

УДК 621.357.7

*Р.К. Салахова¹, А.Б. Тихообразов¹, Р.М. Назаркин¹***ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ГРАДИЕНТА МИКРОТВЕРДОСТИ КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-77-85

Предложен способ получения в саморегулирующемся электролите хромирования толстых хромовых покрытий с положительным градиентом микротвердости по толщине. Проведены оценка прочности сцепления градиентного хромового покрытия методом изменения температур и методом удара на вертикальном копре У-2М и металлографические исследования отдельных слоев хрома, осажденных при различных режимах электролиза.

Представлены результаты исследования остаточных макронапряжений рентгенодифрактометрическим методом в хромовых покрытиях различной микротвердости.

Ключевые слова: хромирование, адгезионная прочность, микротвердость, градиентное хромовое покрытие, металлография, толщина покрытия, остаточные внутренние напряжения.

*R.K. Salakhova¹, A.B. Tihobrazov¹, R.M. Nazarkin¹***OBTAINING A POSITIVE MICROHARDNESS GRADIENT AS A METHOD OF INCREASING THE ADHESION OF ELECTROLYTIC CHROMIUM COATINGS**

A method is proposed for obtaining thick chrome coatings in a self-regulating electrolyte with chromium plating with a positive microhardness gradient in thickness. The adhesion strength of the graded chromium coating was estimated by the temperature change method and the impact method on the vertical copra U-2M and metallographic studies of the individual layers of chromium deposited under various electrolysis regimes.

The results of the investigation of residual macrostresses by x-ray diffractometric method in chromium coatings of various microhardness are presented.

Keywords: chrome plating, adhesive strength, microhardness, gradient chromium coating, metallography, coating thickness, residual internal stresses.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Авиакосмическая промышленность наряду с военно-промышленным комплексом, где доля технологий пятого технологического уклада в нашей стране составляет наибольший процент, относятся к самым развитым отраслям отечественной экономики [1]. Для формирования в России в ближайшее десятилетие шестого технологического уклада необходимо совершить технологический прорыв, возможный лишь при успешной реализации стратегических направлений развития материалов, технологий и инновационных идей, а также созданных на их основе перспективных концептов, определяющих облик техники будущего [2, 3]. Это в свою очередь является стимулом разработки

новых ресурсо- и энергосберегающих технологий обработки конструкционных материалов, среди которых не последнее место занимают технологии упрочнения поверхностей и нанесения покрытий различного назначения. Среди многообразия современных технологий получения покрытий (ионно-плазменное напыление, высоковакуумное газофазное осаждение, сверхзвуковое газопламенное напыление и др.) традиционный электрохимический способ осаждения покрытий (гальваника) сохраняет свои позиции на российском рынке благодаря совершенствованию гальванических технологий путем модификации электролитов [4, 5], модернизации специализированного оборудования и повышения экологической чистоты и санитарно-гигиенической культуры гальванического производства [6, 7]. В связи с ужесточением природоохранного законодательства и требований к охране труда экологический критерий гальванического производства является ключевым [8, 9], и именно он определяет сегодня будущее этой отрасли промышленности и ее адаптацию в новом технологическом укладе. Поэтому организация процесса хромирования требует немалых материальных затрат, направленных на снижение вредного воздействия соединений хрома на окружающую среду и здоровье человека [10]. Несмотря на необходимость решения этих задач и технологических трудностей (низкий выход по току, слабая рассеивающая способность электролитов), хромирование остается самым распространенным и востребованным гальваническим процессом. Это связано с уникальностью свойств, присущих только хромовому покрытию (высокая твердость, повышенное сопротивление износу, химическая стойкость, гидрофобность, жароустойчивость), и все это при благородном коммерческом виде покрытия [11]. Очевидно, что хромовые покрытия потеряют перечисленные конкурентные преимущества, если не будет обеспечена высокая прочность сцепления покрытия с основой (подложкой). Адгезионная прочность – основная физико-механическая характеристика покрытия и решающий фактор, определяющий возможность эксплуатации покрытого изделия. Сцепление покрытия и основы обуславливается межатомными силами, поэтому на адгезионную прочность влияют главным образом предварительная подготовка поверхности детали перед нанесением покрытия (чистота поверхности) и физико-механические, а также структурные характеристики контактирующих материалов [12, 13]. Адгезия будет тем лучше, чем более шероховатой и развитой будет поверхность основного металла, что можно объяснить увеличением площади соприкосновения основного металла и покрытия. Следует отметить, что на адгезионную прочность хромового покрытия существенное влияние оказывают такие факторы, как «ударный» катодный ток и анодная активация покрываемой поверхности.

Для оценки адгезии используют качественные и количественные методы, иногда прибегают к косвенным сравнительным испытаниям, например методом склерометрии [14]. На практике чаще всего ограничиваются стандартизованными качественными методами определения адгезии (ГОСТ 9.302–86), так как они не требуют изготовления специальных образцов и дорогого испытательного оборудования.

В электролитических покрытиях кроме напряжений, возникающих от внешних нагрузок, существуют и внутренние напряжения, обусловленные искажениями кристаллической решетки. Для хромовых покрытий, особенно толстых (толщина >100 мкм), такая характеристика, как внутренние напряжения, является очень важной, так как от ее величины зависит возможность растрескивания хромового осадка, а значит, и адгезионная прочность покрытия [15].

Наиболее напряженным (критическим) местом является граница раздела «покрытие–основной металл». Существует мнение, что именно на ней локализуется наибольшее количество концентраторов напряжений [16]. Для минимизации внутренних напряжений на границе раздела необходимо обеспечить условия осаждения хромового слоя в виде так называемого эпитаксиального покрытия, т. е. добиться формирования покрытия, имеющего кристаллическую решетку и ориентацию кристаллов, близкую к кристаллической решетке покрываемого металла. В процессе эпитаксиального

роста образующаяся фаза закономерно продолжает кристаллическую решетку подложки [17]. В связи с этим можно предположить, что осаждение покрытий с положительным градиентом микротвердости по толщине позволит снизить внутренние напряжения в пограничном слое в результате нивелирования величин микротвердости контактирующих металлов и станет дополнительным фактором, способствующим повышению прочности сцепления покрытия с основой.

Исходя из вышеизложенного, целью данной работы является получение положительного градиента микротвердости по толщине как способа повышения адгезии толстых (не менее 300 мкм) электролитических хромовых покрытий, что особенно важно при реализации ремонтных технологий восстановления геометрических размеров изношенных деталей.

Работа выполнена в рамках реализации стратегического направления 17. «Комплексная антикоррозионная защита, упрочняющие, износостойкие, защитные и теплозащитные покрытия», комплексная проблема 17.2. «Шликерные, газодинамические и комбинированные покрытия для деталей из углеродистых сталей, в том числе высокопрочных» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [3].

Материалы и методы

В качестве объекта исследования использовали стальные образцы с хромовым покрытием, осажденным из саморегулирующегося электролита хромирования [18, 19].

Градиентное по микротвердости хромовое покрытие получали путем соблюдения отработанной схемы варьирования режимов осаждения (наращивания) хромовых слоев [20].

Прочность сцепления хромового покрытия с подложкой (адгезия) определяли методом изменения температур по ГОСТ 9.302 и методом удара на вертикальном копре «Константа У-2М» [21].

Контроль толщины хромового покрытия проводили замером образцов до и после нанесения покрытия микрометром с ценой деления 1 мкм, а также металлографическим методом с применением микроскопа GX-41 по ГОСТ 9.302.

Микротвердость хромового покрытия измеряли с помощью микротвердомера ПМТ-3М при нагрузках 50; 100 и 200 г по ГОСТ 9450.

Электролитическое травление шлифов производили в 10%-ном растворе щавелевой кислоты. Режим анодного травления: $U=5$ В; $I=0,3$ А, время 20 с, материал катода – нержавеющая сталь [22].

Оценку величины остаточных напряжений I рода (макронапряжений) проводили неразрушающим рентгеновским дифрактометрическим методом с помощью анализатора остаточных напряжений в соответствии с требованиями ММ1.595-17-225-004. Рентгено съемка поверхностных слоев покрытий проведена в монохромном $\text{Cr } K_{\alpha}$ -излучении (глубина проникновения излучения в материал ~15–20 мкм). Расчет величины напряжений выполнен по стандартной методике $\sin^2\psi$ с фиксированным углом ψ_0 , которая используется для анализа плоских поверхностей. При этом величина макронапряжений определяется при фиксированном угле падения рентгеновских лучей и изменяющемся положении счетчика. Остаточные макронапряжения в поверхностном слое каждого из образцов анализировали в одной точке, находящейся в геометрическом центре исследуемой поверхности, параллельно продольной оси образца.

Результаты и обсуждение

Следует отметить, что получение хромовых покрытий с положительным градиентом микротвердости по толщине предполагает осаждение хромовых осадков толщиной не менее 100 мкм. В данной работе авторы исследовали адгезионную прочность толстых градиентных хромовых покрытий (толщина >300 мкм), предназначенных

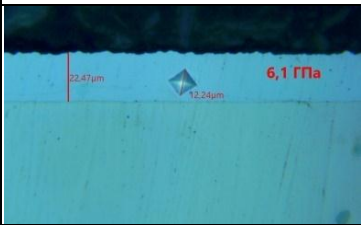
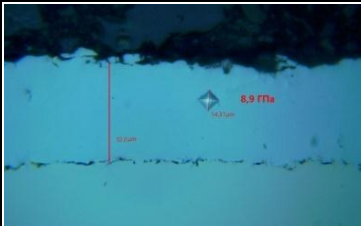
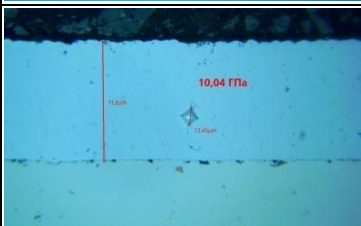
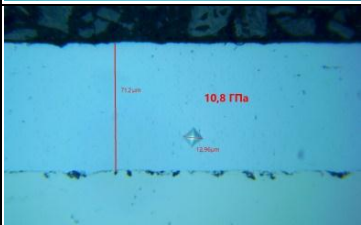
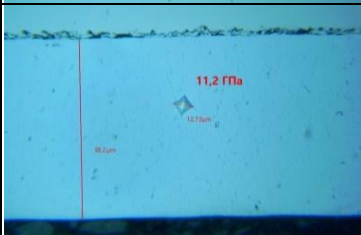
в основном для восстановления геометрических размеров изношенных деталей, т. е. для реализации ремонтных технологий. Положительный градиент микротвердости по толщине покрытия (рассматривается поперечный шлиф) предусматривает получение хромовых покрытий с возрастающей микротвердостью в направлении от границы раздела «основа–покрытие» до внешней границы образца.

Ремонтная технология основывается на принципе послойного (аддитивного) наращивания осадков хрома на подложку [23], поэтому для управления процессом получения градиентного хромового покрытия предварительно исследовали отдельные слои хрома, осажденные при различных режимах электролиза.

Режимы осаждения слоев хрома, технические характеристики хромовых покрытий и результаты металлографического исследования представлены в табл. 1. При измерении микротвердости первого слоя хромового покрытия нагрузка на алмазный наконечник составила 50 г, при оценке микротвердости остальных слоев 100 г.

Таблица 1

Физико-механические свойства слоев хромового покрытия

Условный номер слоя	Режим осаждения		Технические характеристики		Поперечный шлиф (×500)
	температура электролита, °С	плотность тока, А/дм ²	толщина, мкм	микротвердость, ГПа	
1	65–70	35–40	15–25	5,8–6,3	
2	60–65	45–50	50–60	8,2–9,0	
3	60–65	55–60	65–75	9,8–10,2	
4	60–65	65–70	70–75	10,6–10,8	
5	60–65	75–80	95–100	11,0–11,4	

Как видно из данных табл. 1, выбранные режимы осаждения хромовых слоев (температура электролита, плотность тока) обеспечивают получение покрытий различной микротвердости, при этом наблюдается положительный градиент микротвердости при переходе от относительно мягкого («молочного») хрома к твердому износостойкому хрому – от 5,8 до 11,4 ГПа. Суммарная толщина осажденных пяти слоев хрома составила ~315 мкм. Прочность сцепления хромового покрытия на всех образцах соответствует требованию ГОСТ 9.302–86. После испытаний методом изменения температур (ГОСТ 9.302–86, п. 5.10) вздутий и отслаиваний покрытий не наблюдается.

На основании результатов исследования отдельных хромовых слоев определены режимы осаждения градиентного хромового покрытия толщиной >300 мкм. При этом хромирование выполняли на стальных образцах, подвергнутых пескоструйной обработке корундовым песком зернистостью 75–100 мкм, и на образцах без обработки. Режимы осаждения хромового покрытия, последовательное выполнение которых обеспечивает получение градиентных хромовых покрытий, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Режимы осаждения градиентного хромового покрытия толщиной >300 мкм

Режим осаждения градиентного хромового покрытия			Микротвердость, ГПа
плотность тока, А	температура электролита, °С	время осаждения, мин	
Не менее 35	От 65	90	От 5,8 до 9,0
Не менее 50	От 60	90	От 9,0 до 10,8
Не менее 70	От 60	До получения покрытия заданной толщины	От 10,8 и более

Хромирование при повышенной температуре и низкой катодной плотности тока создают условия для кристаллизации на поверхности образца «молочного» хрома с низкими остаточными напряжениями, и поэтому характеризующегося отсутствием микротрещин и пор [16]. Плавный переход от одного режима к другому в соответствии с табл. 2 обеспечивает осаждение толстослойного хромового покрытия с положительным градиентом микротвердости по толщине. Измерения микротвердости проводили на поперечном микрошлифе в направлении от границы раздела «сталь–хромовое покрытие» до внешней границы покрытия («хромовое покрытие–заливочная смола») при нагрузке алмазной пирамиды 200 г. Общий вид градиентного хромового покрытия с отпечатками алмазного наконечника представлен на рис. 1, а.

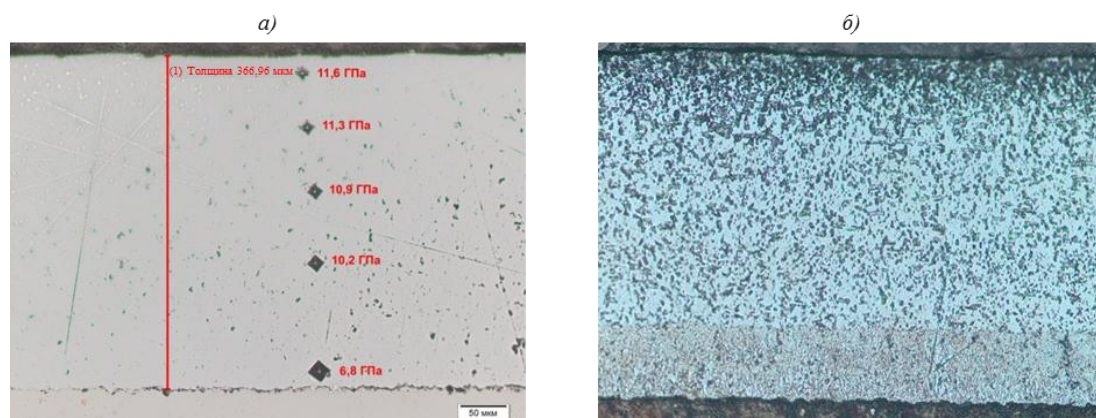


Рис. 1. Градиентное по микротвердости хромовое покрытие:

а – общий вид покрытия на поперечном микрошлифе; б – микроструктура покрытия (травленный шлиф)

Измерения микротвердости проводили в направлении от границы раздела «сталь–покрытие» к внешней границе образца при толщине покрытия 367 мкм. Результаты измерений микротвердости хромового покрытия в пяти точках на поперечном шлифе следующие, ГПа:

1 (граница «сталь–покрытие»)	6,8
2	10,2
3 (ориентировочно – центр покрытия)	10,9
4	11,3
5 (граница «покрытие–заливочная смола»)	11,6
Положительный градиент микротвердости	От 6,8 до 11,6

При электролитическом травлении градиентного хромового покрытия (рис. 1, б) выявляется различие в микроструктуре отличающихся по микротвердости слоев хрома: относительно мягкий слой – до ~9 ГПа; твердые слои с микротвердостью – от 9 до 11,6 ГПа.

Адгезию (прочность сцепления) градиентного хромового покрытия к подложке оценивали – наряду с методом изменения температур по ГОСТ 9.302–86 (качественный метод) – методом удара с применением вертикального копра «Константа У-2М» (количественный метод). Результаты контроля адгезии представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты измерения адгезии градиентного хромового покрытия толщиной >300 мкм

Пескоструйная обработка	Адгезия	
	Метод изменения температур	Энергия удара, Дж
Без обработки	Соответствует ГОСТ 9.302 (п. 5.10)	Выдерживает энергию удара – до 4,9
С обработкой	Соответствует ГОСТ 9.302 (п. 5.10)	Выдерживает энергию удара – до 9,8

Как видно из данных табл. 3, адгезионная прочность градиентного хромового покрытия, измеренная методом нагрева, соответствует требованию ГОСТ 9.302–86 (отсутствие сколов, отслоений) и не зависит от того, подвергалась исходная поверхность образца пескоструйной обработке или данная операция не выполнялась.

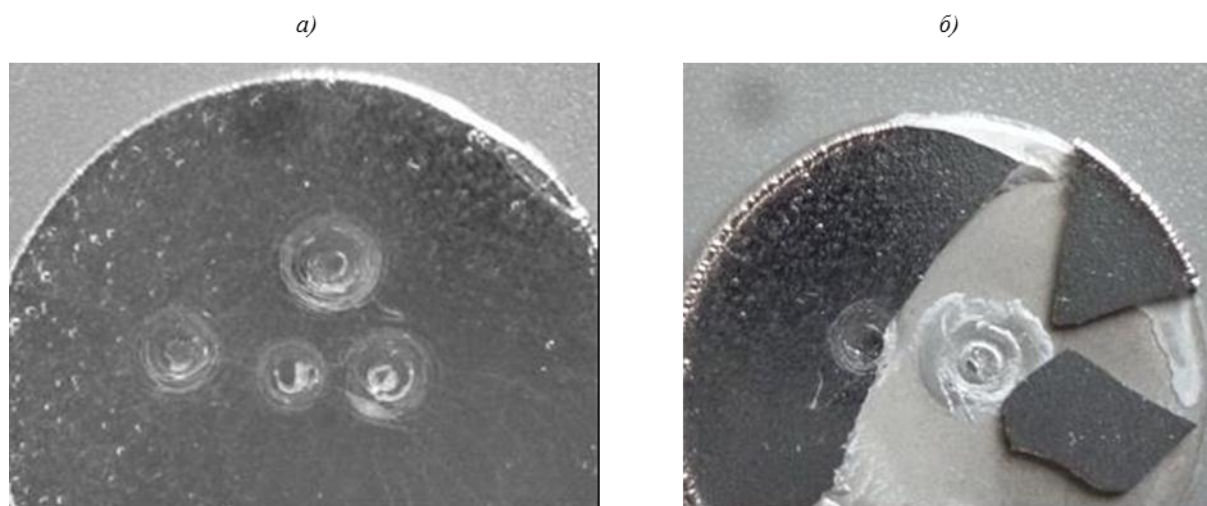


Рис. 2. Результаты испытаний адгезии хромового покрытия толщиной 370 мкм при свободном падении груза массой 1000,0±1,0 г с высоты 1000±2 мм на поверхность образца с хромовым покрытием с предварительной пескоструйной обработкой (а) и без обработки (б)

Более жесткое испытание методом удара показало, что толстослойное градиентное хромовое покрытие, осажденное на опескоструенную поверхность образца, выдерживает энергию удара не менее 9,8 Дж (рис. 2, а), тогда как хромовое покрытие на образце, не прошедшем пескоструйную обработку, – до 4,9 Дж (рис. 2, б). Метод испытания заключается в визуальной оценке состояния поверхности покрытия после удара бойком, на который свободно падает груз массой $1000,0 \pm 1,0$ г с высоты 500 ± 2 мм и 1000 ± 2 мм. Боек передает энергию удара образцу с покрытием, лежащему на наковальне. После удара покрытие осматривали на наличие механических повреждений (трещины, отслаивания).

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что для обеспечения высокой адгезионной прочности градиентного хромового покрытия к стальной подложке необходимо проведение пескоструйной обработки исходной поверхности образцов перед хромированием. Можно утверждать, что при этом пластичные «молочные» осадки хрома на границе с основным металлом подвергаются минимальной деформации и в итоге хромовое покрытие не отслаивается от подложки. Известно, что «молочный» хром имеет преимущественно гексагональную структуру, которая постепенно переходит в устойчивую кубическую форму с небольшим уменьшением объема (усадка хрома), сопровождающегося появлением растягивающих напряжений, не вызывающих образование сетки трещин. Для «молочного» хромового покрытия, осажденного из саморегулирующегося электролита, характерно формирование осадка с низкими значениями растягивающих напряжений при достижении толщины слоя 4–5 мкм [24].

Авторы данной работы провели измерения величины остаточных макронапряжений в хромовых покрытиях. Макронапряжения (напряжения I рода) вызваны упругими искажениями кристаллической решетки, которые уравниваются в объеме всего изделия либо значительной его части. Поскольку имеет место ограничение по глубине проникновения рентгеновского излучения в металл, методика рентгенодифрактометрического контроля напряжений не позволяет оценить интегральную величину напряжений в толстых (толщина >100 мкм) осадках. Исходя из этого, остаточные напряжения определяли в отдельных слоях хромового покрытия, отличающихся по микротвердости (табл. 4).

Таблица 4

Остаточные напряжения в хромовом покрытии

Вид хромового покрытия	Микротвердость, ГПа	Толщина покрытия, мкм	Величина остаточных напряжений, МПа
«Молочный» хром	7,5–8,0	15–20	$+(7 \pm 47)$
Твердый хром	10,0–10,5	30–35	$-(290 \pm 67)$
	10,7–11,2	30–35	$-(300 \pm 54)$

Полученные результаты согласуются с теорией самопроизвольных структурных переходов в процессе кристаллизации хрома, сопровождающихся сменой растягивающих напряжений (знак «+») на сжимающие (знак «-») напряжения. Как видно из данных табл. 4, в «молочном» хроме возникают низкие растягивающие напряжения, что и приводит к отсутствию растрескивания в пограничном слое. В итоге комбинация мало-напряженного «молочного» хрома и твердых хромовых слоев обеспечивает высокую адгезионную прочность градиентного по микротвердости хромового покрытия.

Заключения

Качественным и количественным методами контроля адгезии установлено, что электролитические хромовые покрытия с положительным градиентом микротвердости по толщине обладают высокой адгезионной прочностью к стальной подложке.

Высокая прочность сцепления градиентного хромового покрытия обусловлена кристаллизацией на поверхности раздела «основа–покрытие» осадка хрома с низкими растягивающими напряжениями.

Осаждение градиентных хромовых покрытий толщиной >300 мкм можно рекомендовать для восстановления геометрических размеров изношенных стальных деталей (ремонтная технология).

ЛИТЕРАТУРА

1. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия–Буран» / под ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука и жизнь, 2013. 128 с.
2. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. информ. материалов. 3-е изд. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
3. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
4. Салахова Р.К., Тихообразов А.Б. Физико-химические свойства оксалатно-сульфатного электролита хромирования, содержащего наноразмерные частицы оксидов металлов // Авиационные материалы и технологии. 2016. №4 (45). С. 31–39. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-31-39.
5. Губаревич Г.П., Савченко А.В., Фомичев В.Т. Оптимизация технологических параметров процесса хромирования из саморегулирующегося электролита с комплексной органической добавкой // ВолгГАСУ: Интернет-вестник. 2015. Вып. 4 (40). С. 1–5. URL: <http://www.vestnik.vgasu.ru> (дата обращения: 09.02.2018).
6. Губин А.Ф., Ильин В.И., Колесников В.А. Разработка комплекса специальных мероприятий по повышению химической безопасности гальванического производства // Химическая и биологическая безопасность. 2015. №1–2. С. 83–86.
7. Виноградов С.С., Никифоров А.А., Балахонов С.В. Замена кадмия. Этап 1. Повышение защитной способности цинковых покрытий: термоиммерсионное и модифицированное покрытия // Авиационные материалы и технологии. 2015. №4 (37). С. 53–60. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-53-60.
8. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус, 1998. Вып. 3. 298 с.
9. Лисицын В.Е., Абдулина В.С., Караваев А.В. и др. Критерий экологичности электролитического процесса хромирования // Вестник ТГУ. 1999. Т. 4. Вып. 2. С. 240–241.
10. Ильин В.И., Губин А.Ф., Колесников В.А. Минимизация образования опасных химических жидких отходов в гальванотехнике (обзор) // Химия. Химическая технология. 2011. №1. С. 29–42.
11. Молчанов В.Ф. Эффективность и качество хромирования деталей. Киев: Техника, 1979. 228 с.
12. Ковенский И.М., Поветкин В.В. Металловедение покрытий. М.: Интернет Инжиниринг, 1999. 296 с.
13. Глянцев Н.И., Котов В.В., Стекольников Ю.А. Влияние хромирования на физико-механические свойства металлов // Химия и химическая технология. 2006. Т. 49. Вып. 9. С. 74–78.
14. Семенычев В.В., Салахова Р.К. Оценка адгезии никель-кобальтового покрытия к стекло- и углепластику методом царапания // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №7 (43). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.02.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-7-6-6.
15. Pfeiffer W., Koplín C., Reischer E., Wenzel J. Residual Stresses and Strength of Hard Chromium Coatings // Materials Science Forum. 2011. Vol. 681. P. 133–138. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.681.133.

16. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н. Электролитическое хромирование. М.: Глобус, 2007. 191 с.
17. Труханов Е.М., Колесников А.В., Лошкарев И.Д. Дальнодействующие напряжения в эпитаксиальной пленке, созданные дислокациями несоответствия // Материалы электронной техники. 2014. №1 (65). С. 24–31.
18. Электролит для хромирования сталей, медных и титановых сплавов: пат. 2187587 Рос. Федерация; заявл. 09.01.01; опубл. 20.08.02, Бюл. №23.
19. Тюриков Е.В., Тихообразов А.Б., Салахова Р.К. Исследование свойств разбавленного саморегулирующегося электролита хромирования, содержащего наноразмерные частицы оксида алюминия // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №6. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.02.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-6-6-6.
20. Способ нанесения электролитических покрытий на основе хрома: пат. 2457288 Рос. Федерация; заявл. 31.05.11; опубл. 27.07.12, Бюл. №21.
21. Шлугер М.А., Ток Л.Д. Гальванические покрытия в машиностроении. М.: Машиностроение, 1985. Т. 2. 248 с.
22. Беккерт М., Клемм Х. Способы металлографического травления: справочник. М.: Металлургия, 1988. 398 с.
23. Моргунов Ю.А., Саушкин Б.П. Аддитивные технологии для авиакосмической техники // Аддитивные технологии. 2016. №1. С. 30–38.
24. Богорад Л.Я. Хромирование. Л.: Машиностроение, 1984. 96 с.