

гальванических покрытий из цинка, кадмия, меди, но выше твердости оловянных гальванопокрытий.

В процессе отработки технологии нанесения пиролитических алюминиевых покрытий установлено, что:

- данный метод можно использовать для получения покрытий на любых материалах, выдерживающих температуру нагрева до 270°C;
- ПАП можно наносить на сложнопрофилированные (в том числе и внутренние) поверхности деталей;
- в процессе нанесения ПАП не наводороживается стальная подложка;
- ПАП и процесс его нанесения экологически безопасны.

В 2007 г. разработана технологическая рекомендация по нанесению пиролитического алюминиевого покрытия с дополнительной обработкой конверсионным покрытием.

К перспективным вопросам следует отнести:

- продолжение исследований по увеличению защитной способности ПАП на стальной подложке путем нанесения слоя пиролитического оксида алюминия  $\gamma$ -фазы, применения модифицирующих добавок и никелевого подслоя;
- отработка технологии нанесения ПАП на детали с внутренними полостями и в отверстия малых диаметров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2843474США 1954.
2. Домрачев Г.А., Жук Б.В., Хамылов В.К. Исследование процесса осаждения пленок алюминия из паровой фазы // ДАН СССР. 1976. Т. 226. №4. С. 839.

*А.В. Панарин*

### **ПИРОЛИТИЧЕСКИЕ КАРБИДОХРОМОВЫЕ ПОКРЫТИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И АППАРАТУРНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРОЦЕССА**

*Показан способ получения покрытий из паровой фазы методом разложения металлоорганического соединения. На примере установки ВРПО-16 рассматривается технология нанесения пиролитического карбидохромового покрытия из хром-органической жидкости «Бархос»; описываются основные физические, химические и эксплуатационные свойства полученного покрытия.*

**Ключевые слова:** *пиролитические карбидохромовые покрытия.*

Метод получения защитных пленок из паровой фазы металлоорганического соединения (МОС) является универсальным вследствие образования с высокой скоростью осаждения прочных слоев на внутренней и/или внешней поверхности (поверхностях) изделий сложной формы, имеющих выступы, изгибы, впадины и др., в том числе 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, твердостью и др.). Толщина покрытий, полученных данным методом, может изменяться в широких пределах: от микрометра до нескольких миллиметров [1]. Герметичность установок и улавливание органических продуктов распада МОС делают этот способ экологически чистым и безопасным.

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

- перевод МОС в парообразное состояние;
- доставка газообразных реагирующих веществ к покрываемой поверхности;
- реакция молекулярного распада с выделением металла (или его соединения) при контакте с подложкой, нагретой до температуры разложения МОС;
- 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 надежным, 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);
- соответствует условиям работы материала подложки, в том числе по уровню механических и температурных напряжений (при высокой химической и физической совместимости с материалом подложки);
- равномерно распределяется по периметру и длине изделия;
- является механически прочным.

Для получения ПКХП используют одно из наиболее доступных, технологически проработанных и хорошо изученных МОС – хроморганическую жидкость (ХОЖ) «Бархос» (смесь бис-алкилбензолных соединений хрома [преимущественно бис-этилбензолхрома] с примесями бензола, этилбензола и высококипящих ароматических соединений). В табл. 1 представлены показатели, достаточно полно характеризующие качество ХОЖ «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.

Таблица 1

#### Характеристика хроморганической жидкости «Бархос»

Показатели	Характеристики показателей
Внешний вид	Маслянистая жидкость темно-коричневого цвета, без осадка, с характерным запахом
Содержание хроморганических соединений, % (по массе)	≥92
Содержание органических примесей, % (по массе)	≤8
Содержание хрома, % (по массе)	≥16

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 пленки покрытия, вызванное ад-

сорбцией продуктов распада МОС. Наиболее широкое применение нашел 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 установке ВРПО-16 (рис. 1), разработанной и изготовленной в 2006 г. для ОАО «Комсомольское-на-Амуре авиационное производственное объединение им. Ю.А. Гагарина».

Принципиальная схема установки ВРПО-16 изображена на рис. 2.

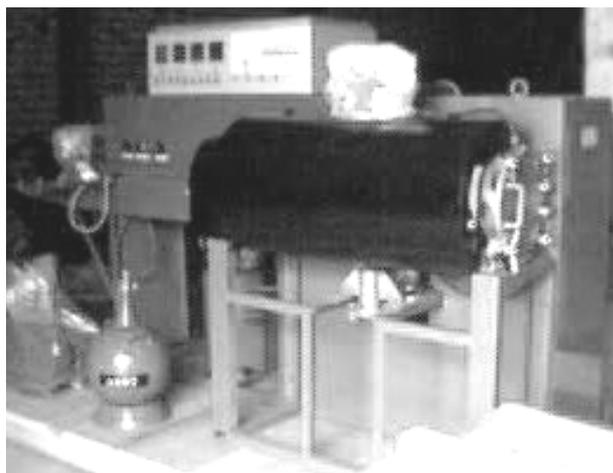


Рис. 1. Установка ВРПО-16

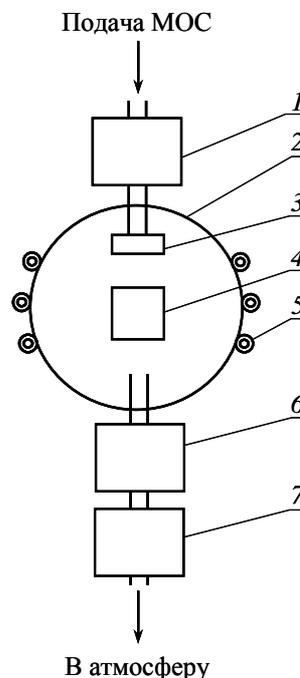


Рис. 2. Принципиальная схема установки ВРПО-16:

1 – дозатор ХОЖ «Бархос»; 2 – реакционная камера; 3 – испаритель; 4 – покрываемая деталь; 5 – нагреватели реакционной камеры; 6 – блок улавливания и сбора продуктов распада (азотная ловушка); 7 – модуль вакуумной откачки

Основные технические данные установки ВРПО-16 приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Технические данные установки ВРПО-16**

Показатели	Значения показателей
Производительность, дет./цикл	До 20
Рабочее давление в камере, Па	30
Рабочая температура, °С	450–550
Объем камеры, м <sup>3</sup>	0,086
Перемещение покрываемой детали	Поступательное и/или вращательное

Процесс нанесения пиролитического карбидохромового покрытия [3] осуществляется следующим образом: ХОЖ «Бархос» в жидкой фазе из ампулы (ампул) с заданной дозатором скоростью подается капельницей через питатель в испаритель (испарители), располагаемый (располагаемые) в реакционной камере над нагретым изделием (изделиями).

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

Процесс осаждения ПКХП проводят при постоянной работе вакуумных насосов. Замер давления осуществляется в трех точках посредством установки датчиков ПМТ-4М (ПМТ-2) на входах в насосы АВЗ-20Д, 2НВБМ-160 и в реакционной камере. Нагрев изделий осуществляется в реакционной камере резистивными нагревателями (ТЭН) за счет 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 – придается определенный вид движения (поступательное, вращательное или вращательно-поступательное) через: ходовой винт, соединенный 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. Разъемные соединения вакуумной системы уплотняются с помощью резиновых прокладок, которые во избежание их выгорания в местах нагрева выше 200°C охлаждаются холодной проточной водой. Жидкий азот для охлаждения ловушки подается из сосуда Дьюара с помощью погруженного в него сифона с электронагревателем. Конденсат из ловушки (после ее размораживания) стекает в сливную емкость, из которой сливается в специальную тару (бочку) для хранения органических отходов. Затем он сжигается в установленном порядке либо с целью утилизации передается заводу изготовителю ХОЖ «Бархос».

Уникальные свойства пиролитического карбидохромового покрытия определяются его структурой, которая зависит от многих факторов, прежде всего от состава исходной ХОЖ. Пленки покрытия, полученного термическим разложением (450–550°C) очищенной от примесей жидкости «Бархос», имеют рельеф и слоистую микроструктуру, состоящую из чередующихся светлых хромовых и темных хромуглеродных слоев. При использовании технического продукта с высоким содержанием примесей (до 30%) поверхность имеет куполообразный рельеф. При небольшом количестве примесей (1–3%) при температуре ~500°C образуются пленки покрытия, имеющие основную слоистую микроструктуру, содержащую отдельные включения – глобулы (монокристаллы  $Cr_7C_3$ ), размер которых изменяется – в зависимости от температуры и продолжительности 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 пленок, 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 микротвердость. Это – структурно-чувствительный показатель, сильно зависящий от состава покрытия, в частности от содержания примеси углерода. Распреде-

ление углерода, а соответственно и микротвердость, зависит в наибольшей степени от температуры и состава ХОЖ. Средняя величина микротвердости составляет 13–15 ГПа. Более высокие значения микротвердости ПКХП объясняются более высокой температурой, при которой осаждаются пленки со слоистой структурой [4]. Так, при повышении температуры осаждения с 400 до 500°С микротвердость возрастает в 1,5 раза в результате образования карбида хрома и осаждения более напряженных покрытий. Толщина ПКХП практически не влияет на микротвердость при постоянных технологических параметрах процесса осаждения – отклонения значений не превышают 2%.

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

- очистка ХОЖ от примесей или существенное снижение их концентрации;
- 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 зависят от комплекса характеристик, в том числе от пористости 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% (по массе); толщина получаемого покрытия:  $\geq 5$  мкм.

Стойкость ПКХП к абразивному изнашиванию находится в линейной зависимости от микротвердости и превышает абразивную износостойкость закаленных сталей, гальванического хрома, вольфрамкобальтовых сплавов. Коэффициент трения, являющийся отношением силы трения к нормальной нагрузке (закон Амонтона-Кулона) [5], для ПКХП имеет значение  $\sim 0,4$ .

Важным для эксплуатации свойством является стойкость покрытий к нагреву. В результате нагрева твердость 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 микротвердость покрытия, является температура подложки.

Исследование коррозионной стойкости ПКХП показало, что в отличие от чистого хрома, хорошо растворяемого в разбавленной серной, соляной и 70%-ной хлорной кислотах, пиролитический хром с этими веществами не взаимодействует. Не изменяется масса пленок покрытия и после выдержки 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. В то же время покрытие травится в фосфорной кислоте при температуре 150°С и в кипящей 50%-ной серной кислоте. Высокая стойкость ПКХП к воздействию агрессивных сред объясняется непосредственно составом образующихся покрытий, в частности наличием карбидной фазы, а также пассивируемостью поверхности.

Наибольшими напряжениями сжатия обладают поверхностные слои пиролитического карбидохромового покрытия. Ближайшие к подложке слои покрытия обладают малыми по величине напряжениями сжатия, переходящими в напряжения растяжения, наличие которых объясняется влиянием тонких оксидных аморфных пленок 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.

Таким образом, в работе показано, что 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 получены покрытия на деталях сложной формы – имеющих выступы и изгибы поверхности, а также внутренние полости;
- возможность нанесения покрытия на любые материалы, выдерживающие нагрев до температуры осаждения (до 500°C);
- 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.

ПКХП характеризуется высокими коррозионной 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.

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

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Защитное пиролитическое хромовое покрытие. Технология, свойства, применение: Обзор В.Ф. Соколова и др. М.: ЦНИИАтоминформ. 1989. С. 3.
2. А.с. 598964 СССР. 1978.
3. А.с. 638664 СССР. 1978.
4. Ильин В.А. Разработка и исследование технологических режимов осаждения износостойких и коррозионностойких пиролитических карбидохромовых покрытий на материалы изделий авиационной техники: автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. М. 2002. С. 56.
5. Википедия: Свободная энциклопедия. [ru.wikipedia.org].