

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА «ТРЕХВАЛЕНТНОГО» ХРОМИРОВАНИЯ КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ НА ЕЁ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

©2011 Р. К. Салахова, В. В. Семенычев, В. А. Ильин

Ульяновский научно-технологический центр, филиал федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский институт авиационных материалов»

Представлены результаты испытаний образцов с «трёхвалентными» и стандартными хромовыми покрытиями на кратковременную прочность и малоцикловую усталость, а также результаты фрактографических исследований хромированных образцов. Методом вакуумной экстракции определено содержание водорода в покрытии Cr(III).

«Трёхвалентное» хромирование, наноразмерные частицы, предел прочности, наводороживание, малоцикловая усталость, фрактографические исследования.

Авиастроение является одной из наиболее наукоёмких отраслей машиностроения. Особые требования к надёжности авиационных конструкций привели к созданию исключительных по свойствам материалов и к разработке прогрессивных технологий, учитывающих особые условия эксплуатации авиационной и космической техники.

Повышение надёжности и ресурса деталей для изделий авиационной техники – сложная и актуальная задача. Среди разнообразных методов решения этой задачи особое место занимает осаждение износостойких электролитических покрытий. Повсеместное применение хромового покрытия в ответственных деталях гидро- и пневмоагрегатов, работающих при повышенных давлениях рабочих гидросмесей и в узлах трения-скольжения, обеспечивает повышение сроков эксплуатации деталей современной авиатехники [1]. Вместе с тем известно, что традиционное хромирование на основе шестивалентного хрома относится к высокотоксичному производству, поэтому ФГУП ВИАМ наряду с совершенствованием существующей технологии кластерного хромирования ведёт интенсивные поиски альтернативных экологически безопасных технологий. К настоящему времени в институте разработана технология «трёхвалентного» хромирования, обеспечивающая снижение класса экологической опасности процесса с 1-го на 2-й, и проведены исследования влияния хромирования в трёхвалентных электролитах на прочностные

и усталостные характеристики покрываемого материала.

Для осаждения «трёхвалентного» хромового покрытия в качестве базового электролита использовали оксалатно-сульфатный электролит с добавками наноразмерных частиц оксидов металлов Al_2O_3 или ZrO_2 (средний диаметр 40 нм, удельная поверхность до $40 \text{ м}^2/\text{г}$) и солей легирующих элементов (Mo, V), так называемый кластерный электролит на основе Cr(III). Электролиз вели без разделения анодного и катодного пространства с использованием платинированных титановых анодов.

Для проведения сравнительных испытаний также были покрыты образцы в стандартном электролите на основе хромовой кислоты. Покрытия Cr(III) и Cr(VI) толщиной 45-50 мкм осаждали на образцы из стали 30ХГСА.

При электроосаждении металлов происходит наводороживание осадка и основного металла, что снижает их механические свойства [2]. Наводороживание основы оценивали косвенным методом путём сравнения механических характеристик стали 30ХГСА до и после осаждения хромовых покрытий. Механические свойства (прочность, пластичность) образцов с различными видами хромового покрытия исследовали методом статического растяжения при температуре 20°C (испытания на кратковременную прочность). Показатели прочности (предел прочности – σ_b , предел текучести – σ_{02} , МПа) и показатели пластичности (относительное

удлинение – δ , относительное сужение – ψ , %) при различной длительности обезводороживания представлены в табл. 1. Обезводороживающий отпуск образцов после осаждения хромового покрытия проводили при температуре 230°C в течение 6; 12; 24 часов.

Анализ данных таблицы свидетельствует о том, что процесс хромирования как в стандартном электролите, так и в электролитах на основе трёхвалентных соединений хрома, практически не изменяет прочностные характеристики стали 30ХГСА: предел текучести (σ_{02}) снижается с 1170 до 1155 МПа, а временное сопротивление разрыву (σ_B) с 1270 до 1255 МПа, что составляет менее 2 %. Что касается величин относительного удлинения и относительного сужения поперечного сечения, то сравнительный анализ этих характе-

ристик показывает, что после осаждения хромового покрытия пластичность материала 30ХГСА незначительно уменьшается. При этом видно, что относительное сужение поперечного сечения снижается в меньшей степени, чем относительное удлинение: с 56 до 49 % – для стандартного хромового покрытия и с 56 до 53 % – для «трёхвалентного» хромового покрытия, а относительное удлинение с 13 до 11 % независимо от вида хромового покрытия. Следует также подчеркнуть, что длительность обезводороживания образцов после осаждения хромовых покрытий и легирование «трёхвалентных» хромовых покрытий молибденом и ванадием не оказывает влияния на механические свойства стали 30ХГСА.

Таблица 1. Результаты испытаний образцов на кратковременную прочность

Вид хромового покрытия	Время обезводороживания, ч	Предел текучести σ_{02} , МПа	Предел прочности σ_B , МПа	Относительное удлинение δ , %	Относительное сужение ψ , %
Без покрытия	-	1170	1270	13,0	56,0
Стандартное покрытие Cr (VI)	6	1160	1260	11,0	50,0
	12	1155	1260	11,0	49,0
	24	1150	1260	10,0	51,0
Кластерное покрытие Cr (III)	6	1150	1250	10,0	55,0
	12	1150	1250	12,0	54,0
	24	1160	1260	11,0	54,0
Кластерное покрытие Cr(III) + Mo + V	6	1150	1250	11,0	55,0
	12	1160	1260	12,0	53,0
	24	1160	1260	10,0	53,0

Как было отмечено выше, в процессе электроосаждения происходит наводороживание не только основы, но и покрытия. Водород, включающийся в электролитические осадки, в значительной степени определяет их физико-механические свойства, такие как уровень внутренних напряжений, степень пластичности осадка и триботехнические характеристики. Водород в «трёхвалентных» покрытиях определяли методом вакуумной экстракции при температуре 400°C и остаточном давлении $6,65 \cdot 10^{-4}$ Па. С целью ис-

ключения наводороживания основы хромовое покрытие осаждали на медную ленту, так как в медь водород не диффундирует [3]. Результаты по исследованию содержания водорода в покрытиях Cr(III) в зависимости от состава оксалатно-сульфатного электролита и катодной плотности тока представлены в табл. 2.

Необходимо подчеркнуть, что методом вакуумной экстракции при 400°C определяется только диффузионно-подвижный водород, адсорбирующийся в объёме осадка и

вызывающий первичное наводороживание. Прочно связанный водород (вторичное наводороживание), находящийся в покрытии в виде водородсодержащих соединений типа гидридов хрома, не может быть определён этим методом, так как разорвать энергию связи Cr–H (314 кДж/моль) данным способом невозможно [4]. Из данных табл. 2 видно, что увеличение плотности тока практически не влияет на содержание водорода в покрытиях. Следовательно, водород, выделяющийся на катоде при совместном разряде ионов хрома и ионов водорода, участвует в основном в процессе вторичного наводороживания, т.е. является прочно связанным.

Как показали исследования, проведение обезводороживания после осаждения покры-

тия снижает содержание водорода в осадках Cr(III) на 25-30 %, что является результатом десорбции подвижного водорода из слоёв осаждённого осадка. Введение в оксалатно-сульфатный электролит хромирования наноразмерных частиц ZrO₂ приводит к некоторому снижению содержания водорода в покрытии, что, вероятнее всего, связано с изменением кинетики восстановления водорода на катоде (водород выделяется с большим перенапряжением). Напротив, при добавлении в электролит соединений Mo и V наблюдается некоторое увеличение количества водорода в «трёхвалентном» хромовом покрытии, при этом зависимости содержания H₂ в покрытии от концентрации молибдата натрия в электролите не замечено.

Таблица 2. Содержание водорода в покрытиях Cr(III)

№ Обр.	Содержание добавок в электролите на основе Cr (III)			Обезводороживание (230 °С, 3 часа)	Катодная плотность тока, А/дм ²	Содержание водорода H ₂ , см ³ /г
	ZrO ₂ , г/л	Молибдат натрия, г/л	Ванадат натрия, г/л			
1	-	-	-	-	30	16,7
2	-	-	-	-	40	19,3
3	-	-	-	-	50	22,2
4	-	-	-	+	40	12,6
5	7,5	-	-	-	30	15,7
6	7,5	-	-	-	40	15,8
7	7,5	-	-	-	50	19,3
8	7,5	-	-	+	40	12,3
9	7,5	5,0	2	-	40	20,0
10	7,5	7,5	2	-	40	22,0
11	7,5	10,0	2	-	40	21,3
12	7,5	7,5	2	+	40	15,1

Факт повышения содержания водорода при легировании хромового покрытия молибденом и ванадием можно объяснить тем, что в данном случае вышеуказанным методом определяется не только «первичный» водород, а, по-видимому, и часть «вторичного» водорода. Энергия связи водорода в гидридах молибдена ниже энергии связи Cr – H и поэтому появляется возможность её разрыва в условиях вакуумной экстракции, что приводит к десорбции дополнительной порции водорода.

Хромирование относится к гальваническому процессу, который наиболее сильно снижает усталостную прочность деталей. В

зависимости от режимов хромирования и отпуска, а также условий испытания выносливость деталей может снижаться от 30 до 70 % по сравнению с их выносливостью без покрытий [5]. Уменьшение долговечности хромированных деталей является результатом остаточных растягивающих напряжений, возникающих в слое электролитического хрома [6].

Сравнительные испытания на малоцикловую усталость (МЦУ) образцов без покрытия (сталь 30ХГСА) и образцов с хромовыми покрытиями на основе соединений Cr(III) и Cr(VI) проводили при максималь-

ном напряжении $\sigma_{\max} = 785$ МПа, коэффициенте асимметрии $R = 0,1$, частоте $\nu = 10$ Гц. Все образцы после осаждения хромового покрытия подвергали обезводороживанию при температуре 230°C в течение 6 часов. Образцы без покрытия после 250000 циклов нагружения сняты без разрушения, что характерно для данной марки стали при вышеуказанных условиях испытаний.


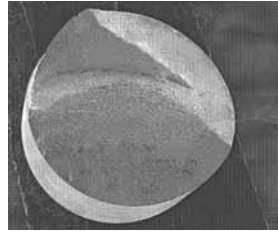
Результаты испытаний на МЦУ образцов с хромовыми покрытиями представлены в табл. 3.

Как видно из данных таблицы, долговечность образцов с покрытием Cr(III), осаждённым в электролите с добавками наночастицами ZrO_2 и солями молибдена и ванадия

легирующих элементов (Mo, V), сопоставима с долговечностью образцов, хромированных в стандартном электролите. Результаты фрактографических исследований, проведённых методом сканирующей электронной микроскопии на оборудовании фирмы «JEOL», показали, что характер разрушения образцов с покрытиями Cr(III) и Cr(VI) имеет существенное различие, обусловленное их структурными особенностями.

Для покрытий Cr(VI) характерно многоочаговое веерообразное разрушение по всему периметру образца с формированием мелких плато. На рис. 1 представлена очаговая зона излома образца со стандартным хромовым покрытием.

Таблица 3. Малоцикловая усталость образцов после хромирования

Вид хромового покрытия	Количество циклов до разрушения	Общий вид изломов, x10
Стандартное покрытие Cr(VI)	48600	
Покрытие Cr(III), полученное в электролите с наночастицами ZrO_2 и солями молибдена и ванадия	48200	

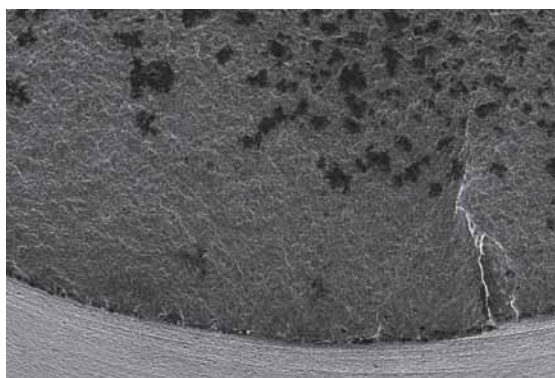


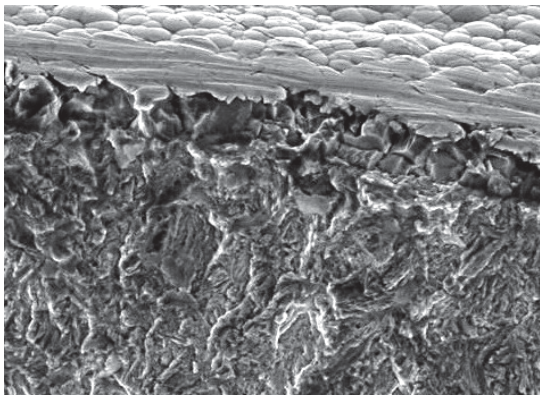
Рис.1. Макростроение излома образца с покрытием Cr(VI), x50

Зарождение усталостных трещин начинается на границе раздела «покрытие-металл» и их развитие происходит в направ-

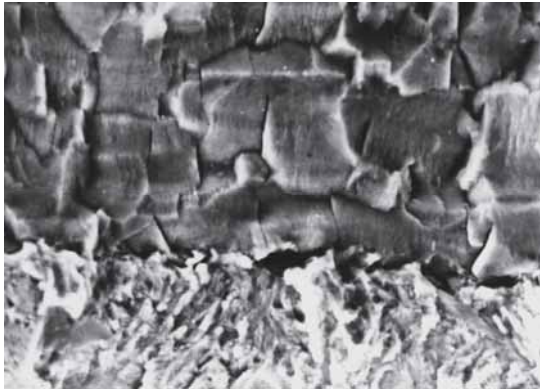
лении основного металла. Очаги усталостного разрушения показаны на рис. 2.

На поверхности стандартного хромового покрытия обнаружена сетка микротрещин, которая при нагружении образцов приводит к хрупкому межзёрённому разрушению покрытия (рис. 3, 4).

Фрактографический анализ изломов разрушенных образцов с «трёхвалентным» хромовым покрытием показал, что на поверхности этих изломов в отличие от изломов образцов с покрытием Cr(VI) наблюдается один очаг усталостной трещины, зарождение которой начинается также на границе раздела «покрытие-подложка» (рис. 5, 6).



a



б

Рис.2. Развитие усталостных трещин на образцах со стандартным хромовым покрытием: а – x 1000; б – x 2500

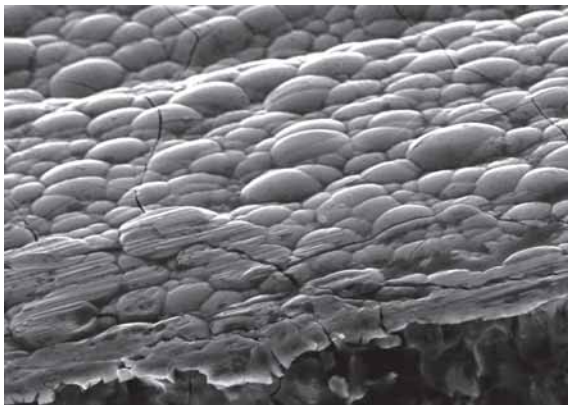


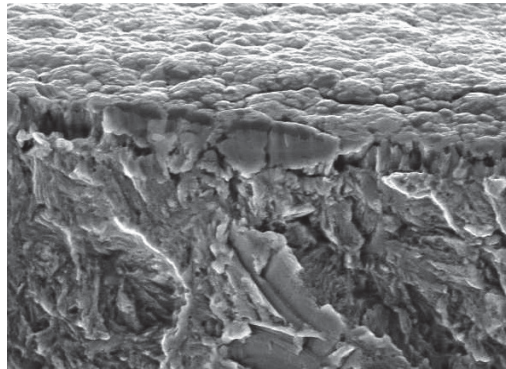
Рис.3. Трещины в стандартном хромовом покрытии, x1000



Рис.4. Межзёрное разрушение стандартного хромового покрытия, x2000

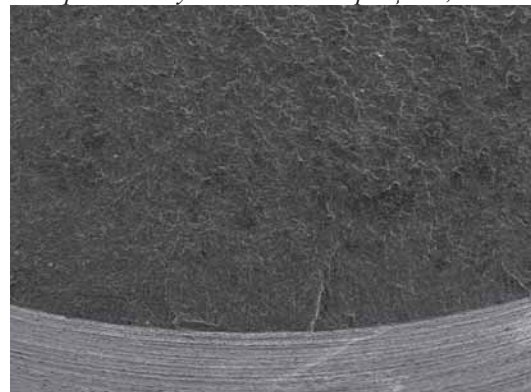


a

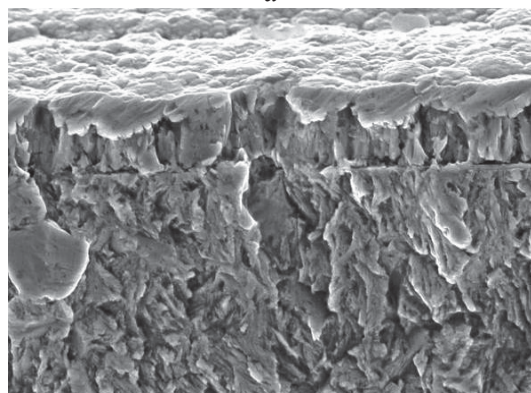


б

Рис.5. Изломы образцов с кластерным «трёхвалентным» покрытием: а – макростроение излома, x50; б – развитие усталостной трещины, x1000



a



б

Рис. 6. Изломы образцов с кластерным «трёхвалентным» покрытием, легированным молибденом и ванадием: а – макростроение излома, x50; б – развитие усталостной трещины, x1000

Как видно из фотографий, легирование «трёхвалентного» хромового покрытия молибденом и ванадием не изменяет характер разрушения образцов, а, как отмечалось выше, снимает остаточные внутренние напряжения в покрытии, что исключает его растрескивание. Межзёрного разрушения «трёхвалентных» покрытий не обнаружено, что объясняется аморфным строением осадков хрома (III).

Таким образом, результаты испытаний на кратковременную прочность свидетельствуют о том, что процесс хромирования в электролитах, содержащих трёхвалентные соли хрома, добавки наноразмерных частиц оксида циркония и соединения легирующих элементов молибдена и ванадия, не вызывает водородного охрупчивания стали 30ХГСА. Методом вакуумной экстракции установлено, что проведение обезводоряющего отпуска после осаждения покрытия снижает содержание водорода в осадках Cr(III) на 25...30 %, что является результатом десорбции подвижного водорода из слоёв осажденного осадка. Испытания на малоцикловую усталость показали, что долговечность образцов с покрытием Cr(III), осаждённым в оксалатно-сульфатном электролите с наночастицами оксида циркония и легированного молибденом и ванадием, не уступает долговечности образцов со стандартным хромовым покрытием.

Библиографический список

1. Михайлов, А.А. Обработка деталей с гальваническими покрытиями [Текст] / А.А. Михайлов - М.: Машиностроение, 1981. - С.3-5.
2. О механизме электрохимического наводороживания металлов и сплавов [Текст] / Ю.Н. Шалимов, Е.Л. Харченко, Ю.В. Литвинов Ю.В. [и др.] // Водородная энергетика и транспорт. Конструкционные материалы, 2007. - С. 91-97.
3. Содержание водорода в хромовых и многослойных покрытиях никель-хром, осаждаемых периодическим током [Текст] / А.А. Едигарян, Е.Н. Лубнин, Б.Ф. Ляхов [и др.] // Защита металлов, 2003. -Т. 39. -№ 5. - С. 453-459.
4. Спиридонов, Б.А. Водород в гальваническом хроме и сплаве хром-кобальт [Текст] / Б.А. Спиридонов, А.А. Гуляев // Второй международный симпозиум «Безопасность и экономика водородного транспорта», IFS-SENT-2003. - С.81-82.
5. Молчанов, В.Ф. Восстановление и упрочнение деталей автомобилей хромированием [Текст] / В.Ф. Молчанов - М.: Транспорт, 1981. - 174 с.
6. Ковенский, И.М. Металловедение покрытий [Текст] / И.М. Ковенский, В.В. Поветкин - М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. - С. 44-53.

EFFECT OF "TRIVALENT" CHROME PLATING STRUCTURAL STEEL ON ITS PERFORMANCE

©2011 R. K. Salakhova, V. V. Semionychyev, V. A. Ilyin

Ulianovsk science & technology center branch of the federal state unitary enterprise
«All-russian institute of aviation materials»

Results of tests on short-term strength and low-cycle fatigue specimens with "trivalent" and standard chrome, the results of fractographic researches chrome samples are represented. By vacuum extraction determined content of the hydrogen in the Cr(III) coating.

«Trivalent» chrome plating, nanoparticles, hydrogenation, low-cycle fatigue, fractographic researches.

Информация об авторах

Салахова Розалия Кабировна, начальник сектора Ульяновского научно-технологического центра филиала федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский институт авиационных материалов. Тел.: (8422) 52-04-98; (906) 394-90-32. E-mail: lab2viam@mail.ru. Область научных интересов: физическая химия, материаловедение, авиастроение.

Семёнычев Валентин Владимирович, кандидат технических наук, начальник лаборатории Ульяновского научно-технологического центра филиала федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский институт авиационных материалов. Тел.: (8422) 52-04-98; (903) 339-17-52. E-mail: lab2viam@mail.ru. Область научных интересов: технологии осаждения защитных и функциональных покрытий.

Ильин Вячеслав Александрович, кандидат технических наук, начальник Ульяновского научно-технологического центра филиала федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский институт авиационных материалов. Тел.: (8422) 52-45-22. E-mail: viam@mv.ru. Область научных интересов: технологии осаждения пиролитических покрытий.

Salakhova Rozalia Kabirovna, chief of sector of Ulianovsk science & technology center branch of the federal state unitary enterprise «All-russian institute of aviation materials». Phone: (8422) 52-04-98; (906) 394-90-32. E-mail: lab2viam@mail.ru. Area of research: physical chemistry, materials, aircraft construction.

Semyonichev Valentin Vladimirovich, Candidate of Technical Sciences, chief of laboratory of Ulianovsk science & technology center branch of the federal state unitary enterprise «All-russian institute of aviation materials». Phone: (8422) 52-04-98; (903) 339-17-52. E-mail: lab2viam@mail.ru. Area of research: technology deposition of protective and functional coatings.

Ilyin Viacheslav Alexandrovich, Candidate of Technical Sciences, chief of the center of Ulianovsk science & technology center branch of the federal state unitary enterprise «All-russian institute of aviation materials». Phone: (8422) 52-45-22. E-mail: viam@mv.ru. Area of research: technology pyrolytic deposition of coatings.