



УДК 621.793.164

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-7-6-6

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ, ФАЗОВЫЙ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПИРОЛИТИЧЕСКИХ КАРБИДОХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ**

*А.В. Панарин*

*В.А. Ильин*

*кандидат технических наук*

*Р.К. Салахова*

*кандидат технических наук*

*Т.Б. Смирнова*

**Июль 2015**

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

УДК 621.793.164

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-7-6-6

*А.В. Панарин<sup>1</sup>, В.А. Ильин<sup>1</sup>, Р.К. Салахова<sup>1</sup>, Т.Б. Смирнова<sup>1</sup>*

## **ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ, ФАЗОВЫЙ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПИРОЛИТИЧЕСКИХ КАРБИДОХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ**

*Представлены результаты исследования микроструктуры пиролитического карбидохромового покрытия (ПКХП), осажденного на литейные алюминиевые сплавы АЛ25 и АЛ26, в качестве реактива для травления шлифов использован реактив Мураками. Оптимизирован количественный состав выбранного реактива и режимы травления микрошлифов. Показана зависимость микроструктуры ПКХП от условий проведения процесса осаждения, определен химический и фазовый состав покрытий.*

**Ключевые слова:** *химическое газофазное осаждение (CVD), карбид хрома, реактив Мураками, микрорентгеноспектральный анализ.*

*A.V. Panarin, V.A. Ilyin, R.K. Salakhova, T.B. Smirnova*

## **REGULARITIES OF FORMATION MICROSTRUCTURE, PHASE & CHEMICAL COMPOSITION OF PYROLYTIC CHROME-CARBIDE COATINGS**

*The work presents research results of microstructure deposited on aluminum casting alloys AL25 & AL26 pyrolytic chrome-carbide coating (PCCC). As an etchant was used Murakami's reagent. Quantitative composition of selected etchant & modes of microsections etching optimized. Chrome-carbide coating's microstructure dependence from conditions of the deposition process showed. Chemical and phase compositions of PCCC identified.*

**Keywords:** *chemical vapor deposition (CVD), chrome carbide, Murakami's etchant, electron microprobe analysis.*

---

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

## Введение

В процессе решения комплекса проблем повышения надежности и долговечности машин и механизмов важное место занимает способность составляющих их деталей противостоять воздействию внешней среды и эксплуатационных нагрузок [1]. К таким воздействиям относят температуру стационарного и циклического нагрева, давление, трение, абразивный износ, а также коррозию как атмосферную, так и вызванную специфическими условиями функционирования деталей [2].

В значительной мере эти проблемы решают нанесением на поверхность деталей разнообразных металлических и неметаллических износостойких, коррозионностойких и специальных покрытий [3]. Существует множество методов нанесения функциональных покрытий, среди которых выделяют химическое осаждение из паровой фазы (CVD-технологии), физическое осаждение из паровой фазы (PVD-технологии), газотермическое напыление, осаждение с использованием плазмы тлеющего разряда, а также электрохимический способ осаждения покрытий [4].

Наиболее распространенными в авиастроении являются лакокрасочные, гальванические, ионно-плазменные, керамические и твердые антифрикционные покрытия, термостойкие и термобарьерные покрытия для деталей газотурбинного двигателя и другие специальные покрытия [5]. Следует отметить, что методы изготовления деталей постоянно совершенствуются в соответствии с возрастающими требованиями к конструкциям – весовой эффективности, ресурсу, живучести, надежности, летным характеристикам [6, 7].

В последнее десятилетие широкое применение в электронике, химическом машиностроении, нефтегазовой промышленности нашли пиролитические покрытия, осажденные из газовой фазы металлоорганических соединений (МОС) [8]. Метод CVD основан на фундаментальных химических исследованиях элементоорганических бисареновых (диареновых) соединений и разработке основ их применения в технике [9]. Однако в авиационной отрасли данные технологии осаждения покрытий из МОС не нашли должного применения. Высокие свойства и эксплуатационные характеристики покрытий, получаемых этим методом, позволяют использовать их при изготовлении изделий авиационной техники. Метод CVD обеспечивает:

- получение покрытия на сложнопрофильных поверхностях изделий с глухими отверстиями, каналами, резьбами и т. п.;
- высокую коррозионную термо- и износостойкость покрытия;

- сохранение или снижение величины шероховатости исходной поверхности подложки;
- экологическую безопасность процесса [10].

Процесс CVD по своей сути является нанотехнологией, так как рост пленки покрытия осуществляется посредством присоединения атомов к активным центрам, что обуславливает его максимальную плотность и воспроизводимость поверхности подложки [11]. Условия проведения процесса химического осаждения из газовой фазы определяют структуру и физико-химические свойства получаемых покрытий [12].

Целью данной работы является исследование закономерностей формирования структуры, фазового и химического состава пиролитических карбидохромовых покрытий (ПКХП), осаждаемых из газовой фазы металлоорганической жидкости «Бархос» на литейные алюминиевые сплавы АЛ25 и АЛ26 [13].

### **Материалы и методы**

Осаждение ПКХП на образцы из сплавов АЛ25 и АЛ26 осуществляли на установке ВРПО-08 (рис. 1) при пониженном давлении из металлоорганической жидкости «Бархос» (ТУ 6-01-1149–83).

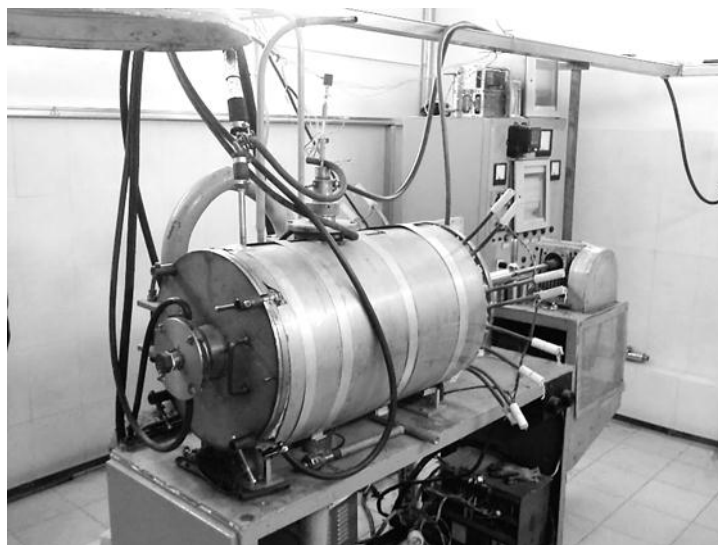


Рис. 1. Установка ВРПО-08 для нанесения пиролитического карбидохромового покрытия

В процессе нанесения покрытий, схематически представленном на рис. 2, хромоорганическая жидкость (ХОЖ) «Бархос» через дозатор 1 с определенной скоростью подается в испаритель 3. На поверхности образцов 4, разогретых до температуры разложения паров металлоорганических соединений, происходит осаждение твердой фазы

хрома и его карбидов. Газообразные продукты распада (смесь бензола и этилбензола) удаляются из реакционной камеры 2 и конденсируются в азотной ловушке 6 [14].

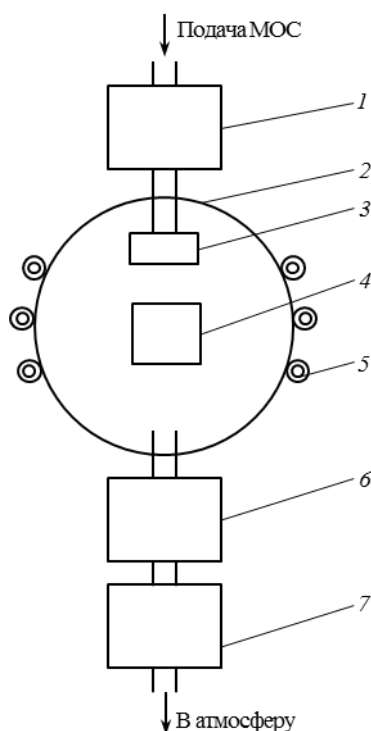


Рис. 2. Схема установки для осаждения пиролитического карбидохромового покрытия:

1 – дозатор металлоорганической жидкости «Бархос»; 2 – реакционная камера; 3 – испаритель; 4 – покрываемая деталь; 5 – нагреватель реакционной камеры; 6 – блок улавливания и сбора продуктов распада (азотная ловушка); 7 – модуль вакуумной откачки

Условия проведения CVD-процесса (температура нагрева подложки, скорость подачи паров МООС, давление) определяют структуру и физико-химические свойства получаемых покрытий. Структуру покрытий исследовали на поперечных микрошлифах, изготовленных на полировально-шлифовальном комплексе Struers. Для выявления структуры проводили травление покрытий на шлифах в 10%-ном растворе соляной кислоты, в смеси серной, азотной и плавиковой кислот при разных температурах и продолжительности травления. Однако при использовании этих реактивов в холодном и подогретом состоянии выявить структуру не удалось. В качестве основного реактива для травления выбран реактив Мураками. При отработке методики травления варьировали температуру раствора от 20 до 100°C с интервалом 10°C, а продолжительность травления составляла от 15 с до 120 мин. Количественный состав реактива Мураками различался содержанием красной кровяной соли и едкого калия в растворе. Изучение микроструктуры полученных покрытий проводили с помощью металлографического микроскопа Olympus GX-41.

Исследование элементного состава проводили методом микрорентгеноспектрального анализа на приборе Суперпроб-733 (фирма Jeol, Япония), а фазовый состав определяли методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре D/MAX-2500 (фирма Rigaku, Япония).

Микротвердость полученного покрытия измеряли вдавливанием алмазной пирамиды с нагрузкой 1,96 Н на приборе ПМТ-3М.

### Результаты и обсуждение

В результате исследований для качественного выявления внутренней структуры ПКХП определены оптимальный состав реактива Мураками и режимы травления. Металлографическим анализом было выявлено наличие двух типов структуры в зависимости от температуры нагрева образцов и расхода МОС. Опыт показал, что при осаждении ПКХП (температура подложки – 440°C, расход хромоорганической жидкости «Бархос» – 1,6 см<sup>3</sup>/мин) наблюдается микроструктура одновременно двух типов: в нижней части – вертикально-слоистая, в верхней – горизонтально-слоистая (рис. 3).

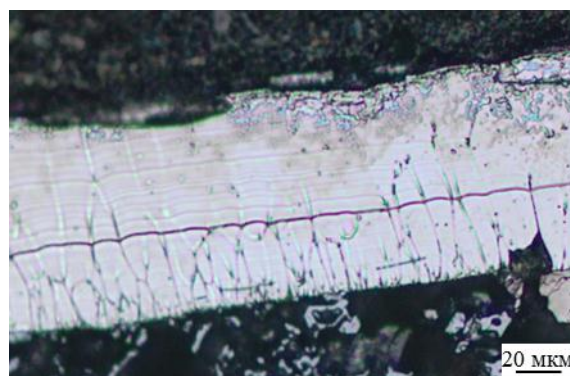


Рис. 3. Микроструктура покрытия, осажденного при температуре 440°C

Формирование ПКХП с внутренней структурой двух типов объясняется увеличением расхода ХОЖ «Бархос» в процессе осаждения в одной термосадке. Покрытие с горизонтально-слоистой структурой имеет вид чередующихся широких блестящих (хромовых) и узких темных (хром-углеродных) слоев (рис. 4). Методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии установлено, что широкие слои представляют собой металлический хром с наибольшим содержанием углерода и карбидов хрома, а узкие состоят из карбида хрома.



Рис. 4. Микрошлиф ( $\times 500$ ) горизонтально-слоистой структуры покрытия

Механизм образования слоистой структуры объясняется специфическими свойствами процесса термического разложения бис-ареновых комплексов хрома [15]. Основную роль в формировании такой структуры играют изменения концентрации МОС и продуктов его распада в реакторе или непосредственно у поверхности, на которой происходит осаждение покрытия, а также автоколебание температуры подложки и давления в реакционной зоне.

При температуре осаждения  $470^{\circ}\text{C}$  наблюдается вертикально-столбчатая структура покрытия с куполообразным рельефом поверхности (рис. 5). Формирование такой структуры происходит при средних температурах подложки в промежуточном режиме, при котором осуществляется рост зерен в вертикальном направлении. Столбчатая структура характеризуется повышенной микротвердостью, механической прочностью и внутренними напряжениями покрытия.

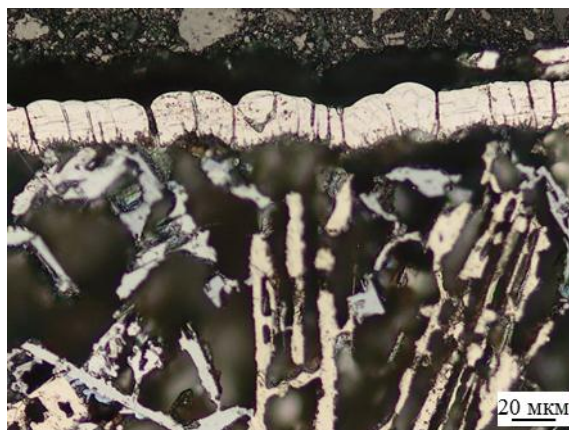


Рис. 5. Микроструктура покрытия, осажденного при температуре 470°C

В результате исследований установлено, что среднее значение микротвердости ПКХП составляет 15,7 ГПа на алюминиевом сплаве АЛ25; 16,6 ГПа – на алюминиевом сплаве АЛ26 (табл. 1).

Таблица 1

<b>Микротвердость покрытия со столбчатой структурой</b>	
Материал подложки	Микротвердость, ГПа
АЛ25	15,5
	16,1
	14,4
	16,7
АЛ26	13,8
	16,9
	17,5
	18,2

В табл. 2 приведены результаты микрорентгеноспектрального анализа ПКХП на алюминиевых литейных сплавах АЛ25, АЛ26. Видно, что основной компонент покрытия – хром. Его содержание варьируется от 84,8 до 88,1% (по массе) и не зависит от марки покрываемого алюминиевого сплава. Химический состав алюминиевых сплавов соответствует ГОСТ 1583–93 (АЛ25) и ГОСТ 2685–63 (АЛ26).

**Локальный состав пиролитического карбидохромового покрытия (ПКХП)  
толщиной 50 мкм на алюминиевых сплавах АЛ25 и АЛ26**

Условный номер образца	Место анализа	Содержание элементов, % (по массе)									
		Mg	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Σ	
1	ПКХП	Н/о*			88,1	Н/о				88,1	
	АЛ25	Без покрытия	1,8	86,7	7,8	0,2	0,4	0,5	0,7	1,6	99,7
		С покрытием	0,7	82,0	13,5		0,2	Н/о	1,1	2,0	
2	ПКХП	Н/о			87,8	Н/о				87,8	
	АЛ25	Без покрытия	Н/о	86,3	9,4	0,2	Н/о		1,3	2,6	99,8
		С покрытием	0,8	74,1	22,3	Н/о	0,1	0,2	0,8	1,6	99,9
3	ПКХП	Н/о			87,9	Н/о				87,9	
	АЛ25	Без покрытия	0,4	78,0	19,6	Н/о			0,8	1,0	99,8
		С покрытием	0,8	74,0	23,2	Н/о	0,1	Н/о	0,5	1,3	99,9
4	ПКХП	Н/о			86,3	Н/о				86,3	
	АЛ26	Без покрытия	0,4	78,0	15,5	Н/о	0,3	0,4	2,4	2,9	99,9
		С покрытием	0,9	70,5	20,0		0,4	0,7	3,8	3,5	99,8
5	ПКХП	Н/о			84,8	Н/о				84,8	
	АЛ26	Без покрытия	Н/о	82,4	10,8	Н/о	0,2	1,1	3,7	1,6	99,8
		С покрытием		82,9	13,0		0,3	0,4	2,0	1,2	

\*Н/о – не обнаружен.

На рис. 6 представлены типичные дифрактограммы образцов из сплавов АЛ25 и АЛ26 с пиролитическим карбидохромовым покрытием.

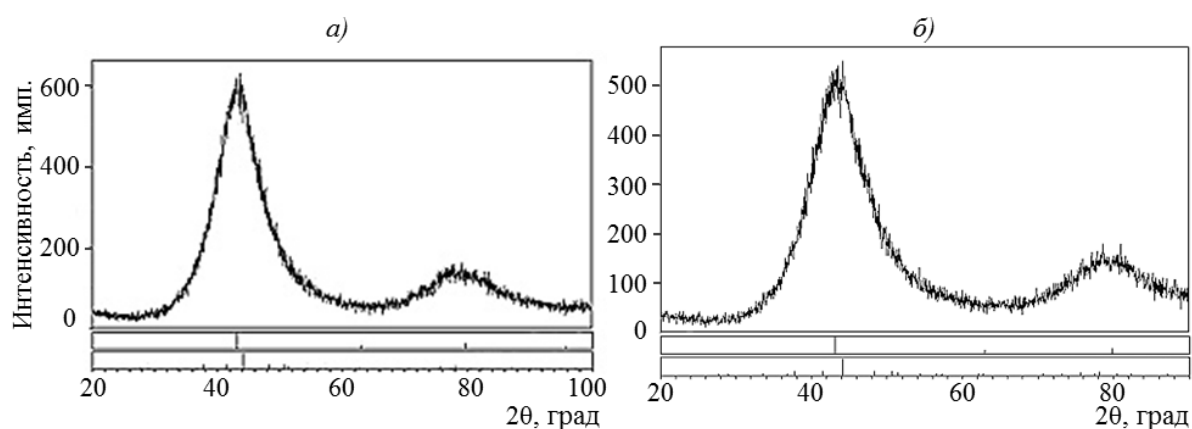


Рис. 6. Дифрактограммы образцов с пиролитическим карбидохромовым покрытием из сплавов АЛ25 (а) и АЛ26 (б)

Наблюдаемая дифракционная картина соответствует субмикроскопической структуре, близкой к рентгеноаморфному состоянию. Размытые дифракционные линии обусловлены сложным составом покрытия. Дифракционные линии с максимальной интенсивностью импульса расположены в интервале углов  $2\theta$  – от 30 до 90 град. Можно предположить, что это связано с наличием комплекса фаз ( $\alpha$ -Cr,  $Cr_{23}C_6$ ), которые увеличивают полуширину этих рентгеновских линий.

## Заключение

Установлено, что в зависимости от режимов осаждения могут быть получены покрытия с различным фазовым составом и структурой: однородной аморфной, горизонтально-слоистой, вертикально-столбчатой и комбинированной [16]. Особый интерес для конструкторов и технологов представляет покрытие с горизонтально-слоистой структурой, которое практически не содержит пор и обладает высокой коррозионно- и износостойкостью. Такое покрытие может найти применение при изготовлении особо ответственных деталей авиационной техники.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
2. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М., Панин С.В. Коррозионная агрессивность при морской атмосфере. Ч. 1. Факторы влияния (Обзор) //Коррозия: материалы, защита. 2013. №12. С. 6–18.
3. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение XXI в веке. Перспективы и задачи /В кн. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2002: Юбилейный науч.-технич. сб. М.: МИСиС–ВИАМ. 2002. С. 23–47.
4. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 26.
5. Щетанов Б.В., Балинова Ю.А., Люлюкина Г.Ю., Соловьева Е.П. Структура и свойства непрерывных поликристаллических волокон  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 13–17.
6. Антипов В.В., Сенаторова О.Г., Ткаченко Е.А., Вахромов Р.О. Алюминиевые деформируемые сплавы //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 167–182.
7. Фридляндер И.Н., Систер В.Г., Грушко О.Е., Берстнев В.В., Шевелева Л.М., Иванова Л.А. Алюминиевые сплавы – перспективный материал в автомобилестроении //МиТОМ. 2002. №9. С. 3–9.
8. Лахтин Ю.В., Душик В.В., Кузьмин В.П., Рожанский Н.В. Наноструктурированные твердые покрытия – ключ к безопасности эксплуатации оборудования в экстремальных условиях //Коррозия: материалы, защита. 2014. №3. С. 21–26.
9. Грибов Б.Г., Домрачев Г.А., Жук Б.В. и др. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений. М.: Наука. 1981. 322 с.

10. Панарин А.В., Ильин В.А. Алюминирование конструкционных сталей методом термического разложения металлоорганической жидкости //Авиационные материалы и технологии. 2014. №1. С. 20–24.
11. Соколов В.Ф. и др. Защитное пиролитическое хромовое покрытие. Технология, свойства, применение: Обзор. М.: ЦНИИАтоминформ. 1989. 72 с.
12. Панарин А.В. Пиролитические карбидохромовые покрытия. Технология получения и свойства //Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 14–18.
13. Корнышева И.С., Волкова Е.Ф., Гончаренко Е.С., Мухина И.Ю. Перспективы применения магниевых и литейных алюминиевых сплавов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №.S. С. 212–222.
14. Панарин А.В. Пиролитические карбидохромовые покрытия: получение, свойства и аппаратурное обеспечение процесса //Авиационные материалы и технологии. 2009. №2. С. 14–19.
15. Костенко В.А., Крашенинников В.Н. Эксплуатационные свойства пиролитических карбидохромовых покрытий /В сб. Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. М.: Наука, 1986. С. 233–243.
16. Мельников В.В., Максимов Г.А., Каверин Б.С. и др. Состав и структура покрытий, осажденных из паровой фазы при терм распаде бис-аренхромовых комплексов //Доклады АН СССР. 1974. Т. 219. №4. С. 929–931.

#### REFERENCES LIST

1. Kablov E.N. Innovacionnye razrabotki FGUP «VIAM» GNC RF po realizacii «Strategicheskikh napravlenij razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda» [Innovative development of VIAM Federal State Unitary Enterprise of GNTs Russian Federation on implementation «The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period to 2030»] //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
2. Kablov E.N., Starcev O.V., Medvedev I.M., Panin S.V. Korrozionnaja agressivnost' primorskoj atmosfery. Ch. 1. Faktory vlijanija (Obzor) [Corrosion aggression of the seaside atmosphere. P.1. Factors of influence (review)] //Korrozija: materialy, zashhita. 2013. №12. С. 6–18.
3. Kablov E.N. Aviacionnoe materialovedenie XXI v veke. Perspektivy i zadachi [Aviation materials science of XXI in century. Perspectives and tasks] /V kn. Aviacionnye materialy.

- Izbrannye trudy «VIAM» 1932–2002: Jubilejnyj nauch.-tehnič. sb. M.: MISiS–VIAM. 2002. S. 23–47.
4. Kablov E.N. Aviakosmicheskoe materialovedenie [Aerospace materials science] //Vse materialy. Jenciklopedičeskij spravocnik. 2008. №3. S. 26.
  5. Shhetanov B.V., Balinova Ju.A., Ljuljukina G.Ju., Solov'eva E.P. Struktura i svojstva nepreryvnyh polikristallicheskih volokon  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Structure and properties of continuous polycrystalline fibers  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №1. S. 13–17.
  6. Antipov V.V., Senatorova O.G., Tkachenko E.A., Vahromov R.O. Aljuminievye deformiruemye splavy [Aluminum deformable alloys] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 167–182.
  7. Fridljander I.N., Sister V.G., Grushko O.E., Berstenev V.V., Sheveleva L.M., Ivanova L.A. Aljuminievye splavy – perspektivnyj material v avtomobilestroenii [Aluminum alloys – perspective material in automotive industry] //MiTOM. 2002. №9. S. 3–9.
  8. Lahtin Ju.V., Dushik V.V., Kuz'min V.P., Rozhanskij N.V. Nanostrukturirovannye tverdye pokrytija – ključ k bezopasnosti jekspluatácii oborudovanija v jekstremal'nyh uslovijah [The nanostructured hard coatings – key to safety of operation of the equipment in extreme conditions] //Korrozija: materialy, zashhita. 2014. №3. S. 21–26.
  9. Gribov B.G., Domracheev G.A., Zhuk B.V. i dr. Osazhdenie plenok i pokrytij razlozheniem metalloorganicheskih soedinenij [Sedimentation of films and coverings decomposition of organometallic compounds]. M.: Nauka. 1981. 322 s.
  10. Panarin A.V., Il'in V.A. Aljuminirovanie konstrukcionnyh stalej metodom termičeskogo razlozhenija metalloorganicheskoj zhidkosti [Aluminizing constructional staly method of thermal decomposition of metalloorganic liquid] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2014. №1. S. 20–24.
  11. Sokolov V.F. i dr. Zashhitnoe piroliticheskoe hromovoe pokrytie. Tehnologija, svojstva, primenenie: Obzor [Protective pyrolytic chrome plating. Technology, properties, application: review]. M.: CNIIatominform. 1989. 72 s.
  12. Panarin A.V. Piroliticheskie karbidohromovyje pokrytija. Tehnologija poluchenija i svojstva [Pyrolytic carbidechromium coverings. Technology of receiving and property] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2011. №4. S. 14–18.
  13. Kornysheva I.S., Volkova E.F., Goncharenko E.S., Muhina I.Ju. Perspektivy primenenija magnievyh i litejnyh aljuminievyh splavov [Perspectives of application of magnesium and cast aluminum alloys] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 212–222.

14. Panarin A.V. Piroliticheskie karbidohromovye pokrytija: poluchenie, svojstva i apparaturnoe obespechenie processa [Pyrolitic karbidokhromovy coverings: receiving, properties and hardware ensuring process] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2009. №2. S. 14–19.
15. Kostenko V.A., Krashennnikov V.N. Jekspluatacionnye svojstva piroliticheskikh karbidohromovykh pokrytij [Operational properties of pyrolitic karbidokhromovy coverings] /V sb. Primenenie metalloorganicheskikh soedinenij dlja poluchenija neorganicheskikh pokrytij i materialov. M.: Nauka, 1986. S. 233–243.
16. Mel'nikov V.V., Maksimov G.A., Kaverin B.S. i dr. Sostav i struktura pokrytij, osazhdennykh iz parovoj fazy pri term raspade bis-arenhromovykh kompleksov [Structure and structure of the coverings besieged from vapor phase at term disintegration encore-arenkhromovykh of complexes] //Doklady' AN SSSR. 1974. T. 219. №4. S. 929–931.