

# ТЕХНИЧЕСКИЙ СЕРВИС В АПК

ТЕХНИЧЕСКИЙ СЕРВИС В АПК / TECHNICAL SERVICE IN AGRICULTURE

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ / ORIGINAL ARTICLE

УДК 621.791.927.55

DOI 10.26897/1728-7936-2018-6-40-44

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОСНАЩЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ CVD-МЕТОДОМ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**ЕРОХИН МИХАИЛ НИКИТЬЕВИЧ**, докт. техн. наук, академик РАН, профессор

E-mail: Er.mihn@mail.ru

**КАЗАНЦЕВ СЕРГЕЙ ПАВЛОВИЧ**, докт. техн. наук, профессор

E-mail: kspts@bk.ru

**ЧУПЯТОВ НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ**, канд. техн. наук

E-mail: nikolaj-ch@mail.ru

Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева; ул. Тимирязевская, 49, Москва, 127550, Российская Федерация

Представлены предложения по использованию в сельскохозяйственном машиностроении для нанесения износостойких и коррозионно-стойких покрытий метода химического газофазного осаждения металлов (CVD-метода). Изложено подробное описание оборудования, новых способов нанесения покрытий и технологических режимов, а также обзорная информация по методу химического газофазного осаждения. Дано описание новых средств технологического оснащения для реализации процесса химического газофазного осаждения металла разложением металлоорганических соединений (МОС), находящихся в жидкой или твердой фазе. Рассмотрены два основных способа подачи МОС в реакционную камеру (для жидкого и твердого МОС). Представлена структурная схема и фотографии установки, позволяющие получить полное представление о процессе. Показана серийно выпускаемая установка для нанесения PVD-покрытий, доработанная и адаптированная к процессам химического газофазного осаждения. Предложены наиболее перспективные направления использования CVD-метода МОС в промышленном производстве. Представлен перечень наиболее перспективных для использования в промышленном производстве МОС с указанием технологических режимов их разложения.

**Ключевые слова:** CVD-метод, химическое газофазное осаждение, металлизация, хромовые покрытия, никелевые покрытия, железные покрытия, металлоорганические соединения, микротвердость покрытий.

**Формат цитирования:** Ерохин М.Н., Казанцев С.П., Чупятов Н.Н. Технологическое оснащение процесса получения металлических покрытий CVD-методом металлоорганических соединений // Вестник ФГОУ ВПО «МГАУ имени В.П. Горячкина». 2018. N 6(88). С. 40-44. DOI 10.26897/1728-7936-2018-6-40-44.

## TECHNOLOGICAL EQUIPMENT FOR OBTAINING METAL COATINGS BY DECOMPOSING METALORGANIC COMPOUNDS WITH CVD METHOD

**MIKHAIL N. YEROKHIN**, DSc (Eng), Academician of the Russian Academy of Sciences, Professor

E-mail: Er.mihn@mail.ru

**SERGEY P. KAZANTSEV**, DSc (Eng), Professor

E-mail: kspts@bk.ru

**NIKOLAY N. CHUPYATOV**, PhD (Eng)

E-mail: nikolaj-ch@mail.ru

Russian State Agrarian University – Moscow Timiryazev Agricultural Academy; Timiryazevskaya Str., 49, Moscow, 127550, Russian Federation

The paper presents proposals to apply a method of chemical gas-phase deposition of metals (CVD-method) in agricultural engineering for obtaining wear-proof and corrosion-resistant coatings. The authors provide basic information containing a detailed description of the equipment, new methods of applying coatings and technological modes, as well as give overview information on the method of chemical gas-phase deposition. The paper describes new technological equipment for the implementation of chemical gas-phase metal deposition by decomposition of metalorganic compounds (MOC) in a liquid or a solid phase. Two main methods of the MOC input into the reaction chamber (for liquid and solid MOC) are considered. The authors present a block diagram and photographs of the installation allowing to get a complete picture of the process and show a commercially available installation for applying PVD coatings that is modified and adapted to chemical gas-phase deposition processes. They also offer the most promising areas for using the CVD-method of MOC decomposing in industrial production and present a list of the most promising areas of utilizing MOC in industrial production indicating the technological modes of their decomposition.

**Key words:** CVD-method, chemical gas-phase deposition, metallization, chromium coatings, nickel coatings, iron coatings, organometallic compounds, microhardness of coatings.

**For citation:** Yerokhin M.N., Kazantsev S.P., Chupyatov N.N. Technological equipment for obtaining metal coatings by decomposing metalorganic compounds with CVD method. *Vestnik of Moscow Goryachkin Agroengineering University*. 2018; 6(88): 40-44. (in Rus.). DOI 10.26897/1728-7936-2018-6-40-44.

**Введение.** В настоящее время остро стоит вопрос снижения себестоимости продукции, выпускаемой машиностроительными предприятиями АПК. При этом наряду со снижением себестоимости необходимо обеспечить повышение качества продукции и снижение вредного воздействия производственных факторов на окружающую среду [1].

Повышение качества с одновременным снижением себестоимости невозможно получить без применения средств и технологий поверхностного упрочнения. Применение таких процессов позволит снизить себестоимость за счет снижения объемов применения высоколегированных сталей и повысить качество за счет формирования на рабочих поверхностях деталей покрытий с заранее заданными физическими, химическими и механическими свойствами.

Одним из наиболее перспективных методов поверхностного упрочнения деталей является метод химического газофазного осаждения металлов (CVD-метод) разложением металлоорганических соединений (MOC). К преимуществам данного способа можно отнести: высокие скорости формирования покрытий, возможность проводить процессы нанесения различных материалов в одной реакционной камере, возможность получения покрытий с заранее заданным содержанием карбидов

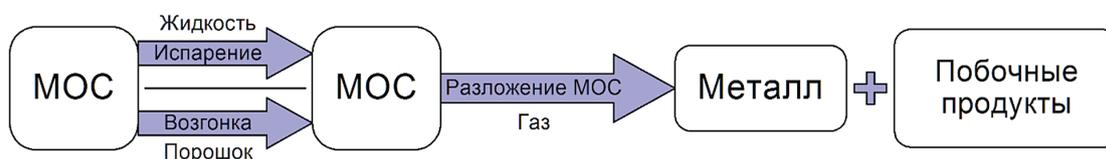
(что позволяет управлять микротвердостью наносимых покрытий), широкая гамма металлоорганических соединений, выпускаемых в промышленных масштабах, и др.

Кроме того, на сегодняшний день уже выполнено много работ в данной области и разработаны технологии нанесения хромовых, карбидохромовых, никелевых, железных и других видов покрытий [2-7]. При этом основным сдерживающим фактором для использования CVD-технологий в промышленном производстве является отсутствие на российском рынке серийно выпускаемого оборудования.

**Цель работы** – представление общей обзорной информации по CVD-процессам, а также новых технических решений и особенностей конструкции оборудования для реализации CVD-процессов.

**Материал и методы.** В качестве металлоорганических соединений (MOC) для CVD-процесса использовали соединения никеля, хрома, железа.

**Результаты и обсуждение.** Сущность CVD-метода заключается в следующем: исходное MOC переводится из жидкого или твердого состояния в газообразное и подается в реакционную камеру, где разлагается на подложке, разогретой до температуры, необходимой для диссоциации MOC, с выделением чистого металла и побочных продуктов (рис. 1).



**Рис. 1. Схема реализации основных и побочных реакций CVD-метода**

**Fig. 1. Implementation scheme of the main and side reactions of the CVD method**

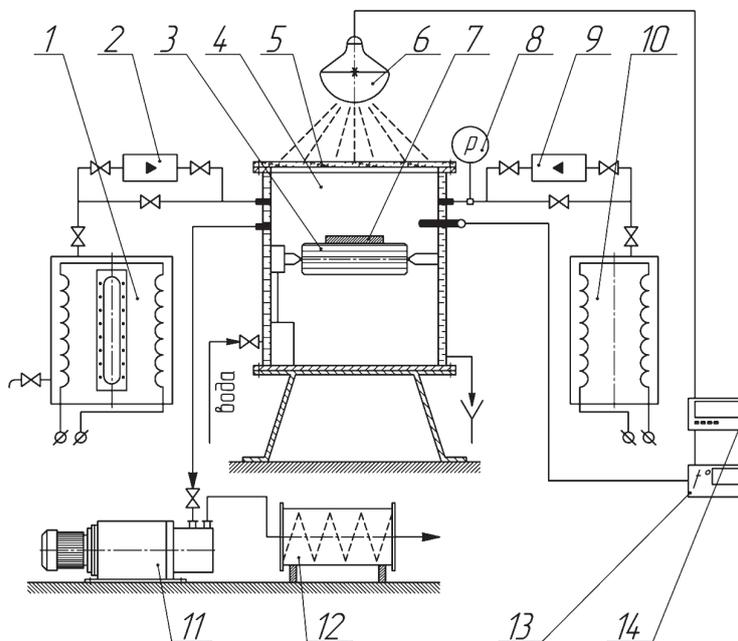
Для нанесения покрытий посредством термического разложения MOC требуется оборудование, позволяющее управлять основными технологическими режимами и осуществлять контроль над ними. К основным

технологическим режимам CVD-процесса относятся остаточное давление в камере, температура нагрева подложки и расход реагента. Ниже представлено описание лабораторной установки, созданной в лабора-

тории ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС (г. Москва). Указанная установка построена по схеме с реактором, имеющим внешний нагревательный элемент (рис. 2, 3).

С целью обеспечения возможности применения МОС, находящихся в жидкой или твердой фазе, установка ос-

нащена двумя подогреваемыми контейнерами 1 и 10. Контейнер 1 служит для испарения жидких МОС, контейнер 10 (сублиматор) – для возгонки МОС из твердой фазы. Следует отметить, что количество контейнеров может быть увеличено.



**Рис. 2. Принципиальная схема установки для проведения CVD-процессов:**

- 1 – подогреваемый бак с МОС в жидкой фазе (испаритель МОС); 2, 9 – расходомеры; 3 – подставка;  
 4 – реакционная камера; 5 – кварцевое стекло; 6 – нагреватель (лампа ИК); 7 – образец; 8 – вакуумметр;  
 10 – подогреваемый бак с МОС в твердой фазе (сублиматор МОС); 11 – вакуум-насос; 12 – печь доразложения;  
 13 – измерительный блок; 14 – регулирующее устройство

**Fig. 2. Schematic diagram of an installation for carrying out a CVD processes:**

- 1 – heated tank with MOS in the liquid phase (the MOS evaporator); 2, 9 – flow meters; 3 – stand;  
 4 – reaction chamber; 5 – quartz glass; 6 – heater (an IR lamp); 7 – sample; 8 – vacuum gauge;  
 10 – heated tank with MOS in the solid phase (the MOS sublimator); 11 – vacuum pump;  
 12 – additional breakdown furnace; 13 – measuring unit; 14 – regulating device



**Рис. 3. Внешний вид реакционной камеры с инфракрасным нагревателем**

**Fig. 3. Exterior of the reaction chamber with an infrared heater**

Металлизация подложки выполняется в следующей последовательности:

1. Сначала в реакционную камеру 4 на специальную подставку 3 устанавливается образец 7, а также заправляются емкости МОС (1, 10).

2. Выполняется откачка атмосферы из камеры 4, трубопроводов, расходомеров (2, 9) и емкостей с МОС (1, 10). Остаточное давление в системе контролируется вакуумметром 8.

3. Инфракрасным нагревателем 6 через кварцевое стекло 5 выполняется разогрев поверхности подложки. При этом стекло 5 охлаждается струей сжатого воздуха (на схеме условно не показано). Температура подложки контролируется нагревательным блоком 13 и поддерживается регулирующим устройством 14.

4. Подогревается контейнер с жидким или твердым МОС до температуры испарения или возгонки соединения.

5. МОС в газообразном состоянии подается в реакционную камеру 4, где на поверхности образца 7, разогретой

до температуры диссоциации, разлагается с образованием металлического покрытия и побочных продуктов реакции. Объем поданного в камеру МОС контролируется расходомером 9, установленным на трубопровод.

6. Выполняется выдержка, время которой зависит от требуемой толщины покрытия. При этом побочные продукты реакций удаляются с помощью вакуумного насоса 11. Удаляемые газы проходят печь доразложения паров реагентов 12 и механический фильтр, что обеспечивает выброс в атмосферу только углекислого газа.

Для исключения осаждения покрытия на внутренние поверхности камеры стенки имеют водяную рубашку охлаждения.

Описанная выше установка отлично демонстрирует основные принципы и технологические особенности CVD-процесса. Оборудование построено на базе серийно выпускаемых промышленностью агрегатов, и оно может быть воспроизведено практически на любом машиностроительном предприятии Российской Федерации.

Кроме того, промышленностью выпускается большое количество вакуумного оборудования для реализации PVD-процессов, которое может быть доработано и адаптировано под процессы химического газофазного осаждения. Так, на рисунке 4 представлен внешний вид серийной установки УНП-300 производства ПАО «Электромеханика», которая была доработана посредством введения в систему напуска газа-сублиматора и двух подогреваемых баков с жидким МОС. Такая доработка позволяет наносить на установке не только никелевые, железные и хромовые покрытия, но и вольфрам, кобальт, молибден и другие металлы.

Влияние масштабного фактора и режимов нанесения никелевых, хромовых, железных, железоникелевых, молибденовых и кобальтовых покрытий на качество изучено

и описано в работах ряда авторов [8-10], что делает возможным изучение материала и создание оборудования в условиях промышленного производства.



Рис. 4. Внешний вид установки УНП-300

Fig. 4. Exterior of the UNP-300 installation

Наиболее перспективные для использования в машиностроении МОС и технологические режимы их разложения представлены в таблице.

Более широкая номенклатура доступных реагентов, технологические режимы их разложения и свойства получаемых поверхностей описаны в работах [4, 5, 8].

**Рекомендуемые в машиностроении МОС и их технологические режимы разложения**  
**MOC recommended for use in mechanical engineering and their technological modes of breakdown**

Материал покрытия	Исходное соединение	Температура нагрева, °С	
		исходного соединения	подложки
V	$V(CO)_6$	20...25	70...100
Cr	$Cr(CO)_6$	30...50	300...700
Mo	$Mo(CO)_6$	30...60	450...700
W	$W(CO)_6$	40...70	450...700
Fe	$Fe(CO)_5$	20...30	100...300
Co	$Co_2(CO)_8$	20...25	180...220
Ni	$Ni(CO)_4$	20...30	100...300

**Выводы**

Анализ принципов технологического оснащения CVD-процесса в совокупности с данными о широкой номенклатуре выпускаемых в промышленных масштабах реагентов дает возможность говорить о высокой перспективности метода в области модифицирования

поверхностей деталей сельскохозяйственной, дорожно-строительной и лесозаготовительной техники.

На сегодняшний день химической промышленностью выпускается широкий спектр металлоорганических соединений, пригодных для использования в CVD-процессах, что позволяет освоить технологии модифицирования поверхностей деталей чистыми ме-

таллами (никелем, кобальтом, хромом, молибденом, вольфрамом), а также их карбидами, нитридами и др.

Вопрос технического и технологического оснащения процесса возможно решить путем доработки вакуумного оборудования, серийно выпускаемого машиностроительными предприятиями Российской Федерации.

### Библиографический список

1. Стратегия технологической модернизации сельского хозяйства России на период до 2020 года / В.И. Фисинин и др.; Российская академия наук, М-во сельского хозяйства Российской Федерации, М-во промышленности и торговли Российской Федерации. М.: Росинформгротех, 2009. 78 с.
2. Hugh O. Pierson. Handbook of Chemical Vapor Deposition, 1999.
3. Сыркин В.Г. Газофазная металлизация через карбонилы. М.: Металлургия, 1985. 248 с.
4. Разуваев Г.А., Грибов Б.Г., Домрачев Г.А. и др. Металлоорганические соединения в электронике. М.: Наука, 1972. 479 с.
5. Козырев В.В. Металлоорганические соединения в машиностроении и ремонтном производстве: Монография. Тверь: Издательство «Студия-С», 2003. 160 с.
6. Грибов Б.Г., Домрачев Г.А., Жук Б.В. и др. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений. М.: Наука, 1982. 322 с.
7. Ерохин М.Н., Казанцев С.П., Чупятов Н.Н. Применение карбонильного хрома для получения упрочняющих покрытий на деталях сельскохозяйственной техники // Материалы Междунар. науч.-практ. конференции «Современные проблемы освоения новой техники, технологий, организации технического сервиса в АПК». Минск: БГАТУ, 2014. Ч. 1. С. 275-278.
8. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическая парофазная металлизация. М.: Наука, 2000. 496 с.
9. Ерохин М.Н., Плетнев Л.В., Чупятов Н.Н. Разработка методики управления процессом формирования CVD-покрытия на внешней поверхности цилиндрической подложки // Вестник ФГОУ ВПО «МГАУ имени В.П. Горячкина». 2016. № 5 (75). С. 25-30.
10. Ерохин М.Н., Казанцев С.П., Чупятов Н.Н. Способы модифицирования поверхностей трения деталей машин: Монография. М.: ФГБОУ ВПО МГАУ, 2014. 140 с.

### References

1. Strategiya tekhnologicheskoy modernizatsii sel'skogo khozyaystva Rossii na period do 2020 goda [Strat-

### Критерии авторства

Ерохин М.Н., Казанцев С.П., Чупятов Н.Н. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Ерохин М.Н., Казанцев С.П., Чупятов Н.Н. имеют на статью авторские права и несут ответственность за плагиат.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила 25.09.2018

egy of technological modernization of Russian agriculture for the period up to 2020] / V.I. Fisinin et al.; Rossiyskaya akad. s.-kh. nauk, M-vo sel'skogo khoz-va Rossiyskoy Federatsii, M-vo prom-sti i trgovli Rossiyskoy Federatsii. Moscow, Rosinformagrotekh, 2009: 78. (in Rus.).

2. Hugh O. Pierson. Handbook of Chemical Vapor Deposition, 1999. (in English).

3. Syrkin V.G. Gazofaznaya metallizatsiya cherez karbonily [Gas phase metallization through carbonyls]. Moscow, Metallurgiya, 1985: 248. (in Rus.).

4. Razuvayev G.A., Gribov B.G., Domrachev G.A. et al. Metalloorganicheskiye soyedineniya v elektronike [Organometallic compounds in electronics]. Moscow, Nauka, 1972: 479. (in Rus.).

5. Kozыrev V.V. Metalloorganicheskiye soyedineniya v mashinostroyenii i remontnom proizvodstve [Organometallic compounds in engineering and repair production]: Monograph. Tver': Izdatel'stvo "Studiya-S", 2003: 160. (in Rus.).

6. Gribov B.G., Domrachev G.A., Zhuk B.V. et al. Osazhdeniye plenok i pokrytiy razlozheniyem metalloorganicheskikh soyedineniy [Deposition of films and coatings by decomposition of organometallic compounds]. Moscow, Nauka, 1982: 322. (in Rus.).

7. Yerokhin M.N., Kazantsev S.P., Chupyatov N.N. Primeneniye karbonil'nogo khroma dlya polucheniya uprochnyayushchikh pokrytiy na detalyakh sel'skokhozyaystvennoy tekhniki [Use of carbonyl chromium to obtain hardening coatings on agricultural equipment parts]. *Materialy Mezhdunar. nauch.-prakt. konferentsii "Sovremennyye problemy osvoyeniya novoy tekhniki, tekhnologiy, organizatsii tekhnicheskogo servisa v APK"*. Minsk, BGATU, 2014. Part 1: 275-278. (in Rus.).

8. Syrkin V.G. CVD-metod. Khimicheskaya parofaznaya metallizatsiya [CVD method. Chemical vapor-phase metallization]. Moscow, Nauka, 2000: 496. (in Rus.).

9. Yerokhin M.N., Pletnev L.V., Chupyatov N.N. Razrabotka metodiki upravleniya protsessom formirovaniya CVD-pokrytiya na vneshney poverkhnosti tsilindricheskoy podlozhki [Development of methods to control the process of forming a CVD coating on the outer surface of a cylindrical substrate]. *Vestnik FGOU VPO "MGAU imeni V.P. Goryachkina"*. 2016; 5(75): 25-30. (in Rus.).

10. Yerokhin M.N., Kazantsev S.P., Chupyatov N.N. Sposoby modifitsirovaniya poverkhnostey treniya detaley mashin [Methods of modifying the friction surfaces of machine parts]: Monograph. Moscow, FGBOU VPO MGAU, 2014: 140. (in Rus.).

### Contribution

Yerokhin M.N., Kazantsev S.P., Chupyatov N.N. carried out the experimental work, and basing on the obtained results summarized the material and wrote the manuscript. Yerokhin M.N., Kazantsev S.P., Chupyatov N.N. have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

### Conflict of interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this paper.

The paper was received on September 25, 2018