

# Исследование влияния отжига на морфологию и элементный состав пиролитического карбидохромового покрытия на стальной подложке

\* О. В. Сомов<sup>а</sup>, \*\* В. А. Пашкин<sup>б</sup>, \*\*\* С. В. Савушкина<sup>с</sup>, \*\*\*\* Б. Л. Крит<sup>д,е</sup>

<sup>а</sup>Научный центр порошкового материаловедения, г. Пермь, 614013, Россия, \* e-mail: [ovsomov@mail.ru](mailto:ovsomov@mail.ru)

<sup>б</sup>ООО «Пирохром», г. Дзержинск, 606023, Россия, \*\* e-mail: [pash-viktor@yandex.ru](mailto:pash-viktor@yandex.ru)

<sup>с</sup>ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», г. Москва, 125438, Россия, \*\*\* e-mail: [nanocentre@kerc.msk.ru](mailto:nanocentre@kerc.msk.ru)

<sup>д</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»  
г. Москва, 125993, Россия

<sup>е</sup>Московский государственный технологический университет «СТАНКИН»,  
г. Москва, 125993, Россия, \*\*\*\* e-mail: [bkrit@mail.ru](mailto:bkrit@mail.ru)

Поступила 12.01.2019

После доработки 26.02.2019

Принята к публикации 15.03.2019

Представлены результаты определения элементного состава поверхности, рентгено-структурного анализа и металлографических исследований пиролитических карбидохромовых покрытий (ПКХП). Покрытия на стальной подложке получены осаждением из газовой фазы с применением хромосодержащей металлоорганической жидкости «Бархос» с последующим отжигом при 700–1000°C. Отжиг образцов с ПКХП проводили при дискретных значениях температуры 700, 800, 900 и 1000°C на воздухе и в вакууме. Показана перспективность применения ПКХП для модификации поверхности стальных изделий, эксплуатирующихся при температурах до 1000°C.

*Ключевые слова:* пиролитическое карбидохромовое покрытие, отжиг, толщина покрытия.

УДК 621.793.164

DOI: 10.5281/zenodo.3244418

ВВЕДЕНИЕ

Одним из слабых элементов в системе «материал – рабочая среда», определяющих допустимые условия эксплуатации и ресурс всей системы, является поверхность материала. В процессе эксплуатации изделий имеют место значительные потери материалов от коррозии, износа рабочих поверхностей, воздействия высоких температур и агрессивных сред. Эти воздействия воспринимаются в основном поверхностью.

Уровень развития современной техники повышает требования к материалам, работающим в условиях высоких температур, давлений, в различных агрессивных средах. Создание новых материалов для пар трения, подшипников скольжения является актуальной научной проблемой, решение которой направлено на повышение их срока службы в качестве изделий для металлургической и машиностроительной промышленности, работающих в условиях интенсивного износа при высоких температурах.

Одним из способов снижения потерь металла, а также повышения надежности и ресурса изделий является применение различных защитных покрытий. Широко применяют вакуумные технологии нанесения покрытий, например, плазменное нанесение покрытий на

основе сплава Ni-Cr-B-Si с добавкой карбида вольфрама и наночастиц оксида алюминия [1], реактивное распыление в атмосфере низкого давления плазмы композитного покрытия TiN [2], магнетронное распыление в плазме магнетронного разряда тонких пленок Co-Cr-Cu-Fe-Ni [3], магнетронное распыление наноструктурированных покрытий TiN/VN [4]; нанесение защитных покрытий методами газотермического напыления, например, высокоскоростное осаждение порошкообразного материала на основе железа [5], электродуговая металлизация на основе твердого сплава карбонитрида титана и связующего кобальта [6], распыление порошковой проволоки с различным составом [7]. Применяют методы холодного нанесения защитных покрытий, таких как холодное распыление покрытия, например Cu/Cu<sub>2</sub>O [8], покрытия из металлокерамики Ti-WC на подложки из нержавеющей стали под действием высокого давления холодного спрея [9]. Также перспективно получение коррозионно-стойких покрытий с применением технологий электрохимического осаждения: нанесение нанокompозитных пленок ZrO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> путем погружения нержавеющей стали в золь-гелевый раствор [10], электролитическое осаждение Co-Cr-W на поверхность низкоуглеродистой стали [11], поверхностная модификация углеродграфитовых материалов плазменным

электролитическим оксидированием [12], модификация поверхности алюминиевых материалов частицами карбида кремния [13], получение оксидных керамикоподобных оксидных покрытий методом плазменного электролитического оксидирования [14–15], гальваническое осаждение композитного покрытия SiC на металлической матрице [16]. Часто проводят нанесение защитных покрытий методами газовой фазы осаждения: физическое осаждение (PVD) из паровой фазы покрытий Ti-Al-Mo-N [17], нанесение тонких пленок TiSiN термическим химическим осаждением из паровой фазы (CVD) [18], осаждение тонких пленок ZnO путем термического разложения (пиролиза) металлоорганических соединений (MOCVD) [19].

Основным преимуществом метода осаждения из газовой фазы являются получение покрытия хорошего качества на изделиях сложной формы, имеющих выступы и изгибы поверхности, внутренние полости, глухие и сквозные отверстия, с применением доступных расходных материалов, в частности металлоорганических соединений (MOC), например хромоорганической жидкости (ХОЖ) «Бархос». С использованием «Бархоса» получают пиролитические карбидохромовые покрытия (ПКХП), имеющие в своей структуре металлический хром, карбиды хрома ( $Cr_3C_2$ ,  $Cr_{23}C_6$ ,  $Cr_7C_3$ ). Уникальные свойства ПКХП (высокая термостойкость, химическая стойкость, износостойкость и твердость), а также технологичность и безотходность процесса нанесения, доступность расходных MOC обуславливают перспективы применения ПКХП в качестве защитного износостойкого покрытия для повышения ресурса работы различных изделий машиностроения, работающих в условиях интенсивного износа [20].

В данной работе приведены результаты исследования ПКХП с целью определения возможности использования ПКХП на стальных изделиях (сталь 40X) при температурах эксплуатации до  $1000^\circ C$  с сохранением целостности покрытия со стальной подложкой при отжиге.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований были изготовлены образцы из стали 40X  $\varnothing$  50 мм и толщиной 10 мм. Подготовка образцов проводилась следующим образом: обезжиривание, промывка дистиллированной водой, химическое травление в 36% соляной кислоте в течение 10–20 секунд при температуре травления  $15\text{--}25^\circ C$ , промывка водой, сушка теплым сжатым воздухом.

ПКХП наносили в реакторе установки ПКХП методом химического осаждения из паровой фазы термическим разложением MOC (ХОЖ «Бархос»). Состав расходной ХОЖ «Бархос» (массовая доля):

- хромоорганические соединения – не менее 94% (в том числе содержание хрома не менее 16%);
- органические примеси – не более 6%.

При подаче в реактор MOC переводится в испарителе до парообразного состояния ( $T = 240\text{--}260^\circ C$ ), пары MOC контактируют в вакуумном реакторе с подложкой образцов, нагретой до температуры  $450\text{--}470^\circ C$ , необходимой для разложения паров ХОЖ «Бархос» и осаждения на подложке хрома или его соединений. Образующиеся при этом газообразные продукты откачиваются из зоны реакции и конденсируются в азотной ловушке. Схема нанесения ПКХП представлена на рис. 1.

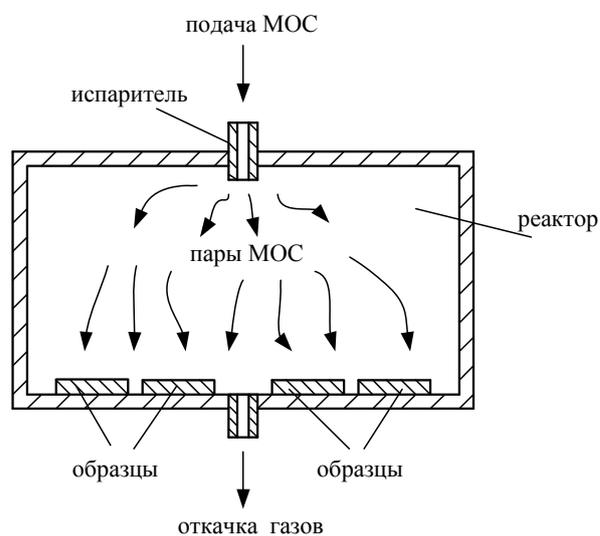


Рис. 1. Схема нанесения ПКХП.

Для получения идентичного покрытия на поверхности (торцевую и цилиндрическую) всех образцов ПКХП нанесли одной садкой, за одну операцию в реакционной камере (рис. 1) при следующих режимах: температура подложки (образцов)  $450\text{--}470^\circ C$ ; давление в реакторе – 10–20 Па; продолжительность процесса – предварительный нагрев 1 час, 3 часа подачи ХОЖ «Бархос»; скорость нанесения (расход ХОЖ) – 150 г/час. После завершения процесса нанесения ПКХП образцы охлаждали и извлекали из реактора. Затем образцы с нанесенным покрытием подвергали отжигу на воздухе в муфельной печи ВТП-0,6 и в вакуумной электропечи СЭНВЭ-5,5/15-И1 (оборудование центра коллективного пользования (ЦКП) «Порошковое материаловедение и наноматериалы»). Для проведения каждого режима отжига на воздухе и в вакууме при

дискретных значениях температуры 700, 800, 900, 1000°C использовали отдельные образцы. Время выдержки после достижения установленных температур отжига составляло 2 часа. Продолжительность отжига определяется временем формирования износостойких карбидных фаз ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ) в исходном аморфном ПКХП в процессе отжига. Одно кольцо с ПКХП (исходное) отжигу не подвергали.

Для получения изображений поверхности ПКХП и определения элементного состава использовали растровый электронный микроскоп FEI Quanta 600 FEG с системой рентгеновского микроанализа TRIDENT XM 4. Для получения изображений поверхности использовали режим вторичных электронов и режим высокого вакуума (около  $10^5$  мбар). Ускоряющее напряжение электронов –20 кэВ. Определение элементного состава проводили в трех точках ПКХП с использованием энергодисперсионного спектрометра рентгеновского излучения. Спектральное разрешение энергодисперсионного детектора – 130 эВ. Количественный анализ проводили путем сравнения интенсивностей излучения эталонного элемента  $I_0$  с имеющейся  $I$ . Глубина анализа при ускоряющем напряжении электронов 20 кэВ – до 1 мкм.

Для проведения металлографических исследований ПКХП кольцо разрезали под углом 90° к поверхности, вырезая из него сектор с углом 30°, после чего делали шлиф с использованием смолы. Металлографические исследования ПКХП проводили с использованием оптического микроскопа OLYMPUS PME3 фирмы LECO, анализатора изображения IA32. Измеряли толщину ПКХП, применяя анализатор изображений на шлифах.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для каждого образца были получены изображения поверхности ПКХП и спектры энергодисперсионного детектора по трем участкам поверхности ПКХП площадью  $\sim 150 \times 150$  мкм. На рис. 2–6 представлены примеры изображения поверхности ПКХП исходного образца и образцов по каждому из режимов отжига.

Поверхность характеризуется глобулярной структурой с размером глобул до 15 мкм, что позволяет предположить наличие столбчатой микроструктуры. Каждая из глобул состоит из нескольких столбчатых кристаллитов диаметром 0,5–1 мкм. Между крупными скоплениями кристаллитов расположены вертикальные поры толщиной до 1 мкм (рис. 2).

Проведение отжига при 700°C приводит к спеканию структуры покрытия: значительно уменьшается шероховатость и улучшается однородность морфологии поверхности. В покрытии практически исчезают глобулярная структура и большая часть вертикальных пор на их границах. В покрытии появляется структура из вытянутых зерен и отдельных кристаллитов размером до 5 мкм. Значительных отличий структуры поверхности покрытия после отжига на воздухе и в вакууме при 700°C не выявлено (рис. 3).

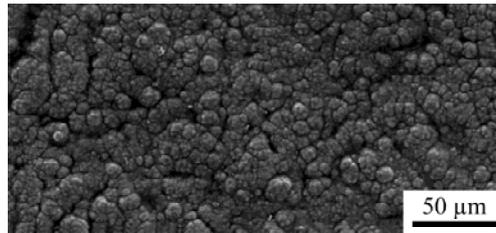
После отжига при 800°C на воздухе глобулярная структура покрытия и поры на границах глобул исчезают. На поверхности появляются мелкие пластинчатые зерна субмикронного размера (предположительно  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ). При этом после отжига в вакууме структура покрытия отличается. Для нее характерны зерна размером до 5 мкм (рис. 4).

При увеличении температуры отжига до 900°C на поверхности покрытия наблюдается однородная структура из мелких пластинчатых зерен. После отжига в вакууме на поверхности также наблюдается мелкозернистая структура, однако покрытие сохраняет исходный рельеф, характерный для покрытия с глобулярной структурой (рис. 5).

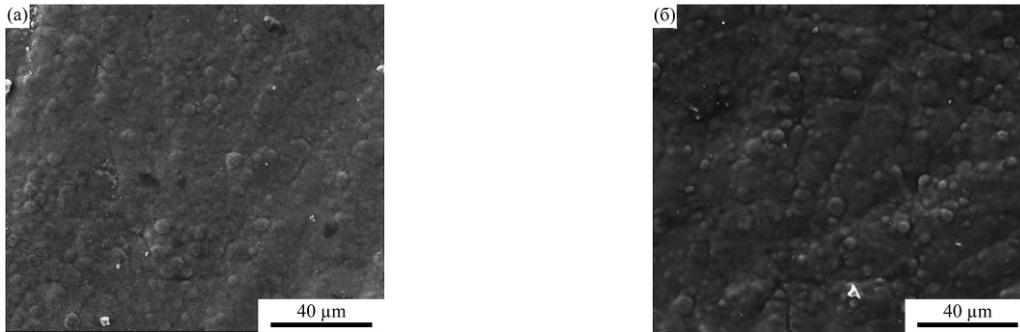
В результате проведения отжига при температуре 1000°C на воздухе островки пленки приобретают более вытянутую форму, увеличиваются в размерах и покрывают всю поверхность, в структуре покрытия появляются продольные трещины. Это может быть связано с окислением включений Cr. После отжига в вакууме происходит рост отдельных зерен до микрометрового размера, сопровождающийся появлением областей с мелкозернистой структурой и более крупных зерен (рис. 6).

Результаты определения элементного состава поверхности ПКХП (усредненные значения по каждому из трех участков поверхности) после отжига на воздухе представлены в виде графиков на рис. 7, после отжига в вакууме – на рис. 8.

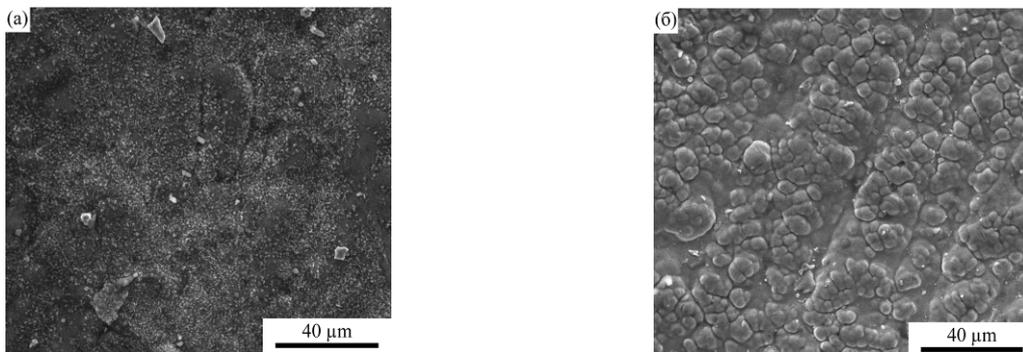
При отжиге на воздухе увеличение температуры отжига приводит к возрастанию содержания кислорода в покрытии (от 5 вес.% в покрытии без отжига до 35 вес.% при температуре 1000°C), при этом содержание углерода падает от 35 до 8 вес.%. Содержание хрома практически не отличается от значения содержания в исходном покрытии и при различных температурах отжига составляет  $\sim 65$  вес.%. Увеличение содержания кислорода и уменьшение содержания углерода позволяют предположить формирование фрагментарной пленки оксида хрома и образование  $\text{CO}_2$ .



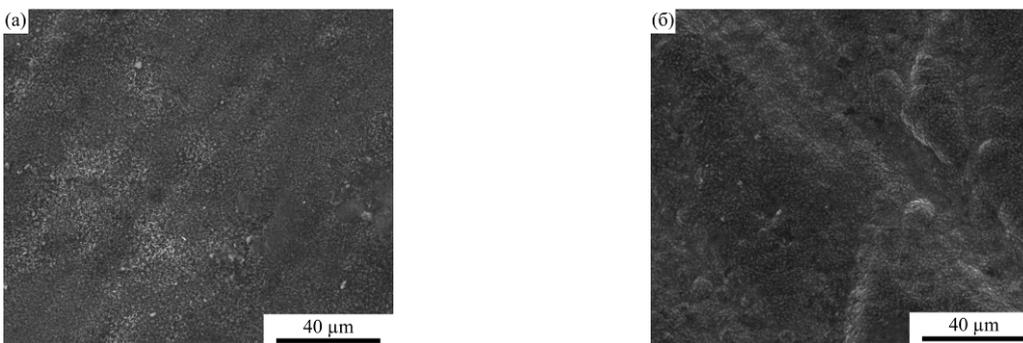
**Рис. 2.** РЭМ-изображение участка поверхности ПКХП исходного образца.



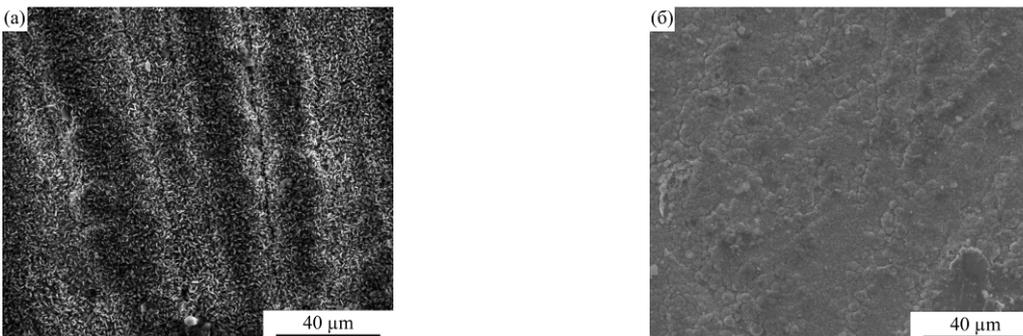
**Рис. 3.** РЭМ-изображение участка поверхности ПКХП (а) после отжига на воздухе при 700°C; (б) после отжига в вакууме при 700°C.



**Рис. 4.** РЭМ-изображение участка поверхности ПКХП (а) после отжига на воздухе при 800°C; (б) после отжига в вакууме при 800°C.



**Рис. 5.** РЭМ-изображение участка поверхности ПКХП (а) после отжига на воздухе при 900°C; (б) после отжига в вакууме при 900°C.



**Рис. 6.** РЭМ-изображение участка поверхности ПКХП (а) после отжига на воздухе при 1000°C; (б) после отжига в вакууме при 1000°C.

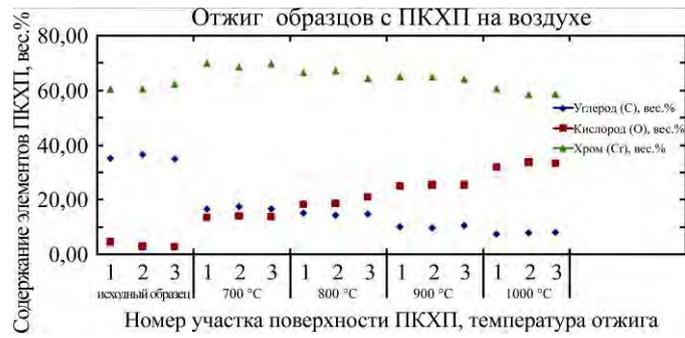


Рис. 7. Графическое распределение элементов поверхности ПКХП после отжига на воздухе.

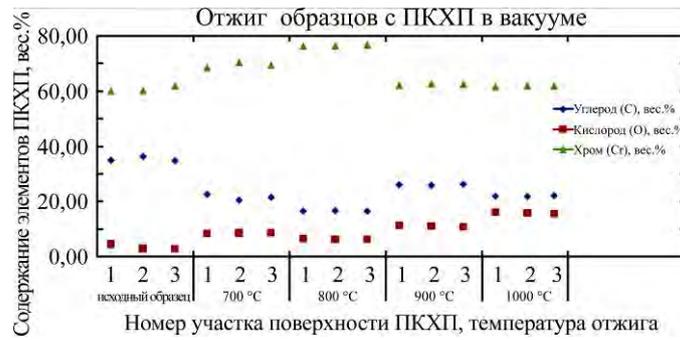


Рис. 8. Графическое распределение элементов поверхности ПКХП после отжига в вакууме.

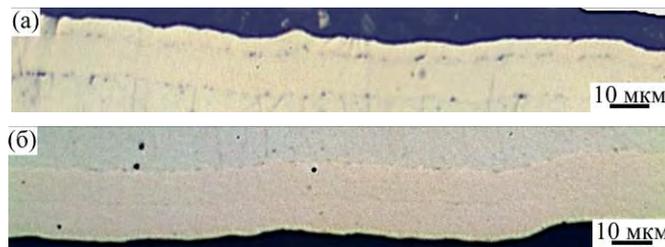


Рис. 9. ПКХП после отжига (а) на воздухе при 700°C; (б) в вакууме при 700°C.

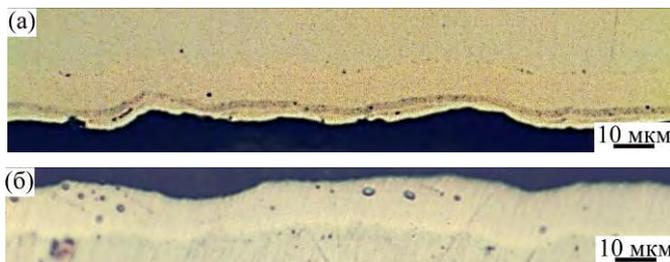


Рис. 10. ПКХП после отжига (а) на воздухе при 800°C; (б) в вакууме при 800°C.

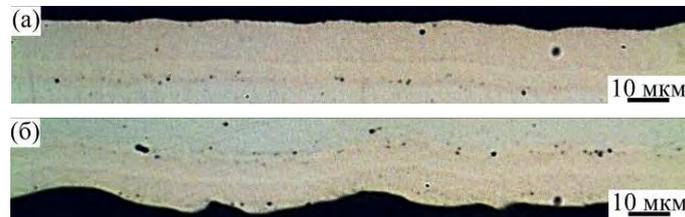


Рис. 11. ПКХП после отжига (а) на воздухе при 900°C; (б) в вакууме при 900°C.

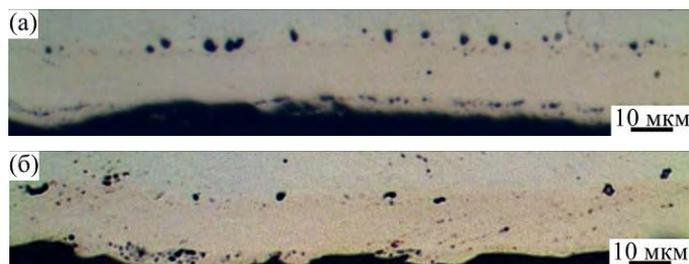


Рис. 12. ПКХП после отжига (а) на воздухе при 1000°C; (б) в вакууме при 1000°C.

При отжиге в вакууме содержание кислорода увеличивается от 5 вес.% в покрытии без отжига до 15 вес.% при температуре 1000°C, а углерода – уменьшается от 35 до 17 вес.%. Содержание хрома – 60 вес.% – практически идентично в исходном образце и после отжига при 1000°C.

При металлографических исследованиях ПКХП получение снимков покрытия на поперечных шлифах проводили от центра кольца к периферии при 200-кратном увеличении. Делали три снимка по направлению от центра кольца к периферии. На рис. 9–12 представлены фотографии покрытия (по средней линии кольца) на образцах, прошедших режимы отжига в воздухе и вакууме.

Исследование поперечных шлифов показало, что после отжига на воздухе при 700°C покрытие имеет плотную структуру с разделением покрытия на две части и наличием отдельных пор в переходном к стальной основе слое. После отжига в вакууме при 700°C покрытие имеет плотную беспористую структуру толщиной около 20 мкм. Также заметно разделение на два приблизительно равных по толщине слоя. Отслоений покрытия в обоих случаях отжига от стальной основы не наблюдается.

При увеличении температуры отжига до 800°C на воздухе в покрытии происходит формирование поверхностного слоя толщиной до 5 мкм, включающего предположительно оксид свободного металлического хрома. После отжига в вакууме при той же температуре покрытие сохраняет целостную структуру. После отжига при 800°C отслоений покрытия от стальной основы не наблюдается.

После отжига при 900°C на воздухе структура покрытия более однородная, чем после отжига при 800°C. Заметны два слоя покрытия: внутренний – толщиной до 7 мкм и внешний – толщиной до 15 мкм. После отжига в вакууме при 900°C покрытие имеет схожую структуру из двух слоев, однако внешний слой приблизительно равен по толщине внутреннему. Замечены отдельные поры в переходном слое, но отслоений покрытия от стальной основы при отжиге 900°C не наблюдается.

После отжига при 1000°C на воздухе в покрытии на поверхности формируется пористая тонкая пленка, предположительно оксида, также поры появляются в переходном с основной слое. После отжига в вакууме при 1000°C наблюдается аналогичный результат. Отслоения покрытия при отжиге 1000°C не наблюдается.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ элементного состава поверхности ПКХП, рентгеноструктурные и металлографические исследования ПКХП, полученных

осаждением из газовой фазы с применением хромосодержащей металлоорганической жидкости «Бархос» на стальной подложке, после проведенного отжига показал следующие результаты.

Отжиг ПКХП при температуре от 700 до 1000°C как на воздухе, так и в вакууме приводит к возрастанию содержания кислорода в покрытии от 5 до 35 вес.% (на воздухе) и до 15 вес.% (в вакууме), содержание углерода падает от 35 до 8 вес.% (на воздухе) и 17 вес.% (в вакууме), содержание хрома практически составляет 60–65 вес.%.

В процессе отжига покрытия при 700°C на воздухе и в вакууме происходят спекание структуры и сглаживание поверхности по сравнению с исходной (без применения отжига), улучшается морфологическая однородность поверхности. При температуре отжига 800°C на воздухе поры на границах глобул исчезают, появляются мелкие пластинчатые зерна, предположительно  $Cr_7C_3$ , и происходит формирование поверхностного слоя с оксидом хрома. Отжиг ПКХП при 900°C как на воздухе, так и в вакууме приводит к образованию более однородной мелкозернистой пластинчатой структуры поверхности покрытия. При температуре отжига ПКХП 800–900°C покрытие сохраняет достаточно целостную структуру. Отжиг ПКХП при 1000°C на воздухе и в вакууме приводит к появлению незначительных продольных трещин и формированию отдельных пор как на поверхности покрытия, так и в переходном слое со стальной подложкой.

Проведенные в работе исследования показывают, что термическое воздействие на ПКХП продолжительного отжига при температуре 1000°C не приводит к отслоению покрытия от стальной подложки и нарушению его целостности. Это подтверждает возможность использования пиролитических карбидохромовых покрытий на стальных изделиях (например, из стали 40X) при температурах эксплуатации вплоть до 1000°C.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность доктору технических наук С.А. Оглезневой руководителю ЦКП «Порошковое материаловедение и наноматериалы» Пермского национального исследовательского политехнического университета (Пермь, Российская Федерация) за техническую поддержку и предоставленное оборудование.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ,

уникальный идентификатор Соглашения  
RFMEFI57718X0288.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kravchenko I.N., Kolomeichenko A.V., Sharifullin S.N., Kuznetsov Yu.A. et al. *J Phys Conf Ser.* 2018, **1058**, 012046. DOI: 10.1088/1742-6596/1058/1/012046.
2. Xiujuan Fan, Geoffrey Darut, Marie-Pierre Planche, Xiaohua Feng et al. *J Therm Spray Tech.* 2019, **28**(1–2), 265–272. <https://doi.org/10.1007/s11666-018-0777-0>
3. Shaginyan L.R., Britun V.F., Krapivka N.A., Firstov S.A. et al. *Powder Metall Met Ceram.* 2018, **57**(5–6), 293–300. <https://doi.org/10.1007/s11106-018-9982-0>.
4. Yang Qi, Bielawski Mariusz, McKellar Robert C. *Metallography, Microstructure, and Analysis.* 2012, **1**(3–4), 150–157. <https://doi.org/10.1007/s13632-012-0025-9>.
5. Bakaeva R.D., Baldaev L.Kh., Ishmukhametov D.Z., Rashkovskii A.Yu. *Metallurgist.* 2018, **62**(7–8), 707–713. <https://doi.org/10.1007/s11015-018-0712-0>
6. Stolin A.M., Bazhin P.M., Mikheyev M.V., Averichev O.A. et al. *Weld Int.* 2015, **29**(8), 657–660. <https://doi.org/10.1080/09507116.2014.960703>.
7. Lyalyakin V.P., Murzaev V.P., Solovev R.Yu., Slinko D.B. *Weld Int.* 2017, **31**(9), 729–732. DOI: 10.1080/09507116.2017.1315078.
8. Rui Ding, Xiangbo Li, Jia Wang, Weihua Li et al. *J Mater Eng Perform.* 2018, **27**(11), 5947–5963. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3580-7>.
9. Tang J., Saha G.C., Richter P., Kondás J. et al. *J Therm Spray Technol.* 2018, **27**(11), 1153–1164. <https://doi.org/10.1007/s11666-018-0762-7>.
10. Bu A., Ji G., Liu Q., Shi Z. *J Mater Eng Perform.* 2018, **27**(10), 5321–5328. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3639-5>.
11. Kuznetsov V.V., Filatova E.A., Telezhkina A.V., Kruglikov S.S. *J Solid State Electrochem.* 2018, **22**(7), 2267–2276. <https://doi.org/10.1007/s10008-018-3929-8>.
12. Другов П.Н., Яковлев С.И., Кравецкий Г.А. *Вестник МГТУ. Серия Машиностроение.* 1992, (2), 25–34.
13. Markov M.A., Previslov S.N., Krasikov A.V., Gerashchenkov D.A. et al. *Russ J Appl Chem.* 2018, **91**(4), 543–549. <https://doi.org/10.1134/S107042721804002X>.
14. Savushkina S.V., Ashmarin A.A., Apelfeld A.V., Borisov A.M. et al. *J Phys Conf Ser.* 2017, **857**, 012037. Conference 1. DOI: [10.1088/1742-6596/857/1/012037](https://doi.org/10.1088/1742-6596/857/1/012037).
15. Agureev L., Savushkina S., Ashmarin A., Borisov A. *Metals.* 2018, **8**, 459–461. DOI: 10.3390/met8060459
16. Ji R., Liu Y., Xu C., Li X. et al. *Int J Adv Manuf Tech.* 2017, **89**(5–8), 1875–1886. <https://doi.org/10.1007/s00170-016-9244-6>.
17. Sergevnin V.S., Blinkov I.V., Belov D.S., Smirnov N.I. et al. *Int J Adv Manuf Tech.* 2018, **98**(1–4), 593–601. <https://doi.org/10.1007/s00170-018-2235-z>.
18. Guha S., Das S., Bandyopadhyay A. et al. *Appl Phys A.* 2018, **124**:35. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1455-7>.
19. Olofinjana B., Mbamara U.S., Ajayi O., Lorenzo-Martin C. et al. *Friction.* 2017, **5**(4), 402–413. <https://doi.org/10.1007/s40544-017-0154-x>.
20. Vasin V.A., Krit B.L., Nevrovskii V.A., Somov O.V. et al. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2016, **52**(5), 475–479. <https://doi.org/10.3103/S1068375516050136>.

#### Summary

Results of the elemental composition detection, of the X-ray diffraction analysis, and of metallographic research on pyrolytic chromium-carbide coatings (PCCC) are presented in the article. Coatings on a steel substrate are obtained by deposition from a gas phase using "BARHOS"s (a chrome-containing metalorganic liquid) and by further annealing at 700–1000°C on air and in a vacuum. The research showed good prospects for PCCC to be used for modification of the steel products surface that are operated at temperatures up to 1000°C.

**Keywords:** pyrolytic chromium-carbide coatings, annealing, coating thickness.