

ТЕХНИЧЕСКИЙ СЕРВИС В АПК

УДК 621.791.927.55

ЕРОХИН МИХАИЛ НИКИТЬЕВИЧ, докт. техн. наук, академик РАН, профессор¹

ЧУПЯТОВ НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ, канд. техн. наук, доцент²

E-mail: nikolaj-ch@mail.ru

¹ Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева, ул. Тимирязевская, 55, Москва, 127550, Российская Федерация

² Тверской государственный технический университет, набережная Афанасия Никитина, 22, г. Тверь, 170026, Российская Федерация

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЧНОСТИ СЦЕПЛЕНИЯ КАРБИДОСОДЕРЖАЩЕГО ХРОМОВОГО CVD-ПОКРЫТИЯ С ПОДЛОЖКОЙ ИЗ КАЧЕСТВЕННОЙ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

В работе отражены результаты исследования сцепляемости покрытий, полученных методом химического парофазного разложения $\text{Cr}(\text{CO})_6$, с подложкой изготовленной из стали 15Х ГОСТ 4543-71. Качество сцепления покрытий с подложкой оценивалось визуально (по наличию дефектов на границе раздела покрытие-подложка). Исследовали границы раздела с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 3D FEG производства компании FEI. Установили, что наименьшее количество дефектов на границе раздела покрытие-подложка наблюдается при следующих технологических режимах: температура подложки – 400 градусов Цельсия; температура металлоорганического соединения – 40 градусов Цельсия. Выявили, что влияние технологических режимов на прочность сцепления наблюдается при формировании первых 5...10 нм покрытия (адгезионного подслоя), изменение температуры подложки при дальнейшем наращивании плёнки не оказывает влияния на прочность сцепления. На основании результатов исследования предложили способ получения покрытий с высокими показателями микротвёрдости, включающий в себя 2 этапа: 1 – формирование адгезионного хромового подслоя толщиной 10 нм при температуре подложки 400 градусов Цельсия; 2 – формирование основного высокопрочного покрытия на основе карбидов хрома при температуре 200...300 градусов Цельсия.

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

Высоких эксплуатационных свойств восстановленных и упрочнённых с применением CVD-процессов деталей можно достигнуть лишь при условии обеспечения надлежащего качества получаемых из газовой фазы покрытий. При этом основными показателями качества являются микротвёрдость, шероховатость поверхности и прочность сцепления покрытия с подложкой. В работах ряда авторов [1...9] установлено, что CVD-процессы позволяют получить широкую гамму карбидосодержащих хромовых покрытий термическим разложением гексакарбонила хрома, при этом данные

покрытия будут полностью соответствовать предъявляемым требованиям по микротвёрдости и шероховатости. Однако на сегодняшний день нет достаточного количества опубликованной информации о зависимости прочности сцепления покрытий с подложкой от технологических режимов металлизации. Отсутствие этих данных не позволяет создать комплексную технологию восстановления и упрочнения прецизионных деталей гидравлических систем сельскохозяйственной техники с применением карбидосодержащих покрытий, полученных термическим разложением $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Следовательно

но, большой практический интерес представляет изучение прочности сцепления CVD-покрытий с поверхностью подложки в зависимости от основных технологических режимов металлизации (температуры подложки и температуры разогрева МОС).

Цель исследований. Представленная работа направлена на исследование сцепляемости карбидосодержащих покрытий на основе хрома с подложкой, изготовленной из стали 15Х ГОСТ 4543-71, при различных режимах металлизации, с целью выявления оптимальных параметров технологического процесса для их дальнейшего, более глубокого изучения.

Методика исследований. В качестве металлоорганического соединения (МОС) для CVD-процесса использовали гексакарбонил хрома $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Для определения прочности сцепления покрытий с подложкой на образцы (рис. 1) наносили покрытия при различных значениях температуры разогрева МОС (40, 65 и 90°C) и температуре подложки (образца) 250, 300, 350, 400, 500, 600 °С. Давление в камере поддерживалось в пределах 10...20 Па.

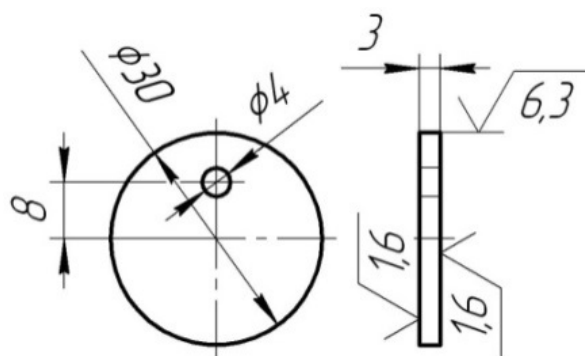


Рис. 1. Образцы для определения прочности сцепления покрытия с подложкой

Качество сцепления покрытий с подложкой оценивалось визуально (по наличию дефектов на границе раздела покрытие-подложка). Исследование границы раздела производилось с помощью двулучевой системы (small dual beam, FIB/SEM) в растровом электронном микроскопе Quanta 3D FEG производства компании FEI. При помощи фокусированного ионного пучка (Ga^+) с энергией 30 кэВ на образцах были изготовлены поперечные сечения размером 15x10x10 мкм. Для защиты поверхности в области реза на образец предварительно наносили платиновое покрытие толщиной около 1 мкм. Данная работа производилась в ООО «Системы микрокопии и анализа» г. Москвы.

Результаты исследований. На основании анализа образцов установлено, что на начальной стадии формирования покрытия (начиная с процесса

образования зародышей) оптимальное сцепление с подложкой наблюдается при проведении процесса в области высоких температур (выше 400°C). При низких температурах процесса (250...300°C) часто встречаются дефекты сцепления на границе раздела покрытия и подложки, которые характеризуются отсутствием между ними контакта в определённых областях.

Повышение температуры выше 250°C на начальном этапе металлизации приводит к снижению числа указанных дефектов, которые полностью исчезают при 400°C. При дальнейшем повышении температуры до 600°C изменений в качестве сцепления покрытия с подложкой не выявлено.

На рисунке 2 представлен внешний вид срезов покрытий, полученных при различных температурах подложки и постоянной температуре подогрева МОС, равной 40°C.

Следует отметить, что изменение температуры подложки оказывает влияние на прочность сцепления лишь на начальной стадии формирования покрытия (выращивание первых 5...10 нм покрытия). Влияния изменения температуры подложки на прочность сцепления в стадии последующего формирования плёнки выявлено не было.

Значительное влияние на прочность сцепления покрытия с подложкой оказывает и температура разогрева МОС. При увеличении температуры МОС происходит резкое повышение скорости подачи его паров в реакционную камеру, что оказывает негативное влияние на обеспечение начальных стадий взаимодействия паров реагента и поверхности подложки.

При увеличении температуры МОС с 40 до 65°C рассмотренные выше дефекты сцепления вновь начинают проявляться и при температуре подложки 400°C (рис. 3). Дальнейшее увеличение температуры МОС приводит к росту количества рассматриваемых дефектов.

Снижение адгезионной прочности при увеличении температуры МОС происходит также по следующей причине: в результате увеличения температуры и, как следствие, скорости подачи паров МОС в камеру возрастает давление. Это приводит к разогреву газа вокруг подложки и началу процесса диссоциации $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в объёме камеры. При этом в объёме камеры начинает образовываться хромовый порошок, который попадает на подложку и загрязняет её. Данный факт был установлен и опубликован [10].

Выводы

1. Оптимальными технологическими режимами на начальной стадии формирования покрытий являются температура подложки – 400°C; температура МОС – 40°C.

2. При необходимости получения разложившимся $\text{Cr}(\text{CO})_6$ функциональных износостойких покрытий, со значениями микротвёрдости выше 12 ГПа,

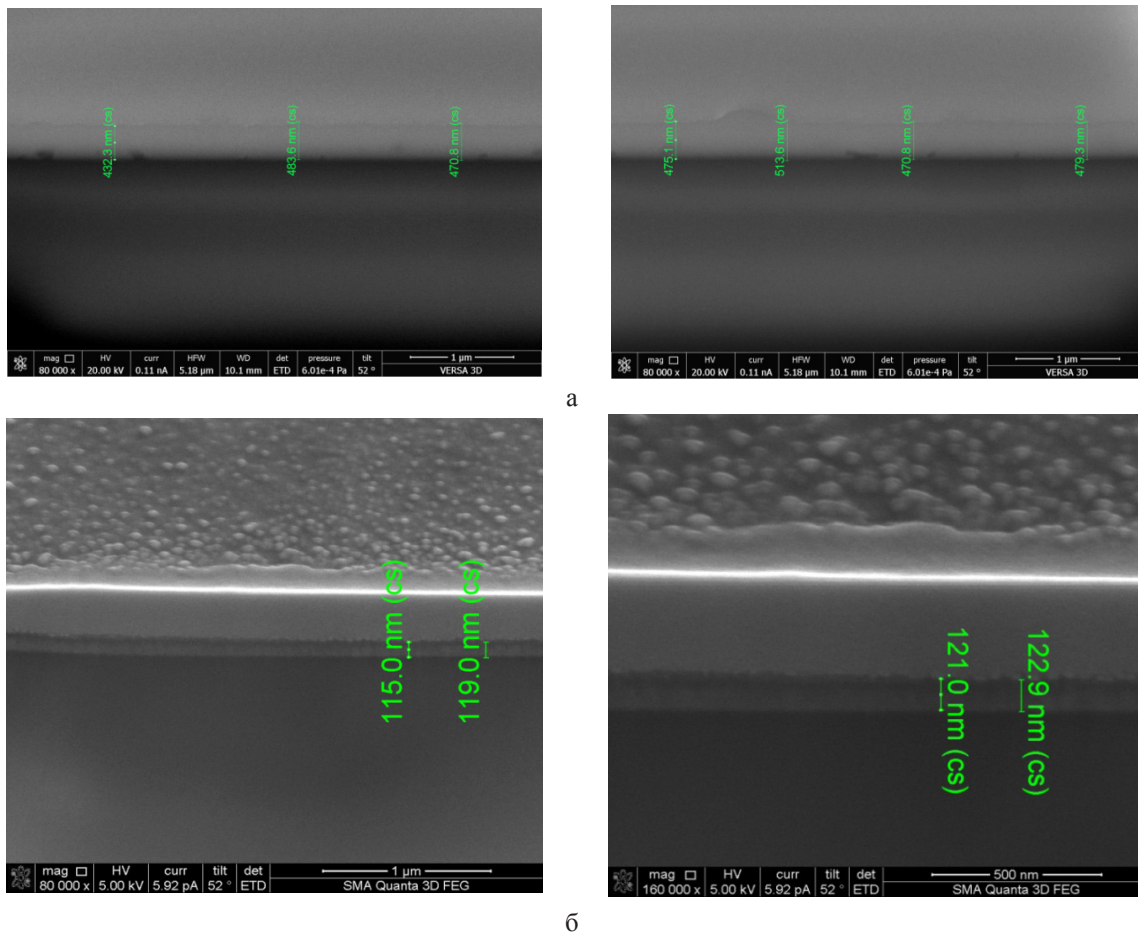


Рис. 2. Внешний вид покрытий, полученных разложением $\text{Cr}(\text{CO})_6$:
 а) температура подложки – 250°C, температура – МОС 40°C;
 б) температура подложки – 400°C, температура – МОС 40°C

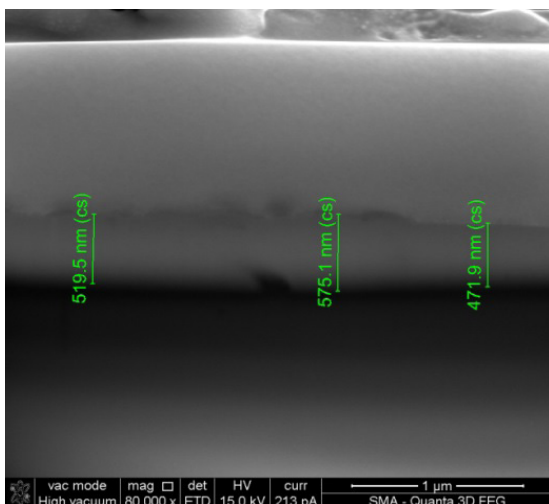


Рис. 3. Внешний вид покрытия, полученного разложением $\text{Cr}(\text{CO})_6$,
 Температура подложки – 400°C,
 температура МОС – 65°C

металлизацию необходимо вести в области низких температур, т.к. с повышением температуры подложки микротвёрдость покрытия снижается [1, 5, 10]. Следовательно покрытия такого плана необходимо получить в два этапа. Первый этап – формирование хромового адгезионного подслоя толщиной 10 нм при температуре подложки 400°C. Второй этап – формирование основного износостойкого карбидохромового покрытия необходимой толщины при более низких температурах.

Библиографический список

1. Чупятов Н.Н. Прогнозирование химического состава и свойства покрытий, получаемых термическим разложением $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в газовой фазе // Вестник ФГБОУ ВПО «МГАУ имени В.П. Горячкина». № 5(69). 2015. С. 22–26.
2. Ерохин М.Н., Казанцев С.П., Чупятов Н.Н. Способы модифицирования поверхностей трения деталей машин: Монография. М.: ФГБОУ ВПО МГАУ, 2014. 140 с.

3. Разуваев Г.А., Грибов Б.Г., Домрачев Г.А. и др. Металлоорганические соединения в электронике. М.: Наука, 1972. 479 с.

4. Грибов Б.Г., Домрачев Г.А., Жук Б.В. и др. Осаждение плёнок и покрытий разложением металлоорганических соединений. М.: Наука, 1982. 322 с.

5. Козырев В.В. Металлоорганические соединения в машиностроении и ремонтном производстве: Монография. Тверь: Издательство Студия-С, 2003. 160 с.

6. Hugh O. Pierson. Handbook of Chemical Vapor Deposition, 1999.

7. Сыркин В.Г. Газофазная металлизация через карбонилы. М.: Металлургия, 1985. 248 с.

8. Ерохин М.Н., Казанцев С.П., Чупятов Н.Н. Применение карбонильного хрома для получения упрочняющих покрытий на деталях сельскохозяйственной техники // Материалы Международной научно-практической конференции «Современные проблемы освоения новой техники, технологий, организации технического сервиса в АПК». Минск: БГАТУ, 2014. Ч. 1. С. 275–278.

9. Ерохин М.Н., Чупятов Н.Н. Повышение износостойкости прецизионных деталей гидравлических систем сельскохозяйственной техники // Сельскохозяйственные машины и технологии. № 3. 2014. С. 7–10.

10. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическая парофазная металлизация. М.: Наука, 2000. 496 с.

Статья поступила 15.02.2016

STUDYING THE STRENGTH OF CARBONIZED CHROME CVD-COATING BASED ON HIGH-QUALITY CARBON STEEL

MIKHAIL N. EROKHIN, DSc (Eng)

Academician of the Russian Academy of Science, Professor¹

NIKOLAI N. CHUPYATOV, PhD (Eng)²

E-mail: nikolaj-ch@mail.ru

¹ Russian State Agrarian University - Moscow Agricultural Academy named after K.A. Timiryazev, Timiryazevskaya str., 55, Moscow, 127550, Russian Federation

² Tver State Technical University, Afanasiya Nikitina emb., 22, Tver, 170026, Russian Federation

The paper considers the issues relating to the adhesion of CVD-coatings obtained by thermal decomposition of Cr(CO)₆, with a substrate made of steel 15X GOST 4543-71. The quality of coating adhesion to the substrate has been visually evaluated (by the presence of defects at the coating-substrate joint). The authors have examined the joint area using a scanning electron microscope Quanta 3D FEG manufactured by FEI company. It has been established that the smallest number of defects at the coating-substrate joint is observed under the following technological conditions: the substrate temperature of 400 degrees Celsius; the organometallic compound temperature of 400 degrees Celsius. It has been proved that the influence of the process conditions on the adhesion strength is observed during the formation of the first 5...10 nm of coating (adhesion underlayer), variations in the substrate temperature in subsequent film increasing has no effect on the adhesion strength. Basing on the studies the authors have suggested a method for producing coatings with high microhardness comprising 2 stages: 1 - forming an adhesive chromium underlayer with a thickness of 10 nm at the substrate temperature of 400 degrees Celsius; 2 - formation of the primary coating based on high chromium carbides at a temperature of 200...300 degrees Celsius.

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

References

1. Chupyatov N.N. Prognozirovanie khimicheskogo sostava i svoystva pokrytiy, poluchaemykh termicheskim razlozheniem Cr(CO)₆ v gazovoy faze [Prediction of chemical composition and proper-

ties of coatings produced by thermal decomposition of Cr (CO)₆ in the gas phase // Herald of Federal State Educational Establishment of Higher Professional Education - Moscow State Agroengineering University named after V.P. Goryachkin. № 5 (69). 2015. Pp. 22–26.

2. Erokhin M.N., Kazantsev S.P., Chupyatov N.N. Sposoby modifitsirovaniya poverkhnostey treniya detaley mashin: Monografiya [Methods of modifying the friction surfaces of machine parts: Monograph]. M.: FSBEI VPO MSAU, 2014. 140 p.
3. Razuvayev G.A., Gribov B.G., Domrachev G.A. et al. Metalloorganicheskie soedineniya v elektronike [Organometallic compounds in electronics]. M.: Nauka, 1972. 479 p.
4. Gribov B.G., Domrachev G.A., Zhuk B.V. et al. Osazhdenie plenok i pokrytiy razlozheniem metalloorganicheskikh soedineniy [Deposition of films and coatings decomposition of organometallic compounds]. M.: Nauka, 1982. 322 p.
5. Kozyrev V.V. Metalloorganicheskie soedineniya v mashinostroenii i remontnom proizvodstve: Monografiya. [Organometallic compounds in engineering and repair production: Monograph]. Tver: Studio C, 2003. 160 p.
6. Hugh O. Pierson. Handbook of Chemical Vapor Deposition, 1999.
7. Syrkin V.G. Gazofaznaya metallizatsiya cherez karbonily [Gas-phase metallisation through carbonyls]. M.: Metallurgiya [Metallurgy], 1985. 248 p.
8. Erokhin M.N., Kazantsev S.P., Chupyatov N.N. Primenenie karbonil'nogo khroma dlya polucheniya uprochnyayushchikh pokrytiy na detalyakh sel'skokhozyaystvennoy tekhniki [The use of chromium carbonyl for hardening coatings on agricultural machinery parts] // Proceedings of the International Scientific-Practical Conference "Modern problems of development of new techniques, technologies, organization of technical service in agriculture". Minsk, BSATU, 2014. Part 1. Pp. 275–278.
9. Erokhin M.N., Chupyatov N.N. Povyshenie iznosostoykosti pretsizionnykh detaley gidravlicheskikh sistem sel'skokhozyaystvennoy tekhniki [Increasing durability of precision components of farm machinery hydraulic systems] // Farm Machinery and Technologies. № 3. 2014. Pp. 7–10.
10. Syrkin V.G. CVD-metod. Khimicheskaya parofaznaya metallizatsiya. [CVD-method. Chemical vapor metallization]. M.: Nauka, 2000. 496 p.

Received on February 15, 2016

УДК 631.354

ДИДМАНИДЗЕ ОТАРИ НАЗИРОВИЧ, докт. техн. наук, профессор
член-корреспондент РАН, директор¹
E-mail: karev-79@mail.ru

ВАРНАКОВ ДМИТРИЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ, докт. техн. наук, доцент²
E-mail: varndm@mail.ru

ВАРНАКОВ ВАЛЕРИЙ ВАЛЕНТИНОВИЧ, докт. техн. наук, профессор
заведующий кафедрой²
E-mail: varnval@mail.ru

¹ Институт непрерывного профессионального и дополнительного образования
«Высшая школа управления АПК», ул. Тимирязевская, 49, Москва, 127550, Российская Федерация

² Ульяновский государственный университет, ул. Льва Толстого, 42, г. Ульяновск, 432017,
Российская Федерация

КОНЦЕПЦИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО СЕРВИСА ПО ФАКТИЧЕСКОМУ СОСТОЯНИЮ МАШИН НА ОСНОВЕ ОЦЕНКИ ИХ ПАРАМЕТРИЧЕСКОЙ НАДЕЖНОСТИ

Рассмотрели основные подходы по моделированию процесса технического сервиса по фактическому состоянию машин с целью оптимизации ремонтных воздействий и снижения издержек. Разработали способы оценки эффективности функционирования машин, которые позволяют определить количественные характеристики параметров их работы в процессе эксплуатации, а также рассчитать количество запас-