

**Студент М.М.,
Гвоздецький В.М.,
Калахан О.С.,
Посувайло В.М.,
Шмирко В.М.,
Сірак Я.Я.**

Фізико-механічний інститут
ім. Г.В. Карпенка НАН України,
м. Львів, Україна
E-mail: student-m-m@ipm.lviv.ua

ПОРІВНЯЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗНОСОСТІЙКОСТІ ОКСИДНИХ ТА НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ

УДК 621.891

В даній роботі проведено аналіз зносостійких покриттів альтернативних гальванічному хромуванню для захисту гідроциліндрів та визначення оптимальних умов експлуатації, в яких кожне із них буде найбільш ефективне. Виконано порівняльні дослідження зносостійкості у різних робочих середовищах захисних багатшарових вакуумно-плазмових покриттів отриманих нанесенням почергово тонких шарів хрому та складного нітриду (TiCr)N, шарів α -Ti, нітриду титану – TiN та магнетронне покриття на основі TiN, оксидокерамічних покриттів на алюмінієвих електродугових покриттях напилених на основу із магнієвого сплаву МА-5, титанового сплаву ПТЗВ.

Ключові слова: зносостійкість, вакуумно - плазмові покриття, електрична дуга.

Вступ

Технологія гальванічного хромування широко використовується для захисту від абразивного зношування та корозії штоків різноманітних гідроциліндрів у аерокосмічній промисловості, гірничодобувного обладнання, бульдозерів, тракторів та ін. Однак на даний час в індустріально розвинутих країнах прийняті директиви, які направлені на зменшення допустимих рівнів концентрації шестивалентного хрому, і, як наслідок, заборону використання технології гальванічного хромування.

Сьогодні, як альтернативу для заміни шестивалентного хрому, пропонують різноманітні технології [1 - 4]. А саме: нанесення газотермічних покриттів (надзвуковим та плазмовим методом); електричне та гальванічне осадження (гальванічний Ni, Ni-W, Ni-W-B та інші сплави, гальванічний Ni-P та nCo-P), термічна обробка (іонне азотування, нітроцементация, термохімічна високотемпературна обробка бором), анодування (технологія зміцнення легких сплавів на основі керметів, анодування магнієвих сплавів) та вакуумне осадження (нанесення покриттів конденсацією із газової пари, нанесення твердих вуглецевих плівок).

Одним з нових найбільш перспективних видів обробки поверхні металевих матеріалів є її плазмо-електролітне оксидування (ПЕО) та вакуумне нанесення шаруватих покриттів. Створення багатшарових покриттів перспективне для поєднання високої зносотривкості покриття та низької зношуваності контртіла. Ці види обробок дозволяють підвищити мікротвердість поверхневих шарів, стійкість матеріалів до дії агресивних середовищ, корозійного і механічного руйнування [5].

Покриття на основі нітридів титану TiN володіють високою твердістю (20 ... 25 ГПа) та зносотривкістю. Покриття на основі нітридів хрому (Cr_xN) також мають високу твердість (16 ... 22 ГПа), однак менш термотривкі, поступаються за зносостійкістю покриттям із нітридів титану. Покриття на основі оксиду алюмінію (20 ... 22 ГПа) та оксиду титану (10 ... 12 ГПа) мають високу мікротвердість, проте їм характерна й висока крихкість[6].

Мета даної статті провести порівняльні дослідження зносостійкості у різних робочих середовищах, перш за все гідроциліндрів, для оптимального вибору умов, в яких кожне із покриттів буде найбільш ефективне.

Методика випробувань

Електродугові покриття отримували шляхом розпилення електродних дротів із алюмінієвого сплаву Д16 за допомогою електродугового металізатора Ме-2. Параметри напилювання зразків після дробоструминного оброблення наступні: сила струму – 120 А, напруга – 32 В, віддаль від сопла до поверхні напилювання – 100...150 мм, тиск повітряного струменю – 0,3 ... 0,65 МПа. Оксидокерамічні покриття отримували плазмо-електролітною обробкою на легких сплавах на алюмінієвих електродугових покриттях напилених на основу із магнієвого сплаву МА-5, титанового сплаву ПТЗВ. Покриття формували в катодно-анодному режимі у співвідношенні (I_c/I_a) 1 до 1,5 імпульсним струмом густиною 20 А/дм² у електроліті г/л КОН + 2 г/л рідкого скла (натрій силікатного).

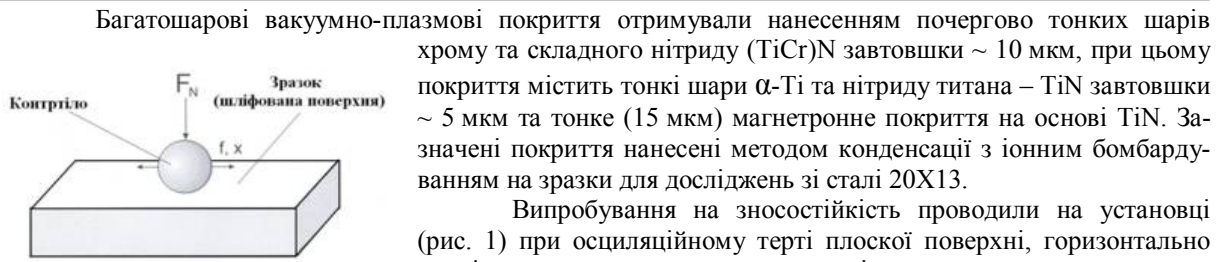


Рис. 1 – Схема випробувань на зносостійкість при осциляційному терті

Багатошарові вакуумно-плазмові покриття отримували нанесенням по чергово тонких шарів хрому та складного нітриду (TiCr)N завтовшки ~ 10 мкм, при цьому покриття містить тонкі шари α -Ti та нітриду титана – TiN завтовшки ~ 5 мкм та тонке (15 мкм) магнетронне покриття на основі TiN. Зазначені покриття нанесені методом конденсації з іонним бомбардуванням на зразки для досліджень зі сталі 20X13.

Випробування на зносостійкість проводили на установці (рис. 1) при осциляційному терті плоскої поверхні, горизонтально розміщеного плоского зразка контроліом, роль якого виконувала сталеве (загартована сталь ШХ15, 822 HV0,3), або керамічна (Al_2O_3 , 1310 HV0,3) кульки діаметром 10 і 9 мм відповідно. Випробування на зносостійкість виконували на повітрі (сухе тертя), в середовищі 3% мас. NaCl та 3% мас. водному розчині Hydroway марки 1060 (на-

півсинтетична гідравлічна робоча рідина типу HFAE (суміш високоочищеного нафтового мастила з функціональними присадками для забезпечення високих антикорозійних, змазувальних властивостей, біоцидної стійкості тощо), який використовується для наповнення шахтних гідроциліндрів.

Перед випробуванням поверхню зразка шліфували шліф-папером із абразивом SiC зернистістю 1200 до шорсткості $R_z \leq 1$ мкм. Випробування проводили за таких режимів: нормальна сила притискання кульки до поверхні зразка 10 N, частота осциляції 20 Гц, амплітуда осциляції 1 мм, кількість циклів 20000, шлях тертя 40 м.

Експериментальні результати та їх обговорення

Структура покриттів

Характерною особливістю вакуумно - плазмових покриттів є наявність на поверхні значної кількості краплинної фази титану, який не прореагував при напиленні з нітрогеном, а також окремих пор, круглих ямок. Останні ідентифіковано як сліди, що залишилися на поверхні через відокремлення окремих елементів краплинної фази. Розмір краплинної фази від 1 до 14 мкм. Відносна площа поверхні покриття зайнятої краплинною фазою до 10 %.

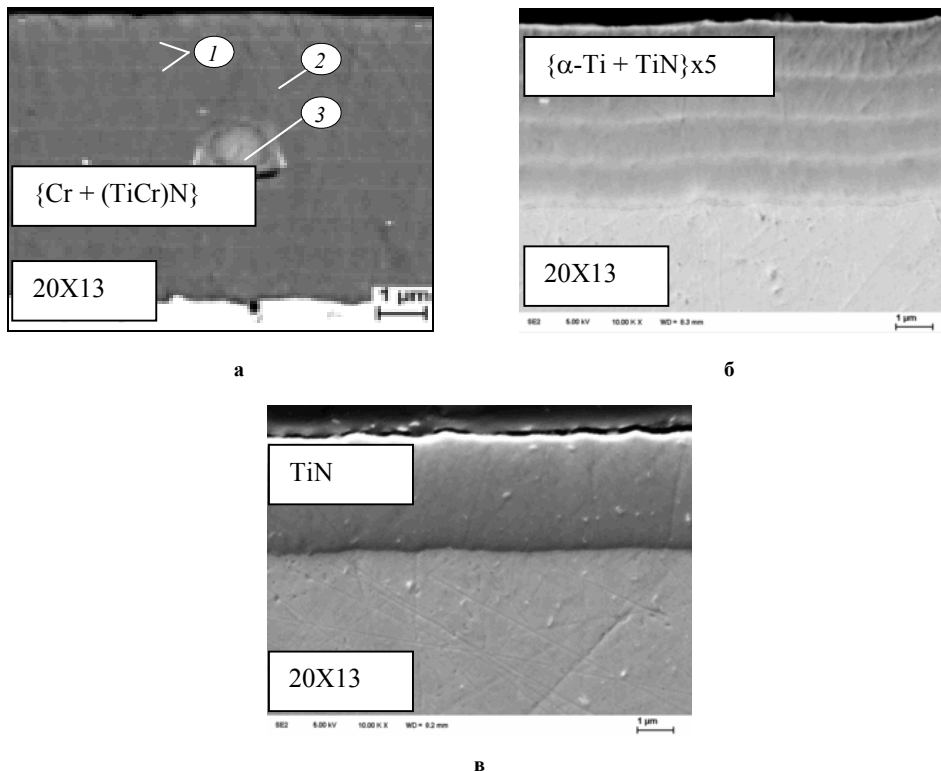


Рис. 2 – Структура покриття на сталі 20X13:
а – {Cr (1)+ (TiCr)N(2)} $\times 10$ (краплинна фаза 3);
б – { α -Ti + TiN} $\times 5$ на сталі 20X13;
в – TiN

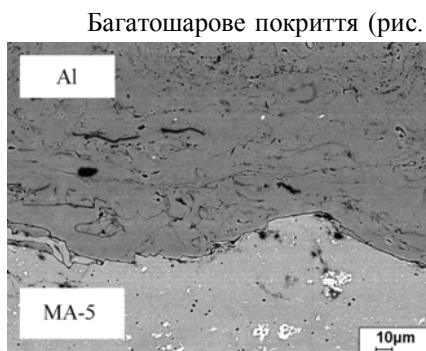
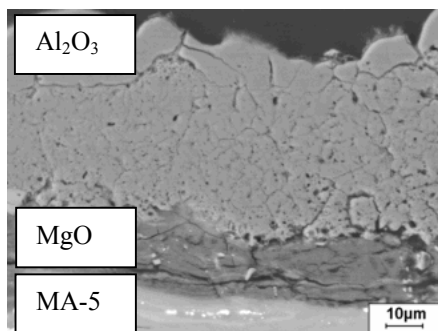


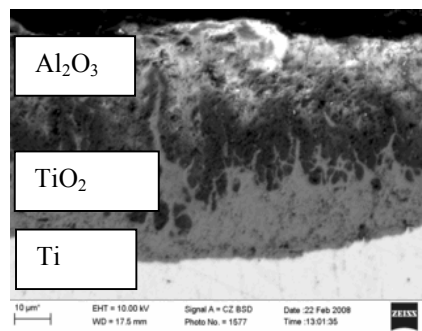
Рис. 3 – Структура електродугового покриття із алюмінієвого сплаву Д16 напilenого на сплав МА-5

тонкі оксидні плівки Al_2O_3 , які розташовані вздовж меж між ламелями (тонкі чорні прожилки) та пори округлої форми. Поруватість покриттів не перевищує 5 %.

Оксидні шари синтезовані на тонких (не більше 200 мкм) електродугових покриттях із Д16 напilenих на основу із магнієвого та титанового сплаву мають двошарову будову. Верхній шар оксид алюмінію нижній шар оксид магнію або оксид титану (рис. 4). Товщина оксидних шарів не перевищує 100 мкм.



а



б

Рис. 4 – Структура оксидного шару синтезованого на електродуговому покритті із алюмінієвого сплаву Д16:
а – основа сплав магнію МА-5;
б – основа сплав титану ПТЗВ.

Зносостійкість покриттів

За випробувань в умовах сухого тертя величини коефіцієнтів тертя досліджуваних пар незначно відрізняються та знаходяться в межах 0,16-0,25 (табл. 1). Проте знос матеріалів значно відрізняється.

Таблиця 1

Зносостійкість та коефіцієнт тертя досліджуваних покриттів.

Тип покриття	В умовах сухого тертя		У водному середовищі 3% мас. NaCl		В 3% мас. водному розчині Hydroway марки 1060	
	коефіцієнт тертя	знос, ₂ мкм ²	коефіцієнт тертя	знос, ₂ мкм ²	коефіцієнт тертя	знос, ₂ мкм ²
Al напilenий на МА-5	0,25	6371	покриття відшаровується внаслідок підплівкової корозії		0,22	265
Al напilenий на МА-5 + ПЕО	0,19	200	0,45	235	0,25	109
Al напilenий на Ti + ПЕО	0,15	13	0,6	71	0,16	105
{ α -Ti+TiN} \times 5 на 20X13	0,25	498	0,3	210	0,35	428
{Cr + (TiCr)N} \times 10 на 20X13	0,22	36	0,22	9	0,11	23
TiN магнетронне на 20X13	0,16	731	0,3	96	0,16	357

Такий характер зношування досліджуваних поверхонь зумовлений властивостями їх поверхневих шарів. Так, найбільша величина зношування характерна для напilenого електродугового покриття із Д16. У структурі напilenого покриття із алюмінію знаходиться до 5 % об'ємних оксиду алюмінію. Проте на поверхні покриття сформована лише тонка товщиною до 0,5 мкм плівка із оксиду алюмінію. Вона не може забезпечити високу зносостійкість напilenого покриття. Характер трека зношування в умовах сухого тертя свідчить про схоплення та намазування матеріалу покриття на керамічну кульку. За випробувань у водному середовищі 3% мас. NaCl середовище проникає до основи із магнієвого сплаву і покриття відшарується. При терті в 3% мас. водному розчині Hydroway величина зносу зменшується практично в 20 разів порівняно із сухим тертям.

Таблиця 2.

Види трека зношування досліджуваних покриттів.

Склад покриття	Вид трека зношування		
	в умовах сухого тертя	у водному розчині 3% мас. NaCl	в емульсолі
Al напilenий на сплав магнію МА-5		відбувається відшарування	
Al напilenий на сплав магнію МА-5+ ПЕО			
Al напilenий на Ti + ПЕО			
{α-Ti + TiN}×5 на 20X13			
{Cr+(TiCr)N}×10 на 20X13			
TiN магнетронне на 20X13			

Плазмо-електролітне оксидування напilenого покриття зумовлює формування на його поверхні оксидного шару на основі оксиду алюмінію із високою мікротвердістю до 20000 МПа. Така оксидна плі-

вка зумовлює підвищену зносостійкість в процесі сухого тертя та зменшує коефіцієнт тертя. Однак така плівка є двошаровою. Перший шар на основі оксиду алюмінію, а другий шар на основі оксиду магнію (рис. 5, а). Через те, що оксид магнію має менший питомий об'єм, ніж основа із магнієвого сплаву, то в цьому оксидному шарі утворюються мікротріщини. Це може викликати відшарування всього оксидного шару в процесі тертя або його частин, про що свідчить висока шорсткість трека зношування оксидного шару при випробуваннях у всіх середовищах, що може зменшити зносостійкість покриття. (табл. 2).

При терті в водному середовищі 3 % мас. NaCl (табл. 1) магнієвий сплав із електродуговим алюмінієвим покриттям є непрацездатним, внаслідок просочування середовища через пори покриття до підкладки із магнієвого сплаву і через корозію на границі покриття магнієвий сплав покриття відшаровується від основи (табл.2). Оксидування алюмінієвого покриття на магнієвому сплаві суттєво зменшує пористість покриття і, як наслідок, корозійні процеси на границі магнієвий сплав - покриття зупиняються.

Оксидний шар одержаний на електродуговому покритті на титановій основі в умовах сухого тертя має найменші вагові втрати. Металографічний аналіз оксидного покриття сформованого в процесі плазмо-електролітної обробки показує також двошарову будову. Верхній шар сформований переважно із оксиду алюмінію, а нижній із оксиду титану. Обидва шари, як анкерами, з'єднані один із одним. Це дає підвищену міцність і, як наслідок, високу зносостійкість оксидному шару. Поверхня треку тертя має малу шорсткість, це свідчить що оксид титану в оксидному шарі слугує твердим мастилом і забезпечує високу зносостійкість в умовах сухого тертя.

Із вакуумно-напиленних покриттів шари, отримані на основі нітриду титану, мають незначну зносостійкість. Очевидно, це зумовлено високою крихкістю та значним рівнем напружень розтягу в покритті із TiN. В той же час, покриття, сформоване із складного нітриду (TiCr)N, хоча і має меншу твердість, ніж TiN, проте має вищу зносостійкість. Можливо, малий коефіцієнт тертя зумовлений утворенням на поверхні нітриду (TiCr)N складних оксидів хрому та титану, а висока зносостійкість зумовлена високою твердістю та малим рівнем залишкових напружень розтягу завдяки пластичним шарам хрому розташованих між нітридними шарами.

При терті в робочих середовищах зносостійкість оксидних шарів зменшується за рахунок корозійних втрат при взаємодії залишкового алюмінію в оксидному шарі із робочим середовищем при цьому на поверхні покриттів утворюються продукти корозії, та чинять абразивну дію на поверхні пар тертя і таким чином інтенсифікують процеси зношування.

Висновки

Оксидні шари синтезовані на електродугових алюмінієвих покриттях володіють високими трибологічними характеристиками як в умовах сухого тертя так і в робочих технологічних середовищах та не поступаються вакуумним покриттям на основі нітриду титану.

Література

1. Picasa J.A. HVOF coatings as an alternative to hard chrome for pistons and valves. – *Wear*. – 2006. – №261. – P. 477 - 484.
2. Flitney B. Alternatives to chrome for hydraulic actuators. – *Sealing Technology*. – 2007. – №10. – P. 8 - 12.
3. Papatheodorou T. Influence of hard chrome plated rod surface treatments on sealing behaviour of hydraulic rod seals. – *Sealing Technology*. – 2005. – №4. – P. 21 - 27.
4. Monaghana K.J., Straub A. Comparison of seal friction on chrome and HVOF coated rods under conditions of short stroke reciprocating motion. – *Ibid*. – 2008. – № 11. – P. 9 - 14
5. Студент М.М., Шмирко В.В., Довгунік В.М., Клапків М.Д. Оцінювання механічних властивостей комбінованих металооксидокерамічних шарів на алюмінієвих сплавах // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. – 2014. – № 2. - С. 116.
6. Гольцев В.П., Ходасевич В.В., Карпенко Г.Д. и др. Ионно-плазменная технология получения износостойких покрытий. Минск, БелНИИТИ, 1987, 39 с.

Поступила в редакцію 01.09.2015

Student M.M., Hvozdet'skyi V.M., Kalahan O.S., Posuvailo V.M., Smyrko V.V., Sirak Y.Y. **Comparison of wear resistance characteristics of oxide and nitride coatings.**

Analysis of wear resistance coatings alternative to galvanic chromizing for hydrocylinder protection and determining of the optimal service conditions in which each of them will have maximal efficiency is provided in the present article. Comparative investigations of wear resistance of protective multilayer vacuum-plasma coatings obtained by deposition of by-turn thin layers of chrome and complex nitride (TiCr)N, layers of α -Ti, Titanium nitride – TiN and magnetron coating on the base of TiN, oxideceramic coatings on aluminum electric arc sprayed coating sprayed on the base of magnesium alloy MA-5, titanium alloy PTZV in different environments is provided.

Key words: wear resistance, plasma electrolytic oxideceramic coatings, electric arc sprayed coating, magnesium alloy, titanium alloy, multilayer vacuum plasma coating

References

1. Picasa J.A. HVOF coatings as an alternative to hard chrome for pistons and valves. *Wear*. 2006. №261. P. 477-484.
2. Flitney B. Alternatives to chrome for hydraulic actuators. *Sealing Technology*. 2007. №10. P.8 - 12.
3. Papatheodorou T. Influence of hard chrome plated rod surface treatments on sealing behaviour of hydraulic rod seals. *Sealing Technology*. 2005. №4. P.21 - 27.
4. Monaghana K.J., Straub A. Comparison of seal friction on chrome and HVOF coated rods under conditions of short stroke reciprocating motion. *Ibid*. 2008. № 11. P. 9 - 14
5. M. M. Student, V. V. Shmyrko, M. D. Klapkiv, I. M. Lyasota, L. N. Dobrovol'ska. Evaluation of the Mechanical Properties of Combined Metal-Oxide-Ceramic Layers on Aluminum Alloys. *Materials Science*. September 2014, Volume 50, Issue 2, pp 290 - 295.
6. V.P. Goltsev, V.V. Khodasevich, G.D. Karpenko and others. Ion-plasma technology for wear-resistant coatings. Minsk, BelNIINTI 1987, 39 c.