

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ УПРОЧНЕНИЯ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА

Каменева Наталья Владимировна

Научный руководитель – д.т.н., проф. Каменева Анна Львовна
Пермский Национальный Исследовательский Политехнический Университет

knv143@mail.ru

С развитием механического оборудования сложные и агрессивные среды начали серьезно ограничивать применение некоторых ключевых компонентов трения. Решением проблемы низкой износостойкости для инструментов и пар трения в агрессивных средах стали защитные покрытия с различным сроком службы и защитным эффектом. Многие виды защитных покрытий могут быть получены путем анодирования, химической обработки, плазменной электролитической оксидации, дуплексной обработки, электрохимического осаждения, CVD и PVD [1]. Трибокоррозионные испытания показывают, что большинство подложек (F690 [2], 316L [1], инструментальные стали и сплавы Ti6Al4V [3], материалы клапанов, подшипников и валов [4]) являются непассивными материалами, а нитридные покрытия, осаждаемые методом PVD, пассивными материалами в морской воде. Покрытия из нитрида PVD широко используются для улучшения физико-механических свойств, коррозионно- и износостойкости инструментальных материалов. Хорошо известно, что однослойные покрытия CrN проявляют лучшие электрохимические свойства, чем покрытия нитридов и карбосилицидов переходных металлов TiN, TiCN и алмазных покрытий a-C:N из-за положительного эффекта частиц Cr₂O₃ [5]. Однако, благодаря быстрому продвижению передовой отрасли, требуются износостойкие покрытия с улучшенной производительностью. Целью настоящей работы является анализ существующих методов повышения функциональных поверхностных свойств инструментов и пар трения.

1. Осаждение многослойных покрытий с одно- или двухкомпонентными промежуточными слоями.

Конструкция многослойного покрытия Cr / CrN увеличивает износ и коррозионную стойкость в морской воде за счет уменьшения количества трещин и других дефектов, а также ограничения распространения трещин [4, 6]. Многослойное наноструктурное покрытие CrN / AlN обладает хорошим «эффектом герметизации пор», не позволяя коррозионному раствору проникать через покрытие и повреждать подложку [2]. Ряд многослойных графитоподобных углеродных покрытий с промежуточным слоем Cr, промежуточным слоем Ti и градиентным слоем Cr / C может эффективно улучшать адгезионную и несущую способность всего покрытия [7]. Многослойные покрытия TiN / TiCN по сравнению с покрытием TiN и сплавом Ti6Al4V имеют небольшое количество растворяемого в агрессивной среде поверхностного слоя, благодаря отличной химической стабильности и высокой твердости. Однако морская вода ускоряет инициирование трещин и вызывает образование отслоения между слоями покрытий [3].

Двухуровневое покрытие TiN / SiO_x проявляет более низкую износостойкость в растворе $NaCl$, чем в окружающей атмосфере. Одновременно коррозия, вызванная многомасштабным хлоридом, существенно ухудшает прочность соединения столбчатых кристаллов или соседних слоев. Синергетическое повреждение силовой коррозии в конечном итоге приводит к многократному разрушению дуплексного покрытия [8].

2. Многократное легирование нитридов переходных металлов различными металлами и неметаллами.

Способ заключается в легировании покрытий на основе нитридов переходных металлов металлическими (Ti , Zr , Al и Mo) или неметаллическими (B , C и Si) элементами [3]. Покрытие $CrSiN$ обладает отличной ударной вязкостью, высокой твердостью, хорошей адгезией и коррозионной стойкостью, высокими трибологическими свойствами, благодаря трибохимическим продуктам SiO_2 и $Si(OH)_4$ [9]. Покрытия на основе $CrBCN$ широко используются в компонентах передачи и уплотнения морского оборудования для улучшения характеристик клапанов, подшипников, валов и гидравлической системы. Антикоррозионная стойкость покрытия $CrBCN$ постоянно увеличивается при увеличении анодного тока CrB_2 [3].

Покрытие $TiSiCN$ с композитной нанокристаллической / аморфной структурой и небольшим количеством МАХ фазы (Ti_3SiC_2) эффективно предотвращает электрохимическую коррозию покрытия. Однако разрушение покрытия происходит, если каналы образованы между поверхностью износостойкой дорожки и подложкой [10].

Присутствие кислорода в покрытиях MeN_xO_y (Me = переходный металл) позволяет адаптировать свойства покрытия между свойствами «чистого» ковалентного нитрида металла и ионными оксидами. Покрытие ZrO_2 показывает изоляционный характер, превосходящий покрытия ZrN и ZrN_xO_y , за счет совокупного вклада хороших импедансных характеристик пленки / раствора, слоя пленки / адгезии и границ раздела адгезионный слой / подложка [11].

3. Комбинирование многокомпонентных слоев с одно- и двухкомпонентными слоями

По сравнению с однослойным покрытием $CrAlSiN$, плотность тока коррозии системы покрытия $Cr / CrN / CrAlSiN$ была улучшена на 2 порядка, а эффективность ее ингибирования - до 98,82%. В условиях приложения высокой нагрузки (15 Н) покрытие $CrAlSiN$ с прослойкой Cr / CrN показало самый низкий коэффициент трения и износ в морской воде, что в первую очередь объясняется синергетическим эффектом идеальной адгезионной прочности, превосходной вязкостью и высокой барьерной способностью [12, 13].

4. Получение многослойных покрытий на основе двух- и трехкомпонентных слоев нитридов переходных металлов с градиентом фазового и элементного состава

Во всех трех описанных способах состав и количество слоев многослойного покрытия изменяются для повышения его защитных свойств. Физико-механические свойства, износ, трение и коррозионное поведение нитридных PVD покрытий определяются их микроструктурой, элементным и

фазовым составом, которые, в свою очередь, зависят от совместного действия многих параметров процесса осаждения [14-15]. На базе однослойных покрытий ZrN, TiN and (Ti,Zr)N с оптимальным фазовым и элементным составом, максимальным защитным эффектом в 5% NaOH и 3% NaCl и высокими физико-механическими и трибологическими свойствами разработаны многослойные покрытия с чередующимися слоями TiN–ZrN; TiZrN–TiZr; ZrN-Zr-TiZrN-Zr и TiN-TiZrN, осаждаемыми электродуговым испарением, магнетронным распылением или их комбинированием.

Наноструктура каждого слоя в многослойном покрытии позволяет усилить его защитный эффект: мелкозернистая равноосная поверхностная структура наноструктурированного покрытия с минимальной шероховатостью значительно снижает коэффициент трения; плотная структура с преимущественной кристаллографической ориентацией и минимальным количеством аморфной фазы увеличивает защитный эффект покрытия; минимальный размер кристаллитов наноструктурированного покрытия способствует повышению его физико-механических свойств.

5. Сравнение свойств многослойных покрытий

Сравнение свойств, разработанных многослойных покрытий с более высоким защитным эффектом в 5% NaOH и 3% NaCl с покрытиями, приведено в таблицах 1-2. Однослойное двухкомпонентное покрытие ZrN проявляет более высокую склонность к анодной пассивации в 5% NaOH, наиболее эффективно ингибирует процесс коррозии, обладает хорошими физико-механическими свойствами и удовлетворительными трибологическими свойствами. Однослойное TiN покрытие максимально замедляет анодное растворение в NaCl 3% за счет формирования барьерного оксидного слоя и большей склонности к пассивации. С другой стороны, однослойное покрытие TiN обладает отличными физико-механическими и хорошими трибологическими свойствами. Многослойное двух- и трехкомпонентное покрытие TiN-ZrN обладает двойным защитным эффектом как в 5% NaOH, так и в 3% NaCl, а также хорошими трибологическими свойствами. Повышенные физико-механические и трибологические свойства многослойных покрытий TiN-ZrN объясняются высокой полной свободной энергией, теплопроводностью слоев TiN и ZrN, их термодинамической стабильностью при высоких рабочих термомеханических напряжениях.

Оптимальным методом для получения многослойных покрытий с комплексом физико-механических, трибологических и коррозионных свойств является метод осаждения многослойных наноструктурированных покрытий с градиентом состава за счет чередования двухкомпонентных нитридов переходных металлов с заданным фазовым и элементным составом.

Таблица 1. Сравнение однослойных и разработанных многослойных покрытий с аналогичными по физико-механическим свойствам

Материал покрытия	H, ГПа	E, ГПа	H/E	H ³ /E ² , ГПа	W _e , %	Ссылка
TiN	28	385	0.07	0.20	52	
ZrN	28	305	0.09	0.37	57	
TiN	41	301	0.13	1.09	72	

TiN-ZrN	35	313	0.11	0.80	69	11
TiN/TiCN	30					[3]
CrSiN	22					[9]
Cr/CrN/CrAlSiN	37					[13]

Таблица 2. Сравнение однослойных и разработанных многослойных покрытий с аналогичными по физико-трибологическим свойствам

Материал покрытия	f	M _f Н·м	I _{покр} ^v · 10 ⁻⁵ мм ³ /Н·м	I _{покр} ^m · 10 ⁻⁵ мг/Н·м	I _c ^v · 10 ⁻⁸ мм ³ /Н·м	V _c · 10 ⁻³ , мм/с	
TiN	0.16	0.25	13.69	1.86	2.21	4.0	
ZrN	0.09	0.11	19.57	3.14	0.52	1.0	
TiN	0.08	0.10	8.74	1.37	2.12	3.2	
TiN-ZrN	0.19	0.21	7.80	1.87	1.50	0.8	
CrBCN	0.15		1.8				[1]
TiN/TiCN	0.15-0.35	-	242-233				[3]
Cr/CrN/CrAlSiN	0.107± 0.009		0.73±0.084				[9]
CrSiN	0.27		0.69				[13]

Библиографический список

1. Ye Y., Liu Z., Liu W., Zhang D., Wang Y., Zhao H., Wang L., Li X. Bias design of amorphous/nanocrystalline CrAlSiN films for remarkable anti-corrosion and anti-wear performances in seawater, *Tribology International*. 2018. Vol. 121. pp. 410-419.
2. Ma F., Li J., Zeng Z., Gao Y. Structural, mechanical and tribocorrosion behaviour in artificial seawater of CrN/AlN nano-multilayer coatings on F690 steel substrates, *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 428. pp. 404-414.
3. Jinlong L., Huasheng Z., Yongxin W. Dynamic tribochemical behavior of TiN/TiCN coated Ti6Al4V in artificial seawater, *RSC Advances*. 2016. Vol. 6, № 107. pp. 105854-105861.
4. Zhou F., Ma Q., Wang Q., Zhou Z.F., Li L.K.Y. Electrochemical and tribological properties of CrBCN coatings with various B concentrations in artificial seawater, *Tribology International*. 2017. Vol. 116. pp. 19-25.
5. Wang Q., Zhou F., Wang C., Yuen M.F., Wang M., Qian T., Matsumoto M., Yan J. Comparison of tribological and electrochemical properties of TiN, CrN, TiAlN and a-C:H coatings in simulated body fluid, *Materials Chemistry and Physics*. 2015. Vol. 158. pp. 74-81.
6. Shan L., Wang Y., Li J., Jiang X., Chen J. Improving tribological performance of CrN coatings in seawater by structure design, *Tribology International*. 2015. Vol. 82PA. pp. 78-88.
7. Wang Y., Pu J., Wang J., Li J., Chen J., Xue Q. Interlayer design for the graphite-like carbon film with high load-bearing capacity under sliding-friction condition in water, *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 311. pp. 816-824.
8. Chen Q., Xie Z., Chen T., Gong F. Tribocorrosion Failure Mechanism of TiN/SiO_x Duplex Coating Deposited on AISI304 Stainless Steel, *Materials*. 2016. Vol. 9. №12. pp. 963.

9. Wang H., Ye Y., Wang Y. Structure, corrosion, and tribological properties of CrSiN coatings with various Si contents in 3.5% NaCl solution, *Surface and Interface Analysis*. 2018. Vol.50. №4. pp. 471-479.

10. Wang Y., Li J., Dang C., Wang Y., Zhu Y. Influence of bias voltage on structure and tribocorrosion properties of TiSiCN coating in artificial seawater, *Materials Characterization*. 2017. Vol. 127. № 1. pp.198-208.

11. Ariza E., Rocha L.A., Vaz F., Cunha L., Ferreira S.C., Carvalho P., Rebouta L., Alves E., Goudeau Ph., Rivie`re J.P. Corrosion resistance of ZrN_xO_y thin films obtained by RF reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Films*. 2004. № 469-470. pp. 274-281.

12. Ye Y., Liu Z., Liu W., Zhang D., Wang Y., Zhao H., Wang L., Li X. Effect of interlayer design on friction and wear behaviors of CrAlSiN coating under high load in seawater, *RSC Advances*. 2018. №8. pp. 5596-5607.

13. Antonova N.M., Babichev A.P., Dorofeev V.Yu. Regularities of Formation of the Structure of Al-Containing Nanocomposites upon Interaction of ASD-6 Powder with Polymer Suspension, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2013. №49. pp. 868-872.

14. Kameneva A.L., Guselnikova L.N., Soshina T.O. Establishing the relationship between substrate bias voltage and formation process of single component ion-plasma's thin film based on TiN by electric-arc evaporation, *e-J. Surf. Sci. Nanotech*. 2011. № 9. pp. 34-39.

15. Antsiferov V.N., Kameneva A.L. Experimental study of the structure of multicomponent nanostructured coatings on the basis of Ti-Zr-N alloys formed by ionic plasma methods, *Russian Journal of Non-ferrous Metals*. 2007. Vol.48. №6. pp. 485-499.

16. Каменева А.Л., Сушенцов Н.И., Трофимов Е.М. Изучение влияния технологических и температурных условий формирования пленок на основе Ti-Al-N методом электродугового испарения на их структуру, свойства, механизм и стадии формирования // *Вестник Пермского государственного технического университета. Машиностроение, материаловедение*. 2010. Т. 12. № 1. С. 63-75.

17. Каменева А.Л., Кичигин В.И., Сошина Т.О. Коррозионная стойкость покрытий на основе $Ti_{1-x}Al_xN$ в растворе хлорида натрия *Коррозия: материалы, защита*. 2014. № 10. С. 34-40.

18. Kameneva A.L., Karmanov V.V., Kichigin V.I., Soshina T.O. Using $Ti_{1-x}Al_xN$ coating to enhance corrosion resistance of tool steel in sodium chloride solution // *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. 2014. Vol. 5. № 5. pp. 1148-1156.

19. Kameneva A.L. The influence of aluminum on the texture, microstructure, physical, mechanical and tribological properties of $Ti_{1-x}Al_xN$ thin films // *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. 2014. Vol. 5. № 6. pp. 965-975.

20. Kameneva A.L., Soshina T.O., Guselnikova L.N. Forming and nanostructuring processes of film with main hexagonal phase $TiN_{0.3}$ during arc spraying // *Journal of Biophysical Chemistry*. 2011. Vol. 2. № 1. pp. 26-31.