

Экологически безопасная технология получения плакированного порошка технической керамики

Л. В. Козырева, В. В. Козырев, И. С. Крекова

Проведены научно-исследовательские работы по созданию плакированного порошка методом химического газофазного осаждения металлоорганических соединений на поверхности частиц оксида алюминия и его применения для получения износостойких покрытий. Разработан способ нанесения железувольфрамового покрытия на порошки технической керамики путем термического разложения паров, содержащих пентакарбонил железа и гексакарбонил вольфрама, в котором осуществляют последовательное нанесение на порошковые частицы адгезионного слоя из паровой смеси пентакарбонила железа и монооксида углерода в объемном соотношении паров 1:5 при температуре их термического разложения 250 °С, а затем наносят поверхностный слой из паровой смеси гексакарбонила вольфрама и монооксида углерода в объемном соотношении паров 1:5 при температуре их термического разложения 800 °С. Металлизация порошковых материалов осуществлена по замкнутому циклу, исключающему контакт работников с токсичными веществами и выброс загрязняющих веществ в атмосферу, что обеспечивает производственную безопасность процесса. Получены плазменные покрытия с необходимыми физико-механическими свойствами, что доказывает эффективность применяемых подходов и способствует увеличению ресурса деталей машин, подверженных абразивному износу.

Ключевые слова: химическое газофазное осаждение, железувольфрамовое покрытие, плакированный порошок, упрочнение, прецизионные детали гидравлических систем, экологическая безопасность.

DOI: 10.30791/1028-978X-2020-6-64-72

Введение

Применение наплавочных материалов для создания высокопрочных покрытий на деталях, работающих в условиях абразивного изнашивания, является одним из перспективных направлений повышения ресурса дорожно-строительной, аварийно-спасательной и других видов техники. Однако в процессе их создания не всегда соблюдаются требования экологической безопасности, что приводит к негативным последствиям для природной среды и здоровья человека.

Эксплуатация аварийно-спасательных, лесозаготовительных, сельскохозяйственных машин и других видов техники часто происходит под воздействием абразивных сред (щебень, песок, грунт), что накладывает высокие требования к твердости рабочих поверхностей деталей [1 – 6]. Для обеспе-

чения их износостойкости в условиях абразивного изнашивания перспективны методы напыления и наплавки плакированного порошка технической керамики [7 – 9].

Плакированные порошки могут быть получены методом химического газофазного осаждения металлоорганических соединений (МОС), характеризующемся возможностью металлизации подложек сложной конфигурации, в том числе порошковых частиц диаметром от 30 мкм [8 – 14]. На основе исследования механизмов термического разложения металлоорганических соединений, поиске вариантов совместного разложения МОС и определения оптимальных технологических режимов металлизации могут быть созданы покрытия с требуемым химическим составом, высокой степени однородности с материалом подложки [2, 8, 15]. Это особенно важно при получении плакирован-

ных порошков, содержащих в составе композиции тугоплавкие металлы, и их применении в традиционных способах нанесения износостойких покрытий с использованием серийного технологического оборудования, когда необходимо обеспечить стабильность оптимального для условий эксплуатации комплекса свойств (твердости и прочности сцепления) напыляемого материала в условиях плавления, исключающих выгорание железа в составе покрытия на границе контакта компонентов при образовании переходного слоя под воздействием высоких температур.

Основные проблемы в обеспечении безопасности при реализации химического газозафазного осаждения МОС в условиях производства связаны с потенциальной угрозой загрязнения воздуха рабочей зоны, атмосферного воздуха и поверхностных водных объектов токсичными химическими веществами, применяемыми в качестве вспомогательных и исходных соединений, а также соединений, образующихся как продукты химических реакций [8].

В данной работе предпринята попытка применения всестороннего и комплексного подхода в поиске механизмов обеспечения требуемого уровня безопасности технологического процесса плакирования порошков, полученных методом химического газозафазного осаждения металлоорганических соединений.

Цель работы — разработка экологически безопасного способа получения железистовольфрамового покрытия на порошках технической керамики для восстановления и упрочнения деталей машин методами напыления и наплавки.

Методика эксперимента

Для получения покрытий применяли метод химического газозафазного осаждения пентакарбонила железа — $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и гексакарбонила вольфрама — $\text{W}(\text{CO})_6$ на поверхности частиц порошка технической керамики (кристаллы глинозема металлургического, ГОСТ 30558-98, квалификация Г-000, содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — 21 %; размер зерна — 40–60 мкм). Для определения оптимальных режимов металлизации и контроля качества покрытий осуществляли металлизацию образцов, изготовленных из низколегированной стали 15Х ГОСТ 10702-78.

Металлизацию порошковых материалов осуществляли в лабораторно-промышленной установке, в которой реализован процесс осаждения металла путем термического разложения металлсо-

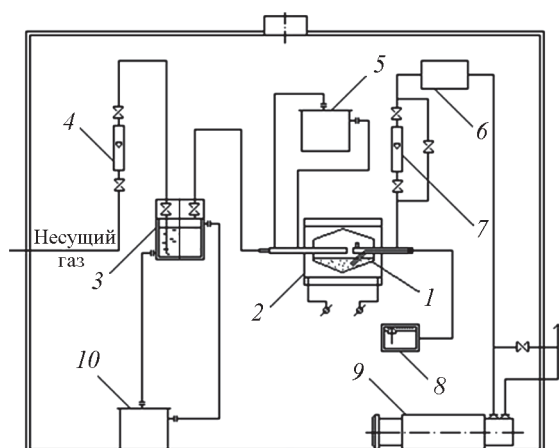


Рис. 1. Схема установки для металлизации порошковых материалов: 1 — реактор; 2 — электропечь; 3 — испаритель/сублиматор; 4, 7 — ротаметр; 5, 10 — ультратермостат; 6 — печь доразложения паров реагентов; 8 — универсальный регулятор температуры; 9 — вакуум-насос.

Fig. 1. Equipment for formation of coatings on powder materials: 1 — reactor; 2 — electric furnace; 3 — evaporator/sublimator; 4, 7 — rotameter; 5, 10 — ultrathermostat; 6 — chemical vapor decomposition furnace; 8 — universal temperature controller; 9 — vacuum pump.

держащих реагентов на нагретых порошковых частицах при их постоянном перемешивании (рис. 1).

Металлизацию проводили следующим образом. В реакторе 1 установки размещали порошок технической керамики, включали электропечь 2, порошковые частицы прогревали до 250 °С посредством ультратермостата 10. В испарителе/сублиматоре 3 исходные МОС переводили в газообразное состояние. Ультратермостат 5 подавал теплоноситель в полость вала реактора, при этом теплоноситель имел температуру паров реагента для предотвращения их разложения внутри вала. Расход газа устанавливали при помощи ротаметра 4. Далее последовательно проводили следующие операции: в реактор подавали пары пентакарбонила железа в среде монооксида углерода (объемное соотношение 1:5) со скоростью 120 л/ч и наносили адгезионный слой покрытия. На следующей стадии процесса подачу паров пентакарбонила железа прекращали, температуру в реакторе повышали до 800 °С, подавали пары гексакарбонила вольфрама и монооксида углерода (объемное соотношение 1:5) со скоростью 30 л/ч и формировали основной слой покрытия. По разнице в показаниях ротаметров 4, 7 контролировали интенсивность протекания реакций разложения МОС; температурный режим в

реакторе контролировали термопарой, подключенной к универсальному регулятору температуры 8. При достижении требуемой толщины покрытия подачу паров реагентов прекращали, электропечь выключали, осуществляли выдержку и извлечение металлизированных порошковых материалов [16].

Для расширения номенклатуры получаемых покрытий и обеспечения требуемого уровня экологической безопасности технологического процесса установка оснащена вакуум-насосом 9, который можно применять при нанесении металлических покрытий иного химического состава без использования несущего газа, а также печью доразложения паров реагентов 6, которую включали при проведении экспериментальных исследований и наличии риска образования опасных соединений в реакторе как продуктов неполного разложения МОС (под воздействием высоких температур отходы разлагаются до безопасных продуктов).

Снижение риска негативных последствий от использования токсичного металлоорганического соединения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в технологическом процессе достигали автоматизацией работ, связанных с заполнением реагентом испарителя; перевод в парообразное состояние $\text{Fe}(\text{CO})_5$ происходит в условиях герметичности испарителя и реактора установки для металлизации порошковых материалов.

Плазменное напыление покрытий с применением полученных порошков проводили на установке плазменного напыления УВП 98 с использованием плазмотрона ПУН 1/МГ при следующих параметрах режима: сила тока — 160 А, напряжение — 220 В, несущий и плазмообразующий газ — воздух (класс чистоты 1), расход плазмообразующего газа — 6 м³/ч, дистанция напыления — 200 – 220 мм.

Оценку качества полученных покрытий на срезе проводили с помощью двулучевой системы (small dual beam, FIB/SEM) в растровом электронном микроскопе Quanta 3D FEG; элементный состав покрытий определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Микротвердость покрытий исследовали на образцах в соответствии с ГОСТ 9450-76 “Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников”. Прочность сцепления полученных покрытий с подложкой изучали штифтовым методом на испытательной машине FP-10/1. Оценку шероховатости поверхности покрытий проводили методом ошупывания с использованием профилометра MarSurf PS1.

При исследовании износостойкости в стендовых испытаниях применяли испытательную машину модели СМЦ-2 с образцами типа “диск

– колодка”. Плазменное покрытие наносили на поверхность диска, изготовленного из стали 15Х ГОСТ 10702-78, колодку изготавливали из чугуна СЧ21 ГОСТ 1412-85.

Также определяли износостойкость сопряжения “золотник – корпус” гидрораспределителя Р80 3/4 222. В качестве рабочей жидкости применяли масло индустриальное И20 ГОСТ 20799-88. Для обеспечения ускоренного изнашивания в рабочую жидкость добавляли абразив, приготовленный из кварцевого песка ГОСТ 2138-91 с дисперсностью 3 мкм. Концентрация абразивного материала составляла $3 \pm 0,5$ % по массе масла.

Результаты исследований и их обсуждение

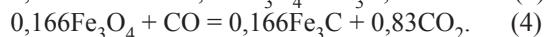
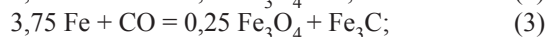
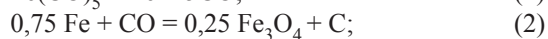
Выбор исходных реагентов для металлизации порошковых частиц методом химического газозафазного осаждения металлоорганических соединений осуществляли с учетом их совместимости по температурному режиму разложения для обеспечения формирования покрытий с низким содержанием примесей оксидной и карбидной фаз. Это достигается в случае, когда есть возможность перевода реагентов в парогазовую фазу без разложения и создания достаточной концентрации их паров вблизи подложки. При этом продукты химических превращений не должны вступать в побочные реакции, приводящие к загрязнению выделяемого металла и образованию труднолетучих соединений. Важно, чтобы перечисленные свойства исходных МОС процесса были представлены в сочетании с доступностью, нетоксичностью, устойчивостью к самовоспламенению, отсутствием агрессивных свойств к материалам подложки и применяемой аппаратуре.

При металлизации методом химического газозафазного осаждения карбонильных соединений железа и вольфрама на поверхности частиц и в объеме реактора протекают химические превращения, связанные с термическим разложением МОС и взаимодействием продуктов реакций, результатом которых становится формирование многослойного покрытия, состоящего из адгезионного слоя на основе карбонильного железа, переходной области железувольфрамового покрытия и поверхностного слоя на основе карбонильного вольфрама [12, 13, 17].

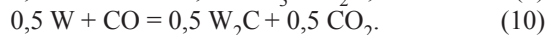
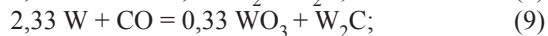
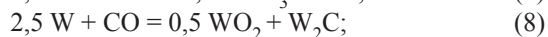
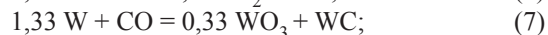
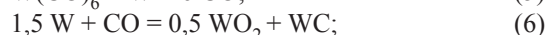
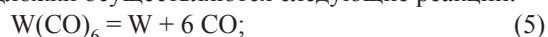
При исследовании термодинамики процесса и стехиометрии выявлен перечень химических реакций, протекающих на всех стадиях металлизации, и определен потенциальный химический состав покрытия, в том числе соотношение основных ме-

таллов и примесей в виде свободного углерода, оксидов и карбидов железа и вольфрама [9, 18 – 20].

На стадии формирования адгезионного слоя железа на поверхности порошковых частиц протекают реакции:



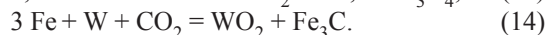
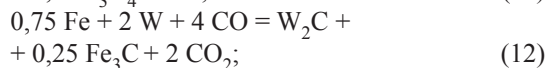
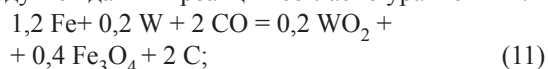
При нанесении вольфрама на поверхность подложки осуществляются следующие реакции:



Основные реакции термической диссоциации пентакарбонила железа и гексакарбонила вольфрама описаны уравнениями (1) и (5) соответственно. Согласно данным термодинамического анализа в результате реакций (2) – (4) в адгезионном слое могут присутствовать нежелательные примеси Fe_3O_4 и Fe_3C , которые способны провоцировать образование дефектов [18 – 21]. При этом реакция (3) в заданном диапазоне температурного режима 200 – 300 °C протекает с наибольшей глубиной превращения.

В поверхностном слое покрытия можно предположить возможность образования примесей W_2C , WO_2 , WO_3 в ходе реализации побочных реакций (6) – (10) между твердой и газообразными фазами.

В переходной зоне формируется сложное по химическому составу покрытие за счет осуществления реакций (1) и (5), а также взаимодействия продуктов данных реакций согласно уравнениям:



Также на каждой стадии формирования покрытия велика вероятность протекания реакции Белла – Будуара:



На рис. 2 представлена структура железовольфрамового покрытия, полученного на образце из стали 15Х ГОСТ 10702-78.

Покрытие характеризуется слоистой структурой. Толщина адгезионного и поверхностного слоев зависит от режима металлизации и на образ-

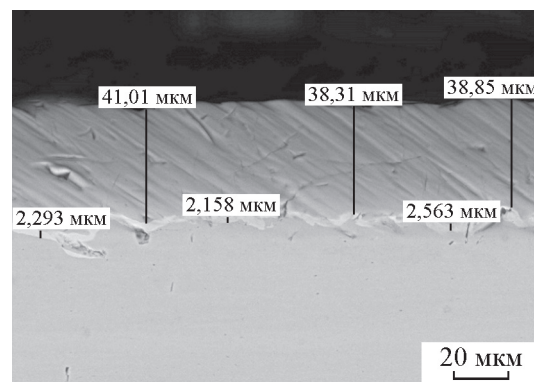


Рис. 2. Железвольфрамовое покрытие на образце стали 15Х.

Fig. 2. Iron-tungsten coating on 15Cr steel substrate.

це составила порядка 2,2 – 2,5 и 38,3 – 41,0 мкм соответственно. Слои полностью гомогенны, на границе слоев не зафиксировано явных дефектов и пор, что свидетельствует о частичной диффузии наносимых материалов и, как результат, хорошей адгезии покрытий к подложке.

Формирование слоя на основе карбонильного железа в указанных режимах металлизации обеспечивает минимальное значение остаточных напряжений в системе “адгезионный слой – подложка” за счет низкого содержания примесей оксидной и карбидной фаз. Нанесение основного слоя покрытия путем подачи парогазовой смеси пентакарбонила железа, гексакарбонила вольфрама и монооксида углерода создает технологические возможности обеспечения стабильности морфоструктурных характеристик и химического состава металлического покрытия требуемой толщины на частицах порошка технической керамики.

Выбор параметров технологического процесса основан на результатах исследования морфоструктурных особенностей покрытий, полученных в том числе методом химического газофазного осаждения карбонильных соединений переходных металлов Периодической системы химических элементов, представленных, в работах [4, 9, 11, 17, 21, 22], согласно которым в зависимости от температурного режима выделяют несколько характерных типов получаемых покрытий (табл. 1).

Необходимый тип внутренней структуры адгезионного слоя покрытия можно получить, задавая определенное соотношение расхода паров пентакарбонила железа и температуры нагрева подложки. При температуре 150 – 200 °C в покрытии наблюдаются крупные сферические образования, при 300 – 350 °C они начинают дробиться, при

Таблица 1

Влияние температурного режима термического разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ на морфоструктурные характеристики металлического покрытия

Table 1

Influence of temperature regime of thermal decomposition of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ on structural characteristics of metal coating

Температура подложки, °С	Особенности морфологии	Структура
150 – 200	Крупные сферы	Горизонтально-слоистая
300 – 370	Делящиеся сферы	Вертикально-столбчатая
400 – 600	Кристаллы	Мелкокристаллическая

400 – 500 °С мелкие сферы превращаются в многочисленные кристаллы, равномерно распределенные по поверхности покрытия [11, 21 – 23].

Аналогичные исследования проведены для определения оптимального режима нанесения покрытия на основе гексакарбонила вольфрама [9, 16].

По данным рентгенофлюоресцентного анализа частицы порошка технической керамики, получаемые после проведения металлизации, представляют собой композицию, состоящую из оксидного ядра Al_2O_3 (относительное массовое содержание 75,48 – 93,72 %) в железвольфрамовой оболочке с незначительным содержанием примесей оксидной и карбидной фаз (6,28 – 24,52 %). Общее содержание железа составляет 4,5 – 9 %, вольфрама — 0,5 – 1,0 %. Оптимизацию качественного и количественного состава примесей в разных слоях покрытия осуществляли за счет варьирования технологических режимов проведения процесса: температуры подложки и соотношения МОС в реакторе [16, 24].

При исследовании морфологии плакированных порошков установлено, что в заданном режиме металлизации на поверхности частиц формируется сплошное покрытие, происходит сглаживание граней и шероховатостей исходных частиц, что обеспечивает улучшение текучести плакированного порошка. Форма частиц не оказывает заметного влияния на равномерность нанесения покрытия.

Поверхность плазменного покрытия имеет характерную структуру, состоящую из перекрывающихся расплавленных частиц плакированного порошка, большая часть которых полностью расплавилась и затвердела в виде растекшихся округлых капель. В покрытии присутствуют не полностью расплавленные частицы и частицы,

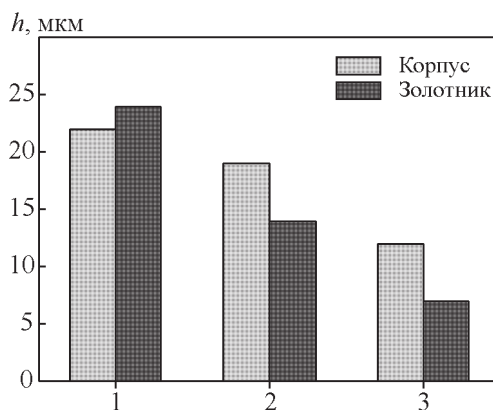


Рис. 3. Износ золотниковых пар в результате стендовых испытаний: 1 — сталь 15X – СЧ21; 2 — электролитическое хромовое покрытие – СЧ21; 3 — плазменное покрытие – СЧ21.

Fig. 3. Wear of spool-and-sleeve by bench-tests: 1 — steel 15Cr – SCh-21; 2 — electrodeposited chrome coating – SCh-21; 3 — plasma coatings iron-nickel coating – SCh-21.

успевшие только оплавиться до сферической формы в потоке плазмы. Их наличие объясняется тем, что часть порошковых материалов движется по периферии струи плазмы в зоне низких температур. Однако их количество незначительно и не снижает общего качества покрытия. Твердость полученных плазменных покрытий находится в диапазоне HRC 60 – 72, прочность сцепления составляет 32 – 37 МПа.

В качестве примера эффективности применения разработанных материалов проведены сравнительные стендовые испытания сопряжений “золотник – корпус” гидрораспределителя Р80 3/4 222 с серийными золотниками, а также золотниками, восстановленными электролитическим хромированием и плазменным напылением плакированного порошка, полученного по разработанной технологии, в результате которых определена износостойкость сопряжения (рис. 3).

Установлено, что все золотники имеют одинаковый характер износа, отслоения или скалывания покрытий не наблюдалось. На рабочих поверхностях поясков золотников и корпуса признаков схватывания не обнаружено. Наибольшей износостойкостью обладают сопряжения с золотниками, восстановленными посредством нанесения плазменных покрытий из плакированных порошков (среднее значение износа в сопряжении составляет 7 – 12 мкм).

Разработанные железвольфрамовые покрытия и созданные с их применением плакированные по-

рошки рационально применять для восстановления и упрочнения методами плазменной и диффузионной металлизации деталей гидравлических систем (золотники гидроусилителей и гидроприводов, штоки гидравлических цилиндров, детали шестеренных насосов) лесозаготовительной, сельскохозяйственной и аварийно-спасательной техники.

Выводы

1. Разработан способ получения железовольфрамового покрытия химическим газофазным осаждением карбонильных металлоорганических соединений на порошках технической керамики; определены оптимальные режимы на каждой стадии металлизации:

формирование адгезионного слоя железа: температура подложки (частицы порошка) — 250 ± 5 °C, скорость подачи паров пентакарбонила железа в среде монооксида углерода в реактор — 120 л/ч;

формирование железовольфрамового и поверхностного вольфрамового слоя: температура подложки (частицы порошка) — 800 ± 5 °C; скорость подачи паровой смеси — 60 л/ч; объемное соотношение гексакарбонила вольфрама и монооксида углерода в паровой смеси — 1:5.

2. При изучении морфологии плазменных покрытий из плакированных порошков установлено, что введение в композицию вольфрама способствует получению плотных, сплошных покрытий, состоящих из перекрывающихся застывших частиц оксида алюминия с равномерно распределенным между ними вольфрамом.

3. Получение плакированного порошка технической керамики осуществлено с учетом требований экологической безопасности на основе принципов ресурсо- и энергосбережения за счет реализации процесса по замкнутому циклу.

4. Применение разработанных материалов при восстановлении и упрочнении деталей гидравлических систем методами плазменной и диффузионной металлизации эффективно в достижении оптимального для эксплуатации сочетания твердости HRC 60 – 72 и прочности сцепления 32 – 37 МПа покрытий с подложкой, что обеспечивает увеличение износостойкости деталей в 2,7 – 3,6 раза по сравнению с серийно выпускаемыми деталями.

Литература

1. 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, no. 5 – 7, p. 685 – 690.

2. Ерохин М.Н., Казанцев С.П., Чупятков Н.Н. Технологическое оснащение процесса получения металлических покрытий CVD-методом металлоорганических соединений. *Вестник МГАУ им. В.П. Горячкина*, 2018, № 6 (88), с. 40 – 44.
3. Blinkov I.V., Anikin V.N., Petrzhik M.I., Kratochkvil R.V., Ivanov A.N., Mikhal'ski Y., Nakonechny A. Acquisition and properties of wear-resistant PVD/CVD-coatings on a hard-alloy tool. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2011, v. 52, no. 1, p. 109 – 114.
4. Панарин А.В. Пиролитические карбидохромовые покрытия. *Технология получения и свойства. Авиационные материалы и технологии*, 2011, № 4 (21), с. 14 – 18.
5. Korotkov V.A. Wear resistance of carbon steel with different types of hardening. *Journal of Friction and Wear*, 2015, v. 36, no. 2, p. 149 – 152.
6. Vagin A.V., Sidorov M.I., Albagachiev A.Y., Stavrovskii M.E. Improving the life of artillery systems. *Russian Engineering Research*, 2017, v. 37, no. 3, p. 211 – 217.
7. Dolgov N.A., Smirnov I.V., Besov A.V. Sintered metals and alloys: studying the elastic properties and adhesive strength of plasma-sprayed double-layer coatings during tensile tests. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2015, v. 45, no. 1 – 2, pp. 40 – 46.
8. Kozyrev V.V., Petrov M.YU., Kozyreva L.V. Producing hardfacing composite materials for ecologically safe technologies. *Welding International*. 2016, v. 30, no. 11, p. 895 – 898.
9. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическая паровая металлизация. М: Наука, 2000, 496 с.
10. Субчева А.Н., Субчева Е.Н., Аверина Ю.М. Нанесение наноразмерных покрытий металлов на режущие хирургические инструменты методом CVD. *Успехи в химии и химической технологии*, 2017, т. 31, № 1(182), с. 89 – 90.
11. Козырева Л.В., Козырев В.В., Чупятков Н.Н. Химическое газофазное осаждение износостойкого железоникелевого покрытия на прецизионные детали гидравлических систем. *Перспективные материалы*, 2018, № 5, с. 76 – 83.
12. 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, no. 41, p. 32034 – 32063.
13. Dushik V.V., Lakhokin Y.V., Kuzmin V.P., Rozhanskii N.V. The corrosion behavior of hard W-C system chemical vapor deposition layers in HCl and H₂S aqueous solutions. *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*, 2016, v. 52, no. 7, p. 1153 – 1156.
14. Li W.M. Recent developments of atomic layer deposition processes for metallization. *Chemical Vapor Deposition*, 2013, v.19, no. 4 – 6, pp. 82 – 103.
15. Pierson O.H. Handbook of chemical vapor deposition (CVD) — principles, technology and applications. New York: William Andrew Publishing, 1999, 436 p.

16. Козырев В.В., Петров М.Ю., Козырева Л.В., Способ нанесения железвольфрамового покрытия на порошки технической керамики. Патент РФ № 2585152, 2016.
17. Bessergenev V. The use of complex compounds in chemical vapour deposition. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2004, v. 16, no. 5, p. S531 – S552.
18. Hummel W., Mompean J., Illemassène M., Perrone J. Chemical thermodynamics of compounds and complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with selected organic ligands. Boston: Elsevier Science, 2005, 1133 p.
19. Chuvil'deev V.N., Nokhrin A.V., Boldin M.S., Sakharov N.V., Lantsev E.A., Popov A.A., Melekhin N.V., Lopatin Y.G., Baranov G.V., Belov V.Y., Blagoveshchenskiy Y.V., Isaeva N.V. Impact of mechanical activation on sintering kinetics and mechanical properties of ultrafine grained 95 W – Ni – Fe tungsten heavy alloys. *Journal of alloys and compounds*, 2019, v. 773, p. 666 – 688.
20. Chase M.W. NIST-JANAF Thermochemical Tables. New York: American Chemical Society and the American Institute of Physics, 1998, 1952 p.
21. Васильева Е.С., Насибулин А.Г., Толочко О.В., Kauppinen Esko I. Синтез наночастиц методом парофазного разложения пентакарбонила железа в атмосфере монооксида углерода. *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*, 2006, № 4, с. 303 – 311.
22. Krisyuk V., Gleizes A.N., Aloui L., Turgambaeva A., Sarapata B., Prud'homme N., Senocq F., Samlor D., Vahlas C., Zielinska-Lipiec A., De Caro D. Chemical vapor deposition of iron, iron carbides and iron nitride films from amidinate precursors. *Journal of the electrochemical society*, 2010, v. 157, no. 8, pp. D454 – D461.
23. Scott C.D., Povitsky A., Dateo C., Gökçen T., Willis P.A., Smalley R.E. Iron Catalyst Chemistry in Carbon Monoxide Modeling a High-Pressure Nanotube Reactor. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2003, v. 3, no. 1/2, pp. 63 – 73.
24. Krasnokutski S.A., Huisren F. Reactivity of iron atoms at low temperature. *The Journal of Physical, Chemistry A (Dynamics, Kinetics, Environmental Chemistry, Spectroscopy, Structure, Theory)*, 2014, v.118, no. 14, pp. 2612 – 2617.
3. Blinkov I.V., Anikin V.N., Petrzhik M.I., Kratokhvil R.V., Ivanov A.N., Mikhali'ski Y., Nakonechny A. Acquisition and properties of wear-resistant PVD/CVD-coatings on a hard-alloy tool. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2011, vol. 52, no. 1, pp. 109 – 114.
4. Panarin A.V. Piroliticheskie karbidohromovye pokrytija. *Tehnologija poluchenija i svojstva [Pyrolytic chromium carbide coatings. Production technology and properties]*. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii — Aviation Materials and Technologies*, 2011, no. 4 (21), pp. 14 – 18.
5. Korotkov V.A. Wear resistance of carbon steel with different types of hardening. *Journal of Friction and Wear*, 2015, vol. 36, no. 2, pp. 149 – 152.
6. Vagin A.V., Sidorov M.I., Albagachiev A.Y., Stavrovskii M.E. Improving the life of artillery systems. *Russian Engineering Research*, 2017, vol. 37, no. 3, pp. 211 – 217.
7. Dolgov N.A., Smirnov I.V., Besov A.V. Sintered metals and alloys: studying the elastic properties and adhesive strength of plasma-sprayed double-layer coatings during tensile tests. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2015, vol. 45, no. 1 – 2, pp. 40 – 46.
8. Kozyrev V.V., Petrov M.YU., Kozyreva L.V. Producing hardfacing composite materials for ecologically safe technologies. *Welding International*. 2016, vol. 30, no. 11, pp. 895 – 898.
9. Syrkin V.G. *CVD-metod. Khimicheskaja parofaznaja metallizacija [CVD-method. Chemical vapor-phase metallization]*. Moscow, Nauka Publ., 2000, 496 p.
10. Subcheva A.N., Subcheva E.N., Averina U.M. Nanesenie nanorazmernyh pokrytij metallov na rezhushchie hirurgicheskie instrumenty metodom CVD [Chemical vapor deposition metal nanosize coatings on cutting surgical instruments]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii — Journal Advances in Chemistry and Chemical Technology*, 2017, vol. 31, no. 1(182), pp. 89 – 90.
11. Kozyreva L.V., Kosyrev V.V., Chupyatov N.N. Chemical vapor deposition of wear-resistant iron-nickel coating onto precision parts of hydraulic systems. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2018. vol. 9 (5), pp. 985 – 989.
12. 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, vol. 5, no. 41, pp. 32034 – 32063.
13. Dushik V.V., Lakhokin Y.V., Kuzmin V.P., Rozhanskii N.V. The corrosion behavior of hard W-C system chemical vapor deposition layers in HCl and H₂S aqueous solutions. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2016, vol. 52, no. 7, pp. 1153 – 1156.

References

1. Carr G.E., Conde R.H. Tribology of hard coating alloys deposited by thermal methods: applications to industrial components. *Surface and Coatings Technology*, 2008, vol. 203, no. 5 – 7, pp. 685 – 690.
2. Erokhin M.N., Kazantsev S.P., Chupyatov N.N. Tekhnologicheskoe osnashchenie processa polucheniya metallicheskih pokrytij CVD-metodom metalloorganicheskikh soedinenij [Technological equipment for obtaining metal coatings by decomposing

14. Li W.M. Recent developments of atomic layer deposition processes for metallization. *Chemical Vapor Deposition*, 2013, vol.19, no. 4 – 6, pp. 82 – 103.
15. Pierson O.H., *Handbook of chemical vapor deposition (CVD) — principles, technology and applications*. New York, William Andrew Publishing, 1999, 436 p.
16. Kozyrev V.V., Petrov M.Yu., Kozyreva L.V. *Sposob naneseniya zhelezovol'framovogo pokrytiya na poroshki tekhnicheskoy keramiki* [Method of applying iron-tungsten coating on powder of technical ceramics]. Pat. 2585152 RF, 2016.
17. Bessergenev V. The use of complex compounds in chemical vapour deposition. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2004, vol. 16, no. 5, pp. S531 – S552.
18. Hummel W., Mompean J., Illemassène M., Perrone J. Chemical thermodynamics of compounds and complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with selected organic ligands. Boston, Elsevier Science, 2005, 1133 p.
19. Chuvil'deev V.N., Nokhrin A.V., Boldin M.S., Sakharov N.V., Lantsev E.A., Popov A.A., Melekhin N.V., Lopatin Y.G., Baranov G.V., Belov V.Y., Blagoveshchenskiy Y.V., Isaeva N.V. Impact of mechanical activation on sintering kinetics and mechanical properties of ultrafine grained 95W-Ni-Fe tungsten heavy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 773, pp. 666 – 688.
20. Chase M.W. NIST-JANAF thermochemical tables. New York, American Chemical Society and the American Institute of Physics, 1998, 1952 p.
21. Vasileva E.S., Nasibulin A.G., Tolochko O.V., Kauppinen E.I. Sintez nanochastich metodom parofaznogo razlozheniya pentakarbonila zheleza v atmosfere monooksida ugleroda [Synthesis of nanoparticles on chemical vapor deposition of iron pentacarbonyl in atmospheric of carbon monoxide]. *Fiziko-himicheskaya kinetika v gazovoy dinamike — Physical-Chemical Kinetics*, 2006, no. 4, pp. 303 – 311.
22. Krisyuk V., Gleizes A.N., Aloui L., Turgambaeva A., Sarapata B., Prud'homme N., Senocq F., Samlor D., Vahlas C., Zielinska-Lipiec A., De Caro D. Chemical vapor deposition of iron, iron carbides and iron nitride films from amidinate precursors. *Journal of the electrochemical society*, 2010, vol. 157, no. 8, pp. D454 – D461.
23. Scott C.D., Povitsky A., Dateo C., Gökçen T., Willis P.A., Smalley R.E. Iron catalyst chemistry in carbon monoxide modeling a high-pressure nanotube reactor. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2003, vol. 3, nos.1/2, pp. 63 – 73.
24. Krasnokutski S.A., Huisren F. Reactivity of iron atoms at low temperature. *The Journal of Physical, Chemistry A (Dynamics, Kinetics, Environmental Chemistry, Spectroscopy, Structure, Theory)*, 2014, vol.118, no. 14, pp. 2612 – 2617.

Статья поступила в редакцию — 7.10.2019 г.
после доработки — 21.10.2019 г.
принята к публикации — 25.10.2019 г.

Козырева Лариса Викторовна — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Тверской государственный технический университет” (170026, Тверь, наб. Аф. Никитина, 22), доктор технических наук, доцент, профессор кафедры, специалист в области химического газофазного осаждения металлоорганических соединений. E-mail: larisa.v.k.176@mail.ru.

Козырев Виктор Вениаминович — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Тверская государственная сельскохозяйственная академия” (170904, Тверь, ул. Маршала Василевского (Сахарово), 7), доктор технических наук, профессор, профессор кафедры, специалист в области химического газофазного осаждения металлоорганических соединений. E-mail: kosyrew-tgsxa@rambler.ru.

Крекова Ирина Сергеевна — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Тверской государственный технический университет” (170026, Тверь, наб. Аф. Никитина, 22), аспирант, специализируется в области производственной безопасности. E-mail: inlin46@rambler.ru.

Environment safety technology of creating coated powder of technical ceramics

L. V. Kozyreva, V. V. Kozyrev, I. S. Krekova

Application of fuller materials for creation of the high-strength coatings on part operating under abrasive wear is one of the promising ways of the resources increasing of road construction, emergency rescue and other types of equipment. However, in their creation process does not always comply with the environmental safety requirements, which leads to negative consequences for the natural environment and human health. The article presents the research work results of authors team created a coated powder by chemical vapor deposition of metal-organic compounds on the alumina particles surface and its applications for the wear-resistant coatings. A method of applying iron-tungsten coating on powder technical ceramics by thermal decomposition of vapors, containing iron pentacarbonyl and tungsten hexacarbonyl, is characterised by sequential application on powder particles of adhesion layer from mixture of iron pentacarbonyl and carbon monoxide in volume ratio of vapours 1:5 at temperature of their thermal decomposition of 250 °C, and then surface layer from mixture of tungsten hexacarbonyl and carbon monoxide in volume ratio of vapours 1:5 at temperature of their thermal decomposition of 800 °C. Metallization powder materials are carried out in a closed cycle, excluding contact workers with toxic substances and emissions of pollutants into the atmosphere, which ensures the safety of the production process. Plasma coatings obtained with the necessary physical and mechanical properties are obtained, which proves the effectiveness of the employed approach and promotes resource increase of the machines elements, subjected to abrasive wear.

Keywords: chemical vapor deposition, iron-tungsten coating, coated powder, hardening, precision parts of hydraulic systems, environment safety.

Kozyreva Larisa — Tver State Technical University (170026, Tver, Afanasy Nikitin st., 22), Dr Sci (Eng), associate professor, professor of the chair, specialist in the field of chemical vapor deposition of metal-organic compounds. E-mail: larisa.v.k.176@mail.ru.

Kozyrev Viktor — Tver State Agricultural Academy (170904, Tver, Marshal Vasilevskij st., Saharovo), Dr Sci (Eng), professor, professor of the chair, specialist in the field of chemical vapor deposition of metal-organic compounds. E-mail: kosyrew-tgsxa@rambler.ru.

Krekova Irina — Tver State Technical University (170026, Tver, Afanasy Nikitin st., 22), postgraduate student, specialist in the field of industrial safety. E-mail: inlin46@rambler.ru.