

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 $8,5 \cdot 10^{-4}$ м²/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 SiO_2 имеет $T_{\text{пл}} = 1700^\circ\text{C}$, высокую коррозионную стойкость, устойчивость к действию кислот (за исключением HF), низкую теплопроводность (при $T = 20^\circ\text{C}$, 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 SiC имеет температуру плавления $T_{\text{пл}} = 2700^\circ\text{C}$. 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 Si_3N_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 $T_{\text{пл}} = 1900^\circ\text{C}$.

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 см²/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, исключая 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.

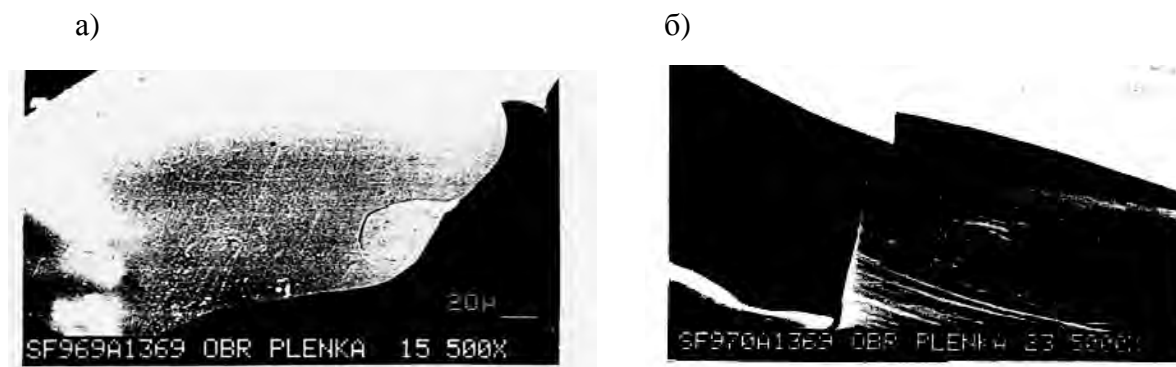


Рис. 1. Фрагменты отделенного от подложки ТП РЭМ NANOLAB: а – х 500; б – х 5000

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 задигов, 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 Herstellung 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.