

«Engineering and Consulting PFA Alexander Gadetskiy»

MASTER

Discipline: **Pyrolytic chromium carbide**

Name: Alexander.gadetskiy@inbox.lv Sign.

Date: 12.02.2017



Исходный технологический проект (DBS) на процессы получения: бис(ареновых) соединений хрома, пиролитического карбида хрома. Нанесение покрытий на матрицы различного состава.



Содержание

1. Введение и хронология. Патентование. Технологические и иные ограничения по организации производства	3
2. Технологическая схема и параметры синтеза бис-Ареновых соединений хрома, как полуфабриката для пиролитического карбида хрома	3
3. Аппаратурное оформление и параметры процесса получения и нанесения пиролитического карбида хрома из хроморганических жидкостей	5
4. Технические условия на сырье и материалы. Рецептуры для подготовки поверхностей для нанесения пиролитического карбида хрома	8
5. Операционные затраты на процесс и капитальные затраты на строительство	8
6. Заключение и выводы	9

1. Введение и хронология. Патентование. Технологические и иные ограничения по организации производства

Пиролитические карбид хромовые покрытия, получаемые на металлических или керамических поверхностях за счет вакуумного напыления с последующим термическим разложением органических соединений хрома (ХОЖ), и в частности бис(арен)хромовых сэндвичевых соединений, исследовались американскими и немецкими специалистами начиная с 1952 года. Впервые сэндвич-структура была изучена К. Цейсом в 1952 – 1955 годах в это же время Г. Фишером был предложен удобный способ получения этих соединений с помощью ароматического углеводорода, хлористого алюминия, алюминиевой пыли и хлорида хрома (III). В 1956 году Л. Хайн изучил реакционную способность бис(арен)хромовых комплексов в том числе и реакций термического распада в вакууме с созданием удобных модельных объектов, но в конце 60-х работы были прекращены. Причиной явились сложности при создании технологии разложения ХОЖ, так как получаемый продукт наряду с целевым карбидом хрома содержал и растворимый углерод и просто вкрапления сажи, то есть постоянство состава карбид хромового покрытия достигалось с трудом. Возможно, что это было обусловлено не качественным аппаратурным оформлением процесса вакуумного напыления, но скорее всего не постоянством состава получаемого полуфабриката сэндвичевых соединения хрома: бис(бензол)хрома, бис(толуол)хрома, бис(этилбензол)хрома и т.д.

Парадоксально, но в тот же период, когда работы были свернуты за границей они активно развернулись с СССР при участии металлооргаников горьковской школы Г.А. Разуваева, Г.Г. Петухова, Г.А. Домрачева, Б.Г. Грибова, Ю.А. Сорокина. Итогом научных

разработок явилось создание в 1975 году промышленного производства "хромовой жидкости М1" на основе бис(этилбензол)хрома, которая получила торговое название «Бархос». Производство было организовано в цехе №99 на заводе «Капролактам» в г. Дзержинске Нижегородской (Горьковской) области, несмотря на то, что статус установки и цеха, так и оставался опытно – промышленными объем выпускаемой ХОЖ «Бархос» достигали 2000 кг в год. С 1976 по 1992 год более 95% выпускаемой продукции использовалось для получения низкоомного покрытия на керамической подложке в производстве прецизионных резисторов отличающихся высокой стабильностью при эксплуатации и выпускаемых на Горьковском заводе "Орбита" и Северодонецком филиале «Одесского завода сопротивлений». Не более 5% от выпуска, расходовалась для защитных покрытий деталей и механизмов, в том числе и для атомной промышленности. Ведущей организацией в области аппаратной разработки оборудования для получения пиролитического карбида хрома с момента появления "Бархос" являлся ДзержинскНИИХиммаш, который разработал более 3-х десятков различных установок по нанесению карбида хрома на изделия различной конфигурации под.

В 1994 году на базе цеха №65 завода «Капролактам» было организовано производство по получению пиролитического карбида хрома из ХОЖ «Бархос» и его нанесению на различные поверхности. Проектная мощность установки, при односменном графике работы, составляла 4000 м²/год с толщиной слоя до 1 мкм. Генеральным проектировщиком и разработчиком аппаратного оформления выступал ДзержинскНИИХиммаш. Технический проект и рабочие чертежи выполнены ДзержинскНИИХиммаш (за № 292-654.00.00.000).

Таким образом, до 2003 года завод «Капролактам» выступал и как производитель ХОЖ «Бархос» и как потребитель части выпускаемой продукции для собственного производства пиролитического карбида хрома. В период с 2003 до 2005 года собственное производство пиролитического карбида хрома сокращалось и в итоге было закрыто, а в 2007 году было остановлено и производство ХОЖ «Бархос» на заводе «Капролактам». Причина остановки производства имела в исключительно конъюнктурный характер, как в отношении не профильности данного бизнеса для компании «Сибур», так и появления ряда компаний, которые выполняли аналогичный круг работ, ниже приведены лишь несколько адресов:

ООО "Пирохром", г. Дзержинск, Нижегородской обл. <http://pkhp.ru>

ООО "Гратон-СК", г. Москва <http://www.graton.su/graton1.html>

ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны»
НАН Беларуси <http://sosny.bas-net.by/ru/technologies/chrome>

ЗАО "НПП "Машпром", г. Екатеринбург <http://www.mashprom.ru>

Количество патентов в отношении способов нанесения карбидохромовых покрытий превышает все мыслимые и не мыслимые пределы, но с точки зрения юридической практики в вопросе патентования ни один из них не имеет надежной защиты, так как конструктивно не имеет элементов «ноу-хау», которые бы принципиально отличались от технического проекта и рабочих чертежей выполненных ДзержинскНИИХиммаш (за № 292-654.00.00.000) для завода «Капролактам».

Аналогичная ситуация складывается и с процессами синтеза ХОЖ «Бархос» различные патенты, которые якобы закрепляют авторские права на различные нюансы синтеза, не имеет под собой ни малейшей правовой базы, так как в любом случае, даже разработчики этого процесса, институт металлоорганической химии Академии наук России (ИМОХАНР) им. Г. А. Разуваева и ДзержинскНИИХиммаш, отмечали, что «...процесс базируется на хорошо известной реакции Фишера».

Таким образом, синтез органических соединений хрома (ХОЖ) и в частности бис(ареновых) сэндвичевых соединений хрома, а также процессы получения на их основе пиролитического карбида хрома давно и хорошо изучены именно поэтому любая проектная организация, имеющая в своем распоряжении базовые материалы, а также соответствующие навыки и знания имеет право производить их доработку и выпускать проекты под своими титулами. В любом случае философия проекта базируется на следующих основных положениях, а именно:

Хроморганическую жидкость «Бархос» получают по реакции Фишера в результате взаимодействия безводного хлорида хрома (III) с этилбензолом в присутствии порошкообразного алюминия и безводного треххлористого алюминия. Она представляет собой смесь бис(бензол)хрома и бис(этилбензол)хрома с примесями бензола, этилбензола, диэтилбензола и высококипящих ароматических соединений. Количество примесей отрицательно влияет на качество карбидохромового покрытия, так как увеличивают долю сажи. Наиболее высококачественные покрытия на основе пиролитического карбида хрома получают в том случае, если доля моно бис(арен)хромового соединения превышает 95% масс. Не является принципиальным будет ли этот моно бис(арен)хром иметь состав бис(бензол)хром, или бис(толуол)хром, или бис(этилбензол)хром, так разницу в составе можно скорректировать условиями термического разложения при напылении. Продукт выпускается на основании технических условий ТУ 6-01-1149-78 или ТУ 2436-020-52470175-2003. Описание технологии синтеза, материальные балансы и параметры процесса приведены в **Главе 2**.

Пиролитический карбид хрома из ХОЖ «Бархос» может варьировать по составу карбидов в стехиометрическом интервале от Cr_7C_3 до Cr_{23}C_6 , что определяет составом исходного сырья, а также технологическим условиями термического разложения в вакууме. Механические характеристики, а также области применения пиролитического карбида хрома хорошо известны и отражены в большом количестве публикаций, в том числе и на сайтах, которые приведены выше по тексту. Принципиально, в отношении качественных характеристик, следует выделить:

- пиролитические хромовые покрытия характеризуются высокой твердостью, которая может достигать 16 000 Мпа и практически не изменяется по толщине покрытия
- структура пиролитического хромового покрытия контролируется технологическими факторами процесса
- значительное влияние на величину микротвёрдости оказывает температура подложки (осаждения), которая ответственна за реализацию термического разложение, как металлоорганики в целом, так и пиролиза углеводов
- наилучшие результаты как по величине, так и по структуре покрытия были получены при температуре подложки 450°C и давлении в реакционной камере 650 Па
- пиролитические карбидохромовые покрытия устойчивы к воздействию минеральных кислот HCl , HNO_3 и H_2SO_4
- электрохимическая стойкость пиролитических карбидохромовых покрытий значительно превышает стойкость стали 12X18H10T
- кавитационная стойкость пиролитических карбидохромовых покрытий в 2-4 раза выше, чем у сплава ВТ-8, в 8-15 раз выше, чем у стали 20X13, и в 10-25 раз выше чем у стали 12X18H10T

Испытания на износ показали, что пиролитические хромовые покрытия обладают высокой износостойкостью и хорошей прирабатываемостью, что объясняется специфичностью их строения, т.е. они сохраняют при твердости достаточную пластичность и вязкость, вследствие их амфорного строения.

Описание технологии получения пиролитического карбидохромового покрытия, аппаратное оформление, материальные балансы и параметры процесса приведены в **Главе 3.**

2. Технологическая схема и параметры синтеза бис-Ареновых соединений хрома, как полуфабриката для пиролитического карбида хрома.

////////////////////////////////////
 //////////////////////////////////////

**3. Аппаратурное оформление и параметры процесса получения и нанесения
пиролитического карбида хрома из хроморганических жидкостей.**

////////////////////////////////////
////////////////////////////////////

**4. Технические условия на сырье и материалы. Рецептуры для подготовки
поверхностей для нанесения пиролитического карбида хрома.**

////////////////////////////////////
////////////////////////////////////

**5. Операционные затраты на процесс и капитальные затраты на строитель-
ство.**

////////////////////////////////////
////////////////////////////////////

6. Заключение и выводы.

Настоящий исходный технологический проект выполнен на основе оригинальных технологических регламентов, а также технических проектов и рабочей документации для цехов 65 и 99 завода «Капролактам», ныне не существующего. Документация была пересмотрена и дополнена:

- в отношении синтеза бис(ареновых)хромовых соединений с целью получения, как можно более узкого спектра качественных характеристик, которые отчетливо коррелируют с качеством получаемого карбидохромового покрытия

- в отношении аппаратного оформления процесса термического разложения бис(ареновых)хромовых соединений в вакууме, мы полностью сохранили все оригинальные технологические решения, но полностью заменили всю аппаратуру на современные аналоги, используемые для химического газофазного осаждения при термическом разложении металлоорганических соединений.

Следует отметить, что проектные решения стадии синтеза во многом зависят от мощности установки, аналогично