

УДК 621.7/9.048.7

С. Ю. Котов, Г. Я. Беляев

## ВЛИЯНИЕ СКВОЗНОЙ ПОРИСТОСТИ PVD-ПОКРЫТИЯ ZrN НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ СФЕРИЧЕСКИХ ПОДЛОЖЕК ИЗ СТАЛИ ШХ15

UDC 621.7/9.048.7

S. Y. Kotov, G. Y. Belyaev

## THE IMPACT OF THROUGH POROSITY OF ZIRCONIUM NITRIDE (ZrN) PVD-COATING ON THE CORROSION RESISTANCE OF SPHERICAL BACKINGS MADE OF ШХ15 STEEL

### Аннотация

С целью изучения вопроса влияния вакуумных покрытий на работоспособность подшипников качения были проведены исследования пористости и коррозионной стойкости элементов качения, упрочненных PVD-покрытием ZrN различной толщины. Получены результаты влияния параметров процесса нанесения вакуумно-плазменных напылений на сквозную пористость получаемых покрытий. В ходе сравнительных лабораторных испытаний было установлено влияние покрытия ZrN на скорость образования первых очагов коррозии, а также их качественную и количественную характеристики.

### Ключевые слова:

ионно-плазменные покрытия, пористость, PVD-покрытия, коррозионная стойкость стали ШХ15 ГОСТ 801-78.

### Abstract

The porosity and corrosion resistance of rolling elements, strengthened by PVD-coated ZrN of different thicknesses have been investigated to study the impact of vacuum coatings on the performance of rolling bearings. The results of the influence of parameters of the vacuum-plasma deposition process on through porosity of produced coatings are received. The comparative laboratory tests also revealed the influence of ZrN coating on the rate of formation of first corrosion centers and their qualitative and quantitative characteristics.

### Key words:

ion-plasma coatings, porosity, PVD-coatings, corrosion resistance of steel of ШХ15 GOST 801-78 grade.

Одной из главных причин отказов и преждевременного выхода техники из строя являются износ и недостаточная усталостная прочность элементов узлов трения. Согласно статистике, из-за влияния указанных факторов ежегодно простаивает до 30 % техники, что приводит к существенным экономическим потерям, снижению рентабельности и конкурентоспособности продукции. Уменьшение затрат, связанных с преждевременной поломкой узлов трения,

могло бы значительно улучшить экономический климат в различных отраслях народного хозяйства.

Как показывает практика, основная причина выхода из строя подшипников – суммарный результат процессов износа и коррозии, получивший наименование *трибокоррозии*. И если методы увеличения износостойкости деталей машин разработаны в определенной степени, то методы повышения коррозионной стойкости подшипниковых уз-

лов изучены недостаточно.

Анализ научных исследований показывает, что наибольшее внимание в вопросе увеличения усталостной прочности подшипников уделяется следующим направлениям:

- улучшению условий процесса смазки за счет придания смазочным материалам при помощи различных присадок повышенных эксплуатационных характеристик;

- увеличению точности деталей подшипников качения в результате ужесточения допусков на размеры;

- повышению эксплуатационных характеристик поверхностного слоя деталей подшипников за счет применения новейших и совершенствования традиционных методов обработки.

Популярность указанных направлений объясняется их простотой, универсальностью и относительно низкой стоимостью.

В качестве защиты от коррозии и причин, способных ее провоцировать, ведущими производителями подшипников качения называются выбор определенного смазочного материала и применение подшипников из нержавеющей стали, керамики и т. п. Однако стоит отметить, что использование смазочных материалов в условиях, способных существенно повлиять на коррозионную сопротивляемость подшипников, возможно далеко не всегда, а применение подшипников из коррозионно-стойких материалов экономически нецелесообразно из-за высокой стоимости [1].

Решением данной проблемы могло бы стать нанесение на подшипники качения вакуумных покрытий тугоплавких металлов, по свойствам схожих с керамикой.

Таким образом, целью научного исследования явилось изучение влияния параметров PVD-покрытия  $ZrN$ , обладающего высокой износостойкостью, пониженным коэффициентом трения,

высокой адгезией к материалу подложки, и других эксплуатационных характеристик на коррозионную стойкость.

Образцы вакуумно-плазменных напылений представляли собой сферические тела номинальным диаметром 11,509 мм. Материал шаров – закаленная сталь ШХ15 ГОСТ 801-78 твердостью 62...64 HRC.

Перед нанесением покрытия шары были обезжирены бензином «Калоша» ГОСТ 443-76 и техническим этиловым спиртом ГОСТ 17299-78, поверхность подвергалась предварительной подготовке в виде ионной бомбардировки ионами жесткого металла.

Нанесение покрытия  $ZrN$  производили на установке вакуумно-дугового распыления «Булат». В качестве приспособления использовали устройство для нанесения покрытий в вакууме на сферические подложки.

Время нанесения покрытия выбиралось из соображений формирования покрытий толщиной 0,5; 1; 2; 3; 5; 10 и 15 мкм.

Измерения пористости производились согласно ГОСТ 9.302-88 методом погружения, основанным на взаимодействии металла подложки с реагентом в местах наличия сквозных пор с образованием окрашенных соединений. Образцы погружали в раствор, состоящий из водных растворов калия железосинеродистого ( $3 \text{ г/дм}^3$ ) и натрия хлористого ( $10 \text{ г/дм}^3$ ), и выдерживали в нем в течение 5 мин при температуре воздуха в помещении ( $20 \pm 2$ ) °С. Затем промокали фильтровальной бумагой ГОСТ 26893-86 и выдерживали образцы на воздухе до полного высыхания. После чего на контролируемой поверхности подсчитывали число синих точек, соответствующее числу пор, под микроскопом ( $\times 30$  крат).

Также измерение пористости производилось методом подсчета язвенных очагов коррозии при выдержке образцов покрытий в коррозионно-активных

средах. При этом оценивались качественная (средний диаметр) и количественная составляющие очагов коррозии, замерялось время их возникновения. В качестве сред использовались: 5-процентный раствор лимонной кислоты ( $pH = 3$ ), 3-процентный раствор  $NaCl$  ( $pH = 5$ ), водопроводная вода ( $pH = 7,5$ ) и водный раствор гидроксида аммония ( $pH = 12$ ). Уровень  $pH$  проверяли при помощи бумаги индикаторной универсальной ТУ 6-09-1181-89.

Поры и очаги коррозии подсчитывались пятикратно для образцов из стали ШХ15 с покрытием  $ZrN$  и без него. Область подсчета выбиралась в случайном порядке. В качестве показателей коррозии принимались время возникновения первых очагов, среднеарифметическое значение качественного и количественного показателей очагов коррозии.

Фотографирование очагов коррозии производилось на комплексе микро- и макроанализа на базе микроскопа МКИ2М.

### Результаты исследования

При исследовании пористости методом погружения и выдержки согласно ГОСТ 9.302-88 на образцах следов взаимодействия металла подложки с реактивом выявлено не было. Однако данный факт допускает возможность наличия в покрытиях дефектов в виде сквозной пористости малого диаметра общим числом менее 5 %.

При проведении исследования коррозионной стойкости образцов из стали ШХ15 и с напылением  $ZrN$  толщиной 5 мкм было зафиксировано время возникновения первых очагов коррозии в средах различного химического состава. Результаты исследования представлены на рис. 1...2.

Как следует из приведенных данных, наибольшую стойкость к возникновению очагов коррозии упрочненные и серийные тела качения демонстрируют в щелочных средах, наименьшую – в кислых.

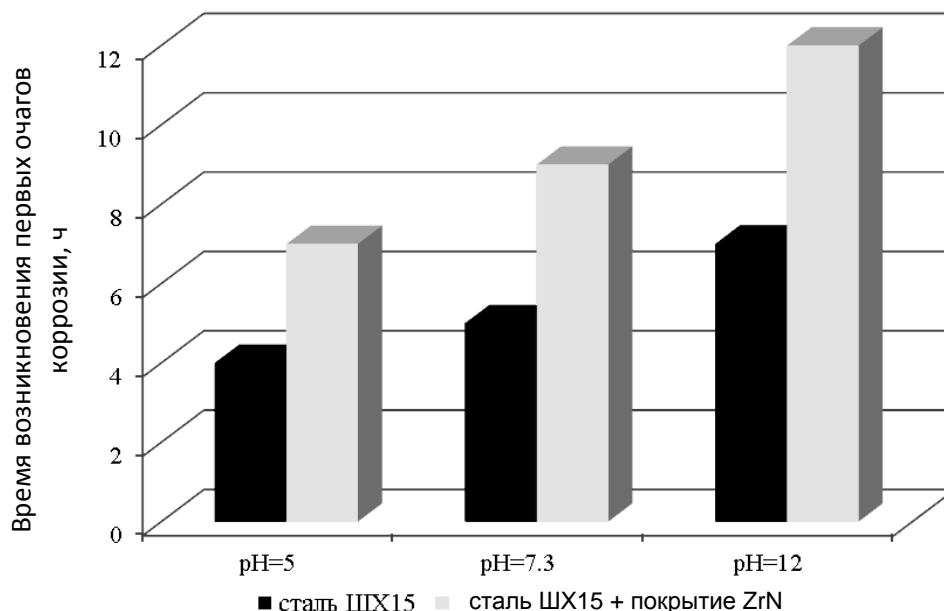


Рис. 1. Время возникновения первых очагов коррозии на образцах из стали ШХ15 и с PVD-покрытием  $ZrN$  толщиной 5 мкм в различных средах

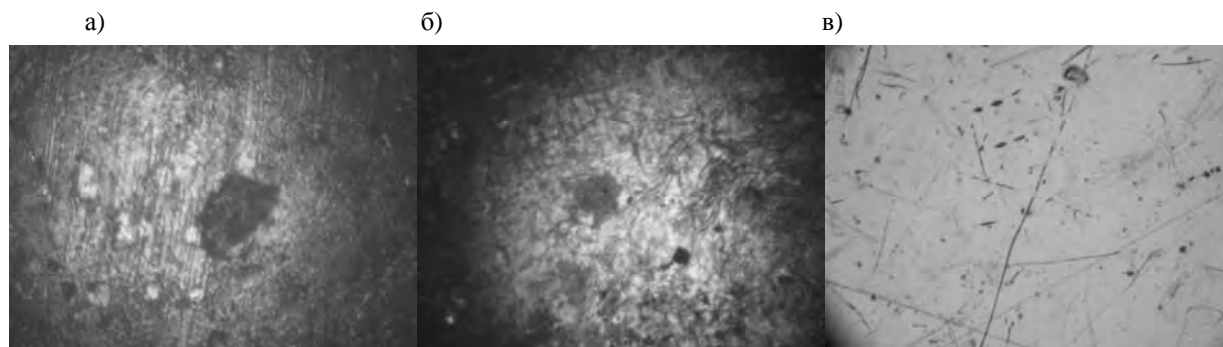


Рис. 2. Состояние поверхности элементов качения при проведении коррозионных испытаний в водопроводной воде ( $\times 60$  крат): а – из стали ШХ15 по истечении 3 ч; б – из стали ШХ15 по истечении 5 ч; в – с PVD-покрытием  $ZrN$  толщиной  $h = 5$  мкм по истечении 5 ч

Время возникновения первых визуально зафиксированных очагов коррозии на образцах с покрытием на основе нитрида циркония в среднем на 70...80 % больше, чем на неупрочненных, что можно объяснить протеканием коррозионной реакции только в сквозных порах, а также ограниченным доступом коррозионно-агрессивной среды к материалу подложки в порах покрытия малого диаметра, заполненной воздухом. В этом случае поступление раствора к материалу подложки будет происходить в основном под действием капиллярных эффектов.

При проведении исследования в растворе лимонной кислоты упрочненные и неупрочненные образцы спустя 12 ч были покрыты плотным черным матовым налетом, обладающим сильным сцеплением с материалами покрытия и стали. По истечении 240 ч эксперимента на поверхности образцов следов коррозии обнаружить не удалось, что можно объяснить спецификой химического взаимодействия раствора с материалом покрытия.

Следует также отметить, что исследование коррозионной стойкости тел качения в остальных жидких растворах сопровождалось появлением светлых продуктов коррозии вокруг об-

разцов, которое было визуально зафиксировано спустя 8...12 ч после начала эксперимента.

В ходе определения качественной оценки очагов коррозии было установлено, что материал покрытия и режимы его нанесения мало влияют на защитные свойства образцов, а значительное влияние оказывает толщина формируемого покрытия. Также установлена зависимость, близкая к линейной, геометрического размера очага коррозии, который рассматривался как альтернативный параметр пористости, от толщины покрытия, представленной на рис. 3.

Согласно результатам эксперимента, минимальная величина среднего диаметра пятна коррозии ( $d_{CPmin} = 2,5$  мкм) наблюдалась при наименьшей минимальной толщине покрытий ( $h_{min} = 0,5$  мкм), а максимальный средний диаметр очагов коррозии – при больших толщинах покрытия ( $h_{max} = 15$  мкм).

Результаты исследований влияния толщины покрытия на количество очагов коррозии представлены на рис. 4...5.

Согласно полученным результатам, максимальное количество очагов коррозии наблюдалось на образцах толщиной покрытия 1 мкм, а минимальное – на образцах толщиной 10 мкм.

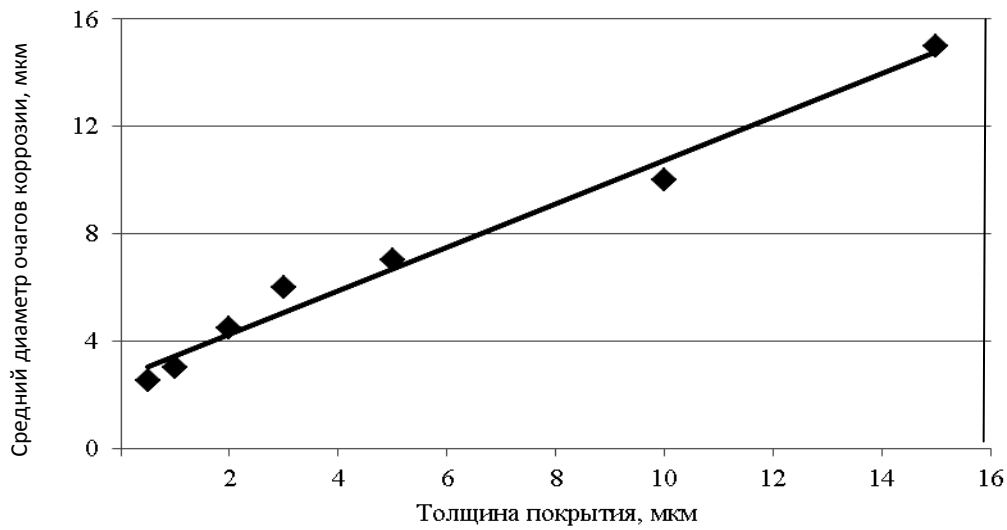


Рис. 3. График зависимости среднего диаметра очагов коррозии от толщины *PVD*-покрытия *ZrN* в водопроводной воде

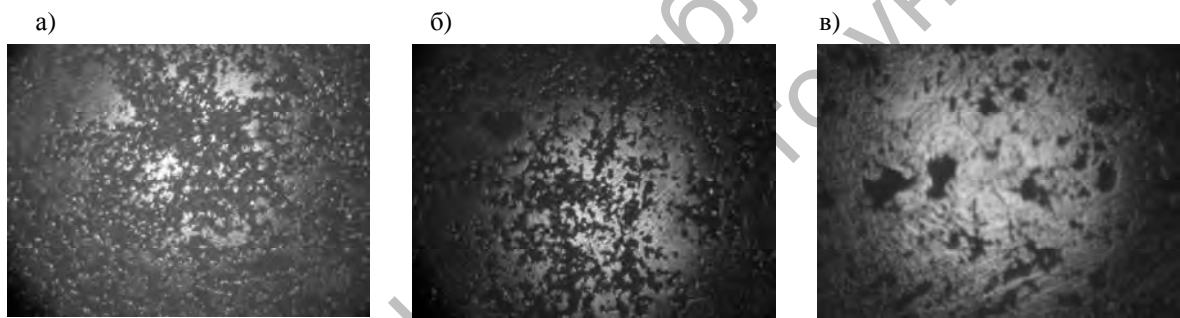


Рис. 4. Развитие очагов коррозии для покрытий различной толщины *PVD*-покрытия *ZrN* в водопроводной воде по истечении 240 ч ( $\times 60$  крат): а – покрытие толщиной  $h = 0,5$  мкм; б – покрытие толщиной  $h = 1$  мкм; в – покрытие толщиной  $h = 5$  мкм

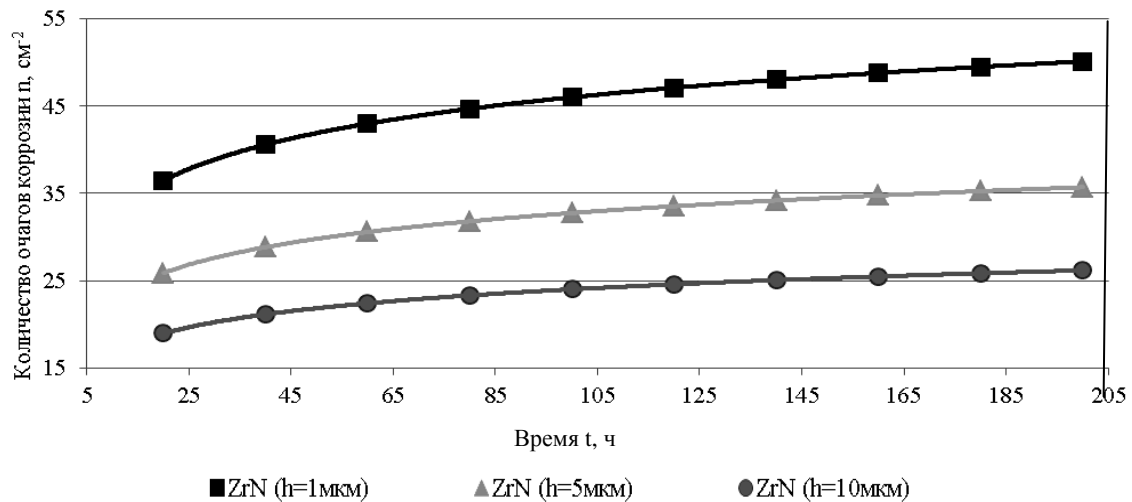


Рис. 5. Зависимость количества очагов коррозии от толщины *PVD*-покрытия *ZrN* для покрытий толщиной 1; 5 и 10 мкм в водопроводной воде

С увеличением толщины ее влияние на количественный фактор коррозии уменьшается. Это можно предположительно объяснить следующим:

1) при формировании покрытий средней и больших толщин происходит так называемое «залечивание» дефектов, обусловленное спецификой процесса получения покрытия, образование более совершенной поликристаллической структуры и возникновение замкнутых вакуумных и открытых пор [2];

2) определяющую роль для количества возникающих очагов коррозии играет отношение диаметра сквозной поры, в которой он образуется, к толщине покрытия. Так, при высоких значениях *относительной геометрической характеристики сквозной поры покрытия  $d/h$*  (применительно к исследуемому покрытию при диаметре пор  $d = 2,5$  мкм и толщине покрытия  $h = 0,5$  мкм  $d/h = 5$ ) скорость образования новых очагов коррозии максимальна. Минимальная же скорость коррозии наблюдается при  $d/h = 1$ , когда доступ химически агрессивной среды к материалу подложки затруднен из-за относительно малого диаметра и большой глубины сквозной поры. В этом случае возникновение очага коррозии наблюдается несколько позже [3];

3) для сквозных пор с минимальным значением  $d/h$  возможна ситуация, когда на дне сквозной поры образуется очаг коррозии, однако дальнейшее его развитие затруднено из-за высокой адгезии покрытия с материалом основания и перекрытия продуктами коррозии доступа коррозионно-агрессивной среды к материалу подложки. В этом случае процесс коррозии будет значительно замедлен, а визуальный способ идентификации очага коррозии в начальный период разрушения металла затруднен и будет возможен только по истечении определенного периода времени.

При обработке данных, полученных в ходе определения пористости PVD-покрытий методом подсчета количества очагов коррозии в жидких средах, в приложении *Microsoft Office Excel 2010* установлено, что зависимость возникновения очагов коррозии от толщины покрытия и химической активности среды наиболее близка к логарифмической, которую можно описать уравнением

$$K = A \cdot \ln t + B,$$

где  $K$  – количество очагов коррозии на единицу площади,  $\text{см}^{-2}$ ;  $t$  – время нахождения образца в жидкой среде, ч;  $A$  и  $B$  – эмпирические коэффициенты, зависящие от толщины покрытия и химической активности среды.

Для PVD-покрытия ZrN толщиной  $h = 1$  мкм была построена номограмма, представленная на рис. 6, характеризующая изменение числа очагов коррозии на сферической подложке в зависимости от времени испытаний и  $pH$ -среды.

Осмотр образцов по истечении 240 ч испытаний позволил условно разделить все очаги коррозии на три группы: мелкие (средний геометрический параметр не более 20 мкм), средние (порядка 20...50 мкм) и крупные (более 50 мкм). Общее число пор каждой группы для покрытий различной толщины и неупрочненных поверхностей представлено на рис. 7 [3].

Следует также отметить, что распределение очагов коррозии по поверхности образцов с покрытием, в отличие от неупрочненных, носит определенный характер: это либо скопление мелких очагов с небольшим выделением продуктов реакции, либо отдельные крупные очаги коррозии. Такое различие можно объяснить поэтапной реализацией электромеханического и химического механизмов развития коррозионных процессов в сквозных порах PVD-покрытий.

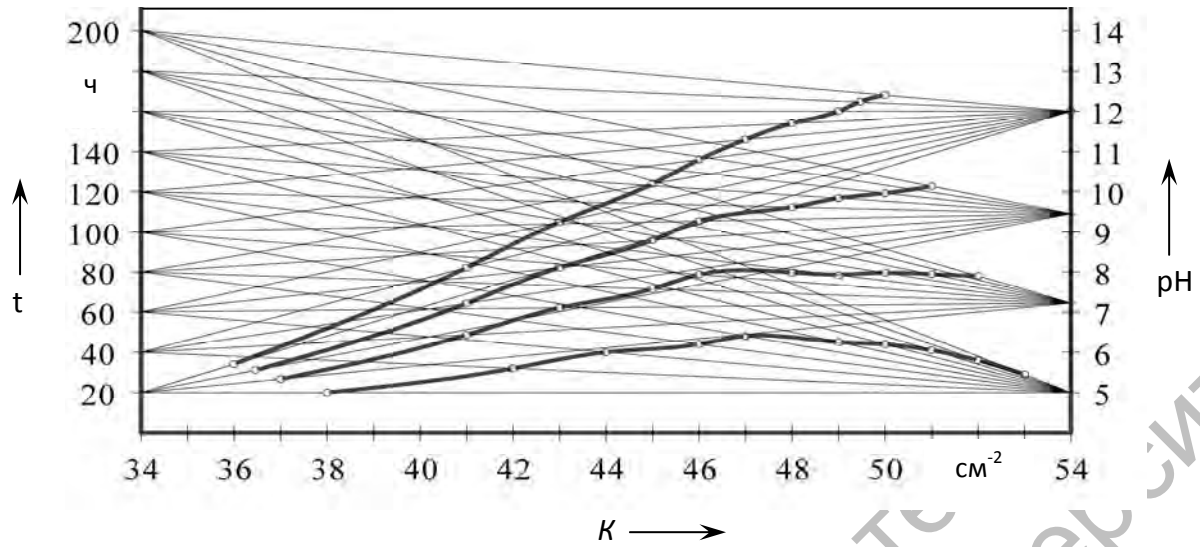


Рис. 6. Номограмма для определения количества очагов коррозии  $K$  в зависимости от  $pH$ -среды и времени испытаний для сферических тел из стали ШХ15 с PVD-покрытием ZrN толщиной 1 мкм

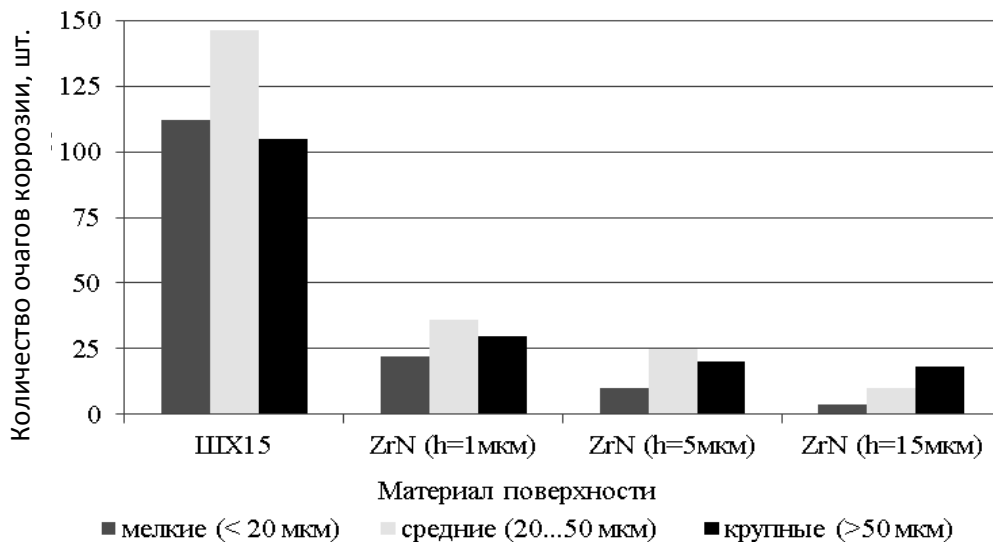


Рис. 7. Зависимость характеристик коррозии для стали ШХ15 от различной толщины покрытия ZrN при испытаниях в водопроводной воде по истечении 240 ч

Так, если скопление точек коррозии многочисленно, то вероятность зарождения и развития нового локального очага определяется феноменологическим параметром электрохимической гетерогенности  $\Delta\varphi_0$  (впервые предложен в [4]), который существенно превышает величину ЭДС гальванопары Эванса, что приводит к подавлению ее активности по химическому механизму. В этом

случае процесс коррозии стали, упрочненной ZrN, носит исключительно электрохимический характер, при котором анодный процесс сдерживается поляризационными эффектами.

В случае одиночной сквозной поры определенного диаметра значения  $\Delta\varphi_0$  достаточно малы, что существенно повышает эффективность работы гальванопары Эванса и создает предпосыл-

ки для перехода от электромеханического к химическому способу развития очага коррозии. При этом процесс анодного растворения в поре катодного покрытия идет без сдерживания поляризационными эффектами и скорость коррозии значительно выше, чем при электрохимическом растворении.

### Выводы

Данные исследования позволяют утверждать, что:

- 1) сталь ШХ15 обладает наибольшей коррозионной стойкостью в щелочных и нейтральных средах, минимальной – в кислых;
- 2) антикоррозионные свойства покрытия определяются прежде всего его

дефектами, в частности, наличием в нем сквозных пор, число которых находится в линейной зависимости от толщины покрытия;

3) PVD-покрытия имеют хорошие защитные свойства: они позволяют увеличить время возникновения первых очагов коррозии на 70...80 %, а нанесение покрытия  $ZrN$  толщиной  $h = 5$  мкм дает возможность сократить их общее число более чем в 12 раз (по итогам десятидневных испытаний);

4) увеличение числа очагов коррозии на образцах без покрытия происходит по зависимости, близкой к линейной, а на образцах с покрытием  $ZrN$  – близкой к логарифмической.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Подшипники качения : справ. пособие / Н. А. Спицын [и др.] ; под общ. ред. Н. Ю. Благосклонова. – М. : Машгиз, 1961. – 828 с.
2. Мрочек, Ж. А. Основы технологии формирования многокомпонентных вакуумных электродуговых покрытий / Ж. А. Мрочек, Б. А. Эйзнер, В. А. Марков. – Минск : Наука і тэхніка, 1991. – 95 с.
3. Костржицкий, А. И. К вопросу о пористости ионно-плазменных покрытий из 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.
4. Костржицкий, А. И. Способы получения и свойства коррозионно-стойких вакуумных многокомпонентных пленок и покрытий : автореф. дис. ... д-ра техн. наук / НИФХИ им. Л. Я. Карпова. – М., 1988. – 37 с.

Статья сдана в редакцию 11 февраля 2013 года

**Сергей Юрьевич Котов**, аспирант, Белорусский национальный технический университет. Тел.: +375-29-119-80-57. E-mail: Kotov\_Sergey09@mail.ru.

**Геннадий Яковлевич Беляев**, канд. техн. наук, проф., Белорусский национальный технический университет.

**Sergey Yuryevich Kotov**, PhD student, Belarusian National Technical University. Tel.: +375-29-119-80-57. E-mail: Kotov\_Sergey09@mail.ru.

**Gennady Yakovlevich Belyaev**, PhD (Engineering), Prof., Belarusian National Technical University.