

УДК 620.179

**А.Л. Голозубов, канд. техн. наук, доц., А.М. Старовойтов****ТЕХНОЛОГИЯ УПРОЧНЕНИЯ И ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ ПОСАДОЧНЫХ МЕСТ ПОДШИПНИКОВ И ТОРЦОВЫХ УПЛОТНЕНИЙ ДЕТАЛЕЙ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА**

В статье изложены результаты использования технологии нанесения тонкопленочных кремнийсодержащих покрытий из дуговой плазмы при атмосферном давлении для защиты от коррозии деталей нефтехимического производства. Приводятся данные об эксплуатационных свойствах получаемых покрытий.

***Введение***

Анализ причин преждевременного выхода из строя деталей нефтехимического производства показал, что коррозия является превалирующим фактором, резко снижающим ресурс работы оборудования. Особую значимость приобретают вопросы повышения срока службы наиболее ответственных деталей и узлов, выход из строя которых может создать аварийную ситуацию, вплоть до необходимости полной остановки технологического процесса, что влечет за собой большие материальные затраты. Коррозионно-активными составляющими нефти и ее производных являются сера, сероводород, сероуглерод, тиофены. Сероводород образует сульфиды с железом, при этом наблюдается ускорение процесса коррозии при повышении температуры. Процесс заметно активизируется при наличии даже небольшого количества воды, которая вызывает электрохимическую коррозию.

Насосы центробежные типа К (материал - сталь 40Х, 290 НВ) предназначены для перекачивания нефти, сжиженных углеводородных газов и нефтепродуктов при температуре перекачиваемой жидкости от 193 К (минус 80 °С) до 673 К (плюс 400 °С) с вязкостью от  $0,5 \cdot 10^{-4}$  до  $8,5 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с. Основными причинами выхода из строя насосов являются: превышение допускаемой утечки через уплотнения вала и износ посадочных поверхностей под подшипники и крыльчатку. Образование продуктов коррозии непосредственно на поверхностях, по которым осуществляется распрессовка подшипников и крыльчатки насоса, значительно усложняет процесс разборки (а в некоторых случаях делает ее невозможной) и приводит к преждевременной выбраковке вала. Нанесение защитного покрытия на посадочные места подшипников и крыльчатки не только предохраняет их от износа, но и значительно продлевает срок службы за счет увеличения циклов сборки-разборки, т.к. препятствует схватыванию металла по сопрягаемым поверхностям. Износ торцовых уплотнений связан с коррозией наружной поверхности вала насоса в месте контакта его с перекачиваемой жидкостью. Для валов характерна сплошная равномерная коррозия по поверхности, контактирующей с перекачиваемой жидкостью. Разрушение металла начинается с развития очагов в виде точечной коррозии, с последующим разрастанием по поверхности и образованием сплошного фронта реакции. Разрушение уплотнений происходит в результате движения фронта реакции под уплотняющие элементы со стороны поверхности, контактирующей с перекачиваемой жидкостью. Вал насоса испытывает химическое воздействие со стороны перекачиваемой жидкости, а также деформации, связанные с крутильными колебаниями в процессе работы. Совместное воздействие механических напряжений и химического влияния агрессивной среды резко снижают коррозионную стойкость металла вала.

Соединения на переходных посадках находят широкое применение в машиностроении и применяются для редко разбираемых сопряжений. Неподвижность сопрягаемых де-

талей достигается и поддерживается силами упругой деформации сжатия. Для повышения несущей способности соединений применяют гальванические методы нанесения покрытий на их посадочные поверхности. Толщина наносимых покрытий составляет 0,01...0,02 мм. В качестве материалов для нанесения используют Cd, Cu, Zn, Ni, Cr. Гальванические покрытия защищают поверхности деталей от коррозии, а также повреждений, т. к. при распрессовке образуются задиры, царапины, глубокие каверны основного металла, затрудняющие повторную сборку или делающие ее в некоторых случаях невозможной. Недостатком гальванического метода нанесения покрытий являются: неоднородность структуры, связанная с особенностью роста; неравномерность нанесения покрытия по толщине; наличие дефектов строения (несплошности, поры, раковины), трудность точного контроля толщины, большая длительность обработки (0,5...1 ч), необходимость применения специальных технологических приемов.

Наиболее эффективный способ повышения коррозионной стойкости - нанесение поверхностных тонкопленочных защитных покрытий. Плазмохимическое нанесение тонкопленочных (ТП) защитных покрытий является ресурсосберегающей технологией, позволяющей надежно защищать металлы от коррозии и износа путем нанесения на их поверхности химически устойчивых кремнийсодержащих соединений, имеющих высокие физико-механические свойства. Среди известных неорганических веществ высокими эксплуатационными характеристиками отличаются неорганические соединения кремния – оксиды, карбиды и нитриды. Диоксид кремния  $\text{SiO}_2$  имеет  $T_{\text{пл}} = 1700$  °С, высокую коррозионную стойкость, устойчивость к действию кислот (за исключением HF), низкую теплопроводность (при  $T = 20$  °С, 0,82...1,65 Дж/(м · с · К), способность выдерживать термические удары. Область применения - изготовление химической термостойкой посуды. Соединение обладает оптической прозрачностью в широкой области ультрафиолетового и видимого спектров, имеет хорошие диэлектрические свойства. Карбид кремния  $\text{SiC}$  имеет температуру плавления  $T_{\text{пл}} = 2700$  °С. Отличается высокой жаропрочностью, механической прочностью и твердостью (по шкале Мооса более 9,5), коррозионной стойкостью. Стоек к термическим ударам, имеет низкий коэффициент термического расширения. Нитрид кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$  имеет ковалентный тип связи в кристаллах, что обеспечивает его исключительную устойчивость, жаропрочность, высокую механическую прочность, большую твердость (по Моосу 9) коррозионную стойкость, стойкость к температурным ударам. Имеет  $T_{\text{пл}} = 1900$  °С.

### ***Методика проведения исследований. Материалы***

Для обеспечения надежного разделения контактирующих поверхностей друг от друга и от агрессивной среды использовался метод нанесения тонкопленочных кремнийсодержащих покрытий из дуговой плазмы при атмосферном давлении, позволяющий получать покрытия с высокой адгезией, твердостью и износостойкостью, стойкостью в агрессивных средах, сплошностью, возможностью точного контроля толщины. Данная технология является финишной, т.е. исключает последующую механическую обработку. Нанесение ТП толщиной до 2 мкм из дуговой плазмы с возможностью оптического контроля толщины по интерференционной картине (до 0,3 мкм) удовлетворяет самым высоким критериям точности.

Тонкопленочное покрытие не вступает во взаимодействие с металлом основы, оно является пассивным по отношению к коррозионной среде, а также надежно разделяет контактирующие поверхности и препятствует таким образом образованию зон взаимодиффузии (холодной сварки). Производительность процесса составляет 5...10 см<sup>2</sup>/мин. Длительность обработки зависит от назначаемой толщины покрытия и для поверхности вала диаметром 50 мм и длиной 30 мм не превышает 3...5 мин. Данный способ обладает следующими преимуществами: высокая прочность связи покры-

тия с подложкой (адгезия); высокая твердость и износостойкость получаемых покрытий; сплошность покрытий; возможность точного контроля толщины; высокая производительность; экологичность. Для расчета состава равновесной плазмы и исследования процессов в ней использовалась разработанная в МГТУ им. Баумана автоматизированная система термодинамических расчетов АСТРА-3, позволяющая вести расчеты в широком диапазоне температур, свойственном для взаимодействия плазменной струи с подложкой. Термодинамические расчеты показали, что получение диоксида кремния возможно при наличии в плазме кислорода, входящего большим тепловложением) до мягких (с малым тепловложением), в зависимости от предварительной термообработки подложки и ее толщины. Использование в качестве дополнительного неорганического соединения изопропилового спирта значительно увеличивает содержание в плазме атомов углерода. В этом случае возможно получение карбида или оксида кремния. Поддержание температуры зоны закалки плазмы в интервале  $T = 2400 \dots 1600$  К дает выделение конденсированной фазы SiC. Снижение температуры процесса до  $T = 1400$  К при неизменном составе плазмы приводит к прекращению выделения карбида и началу выделения оксида кремния. Для получения нитрида кремния  $Si_3N_4$  в составе плазмы необходимо наличие реакционно-способного азота, получаемого при пиролизе  $NH_3$ . Температура закалки плазмы  $T < 1400$  К. При увеличении температуры до  $T = 1600 \dots 2400$  К при данном составе плазмы возможно получение карбида кремния.

### *Экспериментальные исследования*

Эксперименты показали, что состояние поверхности обрабатываемой детали оказывает значительное влияние на образование качественного покрытия. Для получения сплошного покрытия, обладающего высокой адгезией к подложке, проводился предварительный нагрев подложки до  $60 \dots 80$  °С, исключающий высыпание на поверхности соединений кремния в ультрадисперсной фазе, вызываемое переохлаждением приповерхностных слоев плазменной струи в начале обработки.

В процессе экспериментальных исследований контролировались следующие параметры: температура плазменной струи, концентрация реагента в плазме, дистанция от среза сопла плазмотрона до подложки, температура подложки.

Управление температурой плазмы достигалось изменением следующих параметров: сила тока дуги; расход плазмообразующего газа; состав плазмообразующего газа. Концентрация реагента в плазменной струе управлялась: расходом транспортирующего газа; степенью насыщенности транспортирующего газа парами МОС. Насыщенность транспортирующего газа, в свою очередь, регулировалась его расходом и размерами сечений проходных отверстий в питателе. Критериями пределов регулирования являлись: перегрев подложки; высыпание ультрадисперсного порошка; снижение скорости осаждения; качество покрытия (сплошность, микротвердость).

Исследования фазового состава на установке ДРОН-3 позволили сделать вывод о том, что упрочняющее кремнийсодержащее ТП представляет собой сложный псевдосплав нестехиометрического состава, содержащий в своем составе карбиды, оксиды и нитриды кремния, не имеющий кристаллического строения и представляющий собой аморфную (стеклообразную) структуру. На рис. 1 приведены фотографии покрытия, выполненные на растровом электронном микроскопе. Исследования фрагментов ТП, отделенных по оригинальной методике, позволили сопоставить вид поверхности ТП с наружной стороны и со стороны подложки. Сопоставление выявило наличие симметричных впадин и выступов соответственно с двух сторон отделенных фрагментов, что указывает на повторение рельефа поверхности подложки (следов механической обработки) осаждаемым ТП. Данное явление особенно характерно для толщин ТП в интервале до 0,5 мкм. Дальнейшее увеличение приводит к сглаживанию неровностей на наружной по-

верхности ТП и по достижении толщины до 1,0...1,5 мкм следы повторения рельефа подложки практически неопределимы. Полученные экспериментальные данные о значительном снижении шероховатости поверхности при толщине ТП более 1,0 мкм дают основания полагать, что за счет этого возможно дополнительное увеличение износостойкости в упрочняемых парах трения. Детальное исследование отделенных от подложки фрагментов ТП при больших увеличениях (рис. 1, б) показало, что покрытие является сплошным, без дефектов роста (пор, трещин, раковин) и имеет хрупкий скол с прямолинейными участками. Такой характер разрушения указывает на высокую прочность ТП и его низкую пластичность.

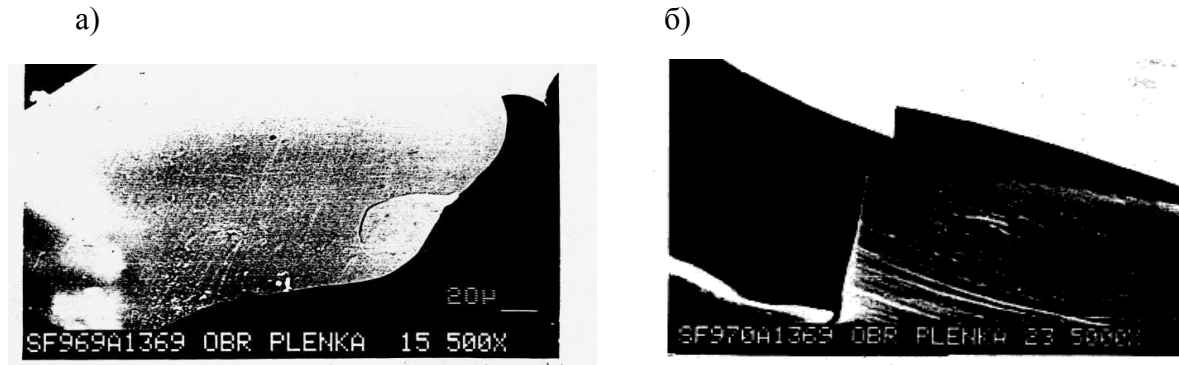


Рис. 1. Фрагменты отделенного от подложки ТП РЭМ NANOLAB: а – х 500; б – х 5000

Эксперименты по определению микротвердости проводились с использованием микротвердомера фирмы «Бюллермет» (Швейцария) – «Микромет-2» по оригинальной методике с использованием электронного микроскопа для поиска и определения размеров отпечатков, ввиду их малости (длина большей диагонали 5...14 мкм). Измерения проводились по методу Кнупа (Кноор), при котором отношение глубины отпечатка к длине большей диагонали составляет 1/30 (по Виккерсу-1/7). Это позволило измерить микротвердость тонких покрытий без глубокого внедрения индентора. Измерения показали, что микротвердость ТП содержащего оксид кремния с небольшим (до 5 %) присутствием карбидов, составляет  $H\mu^k = 7,58...9,2$  ГПа; для ТП на основе карбида кремния с содержанием оксидов в пределах 3...5 %  $H\mu^k = 20,0...24,8$  ГПа; для ТП из нитрида кремния  $H\mu^k = 12,5...15,7$  ГПа [3].

### *Исследование эксплуатационных характеристик защитных ТП*

Распрессовка деталей с переходными и прессовыми посадками (шестерня на валу, кольцо на валу, фланец на валу) проводилась на прессе ПСУ-125 со специальными приспособлениями. Экспериментально установлено, что усилие распрессовки уменьшилось незначительно (3...5 %). В качестве величины сравнения принималось усилие сдвига для соединения без покрытия. При этом несущая способность соединений, оценивалась как отношение

$$C = \frac{P}{P_0},$$

где  $P$  – усилие сдвига для исследуемого соединения;  $P_0$  – усилие сдвига для контрольного соединения без покрытия.

Снижение усилия распрессовки свидетельствует об отсутствии явлений взаимодиффузии материала покрытия и материалов сопрягаемых деталей, а также об отсутст-

вии характерных зон микросварки. Экспериментально установлено, что при распрессовке соединений с нанесенным ТП контактирующие поверхности не разрушаются. Выявлено отсутствие задиров, глубоких царапин, и вырывов основного металла, характерных для соединений без покрытий. Значение коэффициента трения для соединений с покрытиями и без остается на прежнем уровне ( $\approx 0,2$ ).

Эксплуатационные свойства ТП связаны с высокой микротвердостью. С точки зрения молекулярно-механической теории, наиболее полно учитывающей действие всех факторов, интенсивность износа в значительной степени зависит от твердости истираемой поверхности и наличия адгезионных связей между взаимодействующими поверхностями. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что использование ТП в качестве барьерного покрытия для разделения контактирующих посадочных поверхностей под подшипники и крыльчатку при разборке соединения приводит к изменению условий износа - уменьшению или полному исключению микрорезания за счет увеличения поверхностной твердости. В этом случае обеспечивается оптимальный режим - упругое взаимодействие контактирующих поверхностей.

Коррозионные испытания валов насосов центробежных типа К для перекачивания нефтепродуктов в условиях реального производства показали, что срок их эксплуатации увеличился в 2,5...3 раза за счет исключения воздействия коррозионной среды, что позволило снизить эксплуатационные расходы на ремонт оборудования и повысить его надежность.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химические реактивы и высокочистые химические вещества : каталог / О. А. Гольдина [и др.]. - 3-е изд., перераб. и доп. - М. : Химия, 1990. - 688 с.
2. Пат. 1136315 ФРГ, МКИ С 01 В. Verfahren zur Hestaltung von Silicium Nitriden / Dr. J. Herbert, H.-V. Schmidt, N.V. Jiserman Hagen (ФРГ); заявл. 13.09.1962; опубл. 4.04.1963, Бюл. № 23. - 3 с.
3. Голозубов, А. Л. Исследование физико-механических и триботехнических свойств тонкопленочных покрытий / А. Л. Голозубов, Э. М. Пархимович // Трение и износ. - 1996. - Т. 16. - № 4. - С. 766-771.

Мозырский государственный педагогический университет  
Белорусско-Российский университет  
Материал поступил 25.11.2005

**A.L. Golozubov, A.M. Starovoitov**  
**Technology of hardening and protection**  
**against corrosion of landing places of be**  
**arings and face condensation of details**  
**of petrochemical manufacture**  
Mozyr State Pedagogical University  
Belarusian-Russian University

In article results of use of technology of drawing of thin-film siliceous coverings from arc plasma are stated at atmospheric pressure for protection against corrosion of details of petrochemical manufacture. Cited the data on operational properties of received coverings.