

УДК 621.793.74: 669.094.54

*С.А. КРОХМАЛЬ, Т.Н. ЗУЕВА*, ННЦ ХФТИ

## **ПОЛУЧЕНИЕ ПИРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ КАРБИДА ХРОМА НА ВНУТРЕННИХ ПОВЕРХНОСТЯХ ПРОТЯЖЁННЫХ КАНАЛОВ**

Розглянуто можливості одержання захисних покриттів на внутрішніх поверхнях каналів малого перетину з відношенням  $l/d > 100$  за допомогою газофазного способу осадження. Досліджено швидкості осадження покриттів, їхня структура й можливості одержання рівномірних по товщині покриттів по довжині каналу. Запропоновано технологічну схему, що дозволяє отримувати покриття усередині каналів діаметром 1 – 3 мм із високими швидкостями їхнього осадження. Горизонтально-шарувата структура одержуваних покриттів передбачає їх високу корозійну й ерозійну стійкість.

Possibilities of receipt of sheeting are considered on the internal surfaces of channels of small section with the relation of  $l/d > 100$  by the gas phase method of deposition. Rates of deposition of coatings, their structure and possibilities of receipt of even on a thickness coatings, are explored on length of channel. A technological chart, allowing to get coatings into channels by a diameter 1 – 3 mm with high speeds of their deposition, is offered. The horizontally-stratified structure of the got coatings supposes their high corrosive and erosive stability.

Актуальность проблемы защиты изделий от коррозионного и эрозийного износа стимулирует развитие различных способов нанесения покрытий,

обладающих требуемыми служебными характеристиками. Применение покрытий позволяет, в частности, осуществить замену изделий из труднообрабатываемых конструкционных материалов на технологичные в обработке материалы с покрытиями, обладающими необходимыми физико-химическими свойствами.

Вопрос осаждения металлосодержащих покрытий на внутренних поверхностях длинномерных каналов в открытых публикациях освещен достаточно слабо, что скорее всего связано с технической сложностью этой задачи. Костенковым В.А. в сборнике [1] была показана возможность получения защитных покрытий на внутренней поверхности шестиметровых труб диаметром 38 мм ( $l/d > 150$ ) для работы в агрессивных средах. Для решения данной задачи наиболее эффективным оказался газофазный способ получения покрытий. Покрытия, получаемые этим методом из хромоорганической жидкости (ХОЖ) «БАРХОС» (ТУ-1149-78), обладают высокой коррозионной и эрозионной стойкостью [1 – 4], а также хорошей адгезией к большинству материалов (различным сталям, алюминию, меди, керамике, кварцу и др.) [1, 5].

Существенные трудности применения этой технологической схемы возникают в случае получения покрытий внутри более узких каналов большой протяженности. Эта технологическая схема по объективным причинам не применима для каналов со значительно меньшими поперечными размерами. В частности, для каналов диаметром 1 – 3 мм.

Цель данной работы состояла в разработке технологической схемы позволяющей получать защитные покрытия на внутренней поверхности каналов малого сечения с большим отношением  $l/d$  с высокой скоростью осаждения и однородностью толщины покрытия по длине канала.

Экспериментальная часть. Эксперименты проводили на установке принципиальная схема, которой представлена на рис. 1.

Из контейнера с дозирующим устройством (1) жидкий реагент подавался в испаритель (2), откуда после нагрева и испарения попадал во внутрь покрываемого канала (3), расположенного вертикально и герметично соединенного с испарителем. Внутренняя полость канала при этом служила реакционным объемом, а получаемое в ходе пиролиза покрытие осаждалось на стенках канала. Реакционный объем, являясь термолокализованной зоной, представлял собой участок канала, разогреваемый нагревателем (5) и ограниченный двумя охлаждаемыми участками (4). Температура в центральной части зоны поддерживалась на уровне 430 – 600 °С. Газообразные продукты, обра-

зующиеся в зоне пиролиза, откачивали последовательно через водоохлаждаемую (6) и азотную (7) ловушки.

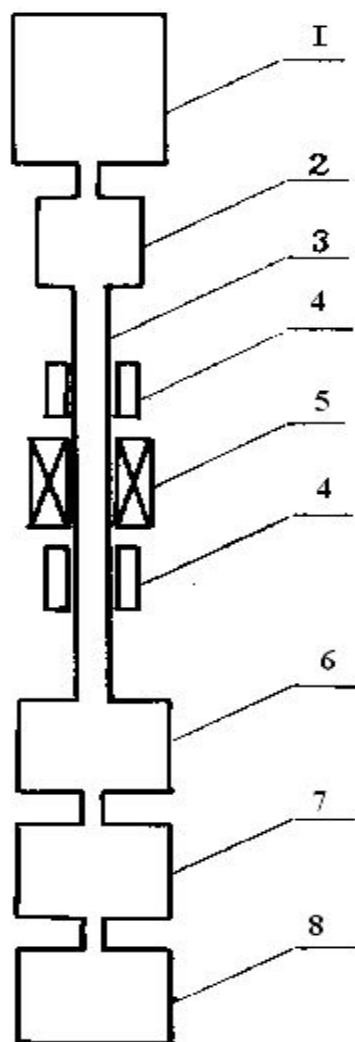


Рис. 1. Принципиальная схема установки

Вымораживание этих продуктов в азотной ловушке существенно увеличивало скорость откачки и обеспечивало стабильную работу форвакуумного насоса АВЗ-20(8). Давление газообразных продуктов измеряли на участках входа в покрываемый канал и перед азотной ловушкой. Перемещением зоны снизу-вверх, навстречу подаваемому реагенту, обеспечивали нанесение покрытий по всей длине стенок обрабатываемого канала. При проведении экспериментов по осаждению карбидохромовых покрытий в качестве образцов использовали капилляры из “черной” и нержавеющей стали 08Х18Н10ТА диаметром от 1 до 3 мм и длиной 150 и 300 мм. Подготовку поверхности перед осаждением осуществляли с помощью химического травления путем

пропускания травителя через канал с последующей промывкой водой, а затем спиртом.

Для повышения качества получаемых покрытий в исходный реагент добавляли 3 % дибензилового эфира [6].

Механическую локализацию зоны осаждения, необходимую для получения прочносцепленных с основой и качественных покрытий [7, 8] обеспечивали с помощью жидкого столбика ХОЖ, образование которого происходило при охлаждении участка над зоной осаждения.

Перед началом процесса реакционный объем откачивали до давления  $(1 \div 5) \times 10^{-2}$  Торр. После достижения требуемого разрежения включали прогрев испарителя и термолокализованной зоны, длина которой составляла 45 – 60 мм. Подачу реагента осуществляли после выхода испарителя и зоны осаждения на температурный режим. Контроль температуры в зоне осаждения осуществляли по напряжению на нагревателе, предварительно оттарированного с помощью термопары.

В момент начала процесса осаждения, включали протяжку зоны осаждения. Скорость протяжки составляла 2 мм/мин. (Начало процесса осаждения определяли по резкому росту давления на выходе из канала, происходящему вследствие выделения продуктов вторичного распада органических компонентов реагента).

Контроль толщины получаемых покрытий производили как по привесу образцов, так и путем приготовления металлографических шлифов, исследуемых с помощью металлографического микроскопа. Измерение микротвердости покрытий проводили на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 г. Для выявления структуры покрытий применяли химический реактив Мураками. Испытания адгезионной прочности покрытий на сталях проводили методом термоциклирования (ГОСТ-9.302.79). Исследования содержания углерода в покрытии проводили с помощью рентгеновского микроанализатора. Диаметр анализируемого пятна которого не превышал 2 мкм, а эффективная глубина анализа была на уровне 1 мкм.

Результаты экспериментов и их обсуждение. В ходе экспериментов были получены покрытия толщиной до 400 мкм внутри каналов диаметром 3 мм и 230 мкм внутри каналов диаметром 1 мм. Длина каналов покрываемых образцов составляла 300 мм.

Их толщину регулировали изменением скорости подачи реагента и температуры зоны осаждения.

Приведенные на рис. 2 профили распределения покрытия по длине каналов диаметрами 2,9 мм, 1,9 мм и 1,0 мм свидетельствуют о том, что при стабильной скорости протяжки зоны и стабильной мощности нагрева, неравномерность толщины покрытия возрастает при снижении размера этого канала. При этом среднее отклонение толщины покрытия, носившее аperiodический характер, составляло 13 %, 20 %, и 45 %, соответственно.

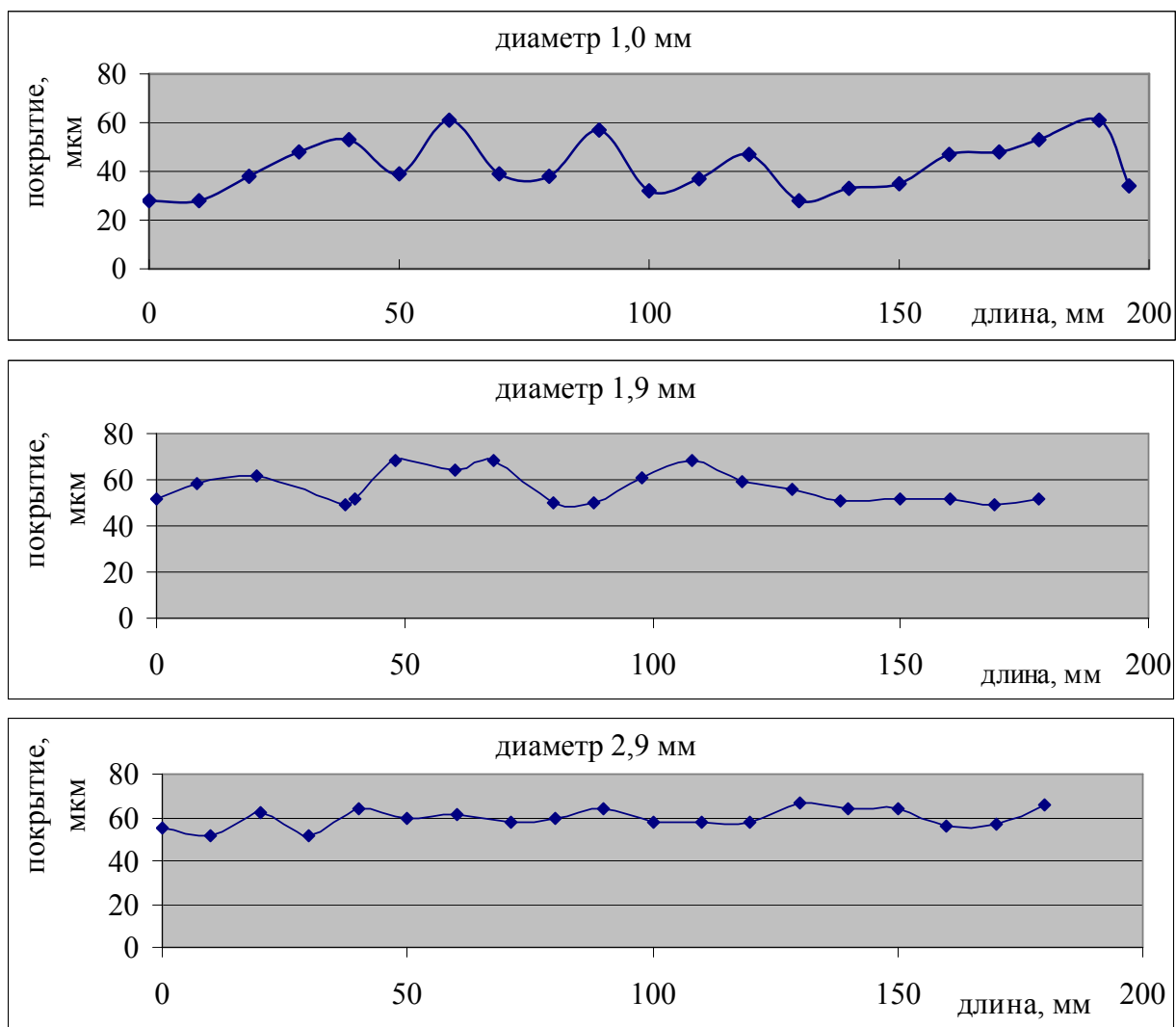


Рис. 2. Профили толщины покрытия по длине канала для различных его размеров

Наблюдаемый характер зависимости, очевидно, является следствием значительного сокращения объема (а соответственно, и площади покрываемой поверхности) реакционной зоны, с одной стороны, и с другой стороны следствием сильной зависимости скорости осаждения покрытия от скорости подачи реагента (рис. 3).

В ходе подготовки экспериментов по осаждению покрытия на всей дли-

не канала, с целью оценочных расчетов основных технологических параметров процесса (скорости подачи реагента и перемещения зоны осаждения), были изучены стационарные профили температуры зоны нагрева и соответствующие им профили распределения покрытия для различных температурных режимов (рис. 4).

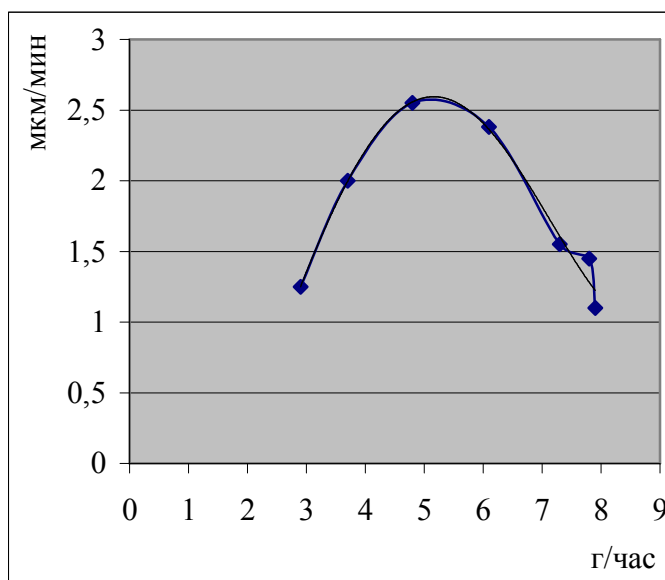


Рис. 3. Влияние скорости подачи реагента на скорость осаждения покрытия

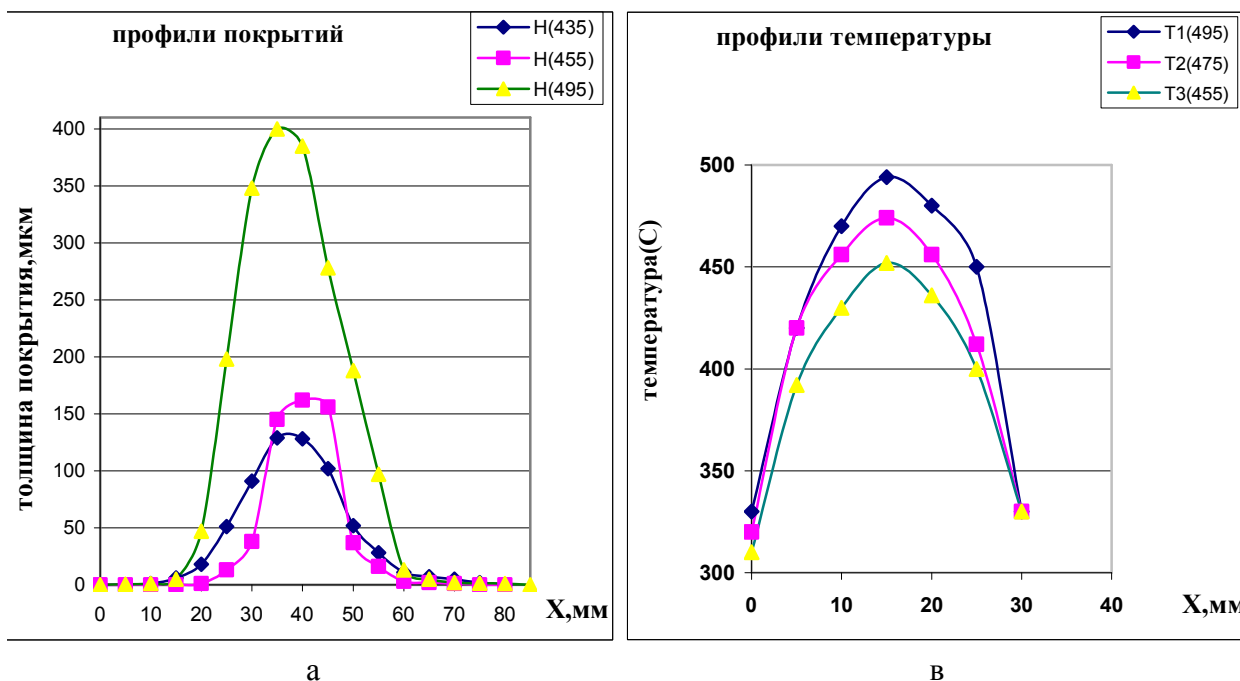


Рис. 4. Распределение толщины покрытия (а) и температуры (б) по длине стационарной зоны нагрева

В результате этих экспериментов установлено, что максимальная ско-

рость осаждения (14,8 мкм/мин) в исследованном диапазоне температур достигается при 495 °С. При этом, усредненная по длине зоны, скорость осаждения покрытия составляла – 6,4 мкм/мин. Для температур 455 °С и 435 °С максимумы скорости осаждения составили – 12,8 и 7,8 мкм/мин, а усредненные скорости осаждения – 4,3 и 2,7 мкм/мин, соответственно.

В экспериментах по изучению влияния скорости подачи реагента на скорость осаждения покрытий, изменяли в пределах 2 ÷ 8 г/час. Отклонение от задаваемого значения скорости подачи не превышало 30 %, при минимальной скорости подачи. При максимальной скорости подачи реагента отклонение не превышало 7 %.

Снижение скорости осаждения покрытий, наблюдаемое после достижения оптимальной скорости подачи реагента (рис. 3), происходит вследствие снижения температуры поверхности обрабатываемых каналов в зоне осаждения. Это, связано с тем, что с увеличением скорости подачи реагента при фиксированном подводе тепла в зону реакции, все большее его количество расходуется на нагрев и испарение реагента перед зоной реакции.

Полученные покрытия, как это видно на рис. 5, имели горизонтально-слоистую структуру. Такие структуры обладают наилучшей коррозионной и эрозионной стойкостью [9, 10]. Данные структуры возникают в результате колебаний давления продуктов распада над поверхностью пиролиза, а также температуры поверхности вследствие высокой эндотермичности реакции пиролиза. Механизмы возникновения таких структур хорошо описаны в работе авторов [11].

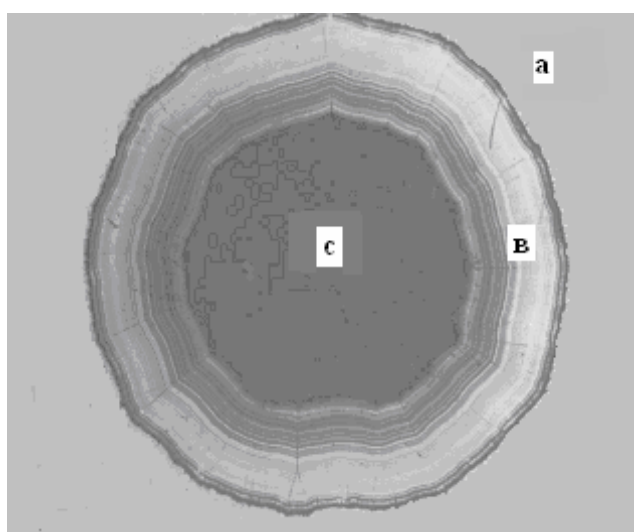


Рис. 5. Структура покрытия внутри канала диаметром 1 мм.  
(а – стенка капилляра; в – покрытие; с – полость внутри капилляра)

Такой характер протекания процесса осаждения позволяет получать покрытия, в которых сквозная пористость отсутствует, уже начиная с толщины 10 мкм. По данным некоторых исследователей отсутствие сквозной пористости возможно уже при толщине покрытия 3 – 5 мкм [12].

Измерения содержания углерода в покрытии проводившиеся на поперечном шлифе с помощью рентгеновского микроанализатора показали, что его среднее содержание по зоне анализа колебалось от 4 до 14 % (вес.).

Распределение микротвердости по толщине также производили на поперечном шлифе покрытия. Разброс значений микротвердости при этом достигал 10 – 20 %. По результатам измерений не выявлено заметного влияния температуры осаждения на микротвердость покрытия в диапазоне 430 – 500 °С. Однако, при увеличении температуры до 550 – 600 °С микротвердость покрытия возрастала до 2575 кг/мм<sup>2</sup>, что существенно выше микротвердости карбидов хрома, которая по литературным данным колеблется в диапазоне 1000 – 1882 кг/мм<sup>2</sup> [13]. Такое увеличение микротвердости покрытия возможно за счет внутренних напряжений, возникающих в растущем покрытии. Величина этих напряжений может достигать 200 кг/мм<sup>2</sup> [14].

При этом следует отметить, что повторное измерение микротвердости покрытий проведенное через полгода показало снижение микротвердости с 2027 – 2575 кг/мм<sup>2</sup> до 1236 – 1846 кг/мм<sup>2</sup>. В то же время, микротвердость покрытия на краю того же образца, где температура в процессе осаждения не превышала 450 °С, составляла 1236 – 1540 кг/мм<sup>2</sup> для обоих измерений.

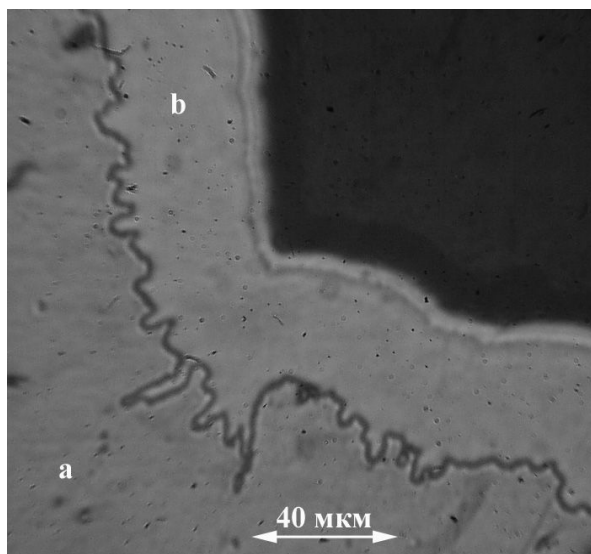


Рис. 6. Эффект сглаживания сильно развитой поверхности, а – стенка канала, б – покрытие.

Поверхность полученных покрытий была достаточно гладкой, кроме того, наблюдалось сглаживание шероховатости подложки в случаях сильно развитого ее рельефа. Это свойство хорошо иллюстрирует рис. 6.

Коэффициент использования исходного реагента достигал 85 %.

#### **Выводы:**

1. Предложенная методика получения покрытий позволяет с высокой скоростью наносить защитные покрытия на внутренние поверхности малого



(0,5 ÷ 1 мм) размера имеющие длину не менее 300 миллиметров, с эффективностью использования хромоорганической жидкости на уровне 85 %.

2. Процесс обладает «сглаживающим» эффектом в случае осаждения покрытия на поверхность с сильно развитым рельефом и микротрещинами.

3. Равномерность толщины покрытий по длине канала возрастает с увеличением точности дозирования реагента, особенно для малых сечений канала.

4. Для каждого режима осаждения существует оптимальная скорость подачи реагента, позволяющая достичь максимума скорости осаждения покрытия при наивысшей эффективности использования реагента.

**Список литературы:** 1. *В.А. Костенков, В.Н.Крашенинников* Эксплуатационные свойства пиролитических карбидохромовых покрытий. Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. – М.: Наука, 1986. – 256 с. 2. *В.А. Костенков, В.Н. Крашенинников, В.А. Качанов и др.* Оценка химической стойкости пиролитических карбидохромовых покрытий. // Применение металлоорганических покрытий и материалов: Тез. докл. 4-го Всесоюз. совещ. Горький, 1983. – М.: Наука, 1983. – С. 148. 3. *Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган, В.А. Горовой и др.* Износостойкость пиролитических хромовых покрытий при абразивном и гидроабразивном воздействиях. // Применение металлоорганических покрытий и материалов: Тез. докл. 4-го Всесоюз. совещ., Горький, 1983. – М.: Наука, 1983. – С. 150. 4. *А.Б. Димант, В.Н. Комиссаров, О.И.Севастьянов* Процесс и оборудование износостойкого газофазного хромирования. // Применение металлоорганических покрытий и материалов: Тез. докл. 4-го Всесоюз. совещ., Горький, 1983. – М.: Наука, 1983. – С. 191. 5. *Костенков В.А., Крашенинников В.Н., Щенников В.И. и др.* Влияние механических свойств металла подложки на формирование пиролитических хромовых покрытий. // ФХИОМ. – М.: 1979, № 2. – С.109 – 113. 6. *В.А.Пашкин, В.А. Гусев, В.Н. Крашенинников и др.* Влияние добавки дибензилового эфира на процесс осаждения пиролитических карбидохромовых покрытий и их свойства. // Применение металлоорганических покрытий и материалов: Тез. докл. 5-го Всесоюз. совещ., Горький, 1987. – М.: Наука, 1987. – С. 53. 7. *В.Н. Крашенинников, В.А. Костенков, А.С. Карпов и др.* Исследование технологических параметров осаждения пиролитического покрытия карбида хрома на внутреннюю поверхность стальных труб. // 3-е Всесоюз. совещ. по применению металлоорганических соединений для получения металлических и окисных покрытий: Тез. докл., Горький, 1980. – С. 117 – 119. 8. *В.Н. Крашенинников, В.А. Костенков, В.А. Гусев и др.* Технологические особенности получения пиролитических карбидохромовых покрытий на внутренней поверхности стальных труб // Применение металлоорганических покрытий и материалов: Тез. докл. 4-го Всесоюз. совещ. Горький, 1983. М.: Наука, 1983. – С. 64. 9. *Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган, В.А. Горовой и др.* Регулирование структуры пиролитических хромовых покрытий. // Применение металлоорганических покрытий и материалов: Тез. докл.5-го Всесоюз. совещ., Горький, 1987. М.: Наука, 1987. – С. 55. 10. *Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган, В.А. Горовой и др.* Исследование физико-механических свойств пиролитических хромовых покрытий. // Применение металлоорганических покрытий и материалов: Тез. докл.5-го Всесоюз. совещ., Горький, 1987. – М.: Наука, 1987. – С. 68. 11. *Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Горовой А.П. и др.* Парофазная технология получения защитных покрытий термораспадом металлоорганических соединений хрома. // Техника, экономика, информация. Сб. науч. трудов. – Сер. Технология. – М.: МИНИ, 1986.

– Вып. 1. – С. 3 – 12. **12.** *Костенков В.А.* Исследование процессов химического осаждения карбида хрома из паровой фазы бис-аренхроморганических соединений: Дис. ... канд. техн. наук: – Л.: Ленингр. Технологический ин-т, 1978. – 131 с. **13.** *Иванько А.А.* Твердость: [Справочник] / *А.А. Иванько.* – К.: Наукова думка, 1968. – 127 с. **14.** *Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган, В.А. Горовой и др.* Адгезионная прочность и остаточные напряжения пиролитических хромовых покрытий на конструкционных сталях. // Применение металлоорганических покрытий и материалов: Тез. докл. 4-го Всесоюз. совещ., Горький, 1983. – М.: Наука, 1983. – С. 151.

*Поступила в редколлегию 24.11.08.*