

Исследование возможности осаждения карбидохромового покрытия на магниевые сплавы

В. В. Семенычев, А. В. Панарин

Пиролитическое карбидохромовое покрытие осаждали на образцы из деформируемых (МА2-1, МА14) и литейных (МЛ5пч, МЛ10) магниевых сплавов в диапазоне температур 450 – 500 °С, используя установку пиролитического хромирования ВРПО-08. Установлено, что для магниевых сплавов с высоким содержанием цинка осаждение карбидохромового покрытия невозможно из-за альтернативного процесса сублимации цинка с поверхности образца. В результате этого процесса образуются каверны, которые могут достигать глубины до 0,3 мм. Показано, что значения микротвёрдости карбидохромового покрытия зависят от температуры его осаждения, с повышением температуры реактора растёт и величина микротвёрдости покрытия, так же с ростом температуры образца, на который наносят покрытие увеличивается и скорость осаждения покрытия. Осаждаясь на образцы из сплава МЛ10, пиролитическое карбидохромовое покрытие точно копирует рельеф покрываемой поверхности.

Ключевые слова: магниевые сплавы, химический состав, интерметаллиды, карбидохромовое покрытие, сублимация, металлографические исследования.

Введение

Разработка новых технологических процессов, обеспечивающих получение функциональных и защитных покрытий с новым уровнем свойств, является важной материаловедческой задачей [1], при этом разрабатываемые технологические процессы должны оказывать минимальное воздействие на окружающую среду, то есть относиться к так называемым зелёным технологиям. Новые технологии должны основываться на замкнутых процессах, когда отходы минимальны и безопасны или вообще отсутствуют [2]. Сегодня стратегические интересы страны должна представлять отечественная наука [3, 4], как ранее эти интересы представляла оборонная промышленность.

Деформируемые и литейные магниевые сплавы вызывают у конструкторов авиационной и космической техники особый интерес, так как это наиболее лёгкие конструкционные материалы на металлической основе, обладающие высокой удельной прочностью и удельной жёсткостью, хорошими демпфирующими характеристиками, технологич-

ностью, свариваемостью [5]. Однако, наряду с этими положительными свойствами магниевым сплавам присуще и такое свойство, как невысокая коррозионная стойкость, что обуславливает обязательное применение на деталях из магниевых сплавов разного рода защитных покрытий. В настоящее время для магниевых сплавов в зависимости от условий их эксплуатации разработаны способы и средства их защиты от коррозии [6, 7], открывающие возможность их широкого применения.

Высокие требования, предъявляемые к функциональным и защитным покрытиям, привели к разработке новых способов их осаждения, к одному из них относится способ осаждения покрытий из паровой фазы металлоорганических соединений [8], в первую очередь — осаждение пиролитических карбидохромовых покрытий [9, 10]. Этот метод может быть использован для осаждения пиролитического карбидохромового покрытия (ПКХП) на любой материал, который выдерживает температуру разложения металлоорганического соединения, то есть защищаемый материал может иметь различную природу [11 – 13]. Следует отметить, что процесс пи-

Химический состав исследуемых сплавов в масс. %

Сплав	Содержание элементов, в масс. %*								
	Fe	Si	Mn	Al	Cu	Zr	Mg	Zn	Nd
МА2-1	≤ 0,04	≤ 0,1	0,3 – 0,7	3,8 – 5	≤ 0,05	—	92,6 – 95,1	0,8 – 1,5	—
МА14	≤ 0,03	≤ 0,05	≤ 0,1	≤ 0,05	≤ 0,05	0,3 – 0,9	92,81 – 94,7	5 – 6	—
МЛ5пч	≤ 0,007	≤ 0,08	0,1 – 0,5	5,7 – 9	≤ 0,04	≤ 0,002	89,57 – 92,15	0,2 – 0,8	—
МЛ10	≤ 0,01	≤ 0,03	—	≤ 0,02	≤ 0,03	0,4 – 1,0	95,18 – 97,3	0,1 – 0,7	2,2 – 2,8

* Во всех сплавах присутствует никель в количестве до 0,005 % и бериллий в количестве до 0,002 %.

ролитического хромирования является экологически чистым [14], так как формирование покрытия происходит в вакуумной камере, а все побочные продукты реакции собираются в “азотной ловушке”.

ПКХП для магниевых сплавов является покрытием катодного типа, следовательно, такое покрытие защищает материал лишь механически и при наличии в нем пор только усилит коррозию основного материала [15, 16]. Уникальность карбидохромового покрытия заключается в его беспористости, высокой износостойкости и химической стойкости [17].

Цель настоящей работы — оценка возможности осаждения ПКХП на деформируемые и литые магниевые сплавы.

Материалы и методы исследования

Для изготовления образцов были использованы следующие магниевые сплавы:

— деформируемые сплавы МА2-1 (система Mg – Al – Zn – Mn) и МА14 (Mg – Zn – Zr);

— литые сплавы МЛ5пч (Mg – Al – Zn – Mn) и МЛ10 (Mg – Nd – Zn – Zr).

В табл. 1 приведены химические составы использованных деформируемых сплавов МА2-1 и МА14 согласно ГОСТ 14957-76 и литых сплавов МЛ5пч и МЛ10 по ГОСТ 2856-79.

Сплав МА2-1 относится к сплавам средней прочности, сплавы МА14 и МЛ5пч к высокопрочным сплавам, а сплав МЛ10 является жаропрочным. Таким образом, для оценки возможности осаждения пиролитического карбидохромового покрытия на магниевые сплавы выбрана группа сплавов, отличающаяся друг от друга по составу, классу, свойствам и по предельным рабочим температурам. Учитывая то, что температура осаждения ПКХП на образцы составляла 440 – 450 °С, была выбрана схема пиролитического хромирования с минимально возможным временем нахождения образца в разогретой реакционной камере. Образец загружали в разогретую до рабочей температуры камеру, после чего камеру вакуумировали и через 5 минут начинали пиролитическое хромирование.

Образцы из сплавов МА2-1 (лист) и МА14 (профиль) представляли собой пластины с размерами 70 × 40 мм, толщина образцов равнялась 1,5 мм для листа и 5 мм для профиля. Образцы из литых сплавов МЛ5пч и МЛ10 нарезали из отлитых прутков диаметром 50 мм, толщина образцов составляла 5 мм.

Осаждение ПКХП на образцы проводили на установке ВРПО-08, в качестве хроморганической жидкости использовали “Бархос”. Температура испарителя, в котором “Бархос” переводили в паровую фазу составляла 250 °С, а температура осаждения карбидохромового покрытия — 440 – 450 °С. Расход хроморганической жидкости соответствовал 0,7 мл/мин, а давление в реакционной камере не поднималось выше 13 Па. Для образцов со сформированным качественным карбидохромовым покрытием при указанном режиме осаждения для специальных исследований температура нанесения покрытия будет повышена до 475 и 500 °С.

Поверхность образцов после операции пиролитического хромирования изучали визуально, описывали и фотографировали, из отдельных образцов изготавливали микрошлифы, которые исследовали и фотографировали с помощью инвертированного металлографического микроскопа “Olympus”.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как показали эксперименты по нанесению ПКХП на образцы из сплава МА14, даже режимы, граничащие с минимально возможными параметрами, при которых ещё можно осадить карбидохромовое покрытие, не позволили получить его на поверхности сплава МА14. На рис. 1 показана фотография поперечного шлифа, изготовленного из профиля сплава МА14 после обработки в реакторе установки ВРПО-08.

Из рис. 1 видно, что в результате испарения структурных составляющих поверхность образца приобрела сложный рельеф, глубина отдельных образовавшихся каверн достигала 300 мкм. Известно, что содержащие цинк сплавы плохо поддаются пиролитическому хромированию из-за его сублимации [18], в сплаве МА14 концентрация цинка

достигает 5–6 масс. %, а повышенная температура (450 °С) и пониженное давление спровоцировали активное испарение этого элемента.

На образце сплава МА2-1 вырезанного из листа толщиной 1,5 мм, после осаждения ПКХП наблюдается необычная картина, представленная на рис. 2.

Несмотря на то, что пленку карбидохромового покрытия на лицевой поверхности образца (поверхность, обращенная к испарителю) получить удалось практически на всей его площади, отмечены образовавшиеся сквозные отверстия материала подложки. На рис. 2 видны круглые сквозные отверстия, вместе с этим наблюдаются и зоны с образовавшимся покрытием, под которым уже после его формирования проходил процесс выплавления (или сублимация) отдельных структурных составляющих сплава, такие зоны помечены стрелками. Таким образом, в этом случае, очевидно, протекают одновременно два параллельных процесса, первый — формирование ПКХП, второй — испарение цинкосодержащих составляющих. Протеканием этих двух альтерна-

тивных процессов можно объяснить и очень малую толщину покрытия, составившую всего 0,5 мкм.

При аналогичных режимах были проведены эксперименты и по осаждению ПКХП на образцы из литейного сплава МЛ5пч той же системы, что и сплава МА2-1, но с меньшим содержанием цинка. На рис. 3 показан внешний вид образца из сплава МЛ5пч после осаждения ПКХП.

На рис. 3 хорошо видны зоны, в которых проходило интенсивное испарение фаз (тёмные зоны) и зоны, где карбидохромовое покрытие успело сформироваться (светлые участки). В этом случае так же протекают два встречных процесса: формирование покрытия на поверхности образца и испарение цинкосодержащих структурных составляющих.

В авиадвигателестроении широко применяют сплав МЛ-10, содержащий цирконий и неодим. Эти элементы, образуя жаропрочные интерметаллидные фазы (MgZr)pNd, обеспечивают возможность его эксплуатации при повышенных температурах, которые кратковременно могут достигать 300–400 °С.

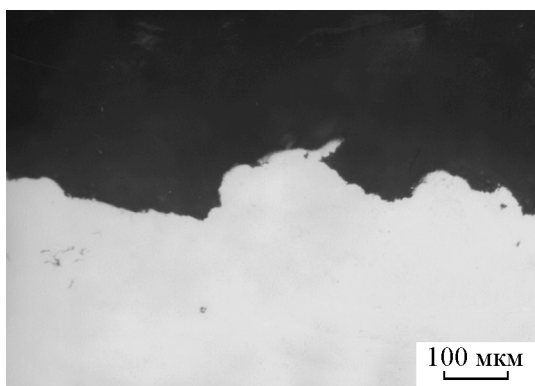


Рис. 1. Поперечный шлиф образца МА14 после обработки в реакторе ВРПО-08.

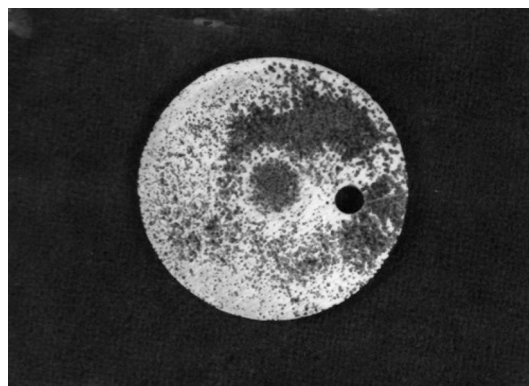


Рис. 3. Внешний вид образца из сплава МЛ5пч после осаждения ПКХП.

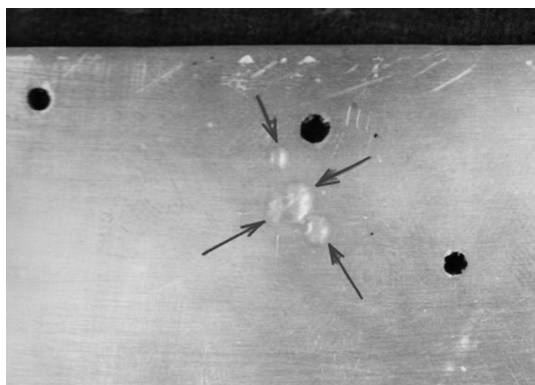


Рис. 2. Внешний вид образца из сплава МА2-1 после осаждения ПКХП.

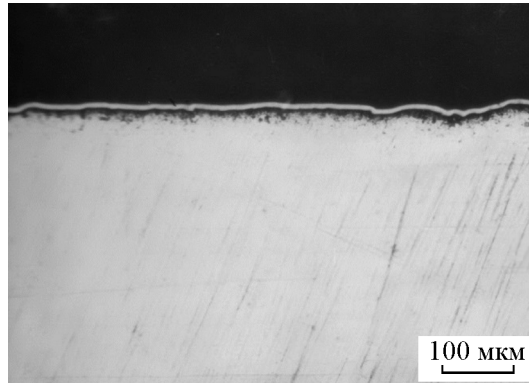


Рис. 4. Поперечный шлиф образца из сплава МЛ10 с карбидохромовым покрытием.

Таблица 2

Характеристики ПКХП на образцах из сплава МЛ10

Температура образца, °С	Толщина покрытия, мкм	Микротвёрдость покрытия, МПа
450	3	7200
475	6	9270
500	9	11450

На рис. 4 фотография поперечного шлифа образца из сплава МЛ10 с осаждённым на него карбидохромовым покрытием.

На рис. 4 чётко видна пленка карбидохромового покрытия, которая копирует рельеф поверхности образца. Полученный положительный результат позволил расширить диапазон температур, при осаждении ПКХП до 500 °С. В табл. 2 приведены результаты измерений толщин и микротвёрдости покрытий, сформированных при разных температурах на образце сплава МЛ10.

Из результатов, приведенных в табл. 2, следует, что характеристики карбидохромовых покрытий, полученных при прочих равных условиях, зависят от температуры образца, на который наносят покрытие. Чем выше температура формирования ПКХП, тем больше скорость осаждения покрытия и величина его микротвёрдости.

Анализ результатов экспериментов по осаждению ПКХП на образцы из различных магниевых сплавов показывает, что сплав МЛ10, на образцах которого удалось получить полноценное карбидохромовое покрытие, содержит минимальное (по сравнению с другими сплавами) количество цинка и может длительно эксплуатироваться при температурах 200 – 300 °С. В сплаве МА14, содержащем до 6 масс. % цинка, фаза Mg_7Zn_3 может претерпевать эвтектидный распад уже при температуре 330 °С [19], в сплаве МА2-1 до 1,5 масс. % цинка, следовательно, в этом случае так же возможен аналогичный процесс. Следует отметить, что литейный сплав МЛ5пч может быть подвергнут пиролитическому хромированию при условии снижения содержания в нём цинка, естественно, в допустимых стандартом пределах.

Выводы

Осаждение пиролитического карбидохромового покрытия возможно на магниевые сплавы, содержащие цинк в количестве, не превышающем 0,7 масс. %.

Показано, что с ростом температуры осаждения покрытия увеличивается скорость его формирования и величина микротвёрдости.

Осаждение карбидохромового покрытия на магниевые сплавы впервые даст возможность применения таких сплавов в узлах трения, так как покрытие обладает высокими триботехническими характеристиками. Кроме этого появится возможность эксплуатации магниевых сплавов в коррозионноактивных средах, так как в покрытии отсутствуют сквозные поры, а само покрытие обладает высокой химической стойкостью.

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. ВИАМ. Направление главного удара. Наука и жизнь, 2012, № 6, с. 14 МЛ1018.
3. Каблов Е.Н. Материалы для изделия “Буран” — инновационные решения формирования шестого технологического уклада. Авиационные материалы и технологии, 2013, № S1, с. – 9.
4. Панарин А.В., Ильин В.А., Салахова Р.К., Смирнова Т.Б. Закономерности формирования микроструктуры, фазовый и химический состав пиролитических карбидохромовых покрытий. Труды ВИАМ, 2015, № 7, ст. 06, URL: dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-7-6-6 (дата обращения 17.02.2016 г.).
5. 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.
6. История авиационного материаловедения. ВИАМ — 80 лет: годы и люди. Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2012, 520 с.
7. Тимонова М.А. Защита от коррозии магниевых сплавов. М.: Металлургия, 1977, 160 с.
8. Семенычев В.В., Смирнова Т.Б. Оценка пористости карбидохромовых покрытий на различных классах конструкционных материалов путем измерения стационарных потенциалов системы. Труды ВИАМ, 2016, № 4, с. 7. URL: http://www.viam-works.ru.
9. Панарин А.В. Пиролитические карбидохромовые покрытия: получение, свойства и аппаратное обеспечение процесса. Авиационные материалы и технологии, 2009, № 2, с. 14 – 19.
10. Панарин А.В. Пиролитические карбидохромовые покрытия. Технология получения и свойства. Авиационные материалы и технологии, 2011, № 4, с. 14 – 18.
11. Костенков В.А., Крашенинников В.Н., Шенников В.И. Влияние механических свойств металла подложки на формирование пиролитических хромовых покрытий. Физика и химия обработки материалов, 1979, № 2, с. 109 – 113.
12. 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.
13. Панарин А.В., Семенычев В.В., Салахова Р.К. Свойства титановых и алюминиевых сплавов с пиролитическим карбидохромовым покрытием. Технология лёгких сплавов, 2015, № 3, с. 131 – 137.
 14. Кошелев В.Н., Семенычев В.В., Панарин А.В. Экологически безопасный технологический процесс нанесения защитных пиролитических алюминиевых покрытий без наводороживания стальной подложки. Известия Самарского научного центра РАН. Спец. выпуск, 2008, т. 1, с. 18 – 23.
 15. Семенычев В.В., Салахова Р.К., Смирнова Т.Б. Оценка токов коррозии различных пар материалов методом прямого измерения. Практика противокоррозионной защиты, 2015, № 2, с. 44 – 50.
 16. Вульф Б.К., Ромадин К.П. Авиационное материаловедение. М.: Машиностроение, 1967, 391 с.
 17. Соколов В.Ф., Юрченко А.Д., Аржанникова Е.В., Шипигина Л.С. Защитное пиролитическое хромовое покрытие. Технология, свойства, применение: обзор. М.: ЦНИИатоминформ, 1989, 72 с.
 18. Костенков В.А., Каверин Б.С., Карпов А.С., Крашенинников В.Н. Особенности процесса осаждения пиролитических карбидохромовых покрытий на изделия из латуни. Физика и химия обработки материалов, 1989, № 6, с. 76 – 78.
 19. Альтман М.Б., Антипова А.П., Блохина В.А. и др. Магниево-сплавов. Справочник. Металловедение магния и его сплавов. Области применения. М.: Металлургия, 1978, 232 с.
- coatings]. *Trudy VIAM — Proceedings of VIAM*, 2015, no. 7, art. 06, URL: dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2015-07-6-6 (date of reference 17.02.2016 г.).
5. Kornysheva I.S., Volkova E.F., Goncharenko E.S., Mukhina I.Yu. Perspektivy primeneniya magnievyh i litejnyh alyuminievyh spлавov [Application perspectives of magnesium & casting aluminium alloys]. *Aviacionnye materialy i tekhnologii — Aviation materials & technologies*, 2012, no. 5, pp. 212 – 222.
 6. Kablov E.N. *Istoriya aviacionnogo materialovedeniya. VIAM — 80 let: gody i lyudi* [History of aviation materials. VIAM — 80 years: the years & people. Moscow, VIAM Publ., 2012, 520 p.
 7. Timonova M.A. *Zashchita ot korrozii magnievyh spлавov* [Corrosion protection of magnesium alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1977, 160 p.
 8. Semenychev V.V., Smirnova T.B. Ocenka poristosti karbidohromovyh pokrytij na razlichnyh klassah konstrukcionnyh materialov putem izmereniya stacionarnykh potencialov sistemy. *Trudy VIAM*. 2016. no. 4, s. 7. URL: <http://www.viam-works.ru>.
 9. Panarin A.V. Piroлитические карбидохромовые покрытия: получение свойства и аппаратное обеспечение процесса [Pyrolytic carbide-chromium coatings: production, properties and hardware support of the process]. *Aviacionnye materialy i tekhnologii — Aviation materials & technologies*, 2009, no. 2, pp. 14 – 19.
 10. Panarin A.V. Piroлитические карбидохромовые покрытия. Технология получения и свойства [Pyrolytic chromium carbide coatings. Production technology & properties]. *Aviacionnye materialy i tekhnologii — Aviation materials & technologies*, 2011, no. 4, pp. 14 – 18.
 11. Kostenkov V.A., Krashennnikov V.N., Shennikov V.I. Vliyanie mekhanicheskikh svojstv metalla podlozhki na formirovanie piroliticheskikh hromovyh pokrytij [Influence of metal substrate mechanical properties on forming chromium pyrolytic coatings]. *Fizika i khimiya obrabotki materialov — Physics & chemistry of materials treatment* (in Russ), 1979, no. 2, pp. 109 – 113.
 12. Gafurov I.I., Panarin A.V. Piroлитическое хромирование как способ упрочняющей обработки литейных алюминиевых сплавов с высоким содержанием кремния [Pyrolytic chromium carbide coating as method for hardening of cast aluminum alloy with high silicon content]. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo centra RAN — Proceedings of the Samara scientific center of the RAS*, 2015, vol. 16, no. 6(2), pp. 412 – 415.
 13. Panarin A.V., Semenychev V.V., Salakhova R.K. Svoystva titanovyh i alyuminievyh spлавov s piroliticheskim karbidohromovym pokrytiem [Properties of titan- & aluminum-alloys with chrome-carbide coating]. *Tekhnologiya lyogkih spлавov — The technology of light alloys*, 2015, no. 3, pp. 131 – 137.
 14. Koshelev V.N., Semenychev V.V., Panarin A.V. Ehkologicheski bezopasnyj tekhnologicheskij process naneseniya zashchitnyh piroliticheskikh alyuminievyh pokrytij bez navodorozhivaniya stalnoj podlozhki [Environmentally safe technology process of deposition protective pyrolytic

- aluminium coatings without hydrogen absorption of steel substrate]. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo centra RAN — Proceedings of the Samara scientific center of the RAS*, Spec. iss., 2008, vol. 1, pp. 18 – 23.
15. Semenychev V.V., Salakhova R.K., Smirnova T.B. Ocenka tokov korrozii razlichnyh par materialov metodom pryamogo izmereniya [Evaluation of corrosion currents in different pairs materials by direct measurement]. *Praktika protivokorroziionnoj zashchity — Practice of corrosion protection*, 2015, no. 2, pp. 44 – 50.
16. Vulf B.K., Romadin K.P. *Aviacionnoe materialovedenie* [Aircraft material science]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1967, 391 p.
17. Sokolov V.F., Yurchenko A.D., Arzhannikova E.V., Shipigina L.S. *Zashchitnoe piroliticheskoe hromovoe pokrytie. Tekhnologiya, svoystva, primenenie: obzor* [Protective pyrolytic chrome coating. Technology, properties and application: review]. Moscow, CNIAtomiform Publ., 1989, 72 p.
18. Kostenkov V.A., Kaverin B.S., Karpov A.S., Krashennnikov V.N. Osobennosti processa osazhdeniya piroliticheskikh karbidohromovykh pokrytij na izdeliya iz latuni. *Fizika i khimiya obrabotki materialov — Physics & chemistry of materials treatment* (in Russ), 1989, no. 6, pp. 76 – 78.
19. Altman M.B., Antipova A.P., Blohina V.A. et al. *Magnievye splavy. Spravochnik. Metallovedenie magniya i ego splavov. Oblasti primeneniya* [Magnesium alloys. Directory. Metallurgical science of magnesium and its alloys. Areas of use]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978, 232 p.

Статья поступила в редакцию 20.02.2016 г.

Семенов Валентин Владимирович — Ульяновский научно-технологический центр Всероссийского института авиационных материалов (432010, г. Ульяновск, ул. Врача Михайлова, 34), кандидат технических наук, главный научный сотрудник, специалист в области разработки процессов осаждения функциональных покрытий на конструкционные материалы и исследования их свойств. E-mail: lab2viam@mail.ru.

Панарин Александр Витальевич — Ульяновский научно-технологический центр Всероссийского института авиационных материалов (432010, г. Ульяновск, ул. Врача Михайлова, 34), и.о. начальника сектора, специалист в области химического осаждения из газовой фазы. E-mail: lab2viam@mail.ru.

On a possibility of chrome carbide coating deposition on magnesium alloys

V. V. Semenychev, A. V. Panarin

Pyrolytic chrome carbide coating were deposited on samples of wrought (MA2-1, MA14) and cast (ML5pch, ML10) magnesium alloys in the temperature range 450 – 500 °C, using pyrolytic chromium-plating plant VRPO-08. These researches established that for magnesium alloys with high content of zinc is impossible chrome carbide coating deposition due to alternative zinc sublimation from surface of the sample. Formed as a result of this process, the cavity can reach depths up to 0.3 mm. It is shown that the values of microhardness by chrome carbide coating depend on the temperature of deposition, with increasing temperature of the reactor increases and the amount of coating microhardness, also with an increase temperature of coated sample increases and the rate of coating deposition. Deposited on the samples from the ML10-alloy, pyrolytic chrome carbide coating exactly follows the ground of coated surface.

Keywords: magnesium alloys, chemical composition, intermetallics, chrome carbide coating, sublimation, metallographic researches.

Semenychev Valentin — Ulyanovsk Scientific & Technological Center of the All-Russia Institute of Aviation Materials (432010 Ulyanovsk, Vrachy Mikhailova str., 34), PhD (eng), chief scientist, specialist in development of functional coatings deposition processes on structural materials and their properties research. E-mail: lab2viam@mail.ru.

Panarin Alexander — Ulyanovsk Scientific & Technological Center of the All-Russia Institute of Aviation Materials (432010 Ulyanovsk, Vrachy Mikhailova str., 34), specialist in the field of chemical vapor deposition. E-mail: lab2viam@mail.ru.