

УДК 621.793

**Б. В. СЫРНЕВ¹, С. И. МИРГОРОДСКИЙ¹, Л. С. МИРГОРОДСКИЙ²,
Н. В. СЕРАЯ¹, Г. К. ДАУМОВА¹**

¹Восточно-Казахстанский государственный технический университет
им. Д. Серикбаева, г. Усть-Каменогорск, Казахстан

²Санкт-Петербургский политехнический университет им. Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

ВЛИЯНИЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ НА СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛЬНЫХ ДЕТАЛЕЙ ЗАПОРНОЙ АРМАТУРЫ

Представлены результаты изучения качества титансодержащих покрытий, нанесенных на образцы и натурные детали запорной арматуры. Показаны морфологические особенности и причины неоднородности химического состава покрытия. Представлены результаты получения натурных изделий из сталей 95X18 и 45 с покрытием из нитрида титана для ресурсных испытаний запорной арматуры.

Ключевые слова: покрытие, нитрид титана, напыление, химический состав, запорная арматура, твердость, износостойкость, коррозионная стойкость.

Мақалада бекіту арматурасының бөлшектеріне және үлгілеріне қойылған құрамында титаны бар жабындардың сапасын зерттеу нәтижелері келтірілген. Жабынның химиялық құрамының біртекті еместігінің себептері мен морфологиялық ерекшеліктері көрсетілген. Бекіту арматурасының ресурстық сынағына арналған титан нитридімен қапталған 95X18 және 45 болаттарынан нақты өнімді алудың нәтижелері келтірілген.

Түйін сөздер: жабын, титан нитриді, бүрку, химиялық құрамы, бекіту арматурасы, қаттылығы, тозуға төзімділігі, тоттануға төзімділігі.

The article presents the results of studying the quality of titanium-containing coatings applied to samples and full-scale details of stop valves. The morphological features and causes of the heterogeneity of the chemical composition of the coating are shown. The results of obtaining full-scale products from steels 95X18 and 45 coated with titanium nitride for life tests of stop valves are presented.

Key words: coating, titanium nitride, spraying, chemical composition, stop valves, hardness, wear resistance, corrosion resistance.

Гарантийный срок работы запорной арматуры на примере шиберной задвижки составляет 1 год [1]. В условиях добычи нефти в Прикаспийской низменности - район г. Актау срок службы задвижки уменьшается до 3 месяцев. Надежность и ресурс запорной арматуры зависит от следующих факторов: подбора материала, нанесения

покрытия и технологии изготовления. Все эти параметры играют важную роль в жизненном цикле запорной арматуры, используемой в агрессивной среде при добыче и переработке нефтепродуктов. Одним из путей решения указанной задачи являются исследования по разработке коррозионно-стойких и износостойких покрытий. Существует несколько методов нанесения покрытий: наплавка, напыление, газопламенный способ, лазерная технология и другие [2-4].

Для повышения ресурса работы изделий все шире применяется метод катодно-ионной бомбардировки (КИБ) для нанесения упрочняющих покрытий [5-6]. В группу реактивных методов нанесения покрытий входят методы получения покрытий из химических соединений, синтез которых осуществляется непосредственно в процессе осаждения. Сущность нанесения покрытий реактивным методом заключается в том, что в рабочую камеру подают химически активный газ, при взаимодействии которого с испаренными атомами металла и образуется химическое соединение. Реактивные методы применяются для нанесения разных покрытий.

1. Нитридов металлов. Использование электроннолучевого, лазерного или электродугового способа позволяет осуществить испарение металла. Далее в рабочую камеру подается активный газ, который образует соединение с титаном:



Нитрид титана - соединение титана и азота состава TiN_x (где x - соотношение 0.58 к 1.00) представляет собой фазу внедрения с широкой областью гомогенности, кристаллы с кубической гранецентрированной решеткой, имеют высокую микротвердость ($H_{\mu} = 1994 \pm 137$ кг/мм²) и термодинамическую устойчивость, имеет плотность 5,44 г/см³ и температуру плавления 3205 °С. Нитрид титана представляет собой гранулы желто-коричневого цвета, а в сжатом состоянии приобретает золотистую окраску. В зависимости от соотношений потоков азота и титана возможно образование соединений переменного состава TiN_x . Цвет покрытия при этом может меняться от зеленого до желтого. Процесс образования соединений протекает, в основном, на поверхности. В объеме вероятность химического взаимодействия атомов металла и азота низка.

2. Карбидов металлов. Данный метод используется для получения покрытий из карбидов титана, циркония, хрома, вольфрама. В углеродосодержащих газах (метана, ацетилена) образуются карбиды.

3. Оксидов металлов. Испарение металла происходит в среде кислорода или паров воды.

Использование реактивного метода позволяет получить высокую твердость и качественную адгезию покрытия с основным металлом. Предварительно нагретые подложки (до 400...600 °С) позволяют повысить адгезионную прочность покрытия. Для повышения износостойкости режущего инструмента используют покрытия карбидов и нитридов металла толщиной до 12 мкм. При изменении состава газовой среды возможно создать многослойное покрытие за один технологический цикл.

Метод КИБ является разновидностью реактивных методов нанесения покрытий сложного состава. Данным методом получают покрытия нитридов: осаждение атомов металла проводится в присутствии активного газа азота или аммиака, карбидов

(активный газ – ацетилен, метан), оксидов (активный газ – кислород) титана, циркония, хрома и других металлов. Одним из недостатков этого метода является наличие капельной фазы, частицы которой могут достигать 25 мкм, которые при работе пар трения действуют как абразивные частицы. По этой причине при разработке технологического регламента применительно к конкретной детали следует контролировать динамику изменения шероховатости рабочей поверхности в процессе напыления.

Представляет интерес исследование влияния состава покрытия нитридом титана, в пределах области его гомогенности, а также толщины покрытия на морфологию капельной фазы, шероховатость, микротвердость, коррозионно-стойкость, и износостойкость поверхностей стальных деталей применительно к использованию в запорной арматуре.

Для нанесения износостойкого и коррозионностойкого покрытия на основе титана были приготовлены образцы, а также натурные детали запорной арматуры из сталей 45 и 95Х18. Перед нанесением покрытия поверхность образцов подвергалась шлифовке. Покрытие наносилось методом катодно-ионной бомбардировки на установке ННВ 6/6 (рисунок 1).

После откачки воздуха и создания вакуума в рабочей зоне установки производился нагрев образцов до температуры 370...400 °С. Для управления фазовым составом покрытия в рабочую зону подавался газ, содержащий азот или кислород в диапазоне остаточных давлений $10^{-2} \dots 10^2$ мм рт. ст. для получения различных составов покрытия. Ток 90 А. Напряжение 200 В. Время 30 мин. Режим напыления выбирался из расчета получения покрытия, состоящего из титана, нитрида титана и оксида титана.



Рисунок 1 – Установка для нанесения покрытий ННВ-6.6

Для изучения морфологии и элементного состава полученных покрытий (рисунок 2) использовался растровый электронный микроскоп с микроанализатором фирмы «JEOL» JSM-6390LV с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа – микрозондом.



Рисунок 2 – Образцы с покрытием: 1 - подложка титана, 2 - подложка титана-нитрид титана, 3 - подложка титана-оксид титана

Исследование твердости покрытия проводилось на микротвердомере «DuraScan». Локальный анализ показал, что элементный состав неоднороден (рисунки 3, 4): помимо одноодного покрытия состава TiN наблюдаются капельки размером до 5 мкм, состоящие из титана (спектр 5) и нитрида титана (спектр 2, 4). Характеристика каждого спектра представлена в таблице 1.

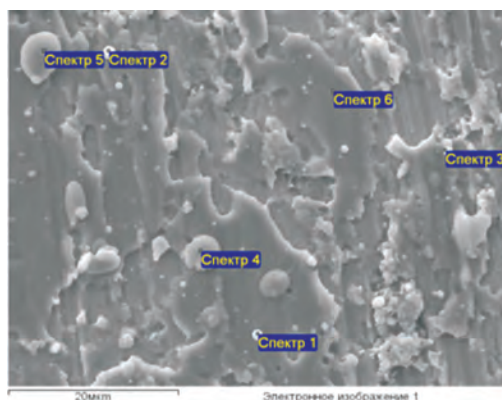


Рисунок 3 – Результаты локального микрорентгеноспектрального анализа образца с покрытием из нитрида титана

Спектральный состав образца с покрытием из нитрида титана

Спектр	N	O	Ti
1	2	3	4
Спектр 1	65,42	0,00	34,58
Спектр 2	41,66	11,36	46,98
Спектр 3	48,78	9,64	41,58
Спектр 4	40,50	0,00	59,50

Окончание таблицы

1	2	3	4
Спектр 5	18,58	0,00	81,42
Спектр 6	60,32	6,41	33,28
Среднее	45,88	4,57	49,56
Максимальное	65,42	11,36	81,42
Минимальное	18,58	0,00	33,28

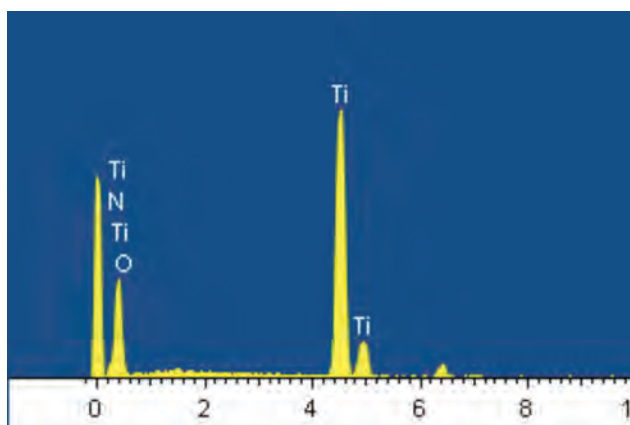


Рисунок 4 – Элементный состав покрытия образца, покрытого нитридом титана

Микротвердость определялась двумя методами: по Виккерсу и Кнупу (рисунок 5). Результаты исследования микротвердости покрытий представлены на рисунке 6.

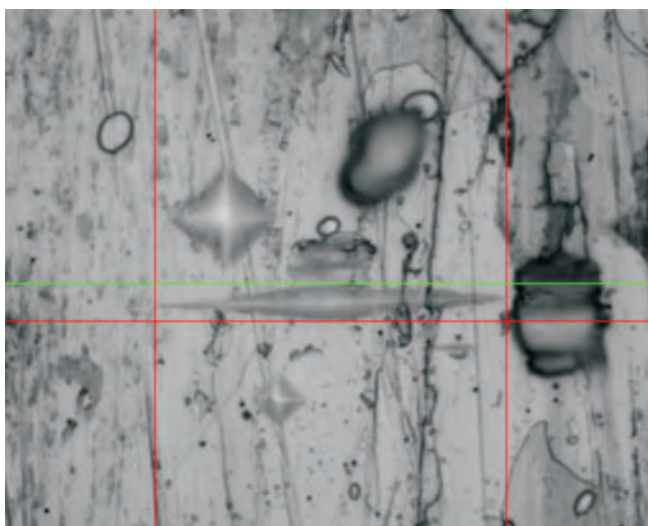


Рисунок 5 – Общий вид отпечатков индентора при определении твердости по Виккерсу (а) и Кнупу (б)

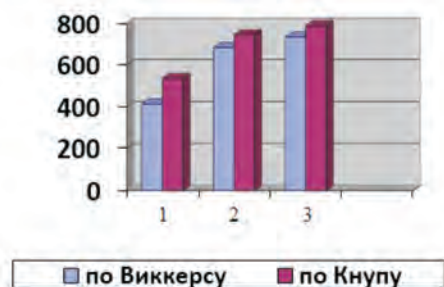


Рисунок 6 – Твердость стальных образцов Стали 45 с покрытием из титана (1), нитрид титана (2), оксинитрид титана (3)

Анализ показывает, что нанесение покрытия практически в два раза увеличивает микротвердость поверхности.

Предварительные коррозионные испытания в камере солевого тумана (КСТ) показали, что покрытие стальных образцов нитридом титана незначительно улучшает коррозионную стойкость. По этой причине следует продолжить исследования по повышению коррозионной стойкости путем оптимизации состава, плотности покрытия, а также технологического регламента напыления.

Для определения износостойкости и ресурса работы изделий запорной арматуры были изготовлены натурные детали шиберной задвижки из штатной стали 95X13 (с упрочняющей термической обработкой, HRC 36) и «сырой» стали 45, которая была предложена для снижения себестоимости изделия, HRC 25) (рисунок 7).

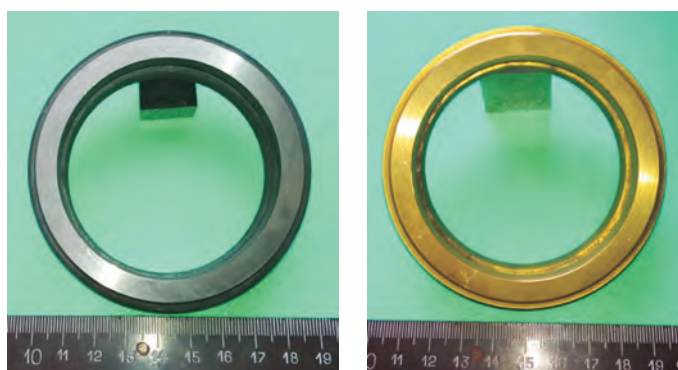


Рисунок 7 – Детали запорной арматуры из сталей 95X18 и 45 до и после нанесения покрытия из нитрида титана

Детали из сталей 95X18 и 45 с покрытием нитридом титана переданы заказчику для проведения стендовых ресурсных испытаний.

Таким образом, в результате проведенного этапа работы:

1) проведены эксперименты по нанесению титансодержащих покрытий на образцы углеродистых и легированных сталей. Показано, что в зависимости от режимов напыления (состав и остаточное давление реакционного газа) можно эффективно управлять качеством покрытия;

2) изучена морфология, микрорельеф и неоднородность химического состава покрытия. Установлено, что кроме пленки из нитрида титана присутствуют «капли» из титана и нитрида титана;

3) изготовлены натурные детали из сталей 95X18 и 45 с покрытием из нитрида титана для ресурсных испытаний.

ЛИТЕРАТУРА

1 ГОСТ Р 53672-2009 Арматура трубопроводная. Общие требования безопасности.

2 Витязь П.А., Ильющенко А.Ф., Шевцов А.И. Основы нанесения износостойких, коррозионностойких и теплозащитных покрытий. - Минск: «Белорусская наука». 2006. 363 с.

3 Бычков А.С., Моляр А.Г. Формирование служебных свойств монослойных ионно-плазменных покрытий нитрида титана/ А.С. Бычков // Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов: сб. науч. тр. Нац. аэрокосм. ун-та им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», 2016. – С. 51 – 67

4 Григорьев С.Н., Табаков В.П., Волосова М.А. Технологические методы повышения износостойкости контактных площадок режущего инструмента. - УлГТУ. 2005. 263 с.

5 Табаков, В.П. Формирование износостойких ионно-плазменных покрытий режущего инструмента. – М.: Машиностроение. 2008. 311 с.

6 Верещака А.С., Третьяков И.П. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. - М.: Машиностроение. 1986. 192 с.