

ISSN 1995-2732 (Print), 2412-9003 (Online)

УДК 669.017

DOI: 10.18503/1995-2732-2025-23-2-134-139



ВЛИЯНИЕ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ, НА СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Чаугарова Л.З., Неупокоева А.А., Ковенский И.М.

Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия

Аннотация. Исследованы электролитические покрытия хрома толщиной 20 и 40 мкм, полученные электроосаждением по стандартным методикам. Такие покрытия нашли широкое применение в машиностроении, авиационной и автомобильной промышленности, а также в производстве инструментов и деталей, эксплуатируемых в условиях повышенных нагрузок и агрессивных сред. Для изучения возможности повышения твердости, износостойкости и коррозионной стойкости этих покрытий было изучено влияние термической и химико-термической обработки на микроструктуру и коррозионную стойкость. Исследовано распределение внутренних напряжений, которые оказывают существенное влияние на физико-механические свойства покрытия, и показано, что внутренние напряжения электроосажденных хромистых покрытий зависят от концентрации дефектов кристаллического строения. Превалирующий в структуре покрытия тип дефекта обусловлен свойствами металла и условиями электролиза, а также воздействием термической и химико-термической обработки, которые определяют величину и знак внутренних напряжений. Выявлено превалирующее влияние точечных дефектов кристаллического строения на величину внутренних напряжений. Показано, что при цементации хромистых покрытий растягивающие напряжения в покрытии изменяются на сжимающие и в результате этого коррозионная стойкость электроосажденного хромистого покрытия после термической обработки повышается в два раза, а цементация этого покрытия дополнительно повышает твердость и коррозионную стойкость. Микротвердость покрытия после химико-термической обработки, как после цементации, так и после азотирования, возрастает. А коррозионная стойкость электроосажденного хрома после азотирования понизилась из-за наличия пор и каналов.

Ключевые слова: электроосажденные покрытия, свойства покрытий, коррозионная стойкость, эксплуатационные свойства, структура, внутренние напряжения, химико-термическая обработка

Статья подготовлена в рамках реализации гранта ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет» (проект «Исследование структуры и свойств электролитических покрытий, пригодных к эксплуатации в сложных природно-климатических условиях»).

© Чаугарова Л.З., Неупокоева А.А., Ковенский И.М., 2025

Для цитирования

Чаугарова Л.З., Неупокоева А.А., Ковенский И.М. Влияние внутренних напряжений, возникающих при воздействии химико-термической обработки, на свойства электроосажденных хромовых покрытий // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2025. Т. 23. №2. С. 134-139. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2025-23-2-134-139>



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.
The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

THE INFLUENCE OF INTERNAL STRESSES ARISING WHEN EXPOSED TO CHEMICAL AND THERMAL TREATMENT, ON THE PROPERTIES OF ELECTRODEPOSITED CHROMIUM COATINGS

Chaugarova L.Z., Neupokoeva A.A., Kovenskiy I.M.

Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia

Abstract. Electrolytic chromium coatings with a thickness of 20 and 40 microns obtained by electrodeposition using standard methods have been studied. Such coatings are widely used in mechanical engineering, the aviation and automotive industries, as well as in the manufacture of tools and parts operated under high loads and aggressive environments. To study the possibility of increasing the hardness, wear resistance, and corrosion resistance of these coatings, the effects of thermal and chemical heat treatment on the microstructure and corrosion resistance were studied. The distribution of internal stresses, which have a significant effect on the physico-mechanical properties of the coating, has been studied and it has been shown that the internal stresses of electrodeposited chromium coatings depend on the concentration of defects in the crystalline structure. The type of defect prevailing in the coating structure is due to the properties of the metal and the conditions of electrolysis, as well as the effects of thermal and chemical heat treatment, which determine the magnitude and sign of internal stresses. The prevailing influence of point defects of the crystalline structure on the magnitude of internal stresses has been revealed.

Keywords: electrodeposited coatings, coating properties, corrosion resistance, operational properties, structure, internal stresses, chemical and thermal treatment

The article was prepared within the framework of the grant of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Tyumen Industrial University" (project "Study of the structure and properties of electrolytic coatings suitable for use in difficult natural and climatic conditions").

For citation

Chaugarova L.Z., Neupokoeva A.A., Kovenskiy I.M. The Influence of Internal Stresses Arising when Exposed to Chemical and Thermal Treatment, on the Properties of Electrodeposited Chromium Coatings. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2025, vol. 23, no. 2, pp. 134-139. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2025-23-2-134-139>

Введение

Электроосажденные покрытия благодаря своим эксплуатационным характеристикам, таким как высокая твердость, износостойкость, коррозионная стойкость и декоративные качества, широко используются в машиностроении, авиационной и автомобильной промышленности, а также в производстве инструментов и деталей, эксплуатируемых в условиях повышенных нагрузок и агрессивных сред. Однако потенциал, связанный с их химико-термической обработкой (ХТО), раскрыт не полностью, также особый интерес вызывают внутренние напряжения (ВН), которые оказывают существенное влияние на физико-механические свойства покрытия. Они могут приводить либо к снижению прочности сцепления покрытия с основой, к растрескиванию поверхности, к отслаиванию, либо, наоборот, к повышению твердости, износостойкости покрытий, к улучшению коррозионной стойкости [1-10].

Основными причинами, вызывающими внутренние напряжения в покрытиях, принято считать наличие примесей, несовершенства кристаллической решетки, форму и размер кристаллитов, степень неоднородности покрытий.

Возникновение ВН связано как с условиями электрокристаллизации, так и с природой осаждаемых

элементов. Имеются работы, в которых рассматриваются вопросы по влиянию ВН электроосажденных покрытий на их свойства в зависимости от вида термической обработки. Однако вопросы влияния химико-термической обработки на ВН электролитических покрытий и их свойства раскрыты не в полной мере. В связи с этим целью работы являлось изучение влияния химико-термической обработки – цементации и азотирования – на ВН электроосажденного хрома, а также влияние ВН на коррозионную стойкость данных покрытий.

Материалы и методы исследования

Хромовые покрытия получали при стандартных условиях (температура электроосаждения 50-60°C, плотность тока 45-65 A/дм²), используя хромовый ангидрид и серную кислоту.

После электроосаждения часть образцов подвергалась термической обработке (отжигу в вакуумной печи при температуре 400°C), вторая часть подвергалась ХТО – цементации и азотированию.

Цементация проводилась при температуре 925°C в течение 3,5 ч. Более подробное описание процесса указано в работе [4]. Азотирование проводилось при 480±10°C в среде хлористого аммония NH₄Cl и аммиака NH₃ в течение 30 мин, осуществлялось в двух

вариантах: азотирование без последующего отжига (без ТО) и азотирование с последующим отжигом в вакуумной печи при температуре 850°C.

В работе определялись: коррозионная стойкость гравиметрическим методом; микротвёрдость (ПМТ-3М); микроструктура (Olympus GX51); внутренние напряжения по методу Н.Н. Давиденкова (ПИОН-2).

Полученные результаты и их обсуждение

Согласно имеющимся данным, электроосажденные покрытия металлами делятся на три группы по виду возникающих внутренних напряжений. Хром относится к первой группе металлов, осаждение которых происходит с высоким перенапряжением катода, сопровождающееся выделением водорода. Совокупность этих факторов приводит к образованию точечных дефектов в виде вакансий, что влечет за собой образование ВН растяжения.

При сравнении ВН электроосажденного хрома с толщиной 20 и 40 мкм (рис. 1) наблюдается граница перехода ВН между покрытием и основой на глубинах соответственно 20 и 37 мкм. При переходе происходит смена знака напряжения, то есть изменение растягивающих напряжений в покрытии на сжимающие в основе. Получается, что при большей толщине осадка наблюдаются меньшие внутренние напряжения в переходной зоне между осадком и подложкой (при 20 мкм $\Delta \text{VH} = -27 \text{ кгс}/\text{мм}^2$, при 40 мкм $\Delta \text{VH} = -18 \text{ кгс}/\text{мм}^2$). Причина становится понятной из анализа структуры покрытий (рис. 2), которая неоднородна по толщине

ввиду специфических особенностей электрокристаллизации. Слои, прилегающие к подложке, характеризуются высокими дисперсностью и дефектностью, а их кристаллиты – высокой степенью разориентации. С увеличением толщины растущего на катоде осадка размер слагающих его зерен постепенно увеличивается, а затем стабилизируется, соответственно, снижается количество дефектов кристаллической решетки, в частности вакансий. Последнее приводит к уменьшению величины ВН растяжения в электроосажденных тугоплавких металлах до некоторого постоянного значения [5].

На графике наблюдается скачкообразное изменение эпюры напряжений, связанное с неравномерным распределением осаждаемых элементов в толще катодного осадка, что также подтверждается микроструктурой электроосажденного хрома (рис. 2, а), где наблюдается слоистость структуры.

При воздействии ХТО происходит включение в кристаллическую решетку электроосажденного металла атомов диффундируемого вещества – в нашем случае это углерод и азот.

Согласно данным рентгенофазового анализа хромовых покрытий, которые представлены в табл. 1, при диффузионном насыщении углеродом/азотом наблюдается изменение кристаллической решетки из-за образования карбидов хрома и нитридов хрома соответственно. Исходя из этого, при сравнении рис. 1 и 2, 1 и 3 наблюдается смена знака ВН.

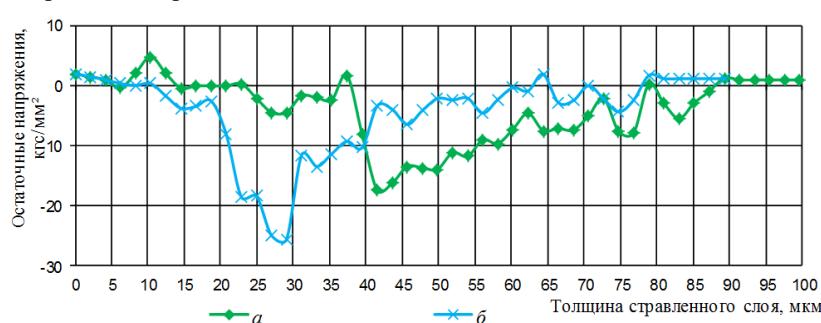


Рис. 1. Зависимость внутренних напряжений от глубины стравленного слоя:

а – электроосажденный хром без ХТО (40 мкм); б – электроосажденный хром без ХТО (20 мкм)

Fig. 1. Dependence of internal stresses on the depth of the etched layer: a is electrodeposited chromium without CTO (40 microns), б is electrodeposited chromium without CTO (20 microns)

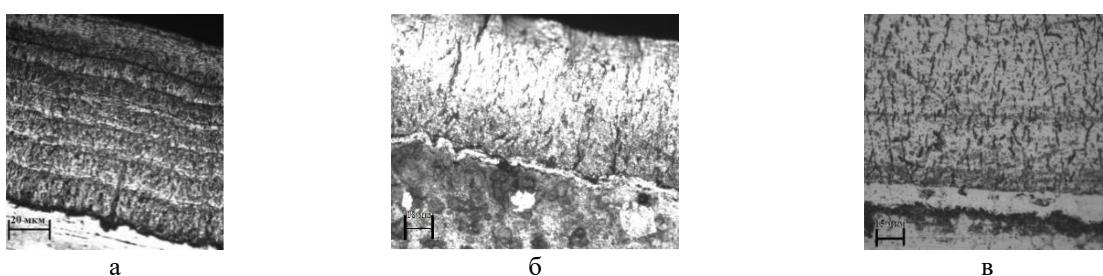


Рис. 2. Микроструктура хромового осадка (толщина 100 мкм):

а – без ХТО; б – с цементацией; в – с азотированием и отжигом в вакуумной печи

Fig. 2. Microstructure of the chromium deposit (thickness 100 microns):

а is without CTO; б is with cementation; в is with nitriding and annealing in a vacuum furnace

Таблица 1. Рентгенофазовый анализ хромовых покрытий без ХТО и хромовых покрытий с ХТО
Table 1. X-ray phase analysis of chrome coatings without CTO and chrome coatings with CTO

Тип образцов	Фазы	Параметры решетки, Å		
		a	b	c
Электроосажденный хром без ХТО	Cr	2,903	-	-
Электроосажденный хром с ХТО (цементацией)	Cr_{23}C_6	10,6595	10,6595	10,6595
	Cr_7C_3	7,010	12,142	4,526
Электроосажденный хром с ХТО и ТО (азотированием+ отжигом в вакуумной печи)	Cr_2N	4,752	4,752	4,429

Установлено, что ХТО приводит к более плавному переходу ВН от электролитического покрытия к подложке (рис. 3, 4), в результате наблюдаются малонапряженные (-2,5 кгс/мм²) слои. В процессе электроосаждения поверхностный слой покрытия пересыщен точечными дефектами. После ХТО атомы металла приобретают более упорядоченную структуру осадка (рис. 2 б, в), атомы диффундирующего металла стремятся занять места в вакансиях. При этом происходит снижение концентрации точечных дефектов, особенно это наблюдается в приповерхностной зоне покрытия, приводящее к смене знака.

Также при сравнении электроосажденного хрома без ХТО (табл. 2) при большей толщине осадка наблюдаются меньшие внутренние напряжения в переходной зоне между осадком и подложкой, в отли-

чие от электроосажденного хрома с ХТО, в этом случае чем больше толщина осадка, тем характерны большие сжимающие напряжения. Это объясняется тем, что электроосажденный слой с толщиной 40 мкм имеет меньше дефектов кристаллического строения, как было указано выше, а после ХТО атомы диффундирующего элемента стремятся занять места вакансий. Следовательно, за одинаковый период времени проведения ХТО при толщине хромового осадка 40 и 20 мкм требуется меньше затратить времени для структурирования кристаллической решетки для осадка с толщиной именно 40 мкм с меньшими внутренними дефектами. Это и обуславливает большие сжимающие внутренние напряжения в осадке с большей толщиной.

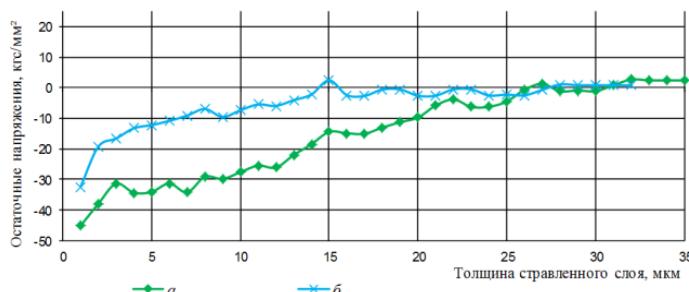


Рис. 3. Зависимость внутренних напряжений от глубины стравленного слоя: а – электроосажденный хром (40 мкм) с цементацией; б – электроосажденный хром (20 мкм) с цементацией

Fig. 3. Dependence of internal stresses on the depth of the etched layer: a is electrodeposited chromium (40 microns) with cementation; b is electrodeposited chromium (20 microns) with cementation

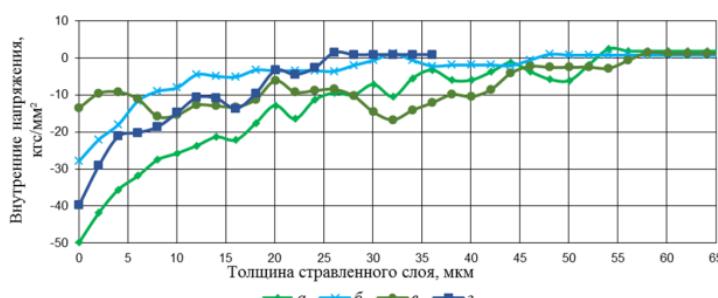


Рис. 4. Зависимость внутренних напряжений от глубины стравленного слоя: а – электроосажденный хром (40 мкм) с азотированием без ТО; б – электроосажденный хром (20 мкм) с азотированием без ТО; в – электроосажденный хром (40 мкм) с азотированием и отжигом в вакуумной печи; г – электроосажденный хром (20 мкм) с азотированием и отжигом в вакуумной печи

Fig.4. Dependence of internal stresses on the depth of the etched layer: a is electrodeposited chromium (40 microns) with nitriding without TO; b is electrodeposited chromium (20 microns) with nitriding without TO; в is electrodeposited chromium (40 microns) with nitriding and annealing in a vacuum furnace; г is electrodeposited chromium (20 microns) with nitriding and annealing in a vacuum furnace

Таблица 2. Значения сжимающих внутренних напряжений в зависимости от толщины осадка
Table 2. Values of compressive internal stresses depending on the thickness of the deposit

Толщина осадка, мкм	Максимальные значения сжимающих внутренних напряжений в электроосажденном хроме, кгс/мм ²		
	без ХТО		с ХТО
	с цементацией	с азотированием	
40	-18	-45	-50
20	-27	-32	-28

На основе сравнительного анализа изменений внутренних напряжений от типа покрытий (рис. 5) следует отметить:

– ТО в виде отжига в вакуумной печи при температуре 400°C приводит к релаксации ВН, так как происходит миграция и аннигиляция вакансий;

– ХТО приводит к смене знака ВН, что должно повлиять на эксплуатационные характеристики, рассмотренные далее.

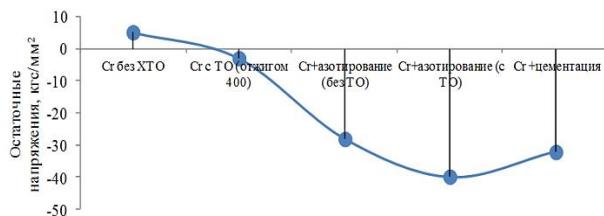


Рис. 5. Зависимость остаточных напряжений от вида получения покрытия

Fig. 5. Dependence of residual stresses on the type of coating

Внутренние напряжения могут сказываться на коррозионном поведении электроосажденного хрома, влияя на его способность к защите от коррозии.

При изучении микротвердости и коррозионной стойкости (рис. 6) использовались покрытия с толщиной электроосажденного хрома 20 мкм. Обнаружено, что коррозионная стойкость образцов после погружения в 3%NaCl+0,5%CH₃COOH (pH = 2,86) в течение 30 дней выше у хромистого осадка, прошедшего цементацию, однако электроосажденный хром с азотированием показал наихудший результат по коррозионной стойкости из-за наличия пор и каналов (см. рис. 2, в).

При изучении микротвердости наблюдается снижение данного показателя после всех видов ХТО. Причина снижения твердости связана с миграцией и аннигиляцией вакансий и атомов водорода. Происходит миграция вакансий, которая подтверждается уменьшением внутренних напряжений (сменой знака ВН), и после цементации также наблюдается увеличение периодов кристаллической решетки (см. табл. 1). Мигрируя к порам, вакансии увеличивают объем последних, уменьшая давление молекулярного водорода в них.

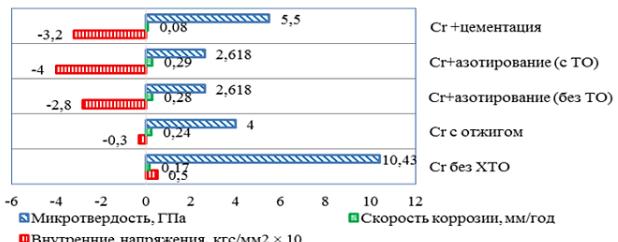


Рис. 6. Изменение скорости коррозии (агрессивная среда 3%NaCl + 0,5%CH₃COOH (pH 2,86), твердости и внутренних напряжений покрытий хромом с различными видами ТО или ХТО

Fig. 6. Change in corrosion rate (aggressive medium 3%NaCl + 0.5%CH₃COOH (pH 2.86), hardness and internal stresses of chromium coatings with various types of TO or CTO

Заключение

Таким образом, установлено, что определяющее влияние на величину ВН, возникающих при электро-криSTALLизации, оказывают точечные дефекты кристаллического строения – вакансии и межузельные атомы; превалирующий в структуре покрытия тип дефекта обусловлен свойствами металла и условиями электролиза и воздействием термической и химико-термической обработки, определяющими величину и знак ВН.

Показано, что при воздействии ХТО происходит смена знака ВН (от растягивающих к сжимающим), что связано с внедрением диффундирующего элемента в местах вакансий, а проведение ХТО приводит к более стабильному переходу от электроосажденного осадка к подложке, в результате чего наблюдаются малонапряженные слои перехода.

Цементация электроосажденного хрома приводит к улучшению коррозионной стойкости при испытании в стандартных коррозионных средах: 3%NaCl+0,5%CH₃COOH (pH = 2,86) и 3%NaCl (pH = 7). Наблюдаются повышение коррозионной стойкости электроосажденного хрома с цементацией в 2 и 3 раза соответственно по сравнению с электроосажденным хромом без ХТО.

Список источников

- Ковенский И.М., Поветкин В.В. Электролитические сплавы. М.: Интермет Инжиниринг, 2003. 288 с.
- Ковенский И.М., Поветкин В.В. Металловедение покрытий: учебник для вузов. М. : Интермет Инжиниринг, 1999. 296 с.
- Химико-термическая, электрофизическая обработка металлов, сплавов и гальванических покрытий: монография / В.Н. Гадалов, В.Р. Петренко, В.В. Пешков, С.В. Сафонов. М.: Аргамак-Медиа, 2013. 320 с.
- Изменение структуры и свойств электроосажденного хрома в процессе цементации и азотирования / Л.З. Чаугарова, И.М. Ковенский, А.А. Кулемина, С.В. Малыш // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение. Материаловедение. 2024. Т. 26, № 1. С. 13–20.
- Моргун А.И. Возникновение и релаксация внутренних напряжений в гальванических покрытиях: дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01. Тюмень, 2003. 108 с.
- Серебровский В.И. Электроосаждение двухкомпонентных покрытий на основе железа и их химико-термическая обработка для упрочнения и восстановления деталей машин: дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.01, 05.20.03. Курск, 2004. 362 с.
- Архаров В.И., Немновон С.А. Карбидизация электролитических осадков хрома // Известия АН СССР, 1943. № 9-10.
- Ковенский И.М., Поветкин В.В. Методы исследования электролитических покрытий. М.: Наука, 1994. 234 с.
- Лахтин Ю.М., Арзамасов Б.Н. Химико-термическая обработка металлов. М.: Металлургия, 1985. 256 с.
- Кулемина А.А., Ковенский И.М. Применение электролитических никель-молибденовых покрытий для защиты деталей нефтепромыслового оборудования // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2021. Т. 19, № 1. С. 35-41.

References

- Kovensky IM, Povetkin VV. Electrolytic Alloys. Moscow: Intermet Engineering; 2003. 288 p. (In Russ.).
- Kovenskii I.M., Povetkin V.V. Metallography of coatings. Moscow: Intermet Inzhiniring, 1999. 296 p. (In Russ.).
- Gadalov V.N., Petrenko V.R., Peshkov V.V., Safonov S.V. Chemical-thermal, electrophysical treatment of metals, alloys and galvanic coatings: a monograph. Moscow: Argamak-Media, 2013. 320 p. (In Russ.).
- Chaugarova L.Z., Kovenskii I.M., Kulemina A.A., Malysh S.V. Change in the structure and properties of electrodeposited chromium during the cementation and nitriding process. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mashinostroenie. Materialovedenie*. [Bulletin of PNRPU. Mechanical engineering, materials science]. 2024;26(1):13–20. (In Russ.).
- Morgun A.I. *Vozniknovenie i relaksaciya vnutrennih napryazhenij v gal'vanicheskikh pokrytiyah: dis. ... kand. tekhn. nauk* [The origin and relaxation of internal stresses in galvanic coatings: PhD thesis]. Tyumen, Russia: 2003. 108 p.
- Serebrovskij V.I. *Elektroosazhdennye dvuhkomponentnyh pokrytij na osnove zheleza i ih himiko-termicheskaya obrabotka dlya uprochneniya i vosstanovleniya detailej mashin: dis. ... d-ra tekhn. nauk* [Electrodeposition of two-component coatings based on iron and their chemical-thermal treatment for strengthening and restoration of machine parts: DrSc thesis]. Kursk, Russia: 2004. 362 p.
- Arkharov V.I., Nemnonov S.A. Carbiding of electrolytic chromium deposits. *Izvestiya AN SSSR*. 1943;(9-10). (In Russ.).
- Kovenskii I.M., Povetkin V.V. Methods for the study of electrolytic coatings. Moscow: Nauka, 1994. 234 p. (In Russ.).
- Lakhtin Yu.M., Arzamasov B.N. Chemical-thermal treatment of metals. Moscow: Metallurgiya, 1985. 256 p. (In Russ.).
- Kulemina A.A., Kovenskii I.M. Application of electrolytic nickel-molybdenum coatings for protecting parts of oilfield equipment. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G.I. Nosova*. [Vestnik of Novosibirsk Magnitogorsk State Technical University]. 2021;19(1):35-41. (In Russ.).

Поступила 07.05.2025; принята к публикации 19.05.2025; опубликована 30.06.2025
Submitted 07/05/2025; revised 19/05/2025; published 30/06/2025

Чаугарова Лариса Зиннуровна – старший преподаватель,
Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия.
Email: chaugarovalz@tyuiu.ru, ORCID 0000-0002-6376-2868

Неупокоева Алёна Александровна – доцент,
Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия.
Email: neupokoeva@tyuiu.ru, ORCID 0000-0003-2076-166X

Ковенский Илья Моисеевич – доктор технических наук, профессор,
Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия.
Email: kovenskijim@tyuiu.ru, ORCID 0000-0003-3241-8084

Larisa Z. Chaugarova – Senior Lecturer,
Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia.
Email: chaugarovalz@tyuiu.ru, ORCID 0000-0002-6376-2868

Alena A. Neupokoeva – Assistant of Professor,
Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia.
Email: neupokoeva@tyuiu.ru, ORCID 0000-0003-2076-166X

Илья М. Ковенский – DrSc (Eng.), Professor,
Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia.
Email: kovenskijim@tyuiu.ru, ORCID 0000-0003-3241-8084