

Исследование формирования карбидных фаз и трибологических свойств пиролитического карбидохромового покрытия на стали после отжига

О. В. Сомов, В. А. Васин, А. А. Ашмарин

Методом осаждения из газовой фазы с применением хромосодержащей металлоорганической жидкости "БАРХОС" получено пиролитическое карбидохромовое покрытие (ПКХП) на стали 40Х. Проведен рентгенофазовый анализ отожженных образцов стали 40Х с ПКХП. Отжиг образцов с ПКХП проводили на воздухе и в вакууме при дискретных значениях температуры 700, 800, 900 и 1000 °С. Изучено формирование фазового состава ПКХП на разных режимах отжига. Исследовано влияние отжига на трибологические свойства ПКХП на стальной подложке. Показана перспективность применения ПКХП с последующим отжигом для получения комбинации износостойких карбидохромовых фаз в покрытии, обеспечивающих получение оптимальных трибологических характеристик модифицированной поверхности стальных изделий, работающих в условиях трения и износа.

Ключевые слова: пиролитическое карбидохромовое покрытие; отжиг; фазовый состав; карбид хрома; износостойкость.

DOI: 10.30791/1028-978X-2020-4-79-88

Введение

В настоящее время с изменением условий эксплуатации (повышением скорости вращения, нагрузок, температур и агрессивность сред) стальных изделий машиностроения, работающих в условиях интенсивного износа (подшипники скольжения, пары вращения, торцевые уплотнения и т.п.) возрастают требования к рабочим поверхностям изделий, определяющим допустимые условия эксплуатации и ресурс изделия, агрегата в целом. В процессе эксплуатации происходят значительные потери металлов, снижение которых возможно внедрением новых перспективных материалов или защитных покрытий. Применение защитных композиционных покрытий является одним из способов снижения потерь металла и повышения надежности изделий, кроме того, применение таких покрытий вместо монометаллов зачастую экономически целесообразнее, особенно в случае возможности многократного восстановления изношенных поверхностей изделий.

Ниже приведены некоторые методы получения защитных покрытий, в том числе с оксидами и карбидами хрома: магнетронное распыление износостойких и коррозионностойких покрытий [1 – 5]; покрытия полученные на основе метода высокоскоростного кислородного топлива (High Velocity Oxygen Fuel — HVOF) [6 – 8]; лазерные защитные композитные покрытия [9, 10]; плазменные напыляемые антикоррозионные и износостойкие покрытия [11 – 16]; защитные покрытия, нанесенные с использованием технологии холодного распыления [17 – 19]; износостойкие и коррозионностойкие покрытия, полученные методом детонационного нанесения [20, 21]; композитные покрытия, нанесенные электроосаждением [22 – 27]; защитные покрытия, нанесенные методом физического осаждения из паровой фазы (physical vapour deposition — PVD) [28]; защитные покрытия, нанесенные методом химического осаждения из паровой фазы [29]; композитные покрытия, полученные с использованием технологии микроволнового гибридного нагрева [30]; защитные покрытия, нанесенные

методом химического осаждения из паровой фазы металлоорганических соединений [31, 32].

Одним из множества способов и методов нанесения износостойких покрытий, является метод осаждения из паровой фазы (modified chemical vapor deposition — MCVVD), перспективность которого обусловлена возможностью получения покрытия хорошего качества на изделиях сложной формы, имеющих полости, глухие и сквозные отверстия, выступы и изгибы поверхности. В частности, таким методом является метод получения пиролитических карбидохромовых покрытий (ПКХП) с использованием металлоорганической хромосодержащей жидкости (ХОЖ) “Бархос”. Осаждение ПКХП на поверхности изделий не зависит от химической природы основы поверхности, поэтому ПКХП могут быть нанесены на любую подложку, выдерживающую температуру нанесения покрытия — 450 – 550 °С [33]. Достижение наилучшей адгезии покрытия с подложкой, снижение термических напряжений и риска растрескивания поверхности покрытия после охлаждения, обеспечит близость значений коэффициентов термического расширения подложки и ПКХП. Нанесение ПКХП осуществляется в вакууме в связи с высокой способностью “Бархос” к окислению на воздухе и заключается в переводе жидкости “Бархос” в парообразное состояние, подаче паров в реактор, где происходит контакт паров с нагретой до температуры 450 – 550 °С подложкой и осаждение на поверхности изделия хрома или его соединений. Образующиеся при этом газообразные продукты распада “Бархос” откачивают из зоны реакции и они конденсируются в азотной ловушке. Уникальные технологическими и эксплуатационными свойствами ПКХП обуславливают перспективу его применения в качестве защитного износостойкого покрытия: беспористость, равномерность распределения по поверхности изделия, высокие механическая прочность и адгезия с подложкой в условиях деформации и резких перепадов температур, высокая коррозионно- и износостойкость. В составе ПКХП, полученного пироллизом “Бархос”, присутствуют металлический хром, свободный углерод, оксиды (Cr_2O_3) и карбиды (Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , Cr_3C_2) хрома [34].

Получения в структуре ПКХП определенного количественного содержания карбидных фаз, значительно влияющих на свойства поверхности, можно достичь как исходным металлизационным составом “Бархос”, обеспечивая предварительно заданное содержание углерода, так и условиями термического разложения (температурой подлож-

ки, скоростью откачки продуктов распада ХОЖ “Бархос”).

Характерная особенность пленок хрома, осажденных из паровой фазы при термическом разложении бис-ареновых комплексов хрома (в том числе ХОЖ “Бархос”), — отсутствие в них кристаллического хрома. В интервале температур 350 – 525 °С образуются аморфные пленки, а при более высоких температурах — карбид хрома Cr_7C_3 . Это обусловлено высоким массовым содержанием в покрытиях углерода (4 – 20 %), образующегося в результате побочных реакций. Содержание углерода в пленках увеличивается с повышением температуры термического разложения. Так, при пироллизе в интервале температур 450 – 700 °С массовое содержание углерода в пленках увеличивается от 0,7 до 6 %. Повышение скорости откачки (понижение общего давления в реакторе) снижает пористость покрытия, однако чрезмерное ее повышение может заметно снизить скорость осаждения покрытия и содержание углерода в нем, что отрицательно влияет на его эксплуатационные характеристики. Последующий отжиг изделий с ПКХП также обеспечивает формирование карбидных фаз в покрытии.

В работах [35, 36] исследовано влияние термической обработки на механические и структурные свойства карбидохромовых покрытий. Покрытия из карбида хрома различной толщины наносили катодным магнетронным распылением на стальные подложки. Образцы отжигали в вакууме при различных температурах от 700 до 1000 °С в течение 1 ч, что приводило к образованию карбидов хрома. Рентгеноструктурный анализ показал образование карбидов Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 при 900 °С [35]. Карбиды хрома, образуются начиная с 45 мин отжига [36]. Тонкие карбидохромовые пленки полностью превращались в тройные карбиды $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$, также их частичное преобразование наблюдалось и в случае толстых пленок при 1000 °С без образования Cr_3C_2 . Увеличение толщины пленки хрома с 0,5 до 2,64 мкм способствовало значительному улучшению механических свойств, таких как твердость (с 12 до 26,3 ГПа) и модуль Юнга (с 250 до 330 ГПа), соответственно [35]. Температурный отжиг карбидохромового покрытия на стальной подложке приводило к улучшению механических и структурных свойств, таких как адгезия и микротвердость [36].

Цель работы — изучение формирования карбидных фаз в покрытиях, полученных методом осаждения из газовой фазы, на образцах (сталь 40Х с ПКХП) при отжиге и проведение трибологи-

ческих испытаний поверхности образцов с ПКХП, прошедших отжиг.

Подготовка образцов, оборудование и методики исследований

Подготовку образцов для исследований проводили следующим образом: изготовление образцов в форме колец из стали 40Х по схеме, представленной на рис. 1; подготовка поверхности колец заключающаяся в обезжиривании, промывке дистиллированной водой, химическом травлении в 36 %-ой соляной кислоте в течении 10 – 20 с при температуре травления 35 – 45 °С, промывке водой, сушке сжатым воздухом.

ПКХП наносили на кольца в реакторе установки нанесения методом химического осаждения из паровой фазы термическим разложением ХОЖ “Бархос”. При нанесении покрытия использовали “Бархос” следующего состава, в масс. %: хромо-органические соединения — не менее 94 % (в том числе содержание хрома — не менее 16 %); органические примеси — не более 6 %.

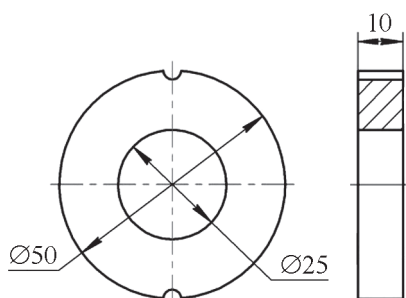


Рис. 1. Схема образца из стали 40Х.

Fig. 1. Sketch of the sample.

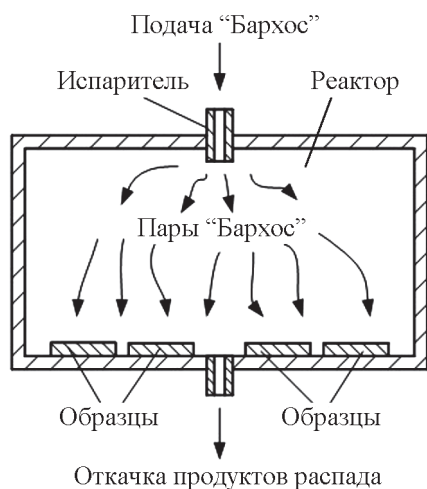


Рис. 2. Схема нанесения ПКХП на образцы.

Fig. 2. Scheme of PCC coating of the samples.

Для получения идентичного покрытия на поверхности (торцевой и цилиндрической) всех образцов покрытие наносили одной садкой, за одну операцию в реакционной камере (рис. 2) при следующих режимах: температура испарителя — 200 – 230 °С; температура подложки (поверхности образцов) — 450 – 470 °С; давление в реакторе — 10 – 20 Па; продолжительность процесса — предварительный нагрев 1 ч, подача “Бархос” в реактор — 3 ч; скорость нанесения (расход “Бархос”) — 150 г/ч.

После завершения процесса нанесения ПКХП, образцы охлаждали и извлекали из реактора.

Затем образцы с нанесенным покрытием парно 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”) при дискретных значениях температуры 700, 800, 900 и 1000 °С. Время выдержки после достижения установленных температур отжига составляло 2 ч. Одну пару колец с ПКХП (исходная пара) отжигу не подвергали.

Рентгенофазовый анализ отожженных пар образцов с ПКХП проводили на вертикальном рентгеновском $2\theta - \theta$ дифрактометре “SHIMADZU XRD-6000” в монохроматизированном медном излучении. Кристаллические фазы идентифицировали по базе данных ICDD PDF-2 2003 г.

Затем проводили трибологические испытания отожженных пар образцов с ПКХП по схеме “диск – диск”. Для испытаний использовали модерни-

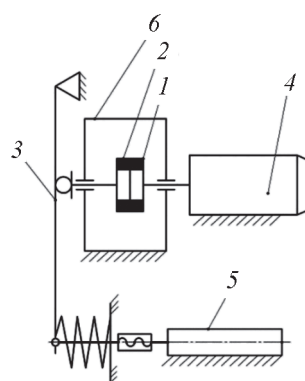


Рис. 3. Схема испытаний “диск – диск” на установке СМТ-1: 1 — подвижный образец; 2 — неподвижный образец; 3 — прижимной рычаг; 4 — электропривод; 5 — двигатель; 6 — картер.

Fig. 3. Scheme of the “disk – disk” test in friction machine SMT-1: 1 — mobile sample; 2 — stationary sample; 3 — clamping lever; 4 — electric drive; 5 — engine; 6 — crankcase.

зированную машину трения СМТ-1 по методике, описанной в [35]. Схема установки представлена на рис. 3.

Исходную пару образцов (без отжига) и каждую пару колец, отожженных при разных режимах отжига, поочередно размещали в установке СМТ-1. Одно кольцо — подвижный образец 1 устанавливали в обойме и вращали электроприводом 4 с заданной скоростью. Второе кольцо — неподвижный образец 2 устанавливали в силоизмерительное устройство. Образцы размещали в камере 6, заполняемой испытательной средой (жидкостью) и прижимали друг к другу. Регулируемую нагрузку на образцы обеспечивали с помощью рычага 3 и двигателя 5 с шарикопинтовой передачей. При испытаниях регистрировали следующие характеристики: скорость скольжения, коэффициент трения, нагрузку, температуру среды [35].

Эксперименты проводили при следующих режимах, имитирующих условия работы торцевого уплотнения центробежного насоса водяного охлаждения дизеля: скорость скольжения $v = 4$ м/с; частота вращения образца $n = 2000$ об/мин; удельное давление $p = 0,12$ МПа; сила прижатия колец $N = 175$ Н; среда — вода; длительность эксперимента каждой пары — 30 мин.

Длительность эксперимента 30 минут достаточна для проведения сравнительных оценок износостойкости покрытия на парах трения, при этом отсчет длительности начинается после приработки колец в паре трения по достижению стабильности коэффициента трения.

Результаты исследований и обсуждение

На подготовленные образцы из стали 40Х нанесли ПКХП толщиной 20 мкм. Затем отжигали попарно объединенные образцы, при этом каждую отдельную пару подвергали отжигу при разных температурных режимах либо на воздухе, либо в вакууме. Провели рентгенофазовый анализ поверхности покрытия одного кольца из каждой отожженной пары. На рис. 4 и 5 представлены дифрактограммы образцов стали 40Х с ПКХП исходного (без отжига — рис. 4) и после отжига (рис. 5), проведенного при разных температурных режимах на воздухе и в вакууме.

В результате рентгенофазовых исследований ПКХП показано, что исходное покрытие аморфное, а в процессе отжига образцов с ПКХП происходит формирование карбидных фаз в покрытии в количественном соотношении, представленном на рис. 6.

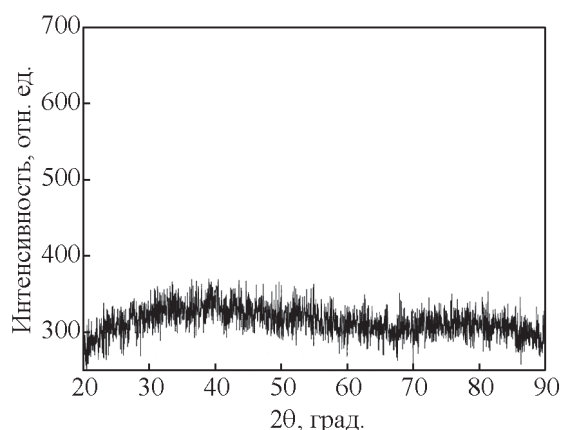


Рис. 4. Дифрактограмма рентгеноаморфного исходного ПКХП.

Fig. 4. Diffractograms of 40Cr steel samples with PCCC: X-ray amorphous initial PCCC.

На рис. 6 показано, что при отжиге на воздухе при 700 °С наблюдается формирование практически основной карбидной фазы Cr_7C_3 с наличием небольшого количества Cr_3C_2 и Fe_2O_3 в структуре покрытия. В вакууме при 700 °С карбидные фазы в покрытии находятся в соотношении Cr_7C_3 : $\text{Cr}_3\text{C}_2 = 2:1$. С возрастанием температуры отжига от 800 до 900 °С, как на воздухе, так и в вакууме, количество фазы Cr_3C_2 в ПКХП незначительно уменьшается, а содержания карбидной фазы Cr_7C_3 возрастает. При отжиге на воздухе присутствуют участки с оксидной фазой Fe_2O_3 . При этом происходит увеличение содержания фазы оксида железа Fe_2O_3 при отжиге на воздухе с 1 % (при 700 °С) до 18 % (при 900 °С). Повышение температуры отжига до 1000 °С на воздухе приводит к значительному росту содержания фазы Fe_2O_3 (29 %) и снижению количества карбидных фаз, сформировавшихся в соотношении Cr_7C_3 : $\text{Cr}_3\text{C}_2 = 2:1$. Отжиг в вакууме при 1000 °С приводит к перераспределению карбидных фаз в покрытии в сторону возрастания фазы Cr_7C_3 до 85 %. При этом формируется карбидная фаза Cr_{23}C_6 . Таким образом, с ростом температуры отжига в вакууме происходит снижение количества фазы Cr_3C_2 и увеличение содержания фазы Cr_7C_3 . Такое “поведение” ПКХП при отжиге совпадает с моделированием процесса отжига ПКХП [38], когда прогнозировалось уменьшение количества (растворение) фазы Cr_3C_2 в ПКХП.

По результатам рентгенофазовых исследований ПКХП после отжига получен патент РФ №188450 [39].

При трибологических испытаниях определяли основной параметр износостойкости ПКХП — ин-

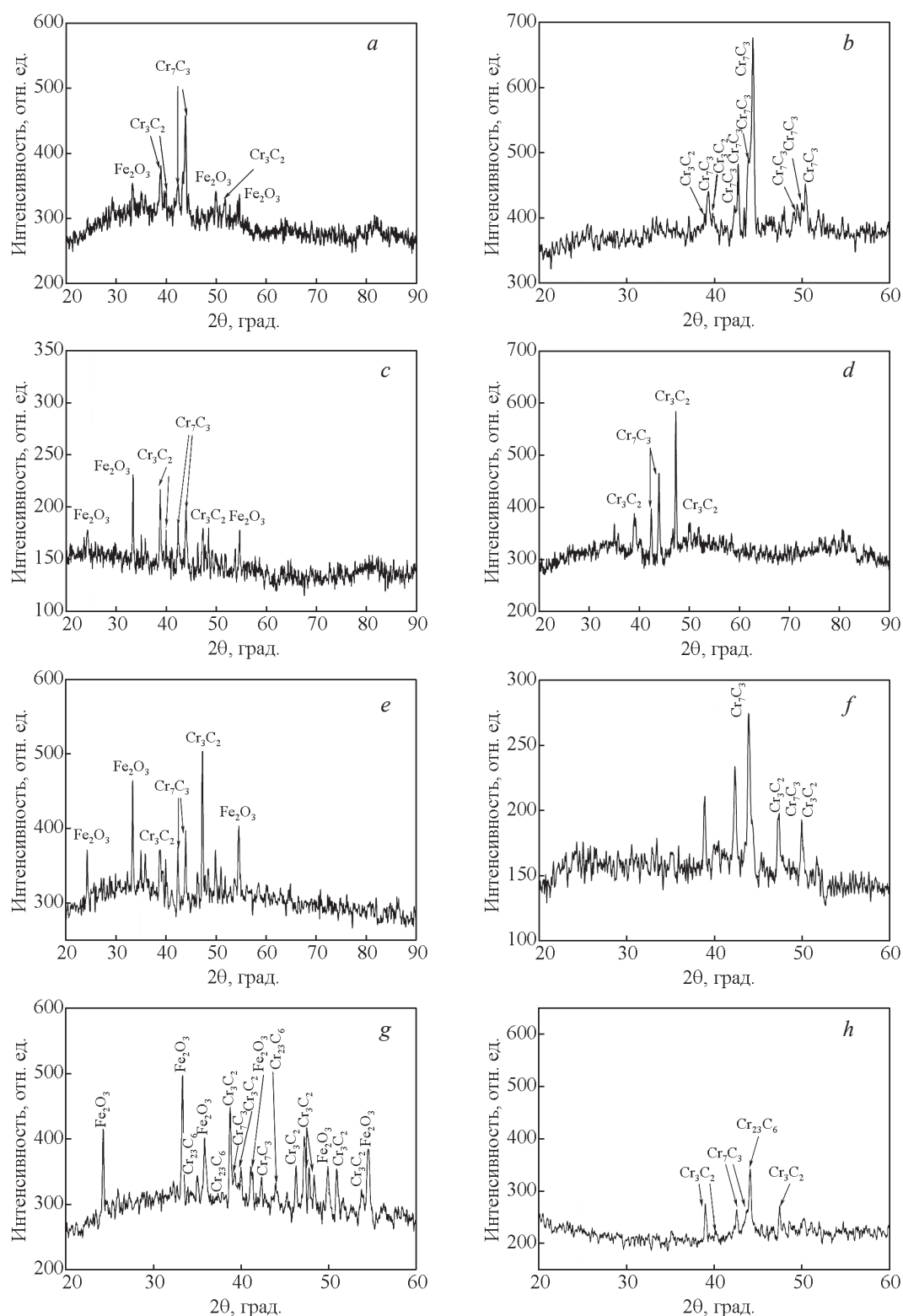


Рис. 5. Дифрактограммы ПКХП после отжига на воздухе (a, c, e, f) и в вакууме (b, d, f, h) при температурах, °C: a, b — 700, c, d — 800, e, f — 900, g, h — 1000.

Fig. 5. Diffractograms of 40Cr steel samples with PCCC after annealing in air (a, c, e, f) and after vacuum annealing (b, d, f, h) at temperatures, °C: a, b — 700, c, d — 800, e, f — 900, g, h — 1000.

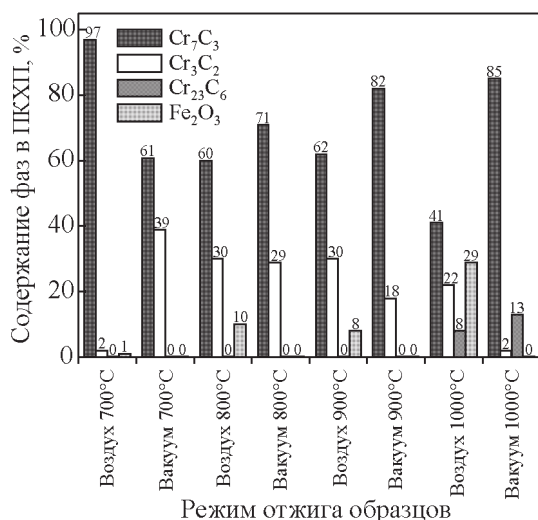


Рис. 6. Формирование карбидных фаз в ПКХП после отжига при разных температурах.

Fig. 6. Intensity of PCCC wear in friction pairs after annealing.

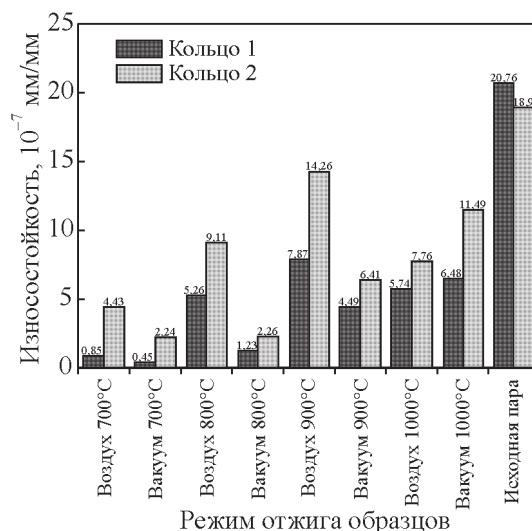


Рис. 7. Интенсивность изнашивания ПКХП в парах трения после отжига.

Fig. 7. Intensity of PCCC wear in friction pairs after annealing.

тенсивность изнашивания, который рассчитывали по формуле:

$$I = \frac{h}{S}, \quad (1)$$

где S — путь трения, мм; h — линейный износ покрытия, мм.

Путь трения определяли по формуле

$$S = nL, \quad (2)$$

где n — частота вращения, мин⁻¹; t — длительность эксперимента, мин; L — длина окружности, которую рассчитывали по формуле исходя из среднего диаметру кольца D_{av} , мм

$$L = \pi D_{av}. \quad (3)$$

Объем изношенного покрытия V_{geom} , рассчитанный по геометрическим размерам образцов после испытаний равен:

$$V_{geom} = \frac{\pi \cdot h}{4} (D^2 - d^2), \quad (4)$$

где D — внешний диаметр кольца (50 мм); d — внутренний диаметр кольца (25 мм), h — линейный износ.

Объем изношенного покрытия, рассчитанный по изменению массы образцов после испытаний V_{mas} равен

$$V_{mas} = \frac{m}{\rho}, \quad (5)$$

где ρ — плотность покрытия.

Приравняв формулы (4) и (5), можно определить линейный износ h :

$$h = \frac{4m}{\pi \rho (D^2 - d^2)}. \quad (6)$$

Результаты трибологических испытаний и расчетов представлены на рис. 7 в виде диаграммы значений интенсивности изнашивания (износостойкости) ПКХП I ($\times 10^{-7}$ мм износа/мм путь трения) в парах колец, прошедших отжиг при разных режимах на воздухе и вакууме и исходной пары без отжига.

Микротвердость карбидных фаз Cr_3C_2 (22 ГПа), Cr_7C_3 (13 ГПа), Cr_{23}C_6 (9,5 ГПа) в карбидохромовом покрытии обуславливает его противоизносные свойства. При сравнении диаграмм (рис. 6 и 7) видно, что образцы с исходным покрытием (без отжига) имеют наибольшие значения интенсивности изнашивания 20,76 и 18,91 (здесь и далее все значения $\times 10^{-7}$ мм износа/мм путь трения). Это объясняется тем, что в покрытии, прошедшем отжиг, за счет формирования карбидных фаз хрома обеспечивается более высокая износостойкость ПКХП по сравнению с аморфным исходным покрытием без отжига. При этом отмечено, что чем выше содержание карбидной фазы Cr_3C_2 в ПКХП, содержащей 13,34 масс. % углерода, тем ниже интенсивность изнашивания покрытия в паре трения колец. Наилучшие значения износостойкости ПКХП показали пары трения, прошедшие отжиг

в вакууме при 700 и 800 °С. После проведенного отжига ПКХП в вакууме при 700 и 800 °С содержание фазы Cr_3C_2 в покрытии составило 39 % и 23 % соответственно, а средние значения (кольцо вращающееся/кольцо неподвижное) интенсивности изнашивания ($\times 10^{-7}$ мм износа/мм путь трения) составили 0,45/2,24 и 1,23/2,26. Вполне удовлетворительные значения износостойкости покрытия по сравнению с износостойкостью исходной пары, показали образцы с ПКХП, прошедшие отжиг на воздухе при 700 и 800 °С, с интенсивностью изнашивания 0,85/4,43 и 5,26/9,11 соответственно, и в вакууме при 900 °С с интенсивностью изнашивания 4,49/6,41. При температуре отжига 1000 °С в вакууме интенсивность изнашивания покрытия возрастает, что связано с уменьшением содержания в структуре ПКХП более твердой карбидной фазы Cr_3C_2 , и появлением менее твердой карбидной фазы Cr_{23}C_6 . Уменьшение содержания фазы Cr_3C_2 и наличие фазы Cr_{23}C_6 происходит из-за снижения содержания углерода в ПКХП до значений 5 – 6 % при отжиге при 1000 °С. Наличие оксидной фазы Fe_2O_3 в покрытии при отжиге 1000 °С на воздухе объясняет понижение износостойкости поверхности при трибологических испытаниях.

Процесс дополнительного отжига можно совмещать с основным процессом нанесения ПКХП и проводить одной операцией в реакторе, после полного охлаждения свеженанесенного покрытия [39].

Выводы

Показано, что отжигом ПКХП можно достичь улучшения трибологических свойств покрытия. Можно применять отжиг в качестве дополнительной термической обработки стальных изделий с ПКХП для получения оптимальной износостойкости поверхности, обеспечивающей соответствующие условия эксплуатации изделий, работающих в условиях износа, в том числе и при температурах до 1000 °С.

Наилучшее значение износостойкости показали образцы с ПКХП с дополнительным отжигом в вакууме при 800 °С. Однако при незначительном расхождении износостойкости образцов при отжиге 700 и 800 °С, процесс при отжиге 700 °С более экономически целесообразен.

Авторы выражают благодарность д.т.н. Оглезневой С.А. руководителю ЦКП “Порошковое материаловедение и наноматериалы” Пермского национального исследовательского политех-

нического университета (г. Пермь, Российская Федерация) за техническую поддержку и предоставленное оборудование. Рентгенофазовый анализ, проведенный в работе, выполнен в рамках государственного задания 007-00129-18-00.

Литература/References

1. Charliane Pereira Ferreira, Maria das Mercês Reis de Castro, Eduardo Kirinus Tentardini, Vanessa de Freitas Cunha Lins, Patricia Alves Saliba. Silicon influence on corrosion resistance of magnetron sputtered ZrN and ZrSiN thin films. *Surface Engineering*, 2018. DOI: 10.1080/02670844.2018.1548100.
2. Fellah M., Aissani L., Zairi A., Abdul Samad M., Nouveau C., Touhami M.Z., Djebaili H., Montagne A., Iost A. Thermal treatment effect on structural and mechanical properties of Cr–C coatings. *Transactions of the IMF*, 2018, vol. 96, iss. 2, pp. 79 – 85. DOI: 10.1080/00202967.2018.1424403
3. Sukuroglu E.E., Baran O., Totik Y., Efeoglu I. Investigation of high temperature wear resistance of TiCrAlCN/TiAlN multilayer coatings over M2 steel. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2018, vol. 32, iss. 13, pp. 1428 – 1436, DOI: 10.1080/01694243.2018.1426541.
4. Choudhary R.K., Mishra P., Roychowdhury S., Kain V. Effect of substrate temperature and nitrogen concentration during sputtering on corrosion behaviour of AlN coatings, *Transactions of the IMF*, 2016, vol. 94, iss. 5, pp. 250 – 253. DOI: 10.1080/00202967.2016.1208384.
5. Yang Y., Guo J.H., Yan M.F., Zhu Y.D., Zhang Y.X., Wang Y.X. Improvement of wear resistance for carburised steel by Ti depositing and plasma nitriding. *Surface Engineering*, 2018, vol. 34, iss. 2, pp. 132 – 138. DOI: 10.1080/02670844.2016.1231863.
6. Staia M.H., Mejias A., La Barbera J.G., Puchi-Cabrera E.S., Villalobos-Gutierrez C., Santana Y.Y., Montagne A., Iost A., Rodriguez M.A. Mechanical properties of WC/Co-CNT HVOF sprayed coatings. *Surface Engineering*, 2018. DOI: 10.1080/02670844.2018.1529285.
7. Purnendu Das, Partha Pratim Bandyopadhyay, Soumitra Paul. Finish form grinding of thermally sprayed nano-structured coatings. *Advances in Materials and Processing Technologies*, 2018. DOI: 10.1080/2374068X.2018.1510680.
8. Piola R., Ang A.S.M., Leigh M., Wade S.A. A comparison of the antifouling performance of air plasma spray (APS) ceramic and high velocity oxygen fuel (HVOF) coatings for use in marine hydraulic applications. *Biofouling*, 2018, vol. 34, iss. 5, pp. 479 – 491. DOI: 10.1080/08927014.2018.1465052.
9. Tengfei Han, Meng Xiao, Jie Zhang, Xiaomei Feng, Yifu Shen. Laser cladding composite coating on mild steel using Ni–Cr–Ti–B₄C powder. *Surface Engineering*, 2018. DOI: 10.1080/02670844.2018.1534926.

10. Yan Shi, Cong Ni, Jia Liu, Genzhe Huang. Microstructure and properties of laser clad high-entropy alloy coating on aluminium. *Materials Science and Technology*, 2018, vol. 34, iss. 10, pp. 1239 – 1245. DOI: 10.1080/02670836.2018.1444921.
11. Khushdeep Goyal. Experimental investigations of mechanical properties and slurry erosion behaviour of high velocity oxy fuel and plasma sprayed Cr_2O_3 – 50 % Al_2O_3 coatings on CA6NM turbine steel under hydro accelerated conditions. *Tribology – Materials, Surfaces & Interfaces*, 2018, vol. 12, iss. 2, pp. 97 – 106. DOI: 10.1080/17515831.2018.1452369.
12. Bolong Niu, Li Qiang, Junyan Zhang, Fan Zhang, Yong Hu, Wei Chen, Aimin Liang. Plasma sprayed α - Al_2O_3 main phase coating using γ - Al_2O_3 powders. *Surface Engineering*, 2018. DOI: 10.1080/02670844.2018.1499175.
13. Zaiqiang Feng, Mingqi Tang, Yuqiang Liu, Zhenwei Yan, Gang Li, Ruizhu Zhang. *In situ* synthesis of TiC-TiN-reinforced Fe-base plasma cladding coatings. *Surface Engineering*, 2018, vol. 34, iss. 4, pp. 309 – 315. DOI: 10.1080/02670844.2017.1349362.
14. Mayur S. Sawant, N.K. Jain. Evaluation of stellite coatings by μ -PTA powder, laser, and PTA deposition processes. *Materials and Manufacturing Processes*, 2018, vol. 33, iss. 10, pp. 1043 – 1050. DOI: 10.1080/10426914.2017.1364764.
15. Bakhsheshi-Rad H.R., Hamzah E., Ismail A.F., Aziz M., Daroonparvar M., Parham S., Hadisi Z., Yajid M.A.M. Titania-carbon nanotubes nanocomposite coating on Mg alloy: microstructural characterisation and mechanical properties. *Materials Science and Technology*, 2018, vol. 34, iss. 4, pp. 378 – 387. DOI: 10.1080/02670836.2017.1393975.
16. Huang K., Wu H.Y., Wei X.F., Zhang P.Z., Wei H.Y., Li J.L. Effect of plasma surface tungstenising on the friction and wear of Ti_2AlNb -based alloys. *Transactions of the IMF*, 2018, vol. 96, iss. 1, pp. 27 – 33. DOI: 10.1080/00202967.2018.1403129.
17. Cruz D., Garrido M.Á., Rico Á., Múñez C.J., Poza P. Wear resistance of cold sprayed Al alloys for aeronautical repairs. *Surface Engineering*, 2018 DOI: 10.1080/02670844.2018.1427318.
18. Garrido M.A., Sirvent P., Poza P. Evaluation of mechanical properties of Ti6Al4V cold sprayed coatings. *Surface Engineering*, 2018, vol. 34, iss. 5, pp. 399 – 406. DOI: 10.1080/02670844.2017.1398442.
19. Jie Chen, Bing Ma, Shengqiang Feng, Yu Dai, Guang Liu, Hui Song, Li Jia. Preparation and application of 420 martensitic stainless steel wear resistant coating on magnesium alloy by cold spraying. *Surface Engineering*, 2018. DOI: 10.1080/02670844.2018.1495416.
20. Anil Kumar R., Radhika N. Enhancement of mechanical and wear properties of tungsten carbide coated AA 6063 alloy using detonation gun technique. *Transactions of the IMF*, 2018, vol. 96, iss. 4, pp. 212 – 219. DOI: 10.1080/00202967.2018.1477265.
21. Balan K.N. Atomic force microscopy study on WC 14Co and WC 14Co+CNT coated surfaces, *Applied Mechanics and Materials*, 2015, vols. 766 – 767, pp. 573 – 578. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.766-767.573>.
22. Nasri F., Zouari M., Kharrat M., Dammak M., Vacandio F., Eyraud M. Development and tribological characterisation of nanostructured Zn-Ni and Zn-Co coatings: a comparative study. *Transactions of the IMF*, 2018, vol. 96, iss. 4, pp. 220 – 227. DOI: 10.1080/00202967.2018.1494876.
23. Jun Tan, Hao Song, Xiaohui Zheng, Qing Zhang, Meng Wang. High performance Co- Cr_3C_2 composite coating by jet electrodeposition. *Surface Engineering*, 2018, vol. 34, iss. 11, pp. 861 – 869. DOI: 10.1080/02670844.2017.1416944.
24. Hoey T.M., Sun W., McCartney D.G., Mansfield J., Foster J. Integrity of Co-Cr-C coated P92 steel for power plant pipework applications. *Materials at High Temperatures*, 2017, vol. 34, iss. 5 – 6, pp. 500 – 509. DOI: 10.1080/09603409.2017.1365436.
25. Bikulčius G., Češūnienė A., Matijošius T., Selskienė A. Dry sliding tribological behaviour of bilayer Cr/Cr coatings obtained in sulphate Cr(III) baths. *Transactions of the IMF*, 2018, vol. 96, iss. 3, pp. 130 – 136. DOI: 10.1080/00202967.2018.1443422.
26. Shourgeshty M., Aliofkhazraei M., Karimzadeh A. Study on functionally graded Zn-Ni- Al_2O_3 coatings fabricated by pulse-electrodeposition. *Surface Engineering*, 2019, vol. 35, iss. 2, pp. 167 – 176. DOI: 10.1080/02670844.2018.1432172.
27. Majidi H., Aliofkhazraei M., Karimzadeh A., Rouhaghdam A.S. Optimising number of layers of pulse electrodeposited Ni- Al_2O_3 multilayer nanocomposite coatings for corrosion and wear resistance. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2017, vol. 56, iss. 2, pp. 179 – 189. DOI: 10.1080/00084433.2017.1295649.
28. Gursharan Singh, Sukhinderpal Singh, Jasmaninder Singh Grewal. Erosion wear characterisation of DLC and AlCrN-based coated AISI-304/316 steels. *Surface Engineering*, 2018. DOI: 10.1080/02670844.2018.1478685.
29. Kozyreva L.V., Kozyrev V.V., Chupyatov N.N. Chemical vapor deposition of wear-resistant iron-nickel coating onto precision parts of hydraulic systems. *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 2018, vol. 9, pp. 985 – 989. <https://doi.org/10.1134/S2075113318050167>.
30. Sarbjeet Kaushal, Dheeraj Gupta, Hiralal Bhowmick. On surface modification of austenitic stainless steel using microwave processed Ni/ Cr_3C_2 composite cladding. *Surface Engineering*, 2018, vol. 34, iss. 11, pp. 809 – 817. DOI: 10.1080/02670844.2017.1362808.
31. Vasin V.A., Krit B.L., Somov O.V., Sorokin V.A., Frantskevich V.P., Apelfeld A.V. Development of the modern vacuum coating technologies. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2016, vol. 52, iss. 4, pp. 392 – 397.
32. Vasin V.A., Krit B.L., Nevrovskii V.A., Somov O.V., Morozova N.V. Application of pyrolytic chromium-carbide coatings in friction units of machines. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2016,

- vol. 52, iss. 5, pp. 475 – 479. <http://link.springer.com/article/10.3103/S1068375516050136>.
33. Васин В.А., Невровский В.А., Сомов О.В. Влияние материала изделия на процесс нанесения пиролитических карбидохромовых покрытий. Технология машиностроения, 2007 г., № 1 (55), с. 41 – 44.
Vasin V.A., Nevrovskij V.A., Somov O.V. Vliyanie materiala izdeliya na process naneseniya piroliticheskikh karbidohromovykh pokrytij [Influence of the product material on the process of applying pyrolytic carbide-chromium coatings], *Tekhnologiya mashinostroeniya*, 2007, no. 1, pp. 41 – 44.
 34. Белкин П.Н., Борисов А.М., Васин В.А. и др. Современные технологии модификации поверхности материалов и нанесения защитных покрытий. В 3 т. М.: СПб.: Реноме, 2017, т. 3: Комбинированные технологии обработки материалов и нанесения защитных покрытий, 255 с.
Belkin P.N., Borisov A.M., Vasin V.A., Krit B.L., Lyudin V.B., Somov O.V., Sorokin V.A., Suminov I.V., Frantskevich V.P., Epelfeld A.V. *Sovremennye tekhnologii modifikatsii poverhnosti materialov i naneseniya zashchitnykh pokrytij* [Modern technologies for surface modification of materials and coating]. Vol. 3, *Kombinirovannye tekhnologii obrabotki materialov i naneseniya zashchitnykh pokrytij* [Combined technologies for processing materials and applying protective coatings]. Moscow, St-Petersburg, Renome Publ., 2017, 255 p.
 35. Fellah M., Aissani L., Zairi A., Samad M.A., Nouveau C., Touhami M.Z., Djebaili H., Montagne A., Iost A. Thermal treatment effect on structural and mechanical properties of Cr – C coatings. Transactions of the IMF, 2018, vol. 96, iss. 2, pp. 79 – 85. <https://doi.org/10.1080/00202967.2018.1424403>.
 36. Aissani I., Rahmouni K., Guelani L., Zaabat M., Alhussein A. Microstructure and mechanical properties of chromium carbide coatings deposited by magnetron sputtering technique. Defect and Diffusion Forum, 2019, vol. 397, pp. 118 – 124. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.397.118>.
 37. Васин В.А., Прожега М.В., Сомов О.В. Исследование трибологических свойств пиролитических карбидохромовых покрытий. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2014, № 2, с. 50 – 54.
Vasin V.A., Prozhega M.V., Somov O.V. Issledovanie tribologicheskikh svojstv piroliticheskikh karbidohromovykh pokrytij [Investigation of the tribological properties of pyrolytic carbidochrome coatings]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeny. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya* — Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings, 2014, no. 2, pp. 50 – 54.
 38. Сомов О.В., Пашкин В.А., Васин В.А., Каченюк М.Н. Стальное изделие с композиционным износостойким покрытием. Патент РФ № 188450, RU, МКИ (МПК) C23C 28/04, C23C 16/32, C23C 8/185. Акционерное общество “Научно-производственное предприятие “Полигон-МТ”. Заявлено 16.11.2018. опубл. 15.04.2019. Бюл. № 11, приоритет 16.11.2018.
Somov O.V., Pashkin V.A., Vasin V.A., Kachenjuk M.N. *Stal'noe izdelie s kompozitsionnym iznosostojkim pokrytiem* [Composite wear-resistant steel product]. Patent RF 188450, RU, МКИ (МПК) C23C 28/04, C23C 16/32, C23C 8/185. Publ. 15.04.2019, Bul. no. 11.
 39. Васин В.А., Горбачев И.И., Сомов О.В. Прогнозирование фазообразования при нанесении пиролитического карбидохромового покрытия на сталь 40Х с помощью методов вычислительной термодинамики В сборнике: Прогрессивные технологии и процессы. Сборник научных статей 6-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. 2019, с. 47 – 50.
Vasin V.A., Gorbachev I.I., Somov O.V. *Prognozirovanie fazoobrazovaniya pri naneseanii piroliticheskogo karbidohromovogo pokrytiya na stal' 40Hs pomoshch'yu metodov vychislitel'noj termodinamiki* [Prediction of phase formation during the deposition of a pyrolytic carbidochrome coating on 40X steel using methods of computational thermodynamics]. Proc. 6 All-Russia Conf. Advanced Technologies and Processes, 2019, pp. 47 – 50.

Статья поступила в редакцию — 10.09.2019 г.
после доработки — 4.12.2019 г.
принята к публикации — 5.12.2019 г.

Сомов Олег Васильевич — АО “Научно-производственное предприятие “Полигон-МТ” (142322, Московская обл., Чеховский р-н, с. Новый Быт, ул. НАТИ, д.13), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области защитных покрытий. E-mail: ovsomov@mail.ru.

Васин Владимир Алексеевич — АО “Научно-производственное предприятие “Полигон-МТ” (142322, Московская обл., Чеховский р-н, с. Новый Быт, ул. НАТИ, д.13), доктор технических наук, генеральный директор АО “НПП “Полигон-МТ”, специалист в области проектирования и конструирования по новым перспективным разработкам и совершенствованию изделий машиностроения. E-mail: info@polygon-mt.ru.

Ашмарин Артём Александрович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (119334, г. Москва, Ленинский проспект, 49), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист по дифрактометрическим исследованиям металлических и керамических материалов, в том числе при повышенных температурах. E-mail: ashmarin_artem@list.ru.

Study of the formation of carbide phases and tribological properties of pyrolytic carbide chrome coating on steel after annealing

O. V. Somov, V. A. Vasin, A. A. Ashmarin

Currently, requirements are increasing for the working surfaces of steel products operating in conditions of intense wear (plain bearings, rotation pairs, mechanical seals). The use of protective composite coatings is one of the ways to reduce metal loss and improve product reliability. In addition, the use of protective coatings instead of metals is in many cases economically feasible, especially for repeated restoration of worn surfaces of products. The paper presents the results of X-ray phase analysis of annealed samples of 40Cr steel with pyrolytic carbide chrome coating (PCCC), obtained by deposition from the gas phase using organometallic chromium-containing liquid "BARHOS". Annealing of samples with PCCC was carried out in air and in vacuum at discrete temperatures of 700, 800, 900 and 1000 °C. The paper describes the formation of the phase composition of PCCC at different annealing regimes. The article studies the effect of annealing on the tribological properties of PCCC on a steel substrate. Studies have shown the potential of using PCCC with subsequent annealing to obtain a combination of wear-resistant carbidechromic phases with a coating, providing optimal tribological characteristics of the modified surface of steel products used under conditions of friction and wear.

Keywords: pyrolytic carbide-chrome coating; annealing; phase composition; chromium carbide; wear resistance.

Somov Oleg — JSC Polygon MT (Moscow region, Chekhov district, Novyy Byt, st. NATI, d. 13), PhD (Eng), senior researcher, specialist in the field of protective coatings. E-mail: ovsomov@mail.ru.

Vasin Vladimir — JSC Polygon MT (Moscow region, Chekhov district, Novyy Byt, st. NATI, d.13), Dr Sci (Eng), General director, specialist in the field of design and construction for new promising developments and improvement of engineering products. E-mail: info@polygon-mt.ru.

Ashmarin Artem — Baikov Institution of Metallurgy and Material Science of Russian Academy of Sciences (119334, Moscow, Leninsky Prospekt, 49), PhD (Eng), senior researcher, specialist in diffractometric studies of metal and ceramic materials, including at elevated temperatures. E-mail: ashmarin_artem@list.ru.