

УДК 621.791.927.55

**ПРИМЕНЕНИЕ КАРБОНИЛЬНОГО ХРОМА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
УПРОЧНЯЮЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ДЕТАЛЯХ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ТЕХНИКИ**

**М.Н. Ерохин, д.т.н., профессор, академик РАСХН,
С.П. Казанцев, д.т.н., профессор, Н.Н. Чупятов, к.т.н., докторант**
*Московский государственный аграрный университет – МСХА
им. К.А. Тимирязева, г. Москва, Российская Федерация*

В статье представлены результаты выбора оптимального реагента для получения упрочняющих покрытий, на быстроизнашивающихся поверхностях трения деталей сельскохозяйственной техники, с применением химического парового осаждения (CVD-метод).

Решение проблемы упрочнения поверхностей трения, деталей сельскохозяйственной техники и их защиты от воздействия внешних факторов позволяет повысить надёжность и долговечность машин в целом. Наиболее перспективным направлением, в этой области, является разработка и внедрение в производство новых способов получения покрытий. В мировой практике нанесению защитных и износостойких покрытий уделяется особое внимание, для этой цели применяются любые доступные способы. Широкое применение нашли разнообразные методы модифицирования поверхностей от классических и простых методов химико-термической обработки до высокотехнологичных лазерных и электроннолучевых технологий.

Внедрение в процесс изготовления деталей машин упрочняющих технологий позволяет значительно снизить материальные затраты при производстве и получить значительный технико-экономический эффект при эксплуатации, однако в каждом конкретном случае поверхность детали должна соответствовать определённым специфическим требованиям которые определяются характером воздействия внешних факторов и условиями нагружения. Исходя из этого, наиболее актуальной задачей сегодняшнего дня является поиск универсальных способов модифицирования поверхностей, которые позволят получать покрытия с заданными физическими, химическими и механическими свойствами.

Анализ долговечности сельскохозяйственных тракторов и автомобилей показывает, что основными элементами конструкции, определяющими их надёжность, являются узлы трения, которые подвержены, в большей степени, абразивному и коррозионно-механическому изнашиванию. Для максимального снижения интенсивности этих видов изнашивания, поверхно-

сти трущихся деталей должны обладать высокой микротвёрдостью и быть инертными к окислительному воздействию внешней среды. В работах ряда авторов установлено, что для минимизации абразивного изнашивания поверхностная твёрдость должна быть не менее 17 ГПа [1].

Большие перспективы в области создания поверхностей с требуемыми эксплуатационными качествами можно возложить на CVD-метод металлоорганических соединений. Данный способ позволяет при минимальных капитальных вложениях на переоснащение производства, получать широкую гамму покрытий с разнообразными свойствами.

В основе CVD-метода лежит реакция:



где М – металл, R – органический радикал или лиганд [2].

Современный уровень развития химии позволяет синтезировать металлоорганические соединения (МОС) практически всех металлов периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Наиболее интересными реагентами, с точки зрения упрочняющих технологий, являются МОС содержащие в своём составе группы СО и СН, так как наличие углерода позволяет, катализируя в CVD-процессе протекание тех или иных химических реакций, получить в покрытии необходимое количество карбидных включений и тем самым значительно поднять значение микротвёрдости. Наиболее перспективные МОС с технологическими параметрами их разложения и теоретически возможными значениями микротвёрдости карбидов основного материала покрытия представлены в таблице 1.

Таблица 1 - МОС и технологические параметры их разложения [2,3]

Группа ПСХЭ	Основной материал покрытия	Исходное летучее соединение	Температура нагрева, °С		Теоретическая микротвёрдость карбида для основного материала покрытия, МПа
			исходного соединения	подложки	
VI	Cr	Cr(CO) ₆	30-50	300-700	до 18 ГПа [3]
	Mo	Mo(CO) ₆	30-60	450-700	до 14,99 ГПа [3]
	W	W(CO) ₆	40-70	450-700	до 17,16 ГПа [3]
VIII	Fe	Fe(CO) ₅	20-30	100-300	до 5,8 ГПа (карбонильное) [2]
	Co	Co ₂ (CO) ₈	20-25	180-220	до 8 ГПа (карбонильный) [2]
	Ni	Ni(CO) ₄	20-30	100-300	до 9 ГПа (карбонильный) [2]

Анализируя информацию, представленную в таблице 1 можно сделать вывод о том, что наиболее предпочтительным металлоорганическим соединением для процесса получения упрочняющих покрытий на поверхностях трения деталей сельскохозяйственной техники является гексакарбонил хрома ($\text{Cr}(\text{CO})_6$), так как он позволяет получить требуемые значения микротвёрдости при более низких температурах ведения процесса.

Подтвердить правильность выбора и предварительно оценить свойства покрытий, которые возможно получить термическим разложением гексакарбонила хрома в CVD-процессе, можно выполнить с применением термодинамического анализа всех возможных в процессе металлизации химических реакций. Известно, что термодинамическая возможность протекания любой химической реакции определяется изменением её энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала) ΔG_T^0 при данной температу-

ре T . Если $\Delta G_T^0 < 0$ то реакция термодинамически возможна, если $\Delta G_T^0 > 0$ то она не может быть осуществлена. Чем больше потеря ΔG_T^0 , тем глубже протекает реакция.

Значение $\Delta G_T^0 = f(T)$ для реакций в широком интервале температур возможно вычислять методом приведенных потенциалов $\Delta \Phi^*$, а также приближенными методами.

При этом ΔG_T^0 используют формулу:

$$-\frac{\Delta G_T^0}{T} = \Delta \Phi^* - \frac{\Delta H_0^0}{T} \quad (2)$$

где изменение приведенного термодинамического потенциала реакции: $\Delta \Phi^* = \sum \Delta \Phi^*$ конечных веществ - $\sum \Delta \Phi^*$ начальных веществ.

В ряде случаев для расчета целесообразно применять метод Темкина-

Шварцмана. При этом величины ΔG_T^0 вычисляют по уравнению:

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} = \frac{\Delta H_{298}^0}{T} - \Delta S_{298}^0 - (aM_0 + bM_1 + cM_2 + dM_{-2}) \quad (3)$$

где ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 - стандартные изменения энтальпии и энтропии при 298 К; a, b, c, d - коэффициенты уравнений; $M_0, M_1, M_2, \text{ и } M_{-2}$ - константы, зависящие от температуры T , значения коэффициентов и констант находят согласно рекомендациям [2,4,5].

Теоретические предпосылки для получения карбидохромовых покрытий возникают при температурах процесса разложения $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в пределах 500 – 950 К.

Результаты полученные при термодинамическом анализе возможности протекания основных и побочных реакций разложения гексакарбонила хрома с образованием карбидов указывают на то, что активное образование карбидной фазы в покрытии возможно при температурах ведения процесса от 500 до 700 К, с повышением температуры степень осуществления карбидообразующих реакций монотонно снижается. Следовательно максимальные значения микротвёрдости (в пределах 18 ГПа) могут быть получены в области низких температур до 600 К, что обеспечивает минимальное термическое воздействие на материал упрочняемой детали.

Проведённый анализ данных позволяет судить о том, что карбидохромовые покрытия из газовой фазы могут быть использованы для упрочнения рабочих поверхностей большинства деталей механических, гидравлических и топливных систем сельскохозяйственной техники. Наибольший практический интерес представляет разработка технологических процессов получения износостойких покрытий термическим разложением гексакарбонила хрома в CVD-процессе, с последующим внедрением разработок в серийное производство.

Литература

1. Ерохин М.Н., Казанцев С.П. Диффузионные покрытия в ремонтном производстве. – М.: ФГОУ ВПО МГАУ им. В.П. Горячкина, 2006. – 124с.
2. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическая парофазная металлизация. – М.: Наука, 2000.-496 с.
3. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 2: Даффа-Меди/Редкол.: Кнунянц И.Л. (гл. ред.) и др. – М.: Сов. Энцикл., 1990. –671 с.: ил.
4. Сыркин В.Г. Карбонильные металлы. – М.: Metallurgy, 1978.-256 с.
5. Сыркин В.Г. Химия и технология карбонильных материалов. – М.: Химия, 1972.-240 с.

Abstract

The article presents the results of the choice of optimal reagent to get strengthening coatings, wear of the friction surfaces of parts for agricultural equipment, using chemical vapor deposition (CVD-method).