

ТЕХНИЧЕСКИЙ СЕРВИС В АПК

УДК 621.791.927.55

Н.Н. ЧУПЯТОВ

Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ $\text{Cr}(\text{CO})_6$ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Отражены результаты анализа термодинамической возможности протекания основных химических реакций термической диссоциации гексакарбонила хрома ($\text{Cr}(\text{CO})_6$) в CVD-процессе. Глубина превращений для каждой из химических реакций определялась изменением её изобарно-изотермического потенциала при заданной температуре. Результаты дают возможность прогнозировать химический состав и свойства покрытий, полученных в интервале температур от 300 до 1000°C. Установлено, что основная реакция, продуктом которой является выделение чистого хрома, термодинамически возможна при температуре процесса от 192°C, при этом глубина её протекания увеличивается с повышением температуры. Реакции, сопровождающиеся выделением веществ, обладающих высокой микротвёрдостью, наиболее интенсивно протекают в зоне низких температур: процесс образования Cr_3C_2 и Cr_2O_3 проходит активно при 200...350°C. С повышением температуры глубина протекания этих реакций резко снижается, следовательно, плёнки с высокими значениями поверхностной твёрдости могут быть получены лишь в указанном диапазоне. Полученная информация свидетельствует о возможности управлять химическим составом и механическими свойствами покрытий из газовой фазы за счёт изменения условий процесса диссоциации $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

Ключевые слова: хромовые покрытия, CVD-метод, металлизация, гексакарбонил хрома, карбид хрома, карбидохромовые покрытия.

Уровень конкуренции в сельскохозяйственной отрасли диктует жёсткие требования к качеству и стоимости применяемых в технологических процессах машин, что в свою очередь повышает требования к надёжности установленных на машинах узлов и агрегатов. Исходя из этого наиболее актуальным направлением для изучения и развития является область создания новейших энергоэффективных технологий модифицирования поверхностей высоконагруженных деталей. Применение упрочняющих технологий позволяет значительно снизить затраты при изготовлении деталей за счёт снижения доли использования дорогостоящих материалов и сокращения технологического цикла производства в целом [1].

Одним из наиболее перспективных направлений в области получения поверхностей с высокими эксплуатационными свойствами является развитие методов газовой металлизации (CVD), а именно карбонильных способов получения материалов на основе хрома.

Металлизация термическим разложением гексакарбонила хрома представляет собой сложный процесс, состоящий из широкой гаммы химических реакций. Данные реакции определяют содержание примесей в металле покрытия и в большей степени обуславливают физические и механические свойства получаемых материалов.

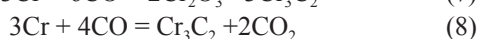
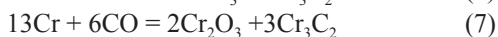
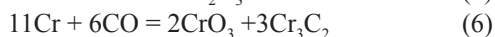
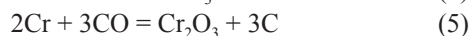
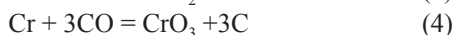
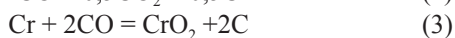
Изучение механизма протекания химических реакций в CVD-процессе позволит не только прогнозировать свойства формируемых покрытий, но и управлять ими за счёт изменения технологических режимов [2, 3].

Основные химические реакции, которые могут протекать в реакционной камере притермической диссоциацией $\text{Cr}(\text{CO})_6$, условно можно разделить на следующие 4 группы.

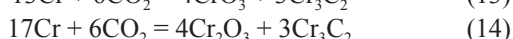
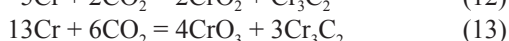
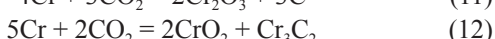
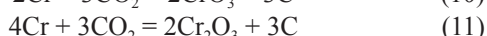
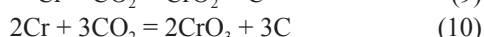
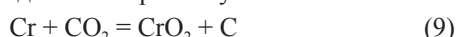
1. Основная реакция образования чистого хрома из карбонила



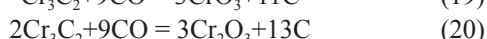
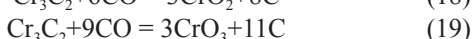
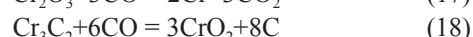
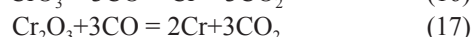
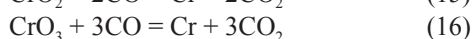
2. Реакции обратного взаимодействия хрома с угарным газом и окисление последнего до углекислого газа



3. Взаимодействие хрома с углекислым газом



4. Взаимодействие оксидов и карбидов хрома с CO



Часть представленных реакций формирует химический состав покрытий, как следствие, определяет их эксплуатационные свойства [4, 5].

Целью данной работы является изучение термодинамики процесса разложения гексакарбонила хрома с целью выявления глубины протекания каждой из возможных реакций в диапазоне температур 573...1273 К. Данный диапазон температур пред-

ставляет наибольший интерес с точки зрения технологического обеспечения процессов получения упрочняющих покрытий на деталях сельскохозяйственной техники.

Методика исследований

Термодинамическая возможность протекания химических реакций определялась изменением её энергии Гиббса ΔG_T^0 (изобарно-изотермического потенциала) при заданной температуре. Абсолютное значение ΔG_T^0 (при $\Delta G_T^0 < 0$) определяет, насколько изучаемая система отдалена от состояния равновесия: чем больше потеря ΔG_T^0 , тем выше глубина превращений [4, 5, 6, 7].

Для различных температур ΔG_T^0 определяли из следующей зависимости:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$$

При этом изменение энтальпии и энтропии находили согласно следующим выражениям (зависимость ΔH_0 и ΔS_0 от температуры не учитываем):

$$\Delta H_{298}^0 \text{х.р.} = \Delta H_{298}^0 \text{прод.} - \Delta H_{298}^0 \text{исх.}$$

$$\Delta S_{298}^0 = \sum S_{298}^0 \text{прод.} - \Delta S_{298}^0 \text{исх.}$$

Температура, при которой возможна реакция:

$$T = \frac{\Delta H_{298}^0}{\Delta S_{298}^0}.$$

Результаты исследований

В таблице сведены результаты термодинамического анализа всех представленных выше уравнений (1...20). Графики зависимости ΔG_T^0 от температуры ведения процесса представлены на рисунке.

Таблица

Результаты термодинамического анализа

Химическая реакция	ΔG^0 при различных температурах T, К				
	ΔG_{573}^0	ΔG_{673}^0	ΔG_{773}^0	ΔG_{973}^0	ΔG_{1273}^0
1 $\text{Cr(CO)}_6 = \text{Cr} + 6\text{CO}$	-97,00	-186,00	-276,00	-456,00	-725,00
2 $\text{CO} = 0,5\text{CO}_2 + 0,5\text{C}$	-36,08	-27,28	-18,48	-0,88	+25,50
3 $\text{Cr} + 2\text{CO} = \text{CrO}_2 + 2\text{C}$	Невозможна				
4 $\text{Cr} + 3\text{CO} = \text{CrO}_3 + 3\text{C}$	Невозможна при заданных температурах				
5 $2\text{Cr} + 3\text{CO} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$	-500,00	-445,60	-391,30	-282,70	-119,80
6 $11\text{Cr} + 6\text{CO} = 2\text{CrO}_3 + 3\text{Cr}_3\text{C}_2$	-32,70	+98,16			
7 $13\text{Cr} + 6\text{CO} = 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Cr}_3\text{C}_2$	-1135,00	-1002,00	-870,00	-604,00	-205,00
8 $3\text{Cr} + 4\text{CO} = \text{Cr}_3\text{C}_2 + 2\text{CO}_2$	-189,50	-146,00	-103,00	-16,00	+114,00

Химическая реакция		ΔG^0 при различных температурах Т, К				
		ΔG^0_{573}	ΔG^0_{673}	ΔG^0_{773}	ΔG^0_{973}	ΔG^0_{1273}
9	$\text{Cr} + \text{CO}_2 = \text{CrO}_2 + \text{C}$	Невозможна				
10	$2\text{Cr} + 3\text{CO}_2 = 2\text{CrO}_3 + 3\text{C}$	Невозможна				
11	$4\text{Cr} + 3\text{CO}_2 = 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$	-783,00	-728,00	-672,00	-560,00	-393,00
12	$5\text{Cr} + 2\text{CO}_2 = 2\text{CrO}_2 + \text{Cr}_3\text{C}_2$	Невозможна				
13	$13\text{Cr} + 6\text{CO}_2 = 4\text{CrO}_3 + 3\text{Cr}_3\text{C}_2$	Невозможна при заданных температурах				
14	$17\text{Cr} + 6\text{CO}_2 = 4\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Cr}_3\text{C}_2$	-1702,00	-1566,00	-1430,00	-1158,50	-751,00
15	$\text{CrO}_2 + 2\text{CO} = \text{Cr} + 2\text{CO}_2$	-423,00	-408,00	-394,00	-365,00	-322,00
16	$\text{CrO}_3 + 3\text{CO} = \text{Cr} + 3\text{CO}_2$	-267,90	-268,40	-268,90	-269,90	-271,40
17	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Cr} + 3\text{CO}_2$	Невозможна при заданных температурах				
18	$\text{Cr}_3\text{C}_2 + 6\text{CO} = 3\text{CrO}_2 + 8\text{C}$	Невозможна				
19	$\text{Cr}_3\text{C}_2 + 9\text{CO} = 3\text{CrO}_3 + 11\text{C}$	Невозможна при заданных температурах				
20	$2\text{Cr}_3\text{C}_2 + 9\text{CO} = 3\text{Cr}_2\text{O}_3 + 13\text{C}$	-1409,00	-1263,00	-1116,00	-823,00	-382,50

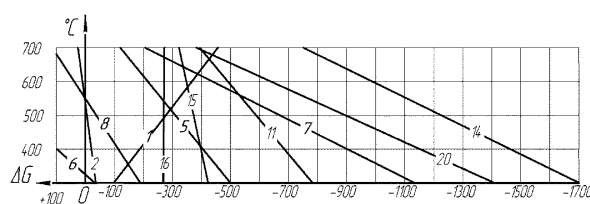


Рис. Графики зависимости ΔG^0 [кДж] от температуры ведения процесса металлизации

Оценивая полученные результаты, можно сделать следующие выводы.

1. Формирование хромовых покрытий, согласно реакции 1, начинается при температуре процесса от 192°C, при этом глубина протекания реакции увеличивается с повышением температуры.

2. Реакции 3, 4, 9, 10, 12, 13, 17, 18, 19 термодинамически невозможны, следовательно, они не будут влиять на состав получаемых покрытий.

3. Реакция 6 возможна при температуре процесса ниже 325°C, при более высоких температурах реакция термодинамически невозможна. В диапазоне температур 300...325°C реакция протекает с минимальной глубиной превращений, следовательно, её влияние на состав получаемых покрытий можно не учитывать.

4. Реакции 15, 16 не будут осуществляться в связи с отсутствием в реакционной камере оксидов CrO_2 и CrO_3 .

Процесс образования компонентов, обладающих высокой твёрдостью, таких, как Cr_3C_2 и Cr_2O_3 , наиболее интенсивно протекает в зоне низких температур. Глубина протекания реакций 5, 7, 8, 11, 14, 20 с ростом температуры монотонно снижается, что приведёт к снижению микротвёрдости получаемого покрытия.

Выводы

Полученные результаты дают возможность спрогнозировать химический состав и механические свойства покрытий, получаемых при различных условиях. Очевидно, что плёнки с высокими значениями микротвёрдости могут быть получены в интервале температур от 200 до 350°C. С повышением температуры ожидается резкое снижение значения микротвёрдости.

Относительно невысокие температуры свидетельствуют о низких энергозатратах при реализации технологического процесса, что позволит сократить себестоимость поверхностного упрочнения по отношению к классическим способам термической и химикотермической обработки.

Исходя из сказанного выше большой интерес представляет практическая работа в области изучения свойств карбидохромовых покрытий, полученных термическим разложением гексакарбонила хрома, с целью создания новых технологических процессов поверхностного упрочнения и их внедрения в промышленное производство [8, 9, 10, 11, 12].

Библиографический список

1. Стратегия машинно-технологической модернизации сельского хозяйства России на период до 2020 года / Ю.Ф. Лачугаи др. М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2009. 80 с.
2. Ерохин М.Н. Инженерные методы оценки и контроля надежности сельскохозяйственной техники / М.Н. Ерохин, Р.С. Судаков. М.: Изд-во МСХА, 1991. 68 с.
3. Козырев В.В. Металлоорганические соединения в машиностроении и ремонтном производстве. Монография. Тверь: Издательство Студия-С, 2003. 160 с.
4. Сыркин В.Г. Газофазная металлизация через карбонилы. М.: Металлургия, 1985. 248 с.
5. Kodas T.T., Hampden-Smith M.J. The chemistry of Metal CVD. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo.: VCH. 1994.
6. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: Справочник / Под ред. проф. Р.А. Лидина. 2-е изд., перераб. и доп. М.: «Дрофа», 2006. С. 440.
7. Химическая энциклопедия: В 5 т. Т. 2. Даффа-Меди / Редкол.: И.Л. Кнунянц (гл. ред.) и др. М.: Сов. энцикл., 1990. 671 с.: ил.
8. Projekt: Abscheidung neuartiger Hartstoffschichtsysteme durch Zersetzung von metallorganischen Verbindungen. 13N5791. BMFT. (BRD). 1990-1993. K. Keller. F. Koch, B.I. Petrov, G.V. Almazov // Bericht. 1993. 48s. VST. Schopfheim.
9. Грибов Б.Г., Домрачев Г.А., Жук Б.В. и др. Осаждение плёнок и покрытий разложением металлоорганических соединений. М.: Наука, 1982. 322 с.
10. Ерохин М.Н., Казанцев С.П. Диффузионные покрытия в ремонтном производстве. М.: ФГОУ ВПО МГАУ им. В.П. Горячкина, 2006. 124 с.
11. Ерохин М.Н. Принципы повышения надежности и эффективности эксплуатации сельскохозяйственной техники (на примере картофелеуборочных комбайнов): автореферат дис. докт. техн. наук / М.Н. Ерохин. М.: Изд-во МГАУ, 1994. 76 с.
12. Ерохин М.Н., Казанцев С.П., Чупятов Н.Н. Способы модифицирования поверхностей трения деталей машин: Монография. М.: ФГБОУ ВПО МГАУ, 2014. 140 с.

Чупятов Николай Николаевич – кандидат технических наук, докторант РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева; 172383, Тверская обл., г. Ржев, ул. Краностроителей, д. 19, кв. 38; тел.: 8-915-721-40-71; e-mail: nikolaj-ch@mail.ru.

Статья поступила 06.10.2015

PREDICTION OF CHEMICAL COMPOSITION AND PROPERTIES OF COATINGS OBTAINED BY THERMAL DECOMPOSITION OF $\text{Cr}(\text{CO})_6$ IN GAS PHASE

N.N. CHUPYATOV

Russian State Agrarian University – Moscow Agricultural Academy named after K.A. Timiryazev

The paper reflects the results of a thermodynamic analysis of the possibility of main chemical reactions of thermal dissociation of chromium hexacarbonyl ($\text{Cr}(\text{CO})_6$) in the CVD-process. The once-through conversion for both chemical reactions has been determined by a change in its isobaric-isothermal potential at a predetermined temperature. The results received make it possible to predict the chemical composition and properties of the coatings obtained in the temperature range from 300 to 1000°C. It has been established that the main reaction resulting in the separation of pure chromium is thermodynamically possible at a process temperature of 192°C, its once-through conversion increasing with temperature. The reactions accompanied by the production of substances with high microhardness values are most intensive in the area of low temperatures: the formation of Cr_3C_2 and Cr_2O_3 is active at 200..350°C. With temperature increasing, the once-through conversion of these reactions is sharply reduced; therefore the film with high surface hardness can be obtained only in the specified range. The data obtained confirm a possibility to control the chemical composition and mechanical properties of the coatings from the gas phase by changing the conditions of the $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dissociation process.

Key words: chrome coatings, CVD-method, metal coating, chromium hexacarbonyl, chromium carbide, chromium carbide coatings.

References

1. Lidin R.A., Andreyeva L.L., Molochko V.A. Konstanty neorganicheskikh veshchestv: Spravochnik (The constants of inorganic substances: Reference book) / Edited by prof. R.A. Lidin. 2nd Ed., ext. and rev. M.: «Drofa», 2006. 440 p.
2. Syrkin V.G. Gazofaznaya metallizatsiya cherez karbonily. (Gas-phase metal coating through carbonyls). M.: Metallurgiya, 1985. 248 p.
3. Razuvayev G.A., Gribov B.G., Domrachev G.A. and others. Metalloorganicheskie soedineniya v elektronike (Organometallic compounds in electronics). M.: Nauka, 1972. 479 p.
4. Erokhin M.N., Kazantsev S.P., Chupyatov N.N. Primenenie karbonil'nogo khroma dlya polucheniya uprochnyayushchikh pokrytiy na detalyakh sel'sko-khozyaystvennoy tekhniki (The use of carbonyl chromium for making hardening coatings on farm machinery parts) // Proceedings of the International scientific-practical conference «Modern problems of the development of new machinery, technologies, organization of technical service in agriculture». Minsk: BSATU, 2014. Part 1. Ph. 275–278.
5. Erokhin M.N., Kazantsev S.P., Chupyatov N.N. Spособы modifitsirovaniya poverkhnostey treniya detaley mashin: Monografiya. (Methods of modifying friction surfaces of machine parts: Monograph). M.: MSAU, 2014. 140 p.
6. Kozyrev V.V. Metalloorganicheskie soedineniya v mashinostroenii i remontnom proizvodstve. Monografiya. (Organometallic compounds in engineering and repair production. Monograph). Tver: Studiya-C, 2003. 160 p.
7. Gribov B.G., Domrachev G.A., Zhuk B.V. and others. Osazhdenie plenok i pokrytiy razlozheniem metalloorganicheskikh soedineniy. (Deposition of films and coatings with decomposition of organometallic compounds). M.: Nauka, 1982. 322 p.
8. Strategiya mashinno-tekhnologicheskoy modernizatsii sel'skogo khozyaystva Rossii na period do 2020 goda (The strategy of technical and technological modernization of Russian agriculture for the period of up to 2020) / Yu.F. Lachuga and others. M.: FSSI «Rosinformagrotekh», 2009. 80 p.
9. Erokhin M.N., Kazantsev S.P. Diffuzionnye pokrytiya v remontnom proizvodstve (Diffusion coating in repair production). M.: FSEE HPE MSAU named after V.P. Goryachkin, 2006. 124 p.
10. Khimicheskaya entsiklopediya: V. 5 t. T. 2. Daffa-Medi (Chemical Encyclopedia: In 5 volumes. V. 2. Daffa-Medi) / Editorial board: I.L. Knunyants (Ch. Ed.), and others. M.: Sov. encyc., 1990. 671 p.: ill.

Nikolai N. Chupyatov – PhD (Eng), PhD student (Higher Doctorate), Russian State Agrarian University – Moscow Agricultural Academy named after K.A. Timiryazev; 172383, Tver obl., Rzhev, Krasnoustroiteley ul., 19, apt. 38; tel.: 8-915-721-40-71; e-mail: nikolaj-ch@mail.ru.

Received 6 October 2015

УДК 621.43.044.6

В.П. КОВАЛЕНКО, Е.А. УЛЮКИНА, М.А. ЛИПАЕВА

Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева

ОЧИСТКА НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ВОД НА ОБЪЕКТАХ НЕФТЕПРОДУКТООБЕСПЕЧЕНИЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Для эффективной очистки нефтесодержащих вод следует применять комбинированные методы очистки: например, динамический бак-отстойник и жидкостной фильтр. В качестве динамического гравитационного очистителя предложено использовать тонкослойный пластинчатый бак-отстойник, были определены оптимальные конструктивные параметры этого устройства: длина пластин, их форма, угол их наклона и зазор (расстояние между соседними пластинами). Установлено, что наибольшая эффективность очистки многофазной от твердых частиц в динамическом баке-отстойнике достигается при угле наклона пластин, равном 45°, оптимальная величина зазора между пластинами – 5 мм. Для достижения установленных норм предельно допустимого содержания в воде нефтепродукта требуется применение дополнительных устройств, в качестве таких устройств могут использоваться жидкостные фильтры – углеводородные линзы, расположенные на водяной подушке. Их основной недостаток – вторичное эмуль-