

УДК: 620.198:620.193; 620.194.23

К. В. Вакуленко, канд. техн. наук

И. Б. Казак, канд. техн. наук

Институт проблем машиностроения им. А. Н. Подгорного НАН Украины
(г. Харьков, e-mail: matsevlad@ipmach.kharkov.ua)

ЭФФЕКТИВНОСТЬ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ И ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ

Исследовано поведение многослойного вакуумно-плазменного покрытия, нанесенного на сталь 20X13, в растворе хлорида натрия с различным рН, а также в растворах соляной и серной кислот. Проведены испытания в условиях коррозионной среды при циклическом нагружении. Использование защитных покрытий приводит к повышению коррозионной стойкости в средах различной агрессивности в 11–90 раз и усталостной прочности в 1,2 раза.

Досліджено поведінку багатошарового вакуумно-плазмового покриття, що нанесене на сталь 20X13, у розчині хлориду натрію з різним рН, а також у розчинах соляної і сірчаної кислот. Проведені випробування в умовах корозійного середовища при циклічному навантаженні. Використання захисних покриттів приводить до підвищення корозійної стійкості в середовищах різної агресивності в 11–90 разів і утомної міцності в 1,2 рази.

Введение и постановка задачи

В настоящее время широкое распространение получили защитные покрытия на основе карбидов, нитридов, оксидов *d*-переходных металлов и *sp*-элементов. Эти покрытия обладают высокой износостойкостью в условиях адгезионно-усталостного изнашивания, низкой адгезионной активностью, достаточной адгезионной и когезионной прочностью, высокой твердостью, низкой пористостью, термостойкостью [1, 2].

С целью улучшения свойств покрытий на основе простых нитридов их легируют Si, В, Al, Ni, Cr, которые способствуют формированию зернограничной фазы по границам нанозерен нитрида, что ограничивает рост зерна на уровне $d \leq 10\text{--}15$ нм. Еще одним направлением улучшения свойств ординарных покрытий этого класса является создание многослойных покрытий, состоящих из твердых и очень тонких промежуточных пластичных слоев, что позволяет решать проблему создания высокопрочных покрытий.

Этот уникальный комплекс свойств позволяет использовать данный вид покрытий для снижения интенсивности схватывания поверхностей контактирующих материалов, повышения износостойкости, предотвращения или уменьшения скорости коррозионной повреждаемости материалов и т. д. [1–5]. Вместе с тем еще недостаточно исследовано влияние защитных свойств многослойных покрытий в различных средах при циклическом нагружении.

Целью работы является исследование защитных свойств многослойных вакуумно-плазменных покрытий Cr + (TiCr)N на стали 20X13 в средах различной агрессивности и в условиях циклического нагружения.

Методика исследований

Покрытия, состоящие из чередующихся слоев Cr и (TiCr)N, нанесены на образцы из стали 20X13 методом конденсации с ионной бомбардировкой (КИБ). Общая толщина покрытий составляла 10–12 мкм, количество слоев – 20 (10 слоев Cr + 10 слоев (TiCr)N). Структуру и состав полученных покрытий изучали на растровом электронном микроскопе ZEISS EVO 40XVP с системой рентгеновского микроанализа INCA ENERGY.

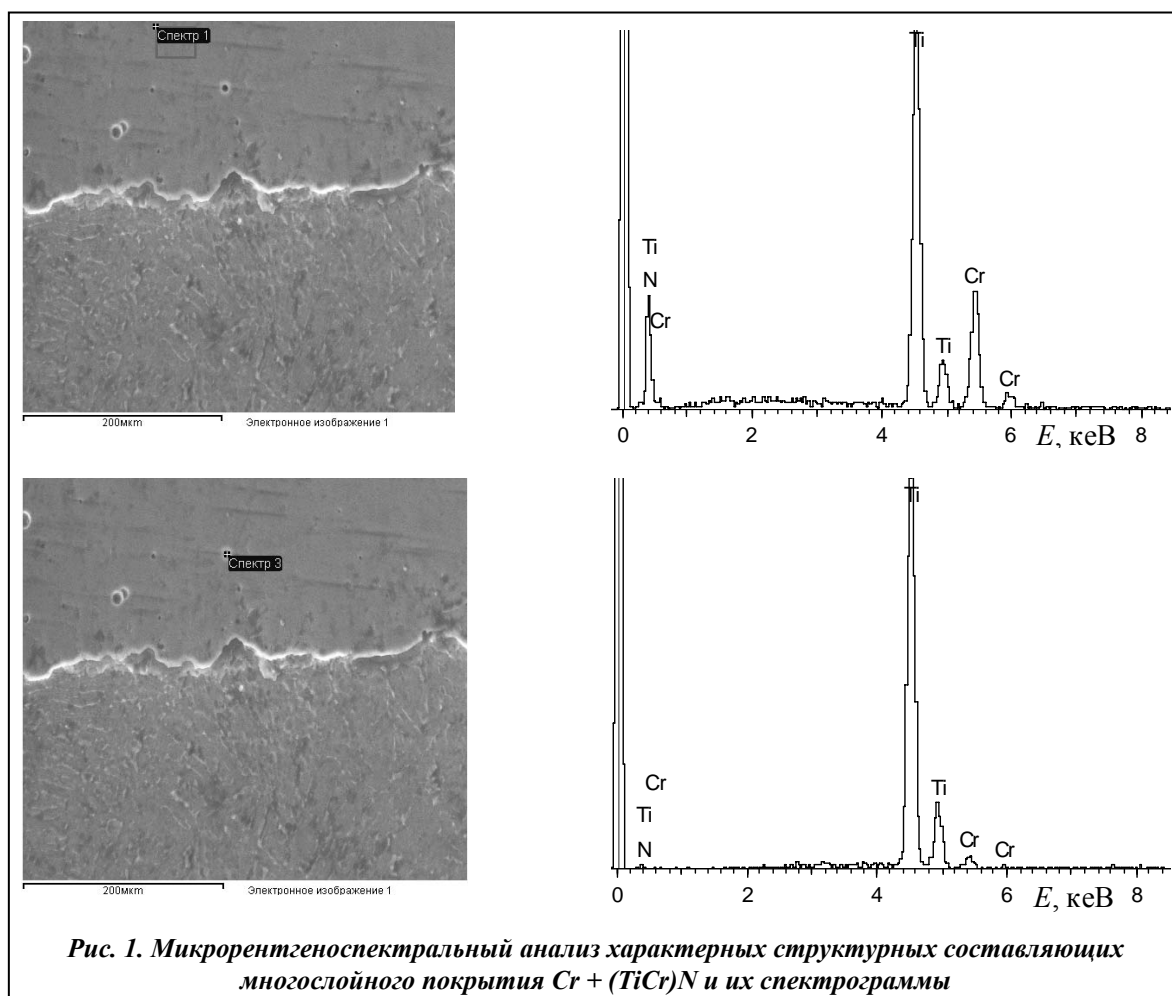


Рис. 1. Микрорентгеноспектральный анализ характерных структурных составляющих многослойного покрытия Cr + (TiCr)N и их спектрограммы

Коррозионно-электрохимические исследования полученных покрытий осуществлялись в потенциодинамическом режиме со скоростью подачи потенциала 2 мВ/с в различных средах: в 3%-м растворе NaCl с разным pH и при разных температурах, в 10%-м растворе HCl и 10%-м растворе H₂SO₄. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод. Оценка коррозионной стойкости исследуемых материалов производилась по величине плотности тока коррозии.

Коррозионно-усталостные испытания проведены на установке типа МУИ-6000 по схеме чистого изгиба с вращением на базе $2 \cdot 10^7$ циклов при симметричном цикле нагружения.

Результаты и их обсуждение

Результаты изучения структурных составляющих полученного многослойного покрытия Cr + (TiCr)N представлены в табл. 1 и на рис. 1. Анализ полученных данных свидетельствует о том, что структурные составляющие многослойного покрытия Cr + (TiCr)N представляют собой соединения системы Ti-Cr-N. Капельная составляющая покрытия содержит частицы материала катода, не прореагировавшие с реакционным газом.

Результаты электрохимической оценки коррозионной стойкости покрытий, нанесенных на образцы из стали 20X13, представлены в табл. 2.

Анализ полученных результатов свидетельствует о следующем.

- При испытаниях в 3%-м растворе NaCl с изменением pH от 2,5 до 11,2 коррозионная стойкость образцов с покрытием выше по сравнению со сталью 20X13 от 37,5 до 11 раз соответственно. При переходе от кислотной среды к щелочной стойкость покрытия возрастает в 2 раза.

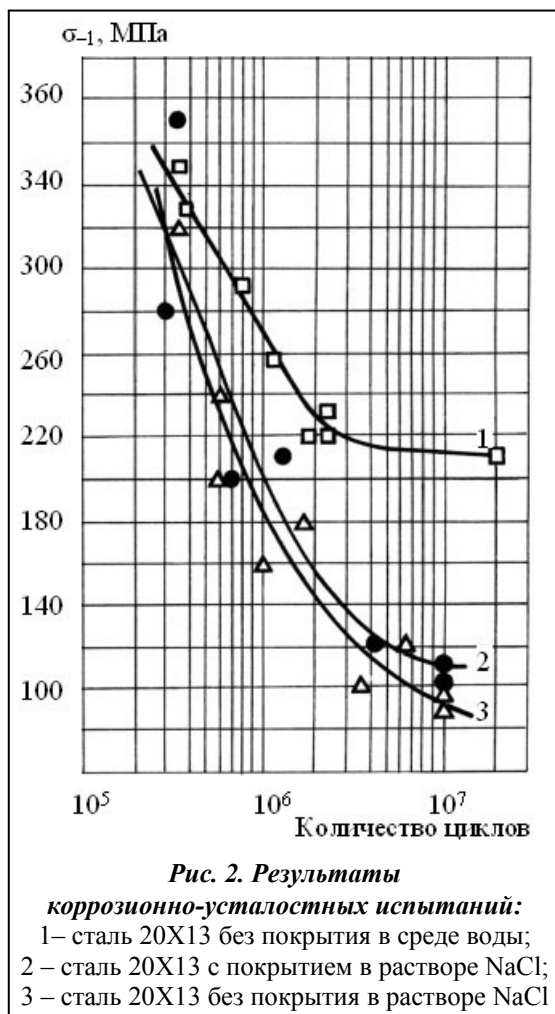
- В ходе испытаний в 3%-м растворе NaCl с pH 6,4 с повышением температуры коррозионная стойкость образцов с покрытием превышает стойкость стали 20X13 в 2 раза.
- В растворах кислот коррозионная стойкость покрытия выше по сравнению со сталью в 90 раз в 10%-м растворе HCl и свыше 20 раз в 10%-м растворе H₂SO₄.

Таблица 1. Химический состав характерных структурных составляющих покрытия Cr + (TiCr)N

Содержание элементов	Место точечного анализа			
	Спектр 1		Спектр 2	
	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %
N	53,8	24,9	—	—
Ti	32,7	51,8	95,6	95,3
Cr	13,6	23,3	4,3	4,7

Таблица 2. Электрохимические характеристики и коррозионная стойкость многослойного покрытия на стали 20X13 в разных средах

Среда	Показатели коррозии	Материал			
		Сталь 20X13	Сталь 20X13 {Cr+(TiCr)N}		
3 %-й раствор NaCl	2,5 pH	$E_{кор}$, мВ	-500	-263	
		$i_{кор}$, мА/м ²	111,0	2,96	
		b_k	0,103	0,105	
		b_a	0,068	0,057	
	6,4 pH	20 °C	$E_{кор}$, мВ	-220	-298
			$i_{кор}$, мА/м ²	31,8	1,95
			b_k	0,076	0,074
			b_a	0,044	0,053
		40 °C	$E_{кор}$, мВ	-336	-260
			$i_{кор}$, мА/м ²	4,85	2,26
			b_k	0,150	0,138
			b_a	0,029	0,049
		60 °C	$E_{кор}$, мВ		-314
			$i_{кор}$, мА/м ²		4,0
			b_k	0,298	0,123
			b_a	0,142	0,120
	11,2 pH	$E_{кор}$, мВ	-336	-213	
		$i_{кор}$, мА/м ²	16,8	1,48	
		b_k	0,079	0,100	
		b_a	0,074	0,414	
10% HCl	$E_{кор}$, мВ	-416	-409		
	$i_{кор}$, мА/м ²	2584,0	28,5		
	b_k	0,085	0,085		
	b_a	0,071	0,064		
10% H ₂ SO ₄	$E_{кор}$, мВ	-415	-410		
	$i_{кор}$, мА/м ²	5434,0	254,0		
	b_k	0,080	0,048		
	b_a	0,047	0,082		



ограниченный предел выносливости и ограниченная долговечность при перегрузках. Испытания проводились до полного разрушения образца.

Результаты усталостных испытаний в различных средах представлены на рис. 2.

Обращает на себя внимание тот факт, что при испытаниях в водной среде определяется действительный предел выносливости (классический вид кривой усталости), а при испытаниях в солевом растворе наблюдается постепенное снижение разрушающего напряжения с увеличением числа циклов нагружения, т.е. определяется ограниченный предел выносливости на базе 10^7 циклов.

Сравнение усталостных кривых для образцов без покрытия в различных средах показывает, что в среде 3%-го раствора NaCl предел выносливости снижается с 210 МПа (кривая 1) до 90 МПа (кривая 3).

Кривая 2, соответствующая испытаниям образцов стали 20Х13 с покрытием, лежит несколько выше кривой 3, при этом предел ограниченной выносливости σ_{-1} равен 110 МПа.

Исследование изломов образцов показало, что разрушение образцов как с покрытием, так и без него и при высоких, и при малых напряжениях начинается с поверхности.

На образцах без покрытия, разрушившихся при высоком напряжении (и соответственно малом количестве циклов нагружения), в зоне начала деформации наблюдается небольшое количество крупных рубцов и ступенек, свидетельствующих о высокой степени перегрузки при симметричном изгибе. Зона усталостного разрушения отличается ускоренным развитием, а зона долома невелика. На образцах с покрытием наблюдается большое количество очагов начала деформации, а зона развития усталостного разрушения характеризуется множественными мелкими рубцами. Зона долома также небольшая.

Таким образом, результаты оценки электрохимических характеристик и коррозионной стойкости многослойного покрытия в разных средах свидетельствуют об эффективности использования покрытия $\{Cr+(TiCr)N\}$ для снижения скорости коррозионного повреждения стали 20Х13 во всех исследованных средах.

На следующем этапе работы представлялось необходимым изучить способность предложенного покрытия противостоять воздействию коррозионной среды в условиях циклического нагружения. Испытания проводили в среде водопроводной воды и в 3%-м растворе NaCl при температуре 80 °С, используя разъемное приспособление, которое состояло из ванночки со штуцером для слива жидкости, уплотнительной резиновой прокладки и крышки со встречной резиновой прокладкой. В верхней части крышки закреплялась металлическая трубка с рассеивателем, позволяющим распределять струю жидкости по всей рабочей поверхности образца. При этом образец омывался жидкостью постоянно. Ванночка закреплялась на корпусе машины. Нагревание жидкости осуществлялось с помощью термостата, что позволяло автоматически поддерживать заданную температуру жидкой среды и ее циркуляцию.

В процессе испытаний определялись

Отличие в изломах образцов с покрытиями и без покрытий, разрушенных при малых напряжениях (большое количество циклов нагружения) состоит в том, что образцы с покрытиями не имеют ярко выраженных рубцов и ступенек, а само разрушение происходит достаточно быстро.

На изломах образцов с покрытием наблюдаются зоны замедленного усталостного развития с четко выраженными волнообразно расположенными усталостными линиями.

Выводы

Таким образом, установлено, что многослойное покрытие повышает коррозионную стойкость стали 20X13 в 11–37 раз в 3%-м растворе NaCl с различным pH и в 20–90 раз в 10%-х растворах H₂SO₄ и HCl соответственно. Результаты усталостных испытаний образцов с многослойным покрытием {Cr +(TiCr)N} на стали 20X13 в 3 %-м растворе NaCl по сравнению с результатами испытаний в таких же условиях образцов без покрытия свидетельствуют о том, что нанесенное покрытие приводит к повышению усталостной прочности образцов из стали 20X13. При этом несколько изменяется и сам характер разрушения образцов в сторону замедленного развития разрушения.

Литература

1. *Мацевитый В. М.* Покрытия для режущих инструментов / В. М. Мацевитый. – Харьков: Вища шк., 1987. – 128 с.
2. *Мацевитый В. М.* Физико-технические аспекты адгезии твердых тел // В. М. Мацевитый, И. Б. Казак, К. В. Вакуленко. – Киев: Наук. думка, 2010. – 255 с.
3. *Корозійна* тривкість іонно-плазмового багаточарового нітридтитанового покриття у середовищах різної агресивності / В. Мацевітій, О. Калахан, І. Казак та ін. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спец. випуск: «Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів»: в 2-х т. – Львів. – 2008. – Т. 1, № 7. – С. 263–267.
4. *Корозійно-електрохімічна* поведінка вакуумно-плазмового та магнетронного TiN покриття на сталі 20X13 у середовищах різної агресивності / О. Калахан, В. Мацевітій, І. Казак та ін. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спец. випуск: «Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів». – Львів. – 2010. – № 8. – С. 276–280.
5. *Захисні* властивості покриття TiN, осадженого магнетронним методом на сталь 20X13 / О. С. Калахан, С. Й. Ковалишин, Г. Г. Веселівська та ін. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 4(1). – С. 215–217.

Поступила в редакцию
07.12.12