охлаждении (тепловой удар). Это испытание соответствует методам ISO 2819:1995. Эксперимент показал, что 100-кратное испытание образцов с ПКХП из титанового сплава не вызвало отслаивания или вздутия ПКХП, что также характеризует высокую адгезионную прочность покрытия.

Значительное влияние на ресурс работы деталей и узлов оказывают внутренние напряжения в покрытиях. Постольку поскольку процесс осаждения ПКХП проводится при нагреве детали, в покрытии возникают внутренние напряжения, обусловленные структурой самого покрытия и термическими напряжениями, возникающими из-за разницы коэффициентов линейного



Рис. 2. Внешний вид ПКХП, x100

термического расширения материалов. Измерения показали, что ПКХП присущи напряжения сжатия, неоднородные по толщине. Наибольшими напряжениями обладают поверхностные слои. При малой толщине покрытия на величину и характер внутренних напряжений оказывает влияние подложка и условия формирования первых слоёв покрытия (структурные напряжения). Однако внутренние напряжения сжатия с увеличением толщины покрытия возрастают [2].

Гальваникам, занимающимся хромированием титановых сплавов хорошо известны трудности, с которыми они сталкиваются в выборе тех или иных способов осаждения хромового покрытия на детали из титановых сплавов. Существующие способы подготовки поверхности титановых сплавов перед нанесением покрытия и применение различных электролитов хромирования не гарантируют высокой прочности сцепления покрытия с основой. На заводах, где используются эти технологические процессы, до 20 % хромированных деталей из титановых сплавов подвергаются повторному хромированию из-за неудовлетворительной адгезии. Пиролитическое хромирование, осуществляемое путём термического разложения хроморганической жидкости «Бархос» в вакуумном реакторе может служить одним из альтернативных способов гальваническому осаждению хромовых покрытий на детали из титановых сплавов.

На базе Ульяновского научно-технологического центра «Всероссийского института авиационных материалов» были проведены исследования образцов из титановых сплавов с пиролитическим карбидохромовым покрытием.

Испытания образцов из сплава ВТ6 на склонность к солевой коррозии проводили следующим образом: на образцы с ПКХП и без него наносили солевую корку (NaCl) толщиной 50 мкм, после чего образцы выдерживали в течение 15 часов при температуре 500-550 °С. Коррозионная стойкость образцов была признана удовлетворительной, т.к. язвы и питтинги на образцах с карбидохромовым покрытием, в отличие от образцов без покрытия, не были обнаружены.

Также была проведена шестимесячная выдержка образцов из ВТ6 с карбидохромовым покрытием в 10%-ной плавиковой кислоте, которая не выявила пор в покрытии. После окончания испытаний первоначальный вид образца не изменился, масса осталась прежней.

Химическую стойкость покрытий определяли весовым методом. В качестве агрессивных сред были выбраны концентрированные и разбавленные (1:3) кислоты: соляная, серная и азотная; а также – царская водка, 10%-ный раствор NaOH и 10%-ный раствор KOH. По результатам исследования было установлено, что ПКХП не реагирует с растворами щелочей, а также с кон-

центрированными и разбавленными кислотами: снижение массы покрытия после суточной выдержки не превышало 0,5 %. Высокая химическая стойкость пиролитического карбидохромового покрытия объясняется слоистой структурой, наличием в ней карбидной фазы и свободного углерода, а также отсутствием пор.

Микротвёрдость карбидохромовых покрытий на образцах из сплава ВТ6 определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3М при нагрузке $P = 50$ г. Среднее значение микротвёрдости покрытия составило $HV = 16$ ГПа. Высокие значения микротвёрдости определяются химическим составом покрытия и его структурой. С целью определения данных характеристик были проведены микрорентгеноспектральный и рентгеноструктурный анализы образцов из титановых сплавов с ПКХП. Установлено, что основным химическим элементом покрытия является хром, массовое содержание которого варьируется от 84 до 98 %. Также во всех покрытиях присутствует углерод. Результаты микрорентгеноспектрального анализа образцов из титановых сплавов ВТ6, ВТ22 и ОТ4 с ПКХП приведены в табл. 1.

Из таблицы видно, что в покрытии выявлено наличие титана. Минимальное процентное содержание отмечено на поверхности покрытия (0,2-0,4 %), увеличивающееся по толщине и достигающее максимального значения около основного материала (0,7-1,8 %). Наличие химических элементов покрываемого образца в ПКХП может свидетельствовать о диффузионном характере связи карбидохромового покрытия с подложкой, что положительно влияет на прочность сцепления покрытия с основой.

Рентгеноструктурный анализ ПКХП на образцах из титановых сплавов проводили на дифрактометре «RIGAKU» D\MAX-2500 с монокроматическим $Cu\ K\alpha$ - излучением. Диапазон

сканирования в интервале углов $2\theta = 20-90$ е. Рабочий режим дифрактометра: напряжение 30 кВ, ток 100 мА. Расшифровка дифрактограмм проведена с помощью программы Jade5 и базы данных PDF2. Результаты представлены на рис. 3.

Установлено, что дифрактограммы образцов идентичны, следовательно, марка покрываемого титанового сплава не оказывает влияния на структуру покрытия. На всех дифрактограммах рентгеновские линии сильно расширены. Это свидетельствует о том, что покрытие имеет сложный состав из комплекса карбидных фаз хрома ($Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3), которые увеличивают полуширину рентгеновских линий.

Испытания на малоцикловую усталость проводили на пульсаторах при: $\nu = 3$ Гц, $y_{max} = 637$ МПа, положительном отнулевом цикле ($R = 0,1$). Среднее число циклов до разрушения образцов составило 40000, что свидетельствует о соизмеримой долговечности в сравнении с образцами, покрытыми по традиционным технологиям, где долговечность составляет ~ 36000 циклов [3].

Практический интерес представляют детали гидросистем с нанесённым на внутренние стенки покрытием. В связи с этим были проведены эксперименты по осаждению карбидохромового покрытия на трубчатые образцы.

Процесс осаждения карбидохромового покрытия ведётся при температурах ~ 450 °С, на трубчатых образцах при обработке внутренней поверхности возможны различные поводки труб в виде образования овальности или бочкообразности за счёт неполной релаксации напряжений при остывании деталей. Для оценки изменения геометрии трубчатых образцов после нанесения карбидохромового покрытия использовали трубчатые образцы из сплава ВТ6 длиной 100 мм, с внутренним диаметром 42 мм и различными толщинами стенки – 2 мм и 7 мм. Проведённые измерения показали, что исходная геометрия образцов после нане-

Таблица 1. Установленное содержание основных химических элементов в ПКХП на образцах из титановых сплавов ВТ6, ВТ22 и ОТ4

Образец	Место анализа	Содержание элементов, вес %				Σ , %
		Al	Ti	V	Cr	
ВТ6	на поверхности покрытия		0,3		94,7	95
	центр покрытия	н/о	0,5	н/о	97,6	
	покрытие около основного материала		0,7		97,4	
	основной материал	5,4	90	4,1	0,5	100
ВТ22	на поверхности покрытия	1,5	0,4	н/о	83,7	85,6
	центр покрытия	0,2	0,8	0,1	93,5	94,6
	покрытие около основного материала		1,6	0,2	93,8	95,8
	основной материал	5,0	81,8	5,1	1,4	93,3
ОТ4	на поверхности покрытия		0,2		90,8	91
	центр покрытия	н/о	0,5		94,2	
	покрытие около основного материала		1,8		96,5	
	основной материал	3,5	94,6		0,4	95

н/о – химический элемент не обнаружен

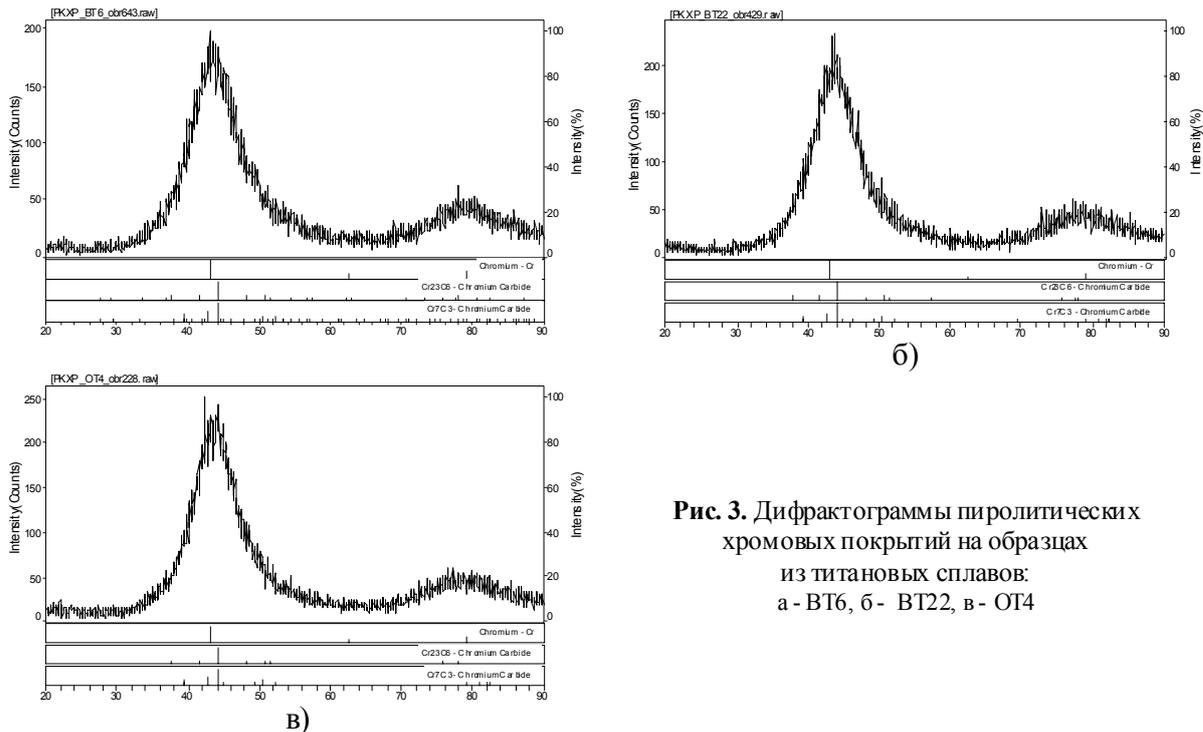


Рис. 3. Дифрактограммы пиролитических хромовых покрытий на образцах из титановых сплавов: а - BT6, б - BT22, в - OT4

сения покрытия толщиной 10 мкм на внутреннюю поверхность, как правило, сохраняется.

Этот эксперимент выявил возможность нанесения карбидохромового покрытия на внутреннюю поверхность трубчатых деталей, при этом с увеличением толщины стенки образца исходные геометрические характеристики сохраняются в большей мере.

При проведении процесса термического разложения МОС «Бархос» в качестве побочных продуктов распада органической части выделяется водород. Для оценки степени наводороживания покрытия и подложки были проведены исследования на образцах из сплава BT6 с ПКХП. Результаты испытаний показали, что при оптимальных режимах осаждения ПКХП (по степени вакуумирования и скорости удаления продуктов распада), наводороживания покрытия и подложки не происходит.

Помимо авиационных изделий, осаждённые из паровой фазы ПКХП, применяются в ядер-

ной технике (покрытие твэлов), химической и нефтегазовой промышленности (покрытие деталей запорной арматуры, насосов), металлургии (литейная и прессовая оснастка), автомобилестроении (пресс-формы для изготовления изделий из резины и пластмасс).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Защитное пиролитическое хромовое покрытие. Технология, свойства, применение. Обзор В.Ф. Соколова и др. М.: ЦНИИАтоминформ, 1989.
2. *Ильин В.А.* Разработка и исследование технологических режимов осаждения износостойких и коррозионноустойчивых пиролитических карбидохромовых покрытий на материалы изделий авиационной техники // Автореферат дисс. ... канд. техн. наук. М.: 2002.
3. *Панарин А.В., Ильин В.А., Семеньчев В.В.* Изучение свойств карбидохромовых покрытий на изделиях из сплава BT6. // 7-я международная выставка и конференция «Покрытия и обработка поверхности». Тезисы докладов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010.

TITANIUM ALLOYS WITH CHROMIUMCARBIDE COATINGS. PRODUCTION TECHNOLOGY & PROPERTIES

© 2012 V.A. Ilyin, A.V. Panarin

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

A method of producing coatings by chemical vapor deposition of organometallic compound are described. The basic physical, chemical and performance properties of the chromiumcarbide coatings obtained at titanium alloys are presented. Key words: organometallic compound, chromiumcarbide coatings, coated titanium alloy.