

- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, получаемых по золь-гель технологии: Материалы 24-й ежегодной междунар. конф. «Композиционные материалы в промышленности». Ялта. 2004. С. 324–326.
9. Refractory fibrous ceramic unsulation and process of making same: пат. 6183852 США; опубл. 06.02.2011.
 10. Ceramic insulation: пат. 6417125 США; опубл. 09.07.2002.
 11. Способ получения волокнистой заготовки металлокомпозиата: заявка на изобретение RU 94008408 Рос. Федерация; заявл. 09.03.94; опубл. 27.11.95.
 12. Павлушин Н.М. Основы технологии ситаллов. М.: Изд-во лит. по строительству. 1970. С. 36.
 13. Бережной А.И. Ситаллы и фотоситаллы. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение. 1981. 464 с.
 14. Wen-Cheng W., Halloran J.W. Transformation Kinetics of Diphasе Alumina-Silicate Gels //J. Am. Ceram. Soc. 1988. V. 71(7). P. 581–587.

УДК 621.039.546

А.В. Панарин

ПИРОЛИТИЧЕСКИЕ КАРБИДОХРОМОВЫЕ ПОКРЫТИЯ. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА

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

Ключевые слова: *пиролитическое покрытие, хроморганическая жидкость, металлоорганическое соединение, карбид хрома.*

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 мкм до нескольких мм [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 ≥ 5 мкм);
- равномерно распределяется по периметру и длине изделия;
- является механически прочным.

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 адсорбцией 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».



Рис. 1. Установка ВРПО-16 для нанесения пиролитического карбидохромового покрытия



Рис. 2. Микрошлиф пиролитического карбидохромового покрытия (ПКХП) ($\times 500$)

Процесс нанесения пиролитического карбидохромового покрытия [3] осуществляется следующим образом: хроморганическая жидкость из ампулы с заданной дозатором скоростью подается капельницей через питатель в испаритель, располагаемый в реакционной камере над нагретым изделием. Попадая в испаритель, хроморганическая жидкость переходит в парообразное состояние. Проходя вблизи разогретой до температуры 460°C поверхности изделия, расположенного на держателе, пары МОС разлага-

ются на твердую фазу карбида хрома и газообразные продукты распада. Карбид хрома осаждается на поверхности изделия, а продукты распада (смесь бензола и этилбензола) удаляются бустерным насосом 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. Нагрев изделий осуществляется в реакционной камере резистивными нагревателями за счет теплоизлучения от стенок камеры. Регулирование температуры осуществляется в автоматическом режиме прибором, связанным с термопреобразователем 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 через резиновые прокладки, 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 хроморганической жидкости.

Уникальные свойства пиролитического карбидохромового покрытия определяются его структурой, которая зависит от многих факторов, прежде всего, от состава исходной хроморганической жидкости. Пленки покрытия, полученного термическим разложением при 450–550°C, 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 (рис. 2), 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. Распределение углерода, а соответственно и микротвердость, зависит в наибольшей степени от температуры и состава хроморганической жидкости. 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°C 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 хроморганической жидкости от примесей или существенное снижение их концентрации;

– введение в хроморганическую жидкость добавок, 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.

Износ- 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 и толщины покрытия. Оптимальной является толщина получаемого покрытия ≥ 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), 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 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. В то же время покрытие травится в фосфорной кислоте при температуре 150°C 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, можно сделать следующие выводы.

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

– наиболее эффективно и с максимальной скоростью могут быть покрыты детали сложной формы – имеющие выступы и изгибы поверхности, 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 хроморганической жидкости и перемещении в реакционной камере самого изделия;

– герметичность установки и улавливание органических продуктов распада хроморганической жидкости 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 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.

– Метод нанесения ПКХП из паровой фазы позволяет получать покрытия с заранее заданными свойствами, которые могут изменяться путем варьирования условий технологического процесса и состава исходной хроморганической жидкости. 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 СССР № 598964 В.А. Костенков и др. Способ осаждения покрытий из паровой фазы. 1978.
3. А/С СССР № 638664 А.С. Лузин и др. Способ нанесения хромкарбидного покрытия. 1978.
4. Ильин В.А. Разработка и исследование технологических режимов осаждения износостойких и коррозионностойких пиролитических карбидохромовых покрытий на материалы изделий авиационной техники: Диссертация на соискание ученой степени к. т. н. М. 2002. С. 56.

УДК 678.8

С.В. Стрельников, О.Б. Застрогина, Е.А. Вешкин, Н.И. Швец

К ВОПРОСУ О СОЗДАНИИ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПАНЕЛЕЙ ИНТЕРЬЕРА В КРУПНОСЕРИЙНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Проведен анализ технологичности существующих интерьеров пассажирских самолетов и показаны основные направления ее повышения применительно к крупносерийному производству, а также преимущества формования панелей по совмещенной технологии бесклеевым способом с использованием препрегов, полимерных заполнителей и гелькоута горячего отверждения на основе высококонцентрированных связующих типа ФПР-520, ФПР-520Г и РС-Н. Максимальное использование гнутых панелей и шиповых соединений в конструкциях бытовых блоков является резервом сокращения номенклатуры применяемых деталей и снижения массы изделия.

Ключевые слова: *интерьер пассажирских самолетов, панели интерьера, препрег, полимерный заполнитель, гелькоут.*