

УДК 621.7/9.048.7

С. Ю. КотовУчреждение образования «Белорусская государственная академия связи», ул. Ф. Скорины, 8/2,
220076 Минск, Республика Беларусь, +375 (17) 358 75 62, kotov_sergey09@mail.ru

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ МАГНЕТРОННОГО ПОКРЫТИЯ ZrN НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ СФЕРИЧЕСКИХ ОСНОВ ИЗ СТАЛИ ШХ15

Коррозионное изнашивание деталей подшипников — процесс разрушения металлов и сплавов под действием химических и электрохимических процессов, возникающих в результате воздействия внешней среды. Общий механизм разрушающего воздействия химической коррозии на металлы и их сплавы заключается в изменении удельного объема материала вследствие окисления, а электрохимической — вследствие протекания на поверхности металлов гальванических процессов, приводящих к анодному растворению материала. Наиболее часто негативное воздействие на контактные поверхности подшипников в процессе эксплуатации оказывает совместное воздействие циклической динамической нагрузки и коррозионных процессов (так называемое явление коррозионной усталости). Суть этого явления заключается в снижении предела выносливости материала при нахождении в коррозионной среде. Механизм коррозионной усталости заключается в локализации электрохимических анодных и химических процессов на участках концентрации механических напряжений, а наиболее эффективными путями повышения коррозионной износостойкости деталей подшипников качения являются повышение качества поверхностей деталей, использование коррозионностойких материалов (пластмасс, керамики, металлокерамики, стекла, нержавеющей сталей и т. д.), применение смазочных материалов с антикоррозионными добавками, регулярное техническое обслуживание, а также защита подшипникового узла от воздействия окружающей среды.

В статье представлены результаты экспериментальных исследований дефектов вакуумно-плазменного покрытия из нитрида циркония и их влияние на интенсивность протекания коррозионных процессов на поверхности элементов подшипников качения.

Ключевые слова: вакуумно-плазменное покрытие; нитрид циркония; дефекты PVD-покрытия ZrN; коррозионная стойкость подшипниковых сталей.

Рис. 5. Библиогр.: 12 назв.

S. Yu. KotovInstitution of Education “Belarusian State Academy of Communications”, 8/2 F. Skorina Str., 220076 Minsk,
the Republic of Belarus, +375 (17) 358 75 62, kotov_sergey09@mail.ru

INFLUENCE OF ZrN MAGNETRON COATING DEFECTS ON SPHERICAL BASES CORROSION RESISTANCE MADE OF STEEL ШХ15

The general mechanism of the destructive effect of chemical corrosion on metals and their alloys is a change in the material specific volume due to oxidation, and electrochemical corrosion due to galvanic processes occurrence on the of metal surfaces, leading to anodic dissolution of the material. Most often, the combined effect of cyclic dynamic load and corrosion processes (the so-called phenomenon of corrosion fatigue) has a negative impact on the contact surfaces of bearings during operation. The essence of this phenomenon is to reduce the material endurance limit when in a corrosive environment. The mechanism of corrosion fatigue is the localization of electrochemical anodic and chemical processes in the areas of mechanical stresses concentration. The most effective ways to increase the corrosion wear resistance of rolling bearing parts are to improve the quality of the parts surfaces, use corrosion-resistant materials (plastics, ceramics, cermet, glass, stainless steels, etc.), use lubricants with anti-corrosion additives, regular maintenance, as well as the bearing assembly protection from environmental influences.

The article presents the results of defect experimental studies in the vacuum plasma coating of zirconium nitride and their effect on the corrosion processes intensity on the rolling bearing elements surface.

Key words: vacuum plasma coating; zirconium nitride; porosity of ZrN PVD coating; bearing steels corrosion resistance.

Fig. 5. Ref.: 12 titles.

Введение. Зарождение очагов коррозии на деталях подшипников является распространенным явлением, которое происходит в результате взаимодействия конденсата и (или) химически активных веществ (продуктов сжигания топлива, пыли, солей различного происхождения и т. д.) с материалом деталей. Стоит отметить, что подшипниковые узлы крайне чувствительны к содержанию воды в смазочном материале, что негативно сказывается на их долговечности [1—5]. Так, увеличение содержания конденсата в смазочном материале с 0,01 до 0,10 % ведет к пятикратному уменьшению средней долговечности шарикоподшипников за счет ускоренного протекания коррозионной усталости [6].

Материалы и методы исследования. Образцы представляли собой шарики степени точности 16 по ГОСТ 3722-81 из стали ШХ15 (ГОСТ 801-78). Поверхность основ перед формированием покрытия подвергали обезжириванию, предварительной очистке, электроимпульсному полированию, окончательной очистке, а также воздействию ионов аргона непосредственно перед формированием покрытия. Обезжиривание тел качения производилось бензином «Калоша» (ГОСТ 443-76) в ультразвуковой ванне УЗМ-1.8 (Квинтал, Украина) при частоте 40 кГц на протяжении 10 мин. Предварительная очистка проводилась водой с температурой 50...60 °С, окончательная — дистиллированной водой 22 ± 2 °С в ультразвуковой ванне на протяжении 10 мин. Импульсное электролитно-плазменное полирование образцов проводилось в 6 %-ном водном растворе сульфата аммония при температуре раствора 75...80 °С и напряжении обработки 300 ± 5 В. При обработке образцы располагали одним слоем в комплектной подвесной решетчатой корзине К-001 из нержавеющей стали.

Учитывая преимущества магнетронного нанесения (полное отсутствие капельной фазы, высокая производительность и т. д.), предпочтение отдавалось этому методу формирования покрытий на установке UniCoat 900 с несбалансированными магнетронами. В качестве оснастки применялось специальное приспособление оригинальной конструкции [7]. В качестве плазмообразующего газа использовался аргон с постоянной скоростью потока 40 мл / мин. Для формирования покрытия в вакуумную камеру напускался азот повышенной степени очистки марки 6.0 ТУ 20.11.11-009-45905715-2017 в количестве 25...30 % от объема аргона. Расстояние от мишени до основ в процессе формирования покрытия составляло $40 \pm 0,5$ см, потенциал смещения — 50 В. Остаточное давление в вакуумной камере — 0,1...0,2 Па. Величина магнитного поля постоянного магнита — 0,03 Тл. Температуру основ контролировали бесконтактным методом при помощи тепловизора ТКТ121 (SKF, Швеция) с погрешностью $\pm 2,5$ °С в диапазоне измеряемых температур от -20 до +350 °С. В целях повышения адгезионной прочности покрытие формировалось с промежуточным переходным слоем из металла электрода толщиной 0,05...0,07 мкм. Режимы нанесения покрытия: напряжение на катоде — 630 В, напряжение на аноде — 50 В, сила тока на катоде при травлении — 16 А, сила тока на катоде при формировании покрытия — 3 А.

Сравнительные испытания на коррозионную стойкость проводились путем выдержки в воде [8—10]. Образцы были разделены на группы: серийные тела качения и три группы шаров с вакуумно-плазменным покрытием на основе нитрида циркония с толщинами 0,5, 1 и 3 мкм по 25 шариков в каждой. В ходе испытаний фиксировалось общее количество очагов коррозии методом подсчета. Определение зависимости плотности очагов коррозии от времени испытаний осуществляли путем обработки данных в программном приложении Microsoft Excel с построением линии тренда. Фотографирование очагов коррозии проводилось на оптическом комплексе микро- и макроанализа на базе микроскопа МКИ-2М (Планар, Беларусь), растровом электронном микроскопе LEO-1455 VP (Carl Zeiss, Германия) с энергодисперсионным безазотным спектрометром Aztec Energy Advanced X-Max 80 и четырехсекционным детектором отраженных электронов 4QBSE, а также системой дифракции отраженных электронов HKL EBSD Premium System Channel 5 (Oxford Instruments, Англия).

Результаты исследования и их обсуждение. Результаты дифрактометрического исследования покрытия представлены на рисунке 1 (пики основы зачищены).

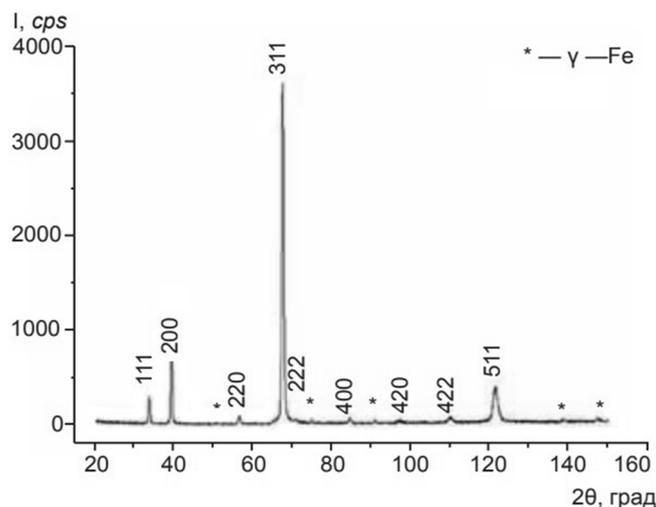


Рисунок 1. — Дифрактограмма вакуумно-плазменного покрытия ZrN на основе из стали ШХ15

Согласно результатам дифрактометрического исследования, значение 2θ составило $20...35^\circ$, что свидетельствует о наличии кубической гранецентрированной фазы. Распределение интенсивностей дифрактограммы имеет существенное отличие от характерного для порошков. Для анализа напряжений выбирался выраженный пик достаточной интенсивности, расположенный в области прецизионных значений для линии 511. Уровень напряжений первого рода составил $\sigma = 4,1...4,4$ ГПа, что свидетельствует о значительных сжимающих напряжениях в покрытии, размер области когерентного рассеяния — $73,2$ нм при искажении решетки $\approx 0,30\%$. Параметр решетки нитрида циркония $a = 4,579 \pm 1 \cdot 10^{-3}$ Å, что соотносится с литературным значением $a = 4,57756$ Å.

Фотографии поверхности шариков после нанесения нитрид-циркониевого покрытия толщинами 1 и 3 мкм представлены на рисунке 2.

Анализ снимков поверхности упрочненных шариков показал, что на телах качения присутствуют различного рода дефекты. Так, на образцах с толщиной покрытия 1 мкм (см. рисунок 2, а) наиболее заметны узкие щелевидные углубления, предположительно, образовавшиеся на этапе финишной абразивной обработки. Помимо царапин на поверхности обнаружены участки с уменьшенной в сравнении с остальной поверхностью толщиной покрытия (светлые области в центральной и нижней областях снимка). На снимках образца с толщиной покрытия 3 мкм (см. рисунок 2, б) количество дефектов покрытия существенно меньше.

Анализ весовой доли химических элементов по линиям для рассмотренных образцов покрытия толщинами 1 и 3 мкм (профили по линиям 1 и 2 рисунка 2) представлен на рисунке 3.

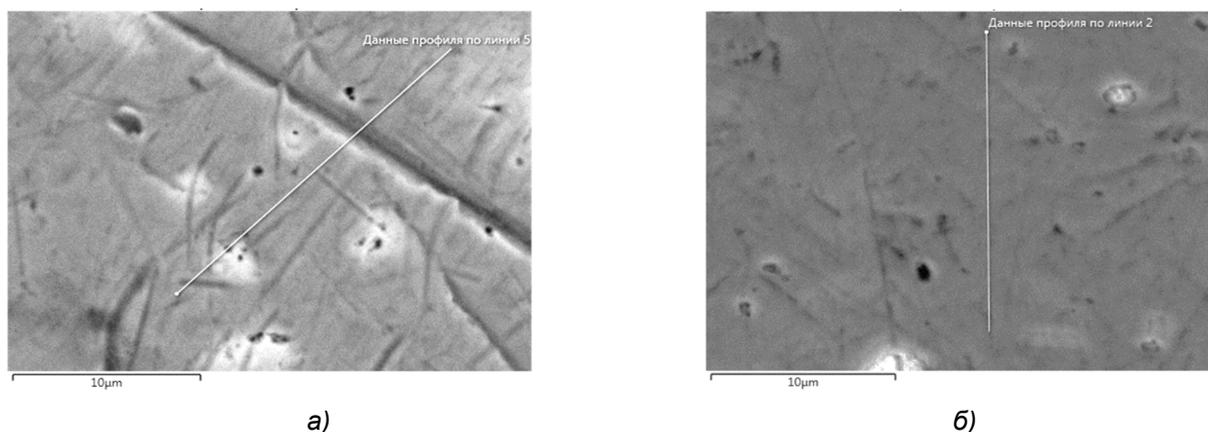
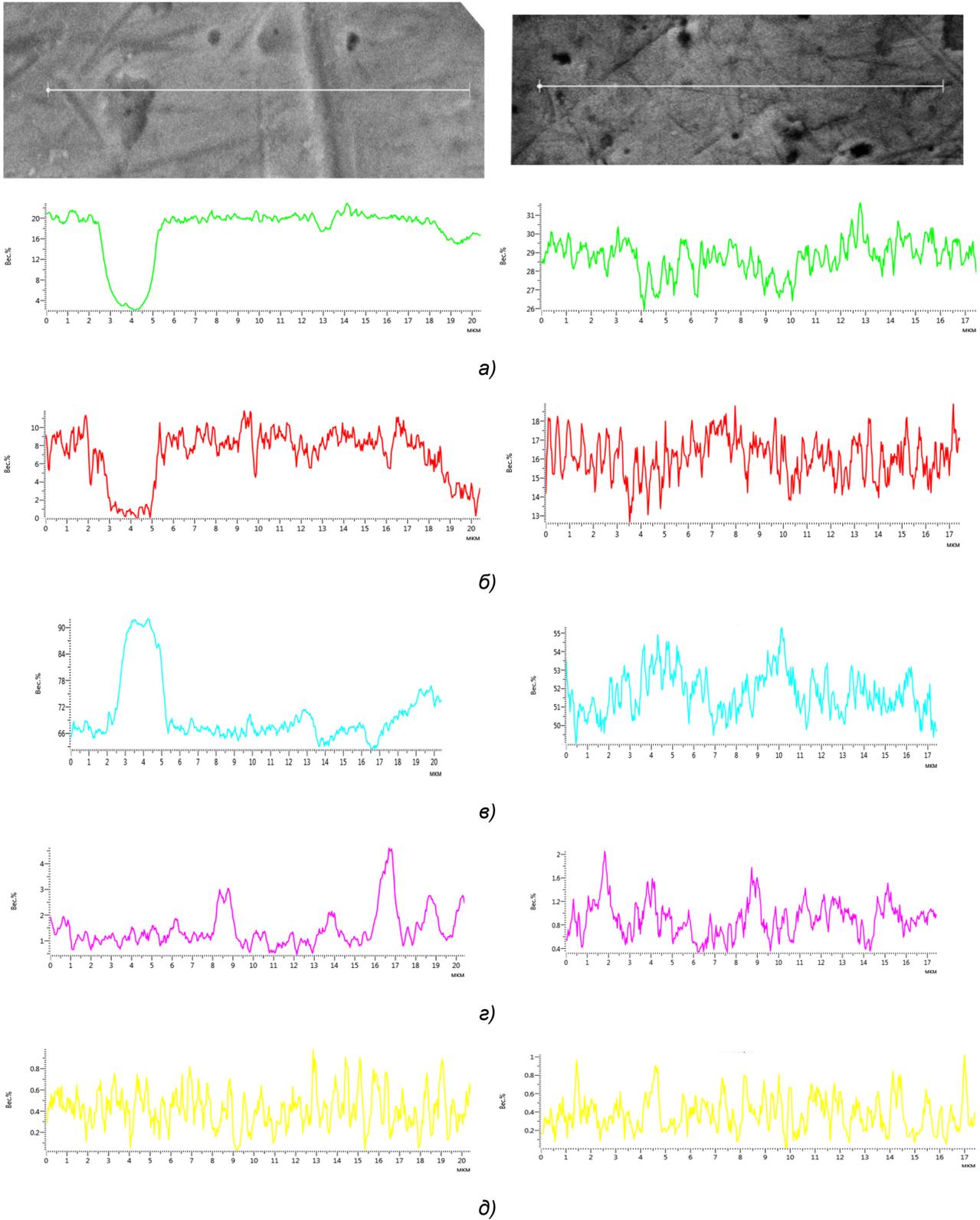


Рисунок 2. — Поверхность шариков с покрытием ZrN: а — толщиной 1 мкм; б — толщиной 3 мкм



а — цирконий (Zr); б — азот (N); в — железо (Fe); г — хром (Cr); д — марганец (Mn)

Рисунок 3.— Весовая доля химических элементов по линиям для образцов с покрытием ZrN толщами 1 мкм (слева) и 3 мкм (справа)

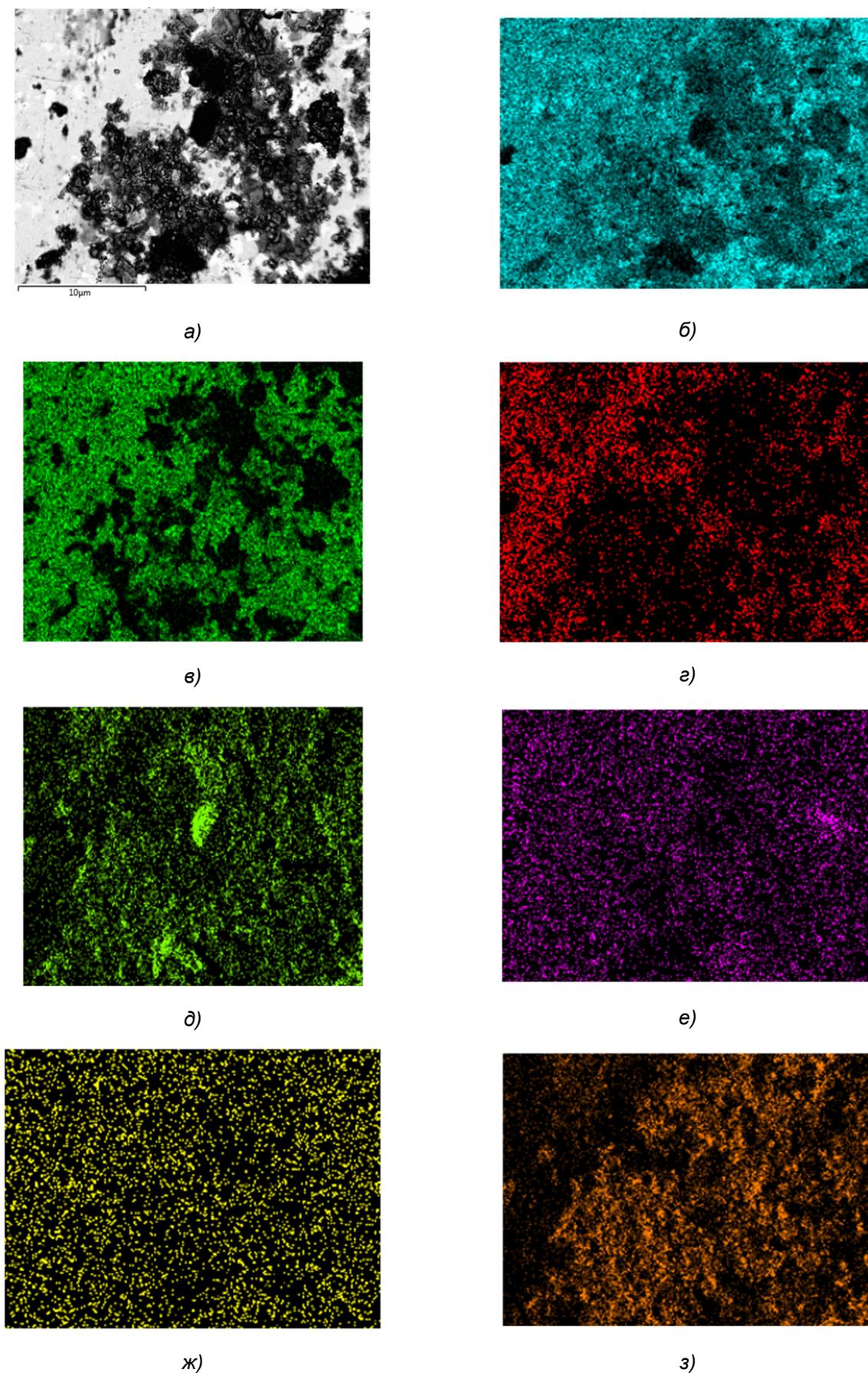
Согласно полученным данным, на образцах покрытия присутствуют области с многократным снижением весовой доли химических элементов покрытия (азота и циркония) и повышенным содержанием химических элементов основы из стали марки ШХ15 (железа, марганца и хрома), что позволяет говорить о наличии в покрытии нитрида циркония сквозных дефектов. Отличия в количестве и размерах дефектов вакуумно-плазменного покрытия нитрида циркония разной толщины объяснимы в рамках принципа зародышеобразования теории Д. Пэшли [11]. Согласно указанной теории, формирование тонких пленок в вакууме происходит поэтапно. Первым этапом формирования покрытия является адсорбция атомов мишени на упрочняемой поверхности с последующим формированием субкритических кластеров и зародышей. Вторым этапом протекания процесса является рост образованных зародышей до критического размера с последующим их сращиванием (так называемая коалесценция), при котором происходит образование островковых структур, занимающих меньшую площадь, чем сумма площадей объединившихся зародышей. Указанный эффект, в свою очередь, ведет к увеличению непокрытой поверхности основы и адсорбированию атомов на освободившихся участках (так называемому вторичному образованию зародышей). Третьим этапом процесса формирования тонкой пленки является срастание наиболее крупных островковых структур покрытия до состояния сплошного покрытия с образованием каналов, кратеров и пустот на местах расположения дефектов поверхности основы. Указанные дефекты покрытия при дальнейшем протекании процесса формирования тонкой пленки в большинстве своем заполняются из-за явления вторичного зародышеобразования. С ростом толщины покрытия более вероятно так называемое «залечивание» дефектов с наименьшими геометрическими характеристиками, чем относительно крупных дефектов, приводящих к образованию сквозных пор.

Особенности распределения химических элементов в области очага коррозии на сферическом образце с толщиной покрытия 1 мкм представлены на рисунке 4 (области с высоким содержанием указанных элементов имеют цветное выделение, с их отсутствием — черное).

Результаты подсчета общего количества очагов коррозии на поверхности шариков представлены на рисунке 5.

Согласно полученным результатам исследований, подшипниковая сталь ШХ15 продемонстрировала относительно невысокую коррозионную стойкость при выдержке в воде, что объяснимо особенностями протекания химической реакции раствора с подшипниковым сплавом. Так, основным механизмом защиты сталей от коррозии является пассивация кислородом, т. е. переход поверхностного слоя материала в неактивное (пассивное) состояние за счет образования тонких поверхностных оксидных пленок. Склонность сталей к пассивации кислородом определяется химическим составом материала и находится в прямой зависимости от содержания хрома, никеля, меди, кремния и в обратной зависимости от содержания углерода, серы, фосфора. Согласно имеющимся данным, минимальное удельное содержание хрома, обеспечивающее сталям способность к пассивации, составляет 12...13 %, что значительно выше содержания указанного легирующего элемента в стали ШХ15 (1,30...1,65 %).

Таким образом, низкое содержание хрома наряду с высоким содержанием углерода (около 1 %) и незначительным содержанием других легирующих элементов (менее 0,25 % меди и 0,3 % никеля) делает сталь ШХ15 и ее зарубежные аналоги (G52986, 100Cr6, SUJ4, 534A99, GC15 и др.) склонными к протеканию коррозионных процессов, что объясняет относительно быстрое зарождение и дальнейшее развитие очагов коррозии на поверхности шариков. Согласно полученным результатам исследования, максимальный прирост очагов коррозии за единицу времени был отмечен на образцах с наименьшей толщиной покрытия (0,5 мкм), а минимальный — на образцах с покрытием наибольшей толщины (3 мкм). Влияние толщины покрытия нитрида циркония на интенсивность протекания коррозионных процессов на стали ШХ15 можно объяснить уменьшением плотности сквозных дефектов покрытия с ростом толщины покрытия, а также прямой зависимостью времени зарождения и скорости развития очага коррозии в сквозной поре покрытия от её относительной геометрической характеристики, равной отношению диаметра сквозной поры к её высоте [12]. Так, при толщине нитрид-циркониевого покрытия 0,5 мкм средний диаметр сквозных пор — 2,5 мкм, следовательно, отношение $d/h = 5$, а при толщине покрытия 3 мкм средний диаметр сквозных пор — 6,6 мкм, соответственно, $d/h = 2,2$.



а — фотография поверхности; б — железо (Fe); в — цирконий (Zr); г — азот (N);
д — углерод (C); е — хром (Cr); ж — марганец (Mn); з — кислород (O)

Рисунок 4. — Распределение химических элементов по поверхности

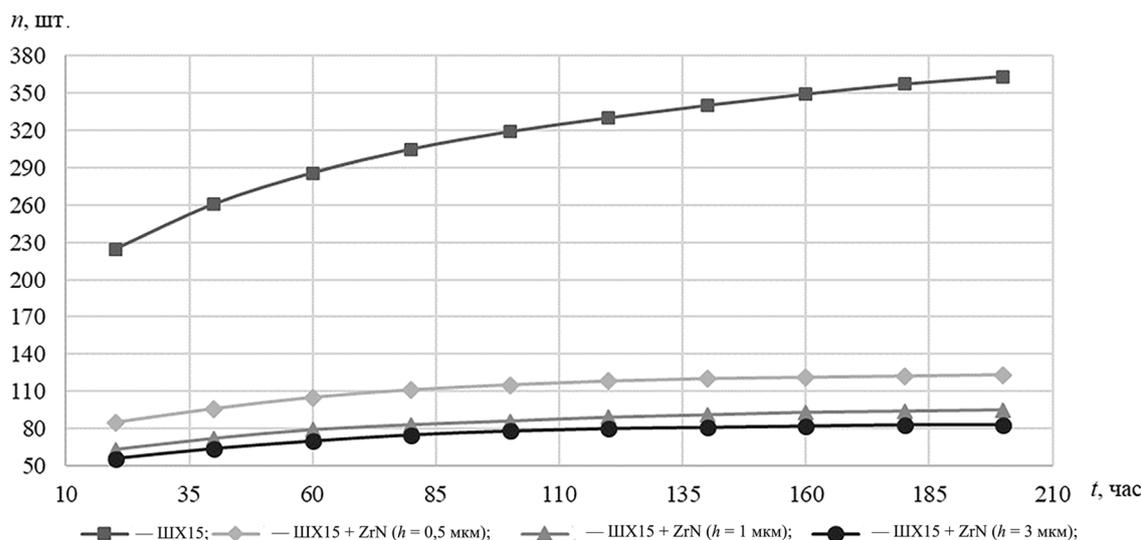


Рисунок 5. — График изменения количества очагов коррозии во времени при выдержке в воде

В свою очередь, влияние относительной геометрической характеристики сквозной поры на скорость образования и развития очага коррозии объясняется затруднённым доступом коррозионной среды к материалу основы. Предполагается, что на первоначальном этапе доступу химического раствора к основе препятствует воздух, находящийся внутри сквозного дефекта покрытия. После «распечатывания» поры в результате удаления воздуха со временем произойдет взаимодействие химического раствора с материалом подложки и образование очага коррозии, однако дальнейшее его развитие с течением времени будет затруднено из-за ограничения продуктами коррозии доступа химически агрессивной среды к материалу основы. Учитывая относительно высокую адгезионную прочность вакуумно-плазменного покрытия нитрида циркония со сталью ШХ15, можно сделать вывод, что наименьшая скорость развития очагов коррозии будет наблюдаться на покрытиях со сквозными дефектами, имеющими наименьшее значение относительной геометрической характеристики, т. е. на покрытиях максимальной толщины.

Заключение. По полученным данным исследования можно сделать следующие заключения:

- 1) вакуумно-плазменное покрытие нитрида циркония, формируемое магнетронным методом, имеет несовершенную сплошность и характеризуется наличием сквозных и несквозных дефектов;
- 2) защитные свойства вакуумно-плазменного покрытия нитрида циркония определяются наличием сквозных дефектов, количество которых находится в обратной зависимости от толщины покрытия;
- 3) вакуумно-плазменные покрытия толщинами 0,5...3,0 мкм обладают значительными защитными свойствами и позволяют сократить общее количество очагов коррозии на основах из стали ШХ15 в 3,0...4,5 раза соответственно.

Список цитируемых источников

1. Козлов, Д. Ю. Антикоррозионная защита / Д. Ю. Козлов. — Екатеринбург : Оригами, 2013. — 343 с.
2. Семенова, И. В. Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семенова, Г. М. Флоранович, А. В. Хорошилов ; под ред. И. В. Семеновой. — М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. — 336 с.
3. Рябченков, А. В. Коррозионно-усталостная прочность стали / А. В. Рябченков. — М. : Машгиз, 1953. — 180 с.
4. Костржицкий, А. И. Способы получения и свойства коррозионностойких вакуумных многокомпонентных пленок и покрытий : автореф. дис. ... д-ра техн. наук / А. И. Костржицкий ; НИФХИ им. Л. Я. Карпова. — М., 1988. — 37 с.

5. Повышение износостойкости и коррозионной стойкости изделий из конструкционных и инструментальных сталей путем нанесения ионно-плазменных покрытий / Л. Л. Ильичев, В. И. Рудаков, Г. В. Клевцов, Н. А. Клевцова // Современные проблемы науки и образования. — 2006. — № 6. — С. 45—46.

6. Очистка масел. — URL: http://www.hydac.com.ru/art_serv_en_mas.html (дата обращения: 01.07.2024).

7. Патент 20844 С1 Респ. Беларусь. МПК6 С23С 14/00, С23С 14/24, С23С 14/50. Устройство для нанесения покрытий на сферические магнитные подложки : № а 20130688 : заявлено 29.05.2013 : опубл. 28.11.2016 / Котов С. Ю., Беляев Г. Я. ; заявитель Белорус. нац. техн. ун-т // Офиц. бюл. / Нац. центр интеллект. собственности Респ. Беларусь. — 2016. — № 6. — С. 174.

8. Котов, С. Ю. Влияние сквозной пористости PVD-покрытия ZrN на коррозионную стойкость сферических подложек из стали ШХ15 / С. Ю. Котов, Г. Я. Беляев // Вестник Белорусско-Российского университета. — 2013. — № 2 (39). — С. 63—70.

9. Котов, С. Ю. Влияние вакуумно-плазменного покрытия ZrN на коррозионную стойкость сферических подложек / С. Ю. Котов, Г. Я. Беляев // Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности : материалы Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, Могилев, 22—23 окт. 2015 г. / редкол.: И. С. Сазонов [и др.] ; Белорус.-Рос. ун-т. — Могилев, 2015. — С. 62.

10. Котов, С. Ю. Влияние вакуумно-плазменного упрочнения сферических подложек покрытием ZrN на время возникновения первых очагов коррозии / С. Ю. Котов, Г. Я. Беляев // Современные проблемы машиноведения : тез. докл. X Междунар. науч.-техн. конф. (науч. чт., посвящ. П. О. Сухому), Гомель, 23—24 окт. 2014 г. / М-во образования Респ. Беларусь, Гомел. гос. техн. ун-т им. П. О. Сухого, ОАО «Компания «Сухой» ; под общ. ред. С. И. Тимошина. — Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2014. — С. 24—25.

11. Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон [и др.]. — М. : Мир, 1968. — 575 с.

12. Костржицкий, А. И. К вопросу о пористости ионно-плазменных покрытий нитрида титана на стали / А. И. Костржицкий, Т. В. Чебан, А. Д. Соколов // Вопросы химии и химической технологии. Процессы и аппараты химических производств, защита от коррозии. — 2008. — № 3. — С. 99—103.

Поступила в редакцию 02.07.2024.