

Двтор ерр,  
с 59

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

У С С Р

Одесский технологический институт пищевой промышленности  
имени М.В. Ломоносова

На правах рукописи

Аспирант СОКОЛОВ Александр Дмитриевич

ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИИ И ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ВАКУУМНЫХ  
ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА СИЛУМИНЕ, ЧУГУНЕ И СТАЛИ

Регулярно 10 *87*

( Специальность 05.17.14. Химическое сопротивление  
материалов и защита от коррозии)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Одесса - 1974

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

У С С Р

Одесский технологический институт пищевой промышленности  
имени М.В. Ломоносова

На правах рукописи

Аспирант СОКОЛОВ Александр Дмитриевич

ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИИ И ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ВАКУУМНЫХ  
ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА СИЛУМИНЕ, ЧУГУНЕ И СТАЛИ

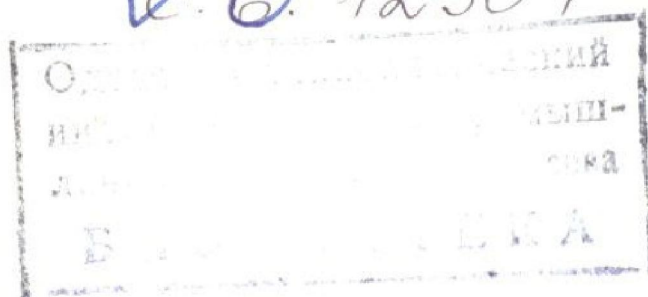
( Специальность 05.17.14. Химическое сопротивление  
материалов и защита от коррозии)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Одесса - 1974

№. В. 12304



ВВЕДЕНИЕ

Работа выполнена на кафедре физики Одесского технологического института пищевой промышленности им. М.В. Ломоносова.

Научные руководители :

доктор химических наук, профессор  
И.Л. РОЙХ ;  
кандидат химических наук, доцент  
Л.Н. Колтунова.

Официальные оппоненты :

доктор технических наук, профессор  
М.А. ШЛУГЕР ;  
кандидат технических наук, старший научный сотрудник  
Л.Д. ХАРИТОНОВА

Ведущее предприятие - Экспериментально-конструкторский и технологический институт автомобильной промышленности (г. Львов).

Автореферат разослан "24" апреля 1974 г.

Защита диссертации состоится "31" мая 1974 г.  
на заседании ученого совета Одесского технологического института пищевой промышленности имени М.В. Ломоносова.

Просим Ваши отзывы в двух экземплярах направить по адресу : 270039, г. Одесса, ГСН-510, ул. Свердлова, 112. Одесский технологический институт пищевой промышленности имени М.В. Ломоносова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

УЧЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА

к.т.н.

Л.А. ЗАПОРОВИЦ

В результате коррозии во всех странах мира теряется более 100 млн тонн стали в год. В США на замену проржавевшего оборудования идет 40 млн тонн стали в год, а потери от коррозии в промышленности ( по данным за 1967 г. ) составили 9,3 млрд долларов. В СССР невозвратимые потери от коррозии достигают более 10 млн тонн в год, а ущерб, наносимый коррозией народному хозяйству страны, оценивается в несколько миллиардов рублей. Поэтому проблеме коррозии, разработке эффективных мер защиты металлов уделяется большое внимание.

Одним из наиболее эффективных методов защиты металлов от коррозии является нанесение на их поверхность металлических защитных покрытий. Следует заметить, что металлические покрытия применяются не только для защиты изделий от коррозии, но и для обеспечения особых свойств поверхности: твердости, износостойкости, электропроводности, способности к пайке и т.д.

Особенно большое значение имеет хромирование благодаря ценным физико-механическим свойствам хрома: высокой химической стойкости, жаропрочности, износостойкости.

Алюминиевые сплавы имеют ценные эксплуатационные качества: малый вес, высокие прочностные свойства, относительно низкую стоимость и др. - и находят все более широкое применение в технике. Целесообразность нанесения металлических покрытий на алюминиевые сплавы диктуется необходимостью улучшения декоративного вида поверхности, придания ей твердости и износостойкости. Между тем надежного способа нанесения покрытий на сплавы алюминия с кремнием (силумины) в настоящее время еще нет.

Широко используемый в промышленности серый чугунок (кулачковые механизмы, прессформы, поршневые кольца, гильзы цилиндров

двигателей и т.п.) подвергают гальваническому хромированию для повышения износостойкости. Однако этот процесс отличается большой длительностью и не всегда обеспечивает надежную адгезию покрытия к основе.

Гальванически хромируют также ответственные стальные детали для придания их поверхности износостойкости и коррозионной стойкости. Однако этот способ приводит к ухудшению усталостной прочности стальных деталей вследствие наводороживания.

Указанные недостатки существующего способа гальванического хромирования вызывают необходимость поиска новых методов нанесения защитных хромовых покрытий.

Директивы XXIV съезда КПСС по пятилетнему плану развития народного хозяйства на 1971-1975 годы предусматривают разработку процессов покрытия различных материалов цветными металлами в вакууме и промышленной аппаратуры для этих целей.

В настоящее время уже достигнуты определенные успехи в области осаждения металлов в вакууме и разработке электронно-лучевых испарительных систем. Однако, несмотря на то, что вакуумные покрытия начинают получать распространение в различных областях техники, их свойства еще изучены недостаточно.

Целью настоящего исследования является разработка метода получения защитных и защитно-декоративных вакуумных хромовых покрытий на наиболее часто применяемых в промышленности металлах: чугуна, стали и алюминиевых сплавах.

При выполнении работы были поставлены и решены следующие основные задачи:

1. Исследование влияния режимов получения покрытий на адгезию их к основе ;
2. Изучение коррозионных свойств покрытий и проведение ускоренных и натуральных коррозионных испытаний ;

3. Исследование внутренних напряжений в вакуумных хромовых покрытиях и их влияния на коррозионную стойкость ;

4. Исследование износостойкости вакуумных хромовых покрытий и разработка методов их упрочнения.

Работа состоит из семи глав.

В первой главе представлен обзор существующих методов хромирования, указаны их достоинства и недостатки. Рассмотрены гальванический, диффузионный, пламенный и плазменно-дуговой методы, метод осаждения покрытий из газообразных химических соединений, а также метод вакуумной металлизации.

Приведен краткий обзор практически всех опубликованных работ, в которых в том или ином виде затрагивается вопрос нанесения вакуумных хромовых покрытий. На основе анализа имеющихся литературных данных сделаны следующие выводы:

- 1) Вакуумное хромирование является перспективным методом нанесения износостойких и защитно-декоративных покрытий;
- 2) Свойства (особенно коррозионные) толстых (более нескольких мкм) вакуумных хромовых покрытий на различных металлах в настоящее время почти не изучены ;
- 3) Технология нанесения таких покрытий на различные материалы, обеспечивающая достаточно хорошую адгезию к основе, окончательно не разработана ; вопрос выбора оптимальных параметров нанесения хрома для получения защитно-декоративных и износостойких покрытий остается спорным и проблематичным и нуждается в дальнейшем исследовании.

Во второй главе описана методика нанесения вакуумных хромовых покрытий.

Для нанесения хромовых покрытий была сконструирована и собрана вакуумная установка с электронно-лучевым испарителем мощностью до 10 квт. В установке были предусмотрены обработка

подложки тлеющим разрядом, термостатирование подложки, нанесение покрытий из нескольких испарителей, передвижение тигля, вращение детали в зоне испарения, радиационный и электроннолучевой нагрев подложки.

Рассмотрен процесс испарения хрома в лабораторной установке вакуумного хромирования, определен к.п.д. испарителя.

Третья глава посвящена исследованию адгезии вакуумных хромовых покрытий к силумину, чугуну и стали. Описана методика определения адгезии методом нормального отрыва. Исследования показали, что из всех параметров процесса нанесения определяющим для адгезии является температура конденсации.

Исследование влияния температуры конденсации на адгезию хрома к силумину показало, что хорошая адгезия ( $\sim 850 \frac{\text{кг}}{\text{см}^2}$ ) достигается при  $320^\circ\text{C}$ . Однако, режим хромирования силумина АЛ2 с предварительным нагревом имеет существенный недостаток: уже при температуре  $\sim 350^\circ\text{C}$  наблюдаются точечные вспучивания силумина, обусловленные дефектами литья.

Для устранения необходимости предварительного нагрева был применен метод обработки сплава АЛ2 тлеющим разрядом в атмосфере остаточных газов воздуха с последующим нанесением хромового покрытия на ненагретую подложку.

Процесс обработки тлеющим разрядом и нанесения покрытия осуществляли в одной вакуумной камере. При обработке разрядом температура образца повышалась, но не более, чем до  $180^\circ\text{C}$ . За время откачки камеры диффузионным насосом до высокого вакуума образец остывал, и температура его к началу напыления составляла  $30 - 50^\circ\text{C}$ . Образец силумина являлся катодом тлеющего разряда постоянного напряжения. Анод был изолирован от камеры.

Режим обработки тлеющим разрядом:

напряжение  $U = 320 - 400 \text{ в}$  ;

плотность тока  $j = 5 - 7 \text{ ма/см}^2$  ;

давление  $p = 0,5 - 1 \text{ мм рт.ст.}$  ;

время обработки  $t = 5 \text{ мин.}$

Адгезия покрытия, полученного при обработке силумина тлеющим разрядом, составляет  $\sim 550 \frac{\text{кг}}{\text{см}^2}$ .

Исследование действия тлеющего разряда на поверхность силумина проводилось электрографически без контакта обрабатываемой поверхности с воздухом. С этой целью в колонну электрографа ЭГ-100 М были введены электроды для обработки образца силумина тлеющим разрядом. Исследования показали, что под действием тлеющего разряда происходит уменьшение толщины поверхностной пленки.

Зависимость адгезии вакуумного хромового покрытия на чугуне от температуры конденсации представлена на рис. 1. Наибольшее

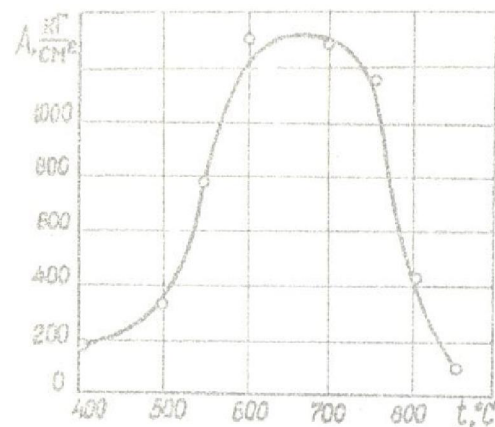


Рис. 1. Влияние температуры конденсации на адгезию вакуумного хромового покрытия к серому чугуну.

значение адгезии, соответствующее  $1300 \frac{\text{кг}}{\text{см}^2}$ , получено при температурах  $600 - 700^\circ\text{C}$ .

Данные измерений адгезии позволили сопоставить количественный и качественный (косой излом) методы оценки адгезии.

Удовлетворительный результат испытания на косой излом соответ-

ствует  $\sim 700 \text{ кг/см}^2$ . Из рисунка I видно, что наилучшая адгезия вакуумного хромового покрытия на сером чугуна получается при температуре конденсации  $550 - 780^\circ\text{C}$ .

Для сравнения была измерена адгезия гальванического хромового покрытия, полученного из универсального электролита. Адгезия составила  $700-800 \frac{\text{кг}}{\text{см}^2}$ .

Для выяснения причины плохой адгезии при температурах конденсации ниже  $550^\circ$  и выше  $780^\circ$  было исследовано состояние поверхности чугуна при различных температурах нагрева в вакууме. Для определения состава поверхности чугуна снимались электронограммы "на отражение" в электронографе ЭГ-100 М, причем нагрев образцов производился непосредственно в колонне электронографа.

На электронограмме исходной поверхности чугуна присутствуют линии  $\alpha\text{-Fe}$ , углерода, окисла  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$ . На поверхности чугуна, нагретого в вакууме до температуры  $550-600^\circ\text{C}$ , отсутствуют цементит  $\text{Fe}_3\text{C}$  и окисел  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , наблюдавшиеся при более низких температурах.

При температурах выше  $750^\circ\text{C}$  появляется окисел  $\text{FeO}$ .

Изменение толщины поверхностной пленки при нагреве чугуна в вакууме было исследовано оптическим поляризационным методом. Уменьшение толщины исходной поверхностной пленки на чугуна начинается при температуре нагрева  $\sim 300^\circ\text{C}$ . При  $600 - 700^\circ\text{C}$  толщина поверхностной пленки на чугуна оказывается минимальной. При нагреве чугуна до  $\sim 900^\circ\text{C}$  наблюдается интенсивный рост окисной пленки.

В процессе нагрева в вакууме одновременно происходит окисление чугуна и восстановление окисной пленки углеродом, диффундирующим из объема металла. Коэффициент диффузии углерода в  $\alpha\text{-Fe}$  при комнатной температуре имеет порядок  $10^{-17}$ , а при  $500 - 600^\circ - 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ . Расчет по уравнению диффузии показы-

вает, что для восстановления углеродом пленки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  толщиной  $45 \text{ \AA}$  при температуре  $500 - 600^\circ$  достаточно нескольких секунд. При температурах нагрева выше  $800^\circ$  процесс окисления чугуна преобладает над процессом восстановления окисной пленки, что связано с увеличением энергии активизации обезуглероживания, обусловленным превращением  $\alpha\text{-Fe}$  в  $\gamma\text{-Fe}$ .

Исследованы вакуумные хромовые покрытия на сталях 08КП, Ст.3 и Ст.45. Существенных различий в адгезии и свойствах покрытий на подложках из этих сталей не обнаружено.

Проведенные исследования показали, что минимальная температура подложки, при которой наблюдается хорошая адгезия,  $450^\circ\text{C}$ , в максимальное значение адгезии, измеренное на образцах из Ст.45,  $\sim 2000 \text{ кг/см}^2$ . Такая высокая прочность сцепления позволяет считать, что в данном случае проявляется наиболее эффективный механизм адгезии - образование металлических связей между покрытием и подложкой. Силу сцепления ( $F$ ) в этом случае можно представить в виде произведения количества связей, образовавшихся по границе раздела, на величину такой связи ( $f$ ):

$$F = KN_0 \left[ 1 - \Phi \left( \frac{d}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] f, \quad (I)$$

где  $N_0$  - максимально возможное число продиффундировавших атомов  $\text{C}$  на единице поверхности  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ;  
 $d$  - постоянная решетки основы ;  
 $t$  - время диффузии ;  
 $D$  - коэффициент диффузии хрома в сталь ;  
 $\Phi$  - интеграл вероятности ;  
 $K$  - безразмерный коэффициент, учитывающий уменьшение числа возможных связей в зависимости от степени чистоты подложки и наличия дефектов структуры.

В реальных условиях после предварительной подготовки до

осаждения покрытия на поверхности стали нарастает слой окисла порядка  $40 - 50 \text{ \AA}$ . Поэтому образование металлических связей между покрытием и подложкой станет возможным только при взаимной диффузии атомов  $Fe$  и  $Cr$  в окисел.

Расчет по уравнению диффузии показывает, что при температуре  $450^\circ C$  происходит насыщение пленки  $Fe_3O_4$  атомами  $Fe$  за 8-10 минут.

Из выражения (1) видно, что максимальное значение адгезии  $F_{max} = KN_{of}$ . Это позволяет перейти к относительным величинам:  $\frac{F}{F_{max}} = 1 - \Phi\left(\frac{d}{2\sqrt{Dt}}\right)$ . (2)

В относительных величинах рассчитано изменение адгезии в зависимости от температуры подложки. Результаты представлены на рис. 2, где приведена также экспериментальная зависимость адгезии от температуры конденсации. Экспериментально определенное

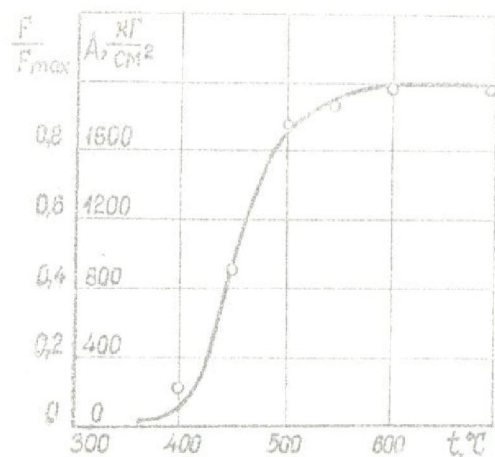


Рис. 2. Влияние температуры нагрева стали на адгезию хромового покрытия:

— — теоретическая кривая;  
 ○ — данные эксперимента.

значение адгезии позволило вычислить значение коэффициента  $K$ :

$K = 3 \cdot 10^{-3}$ . Это согласуется с аналогичным уменьшением реальной прочности твердых тел на разрыв в результате дефектов структуры.

Как видно из рис. 2, наблюдается хорошее согласие между экспериментальными значениями и ходом теоретической кривой. Это подтверждает предположение о том, что адгезия вакуумных хромовых покрытий к стали обусловлена возникновением металлических связей на границе раздела.

В четвертой главе представлены результаты исследования коррозионных свойств вакуумных хромовых покрытий.

Основное назначение хромовых покрытий в качестве антикоррозионных и декоративных — защита от атмосферной коррозии.

Защитные покрытия находят широкое применение в автомобилестроении, поэтому были применены специфические методы ускоренных испытаний для оценки коррозионной стойкости деталей автомобиля. Поскольку эксплуатация автомобилей происходит на дорогах, где в зимний период употребляют соль ( $NaCl$ ) против обледенения, и учитывая, что свойства катодных покрытий быстрее проявляются в присутствии ионов хлора, испытания проводили в атмосфере и растворах, содержащих  $NaCl$ .

Ускоренные испытания проводили по методу CASS, в камере солевого тумана, в камере тропического климата, во влажной атмосфере с примесью сернистого газа и при полном погружении в 3%-ный раствор  $NaCl$ . Испытания по методу CASS проводили в камере при температуре  $48 - 50^\circ C$ . В состав расширяемого раствора входили: хлористый натрий (5% по весу), хлористая медь (1 г на 3,785 л) и уксусная кислота в количестве, которое доводило pH раствора до значения 3-3,2. Расход жидкости составлял 1,5 - 2 мл в час над  $80 \text{ см}^2$  горизонтальной поверхности. Продолжительность одного цикла — 18 часов, что по литературным данным соответствует примерно одному году натурных испытаний в загрязненной промышленной атмосфере.

Натурные атмосферные испытания проведены на научно-иссле-

довательском судне "Муссон" в морском тропическом климате при-  
 экваториальной Атлантики и морской атмосфере северо-западных  
 районов Атлантики. Шиты с образцами были выставлены на открытом  
 месте палубы. Срок экспозиции образцов в каждом из указанных  
 районов - по 3 месяца.

Электрохимическое поведение вакуумных хромовых покрытий  
 изучали в 3%-ном растворе  $NaCl$ , приготовленном на дистилли-  
 рованной воде. Кинетика изменения электродного потенциала снима-  
 лась с помощью рН-метра РН-340.

Поляризационные кривые снимали потенциодинамическим методом  
 на электронном потенциостате П-5827 с автоматической записью.  
 Скорость развертки задаваемого потенциала составляла 0,2 в/мин  
 при снятии анодной и 1 в/мин - катодной поляризации.

Для оценки коррозионной стойкости вакуумных хромовых покры-  
 тий был применен метод определения индекса коррозионной стойко-  
 сти по десятибалльной шкале. Максимальному индексу 10 соответ-  
 ствует поражение поверхности на площади, меньшей 0,005%.

Проведено исследование пористости покрытий на силумине и  
 стали.

С увеличением толщины пористость вакуумного хромового покры-  
 тия уменьшается; покрытие толщиной порядка 20 мкм можно считать  
 практически беспористым. Гальванические покрытия толщиной 15 мкм  
 имеют такую же пористость, что и вакуумные толщиной 5 - 8 мкм.

Результаты ускоренных коррозионных испытаний показали, что:

1) Наилучшими защитными свойствами обладают вакуумные хромо-  
 вые покрытия толщиной 15 - 20 мкм. В табл. I приведены результаты  
 испытаний по методу *CASS*.

Таблица I.

Индекс коррозионной стойкости хромовых покрытий после  
 96 часов испытаний по методу *CASS*.

Вид покрытия	Вакуумные						Гальванические		
	Толщина по- крытия, мкм	5	10	15	20	30	40	15	30
Индекс кор. стойкости		0,45	2,5	6,0	3,6	0,9	0,6	0	0

С учетом коэффициента перехода от ускоренных испытаний  
*CASS* к натурным полученные данные позволяют предполагать, что  
 вакуумные хромовые покрытия толщиной 15 мкм выдержат 3,5 года  
 эксплуатации в загрязненной промышленной атмосфере без измене-  
 ния защитных и декоративных свойств. Однослойные гальванические  
 хромовые покрытия такой же толщины - всего 4 месяца.

2) Ускоренные коррозионные испытания хромовых покрытий на  
 стали в условиях чистой влажной атмосферы (камера тропического  
 климата) не являются показательными с точки зрения различия  
 защитных свойств вакуумных и гальванических покрытий: через 90  
 суток испытаний и вакуумные (толщиной от 5 до 25 мкм), и галь-  
 ванические (толщиной 15 - 30 мкм) хромовые покрытия не измени-  
 ли внешнего вида.

3) Установлено, что при испытаниях в камере солевого тумана  
 и в атмосфере с примесью  $SO_2$  основное изменение внешнего  
 вида и индекса коррозионной стойкости вакуумных хромовых покрытий  
 толщиной 15 мкм происходит в первые пять суток коррозионных  
 испытаний, после чего индекс коррозионной стойкости почти не  
 изменяется (табл. 2).

Таблица 2.

Изменение индекса коррозионной стойкости вакуумных хромо-  
 вых покрытий на стали при испытании в камере солевого тумана и  
 атмосфере с примесью  $SO_2$ .

Вид испытания	Толщина по- крытия, мкм	Время испытания, сутки				
		5	10	20	30	60
Влажная атмосфера (100%) с примесью 0,1%	15	5,7	5,7	5,7	5,6	4,2
	30	9,4	2,9	2,3	2,0	1,9
Камера солевого тумана	15	6,4	6,0	5,2	5,2	-
	30	9,6	5,7	5,7	5,5	-

4) При погружении в 3%-ный раствор  $NaCl$  вакуумные покрытия толщиной 15 мкм ведут себя значительно лучше гальванических (табл. 3).

Таблица 3

Индекс коррозионной стойкости хромовых покрытий на стали через 90 суток испытаний в 3%-ном растворе  $NaCl$ .

Вид покрытия	Вакуумное		Гальваническое	
	15	30	15	30
Толщина покрытия, мкм	15	30	15	30
Индекс коррозионной стойкости	9,0	8,2	0	0

Изучение электрохимического поведения вакуумных хромовых покрытий на стали 08 Кп в 3%-ном растворе  $NaCl$  показало, что с увеличением толщины хромового покрытия значение стационарного электродного потенциала приближается к потенциалу хрома (рис. 3).

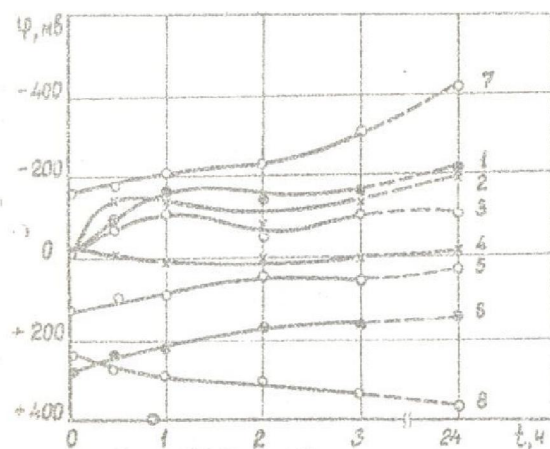


Рис. 3. Кинетика изменения электродного потенциала в 3%-ном растворе  $NaCl$  стали 08 Кп (7), массивного хрома (8) и хромированной в вакууме стали 08 Кп с толщиной покрытия 5 мкм (1), 10 мкм (2), 20 мкм (3), 30 мкм (4), 35 мкм (5), 40 мкм (6).

Установлено, что коррозионные токи системы "вакуумное хромовое покрытие - сталь" уменьшаются с увеличением толщины покрытия. Ток микроэлементов в вакуумных хромовых покрытиях значительно ниже, чем в гальванических такой же толщины (табл. 4), что свидетельствует о более высоких защитных свойствах вакуумных покры-

тий и соответствует результатам ускоренных коррозионных испытаний.

Таблица 4

Зависимость тока коррозионных элементов от толщины хромовых покрытий на стали

Толщина покрытия, мкм		2	5	10	20	30	40	50
Коррозионный ток, $\frac{мкВ}{см^2}$	Вакуумное покрытие	1,8	1,5	1,2	0,8	0,5	0,2	-
	Гальваническое покрытие	12	-	5,0	11,0	9,5	-	6,5

Если сняты поляризационные кривые образцов хромированной в вакууме стали, и на их основе построены истинные анодные потенциалостатические кривые. Они характеризуют зависимость скорости растворения стали в парах вакуумных хромовых покрытий от потенциала. Скорость растворения значительно уменьшается с увеличением толщины покрытия.

В целом, проведенные электрохимические исследования подтвердили катодный характер вакуумных хромовых покрытий на стали.

Натурные испытания показали, что хромированная в вакууме сталь с покрытием толщиной 15 - 20 мкм полностью сохранила декоративный вид поверхности в течение трехмесячного рейса в условиях тропического морского климата экваториальной зоны. Коррозионная стойкость в морском климате северных районов оказалась значительно ниже, чем в тропическом, что обусловлено большим количеством выпавших осадков (табл. 5).

Таблица 5

Индекс коррозионной стойкости хромовых покрытий различной толщины после натуральных испытаний (длительность испытаний 3 месяца)

Вид покрытия		Вакуумное						Гальваническое		
Толщина покрытия, мкм		5	10	15	20	30	40	50	15	30
Индекс коррозионной стойкости	Тропический район	-	-	10	10	9,8	9,6	9,6	-	-
	Северный район	0	0,4	4,0	4,0	1,6	-	-	0	0

Исследование коррозионного поведения вакуумных хромовых покрытий на силумине АМ2 показало, что их коррозионная стойкость значительно ниже, чем на стали. Хромированный в вакууме силумин выдерживает лишь испытания, предназначенные для деталей внутренней отделки салона автомобиля (7 суток в камере тропического климата при относительной влажности 100% и температуре 40°C и двое суток в камере солевого тумана при температуре 27 - 30°C).

Коррозионные испытания показали, что вакуумные хромовые покрытия толщиной более 20 мкм во всех коррозионных средах обладают худшими защитными свойствами, чем покрытия толщиной 15 - 20 мкм, за счет всучивания и растрескивания хрома из-за высоких внутренних напряжений.

Пятая глава посвящена изучению механических свойств вакуумных хромовых покрытий. Были исследованы микротвердость, внутренние напряжения и износостойкость.

Измерение внутренних напряжений производилось методом непрерывного измерения величины прогиба по мере стравливания хромового покрытия.

Расчет внутренних напряжений проводили по формуле:

$$\bar{\sigma}(a_i) = \frac{4E}{3\ell^2} \left[ (h-a_i)^2 \frac{df}{da}(a_i) - 4(h-a_i)f(a_i) + f(a_i)a_i \right],$$

где  $\bar{\sigma}(a_i)$  - внутренние (остаточные) напряжения в слое  $a_i$  ;  
 $h$  - толщина образца с покрытием ;  
 $E$  - модуль упругости основы ;  
 $\ell$  - длина образца ;  
 $f(a_i)$  - прогиб образца, возникающий от стравливания слоя  $a_i$  .

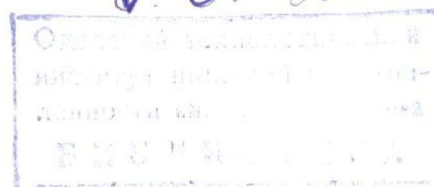
Как показали измерения, вакуумным хромовым покрытиям присущи напряжения сжатия, неоднородные по толщине покрытия, причем наибольшими напряжениями обладают поверхностные слои покрытия. Первые слои покрытия, ближайшие к подложке, обладают малыми по величине напряжениями, переходящими в область растягивающих. Наличие растягивающих напряжений обусловлено влиянием окисных пленок на границе раздела.

Большие напряжения сжатия в поверхностных слоях объясняются значительными искажениями решетки хрома за счет влияния остаточных газов и более быстрого охлаждения. Внутренние слои более стабилизированы. Определяющими являются термические напряжения, которые можно рассчитать по формуле

$$\sigma_T = E_{\alpha} (\alpha_{\alpha} - \alpha_{\Pi}) (t_K - 20^\circ),$$

где  $E_{\alpha}$  - модуль упругости  $\alpha$  ;  
 $\alpha_{\alpha}$  и  $\alpha_{\Pi}$  - коэффициенты линейного расширения покрытия и подложки, соответственно ;  
 $t_K$  - температура конденсации  $\alpha$  .

Для сравнения образцов между собой определяли напряжение, действующее во всем покрытии,  $\bar{\sigma}_{ср}$  :



$$\sigma_{cp} = \frac{4E}{3l^2} (h-a)^2 \frac{f}{a},$$

где  $f$  - прогиб при стравливании всего покрытия;  
 $a$  - толщина покрытия.

В диапазоне исследованных скоростей конденсации ( $V_k = 0,5 \div 10$  мкм/мин) зависимость  $\sigma_{cp}$  от  $V_k$  не прослеживается. По-видимому, если при малых скоростях конденсации покрытие больше насыщается остаточными газами, что должно привести к увеличению напряжений (эффект поверхностных слоев), то более длительное тепловое воздействие подложки приводит к отжигу и уменьшению напряжений. На рис. 4 представлена зависимость величины внутренних

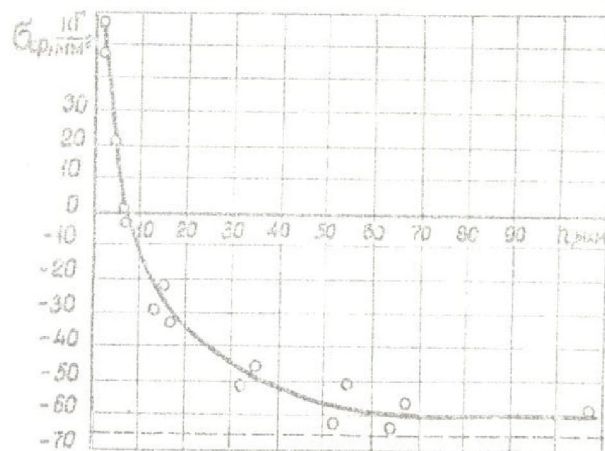


Рис. 4. Зависимость средних внутренних напряжений в вакуумных хромовых покрытиях от их толщины (пунктиром обозначена величина термических напряжений).

напряжений  $\sigma_{cp}$  от толщины покрытий, полученных при температуре конденсации  $500 - 550^\circ\text{C}$ .

Для хромовых покрытий толщиной  $15 - 20$  мкм на стали, имеющих наилучшие защитные свойства, величина внутренних напряжений сжатия составляет  $20 - 30$  кг/мм<sup>2</sup>.

Растягивающие внутренние напряжения приводят к растрескиванию покрытий, что ухудшает их коррозионную стойкость, увеличивая

пористость. Это явление хорошо известно для гальванических хромовых покрытий. Поэтому вакуумные хромовые покрытия толщиной до  $5$  мкм, обладающие растягивающими напряжениями, обладают почти такой же пористостью, как и гальванические. При переходе в область сжимающих напряжений происходит сжатие пор и коррозионная стойкость покрытий резко возрастает. Однако, поскольку сжимающие внутренние напряжения в вакуумных хромовых покрытиях с возрастанием толщины увеличиваются, покрытия толщиной более  $30$  мкм могут вспучиваться в коррозионных средах в местах слабой адгезии.

Хромирование широко применяется для повышения износостойкости деталей, работающих в парах трения, поэтому в настоящей работе исследована износостойкость вакуумных хромовых покрытий. Испытания износостойкости проводились на машине трения ММ-1М при скорости скольжения  $0,47$  м/сек в режиме граничного трения.

Испытания проводились три вида покрытий:

- 1) гальваническое хромовое ( $H_\mu \approx 1000$  кг/мм<sup>2</sup>), полученное на универсальном электролите при катодной плотности тока  $45$  а/мм<sup>2</sup> и температуре  $55^\circ\text{C}$ ;
- 2) вакуумное хромовое ( $H_\mu \approx 300$  кг/мм<sup>2</sup>), нанесенное при температуре конденсации  $600^\circ\text{C}$ ;
- 3) вакуумное хромовое, нанесенное при температуре конденсации  $400^\circ\text{C}$  ( $H_\mu \approx 400$  кг/мм<sup>2</sup>).

Воспла, служившие контролем, были сделаны из легированного серого чугуна, применяемого для изготовления гильз цилиндров тракторных двигателей, и имели микротвердость  $\sim 300$  кг/мм<sup>2</sup>.

Износостойкость оценивалась интенсивностью износа  $J_n$ , представляющей собой отношение линейного износа  $\Delta l$  к пути трения  $L$ :

$$J_n = \frac{\Delta l}{L} \cdot \frac{\text{мм}}{\text{мм}}$$

Результаты исследований показывают, что износостойкость вакуумных хромовых покрытий существенно зависит от температуры конденсации. Вакуумные покрытия, нанесенные при 600°C, имеют низкую микротвердость, уж после четырех часов испытаний при нагрузке 50 кг/см<sup>2</sup> переходят в область аварийного износа. В то же время вакуумное хромовое покрытие, полученное при 400°C, по своей износостойкости приближается к гальваническому, в паре с контртелом характеризуется минимальным износом и значительно меньше гальванического изнашивает контртело.

Определено влияние нагрузки ( в диапазоне от 20 до 37,5 кг/см<sup>2</sup> ) на интенсивность износа хромовых покрытий в режиме установившегося трения. Образцы обрабатывали при определенной нагрузке до полной стабилизации момента трения, после чего производили промывку, сушку и первичное взвешивание. Затем при данной нагрузке образец истирали в течение 30 часов, что составляло 51000 м пути трения. Зависимость интенсивности износа от нагрузки представлена на рис. 5.

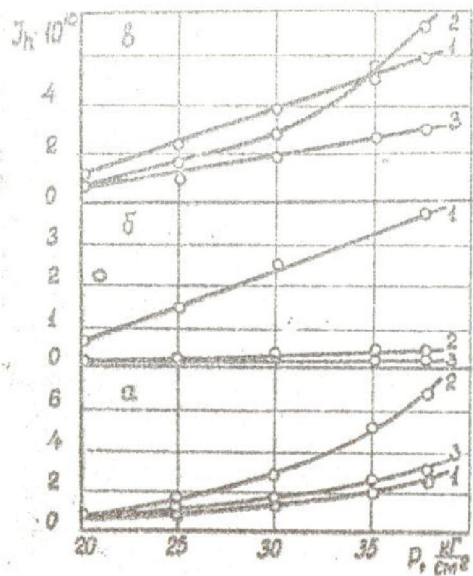


Рис. 5. Зависимость интенсивности износа хромовых покрытий от нагрузки: а) покрытия; б) контртела; в) пары трения ;  
 1. - гальваническое хромовое покрытие ;  
 2 - вакуумное хромовое покрытие (температура конденсации 600°C ) ;  
 3. - вакуумное хромовое покрытие (температура конденсации 400°C ).

Проведенные исследования показывают, что износостойкость вакуумных хромовых покрытий ниже износостойкости гальванического хрома (при больших удельных нагрузках ), вследствие относительно низкой микротвердости вакуумного конденсата хрома. Поэтому весьма перспективной представляется задача повышения твердости и износостойкости вакуумных хромовых покрытий.

В шестой главе рассмотрены методы повышения твердости и износостойкости вакуумных хромовых покрытий.

Описана методика газовой карбидизации вакуумного хромового покрытия, которая заключается в насыщении поверхностного слоя углеродом при высоких (порядка 1000°C) температурах.

Карбидизация хромовых покрытий, нанесенных на стальные образцы, проводилась в парах бензина. Под действием высокой температуры в рабочем объеме паров бензина разлагаются с выделением атомарного углерода, который диффундирует в покрытие с образованием карбидов хрома. В качестве газа-носителя использовался очищенный аргон.

Исследование процесса карбидизации вакуумного хромового покрытия показало, что температура и длительность карбидизации определяют глубину образующегося слоя карбидов хрома и его микротвердость. В составе карбидизированного хромового покрытия обнаружены карбиды  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  и  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ .

Изучение влияния продолжительности карбидизации вакуумных и гальванических (для сравнения) хромовых покрытий на величину микротвердости наружного карбидизированного слоя показало, что наибольшая микротвердость достигается при карбидизации в течение шести часов. Повышение микротвердости с увеличением времени карбидизации происходит, по-видимому, за счет увеличения количества образовавшихся карбидов хрома, причем образуется, в основном, кубический карбид  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  с наименьшим содержанием -

нием углерода и большой микротвердостью. Дальнейшее увеличение времени повышает концентрацию продиффундировавшего в наружные слои хрома углерода, что приводит, по-видимому, к преобразованию кубического карбида хрома в гексагональный  $Cr_7C_3$  (с большим содержанием углерода), который обладает меньшей микротвердостью.

Изучение влияния температуры карбидизации на микротвердость карбидизированного слоя хрома показало, что микротвердость растет с повышением температуры. Это, по-видимому, объясняется ускоряющим действием температуры на процессы диффузии углерода и образования карбидов хрома. Максимальное значение микротвердости получено при температуре  $1050^{\circ}C$ . Дальнейшее повышение температуры приводит к коагуляции отдельных зерен карбидов хрома и уменьшению микротвердости.

Карбидизация вакуумных хромовых покрытий при температуре  $1050^{\circ}C$  в течение 6 часов повышает микротвердость до  $1700 \frac{H}{мм^2}$ . Глубина образуемого слоя карбидов хрома 25 мкм.

Большим достоинством вакуумных конденсатов является возможность их легирования (путем одновременного испарения других веществ) для увеличения твердости и износостойкости.

В настоящей работе проводилось легирование хрома бором в процессе нанесения покрытия в вакууме. При этом использовали аморфный бор (чистотой  $\sim 97\%$ ) в виде порошка дисперсностью  $\sim 600 \text{ \AA}$ . Порошок бора в определенном количестве перемешивали с хромом БХК и эту смесь загружали в тигель для испарения. Конденсация проводилась при температуре  $600^{\circ}C$  и скорости 6 - 7 мм/мин.

Максимальная микротвердость полученного покрытия составила  $\sim 900 \text{ H/мм}^2$ , что в три раза выше микротвердости чистых хромовых покрытий, получаемых в таком же режиме. Исследования, проведен-

ные на кварцевом спектрографе ИСП-30, показали, что содержание бора в хромовом покрытии не превышает 0,1%.

Исследована износостойкость легированного бором и карбидизированного вакуумного хромового покрытия при различных нагрузках. На рис.6 показана зависимость износа упрочненных вакуумных

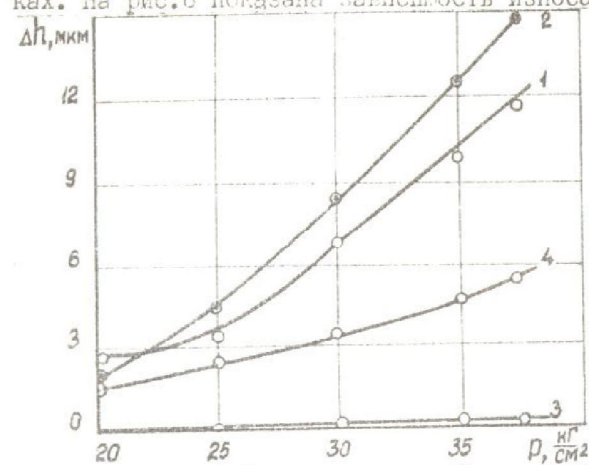


Рис.6. Зависимость линейного износа гальванического (1), вакуумного (2), карбидизированного вакуумного (3) и вакуумного, легированного бором (4) хромовых покрытий от нагрузки.

хромовых покрытий от нагрузки. Износостойкость упрочненных вакуумных покрытий значительно превышает износостойкость гальванического хрома.

В седьмой главе рассмотрен вопрос экономической эффективности процесса вакуумного хромирования поршневых колец. Показано, что преимущество процесса вакуумного хромирования по сравнению с гальваническим заключается в большей скорости процесса, улучшении условий труда, меньших затратах электроэнергии, воды, фонда заработной платы и производственных площадей.

#### ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

1. Определена адгезия вакуумных хромовых покрытий к силумину, чугуну и стали. Показано, что адгезия вакуумных хромовых покрытий существенно зависит от температуры конденсации. Интервал температур конденсации хрома на силумине  $Al_2$ , обеспечиваю-

щий достаточно высокую адгезию, составляет 320-330°C (прочность сцепления 850 кг/см<sup>2</sup>) ; на сером чугуна - 600-700°C (1300 кг/см<sup>2</sup>) ; на сталях Ст.45 и 08 КП - 450°C и выше (максимальная прочность сцепления 2000 кг/см<sup>2</sup> получена при 600°C).

2. Установлено, что хромовое покрытие на силумин АЛ2 можно нанести без предварительного нагрева, применив соответствующую обработку поверхности силумина тлеющим разрядом. Адгезия покрытия, полученного в этом режиме, составляет 550 кг/см<sup>2</sup>.

3. Исследован фазовый состав и изменение толщины поверхностной пленки при нагреве чугуна в вакууме. Установлено, что диапазон температур конденсации 550-780°C, при которых получается хорошая адгезия хромового покрытия, обеспечивает удаление с поверхности чугуна окисной пленки за счет преобладания при этих температурах процесса восстановления окисла углеродом над процессом окисления чугуна в вакууме.

4. Исследована пористость вакуумных хромовых покрытий. Показано, что пористость уменьшается с увеличением толщины покрытия и покрытия толщиной порядка 20 мкм являются практически беспористыми. Пористость вакуумных хромовых покрытий толщиной 5-8 мкм соответствует пористости гальванических хромовых покрытий толщиной 15 мкм, нанесенных на сталь на стандартного электролита.

5. Проведены ускоренные коррозионные испытания вакуумных хромовых покрытий на стали 08 КП по методу CASS, в камере тропического климата, в камере солевого тумана, в атмосфере, содержащей SO<sub>2</sub>, и при полном погружении в 3%-ный раствор NaCl. Установлено, что наилучшими защитными свойствами обладают вакуумные хромовые покрытия толщиной 15-20 мкм, которые превосходят по коррозионной стойкости гальванические хромовые покрытия толщиной 30 мкм.

6. Изучение электрохимического поведения вакуумных хромовых

покрытий на стали 08 КП в 3%-ном растворе NaCl показало, что коррозионные токи в них значительно ниже, чем в гальванических такой же толщины, что свидетельствует о лучших защитных свойствах вакуумных хромовых покрытий.

7. Проведены натурные коррозионные испытания на научно-исследовательском судне "Муссон" в морском тропическом климате приэкваториальной Атлантики и морской атмосфере северо-западных районов Атлантики. Установлено, что в обоих указанных районах коррозионная стойкость вакуумных хромовых покрытий выше гальванических.

8. Изучено коррозионное и электрохимическое поведение вакуумных хромовых покрытий на силумине АЛ2. Установлено, что покрытия толщиной порядка 10 мкм выдерживают испытания, требуемые для деталей внутренней отделки салона автомобиля.

9. Показано, что вакуумные хромовые покрытия обладают напряжениями сжатия, обусловленными, в основном, разностью коэффициентов термического расширения покрытия и основы. Измерены внутренние напряжения в покрытиях на стальных подложках. Установлено, что напряжения неоднородны по толщине покрытий; средняя величина их зависит, в основном, от толщины покрытия и достигает значения - 60 кг/мм<sup>2</sup> (при h = 60 мкм).

10. Исследована износостойкость вакуумных хромовых покрытий в условиях граничного трения. Показано, что износостойкость вакуумных хромовых покрытий существенно зависит от температуры конденсации и приближается к износостойкости гальванических покрытий при температуре конденсации 400°C.

11. Исследованы процессы химико-термической обработки и легирования вакуумных хромовых покрытий с целью повышения их твердости и износостойкости. Установлено, что последующая газовая карбидизация позволяет повысить микротвердость вакуумного хромо-

вого покрытия до  $1700 \text{ кг/мм}^2$ , а легирование покрытия бором в процессе нанесения - до  $900 \text{ кг/мм}^2$ .

12. Исследована износостойкость упрочненных вакуумных хромовых покрытий. Показано, что износостойкость легированного бором покрытия в 1,5 - 2 раза выше износостойкости чистого вакуумного и гальванического хромовых покрытий, а газовая карбидизация повышает износостойкость более, чем на порядок.

Проведенные исследования позволяют рекомендовать:

1) вакуумные хромовые покрытия толщиной 15-20 мкм на стальных изделиях для защитно-декоративных целей в условиях загрязненной промышленной атмосферы и влажного тропического климата;

2) вакуумное хромирование силумина для защитно-декоративных покрытий деталей внутренней отделки салона автомобиля, а также для нанесения подслоя под последующее гальваническое покрытие;

3) вакуумные хромовые покрытия толщиной 100-200 мкм, упрочненные легированием, для создания износостойких покрытий на чугунных и стальных поршневых кольцах дизельных двигателей;

4) вакуумные хромовые покрытия различной толщины с последующей газовой карбидизацией для восстановления и упрочнения ответственных деталей машин.

После проведения натуральных испытаний вакуумных хромовых покрытий на готовых изделиях разработанная технология вакуумного хромирования будет внедрена на Ижевском машиностроительном заводе и заводах поршневых колец тракторостроения.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих статьях:

1. Ройх И.Л., Колтунова Л.Н., Белицкая С.Г., Соколов А.Д. Влияние нагрева серого чугуна в вакууме на адгезию хромового

покрытия. "Защита металлов", № 6, 1973.

2. Ройх И.Л., Колтунова Л.Н., Соколов А.Д. Влияние обработки силумина АМ2 тлеющим разрядом на адгезию хромового покрытия. "Электронная обработка материалов", № 2, 1974.

3. Ройх И.Л., Колтунова Л.Н., Соколов А.Д., Будюк Л.Ф., Молдаванов В.П. Защитные свойства вакуумных хромовых покрытий. Информационный листок № 27-73, серия 17/6, УкрНИИТИ, 1973.

4. Ройх И.Л., Колтунова Л.Н., Соколов А.Д. Влияние температуры конденсации на адгезию вакуумного хромового покрытия к серому чугуну поршневых колец. Сб. "Основные направления теории и конструирования поршневых колец двигателей внутреннего сгорания", вып. 2, М., 1973.

5. Ройх И.Л., Колтунова Л.Н., Соколов А.Д. Хромирование рабочей поверхности поршневых колец в вакууме. Тезисы докладов выездной сессии АН УССР, Киев, 1972.

6. Ройх И.Л., Колтунова Л.Н., Соколов А.Д., Молдаванов В.П., Бейзерман Я.М., Сулимова Г.А. Вакуумное хромирование чугунных поршневых колец. "Технология и организация производства", № 3, 1974.

Материалы диссертации докладывались на:

1. Выездной сессии отделения физико-технических проблем материаловедения и Ежесю научного центра АН УССР по проблеме "Защита металлов от коррозионного и других видов разрушения", Одесса, 14-16 ноября 1972 г.

2. III семинаре по физико-химическим проблемам кристаллизации в Институте физической химии АН СССР, Москва, 25-27 сентября 1972 г.

3. Всесоюзной конференции "Основные направления и координация работ по теории, конструированию и технологии изготовления поршневых колец двигателей внутреннего сгорания", Одесса, 24-27 апреля 1972 г.

4. Научно-производственном семинаре "Новое в технологии защитных и износостойких покрытий" в Доме техники НТО, Одесса, 19-20 декабря 1972 г.

5. XII семинаре по диффузионному насыщению и покрытиям отделения физико-технических проблем материаловедения АН УССР, Запорожье, 18-20 сентября 1973 г.

6. Республиканской научно-технической конференции "Перспективные методы ремонта машин и пути повышения их надежности и долговечности", Кишинев, 13-15 сентября 1973 г.

7. XXIII научной конференции Сибирского автомобильно-дорожного института им. Куйбышева, Омск, 17 февраля 1973 г.

8. На XXII-XXIV научных конференциях ОТМШ им М.В.Ломоносова в 1971, 1972 и 1973 гг.

БР 04706. Подписано к печати 16.04.74г. Объем 1,75 п.л. Уч.изд.л.1,75  
Бумага для множительных аппаратов. Тир. 200 экз. Зак. № 69

Лаборатория фотомеханической печати Од.ТМШ  
им.М.В.Ломоносова, Одесса, ул.Свердлова,112