

УДК 621.357.7

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s3-42-46

*Р.К. Салахова<sup>1</sup>, В.В. Семенычев<sup>1</sup>, Е.В. Тюриков<sup>1</sup>, А.Б. Тихообразов<sup>1</sup>***ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННИХ (ОСТАТОЧНЫХ) НАПРЯЖЕНИЙ  
В КОМПОЗИЦИОННО-КЛАСТЕРНЫХ ХРОМОВЫХ И НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЯХ**

*Проведена оценка внутренних (остаточных) напряжений в композиционно-кластерных гальванических покрытиях (ККГП) на основе никеля и хрома (III) и в их стандартных аналогах. Определены значения остаточных напряжений в хромовых и никелевых покрытиях в зависимости от их толщины.*

**Ключевые слова:** композиционно-кластерные гальванические покрытия, внутренние (остаточные) напряжения, напряжения сжатия, напряжения растяжения.

*The evaluation of internal (residual) stresses in the composite-cluster galvanic coatings (CCGA) based on nickel and chromium (III) and their standard analogues is hereby performed. The values of residual stresses in chromium and nickel coatings depending on their thickness are determined.*

**Keywords:** composite-cluster galvanic coatings, internal (residual) stresses, the compressive stress, tensile stress.

<sup>1</sup>Ульяновский научно-технологический центр

[Ulyanovsk scientific and technological center] E-mail:unteviam@viam.ru.

**Введение**

В процессе электроосаждения покрытий в растущих металлических отложениях возникают внутренние напряжения (ВН):

– первого рода – макронапряжения, уравниваемые в областях, соизмеримых с размерами детали;

– второго рода – кристаллические, уравниваемые в объемах порядка величины зерна кристалла;

– третьего рода – уравниваемые в объемах, имеющих размер порядка элементарной кристаллической ячейки [1].

Наибольшее влияние на физико-механические свойства, прочность сцепления покрытия с основным металлом оказывают напряжения первого рода, исследования которых представлены в данной работе. Известно, что остаточные внутренние напряжения в гальванических покрытиях в основном зависят от искажений кристаллической решетки и зерен (кристаллитов), фазовых превращений, а также от различного рода включений в отложения осадка [2]. Последний фактор в данном случае является определяющим, так как объектом исследований являются композиционные покрытия [3], содержащие в качестве частиц второй фазы микрочастицы оксида алюминия и дисульфида молибдена дисперсностью 3–10 мкм. Разработка новых материалов и защитных покрытий требует проведения глубоких системных исследований структурных и фазовых составляющих, тонкой структуры межфазных и межзеренных границ, изучения механизмов деформации матричной и упрочняющей фаз в условиях, приближенных к эксплуатационным [4, 5]. Как отмечают авторы публикации [6], нарушение структуры матрицы, вызываемое диспергированием в ней

частиц посторонних веществ, может привести к росту или снижению внутренних напряжений.

В научно-технической литературе накоплен значительный опыт по анализу внутренних напряжений, возникающих в широко используемых в гальванотехнике никелевых и хромовых покрытиях [7]. В монографии [8] детально описан механизм образования ВН в хромовых отложениях, связанный с фазовыми превращениями в кристаллической решетке. Автором работы [9] установлено, что внутренние напряжения в хромовых покрытиях, осажденных в саморегулирующемся электролите с добавками нанопорошка оксида алюминия, несколько ниже, чем в стандартных хромовых покрытиях. В работах [10–12] наряду с исследованиями физико-механических свойств кластерных хромовых покрытий, полученных в электролитах на основе солей трехвалентного хрома, проведена оценка микроструктурности и трещиноватости покрытий Cr (III) при снятии остаточных внутренних напряжений. В публикации [13] автором изучена зависимость внутренних (остаточных) напряжений в «трехвалентных» хромовых покрытиях от толщины покрытий и исследовано влияние легирования покрытия Mo и V на их (напряжений) величину. Установлено, что введение солей легирующих элементов в электролит хромирования снижает внутренние (остаточные) напряжения в отложениях в 7–10 раз.

В работах [14, 15] показаны результаты исследований свойств никелевых покрытий, полученных из сульфатных электролитов никелирования, содержащих наночастицы оксидов металлов, карбидов неметаллов и микрочастицы фторопласта.

В многочисленных статьях, посвященных исследованию свойств и структуры никелевых покрытий, показано, что они являются малонапряженными по сравнению с хромовыми, и остаточ-

ные напряжения в них могут менять знак в зависимости от условий никелирования [16, 17].

Существует единое мнение, что электроосаждение покрытий с использованием импульсного и реверсивного тока снижает величину ВН в покрытиях [18].

Что касается композиционных покрытий на основе никеля и хрома, то данный вопрос исследован недостаточно, имеющиеся данные ограничены и противоречивы. В работе [19] изучена структура и морфология хромовых покрытий, модифицированных наноалмазными упрочняющими частицами, и установлено, что с увеличением числа внедренных частиц в покрытие возрастают внутренние напряжения, приводящие к растрескиванию композиционных покрытий.

Целью данной работы являются оценка величины внутренних остаточных напряжений в композиционных гальванических покрытиях на основе никель-кобальтового сплава и хрома (III), формируемых в электролитах-суспензиях с добавками нано- и микроразмерных частиц; определение знака напряжений (напряжения сжатия или растяжения); исследование зависимости внутренних напряжений композиционно-кластерных гальванических покрытий (ККГП) от толщины покрытий в сравнении со стандартными аналогами.

#### Материалы и методы

Внутренние (остаточные) напряжения измеряли методом деформации гибкого катода в процессе осаждения хромовых и никелевых покрытий [20]. Схема установки для оценки внутренних напряжений данным методом представлена на рис. 1.

Сущность метода заключается в измерении отклонения свободного конца катода от первоначального положения в процессе электролиза. В качестве катода использовали оттоженную медную ленту толщиной 0,1 мм, верхний конец которой жестко закрепляли зажимом, а сторону, противоположную аноду, изолировали лаком

КЧ-7101. Величину остаточных напряжений в хромовых и никелевых покрытиях в зависимости от продолжительности электролиза (толщины осаждаемого покрытия) вычисляли по формуле:

$$\sigma = 1/3 E h^2 y / h_1 l^2,$$

где  $E$  – модуль упругости материала катодной пластины, МПа;  $h$  – толщина основы, мм;  $h_1$  – толщина покрытия, мм;  $y$  – отклонение конца катода, мм;  $l$  – длина участка катода с покрытием, мм.

Знак напряжений определяли по направлению деформации катода. Если пластина с покрытием изгибается в сторону анода, то в покрытии возникают положительные напряжения (напряжения растяжения), если в обратную сторону, то в покрытии образуются отрицательные напряжения (напряжения сжатия).

Композиционно-кластерные хромовые покрытия осаждали в оксалатно-сульфатном электролите-суспензии, содержащем наноразмерные частицы оксида циркония и композицию микрочастиц  $Al_2O_3 + MoS_2$  дисперсностью 3–10 мкм. Режим осаждения: плотность тока 30–50 А/дм<sup>2</sup>, температура электролита 30–50°C, pH=1,2–1,8.

Стандартные хромовые покрытия осаждали в универсальном электролите согласно ГОСТ 9.305–84.

#### Результаты и обсуждение

Результаты измерений остаточных напряжений в стандартных и композиционных хромовых покрытиях толщиной до 40 мкм представлены в табл. 1.

Из данных, представленных на рис. 2, видно, что характер зависимости остаточных напряжений от толщины осаждаемых «трехвалентных» хромовых покрытий совпадает с ходом кривой зависимости для остаточных напряжений в стандартных покрытиях. При этом для покрытий в диапазоне толщин 1–5 мкм наблюдается резкое повышение напряжений с максимумом в области значений 5 мкм, а при дальнейшем росте толщ-

Таблица 1

Остаточные напряжения в хромовых покрытиях

Вид хромового покрытия	Толщина покрытия, мкм	Остаточные напряжения, МПа
Стандартное	3	410
	5	440
	10	380
	15	320
	20	250
	25	210
	30	180
	40	175
Композиционно-кластерное гальваническое покрытие (ККГП) на основе Cr (III)	3	290
	5	380
	10	350
	15	290
	20	220
	25	170
	30	150
	40	130

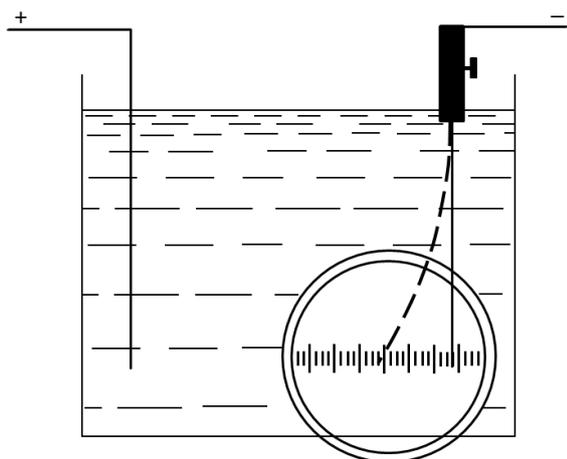


Рис. 1. Схема установки для определения внутренних напряжений методом деформации гибкого катода

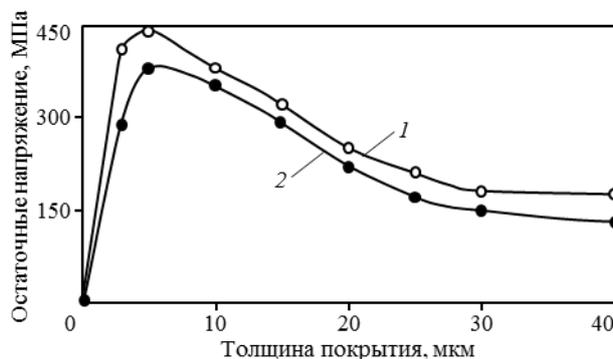


Рис. 2. Зависимость величины внутренних напряжений от толщины стандартных хромовых покрытий (1) и композиционно-кластерного гальванического покрытия (ККГП) на основе «трехвалентного» хрома (2)

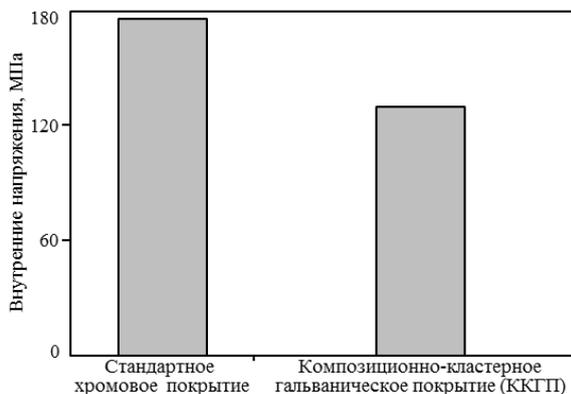


Рис. 3. Остаточные напряжения в хромовых покрытиях толщиной 40 мкм

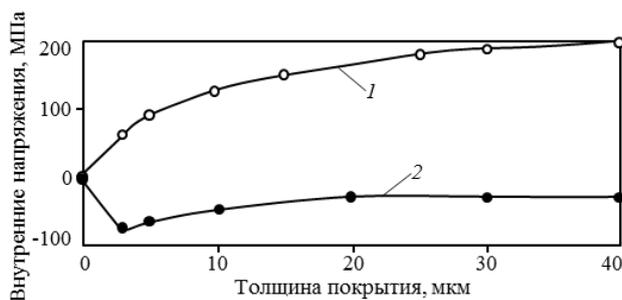


Рис. 4. Зависимость величины внутренних напряжений от толщины никелевых стандартных покрытий (1) и композиционно-кластерного гальванического покрытия (ККГП) на основе никеля (2)



Рис. 5. Остаточные внутренние напряжения в никелевых покрытиях толщиной 40 мкм (ККГП – композиционно-кластерное гальваническое покрытие)

Таблица 2

## Остаточные напряжения в никелевых покрытиях

Вид никелевого покрытия	Толщина покрытия, мкм	Остаточные напряжения, МПа
Стандартное	3	65
	5	92
	10	115
	15	153
	25	183
	30	191
	40	200
Композиционно-кластерное гальваническое покрытие (ККГП) на основе сплава никель-кобальт	3	-72
	5	-52
	10	-48
	20	-30
	30	-29
	40	-28

ны хромового покрытия напряжения снижаются. Полученные результаты подтверждаются исследованиями остаточных напряжений электролитического хрома в работе [21], в которой изучены закономерности распределения остаточных напряжений первого рода по толщине электролитического покрытия из хрома. Одинаковый характер зависимости ВН от толщины хромовых покрытий позволяет предположить, что механизм образования и природа внутренних напряжений в стандартных и композиционных хромовых покрытиях одна и та же.

Анализ гистограммы (рис. 3) позволяет утверждать, что величина остаточных напряжений в композиционных покрытиях на основе Cr (III) толщиной 40 мкм в 1,3 раза ниже, чем в стандартных покрытиях аналогичной толщины. Таким образом, при заравнивании микрочастиц  $Al_2O_3+MoS_2$  хромом в процессе электролиза происходит некоторое снятие растягивающих напряжений в покрытии за счет прерывания монолитности осадка частицами оксида алюминия и дисульфида молибдена.

Композиционные покрытия на основе никеля (Ni-Co) осаждали в сульфатном никель-кобальтовом электролите, содержащем наночастицы оксида алюминия. В качестве микродисперсной фазы в электролит была добавлена композиция в виде  $Al_2O_3+MoS_2$ , размер частиц которой составил 3–10 мкм. Осаждение ККГП проводили при нестационарных импульсных режимах осаждения: плотность тока 10–20 А/дм<sup>2</sup>, скважность тока 30–50%, частота импульсов 10–40 Гц, температура электролита 50–60°C, pH электролита 3,9–4,2. Оценку остаточных внутренних напряжений в композиционных покрытиях на основе сплава никель-кобальт проводили в сравнении со значениями ВН в стандартных никелевых покрытиях, полученных осаждением в электролите Уотса.

Результаты измерений остаточных напряжений в стандартных и композиционных никелевых покрытиях толщиной до 40 мкм представлены в табл. 2.

Катодная пластина вместе с отложениями в стандартном никелевом электролите изгибалась в сторону анода, что свидетельствует о том, что в стандартных никелевых покрытиях возникают напряжения растяжения. При никелировании в сульфатном электролите-суспензии катодная пластина вместе с отложениями изгибалась в обратную от анода сторону, т. е. для композиционных покрытий характерны напряжения сжатия. При никелировании в «чистом» сульфатном электролите (контрольном электролите без добавок нано- и микрочастиц) в никелевых отложениях также зафиксированы сжимающие внутренние напряжения. Доказано, что отрицательные напряжения являются полезными, так как они повышают предел усталости, тогда как растягивающие – его уменьшают [22].

Графическая интерпретация зависимости величины внутренних напряжений от толщины никелевых покрытий приведена на рис. 4 и 5.

Из данных, приведенных на рис. 4, видно, что растягивающие остаточные напряжения в никелевых покрытиях, полученных в стандартном электролите Уотса, с ростом толщины покрытия повышаются, что согласуется с научно-техническими литературными данными [23].

Композиционно-кластерные никель-кобальтовые покрытия характеризуются низкими напряжениями сжатия. Максимальные значения остаточных напряжений соответствуют толщине 2–5 мкм и с дальнейшим ростом толщины покрытия снижаются. Анализ гистограммы (см. рис. 5) показывает, что по абсолютной величине остаточные напряжения в никелевых ККГП толщиной 40 мкм в 7 раз ниже, чем растягивающие напряжения в стандартных никелевых покрытиях аналогичной толщины. Стоит отметить, что в никелевых покрытиях, осажденных в «чистом» сульфатном электролите, сжимающие напряжения по величине практически не отличаются от ВН в композиционных покрытиях. Это позволяет констатировать тот факт, что внедрение в никелевую матрицу модифицирующих добавок в виде микрочастиц оксида алюминия и дисульфида молибдена

при их равномерном распределении по всей толщине покрытия не вызывает повышения внутренних (остаточных) напряжений в покрытии. Оптимизация состава сульфатного электролита-суспензии и импульсных режимов осаждения обеспечивает получение композиционных никелевых покрытий с низкими внутренними напряжениями сжатия.

### Заключение

Методом деформации гибкого катода проведена оценка внутренних напряжений в композиционных гальванических хромовых и никелевых покрытиях в сравнении со стандартными аналогами.

Установлено, что в композиционных покрытиях на основе Cr (III) и стандартных хромовых покрытиях возникают растягивающие напряжения. Величина остаточных напряжений в композиционных покрытиях толщиной 40 мкм в 1,3 раза ниже, чем в стандартных покрытиях аналогичной толщины.

Напряжения растяжения и сжатия, а также их величина в никелевых покрытиях толщиной 40 мкм зависят от вида покрытия – в композиционных покрытиях возникают низкие напряжения сжатия (-30 МПа), в стандартных покрытиях – достаточно высокие напряжения растяжения (+200 МПа).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлов А.А. Обработка деталей с гальваническими покрытиями. М.: Машиностроение. 1981. 144 с.
2. Ковенский И.М., Поветкин В.В. Остаточные напряжения в гальванических покрытиях. Тюмень: Тюменская правда. 1991. 44 с.
3. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
4. Деформируемые алюминиевые сплавы /В кн. История авиационного материаловедения: ВИАМ – 75 лет поиска, творчества, открытий /Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука. 2007. С. 77–86.
5. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение в XXI веке. Перспективы и задачи /В кн. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2002: Юбилейный науч.-технич. сб. М.: МИСиС–ВИАМ. 2002. С. 23–47.
6. Ковенский И.М., Поветкин В.В. Металловедение покрытий. М.: СП Интермет Инжиниринг. 1999. 296 с.
7. Семенычев В.В., Салахова Р.К., Тюриков Е.В., Ильин В.А. Защитные и функциональные гальванические покрытия, получаемые с применением наноразмерных частиц //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 335–342.
8. Шлугер М.А. Ускорение и усовершенствование хромирования деталей машин. М.: Машиностроение. 1961. 140 с.
9. Тюриков Е.В. Исследование служебных свойств покрытий, полученных в саморегулирующемся электролите хромирования, содержащего нанопорошок оксида алюминия с размером частиц 5–50 нм //Авиационные материалы и технологии. 2009. №1. С. 13–17.
10. Салахова Р.К. Коррозионная стойкость стали 30ХГСА с «трехвалентным» хромовым покрытием в естественных и искусственных средах //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 59–66.
11. Салахова Р.К. Хромирование в электролите, содержащем соли трехвалентного хрома и нанопорошок оксида алюминия //Авиационные материалы и технологии. 2009. №2. С. 20–24.
12. Салахова Р.К. Хромирование в электролите, содержащем соли трехвалентного хрома и нанопорошки как альтернатива хромированию из стандартных электролитов //Известия Самарского научного центра РАН. 2008. Т. 1. С. 77–82.
13. Салахова Р.К. Легирование трехвалентных хромовых покрытий молибденом и ванадием как способ повышения функциональных характеристик покрытий Cr (III) //Известия Самарского научного центра РАН. 2009. Т. 11. №3–2. С. 387–391.
14. Нагаева Л.В. Применение нанопорошков в электролитах никелирования как способ получения никелевых покрытий, по свойствам не уступающим хромовым покрытиям //Коррозия: материалы, защита. 2007. №9. С. 32–36.
15. Нагаев В.В., Нагаева Л.В. Исследование кластерных композиционных покрытий никель-фторопласт //Авиационные материалы и технологии. 2009. №1. С. 10–13.
16. Андропов Л.И., Лебединский Ю.Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев: Техника. 1986. 200 с.
17. Исаев А.В., Михаленко М.Г., Исаев В.В. Кинетические особенности катодного осаждения никеля из сульфатного электролита никелирования /В сб. трудов Нижегородского государственного технического университета «Химия, химические и биотехнологии». 2011. №4(91). С. 244–246.
18. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н. Электролитическое хромирование. М.: Глобус. 2007. 191 с.
19. Бородин И., Шатов Ю. и др. Структура и свойства хромовых покрытий с нанонамазными упрочняющими частицами //Наноиндустрия. 2011. №2. С. 40–43.
20. Вячеславов П.М., Шмелева Н.М. Контроль электролитов и покрытий. Л.: Машиностроение. 1985. 96 с.
21. Стратулат М.П. Остаточные напряжения в электролитическом хроме //Мир транспорта и технологических машин. 2009. №1/24. С. 48–51.
22. Бородин И.Н. Порошковая гальванотехника. М.: Машиностроение. 1990. 240 с.
23. Левинзон А.М. Электролитическое осаждение металлов подгруппы железа. Л.: Машиностроение. 1983. 96 с.