

УДК 621.9.015
DOI: 10.12727/17807

**В.Д. Александров, д.т.н.,
М.В. Морщиллов, к.т.н.**
(Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет
(МАДИ), 125319, г. Москва, Ленинградский проспект, 64)
E-mail: mvmorshchilov@gmail.com

Формирование износостойких покрытий на алюминиевых сплавах путем осаждения хрома из газофазных металлоорганических соединений

Рассмотрен способ получения покрытий методом химического осаждения из газовой фазы пиролизом металлоорганических соединений хрома на алюминиевый сплав АЛ9. Установлено, что пиролитические хромовые покрытия характеризуются высокой твердостью (до 16 000 МПа) и износостойкостью, вследствие аморфного строения, что позволяет использовать их для повышения износостойкости трущихся деталей.

Ключевые слова: пиролитическое хромовое покрытие; осаждение из газовой фазы бис-ареновых соединений хрома; твердость; износостойкость.

**V.D. Aleksandrov, d.en.s.,
M.V. Morshchilov, c.en.s.**
(Moscow Automobile & Road State Technical University (MADI),
64, Leningradsky Prospect, Moscow, 125319)

Formation of wear resistant coatings on aluminum alloys by chromium deposition from gas-phase organometallic compounds

The method of coatings producing by chemical vapor deposition from gas phase by pyrolysis of organometallic compounds of chromium on the aluminum alloy AL9 is described. For the research the "Barhos" liquid with bis-arene chromium organic compounds, containing bis-ethylbenzene chromium (322 °C boiling point, decomposition temperature of the metal is 330 °C), was selected. The chromium content in the liquid is not less than 16%. The deposition process depends on the gas-phase chromium: substrate temperature, reactor pressure, evaporator temperature, process duration. The deposition temperature (substrate temperature) is one of the major factors in the formation of coatings. It is determined, that the pyrolytic chromium coatings are characterized by high hardness (up to 16000 MPa) and wear resistance due to the amorphous structure, which allows them to improve the wear resistance of rubbing parts.

Keywords: pyrolytic chromium coating; vapor deposition bis-arene chromium compounds; hardness; wear resistance.

Современное развитие машиностроения требует экономии промышленных ресурсов и улучшения качества на основе создания и внедрения в производство принципиально новых технологий и материалов. Повышение качества, надежности, экономичности машин, инструмента и оборудования, снижение их удельной материалоемкости и энергопотребления достигаются, прежде всего, применением материалов и прогрессивных упрочняю-

щих технологий, позволяющих повысить прочность и износостойкость.

Большое значение для снижения удельной материалоемкости изделий имеет замена черных металлов более легкими цветными, в частности, алюминием и его сплавами.

Алюминиевые сплавы имеют ряд ценных эксплуатационных характеристик: малую плотность, высокие прочностные свойства, хорошую обрабатываемость, относительно

низкую стоимость и поэтому находят все более широкое применение в промышленности. Целесообразность нанесения металлических покрытий на легкие сплавы диктуется необходимостью придания им поверхностной твердости, износостойкости, создания специальных свойств, а также улучшения декоративного вида поверхности.

Упрочнение поверхности деталей из алюминиевых сплавов путем нанесения гальванических покрытий из хрома, никеля, фосфора и других элементов широко используется в авиационной промышленности, текстильной, автомобильной, в частности для цилиндров различных типов двигателей [1].

В настоящее время разработаны новые способы получения износостойких покрытий из газовой фазы. Наиболее подробно описаны способы получения покрытий осаждением на алюминий хрома, никеля, железа, молибдена, кобальта и их карбидов в работах [2–4].

Одним из наиболее перспективных методов поверхностного упрочнения алюминиевых сплавов является метод осаждения хромовых конденсатов из газовой фазы в вакууме путем пиролиза металлоорганических соединений (МОС) хрома. При этом получаем покрытия высокого качества, по сравнению с гальваническими, с более высокой твердостью и износостойкостью. Теоретические основы процессов осаждения из газовой фазы МОС и области их применения рассмотрены в работах [2–4].

Для получения покрытий из паровой фазы широко применяются бис-ареновые соединения хрома в нейтральной и окисленных формах, карбонил хрома, аренакарбонильные соединения и другие соединения хрома. Наиболее качественные покрытия были получены при разложении бис-ареновых соединений хрома и их галоидопроизводных [3].

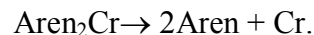
Процесс получения покрытий методом химического осаждения из газовой фазы пиролизом металлоорганических соединений хрома состоит в основном из следующих последовательных стадий [2]:

- 1) испарение исходного химического соединения и перенос паров к нагретой поверхности детали (подложке);
- 2) термические реакции в газовой фазе и на подложке с образованием покрытия;
- 3) взаимодействие покрытия с продуктами распада;
- 4) удаление продуктов реакции.

При использовании МОС в процессах химического осаждения из паровой (газовой)

фазы возможно получение как металлов, в том числе особо чистых, так и оксидов, карбидов, нитридов [5].

Для получения, как чистого хрома, так и композитных покрытий на основе карбидов хрома наиболее характерно использование метода термического разложения (пиролиза) МОС хрома. Термораспад бис-ареновых соединений хрома протекает по общей реакции [4]



Основной особенностью реакции термораспада бис-ареновых соединений хрома является гомеоплярная диссоциация связей без расщепления электронных пар, участвующих в связи.

В работе [6] была произведена оценка процесса термического распада МОС по различным направлениям и образования различных веществ (металлов, карбидов, оксидов) путем анализа зависимости изменения изобарного потенциала. Термодинамический анализ бис-ареновых соединений хрома в газовой фазе показал возможность получения, как покрытий карбида хрома, так и покрытий хрома с присутствием углерода. Экспериментальное подтверждение термодинамических расчетов было осуществлено в работах [4 – 7].

В работах [4 – 8] отмечается, что при термическом разложении бис-ареновых соединений хрома структура осадка характеризуется слоистостью (слои параллельны поверхности подложки). Согласно данным [3] причиной слоистой структуры служит периодическое изменение температуры поверхности покрываемого изделия и неполное термическое разложение соединения. В работе [8] определяющим фактором слоистости считается режим выделения и удаления легколетучих продуктов распада и соотношение между этими процессами.

Для проведения исследований в качестве сырья МОС была выбрана выпускаемая отечественной промышленностью бис-аренхроморганическая жидкость «Бархос» (ТУ 6–01–1149–78), в составе которой преимущественно содержится бис-этилбензолхром (температура кипения 322 °С, температура разложения до металла 330 °С). Она представляет собой однородную маслянистую жидкость темно-коричневого цвета, без осадка. Суммарное содержание хромоорганических соединений соответствует 92 %, органических примесей 8 %. Содержание хрома в жидкости составляет не менее 16 %.

Процесс осаждения газовой фазы хрома за-

висит от следующих технологических факторов [2]: температуры подложки, давления в реакторе, температуры испарителя, продолжительности процесса. Температура осаждения (температура подложки) является одним из основных факторов формирования покрытий. Получить покрытие из чистого хрома при использовании «Бархос» не удастся, так как основной примесью в ней является углерод.

Для проведения исследований и выбора оптимальных режимов была использована экспериментальная установка [9].

Процесс нанесения покрытий осуществлялся в следующем порядке. С предварительно обработанной поверхностью образцы или детали из алюминиевых сплавов помещались на подложку в реакционной камере, где затем создавался вакуум с остаточным давлением 13...65 Па. После этого нагревали ТВЧ стальную подложку, которая за счет контактного теплообмена разогревала алюминиевые образцы до заданной температуры.

После выхода на режим осаждения по всем контролируемым параметрам осуществлялась подача МОС. Образовавшиеся пары МОС совместно с аргоном поступали в реакционную камеру, где они разлагаются с образованием паров хрома, который осаждающийся на поверхности образца, образует покрытие.

Расход МОС определялся опытным путем и составлял 1,0 мл/мин (через каждые 30 с – 0,5 мл) и был принят постоянным на протяжении всех дальнейших экспериментов. Температура на образце варьировалась от 300 до 500 °С, давление в камере – от 520 до 1040 Па, температура на испарителе – от 160 до 280 °С и продолжительность процесса менялась от 10 до 70 мин.

Исследование строения покрытий проводилось на базе металлографического микроскопа НЕОРНОТ-21. Анализ покрытий хрома на силумине АЛ9 показал, что, во-первых, независимо от режимов осаждения все покрытия имеют слоистую структуру. Причем чередование широких белых слоев в поле микроскопа с черными прослойками происходит в зависимости от режимов осаждения. Наилучшее сочетание темных и светлых полос и наибольшая толщина покрытия (порядка 40 мкм) наблюдается, когда осаждение ведется при 450 °С и при давлении в реакционной камере 650 Па (рис. 1).

Качественный фазовый рентгеноструктурный анализ, проведенный на дифрактометре «ДРОН-2», не выявил кристаллического строения, т.е. получаемые покрытия рентгено-

аморфны, типа металлических стекол.

Покрытия пиролитического хрома обладают высокой твердостью. В отличие от покрытий из напыленного в вакууме хрома на них, например, не остается следа после механического воздействия стальной иглы и они режут стекло подобно стеклорезу. Исследования микротвердости хромовых покрытий, проводимые на микротвердомере «ПМТ-3», показывают ее зависимость от условий проведения процесса осаждения. Технологические факторы, указанные выше, позволяют ее варьировать в широком диапазоне от 7000 до 16 000 МПа.



Рис. 1. Микроструктура слоев (×500) пиролитического хромового покрытия на сплаве АЛ9, полученных при осаждении из газовой фазы по режиму: $T_{\text{подл}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{исп}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$; $P = 650 \text{ Па}$; $\tau = 30 \text{ мин}$

Природа аномально высокой твердости газофазных хромовых покрытий (ГХП), вероятно, объясняется следующими причинами: структурой типа металлического стекла; высокими внутренними напряжениями, возникающими в процессе формирования покрытия; пересыщенностью аморфного твердого раствора углеродом; наличием карбидов типа Cr_{23}C_6 и Cr_7C_3 из-за избыточного количества углерода (до 12 %).

Твердость покрытия почти не меняется по толщине слоя (рис. 2). Наиболее сильно на величину микротвердости влияет температура подложки (осаждения), которая ответственна за реализацию пиролиза МОС хрома и последующее разложение углеводородов. Однако и другие параметры плюс их совместное влияние, выраженное взаимодействиями, позволяют изменять микротвердость весьма в широких пределах. Так, например, при температуре осаждения 450 °С, давлении в реакционной камере 650 Па, температуре в испарителе 200 °С и продолжительности осаждения 30 мин микротвердость достигает 16 000 МПа (рис. 2, кривая 2), а при температуре осаждения 350 °С составляет 11 000 МПа (рис. 2, кривая 1).

Нагрев алюминиевых сплавов до 450 °С

при осаждении хрома из газовой фазы при разложении МОС может привести к тому, что упрочнение сплава от термообработки (закалка и старение) снизится за счет отжига во время нанесения покрытия. Поэтому поверхностно упрочненные образцы по оптимальному режиму дополнительно подвергались отжигу при 535 °С в течение 4 ч (это температура закалки сплава АЛ9).

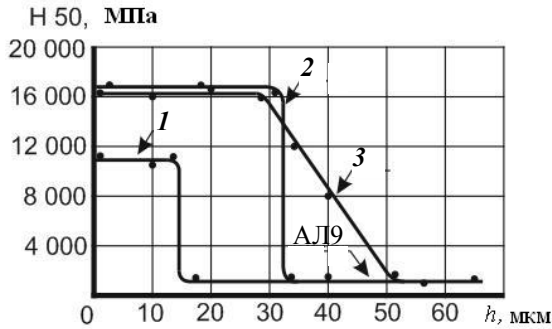


Рис. 2. Распределение микротвердости по толщине пиролитического хромового покрытия:

1 – $T_{\text{подл}} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{исп}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$; $P = 650 \text{ Па}$; $\tau = 30 \text{ мин}$;
 2 – $T_{\text{подл}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{исп}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$; $P = 650 \text{ Па}$; $\tau = 30 \text{ мин}$;
 3 – $T_{\text{подл}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{исп}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$; $P = 650 \text{ Па}$; $\tau = 30 \text{ мин}$;
 отжиг при $T = 535 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч

Измерения микротвердости по толщине нанесенного покрытия показали, что она при этом не понижается (см. рис. 2, кривая 3), но наблюдается плавный переход от твердости покрытия к твердости сердцевины образца, что указывает на развитие диффузионных процессов, а, следовательно, и на диффузию хрома в поверхностный слой образцов. Это, естественно, увеличивает адгезионную прочность покрытия, а, следовательно, и работоспособность его в условиях эксплуатации. Микроструктурный анализ показал, что толщина покрытия при таком отжиге практически не меняется. Все это указывает на то, что после нанесения покрытия разупрочненные алюминиевые сплавы можно подвергать повторной упрочняющей термообработке, т.е. закалке и старению. При этом твердость и толщина покрытия практически не изменяются.

На рис. 3 представлены зависимости микротвердости газохромового покрытия от вышеперечисленных технологических факторов с указанием режимов осаждения. Структура ГХП не оказывает существенного влияния на характер распределения микротвердости по толщине слоя.

Данные по микротвердости хромового покрытия на силумине АЛ9 предполагают высокую его износостойкость. Поэтому этой ха-

рактеристике было уделено значительное внимание. Износостойкость исследовали на машине «Шкода-Савин» по объему вытертой лунки вращающимся твердосплавным диском под нагрузкой 98 Н. Замер объема изношенной лунки производили через 500, 1000, 1500 и 2000 оборотов твердосплавного диска, что соответствовало пути трения 50, 100, 150 и 200 м, пройденного твердосплавным диском соответственно.

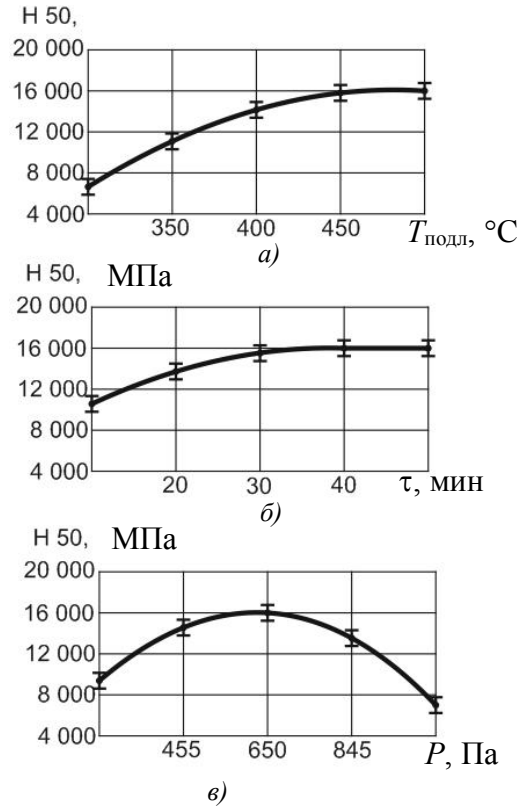


Рис. 3. Зависимость микротвердости пиролитического хромового покрытия на сплаве АЛ9: а – от температуры подложки при $T_{\text{исп}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$; $P = 650 \text{ Па}$; $\tau = 30 \text{ мин}$; б – продолжительности процесса при $T_{\text{исп}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$; $P = 650 \text{ Па}$; $T_{\text{подл}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$; в – давления в реакционной камере при $T_{\text{исп}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{подл}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 30 \text{ мин}$

В результате проведенных испытаний обнаружено неравноценное влияние вышеуказанных технологических факторов. Наиболее существенное влияние на износостойкость оказывает температура подложки. При ее варьировании от 300 до 500 °С существенно изменяется микротвердость покрытия, что определяет сопротивление износу хромового осадка (рис. 4). Оптимальная температура подложки, дающая максимальную износостойкость, составила 450 °С. Износ, при этом, составил $(10...20) \cdot 10^{-3} \text{ мм}^3$ на пути трения в 200 м (см. рис. 4, кривая 4).

Максимум износостойкости приходится на

максимальную микротвердость 16 000 МПа. Анализ результатов испытания показал, что пиролитическое хромовое покрытие способно выдерживать высокие удельные нагрузки.

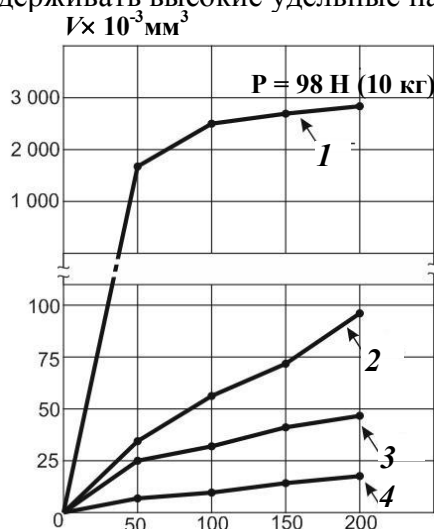


Рис. 4. Зависимость объема вытертой лунки от пути трения, пройденного твердосплавным роликом в алюминиевом сплаве АЛ9 с пиролитическим хромовым покрытием (режим обработки: $T_{исп} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P = 650\text{ Па}$; $\tau = 30\text{ мин}$): 1 – исходное состояние (без покрытия); 2 – $T_{подл} = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$; 3 – $T_{подл} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$; 4 – $T_{подл} = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$

Из сказанного следует, что процесс газофазного осаждения хромовых покрытий сравнительно легко может быть воспроизведен при его проведении по выше установленным параметрам. При этом он обладает высокой скоростью осаждения. Все это говорит о большой перспективности использования данного технологического процесса в промышленности.

Выводы

1. Пиролитические хромовые покрытия характеризуются высокой твердостью, которая может достигать 16 000 МПа и практически не изменяется по толщине покрытия.
2. Высокая твердость покрытий определяется пересыщенностью аморфного твердого раствора углерода в хrome, а также наличием карбидов типа Cr_{23}C_6 и Cr_7C_3 .
3. Структура пиролитического хромового покрытия контролируется технологическими факторами процесса и расходом жидкого металлоорганического соединения (МОС).
4. Наибольшее влияние на величину микротвердости оказывает температура подложки (осаждения), которая ответственна за реализацию пиролиза МОС хрома и последующее разложение углеводородов.

5. Наилучшие результаты как по величине, так и по структуре покрытия были получены при температуре подложки $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении в реакционной камере 650 Па.

6. Испытания на износ показали, что пиролитические хромовые покрытия обладают высокой износостойкостью и хорошей прирабатываемостью, что объясняется специфичностью их строения, т.е. они сохраняют при твердости достаточную пластичность и вязкость, вследствие их аморфного строения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н. Электролитическое хромирование. М.: Глобус, 2007. 191 с.
2. Лайнер В.И. Защитные покрытия металлов. М.: Металлургия, 1974. 559 с.
3. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическое парофазное осаждение. М.: Наука, 2000. 496 с.
4. Пауэл К., Оксли Дж., Блочер Дж. Осаждение из газовой фазы / под ред. К. Пауэлла. М.: Атомиздат, 1970. 472 с.
5. Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия. М.: Металлургия, 1973. 400 с.
6. Металлоорганические соединения в электронике / Г.А. Разуваев, Б.Г. Грибов и др. М.: Наука, 1972. 479 с.
7. Сыркин В.Г. Карбонильные металлы. М.: Металлургия, 1978. 256 с.
8. Зорин А.Д., Ванчагова В.К., Умилини В.А. и др. Состав и природа примесей в пиролитических пленках хрома. В кн.: Всесоюзное совещание по применению металлоорганических соединений для получения металлических и окисных покрытий, 3-е: Тезисы докладов. Горький, 1980. С. 75–76.
9. А.с. 1246636 СССР, МКИ С23С 11/02. Ю.М. Лактин, Я.Д. Коган, А.П. Горовой, В.М. Струлев. Устройство для нанесения покрытий из паровой (газовой) фазы. 1984.

REFERENCES

1. Solodkova L.N., Kudryavtsev V.N. Electrolytic chrome plating. Moscow: Globus, 2007. 191 p.
2. Lai'ner V.I. Protective coatings of metals. Moscow: Metallurgy, 1974. 559 p.
3. Syrkin V.G. CVD - method. Chemical vapor deposition. Moscow: Nauka, 2000. 496 p.
4. Powell K., Oxley J., Blocher J. Vapour Deposition. Under the editorship of C. Powell. Moscow: Atomizdat, 1970. 472 p.
5. Samsonov G.V., Epik A.P. Refractory coating. Moscow: Metallurgy, 1973. 400 p.
6. Razuvaev G.A., Gribov B.G. et. al. Organometallic compounds in electronics. Moscow: Nauka, 1972. 479 p.
7. Syrkin V.G. Carbonyl metals. Moscow: Metallurgy, 1978. 256 p.
8. Zorin A.D., Vanchagova V.K., Umilini V.A. et. al. Composition and nature of the impurities in pyrolytic chromium films. In the book: All-Union conference on the use of organometallic compounds for metal and oxide coatings, 3rd: Abstracts. Gor'kiy, 1980. Pp. 75-76.
9. Author certificate no. 1246636 USSR. ICI S23S 11/02. Coaster vapor (gas) phase. Yu.M. Lakhtin, Ya.D. Kogan, A.P. Gorovoy, V.M. Strulev. 1984.

Рецензент д.т.н. И.И. Артёмов