

МАШИНОСТРОЕНИЕ

УДК 621.793.3

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

Л.В. КОЗЫРЕВА¹, д-р техн. наук, В.В. КОЗЫРЕВ², д-р техн. наук,
А.В. СМИРНОВ¹, асп.

¹Тверской государственный технический университет
170026, Тверь, наб. Аф. Никитина, 22, e-mail: kozyrevalara16@mail.ru

²Тверская государственная сельскохозяйственная академия
170904, Россия, Тверь, ул. Маршала Василевского (Сахарово), 7

© Козырева Л.В., Козырев В.В., Смирнов А.В., 2024

Приведены результаты научно-исследовательской работы по созданию способа нанесения износостойкого кобальт-хромового покрытия на подложку из алюминиевого сплава путем термического разложения паров металлоорганических соединений. Указано, что способ характеризуется последовательным нанесением адгезионного слоя из смеси нитрозилтрикарбонила кобальта и газа-носителя аргона и поверхностного слоя из гексакарбонила хрома при температуре термического разложения металлоорганических соединений. Отмечено, что металлизация осуществляется по замкнутому циклу, исключающему контакт работников с токсичными веществами и выбросы загрязняющих веществ в атмосферу, за счет чего обеспечивается безопасность производственного процесса. Получены покрытия с необходимыми физико-механическими свойствами, что доказывает эффективность применяемых подходов, способствует повышению износостойкости деталей и увеличению ресурса техники.

Ключевые слова: CVD-метод, алюминиевые сплавы, износостойкое кобальт-хромовое покрытие, упрочнение.

DOI: 10.46573/2658-5030-2024-1-5-14

ВВЕДЕНИЕ

Эксплуатация деталей из алюминиевых сплавов, работающих в сопряжении с деталями, изготовленными из конструкционных сталей, а также использование аварийно-спасательных, дорожно-строительных, почвообрабатывающих, лесозаготовительных машин и других видов техники часто происходит под воздействием агрессивных сред, сопровождается интенсивным износом. Около 60 % шестеренных насосов ежегодно подвергается ремонту из-за износа рабочих поверхностей колодцев корпуса, шестерен, поджимных пластин, валов и подшипников скольжения. Основной причиной снижения производительности насосов НШ становится увеличение зазора между цапфами валов и подшипниками скольжения. Износ подшипников, изготовленных из алюминиевого сплава АК9М2, превышает износ цапф валов (изготовлены из стали 18ХГТ, закалены до HRC 58...62) в 6...10 раз [1–3].

Для обеспечения износостойкости деталей подобных сопряжений перспективны методы их упрочнения путем осаждения металлопокрытий, характеризующихся требуемым сочетанием физико-механических и эксплуатационных свойств [4–6].

Однако из-за особенностей материала подложки (высокого содержания кремния, формирования оксидной пленки на воздухе в нормальных условиях и др.) нанесение упрочняющих покрытий, например карбидохромовых, при равномерной толщине металлического слоя до 5 мкм сопряжено с рядом технологических трудностей по обеспечению необходимой адгезии в системе «покрытие – подложка». Примеры успешного преодоления данных трудностей связаны в основном с получением комплексных покрытий, для нанесения которых применяются последовательно несколько методов металлизации [6–10]. Это значительно усложняет процесс, в том числе в аспектах обеспечения производственной и экологической безопасности всех стадий, а также снижает его экономическую эффективность.

Для устранения указанных недостатков можно рассмотреть CVD-метод (chemical vapor deposition, т.е. метод химического газофазного осаждения) металлоорганических соединений (МОС), которым наносятся функциональные покрытия на подложки сложной конфигурации и различной химической природы, в том числе изготовленные из литейных алюминиевых сплавов с высоким содержанием кремния. CVD-метод МОС характеризуется скоростью роста покрытий до 200 мкм/ч и возможностью осуществления металлизации в замкнутом цикле с контролируемым поступлением загрязняющих веществ в окружающую среду, что особенно важно для обеспечения необходимого уровня экологической безопасности технологического процесса на основе требований энергоэффективности, ресурсосбережения и малоотходности [6, 11, 12].

На базе исследования механизмов термической диссоциации МОС, поиска вариантов их совместного разложения и определения оптимальных технологических режимов металлизации могут быть созданы покрытия с требуемым химическим составом, необходимой степенью сплошности, микротвердости и прочности сцепления с подложкой.

Цель работы – разработка экологически безопасного способа получения кобальт-хромового покрытия на деталях из алюминиевых сплавов для повышения их износостойкости и увеличения ресурса сборочных единиц.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для того чтобы получить покрытия, применяли CVD-метод нитрозилтрикарбонила кобальта $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ и гексакарбонила хрома $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

Металлизацию поверхности подложек (деталей) из алюминиевого сплава АК9М2 (ГОСТ 1583-93) осуществляли на лабораторно-промышленной установке, предназначенной для нанесения многослойных покрытий (рис. 1).

Металлизацию проводили следующим образом. В реакторе 1 (рис. 1) осуществляли монтаж подложек; включением вакуум-насоса 2, оснащенного вакуумметром 3, создавали остаточное давление 10 Па. Посредством подвода инертного газа через расходомер 4 осуществляли продувку системы аргоном (скорость подачи – 60 л/ч). Подложку прогревали до температуры 400 °С. Затем из испарителя 5 в реактор со скоростью 1,5 л/ч вводили нагретые термостатом 6 до температуры 20 °С пары нитрозилтрикарбонила кобальта и в течение 5 минут наносили слой покрытия толщиной до 2 мкм. Далее подачу паров нитрозилтрикарбонила кобальта прекращали. Из сублиматора 7 в реактор со скоростью 1,5 л/ч подавали нагретые до температуры 40 °С пары гексакарбонила хрома и в течение 3 минут наносили слой кобальт-хромового покрытия толщиной до 1,5 мкм. Затем подачу паров гексакарбонила хрома прекращали, нагреватель выключали и осуществляли выдержку, охлаждение, демонтаж подложек [13].

Для обеспечения требуемого уровня ресурсосбережения и экологической безопасности технологического процесса установка оснащена регулировочными клапанами 8, расходомером МОС 9, а также печью доразложения паров реагентов 10. Для обеспечения очистки выбросов от оксидов и карбидов металлов и сажи (продукты термической диссоциации МОС) установлен тканевый фильтр тонкой очистки 11.

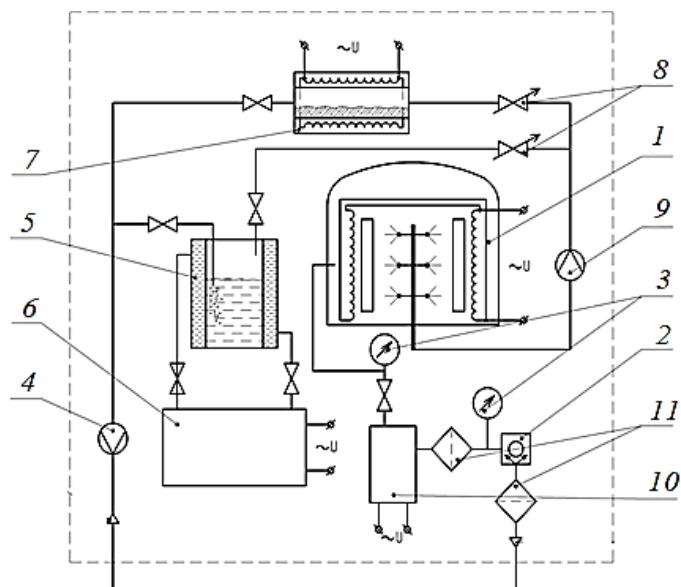


Рис. 1. Схема установки для нанесения многослойных покрытий CVD-методом МОС

Изучение качества полученных покрытий на срезе производили с помощью двулучевой системы (small dual beam, FIB-SEM) в растровом электронном микроскопе Quanta 3D FEG; элементный состав покрытий определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Исследование, связанное с определением микротвердости, проводили на образцах в соответствии с ГОСТ 9450-76 «Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников». Прочность сцепления полученных покрытий с подложкой определяли штифтовым методом на испытательной машине FP-10/1. Шероховатость поверхности покрытий проверяли методом ощупывания с использованием профилометра MarSurf PS1. Исследование износостойкости в стендовых испытаниях проводили на испытательной машине модели СМЦ-2 с образцами типа «диск – колодка». Кобальт-хромовые покрытия наносили на поверхность диска, изготовленного из алюминиевого сплава АК9М2 (ГОСТ 1583-93), колодку изготавливали из стали 18ХГТ (ГОСТ 4543-71), закаленной до HRC 58...62. Также исследовали износостойкость сопряжения «подшипник скольжения – цапфа вала» шестеренных насосов НШ-50У. В качестве рабочей жидкости применяли масло индустриальное И20 (ГОСТ 20779-75). Для обеспечения ускоренного изнашивания в рабочую жидкость добавляли абразив, приготовленный из кварцевого формовочного песка (ГОСТ 2138-84) с дисперсностью 3 мкм. Содержание абразивного материала в рабочей жидкости составляло $3 \pm 0,5$ % по массе масла [11, 13].

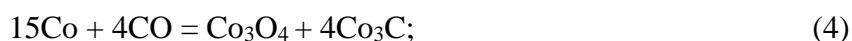
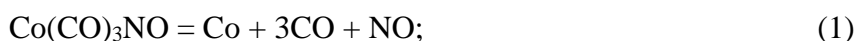
РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для деталей узлов трения, эксплуатирующихся под воздействием абразивных частиц (частиц кварцевого песка), поверхностная твердость должна превышать твердость абразива, составляя не менее 11 ГПа. Этому критерию отвечают карбидохромовые покрытия, полученные CVD-методом $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (микротвердость – до 19 ГПа) [6]. Однако формирование качественного покрытия непосредственно на алюминиевых подложках сопряжено с рядом сложностей, вызванных крайне низкой адгезионной совместимостью подложки и покрытия. Требуется нанесение промежуточного (адгезионного) слоя покрытия, микротвердость которого будет ближе к микротвердости алюминиевого сплава по сравнению с карбидохромовым покрытием, что приведет к снижению переходных внутренних напряжений в системе «покрытие – подложка», и, соответственно, повысит прочность их сцепления. При этом необходима технологическая совместимость МОС, составляющего основу промежуточного слоя, и гексакарбонила хрома в общем цикле металлизации [7, 10, 14].

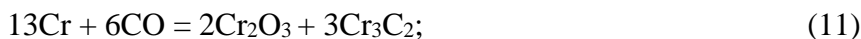
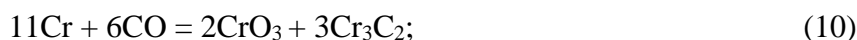
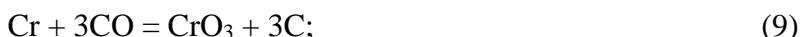
Для формирования адгезионного слоя покрытия в качестве реагента выбран нитрозилтрикарбонил кобальта, имеющий сходный с $\text{Cr}(\text{CO})_6$ диапазон температуры разложения (90...230 °С). Следовательно, не меняя температуру нагрева подложки, можно получить оптимальную скорость разложения обоих МОС в одном цикле металлизации. При этом микротвердость кобальтовых покрытий, полученных CVD-методом, в зависимости от вида МОС и сочетания технологических факторов металлизации (температурного режима и давления в реакторе, скорости подачи реагентов, концентрации паров МОС и пр.), составляет от 1,5 до 8 ГПа [12].

При исследовании термодинамики процесса и стехиометрии выявлен перечень химических реакций, протекающих на всех стадиях металлизации, и определен потенциальный химический состав покрытия, в том числе соотношение основных металлов и примесей в виде оксидов углерода и азота, оксидов и карбидов кобальта и хрома [12, 15, 16].

При формировании адгезионного слоя кобальтового покрытия на поверхности алюминиевой подложки возможно протекание реакций (1)–(6):



При нанесении хрома на поверхность подложки осуществляются реакции (7)–(12):



Основные реакции термической диссоциации нитрозилтрикарбонила кобальта и гексакарбонила хрома описаны уравнениями (1) и (7) соответственно. Согласно данным термодинамического анализа, в результате реакций (2)–(5) в адгезионном слое могут присутствовать нежелательные примеси CoO , Co_3O_4 и Co_3C , которые способны провоцировать образование дефектов в покрытии [12]. При этом реакции (3) и (5) в заданном диапазоне температурного режима (350...450 °С) протекают с наибольшей глубиной превращения. В ходе реакции (6) возможно образование оксида азота (IV), который является активным катализатором окисления металлов. Для снижения вероятности протекания данной реакции CVD-процесс осуществляется в среде инертного газа.

В поверхностном слое покрытия помимо Cr_3C_2 возможно присутствие соединений CrO_2 , CrO_3 , Cr_2O_3 , формирующихся при реализации реакций (8)–(12).

На рис. 2 представлена структура кобальт-хромового покрытия, полученного в заданном режиме ведения CVD-процесса на образце из алюминиевого сплава АК9М2 (ГОСТ 1583-93).

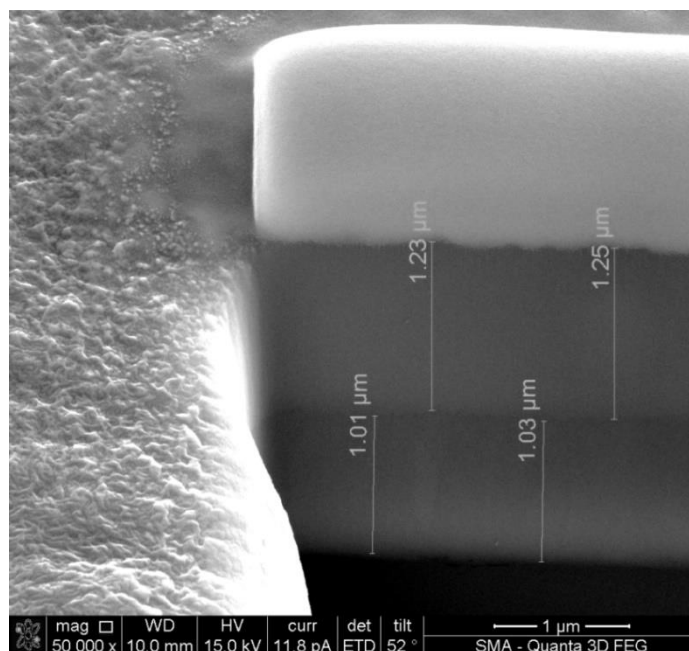
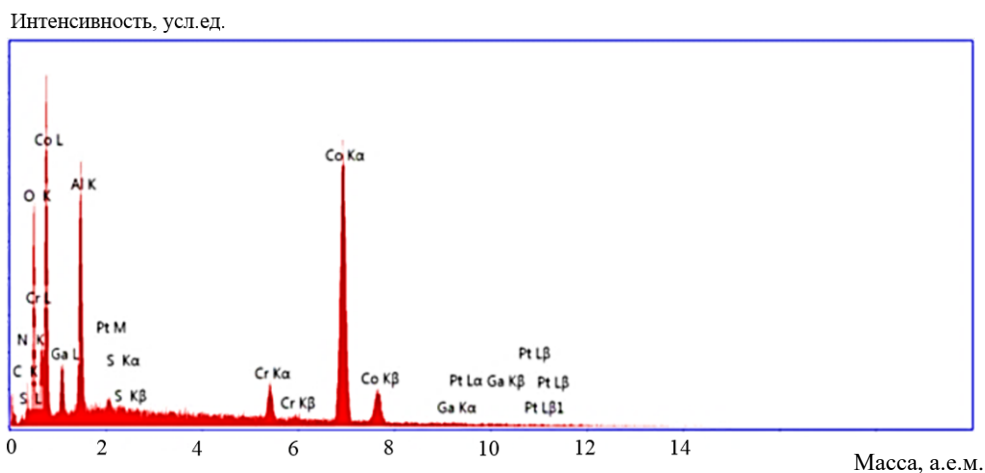


Рис. 2. Изображение кобальт-хромового покрытия на образце

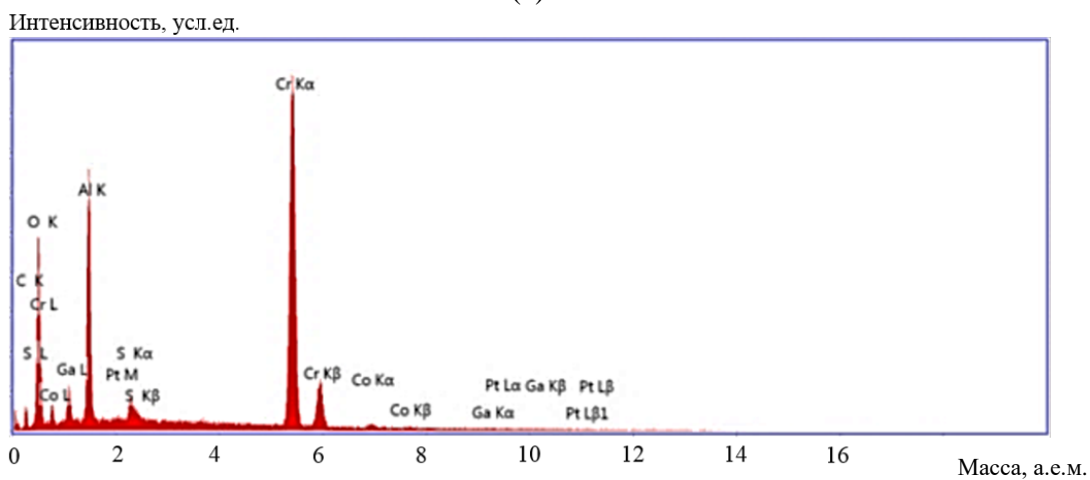
Покрытие характеризуется слоистой структурой. Толщина адгезионного и поверхностного слоев составила 1,00...1,05 и 1,20...1,25 мкм соответственно.

Слои гомогенны, внутренняя структура мелкокристаллическая. На границе слоев не зафиксировано явных дефектов и пор, что свидетельствует о частичной диффузии наносимых материалов и, как результат, о хорошей адгезии покрытия к подложке. В составе адгезионного и поверхностного слоев присутствуют химические соединения обоих металлов, что также подтверждает вероятность активной диффузии при последовательном разложении $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ и $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в едином цикле металлизации. Адгезионный слой покрытия состоит из кобальта с незначительным содержанием оксидной и карбидной фаз. Поверхностный слой покрытия насыщен карбидом хрома (рис. 3). Это согласуется с результатами теоретических исследований термодинамической возможности осуществления основных и побочных реакций термической диссоциации $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ и $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в CVD-процессе.



Элемент	Количество	
	% масс.	% ат.
C	1,04	3,6
N	3,17	9,42
O	6,26	16,31
Al	8,18	12,63
S	0,23	0,3
Cr	3,72	2,96
Co	77,41	54,76

(а)



Элемент	Количество	
	% масс.	% ат.
C	3,83	12,06
O	6,55	15,73
Co	4,3	2,76
Al	10,23	14,34
S	1,26	149
Cr	73,73	63,63

(б)

Рис. 3. Результаты масс-спектро스코пического анализа покрытий: адгезионный слой (а); поверхностный слой (б)

Прочность сцепления кобальт-хромового покрытия с подложкой составила 80...90 МПа. Максимальная микротвердость покрытий (18 ГПа) получена при температуре подложки 400 °С. С изменением температуры нагрева подложки (понижение до 350 °С или повышение до 450 °С) покрытие приобретало вертикально-столбчатую структуру, морфология поверхности образцов становилась высокодисперсной, «зернистой». Повышение температуры способствовало разогреву среды вокруг подложки и диссоциации исходных реагентов в объеме реактора с выделением высокодисперсного углерода, который «загрязнял» поверхность подложки, формируя дефекты в виде пор с включениями частиц сажи. При понижении температуры возникали сложности с получением равномерного покрытия необходимой толщины. Это приводило к нежелательным изменениям микротвердости (12...14 ГПа) и прочности сцепления покрытия с подложкой (30...60 МПа).

В качестве примера эффективности применения разработанных материалов проведены сравнительные стендовые испытания сопряжений «подшипник скольжения – цапфа вала» шестеренных насосов НШ-50У с серийными подшипниками, а также подшипниками, упрочненными пластической деформацией и нанесением кобальт-хромового покрытия CVD-методом МОС; определена износостойкость сопряжений (рис. 4).

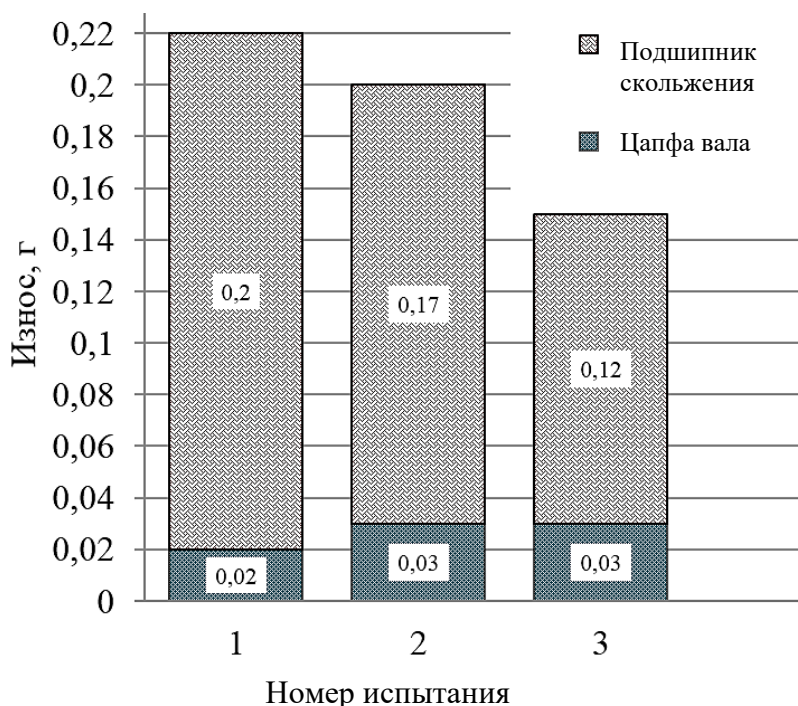


Рис. 4. Износ деталей в сопряжении «подшипник скольжения – цапфа вала»: 1 – сопряжения с серийными подшипниками; 2 – сопряжения с подшипниками, упрочненными пластической деформацией; 3 – сопряжения с подшипниками, упрочненными нанесением кобальт-хромового покрытия CVD-методом МОС

Установлено, что все подшипники имели одинаковый характер износа, отслоения или скалывания кобальт-хромового покрытия не наблюдалось. Наибольшей износостойкостью обладали сопряжения с подшипниками, упрочненными посредством нанесения кобальт-хромового покрытия (средний суммарный износ деталей в сопряжении не более 0,15 г).

Разработанные кобальт-хромовые покрытия рационально применять для упрочнения деталей из алюминиевых сплавов, работающих в сопряжениях с деталями, изготовленными из конструкционных сталей. Результаты исследований могут быть использованы при изготовлении аварийно-спасательных, дорожно-строительных, почвообрабатывающих, сельскохозяйственных, лесозаготовительных машин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан способ получения кобальт-хромового покрытия на подложках из алюминиевых сплавов CVD-методом МОС; определены оптимальные технологические режимы стадий металлизации: температура подложки 400 ± 10 °С, остаточное давление в системе 15 ± 5 Па, скорость подачи аргона 60 ± 5 л/ч, скорость подачи паров МОС $1,5 \pm 5$ л/ч. Формирование адгезионного слоя происходит при температуре нагрева нитрозилтрикарбонила кобальта от 18 до 23 °С, формирование поверхностного карбидохромового слоя – при температуре нагрева гексакарбонила хрома от 35 до 45 °С.

При изучении морфологии и элементного состава кобальт-хромового покрытия установлено, что покрытие имеет плотную слоистую структуру с незначительным количеством дефектов. Последовательное термическое разложение нитрозилтрикарбонила кобальта и гексакарбонила хрома в одном цикле металлизации способствует диффузионному насыщению покрытия (адгезионного и поверхностного слоев) кобальтом и хромом, обеспечивая общую гомогенность структуры при минимальном значении остаточных напряжений в системе «адгезионный слой – подложка» и максимальном насыщении основного слоя карбидом хрома.

Получение кобальт-хромового покрытия осуществлено с учетом требований экологической безопасности: не вступившие в реакцию МОС, а также продукты реакции, не вошедшие в состав покрытия, направляются в печь доразложения паров реагентов для термического обезвреживания. Снижение риска негативных последствий от использования токсичного МОС (а именно $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$) в технологическом процессе достигается автоматизацией работ на этапе введения МОС в испаритель, герметичностью испарителя и реактора установки для нанесения многослойных покрытий CVD-методом.

При нанесении кобальт-хромового покрытия на подложки из алюминиевых сплавов получают оптимальные для эксплуатации сочетания значений износа в парах трения с деталями, изготовленными из конструкционных сталей (0,15...0,20 г); микротвердости 17...18 ГПа; прочности сцепления 80...90 МПа; шероховатости ($R_a = 0,16...0,32$ мкм) полученных покрытий с подложкой, что обеспечивает увеличение износостойкости упрочняемых деталей в 2,0...2,5 раза по сравнению с серийно выпускаемыми деталями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зуевский В.А., Климяк Д.О., Шемберев И.А. Причины потери работоспособности шестеренчатого наноса и методы их устранения // *Технический сервис машин*. 2020. № 3 (140). С. 98–107.
2. Столяров А.В., Червяков С.В., Рогонова О.В. Исследование износов деталей регулируемых аксиально-поршневых насос-моторов // *Вестник Рязанского государственного агротехнологического университета им. П.А. Костычева*. 2021. Т. 13. № 4. С. 159–166.

3. Сидристый Д.В., Дихтиевская К.К., Просвирнин Д.В., Апхудов Х.А. Изменение структуры и микротвердости стали 18ХГТ в результате износа шестерни гидронасоса // *Гидравлика*. 2022. № 14. С. 52–62.

4. Измайлов В.В., Новоселова М.В. О влиянии упрочняющей обработки поверхностей трения на ресурс трибосопряжения // *Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Технические науки»*. 2022. № 3 (15). С. 4–12.

5. Carr G.E., Conde R.H. Tribology of Hard Coating Alloys Deposited by Thermal Methods: Applications to Industrial Components // *Surface and Coatings Technology*. 2008. V. 203. № 5–7. P. 685–690.

6. Ерохин М.Н., Казанцев С.П., Чупятов Н.Н. Способы модифицирования поверхностей трения деталей машин. М.: СГТУ им. В.П. Горячкина. 2014. 140 с.

7. Гафуров И.И., Панарин А.В. Пиролитическое хромирование как способ упрочняющей обработки литейных алюминиевых сплавов с высоким содержанием кремния // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2015. Т. 16. № 6 (2). С. 412–415.

8. Абрамов А.А. Высокопрочные литейные алюминиевые сплавы. Достижения и перспективы. Ч. II. Технологические процессы // *Литейное производство*. 2021. № 3. С. 2–8.

9. Патент РФ 2569199. Способ осаждения износостойкого покрытия на алюминиевые сплавы с высоким содержанием кремния / Каблов Е.Н., Семенычев В.В., Салахова Р.К., Панарин А.В., Тихообразов А.Б.; Заявл. 10.06.2014. Опубл. 20.11.2015. Бюл. № 32.

10. Семенычев В.В., Смирнова Т.Б., Панарин А.В. Электрохимическая совместимость литейных алюминиевых сплавов с карбидохромовым покрытием // *Коррозия: материалы, защита*. 2016. № 7. С. 7–11.

11. Козырева Л.В. Обеспечение экологической безопасности при организации малых инновационных предприятий технического сервиса. Тверь: ТвГТУ. 2019. 160 с.

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

13. Патент РФ № 2791115. Способ нанесения износостойкого кобальт-хромового покрытия на подложки из алюминиевых сплавов / Козырева Л.В., Голубева Е.Б., Козырев В.В.; Заявл. 13.10.2022. Опубл. 02.03.2023. Бюл. № 7.

14. Щитов Н.Н., Лозован А.А. Совершенствование технологии нанесения защитных хромовых покрытий осаждением из металлоорганических соединений // *Сварочное производство*. 2020. № 12. С. 43–51.

15. Алешин Н.П., Коберник Н.В., Панкратов А.С., Петрова В.В. Термодинамическое моделирование образования карбидов хрома в наплавленном металле // *Вестник машиностроения*. 2020. № 7. С. 67–71.

16. Vasiliev V.Y., Morozova N.B., Basova T.V., Igumenov I.K., Hassan A. Chemical Vapor Deposition of IR-based Coatings: Chemistry, Processes and Applications // *RSC Advances*. 2015. V. 5. № 41. P. 32034–32063.

Для цитирования: Козырева Л.В., Козырев В.В., Смирнов А.В. Экологически безопасная технология получения износостойкого покрытия на алюминиевых сплавах // *Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Технические науки»*. 2024. № 1 (21). С. 5–14.

ENVIRONMENT SAFETY TECHNOLOGY OF CREATING OF A WEAR-RESISTANT COATING ON ALUMINUM ALLOY SUBSTRATES

L.V. KOZYREVA¹, Dr. Sc., V.V. KOZYREV², Dr. Sc., A.V. SMIRNOV¹, Postgraduate

¹Tver State Technical University
22, Af. Nikitin emb., Tver, 170026, e-mail: kozerevalara16@mail.ru
²Tver State Agricultural Academy
7, Marshal Vasilevskij sr. (Saharovo), Tver, 170904

The results of research work on the creation of a method of applying wear-resistant cobalt-chromium coating on aluminium alloy substrate by thermal decomposition of organometallic compound vapours are presented. It is stated that the method is characterised by sequential application of an adhesive layer of a mixture of nitrosyltricarboxyl cobalt and argon carrier gas and a surface layer of chromium hexacarbonyl at the temperature of thermal decomposition of organometallic compounds. It is noted that metallisation is carried out in a closed cycle, excluding the contact of workers with toxic substances and emissions of pollutants into the atmosphere, thus ensuring the safety of the production process. Coatings with necessary physical and mechanical properties are obtained, which proves the effectiveness of the applied approaches, contributes to the increase of wear resistance of parts and the increase of the service life of machinery.

Keywords: CVD-method, aluminum alloy, wear-resistant cobalt-chromium coating, hardening.

Поступила в редакцию/received: 02.10.2023; после рецензирования/revised: 16.10.2023;
принята/accepted: 23.10.2023

УДК 539.3

ВЛИЯНИЕ ВОЛНИСТОСТИ ПОВЕРХНОСТЕЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНТАКТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЕТАЛЕЙ МАШИН

В.В. ИЗМАЙЛОВ, д-р техн. наук, А.Ф. ГУСЕВ, канд. техн. наук

Тверской государственный технический университет
170026, Тверь, наб. Аф. Никитина, 22, e-mail: iz2v2@mail.ru

© Измайлов В.В., Гусев А.Ф., 2024

Исследовано влияние волнистости технических поверхностей на контактное взаимодействие деталей машин. Приведены параметры шероховатости и волнистости поверхностей экспериментальных образцов по ГОСТ Р ИСО 4287-2014, механические свойства материалов образцов, дано описание методики эксперимента. Предложены теоретические зависимости контурной площади контакта от номинального давления, параметров шероховатости и волнистости контактирующих поверхностей и механических свойств материалов контактирующих деталей. Теоретически и экспериментально показано, что волнистость существенно влияет на величину площади контакта деталей машин. Отмечено, что в зависимости от величины номинального контактного давления контурная площадь, образовавшаяся в результате упругой

*Вестник Тверского государственного технического университета.
Серия «Технические науки». № 1 (21), 2024*